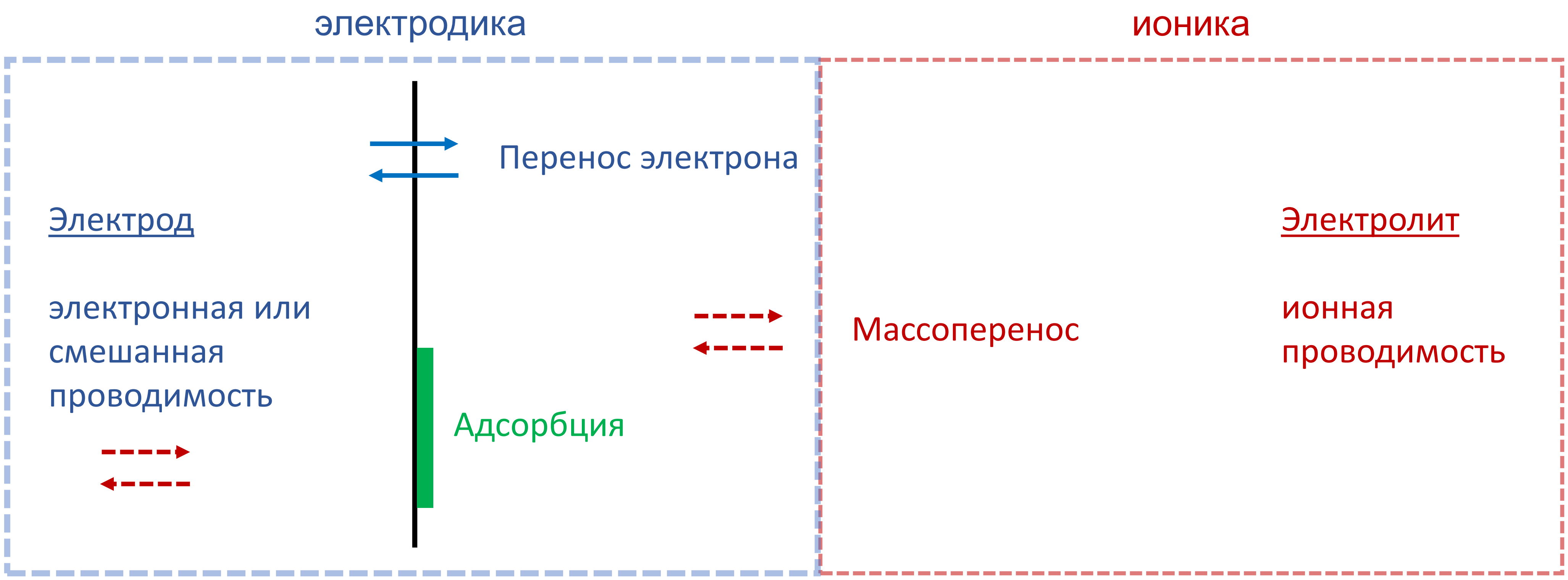
Электрохимия: основные понятия и приложения

Виктория Андреевна Никитина

nikitina@elch.chem.msu.ru

Электрохимия

- **Электрохимия** - это раздел химической науки, в котором изучаются физико-химические свойства конденсированных ионных систем, а также процессы и явления на границах раздела фаз с участием заряженных частиц (электронов или ионов)



Структура курса

Электрохимия и химия высоких энергий

411 группа, осенний семестр 2023 г.

(пятница, 12:40, *ауд. 411*)

к.х.н. Виктория Андреевна Никитина (*nikitina@elch.chem.msu.ru*)

д.х.н., проф. Владимир Исаевич Фельдман (*feldman@rad.chem.msu.ru*)

Расписание лекций

» **01.09** Электрохимия: основные понятия и приложения

» **8.09** Растворы электролитов

» **15.09** Неравновесные явления в растворах электролитов

» **22.09** Электрохимическая термодинамика

» **6.10** Разбор задач

» **13.10** Межфазные границы

» **20.10** Электродные процессы: диффузия

» **27.10** Электродные процессы: кинетика переноса электрона

» **03.11** Разбор задач

» **10.11** Электродные процессы: кинетика элементарного акта

» **17.11** Разбор задач

» **24.11** *Контрольная работа*

» **1.12** Введение в химию высоких энергий

» **08.12** Сольватированный электрон в химии

» **15.12** Реакции сольватированных электронов и ион-радикалов

» **22.12** *Решение задач/переписывание контрольной/подготовка к экзамену*

http://www.elch.chem.msu.ru/rus/wp/index.php/dopglavi/

8 лекций по электрохимии

- Решения задач (в группах)
- Контрольная работа (для допуска к экзамену)

---

3 лекции по химии высоких энергий
Решение индивидуальной задачи по ХВЭ
(зачет/не зачет)

Экзамен

Вариант 1) «автомат» по итогам работы в семестре

Вариант 2) контрольная работа для допуска к устному экзамену по билетам

Электрохимическая энергетика

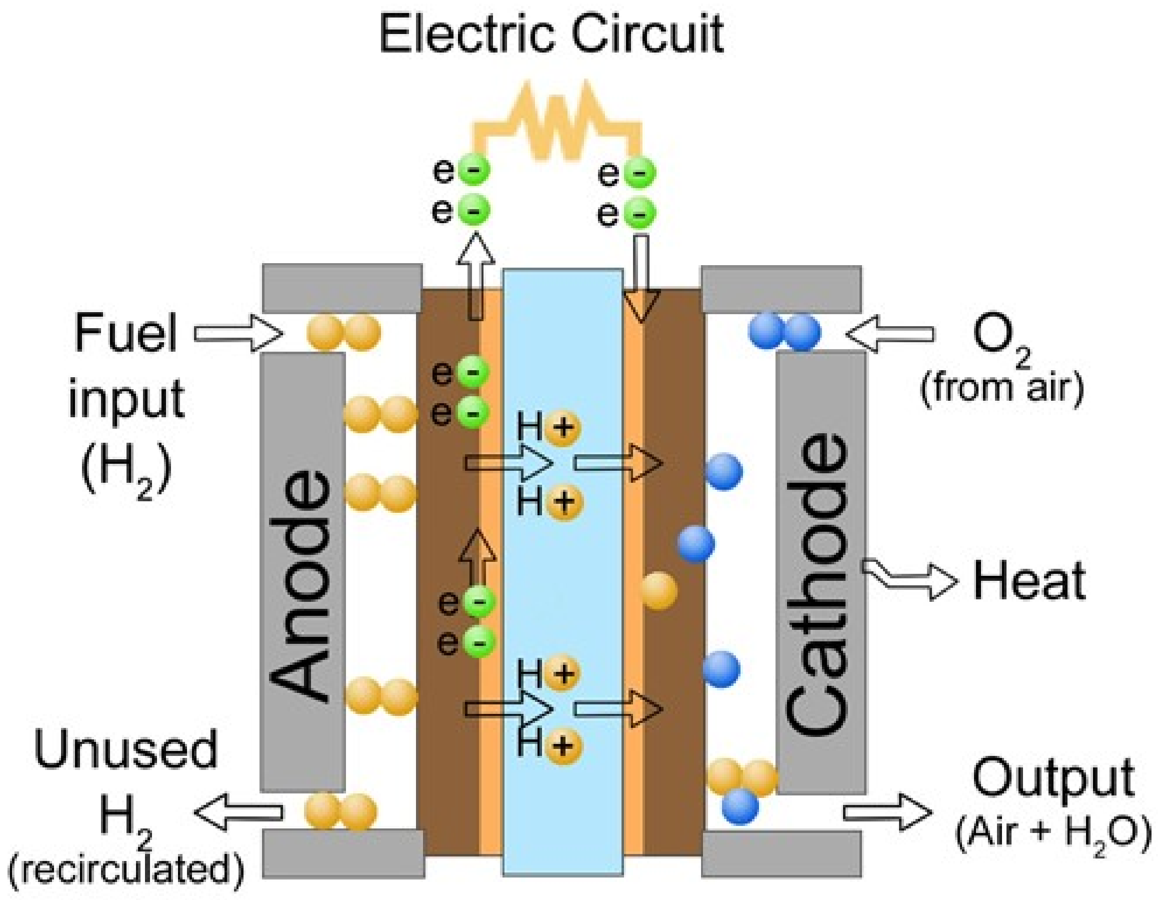
The way, by which the most important technological problems of all, the provision of cheap energy, can be solved, this way has to be found by electrochemistry. If we have a galvanic element, which generates electrical energy directly from coal and from the oxygen of the air, and with an efficiency close to the theoretical value, then we stand before a technological revolution, which will dwarf the one that was caused by the invention of the steam engine.

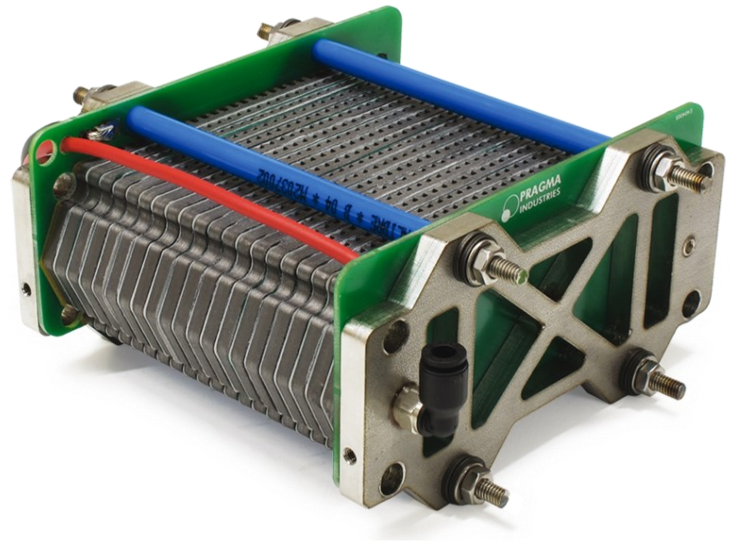
Just imagine how the incomparably comfortable and elastic distribution, which electrical energy permits, will change the appearance of our industrial cities! No more smoke, no soot, no boilers, no steam engines.

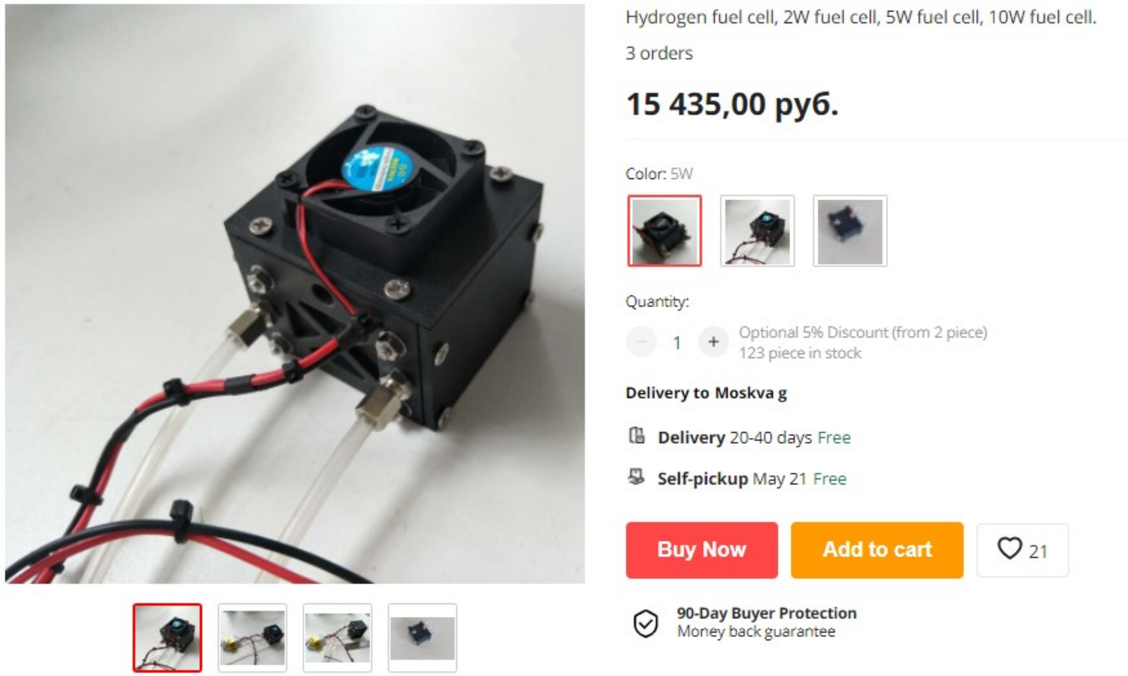
—F. W. Ostwald, 1894

Топливные элементы с полимерной мембраной

- *Топливный элемент - это электрохимическое устройство, химический источник тока, преобразующий химическую энергию топлива в электрическую энергию прямым методом*

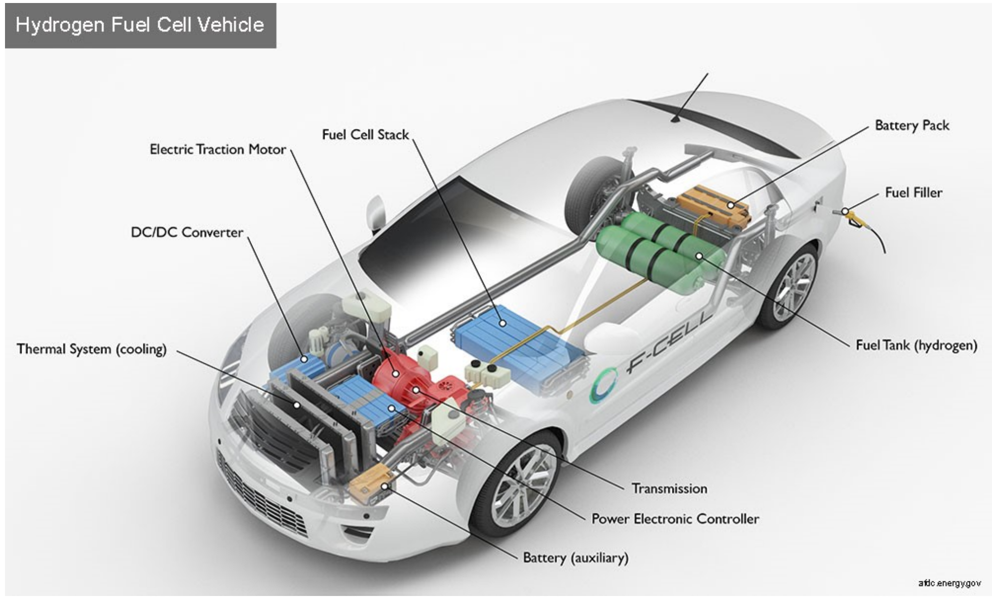


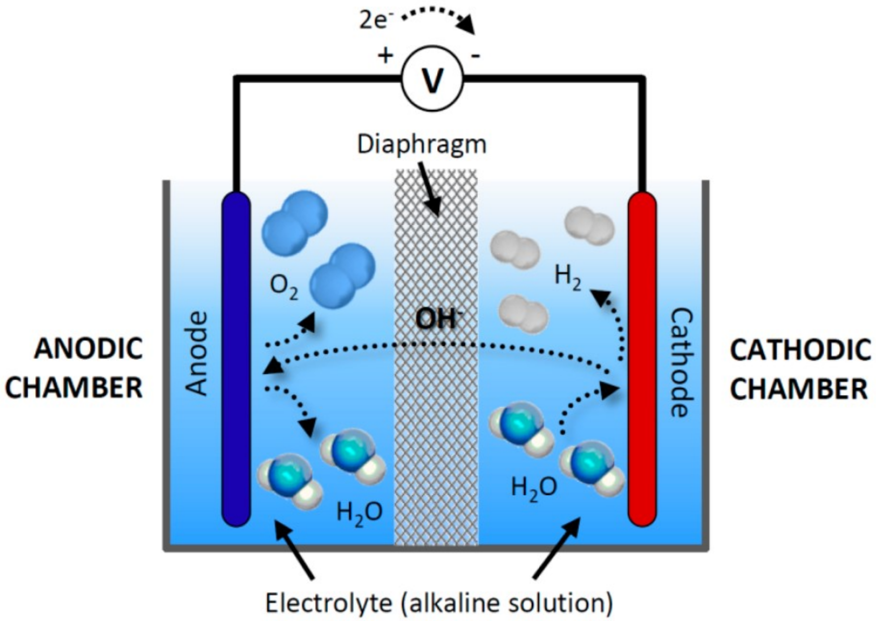




Применение


HYDROFLEX
Zero emissions for a greener railway


Hydrogen Fuel Cell Vehicle
Electric Traction Motor
Fuel Cell Stack
Battery Pack
Fuel Filler
DC/DC Converter
Thermal System (cooling)
Fuel Tank (hydrogen)
Transmission
Power Electronic Controller
Battery (auxiliary)
afdc.energy.gov


