

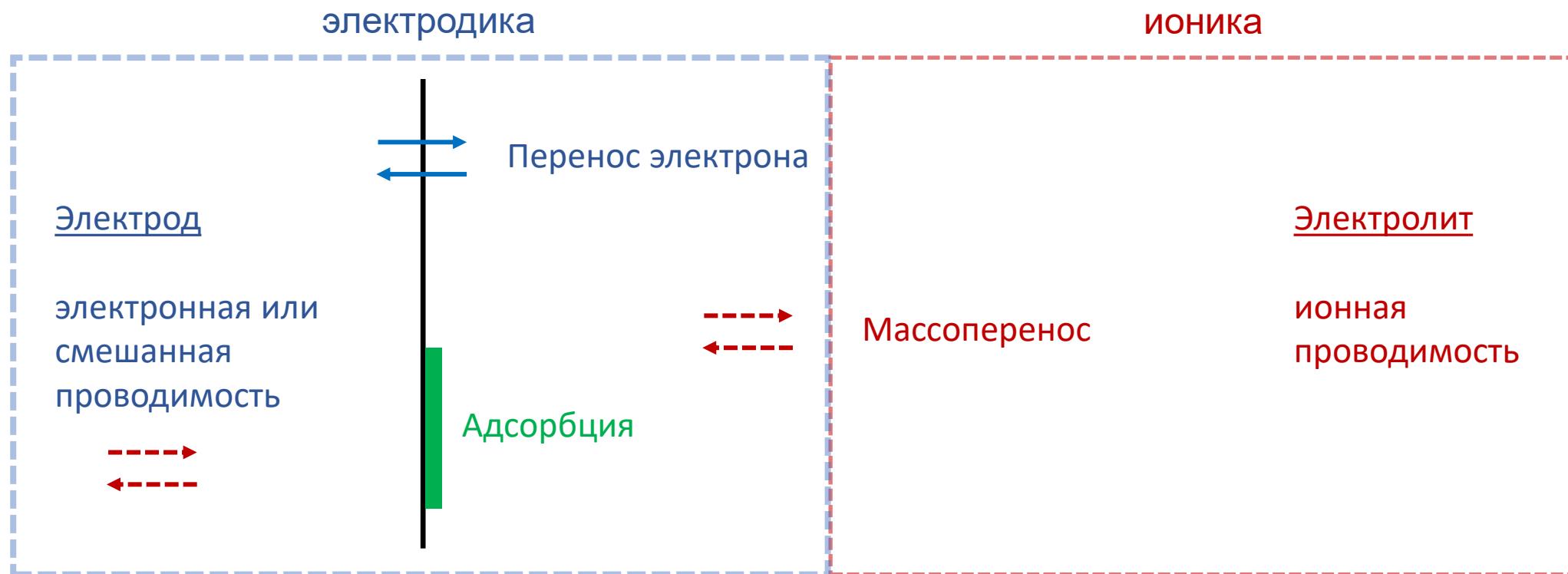
Электрохимия: основные понятия и приложения

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 2024 г.

(пятница, 10:50, 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

- » **06.09** Электрохимия: основные понятия и приложения
- » **13.09** Растворы электролитов
- » **20.09** Неравновесные явления в растворах электролитов
- » **27.09** Электрохимическая термодинамика — 1
- » **4.10** Электрохимическая термодинамика — 2
- » **11.10** Межфазные границы-1
- » **18.10** Межфазные границы-2
- » **25.10** Разбор задач
- » **1.11** Электродные процессы: диффузия
- » **8.11** Электродные процессы: кинетика переноса электрона
- » **15.11** Электродные процессы: кинетика элементарного акта
- » **22.11** Контрольная работа
- » **29.11** Введение в химию высоких энергий
- » **06.12** Сольватированный электрон в химии
- » **13.12** Реакции сольватированных электронов и ион-радикалов
- » **20.12** Решение задач/переписывание контрольной/подготовка к экзамену.

[Программа экзамена](#)

<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

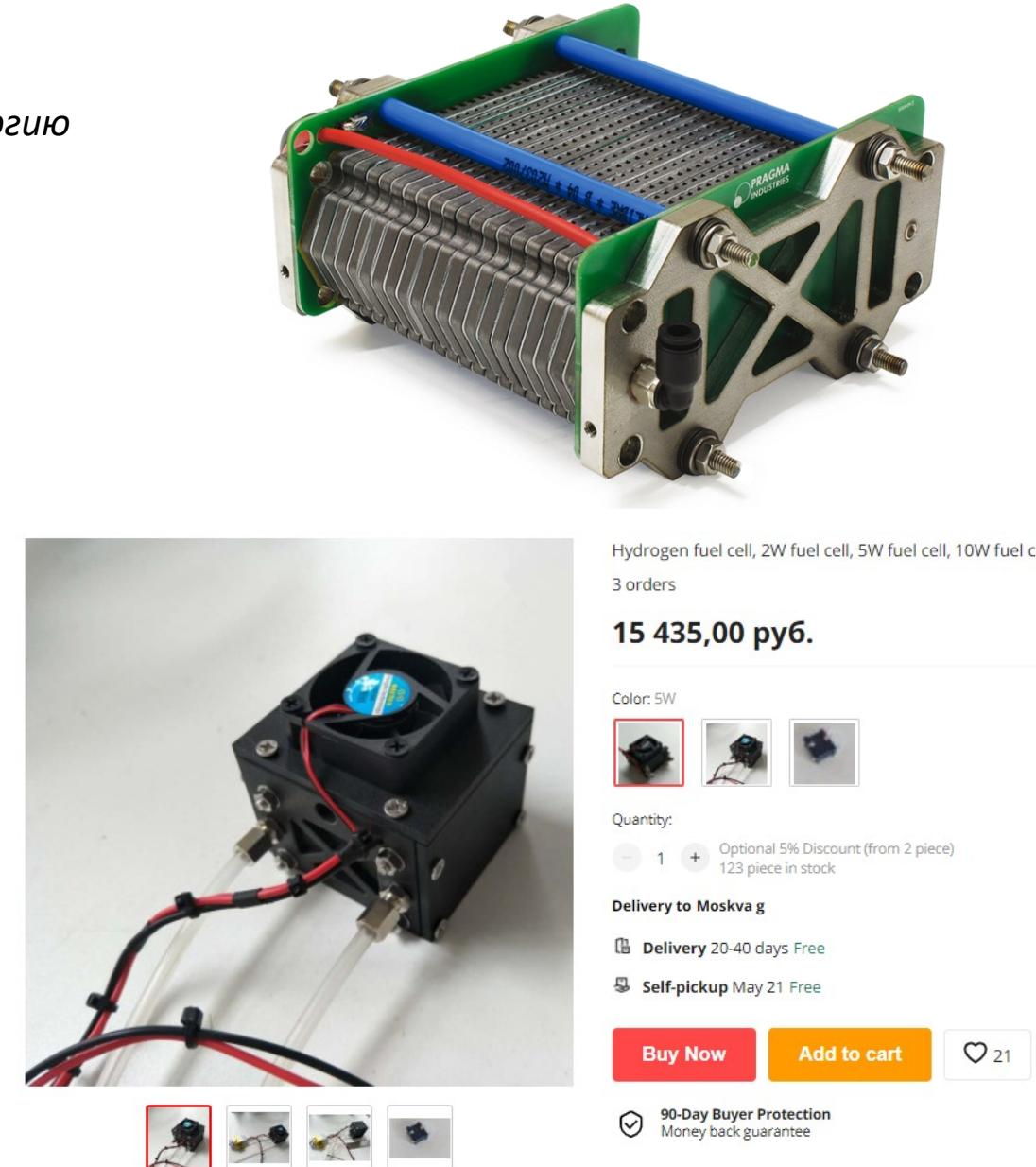
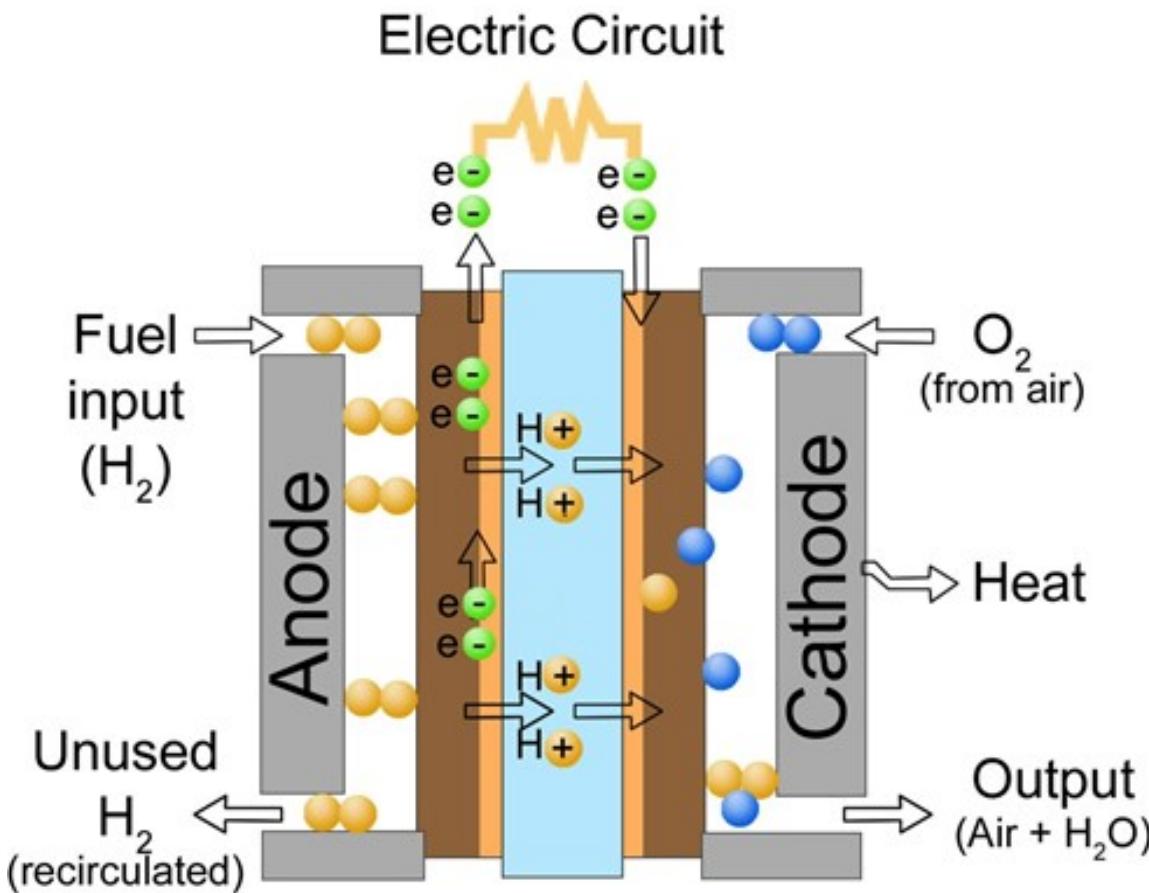
The way, by which the most important technological problems of all, the provision of cheap energy, can be solved, this way has to be found by electrochemistry. If we have a galvanic element, which generates electrical energy directly from coal and from the oxygen of the air, and with an efficiency close 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.