2e-
+
V
-
Diaphragm
O_2
H_2
OH^-
ANODIC CHAMBER
Anode
Cathode
CATHODIC CHAMBER
H_2O
H_2O
Electrolyte (alkaline solution)

Топливный элемент

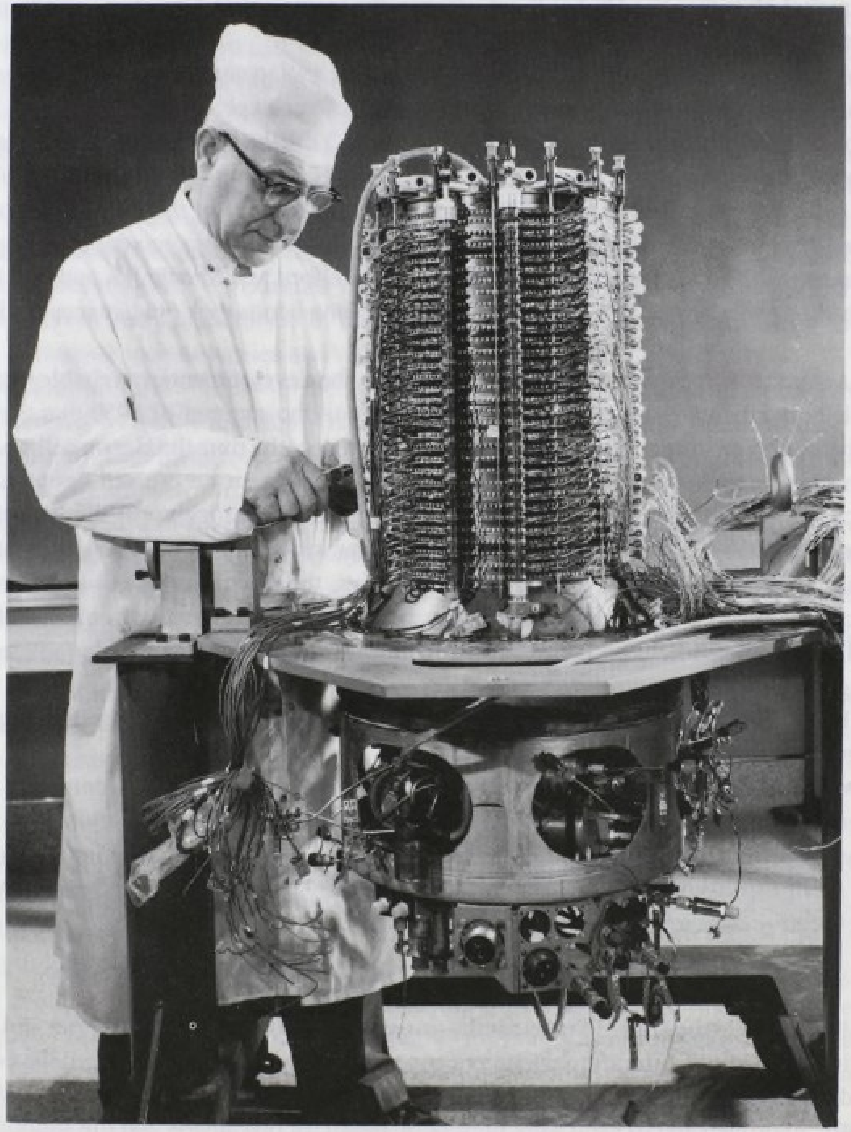
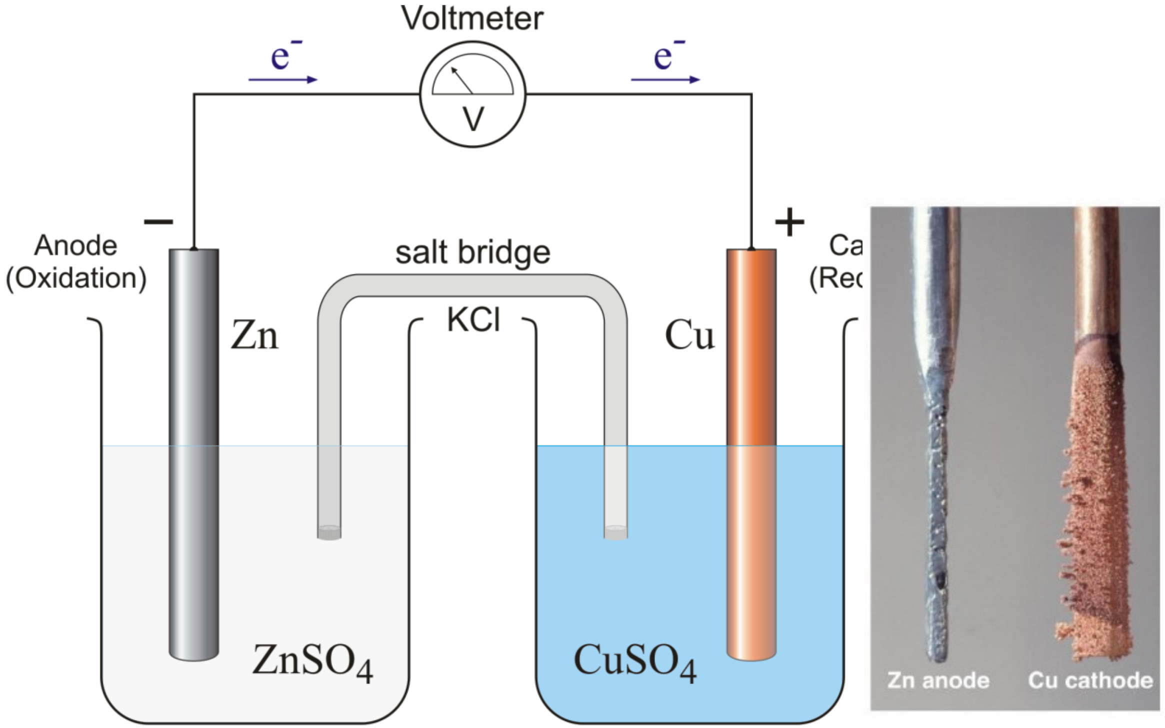


FIGURE 1. Assembling a Bacon Cell for Apollo.