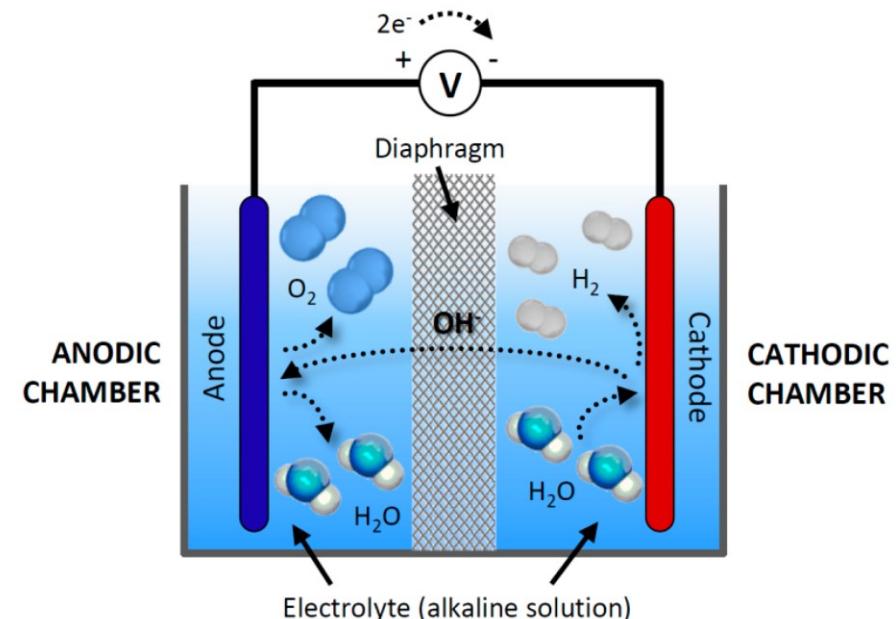
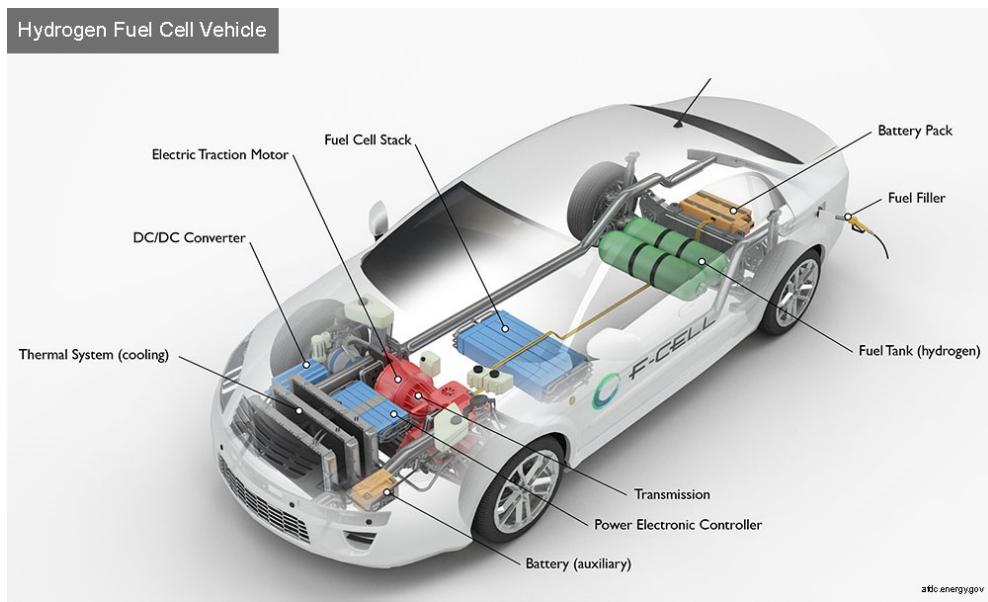
—F. W. Ostwald, 1894

Топливные элементы с полимерной мембраной

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



Применение



Топливный элемент

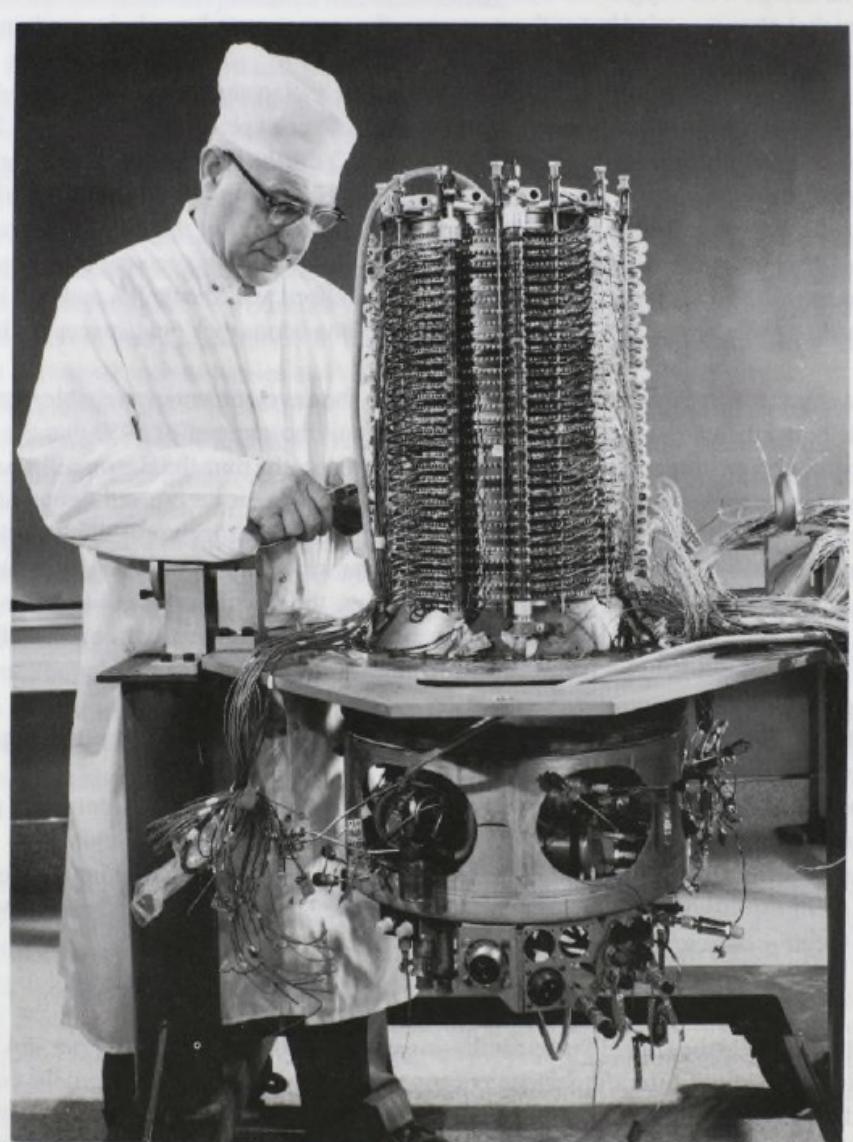


FIGURE 1. Assembling a Bacon Cell for Apollo.



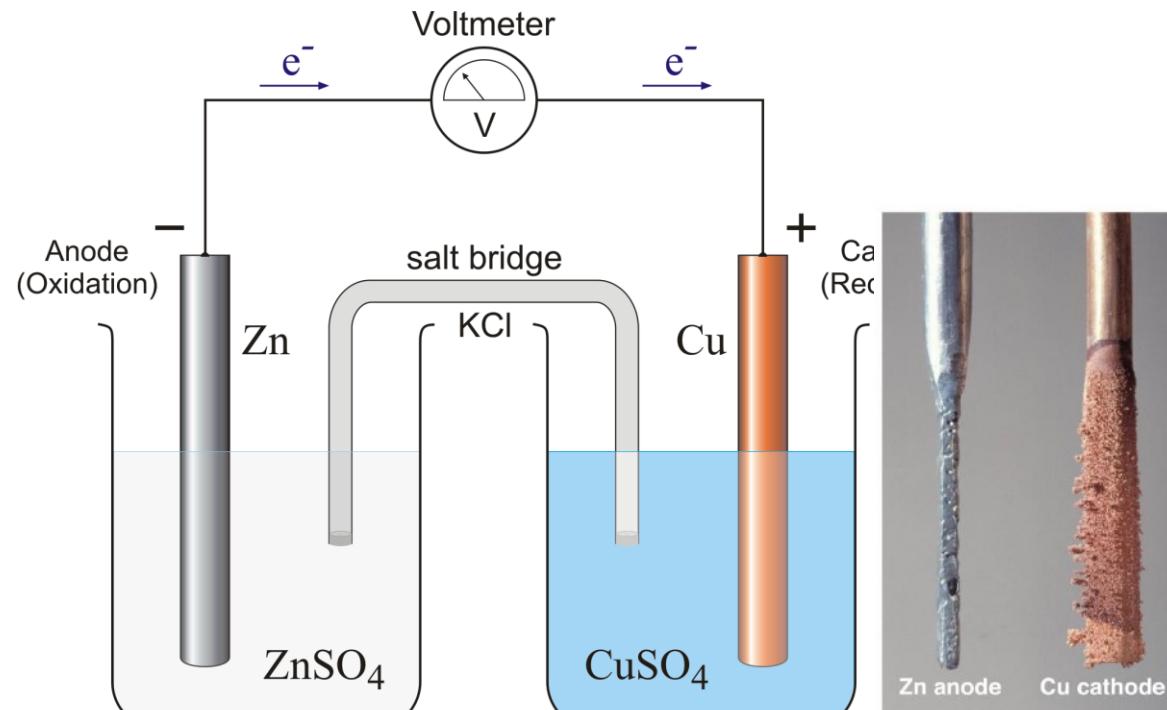
To Mr. Francis Bacon
with best wishes from
the Apollo 11 Crew