Гальванический элемент

Электрохимическая реакция



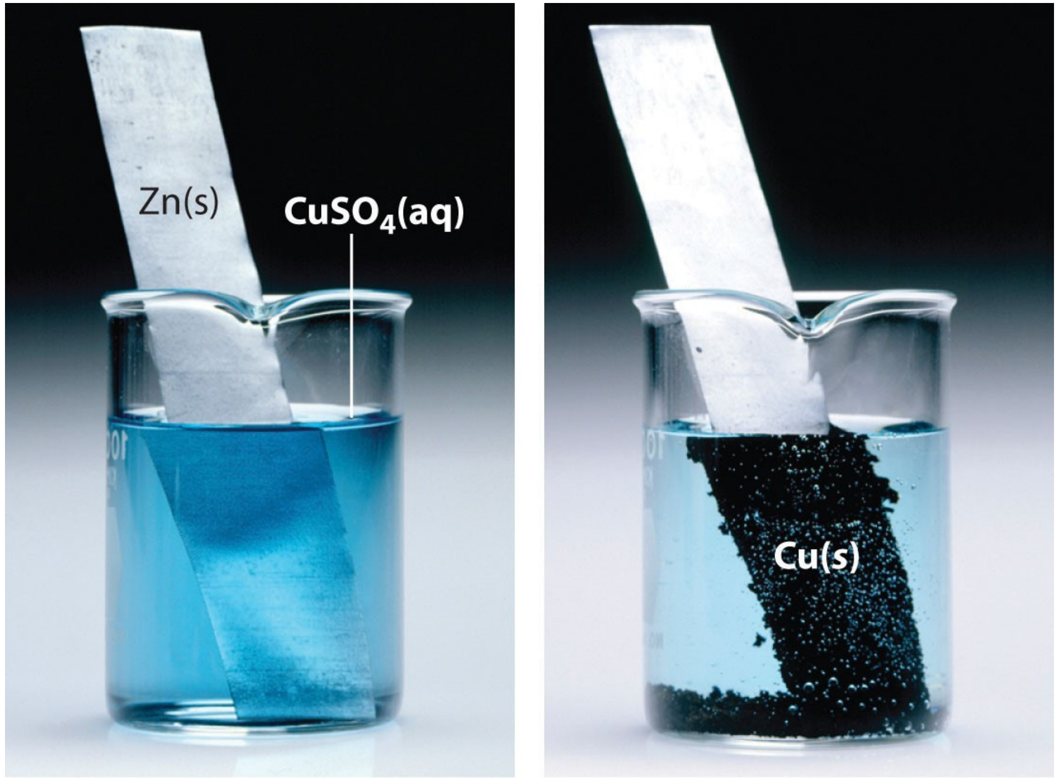
$Zn(s) + 2e^- \longrightarrow Zn^{2+}$

$Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu(s)$

$Zn(s) \mid ZnSO_4(aq) \parallel CuSO_4(aq) \mid Cu(s)$

$\Delta_r G$

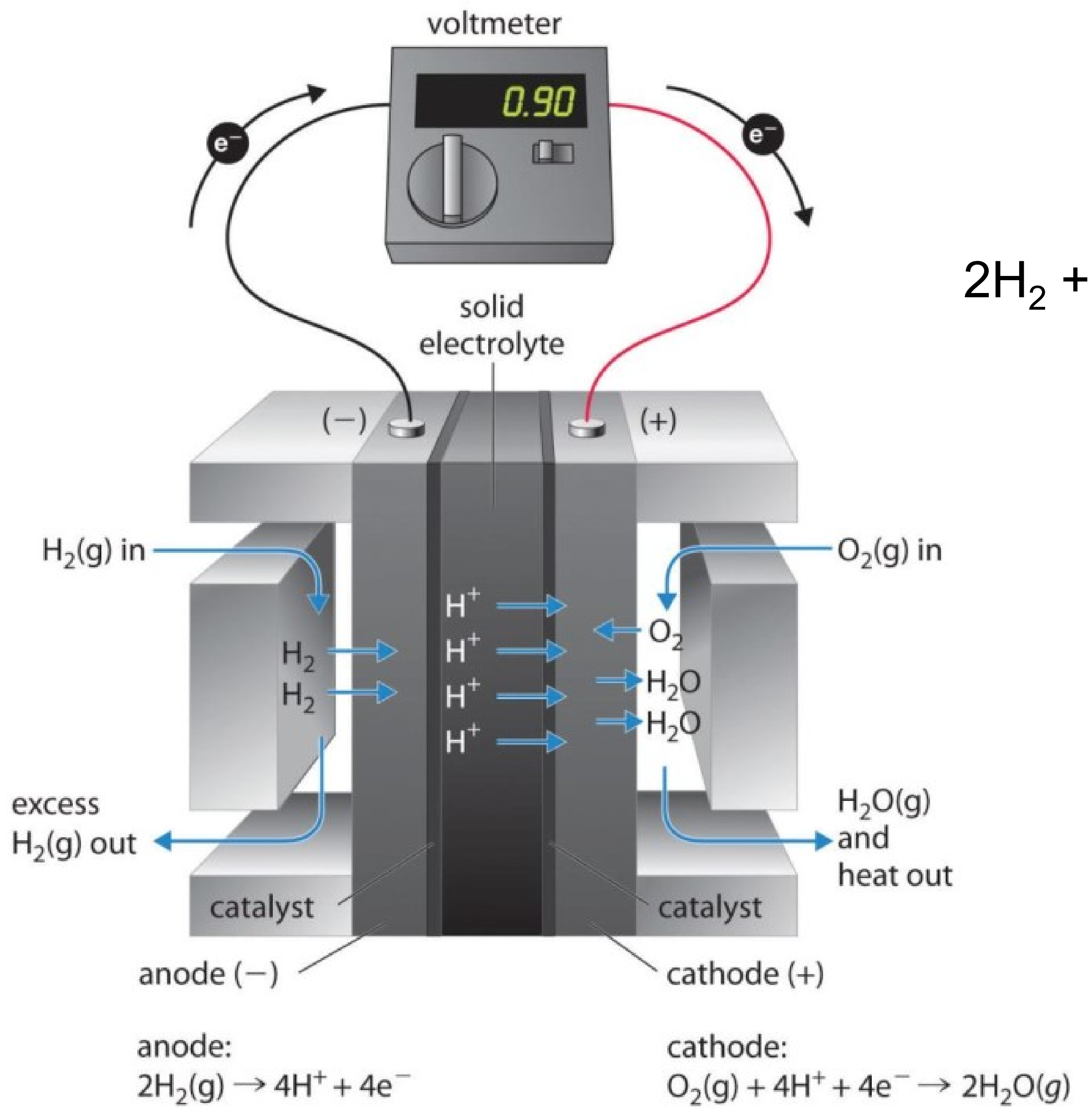
Химическая реакция



$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$

$\Delta_r G$

Преобразование энергии



Топливный элемент

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O$$

$$H_2 + 2H_2O - 2e^- = 2H_3O^+$$

$$1/2O_2 + 2H_3O^+ + 2e^- = 3H_2O$$

$$\Delta_r G = - n \cdot F \cdot \text{ЭДС}$$

Число электронов

Число Фарадея

$$\text{ЭДС} = E(+) - E(-)$$

Равновесные потенциалы электродов

Electrochemical series

Reaction	E^0/V	Reaction	E^0/V
$Ac^{3+} + 3e \rightleftharpoons Ac$	–2.20	$Al(OH)_4^- + 3e \rightleftharpoons Al + 4OH^-$	–2.328
$Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag$	0.7996	$H_2AlO_3^- + H_2O + 3e \rightleftharpoons Al + 4OH^-$	–2.33
$Ag^{2+} + e \rightleftharpoons Ag^+$	1.980	$AlF_6^{3-} + 3e \rightleftharpoons Al + 6F^-$	–2.069
$Ag(ac) + e \rightleftharpoons Ag + (ac)^-$	0.643	$Am^{4+} + e \rightleftharpoons Am^{3+}$	2.60
$AgBr + e \rightleftharpoons Ag + Br^-$	0.07133	$Am^{2+} + 2e \rightleftharpoons Am$	–1.9
$AgBrO_3 + e \rightleftharpoons Ag + BrO_3^-$	0.546	$Am^{3+} + 3e \rightleftharpoons Am$	–2.048
$Ag_2C_2O_4 + 2e \rightleftharpoons 2Ag + C_2O_4^{2-}$	0.4647	$Am^{3+} + e \rightleftharpoons Am^{2+}$	–2.3
$AgCl + e \rightleftharpoons Ag + Cl^-$	0.22233	$As + 3H^+ + 3e \rightleftharpoons AsH_3$	–0.608
$AgCN + e \rightleftharpoons Ag + CN^-$	–0.017	$As_2O_3 + 6H^+ + 6e \rightleftharpoons 2As + 3H_2O$	0.234
$Ag_2CO_3 + 2e \rightleftharpoons 2Ag + CO_3^{2-}$	0.47	$HAsO_2 + 3H^+ + 3e \rightleftharpoons As + 2H_2O$	0.248
$Ag_2CrO_4 + 2e \rightleftharpoons 2Ag + CrO_4^{2-}$	0.4470	$AsO_2^- + 2H_2O + 3e \rightleftharpoons As + 4OH^-$	–0.68
$AgF + e \rightleftharpoons Ag + F^-$	0.779	$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons HAsO_2 + 2H_2O$	0.560
$Ag_4[Fe(CN)_6] + 4e \rightleftharpoons 4Ag + [Fe(CN)_6]^{4-}$	0.1478	$AsO_4^{3-} + 2H_2O + 2e \rightleftharpoons AsO_2^- + 4OH^-$	–0.71
$AgI + e \rightleftharpoons Ag + I^-$	–0.15224	$At_2 + 2e \rightleftharpoons 2At^-$	0.3
$AgIO_3 + e \rightleftharpoons Ag + IO_3^-$	0.354	$Au^+ + e \rightleftharpoons Au$	1.692
$Ag_2MoO_4 + 2e \rightleftharpoons 2Ag + MoO_4^{2-}$	0.4573	$Au^{3+} + 2e \rightleftharpoons Au^+$	1.401
$AgNO_2 + e \rightleftharpoons Ag + 2NO_2^-$	0.564	$Au^{3+} + 3e \rightleftharpoons Au$	1.498
$Ag_2O + H_2O + 2e \rightleftharpoons 2Ag + 2OH^-$	0.342	$Au^{2+} + e^- \rightleftharpoons Au^+$	1.8
$Ag_2O_3 + H_2O + 2e \rightleftharpoons 2AgO + 2OH^-$	0.739	$AuOH^{2+} + H^+ + 2e \rightleftharpoons Au^+ + H_2O$	1.32
$Ag^{3+} + 2e \rightleftharpoons Ag^+$	1.9	$AuBr_2^- + e \rightleftharpoons Au + 2Br^-$	0.959
$Ag^{3+} + e \rightleftharpoons Ag^{2+}$	1.8	$AuBr_4^- + 3e \rightleftharpoons Au + 4Br^-$	0.854
$Ag_2O_2 + 4H^+ + e \rightleftharpoons 2Ag + 2H_2O$	1.802	$AuCl_4^- + 3e \rightleftharpoons Au + 4Cl^-$	1.002
$2AgO + H_2O + 2e \rightleftharpoons Ag_2O + 2OH^-$	0.607	$Au(OH)_3 + 3H^+ + 3e \rightleftharpoons Au + 3H_2O$	1.45
$AgOCN + e \rightleftharpoons Ag + OCN^-$	0.41	$H_2BO_3^- + 5H_2O + 8e \rightleftharpoons BH_4^- + 8OH^-$	–1.24
$Ag_2S + 2e \rightleftharpoons 2Ag + S^{2-}$	–0.691	$H_2BO_3^- + H_2O + 3e \rightleftharpoons B + 4OH^-$	–1.79
$Ag_2S + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons 2Ag + H_2S$	–0.0366	$H_3BO_3 + 3H^+ + 3e \rightleftharpoons B + 3H_2O$	–0.8698
$AgSCN + e \rightleftharpoons Ag + SCN^-$	0.08951	$B(OH)_3 + 7H^+ + 8e \rightleftharpoons BH_4^- + 3H_2O$	–0.481
$Ag_2SeO_3 + 2e \rightleftharpoons 2Ag + SeO_4^{2-}$	0.3629	$Ba^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ba$	–2.912
$Ag_2SO_4 + 2e \rightleftharpoons 2Ag + SO_4^{2-}$	0.654	$Ba^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ba(Hg)$	–1.570
$Ag_2WO_4 + 2e \rightleftharpoons 2Ag + WO_4^{2-}$	0.4660	$Ba(OH)_2 + 2e \rightleftharpoons Ba + 2OH^-$	–2.99
$Al^{3+} + 3e \rightleftharpoons Al$	–1.662	$Be^{2+} + 2e \rightleftharpoons Be$	–1.847
$Al(OH)_3 + 3e \rightleftharpoons Al + 3OH^-$	–2.31	$Be_2O_3^{2-} + 3H_2O + 4e \rightleftharpoons 2Be + 6OH^-$	–2.63

Равновесный потенциал

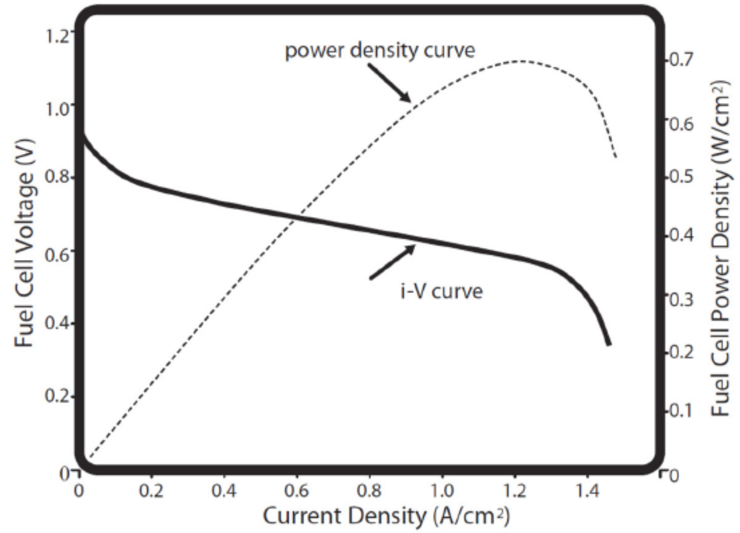
Активности окисленной и восстановленной форм

Коэффициенты активности

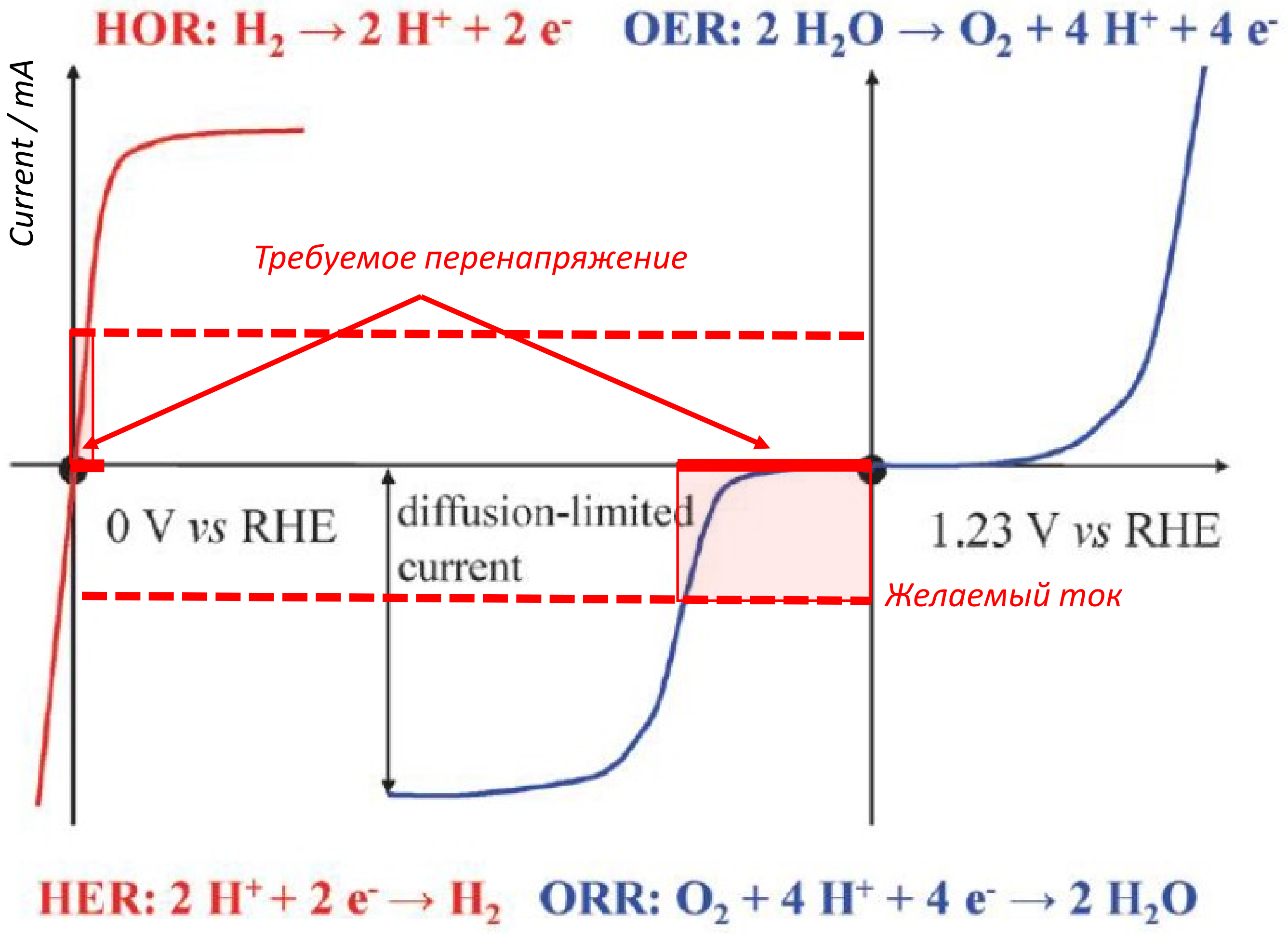
$$E = E^0 + \frac{RT}{nF}\ln\frac{a_{\mathrm{Ox}}}{a_{\mathrm{Red}}} = E^0 + \frac{0.059}{n}\log\frac{\gamma_{\mathrm{Ox}}C_{\mathrm{Ox}}}{\gamma_{\mathrm{Red}}C_{\mathrm{Red}}}$$

Стандартный потенциал

Концентрации окисленной и восстановленной формы



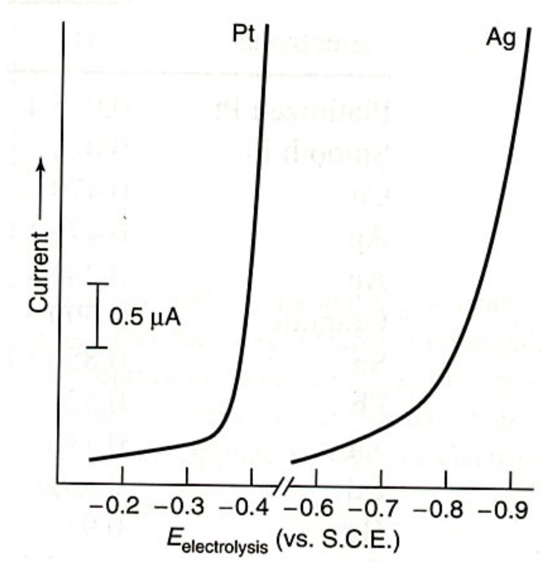
ЭДС и напряжение



Напряжение = ЭДС – η_{HOR} – η_{ORR} – η_{other}

Перенапряжение $\eta = |E - E_{равн}|$

- Цель – высокие токи при небольших отклонениях от равновесия
- Для HER, HOR, OER, ORR: перенапряжение зависит от природы электрода



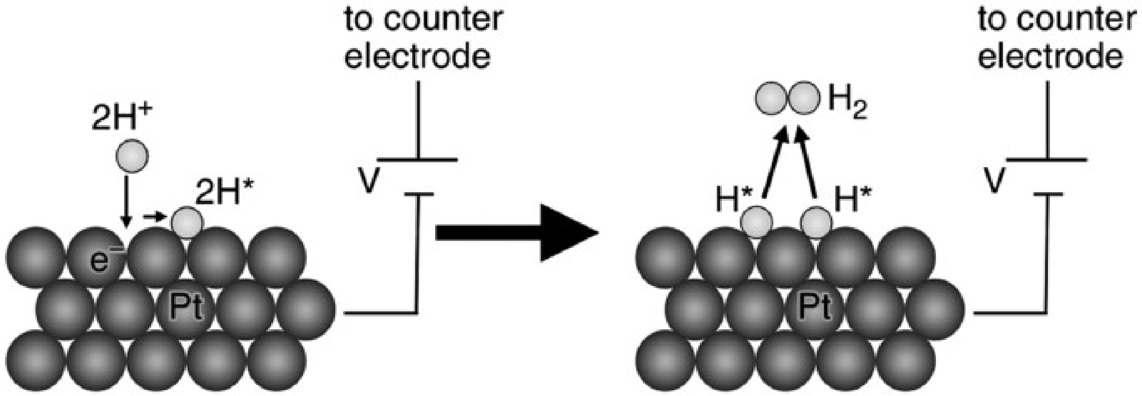
Electrocatalysis vs. Heterogeneous Catalysis

Similarities

- Substrate (electrode) activity depends on its electronic structure
- Substrate–adsorbate interactions due to either reactants or products are relevant
- Rate processes are sensitive to both the aspect ratio of catalyst particles and the mean coordination number of surface atoms
- Electrocatalyst lifetime depends on poisoning effects due to the accumulation of byproducts as well as particle surface sintering and ripening phenomena at the electrode

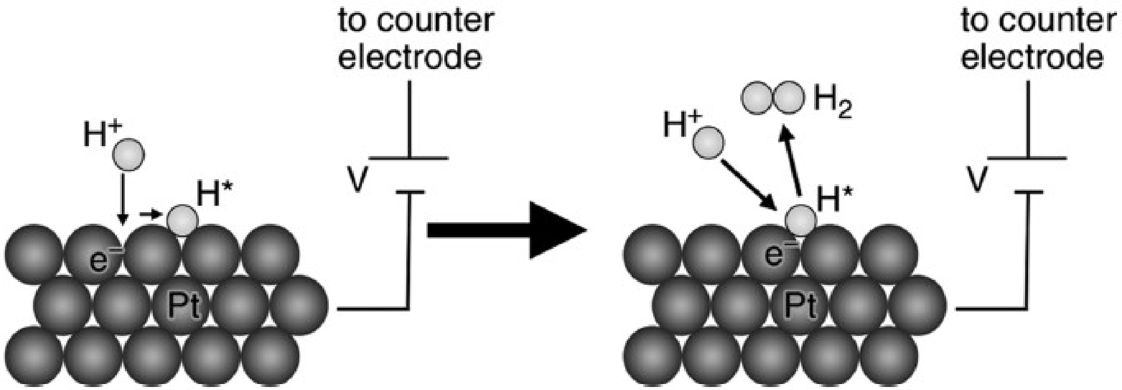
Mechanism: Volmer–Tafel

$$2\,(H^+(aq) + e^- + {}^*) \rightleftharpoons 2H^* \rightleftharpoons H_2(g) + 2^*$$