Neil Armstrong
Buzz Aldrin

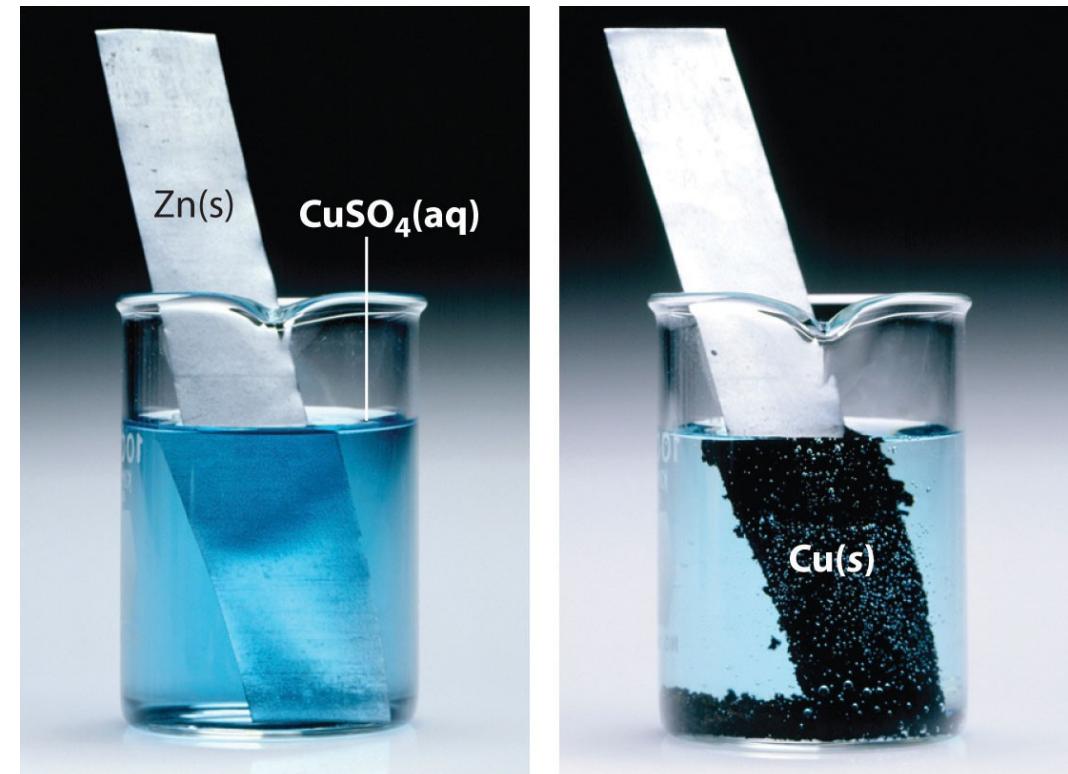
Гальванический элемент

Гальванический элемент

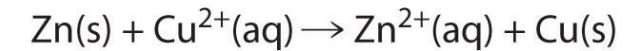
Электрохимическая реакция



Химическая реакция

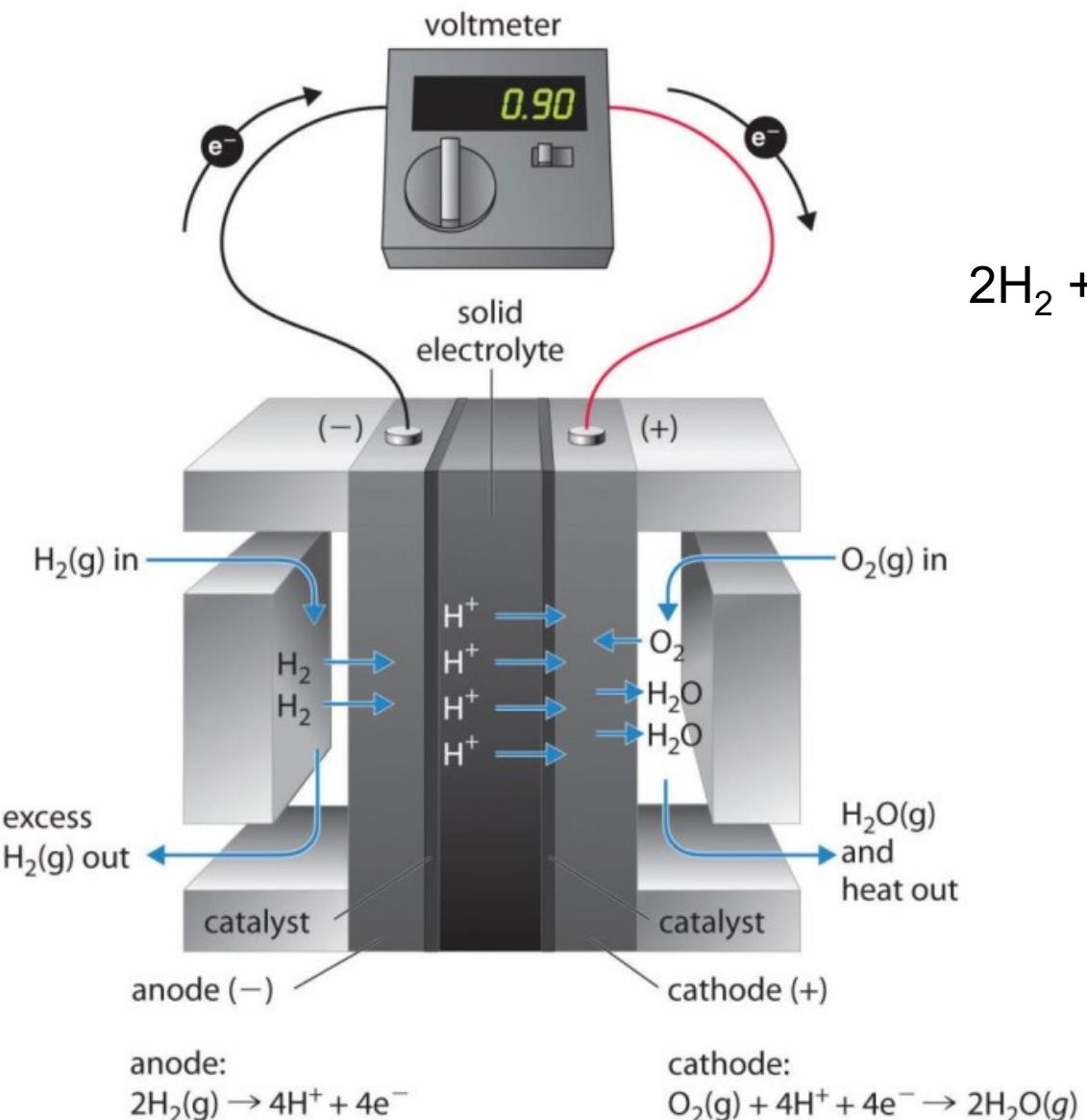


$$\Delta_r G$$

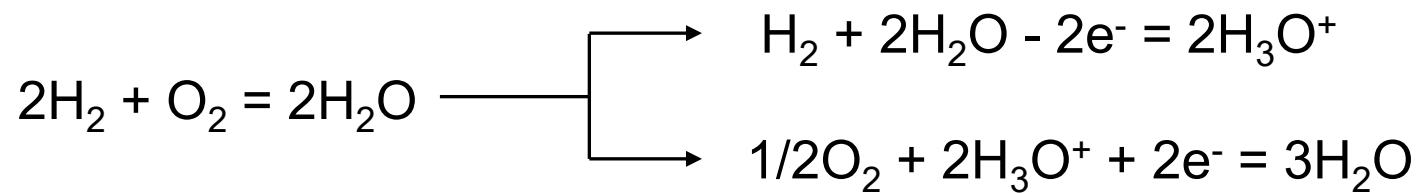


$$\Delta_r G$$

Преобразование энергии



Топливный элемент



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

Число
электронов Число
Фарадея

$$\text{ЭДС} = E(+) - E(-)$$

↑ ↑
Равновесные потенциалы
электродов

Электродные потенциалы

Electrochemical series

Reaction	E^0/V	Reaction	E^0/V
$\text{Ac}^{3+} + 3 e \rightleftharpoons \text{Ac}$	-2.20	$\text{Al}(\text{OH})_4^- + 3 e \rightleftharpoons \text{Al} + 4 \text{OH}^-$	-2.328
$\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}$	0.7996	$\text{H}_2\text{AlO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 3 e \rightleftharpoons \text{Al} + 4 \text{OH}^-$	-2.33
$\text{Ag}^{2+} + e \rightleftharpoons \text{Ag}^+$	1.980	$\text{AlF}_6^{3-} + 3 e \rightleftharpoons \text{Al} + 6 \text{F}^-$	-2.069
$\text{Ag}(\text{ac}) + e \rightleftharpoons \text{Ag} + (\text{ac})^-$	0.643	$\text{Am}^{4+} + e \rightleftharpoons \text{Am}^{3+}$	2.60
$\text{AgBr} + e \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Br}^-$	0.07133	$\text{Am}^{2+} + 2 e \rightleftharpoons \text{Am}$	-1.9
$\text{AgBrO}_3 + e \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{BrO}_3^-$	0.546	$\text{Am}^{3+} + 3 e \rightleftharpoons \text{Am}$	-2.048
$\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2 e \rightleftharpoons 2 \text{Ag} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	0.4647	$\text{Am}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Am}^{2+}$	-2.3
$\text{AgCl} + e \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$	0.22233	$\text{As} + 3 \text{H}^+ + 3 e \rightleftharpoons \text{AsH}_3$	-0.608
$\text{AgCN} + e \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{CN}^-$	-0.017	$\text{As}_2\text{O}_3 + 6 \text{H}^+ + 6 e \rightleftharpoons 2 \text{As} + 3 \text{H}_2\text{O}$	0.234
$\text{Ag}_2\text{CO}_3 + 2 e \rightleftharpoons 2 \text{Ag} + \text{CO}_3^{2-}$	0.47	$\text{HAsO}_2 + 3 \text{H}^+ + 3 e \rightleftharpoons \text{As} + 2 \text{H}_2\text{O}$	0.248
$\text{Ag}_2\text{CrO}_4 + 2 e \rightleftharpoons 2 \text{Ag} + \text{CrO}_4^{2-}$	0.4470	$\text{AsO}_2^- + 2 \text{H}_2\text{O} + 3 e \rightleftharpoons \text{As} + 4 \text{OH}^-$	-0.68
$\text{AgF} + e \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{F}^-$	0.779	$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2 \text{H}^+ + 2 e \rightleftharpoons \text{HAsO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	0.560
$\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 4 e \rightleftharpoons 4 \text{Ag} + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	0.1478	$\text{AsO}_4^{3-} + 2 \text{H}_2\text{O} + 2 e \rightleftharpoons \text{AsO}_2^- + 4 \text{OH}^-$	-0.71
$\text{AgI} + e \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{I}^-$	-0.15224	$\text{At}_2 + 2 e \rightleftharpoons 2 \text{At}^-$	0.3
$\text{AgIO}_3 + e \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{IO}_3^-$	0.354	$\text{Au}^+ + e \rightleftharpoons \text{Au}$	1.692
$\text{Ag}_2\text{MoO}_4 + 2 e \rightleftharpoons 2 \text{Ag} + \text{MoO}_4^{2-}$	0.4573	$\text{Au}^{3+} + 2 e \rightleftharpoons \text{Au}^+$	1.401
$\text{AgNO}_2 + e \rightleftharpoons \text{Ag} + 2 \text{NO}_2^-$	0.564	$\text{Au}^{3+} + 3 e \rightleftharpoons \text{Au}$	1.498
$\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2 e \rightleftharpoons 2 \text{Ag} + 2 \text{OH}^-$	0.342	$\text{Au}^{2+} + e \rightleftharpoons \text{Au}^+$	1.8
$\text{Ag}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2 e \rightleftharpoons 2 \text{AgO} + 2 \text{OH}^-$	0.739	$\text{AuOH}^{2+} + \text{H}^+ + 2 e \rightleftharpoons \text{Au}^+ + \text{H}_2\text{O}$	1.32
$\text{Ag}^{3+} + 2 e \rightleftharpoons \text{Ag}^+$	1.9	$\text{AuBr}_2^- + e \rightleftharpoons \text{Au} + 2 \text{Br}^-$	0.959
$\text{Ag}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Ag}^{2+}$	1.8	$\text{AuBr}_4^- + 3 e \rightleftharpoons \text{Au} + 4 \text{Br}^-$	0.854
$\text{Ag}_2\text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + e \rightleftharpoons 2 \text{Ag} + 2 \text{H}_2\text{O}$	1.802	$\text{AuCl}_4^- + 3 e \rightleftharpoons \text{Au} + 4 \text{Cl}^-$	1.002
$2 \text{AgO} + \text{H}_2\text{O} + 2 e \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{O} + 2 \text{OH}^-$	0.607	$\text{Au}(\text{OH})_3 + 3 \text{H}^+ + 3 e \rightleftharpoons \text{Au} + 3 \text{H}_2\text{O}$	1.45
$\text{AgOCN} + e \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{OCN}^-$	0.41	$\text{H}_2\text{BO}_3^- + 5 \text{H}_2\text{O} + 8 e \rightleftharpoons \text{BH}_4^- + 8 \text{OH}^-$	-1.24
$\text{Ag}_2\text{S} + 2 e \rightleftharpoons 2 \text{Ag} + \text{S}^{2-}$	-0.691	$\text{H}_2\text{BO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 3 e \rightleftharpoons \text{B} + 4 \text{OH}^-$	-1.79
$\text{Ag}_2\text{S} + 2 \text{H}^+ + 2 e \rightleftharpoons 2 \text{Ag} + \text{H}_2\text{S}$	-0.0366	$\text{H}_3\text{BO}_3 + 3 \text{H}^+ + 3 e \rightleftharpoons \text{B} + 3 \text{H}_2\text{O}$	-0.8698
$\text{AgSCN} + e \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{SCN}^-$	0.08951	$\text{B}(\text{OH})_3 + 7 \text{H}^+ + 8 e \rightleftharpoons \text{BH}_4^- + 3 \text{H}_2\text{O}$	-0.481
$\text{Ag}_2\text{SeO}_3 + 2 e \rightleftharpoons 2 \text{Ag} + \text{SeO}_4^{2-}$	0.3629	$\text{Ba}^{2+} + 2 e \rightleftharpoons \text{Ba}$	-2.912
$\text{Ag}_2\text{SO}_4 + 2 e \rightleftharpoons 2 \text{Ag} + \text{SO}_4^{2-}$	0.654	$\text{Ba}^{2+} + 2 e \rightleftharpoons \text{Ba(Hg)}$	-1.570
$\text{Ag}_2\text{WO}_4 + 2 e \rightleftharpoons 2 \text{Ag} + \text{WO}_4^{2-}$	0.4660	$\text{Ba}(\text{OH})_2 + 2 e \rightleftharpoons \text{Ba} + 2 \text{OH}^-$	-2.99
$\text{Al}^{3+} + 3 e \rightleftharpoons \text{Al}$	-1.662	$\text{Be}^{2+} + 2 e \rightleftharpoons \text{Be}$	-1.847
$\text{Al}(\text{OH})_3 + 3 e \rightleftharpoons \text{Al} + 3 \text{OH}^-$	-2.31	$\text{Be}_2\text{O}_3^{2-} + 3 \text{H}_2\text{O} + 4 e \rightleftharpoons 2 \text{Be} + 6 \text{OH}^-$	-2.63