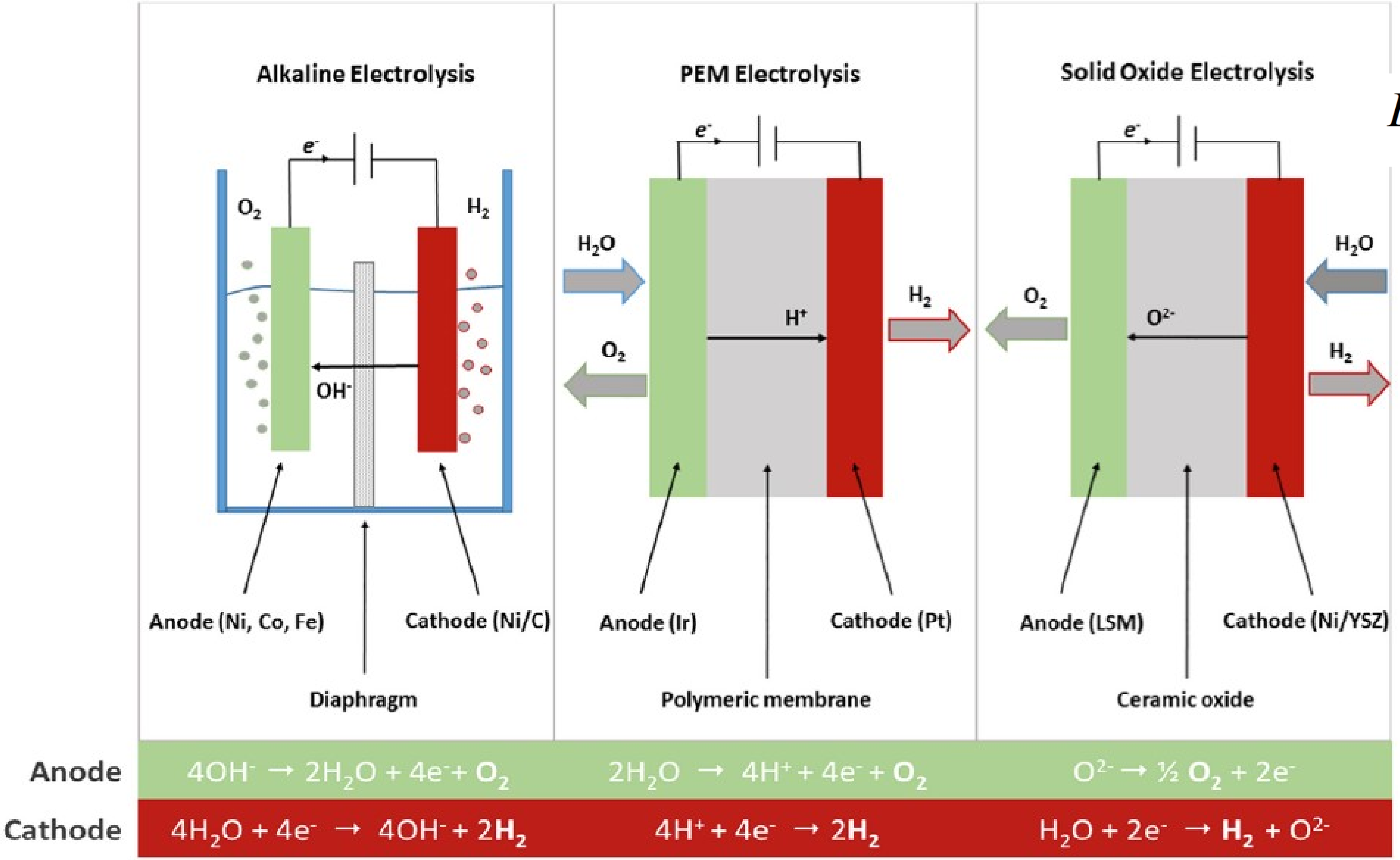
Mechanism: Volmer–Heyrovsky

$$2\,H^+(aq) + e^- + {}^* \rightleftharpoons H^* + H^+(aq) + e^- \rightleftharpoons H_2(g) + {}^*$$



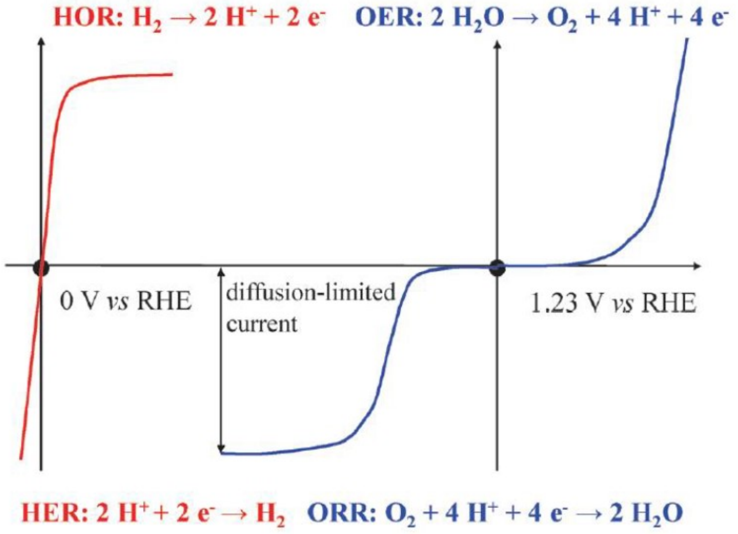
Key intermediate – hydrogen bound to the surface of electrocatalyst

Электролиз



$$E_{ap} = 1.23\ \mathrm{V} + \eta_{\mathrm{HER}} + \eta_{\mathrm{OER}} + \eta_{\mathrm{other}}$$

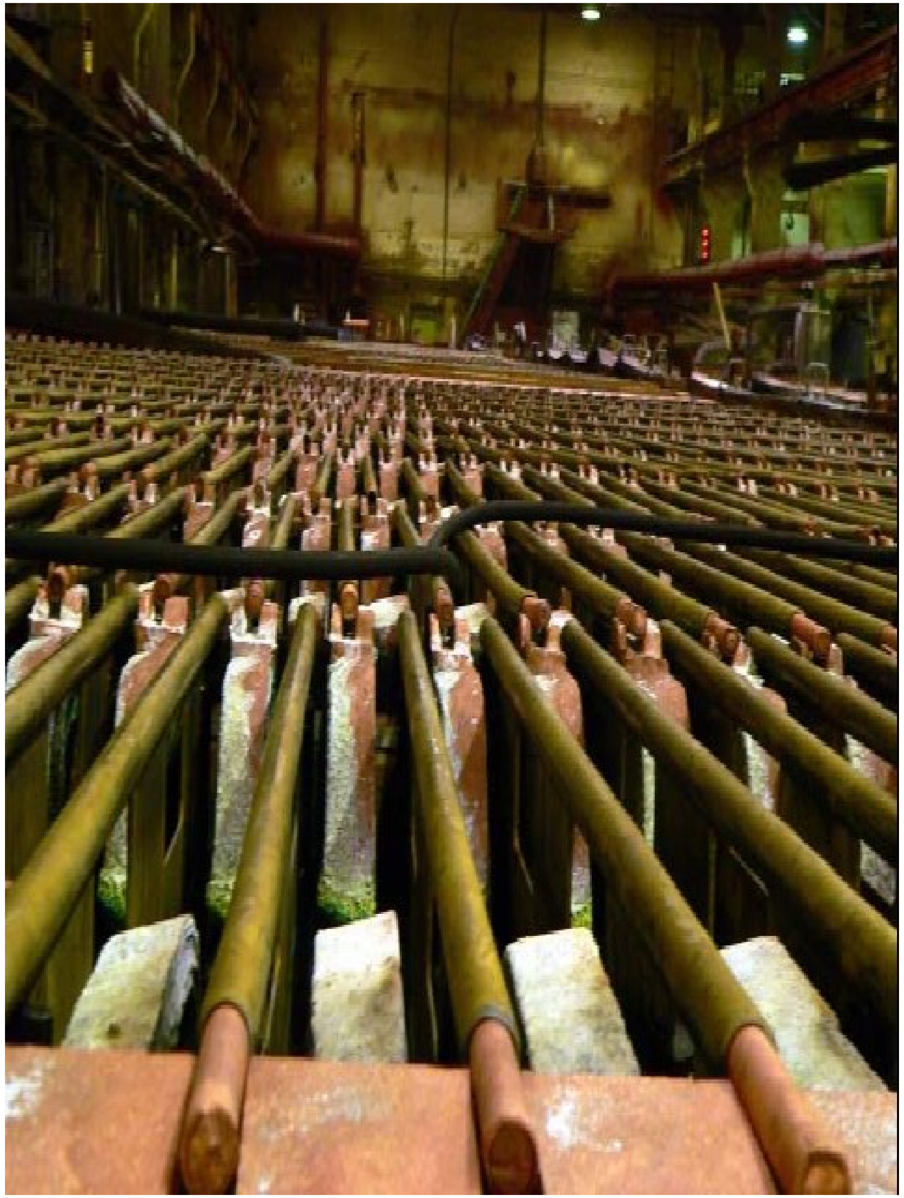
Как минимизировать перенапряжение?