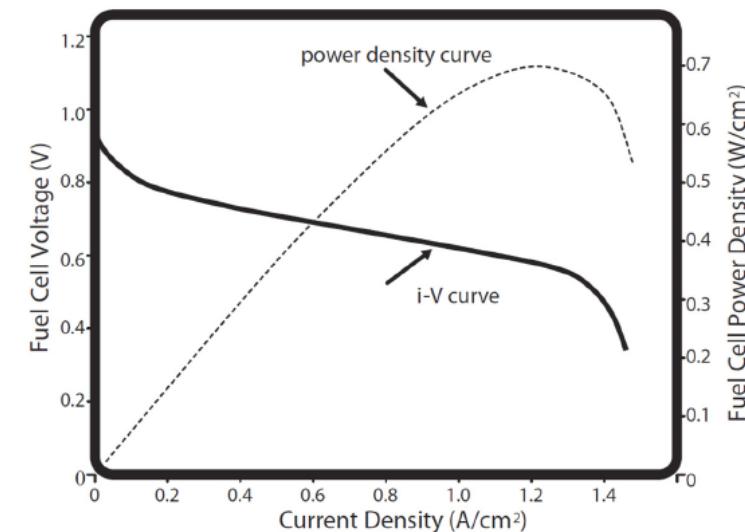
Равновесный потенциал

Активности окисленной и восстановленной форм

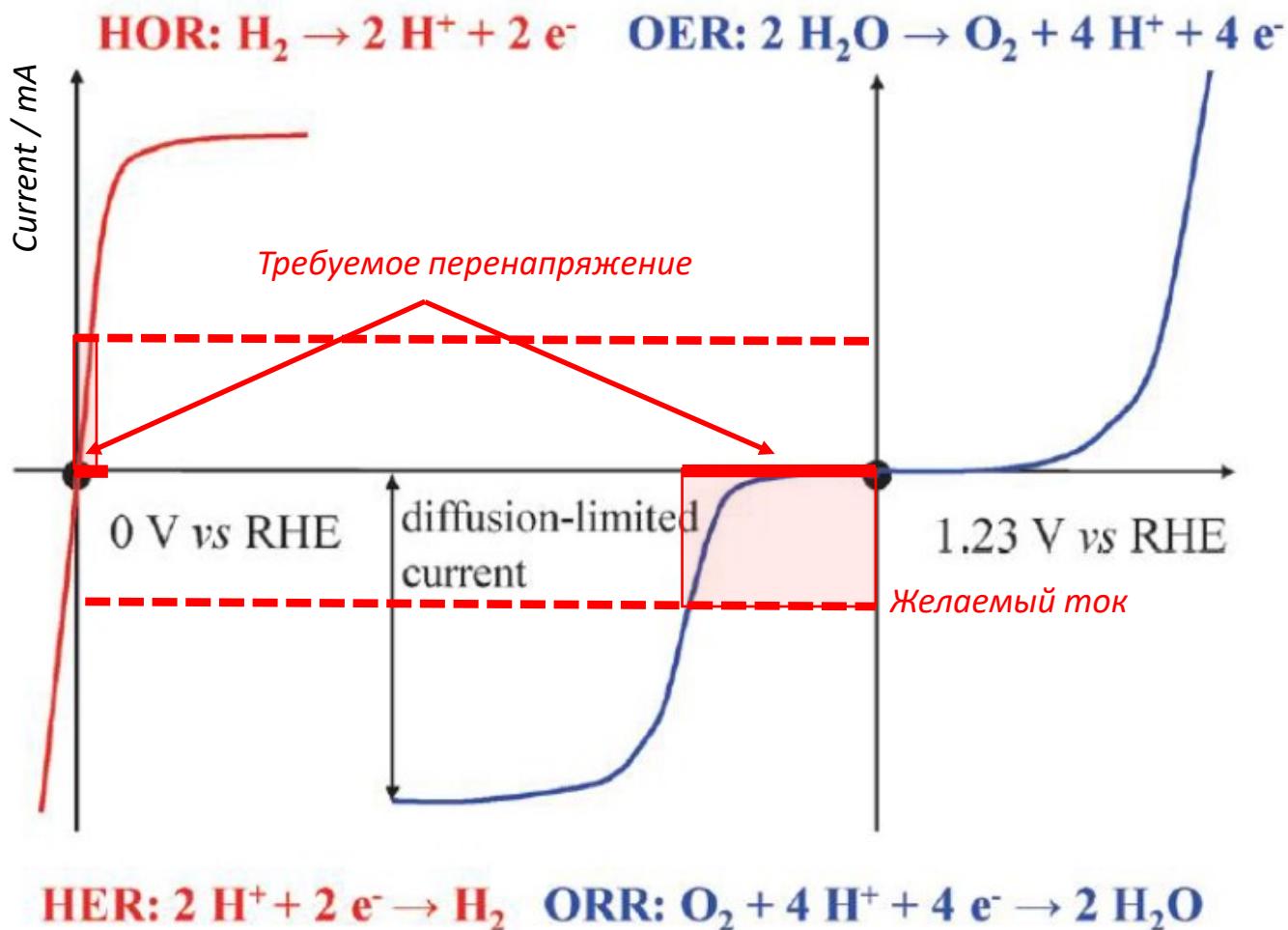
Коэффициенты активности

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

Стандартный потенциал



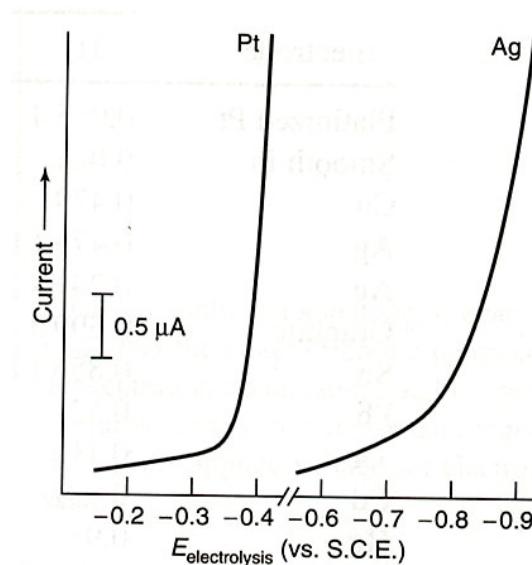
ЭДС и напряжение



$$\text{Напряжение} = \text{ЭДС} - \eta_{\text{HOR}} - \eta_{\text{ORR}} - \eta_{\text{other}}$$

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

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

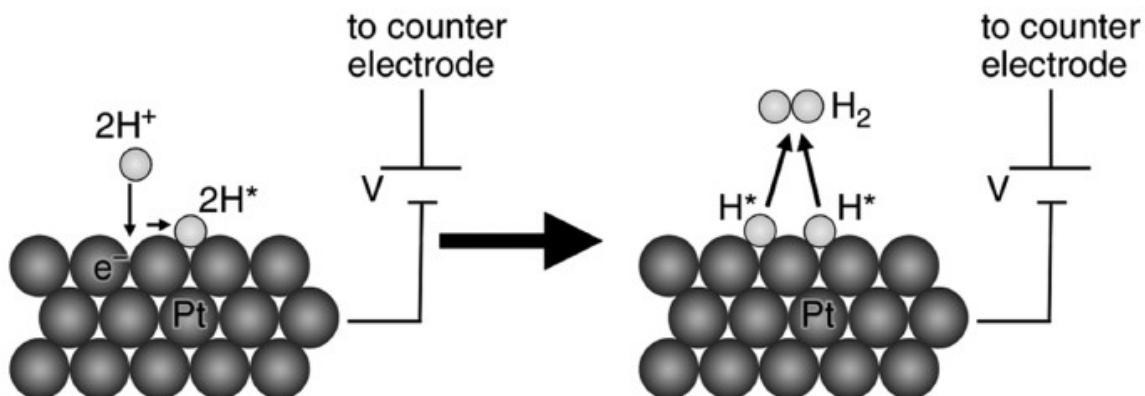


Electrocatalysis vs. Heterogeneous Catalysis

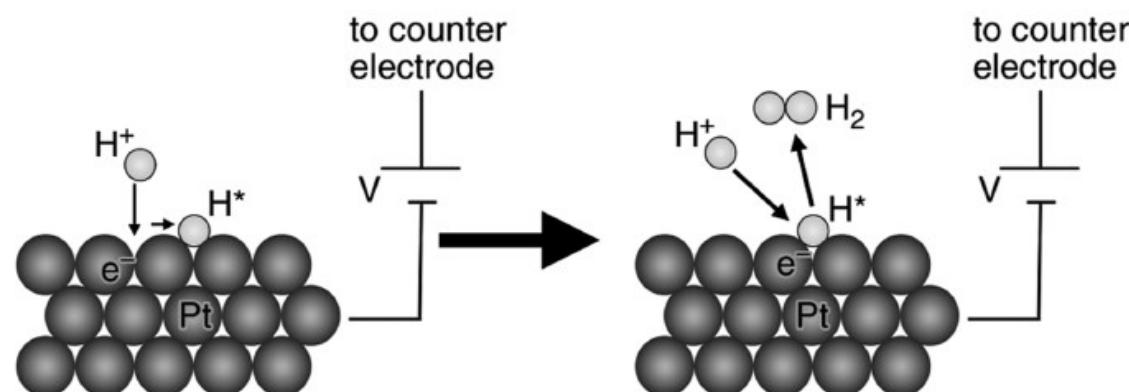
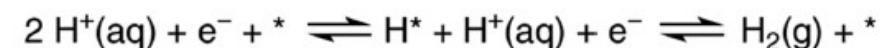
Similarities

- 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

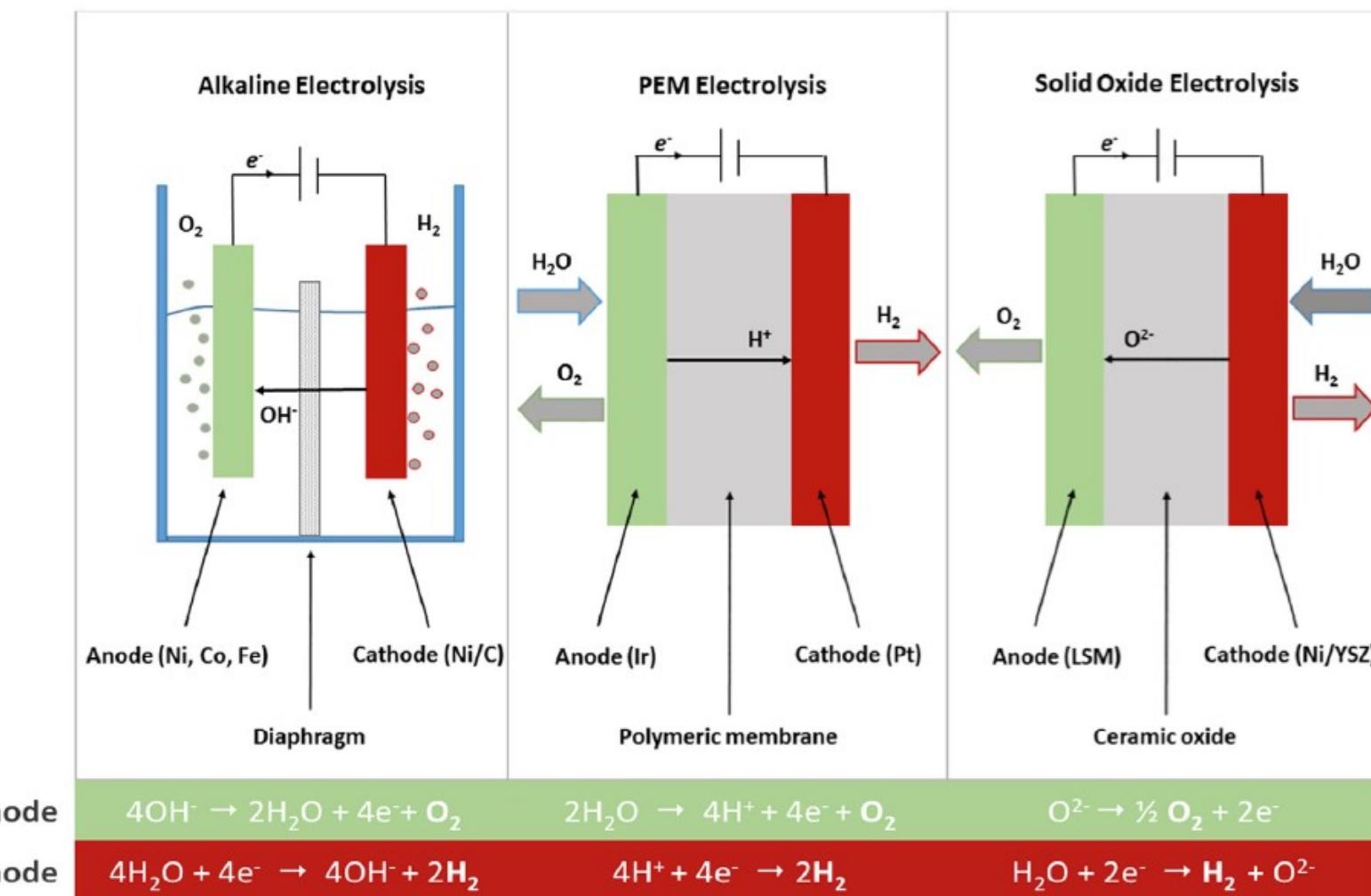


Mechanism: Volmer–Heyrovsky



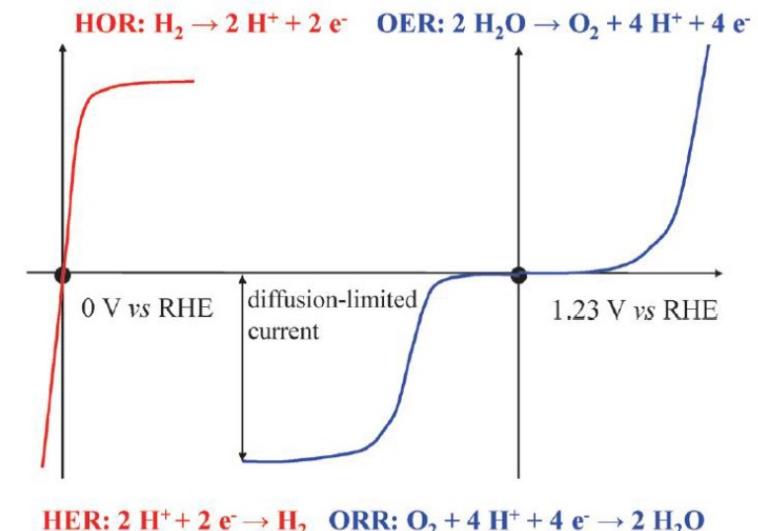
Key intermediate – hydrogen bound to the surface of electrocatalyst