Progress in Energy and Combustion Science 58 (2017) 1

Гальваника

Индустриальное электроосаждение

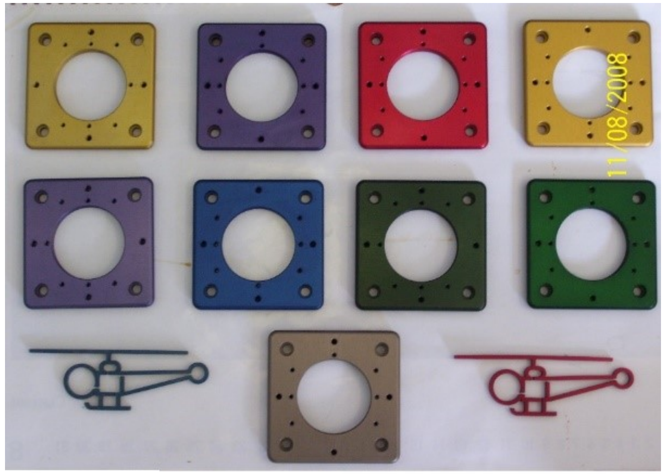


Декоративные покрытия

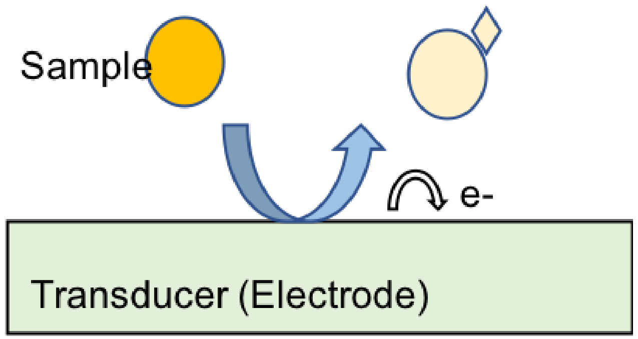
Металлизация пластика

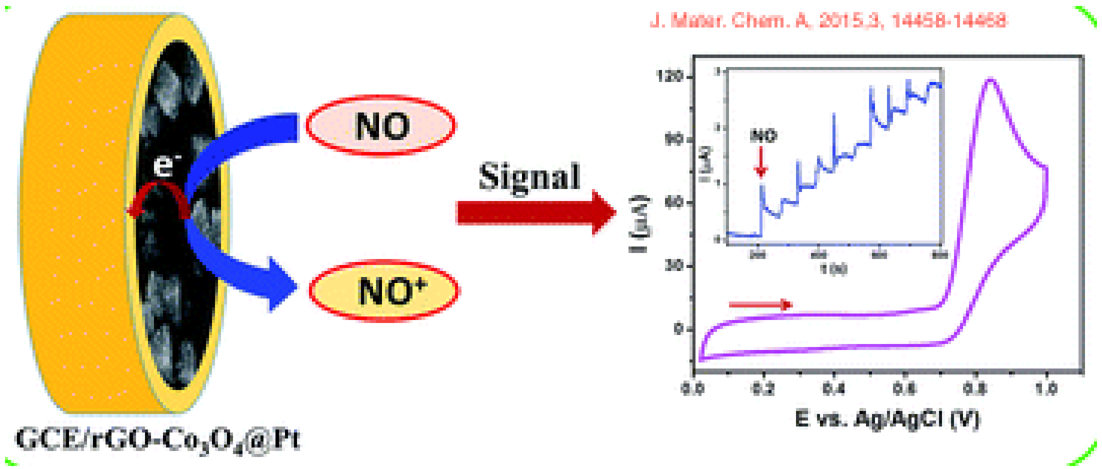
Защитные покрытия

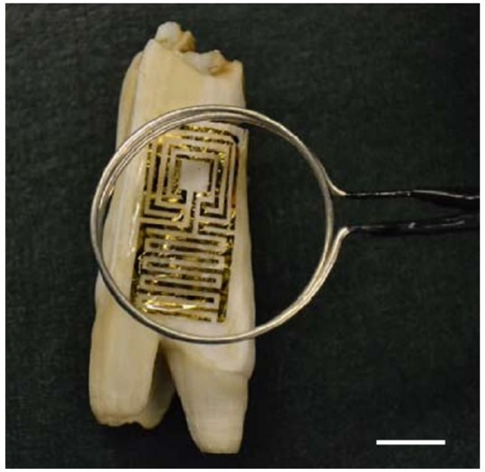
Анодирование

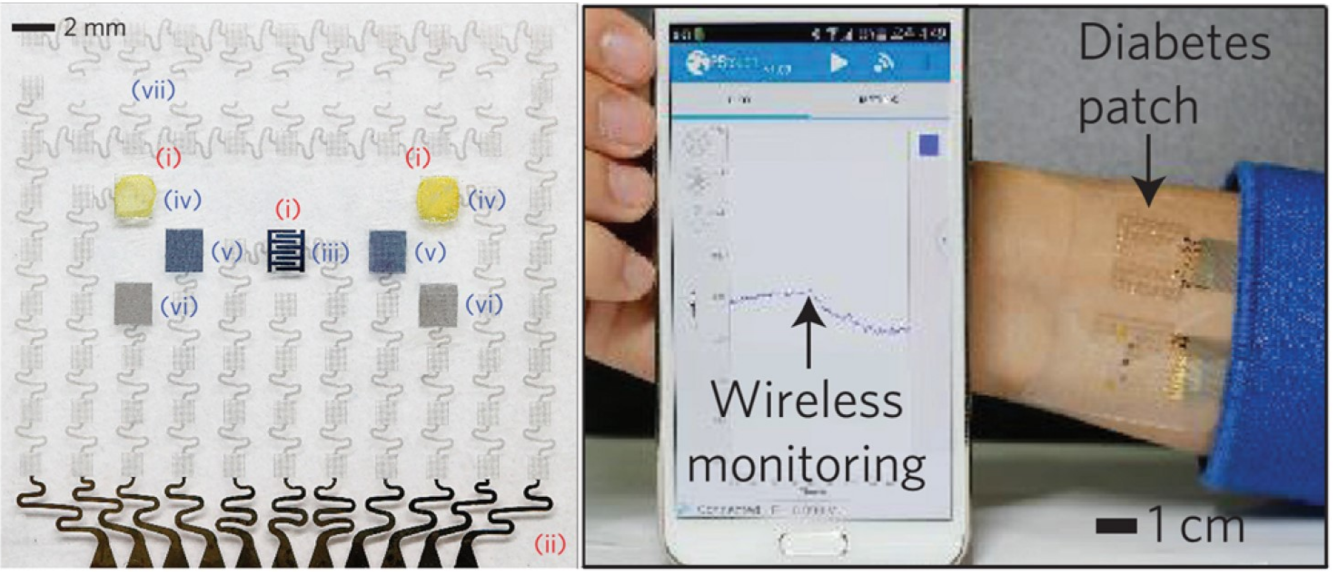


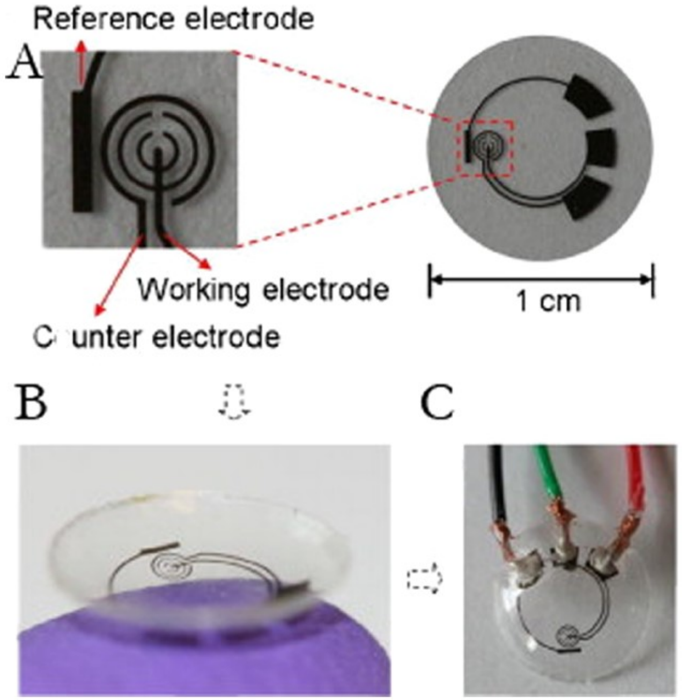
Сенсоры





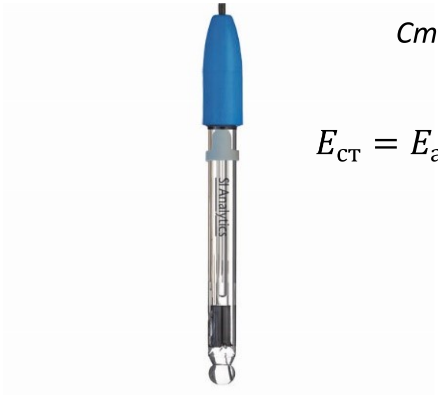






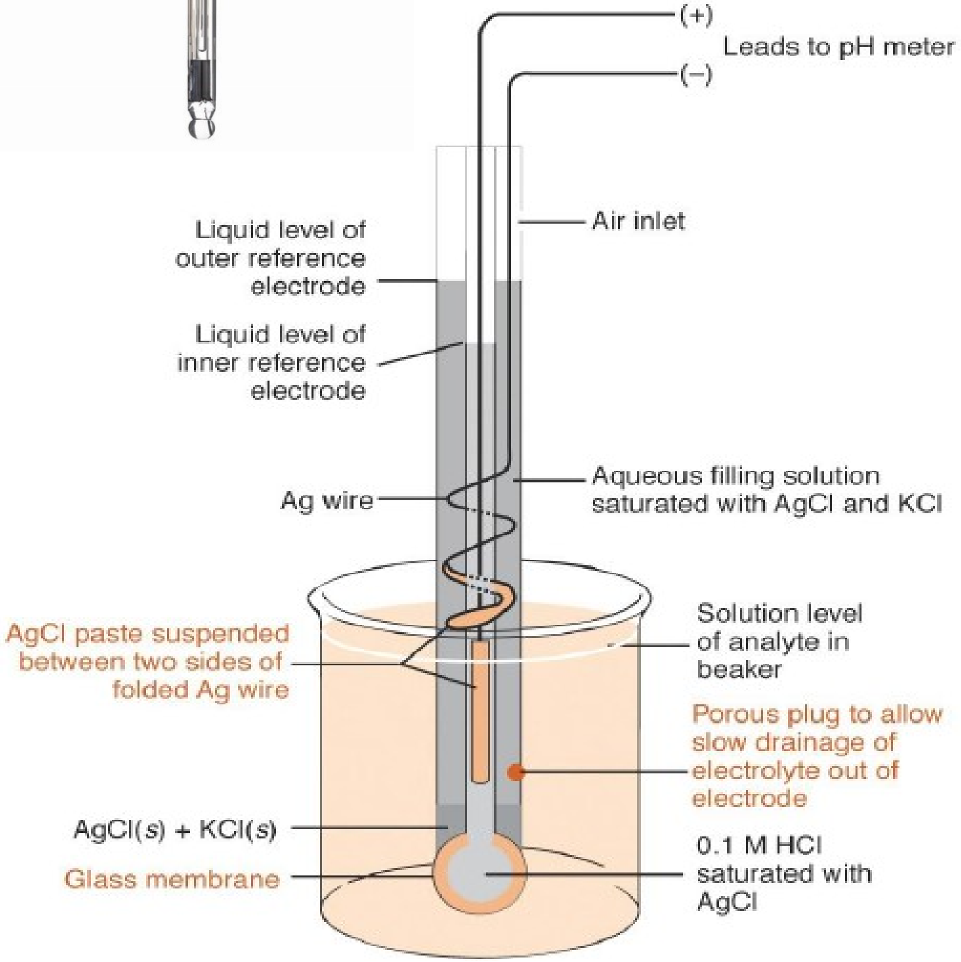
Anal. Chem. 2016, 88, 11271

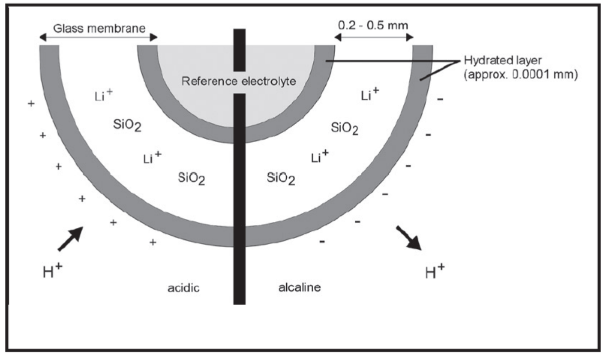
Ион-селективные электроды



Стеклянный электрод

$$E_{\text{ст}} = E_{\text{acc}} + \frac{RT}{F}\ln\frac{a_2}{a_1}$$





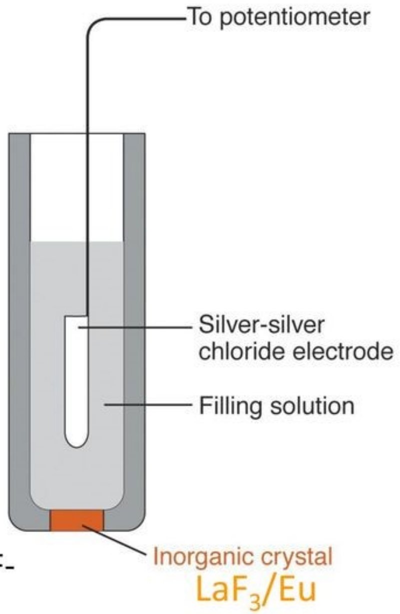
- *Между стеклянной стенкой и водным раствором возникает разность потенциалов*

Solid State Electrodes
Fluoride Ion-Selective Electrod

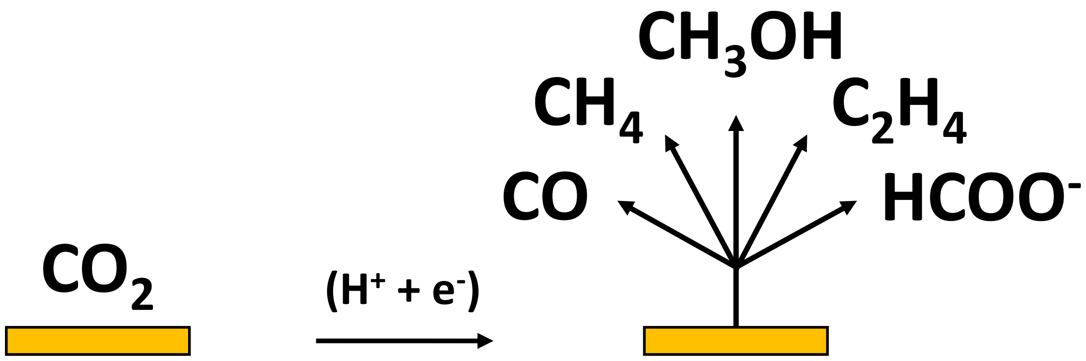
- **The F^- ISE**
  - **The original solid state electrode**
  - **Works due to defects in a LaF_3 crystal.**
  - **Other Solid state electrodes work based on the presence of primary absorbed ion.**