Электролиз



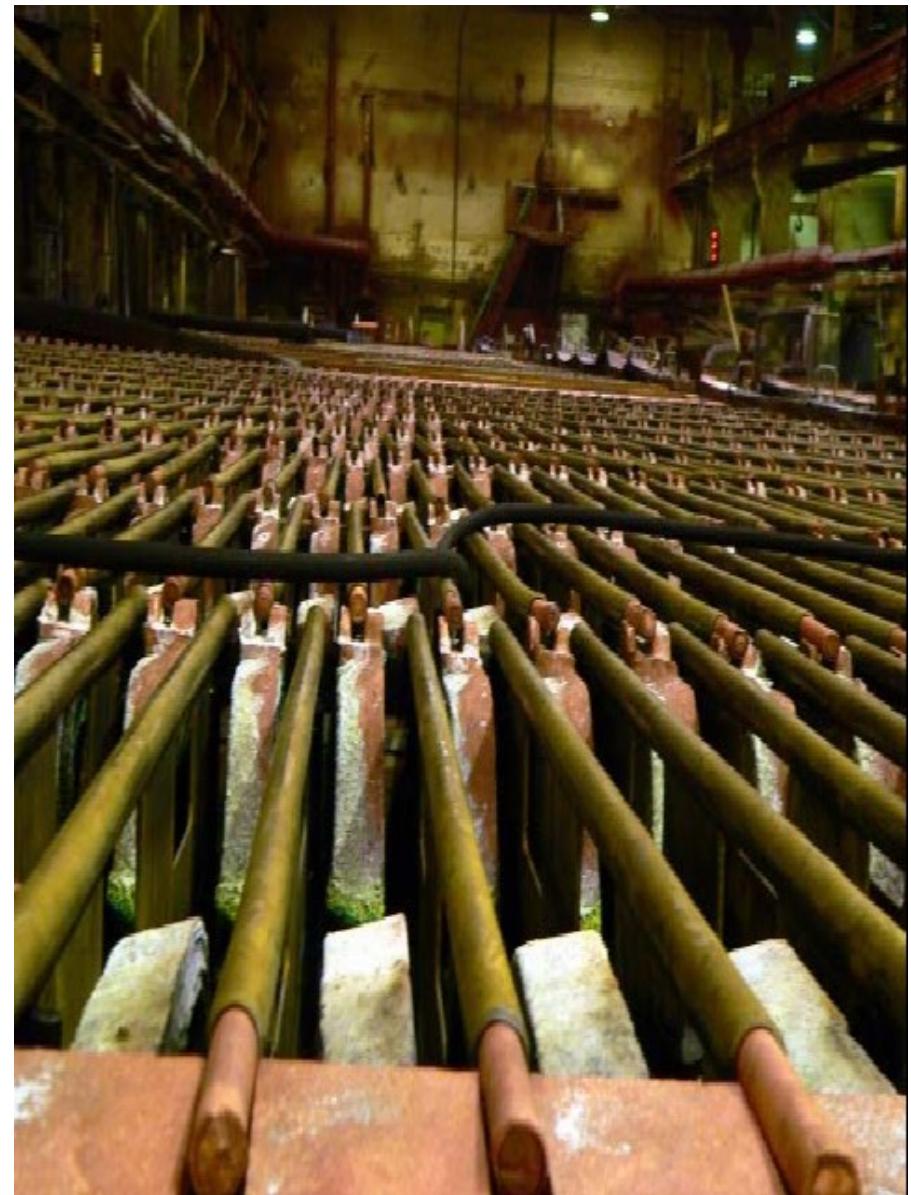
$$E_{ap} = 1.23 \text{ V} + \eta_{HER} + \eta_{OER} + \eta_{other}$$

Как минимизировать перенапряжение?



Гальваника

Индустриальное электроосаждение



Декоративные покрытия



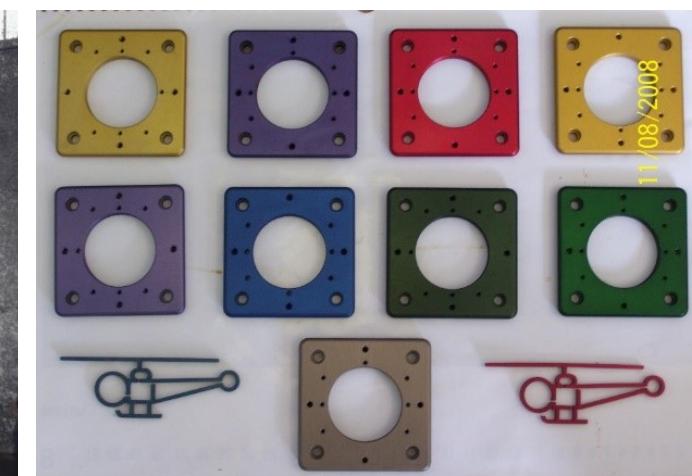
Металлизация пластика



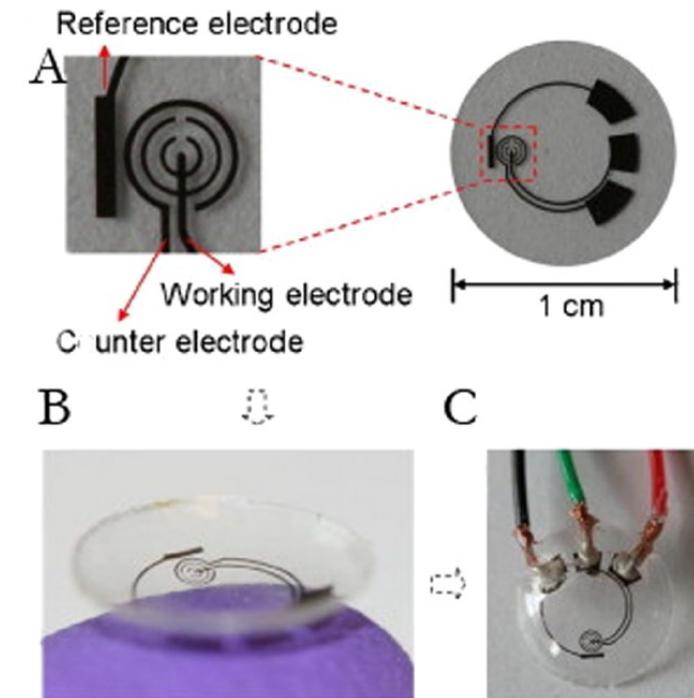
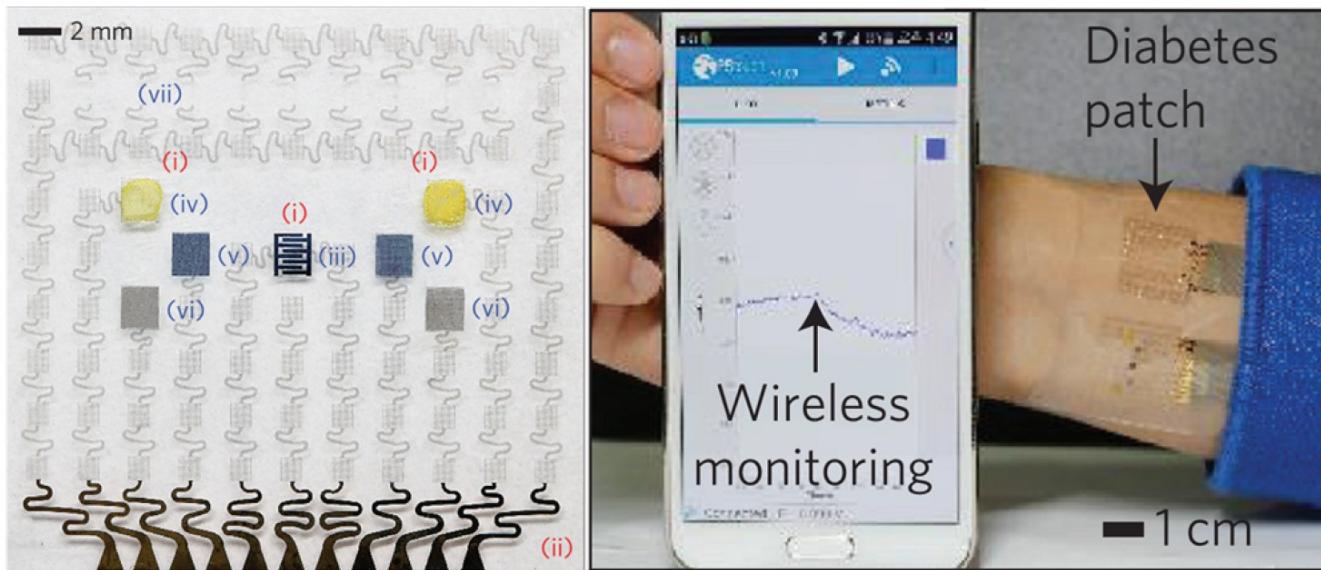
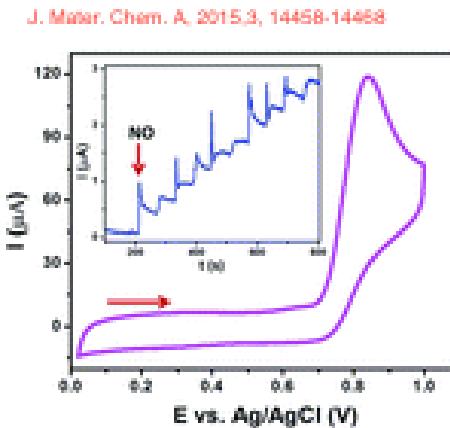
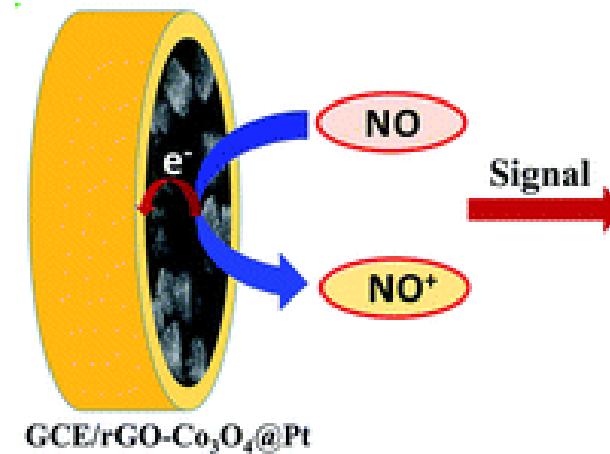
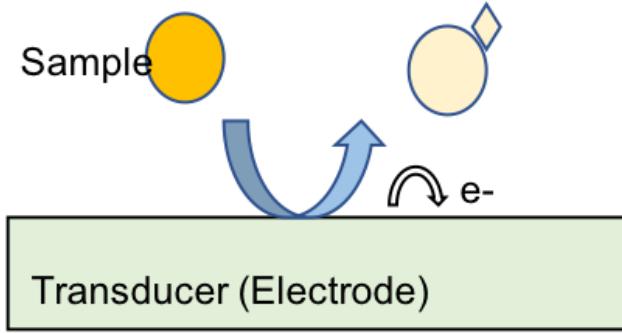
Защитные покрытия



Анодирование



Сенсоры

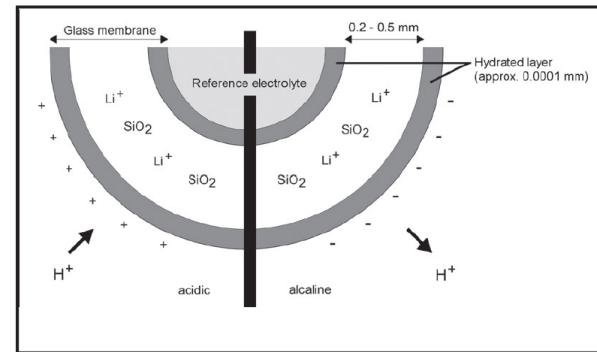
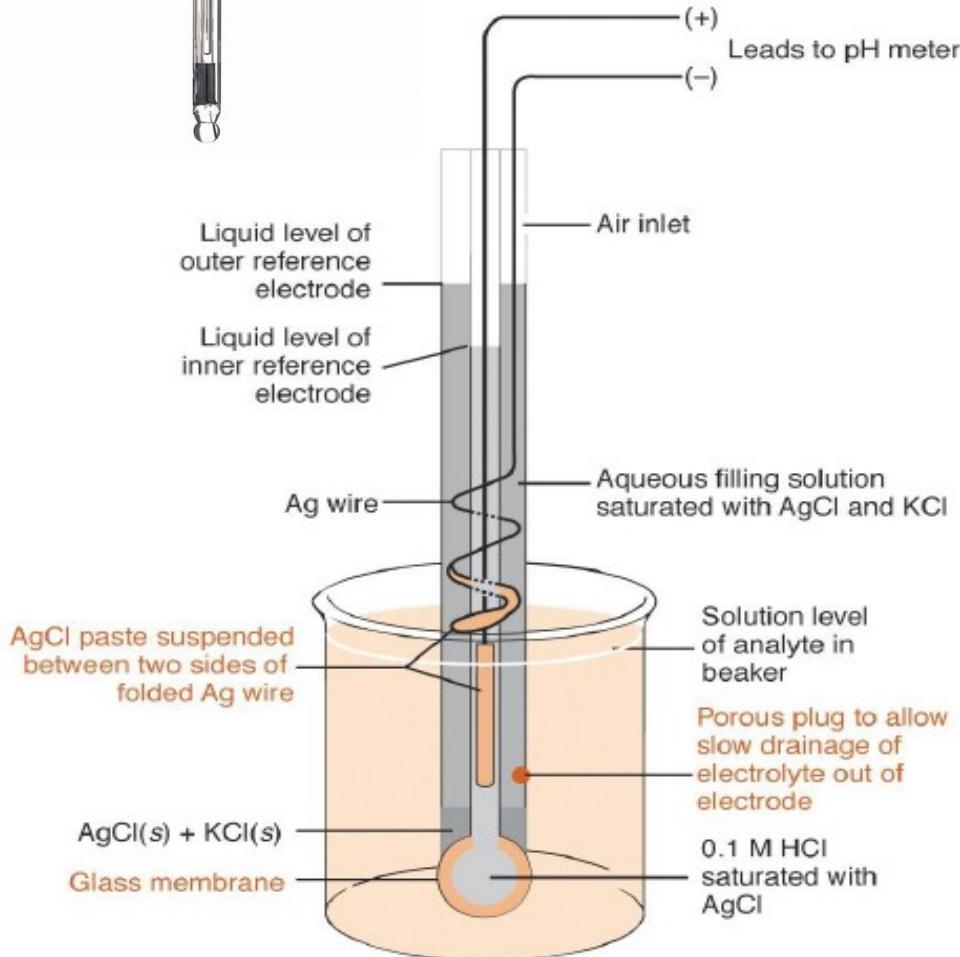