$LaF_3(s) \leftrightharpoons LaF_2^+(s) + F^-(aq)$

$$E_{cell} = K - 0\ 05916 \log a_{F-}$$

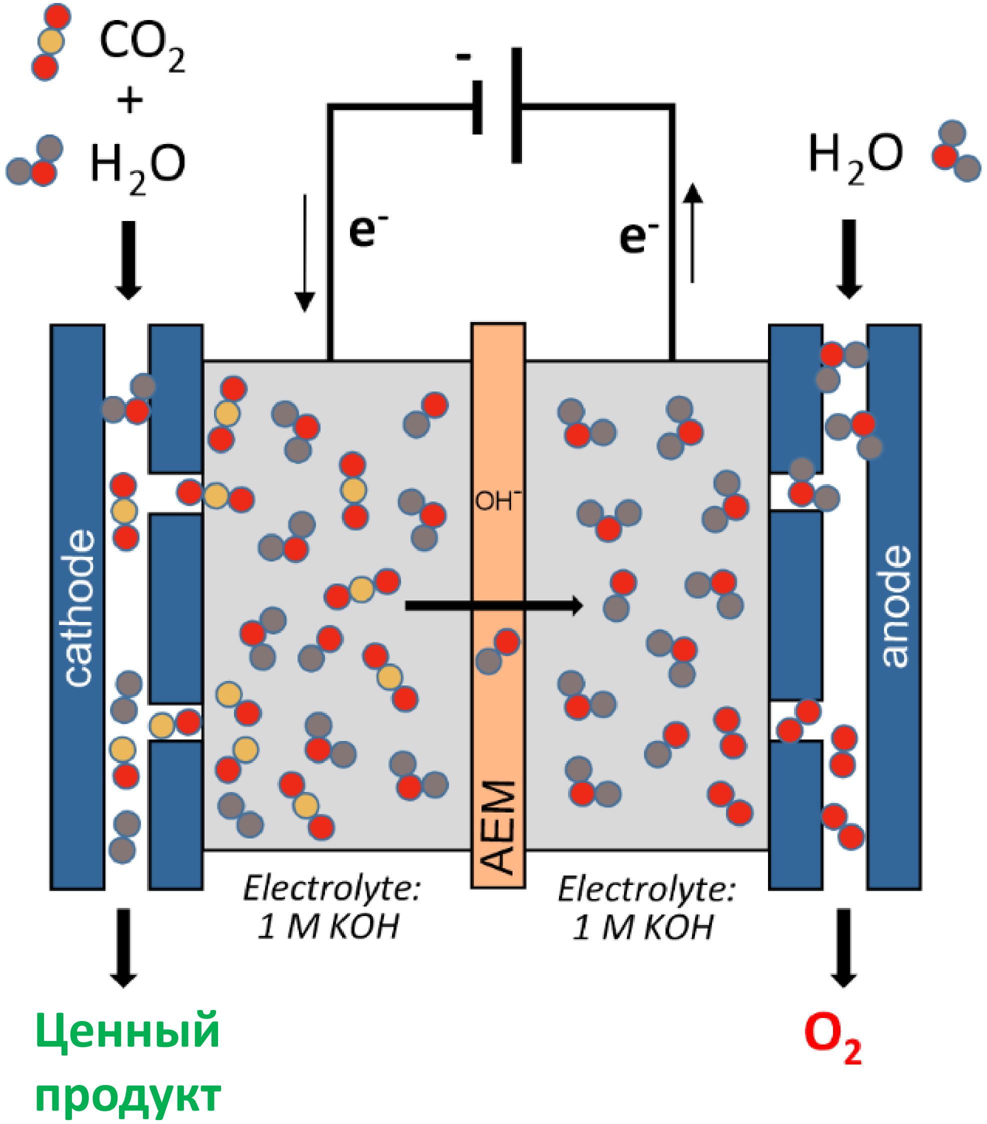


18

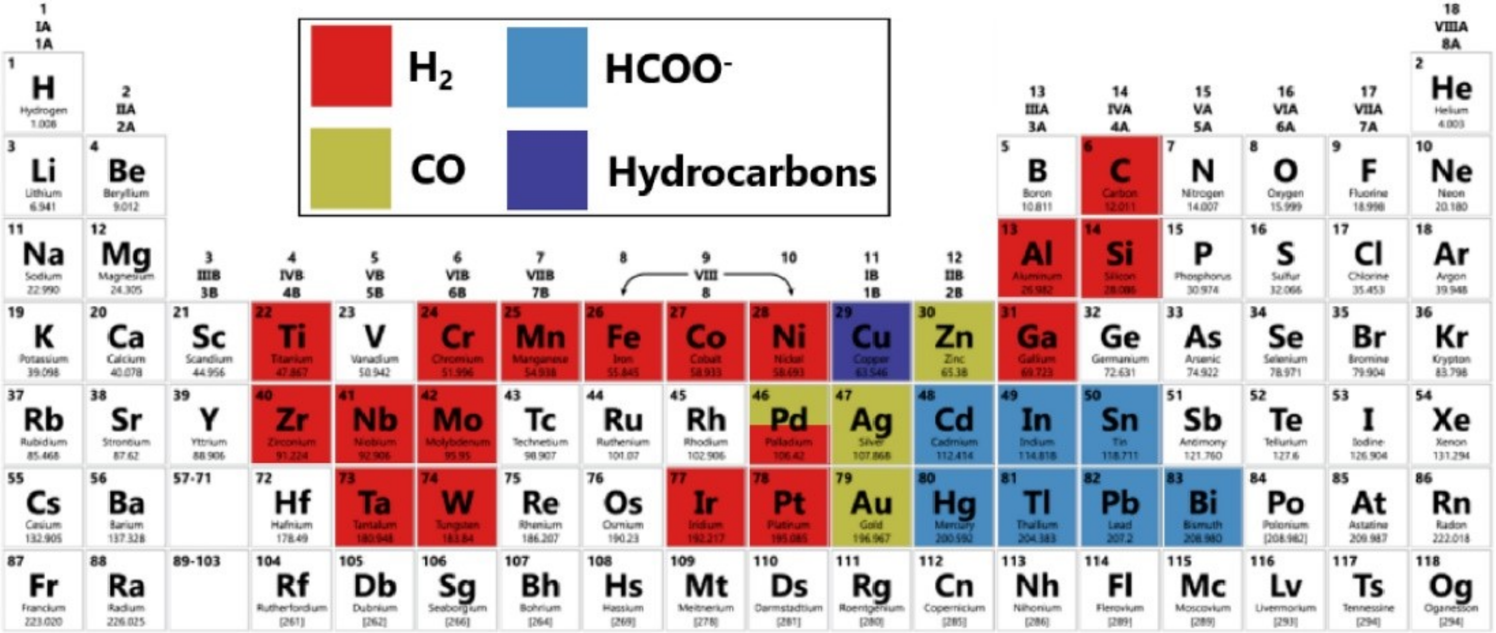


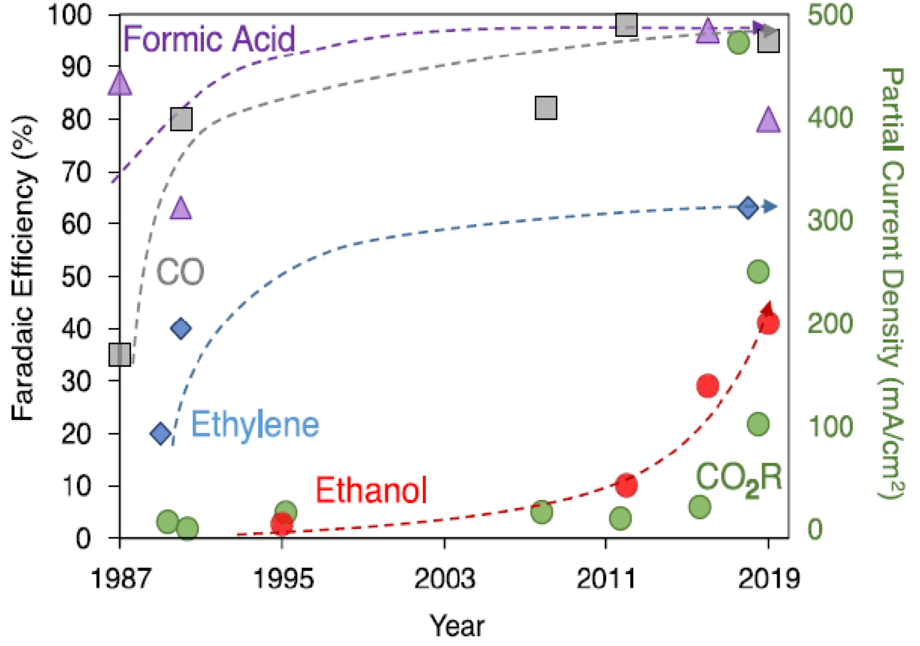
Advantages of the electrochemical CO_2 reduction

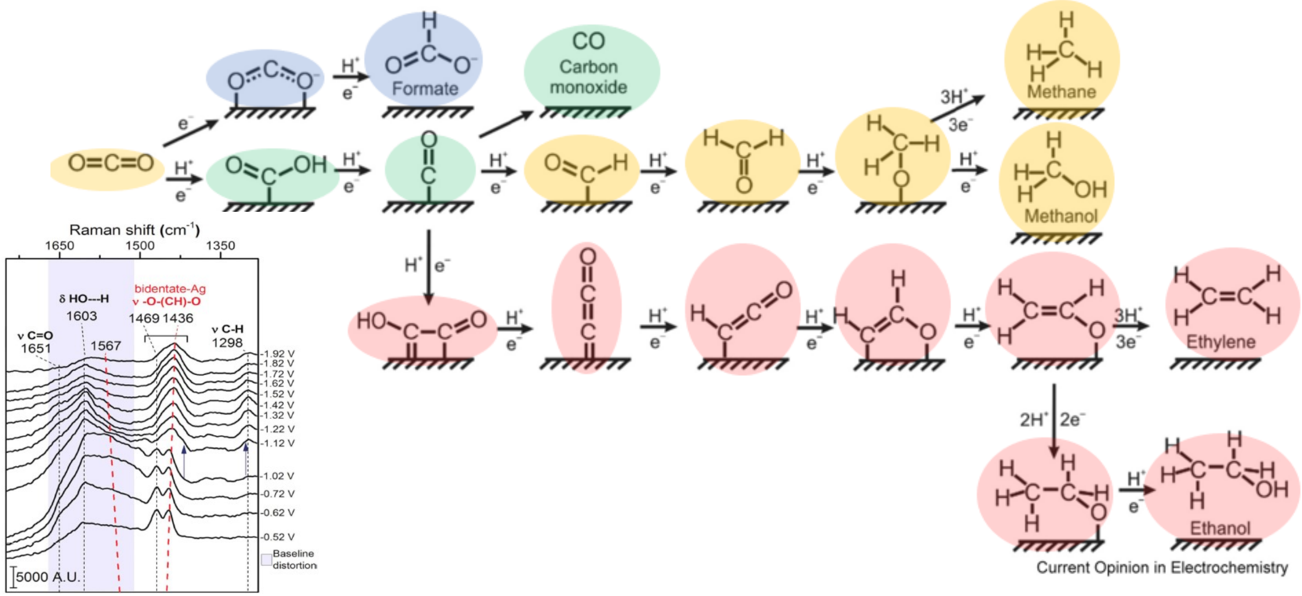
- Reaction at ambient temperature and pressure (except high temperature CO_2RR)
- A variety of products can be obtained depending on the electrolysis conditions (catalyst, potential, electrolyte)
- Direct use of renewable electricity
- Scalability and facile construction of electrolyzers

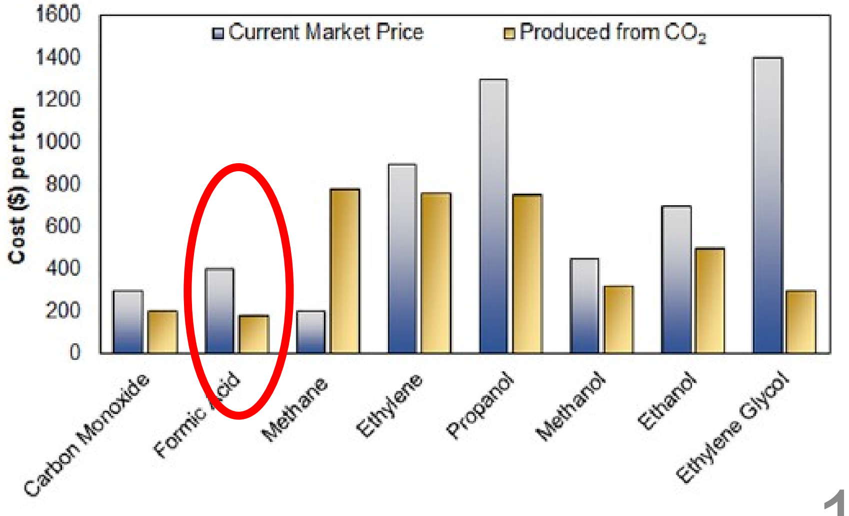


Восстановление углекислого газа



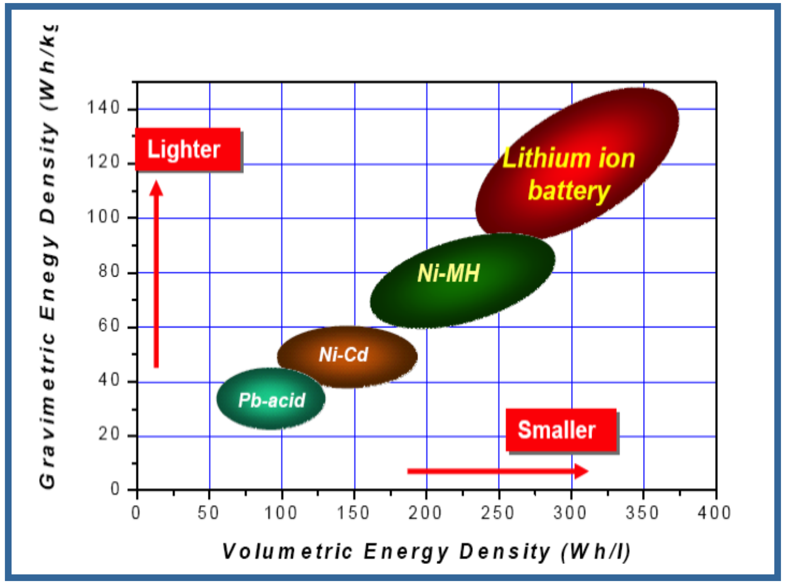






https://doi.org/10.1016/j.joule.2017.09.003

Накопители энергии



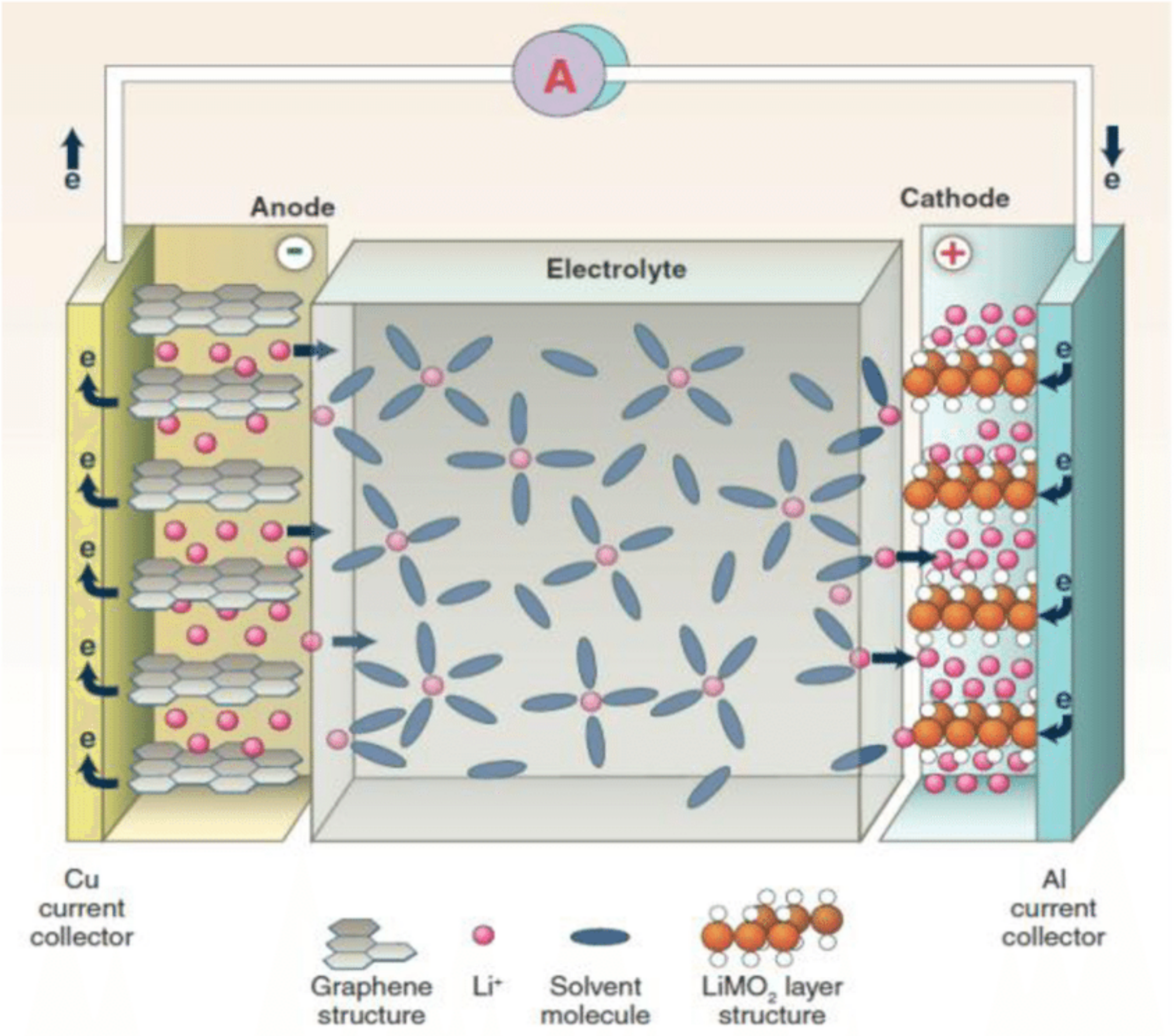
Портативная электроника

Электромобили

Литий-ионные аккумуляторы

Запасание избытка энергии – свинцово-кислотные аккумуляторы, литий-ионные аккумуляторы

Литий-ионные аккумуляторы



Положительный электрод:

$$LiMO_2 \underset{discharge}{\overset{charge}{\rightleftarrows}} Li_{1-x}MO_2 + xLi^+ + xe^-$$

Отрицательный электрод:

$$C + xLi^+ + xe^- \underset{discharge}{\overset{charge}{\rightleftarrows}} Li_xC$$

Суммарно:

$$LiMO_2 + C \underset{discharge}{\overset{charge}{\rightleftarrows}} Li_{1-x}MO_2 + Li_xC$$

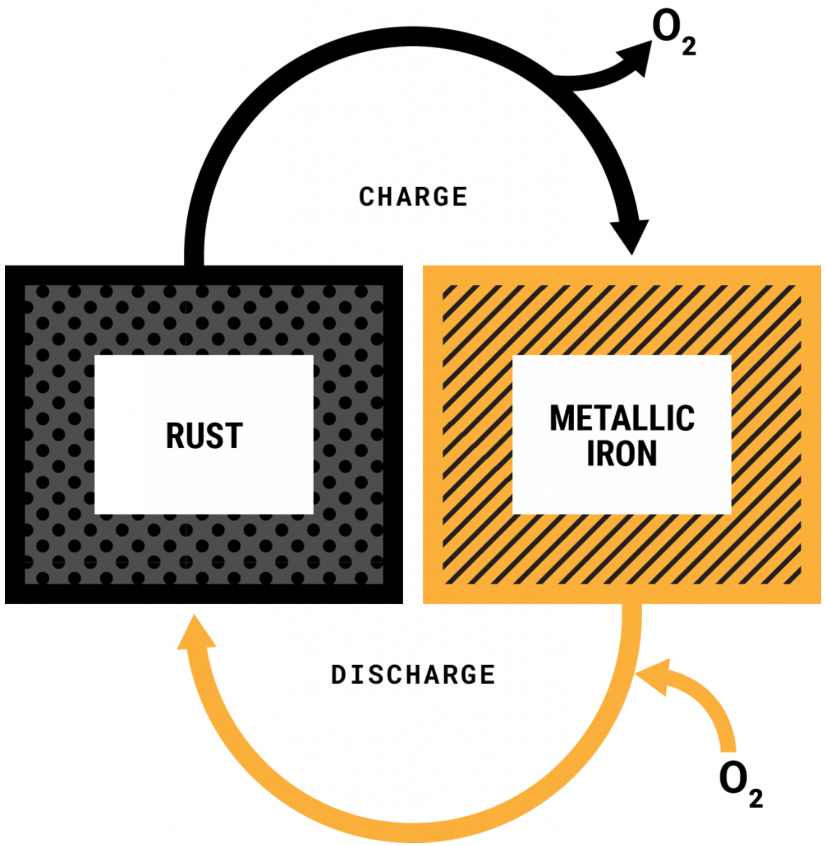
$E = E_+ - E_-$ ⟶ $\Delta G_r = -nFE$

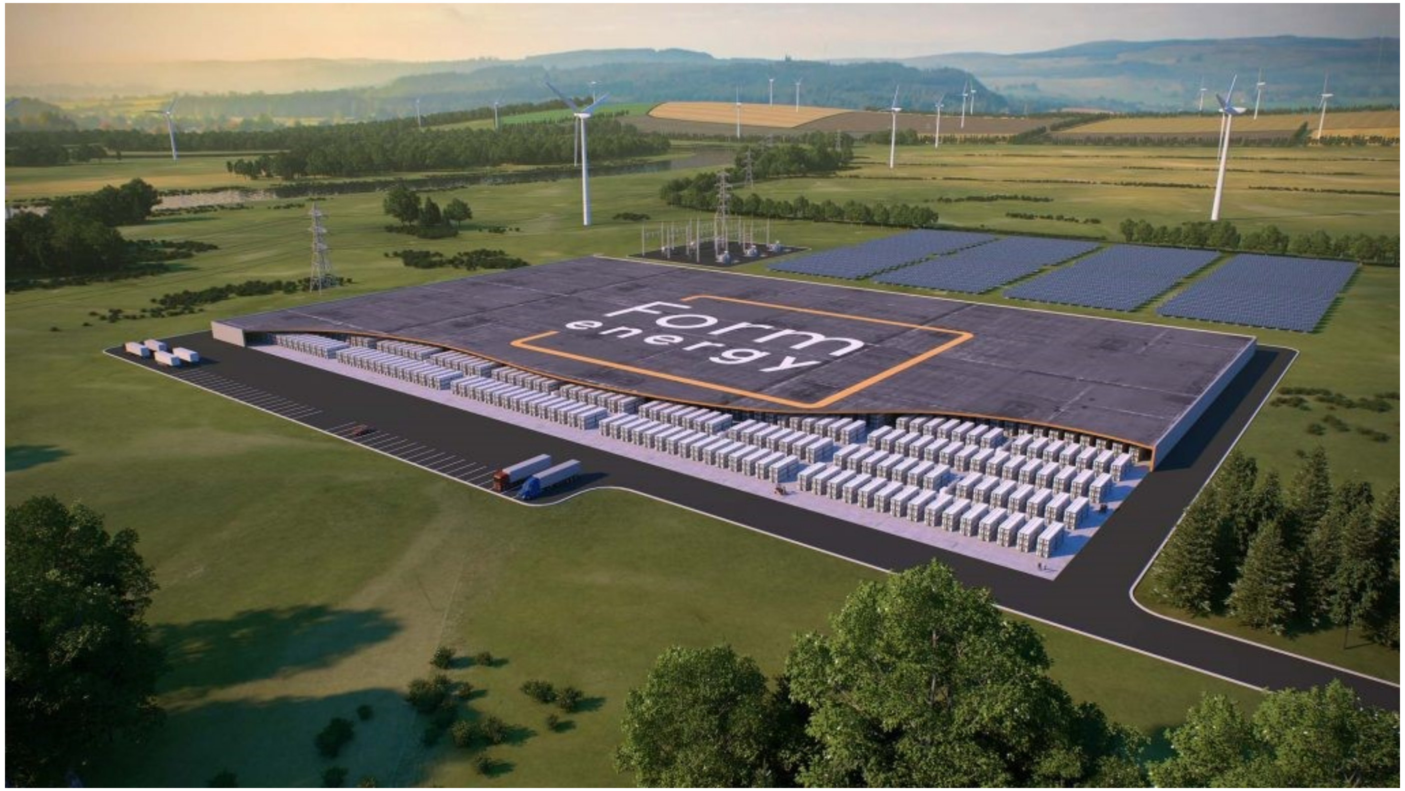
ЭДС

энергия Гиббса реакции

n – число электронов
F – число Фарадея
(96 485 Кл/моль)

Железо-воздушные аккумуляторы



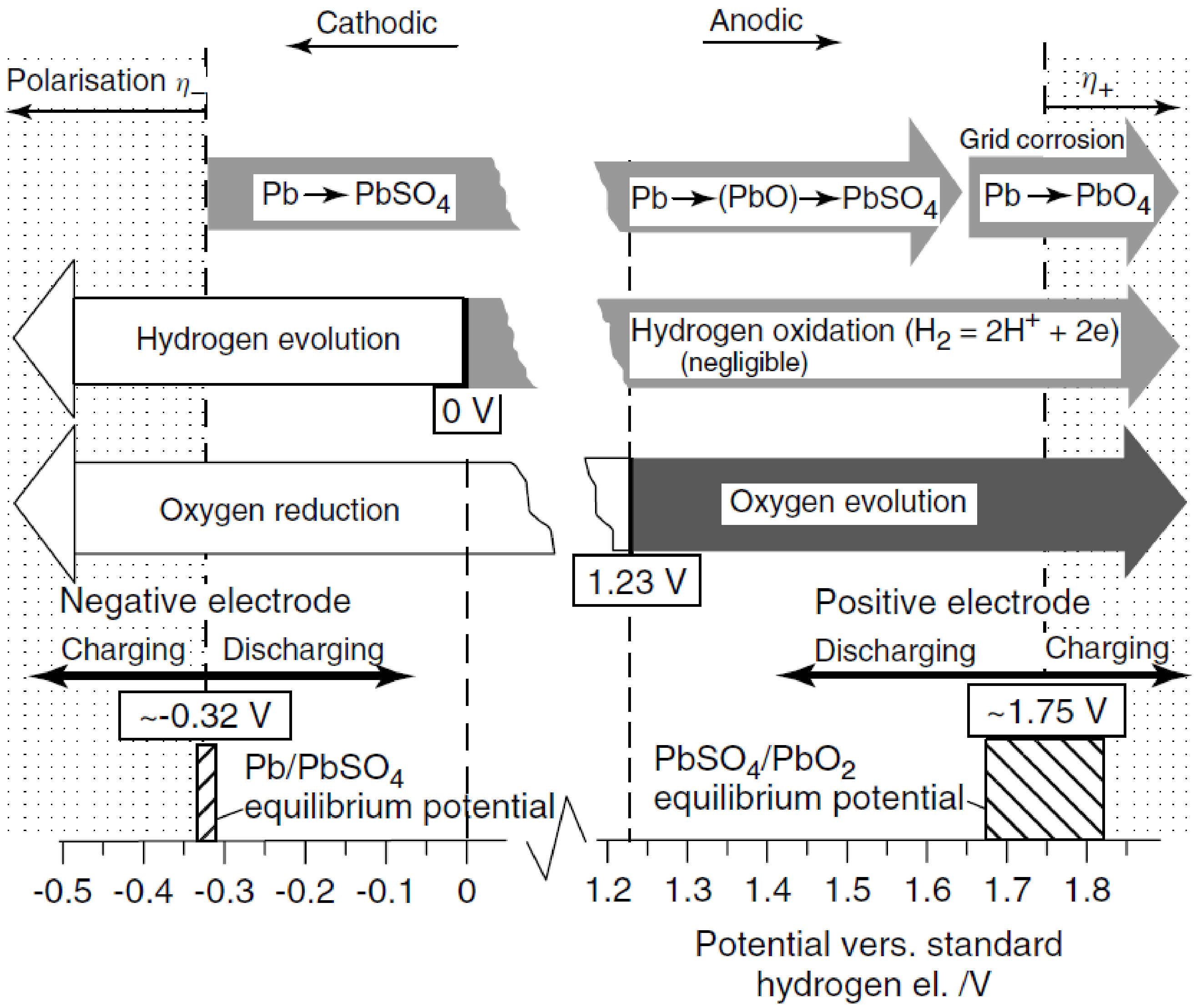


THE BATTERY CYCLE

- The basic principle of operation is reversible rusting
- While discharging, the battery breathes in oxygen from the air and converts iron metal to rust
- While charging, the application of an electrical current converts the rust back to iron and the battery breathes out oxygen

Form Energy is no seat-of-the-pants outfit. Its founders include Mateo Jaramillo, former head of battery development for Tesla, and MIT professor Yet-Ming Chiang, among the world's foremost battery scientists. Investors include Microsoft co-founder Bill Gates, Amazon founder and Post owner Jeff Bezos, the iron and steel colossus ArcelorMittal, and MIT's The Engine, a strategic fund aimed at long-term solutions to big problems.

Свинцово-кислотные аккумуляторы



- **During fast charging** it is possible to pump electrical energy into the battery faster than the chemical process can react to it, with damaging results

- **Sulfation**

during prolonged charge deprivation the amorphous lead sulfate converts to a stable crystalline and deposits on the negative plates

- **Lead corrosion**

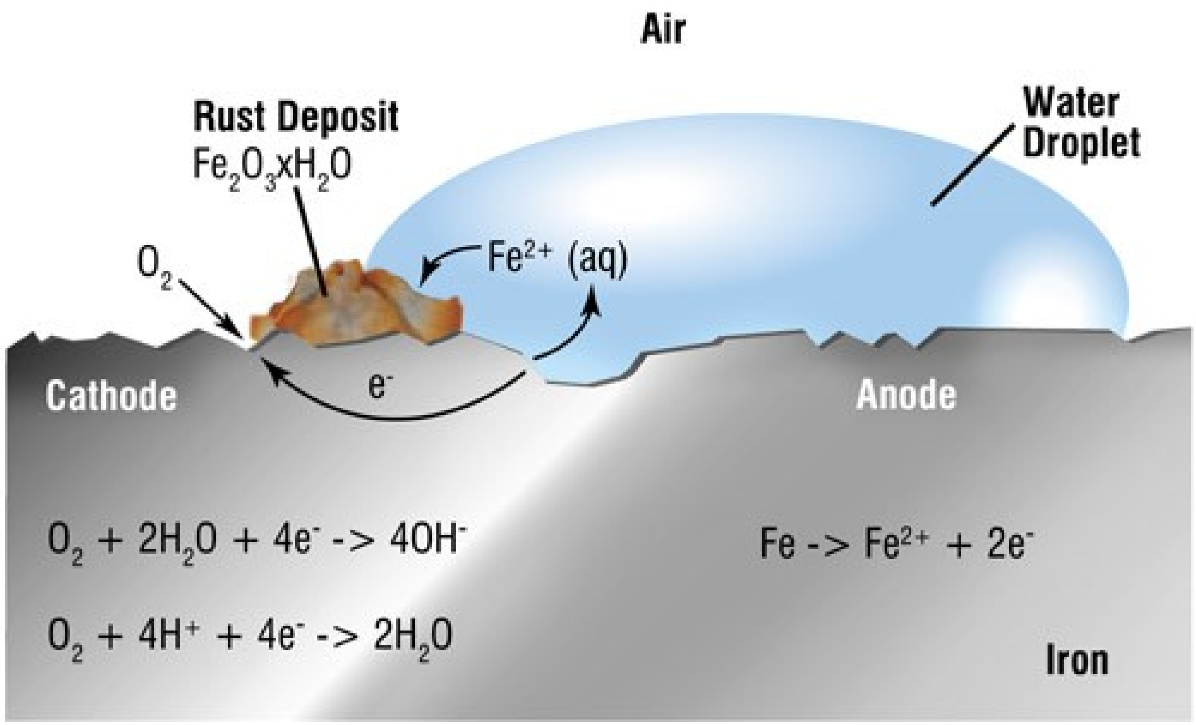
grid corrosion on the positive plate → leads to gassing and water-loss

- **Gassing**

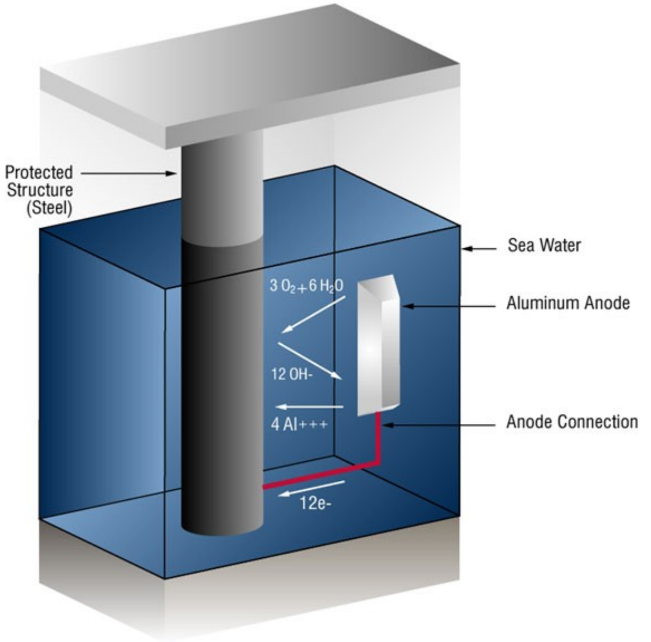
- **Overheating**

- The charge time is 12–16 hours and up to 36–48 hours for large stationary batteries
- Lead acid is sluggish and cannot be charged quickly

Коррозия и защита от нее



Катодная защита



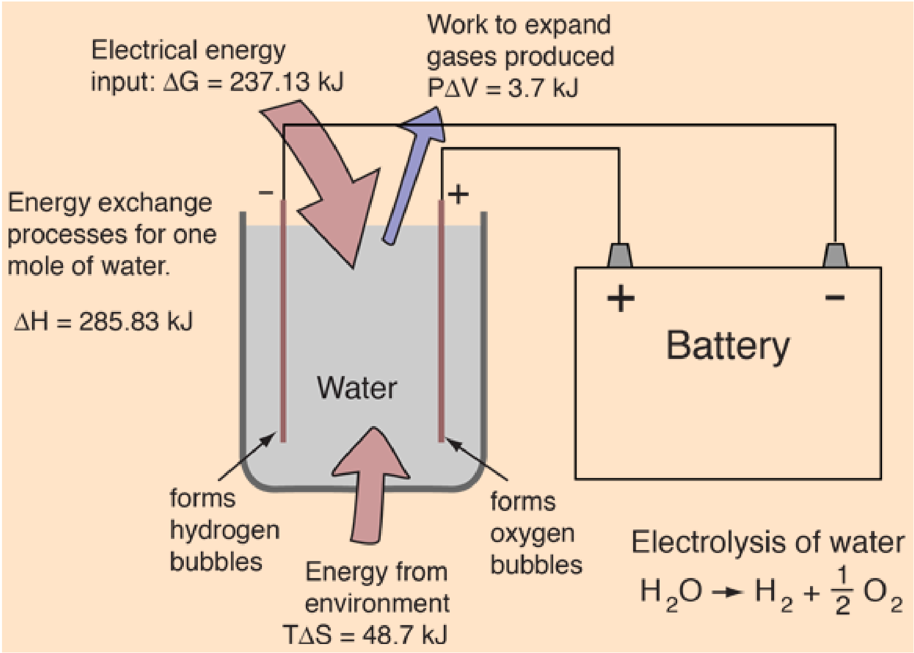
Эффективность преобразования энергии

- Максимальный КПД электролизера – это отношение теплоты сгорания произведенного водорода к изменению энергии Гиббса в процессе электролиза (электрической энергии, необходимой для электролиза):

$$\eta_T = \frac{\Delta H}{\Delta G} = \frac{E_{\mathrm{Th}}}{E}$$

E_{Th} ← термонейтральное напряжение

E ← ЭДС



- Термонейтральное напряжение - напряжение, необходимое для электрохимического разложения воды при постоянной температуре без теплообмена с внешней средой