Ион-селективные электроды



Стеклянный электрод

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



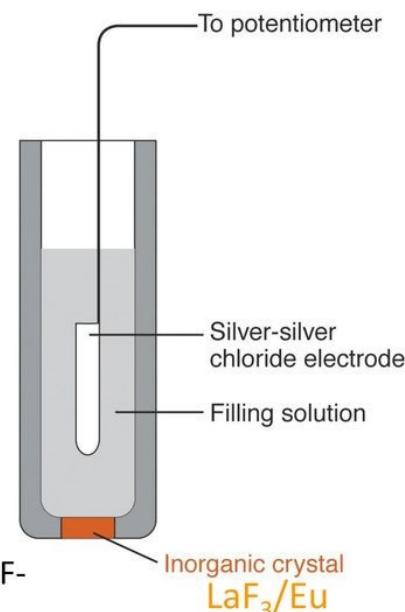
- Между стеклянной стенкой и водным раствором возникает разность потенциалов

Solid State Electrodes Fluoride Ion-Selective Electrode

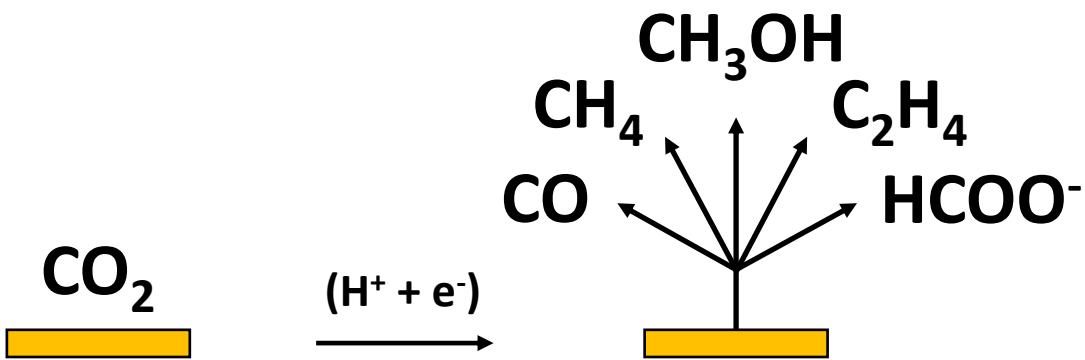
- The F⁻ ISE
 - The original solid state electrode
 - Works due to defects in a LaF₃ crystal.
 - Other Solid state electrodes work based on the presence of primary absorbed ion.



$$E_{cell} = K - 0.05916 \log a_{\text{F}^-}$$

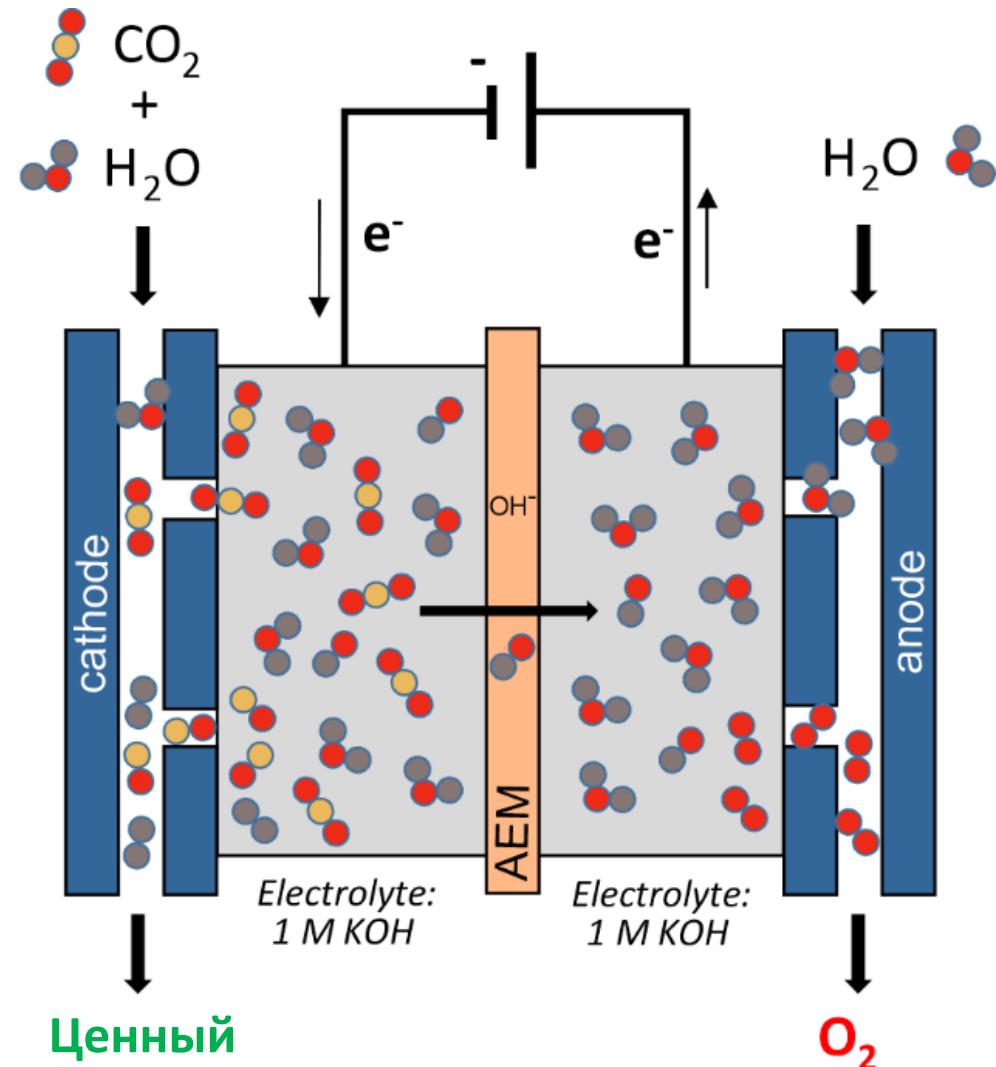


Электросинтез



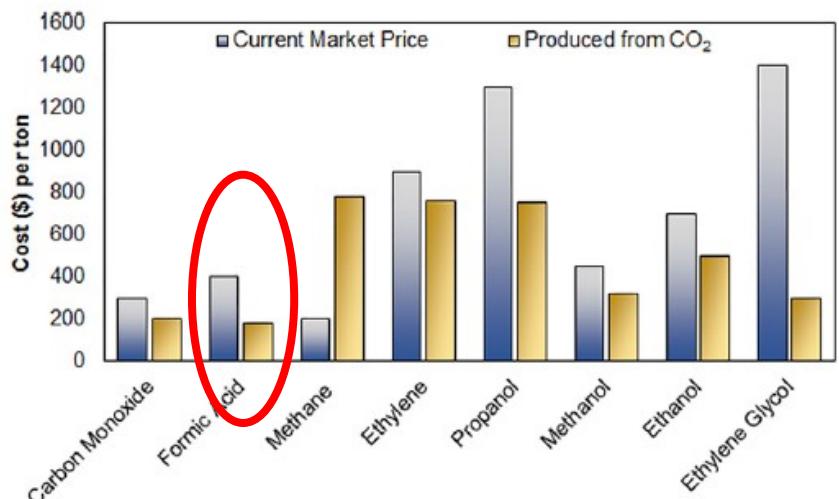
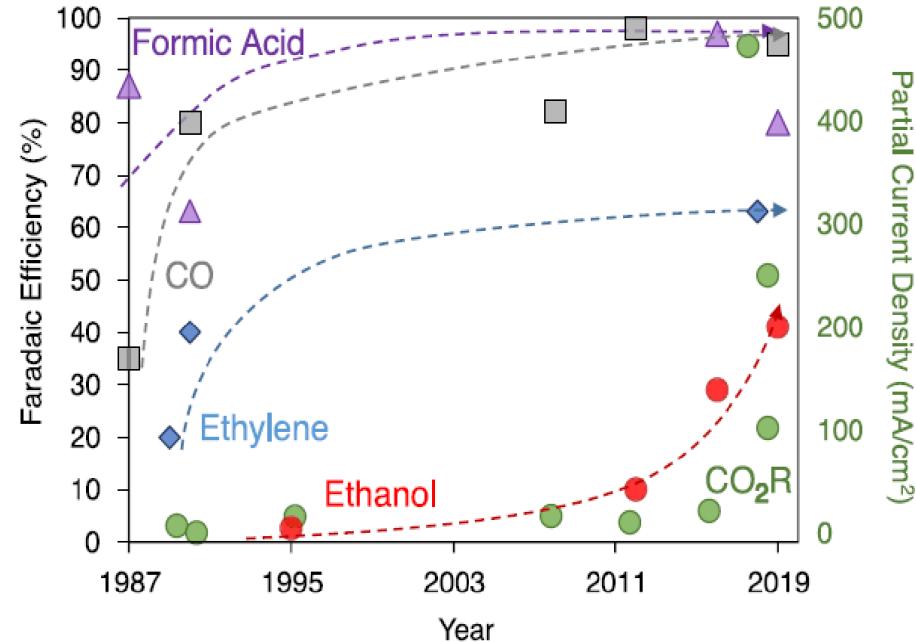
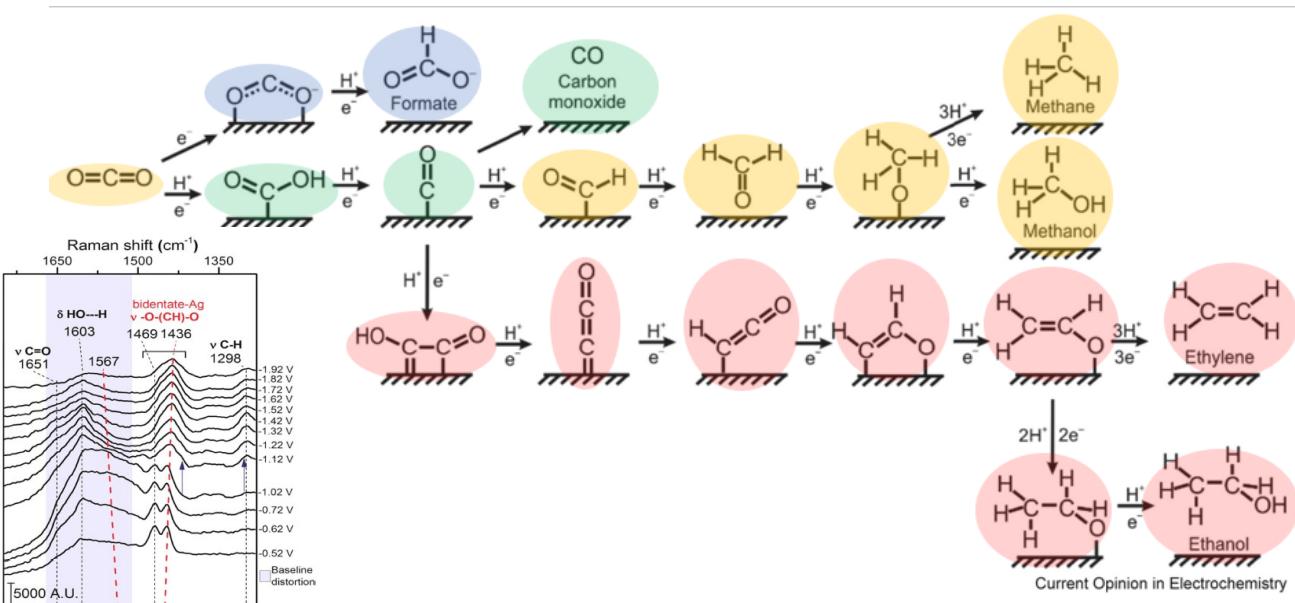
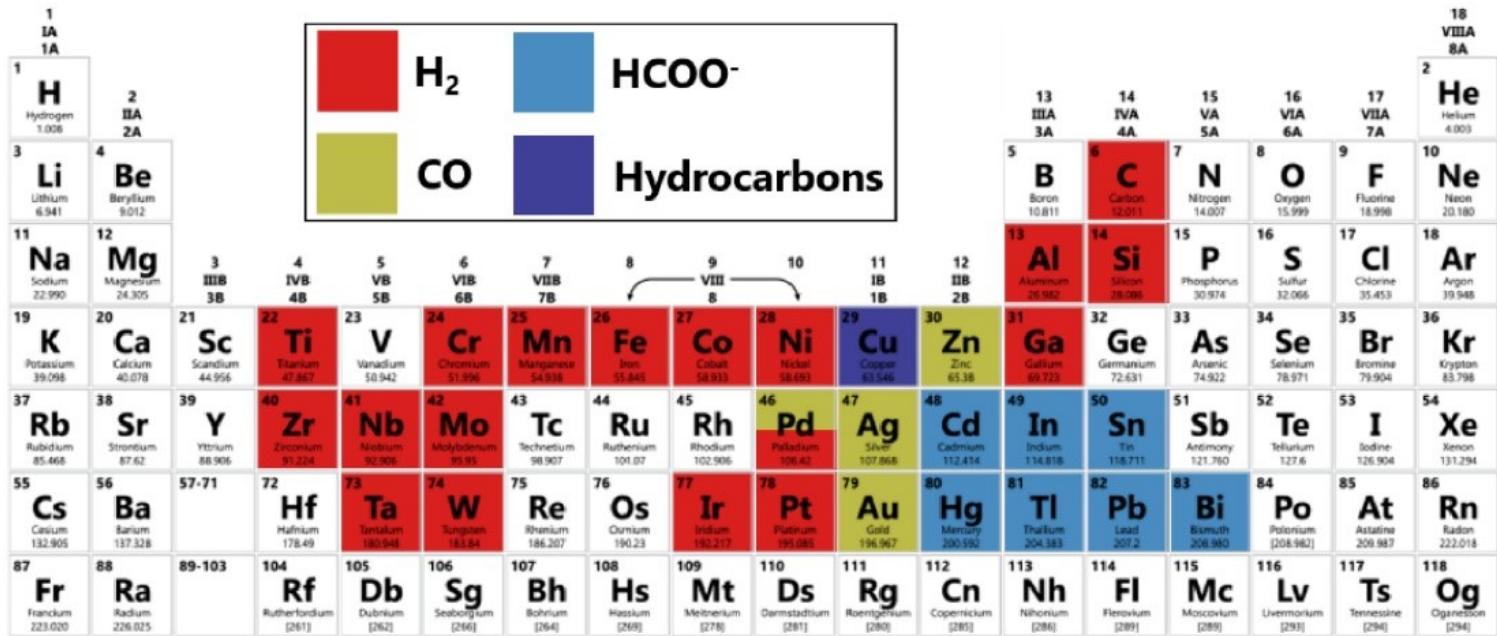
Advantages of the electrochemical CO_2 reduction