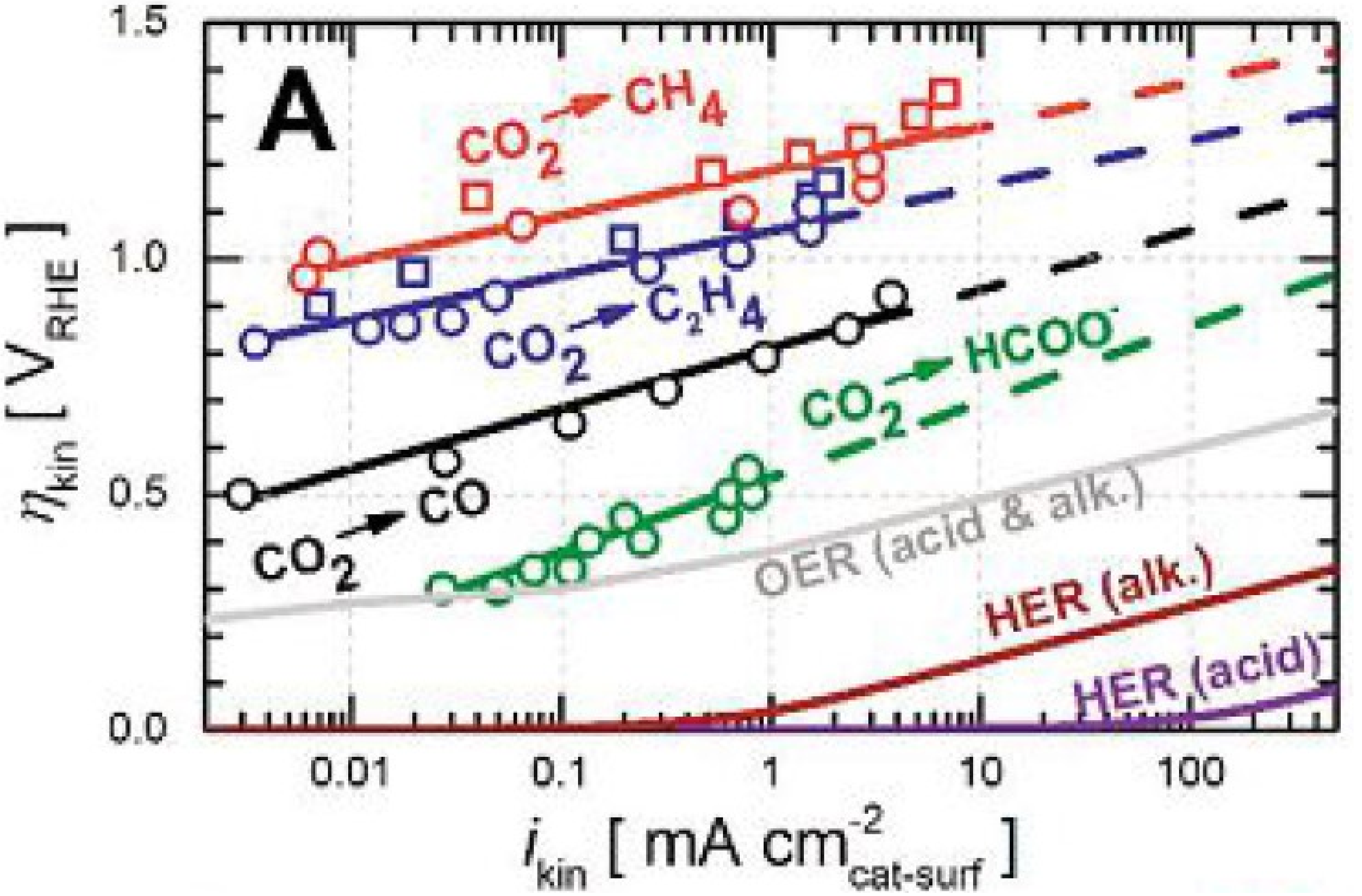
$$E_{\mathrm{Th}} = \frac{\Delta H}{nF}$$

- Реальный КПД электролиза:

$$\xi = \frac{\Delta H}{\Delta G} \frac{E}{U}$$

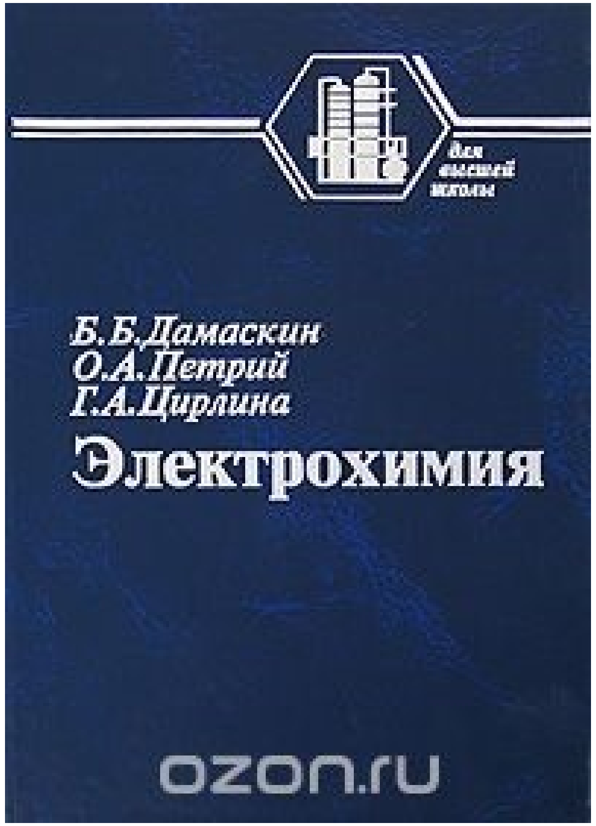
Overall (co-)electrolyzer reaction	$-\Delta H^0$ [kJ mol^{-1}]	$-\Delta G^0$ [kJ mol^{-1}]
H_2O (l) $\rightleftharpoons H_2 + ½O_2$	286.0	237.3
$CO_2 + H_2O$ (l) $\rightleftharpoons HCOOH + ½O_2$	270.3	285.5
$CO_2 \rightleftharpoons CO + ½O_2$	283.1	257.2
$CO_2 + 2H_2O$ (l) $\rightleftharpoons CH_4 + 2O_2$	890.8	818.4
$2CO_2 + 2H_2O$ (l) $\rightleftharpoons C_2H_4 + 3O_2$	1411.2	1331.2

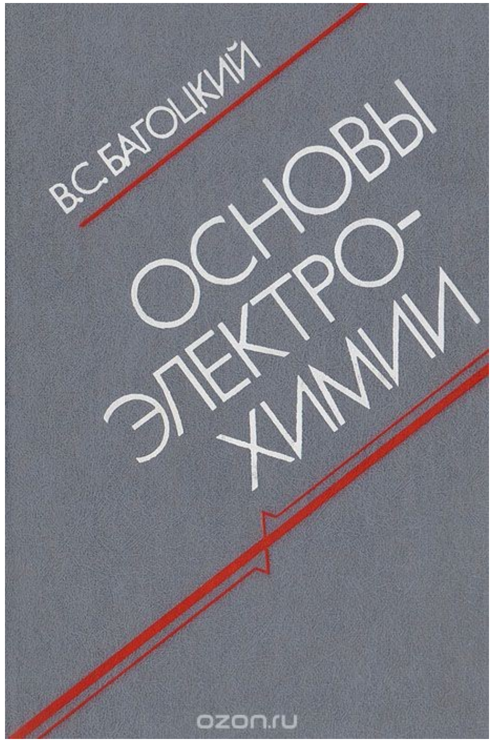
Эффективность преобразования энергии



Рекомендованная литература

1. Б.Б.Дамаскин, О.А.Петрий, Г.А.Цирлина, **«Электрохимия»**, изд. «Химия», М., 2001 г.; второе издание «Колосс-Химия», М., 2006 г.



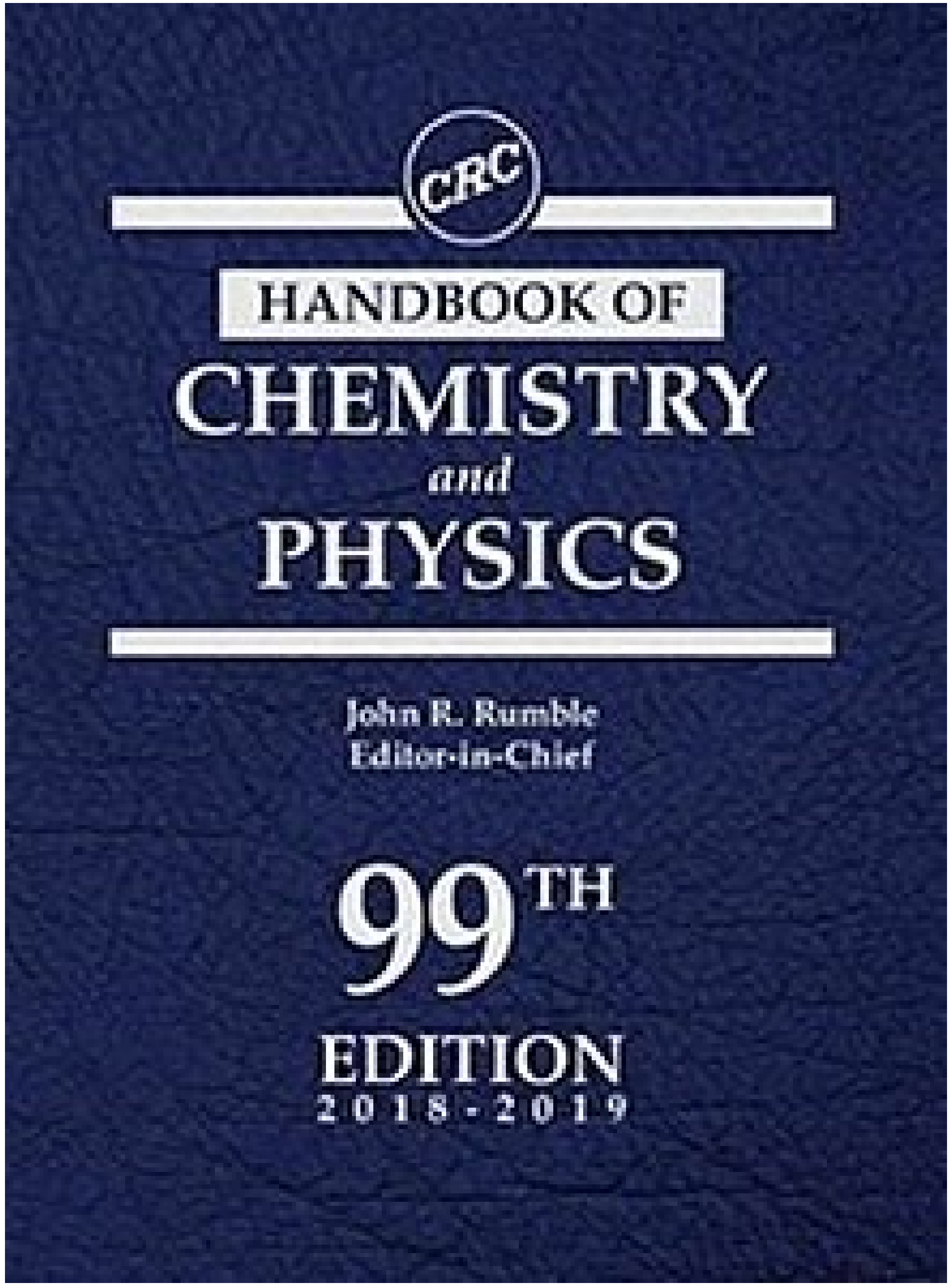


2. В.С. Багоцкий, **«Основы электрохимии»**, изд. «Химия», М., 1988 г.

3. Миомандр Ф., Садки С., Одебер П., Меалле-Рено Р. **«Электрохимия»**, изд. «Техносфера», 2008 г.

Электронные версии можно взять тут: https://drive.google.com/drive/folders/1AGYshi0i57WqH9bAfIEgyFGIT2Fi-PAw?usp=sharing

Справочные материалы



MEAN ACTIVITY COEFFICIENTS OF ELECTROLYTES AS A FUNCTION OF CONCENTRATION

The mean activity coefficient γ of an electrolyte X_aY_b is defined as

$$\gamma = \left(\gamma_+^a \gamma_-^b\right)^{1/(a+b)}$$

where γ_+ and γ_- are activity coefficients of the individual ions (which cannot be directly measured). This table gives the mean activity coefficients of about 100 electrolytes in aqueous solution as a function of concentration, expressed in molality terms. All values refer to a temperature of 25°C. Substances are arranged in alphabetical order by formula.

REFERENCES

1. Hamer, W. J., and Wu, Y. C., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1, 1047, 1972.
2. Staples, B. R., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 6, 385, 1977; 10, 767, 1981; 10, 779, 1981.
3. Goldberg, R. N. et al., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 7, 263, 1978; 8, 923, 1979; 8, 1005, 1979; 10, 1, 1981; 10, 671, 1981.

Mean Activity Coefficient at 25°C

m/mol kg^{-1}	$AgNO_3$	$BaBr_2$	$BaCl_2$	BaI_2	$CaBr_2$	$CaCl_2$	CaI_2
0.001	0.964	0.881	0.887	0.890	0.890	0.888	0.890
0.002	0.950	0.850	0.849	0.853	0.853	0.851	0.853
0.005	0.924	0.785	0.782	0.792	0.791	0.787	0.791
0.010	0.896	0.727	0.721	0.737	0.735	0.727	0.736
0.020	0.859	0.661	0.653	0.678	0.674	0.664	0.677
0.050	0.794	0.573	0.559	0.600	0.594	0.577	0.600
0.100	0.732	0.517	0.492	0.551	0.540	0.517	0.552
0.200	0.656	0.463	0.436	0.520	0.502	0.469	0.524
0.500	0.536	0.435	0.391	0.536	0.500	0.444	0.554
1.000	0.430	0.470	0.393	0.664	0.604	0.495	0.729
2.000	0.316	0.654		1.242	1.125	0.784	
5.000	0.181				18.7	5.907	
10.000	0.108					43.1	
15.000	0.085						

m/mol kg^{-1}	$Cd(NO_3)_2$	$Cd(NO_3)_2$	$CoBr_2$	$CoCl_2$	CoI_2	$Co(NO_3)_2$	CsBr
0.001	0.881	0.888	0.890	0.889	0.887	0.888	0.965
0.002	0.837	0.851	0.854	0.852	0.849	0.850	0.951
0.005	0.759	0.787	0.794	0.789	0.783	0.786	0.925
0.010	0.681	0.728	0.740	0.732	0.724	0.728	0.898
0.020	0.589	0.664	0.681	0.670	0.661	0.663	0.864
0.050	0.451	0.576	0.605	0.586	0.582	0.576	0.806
0.100	0.344	0.515	0.556	0.528	0.540	0.516	0.752
0.200	0.247	0.465	0.523	0.483	0.527	0.469	0.691
0.500	0.148	0.428	0.538	0.465	0.596	0.446	0.605
1.000	0.098	0.437	0.685	0.532	0.845	0.492	0.540
2.000	0.069	0.517	1.421	0.864	2.287	0.722	0.485
5.000	0.054		13.9		55.3	3.338	0.454
10.000					196		