- Reaction at ambient temperature and pressure (except high temperature CO_2 RR)
- 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

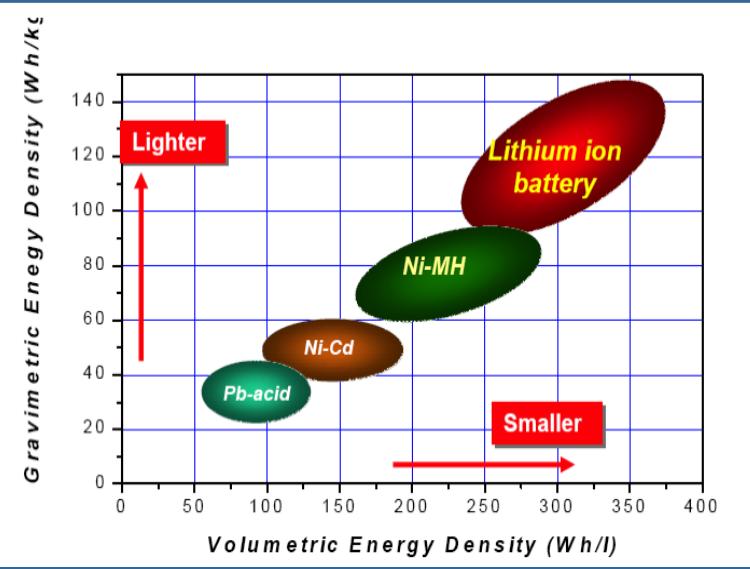


Ценный
продукт

Восстановление углекислого газа



Накопители энергии



Портативная электроника



Электромобили



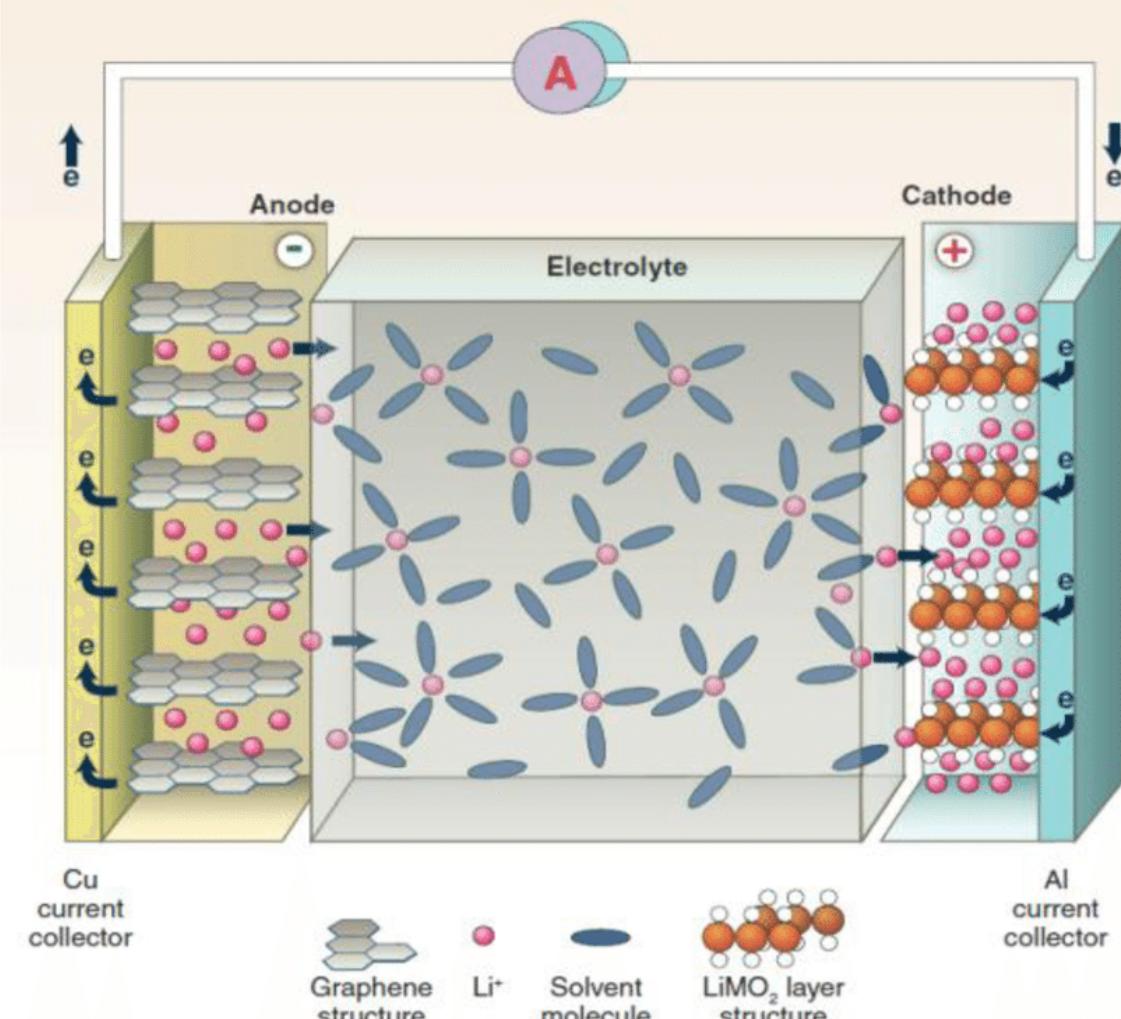
Литий-ионные аккумуляторы

«Зеленая» энергетика



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

Литий-ионные аккумуляторы



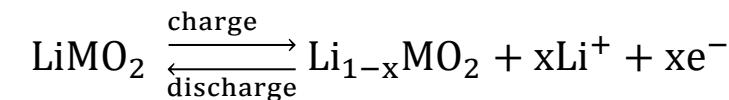
$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_+ - \mathcal{E}_-$$

ЭДС

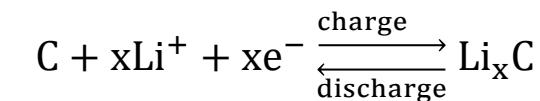
$$\Delta G_r = -nFE$$

энергия Гиббса реакции

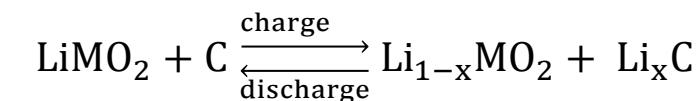
Положительный электрод:



Отрицательный электрод:

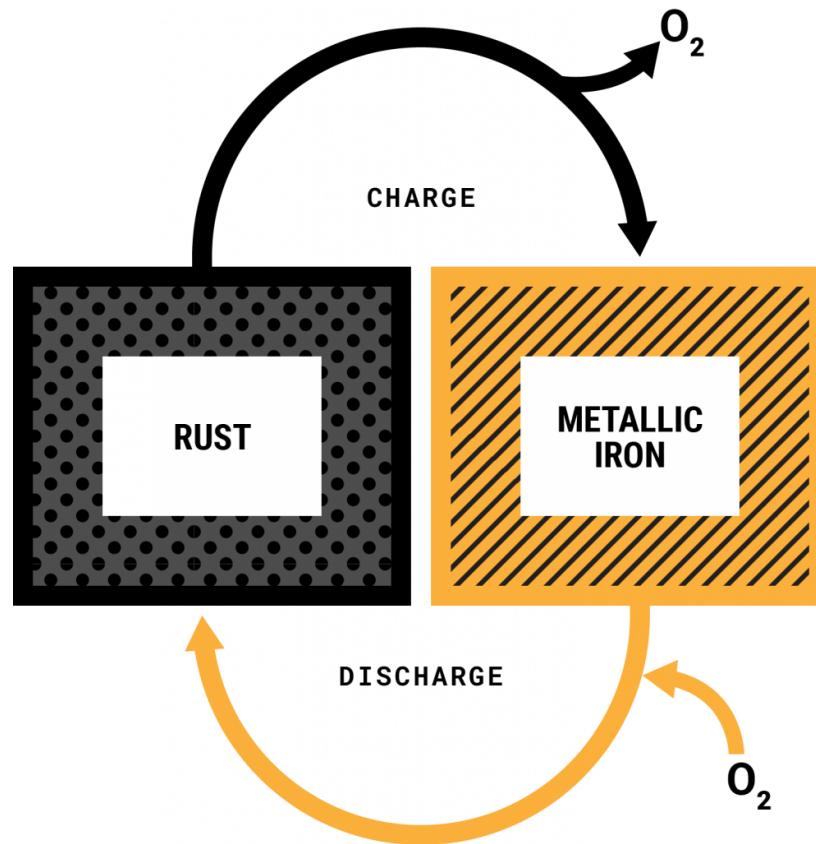


Суммарно:



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

Железо-воздушные аккумуляторы



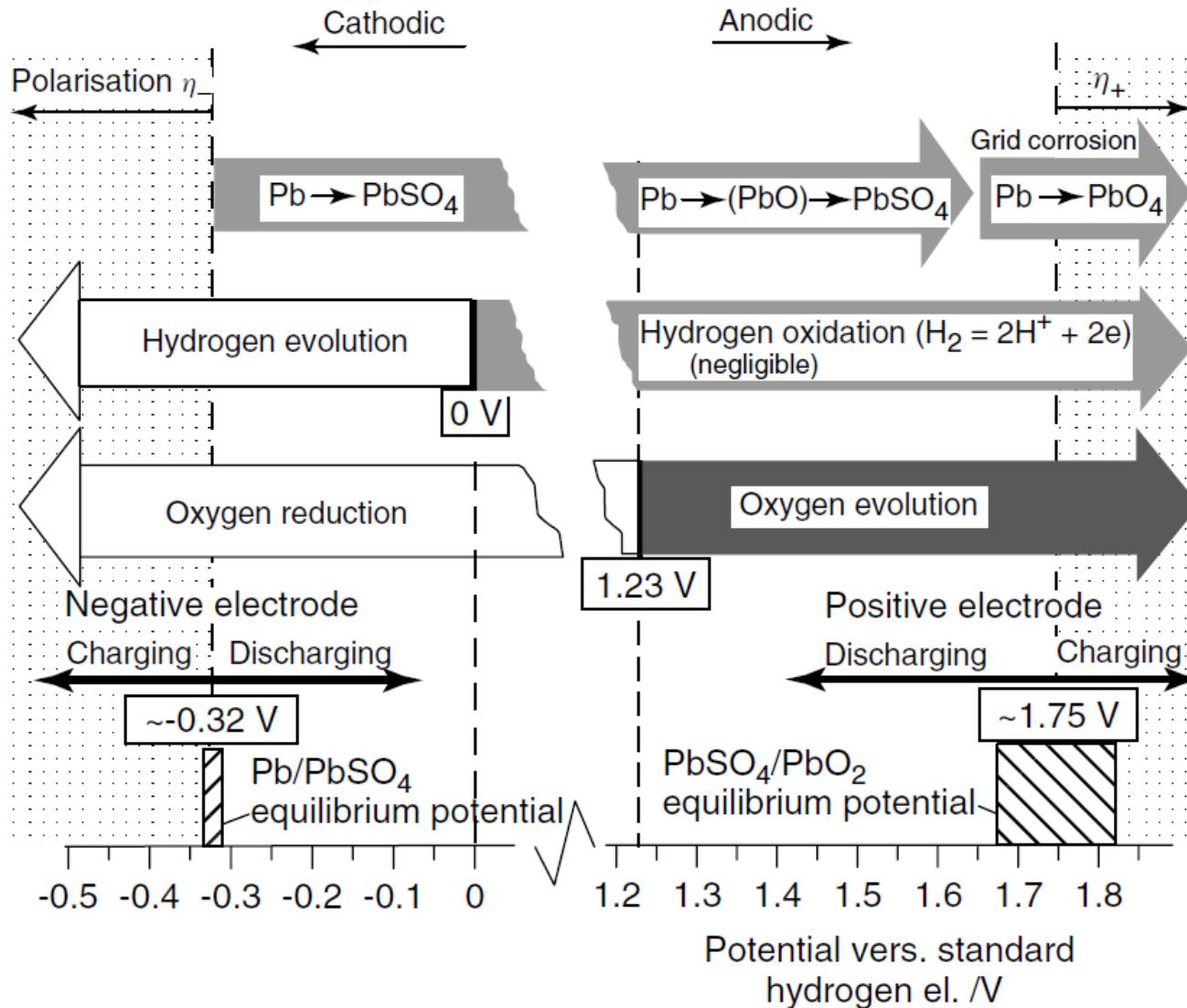
THE BATTERY CYCLE

- 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



- 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

- 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

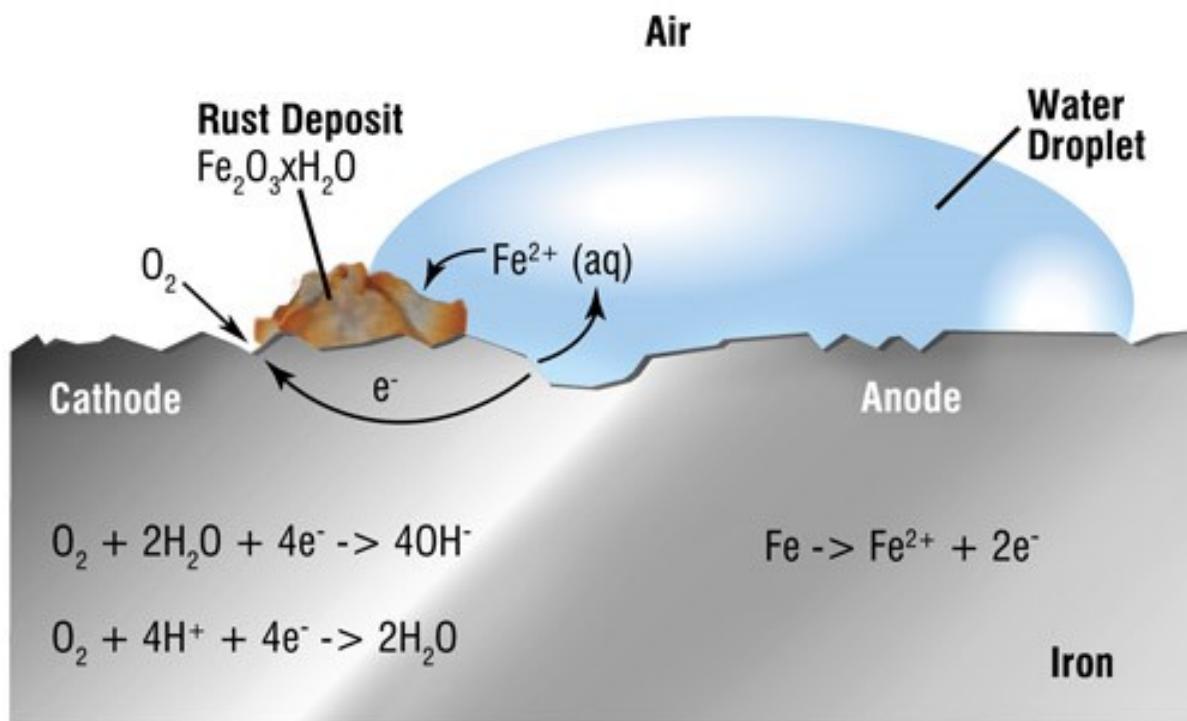
- Lead corrosion**

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

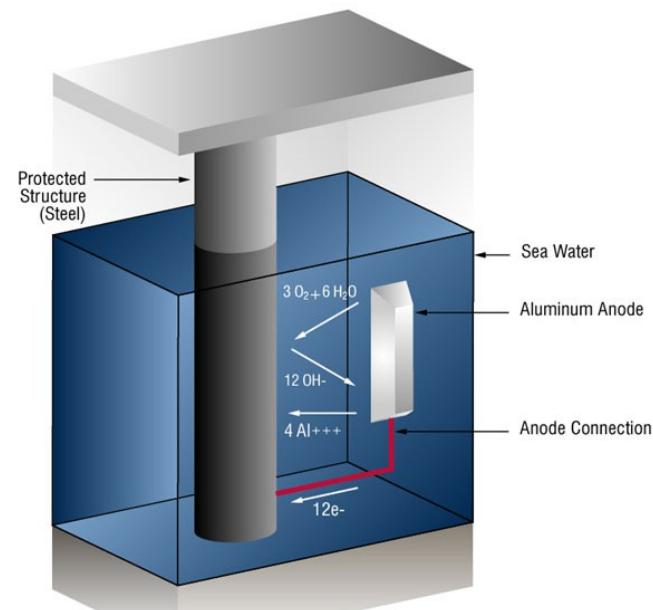
- Gassing**

- Overheating**

Коррозия и защита от нее



Катодная защита



Zn жертвенный анод



Эффективность преобразования энергии

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

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

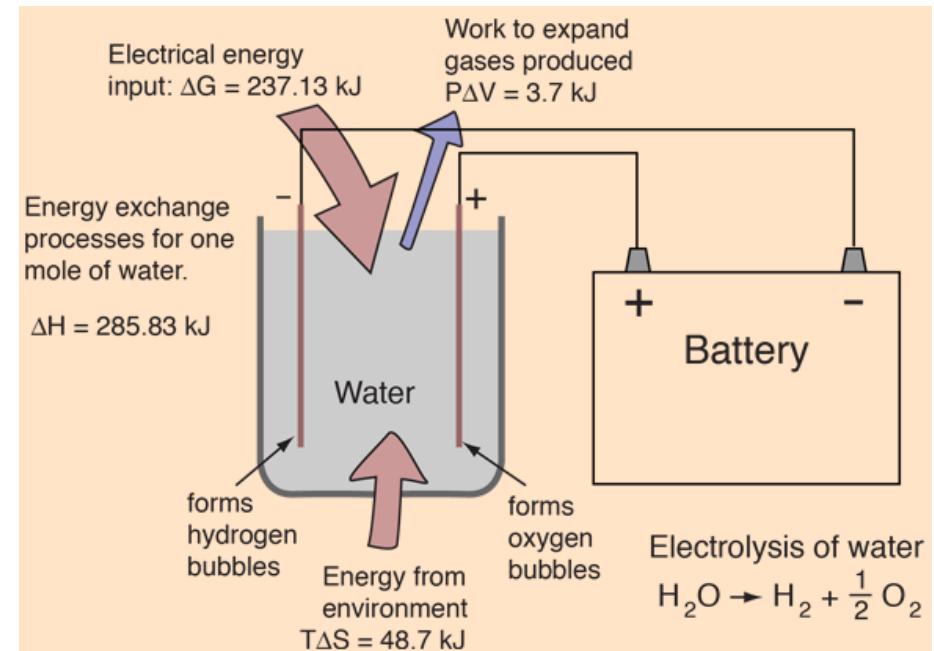
термонейтральное
напряжение
ЭДС

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

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

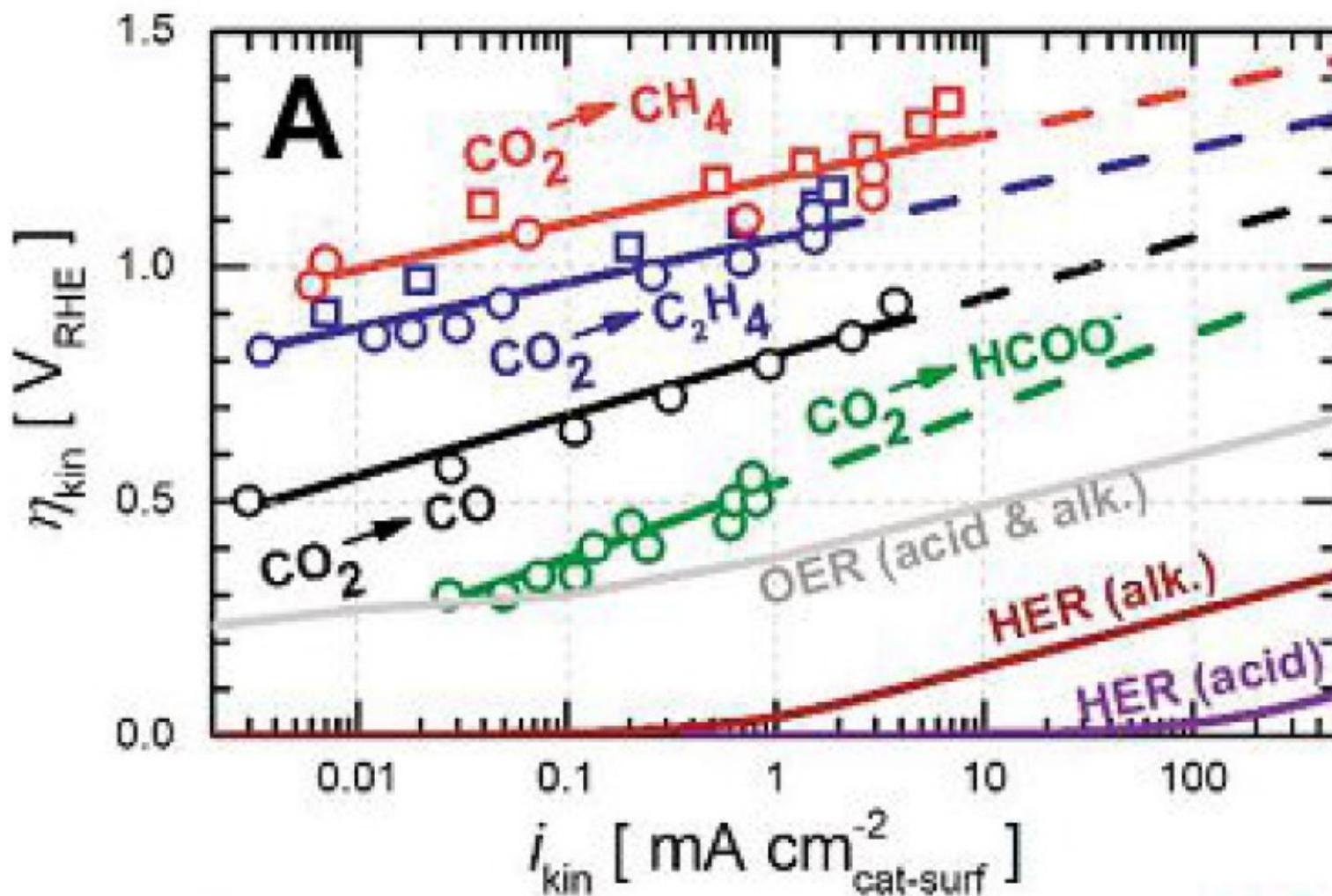
- Реальный КПД электролиза:

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



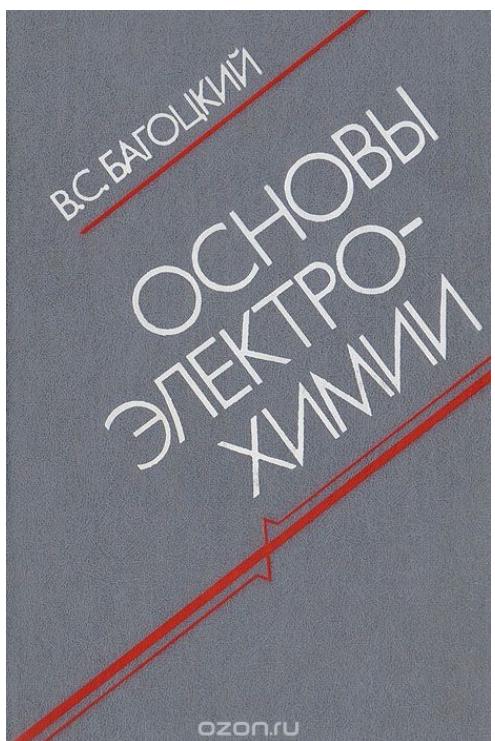
Overall (co-)electrolyzer reaction	$-\Delta H^0$ [kJ mol ⁻¹]	$-\Delta G^0$ [kJ mol ⁻¹]
$\text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$	286.0	237.3
$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightleftharpoons \text{HCOOH} + \frac{1}{2}\text{O}_2$	270.3	285.5
$\text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$	283.1	257.2
$\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightleftharpoons \text{CH}_4 + 2\text{O}_2$	890.8	818.4
$2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4 + 3\text{O}_2$	1411.2	1331.2

Эффективность преобразования энергии



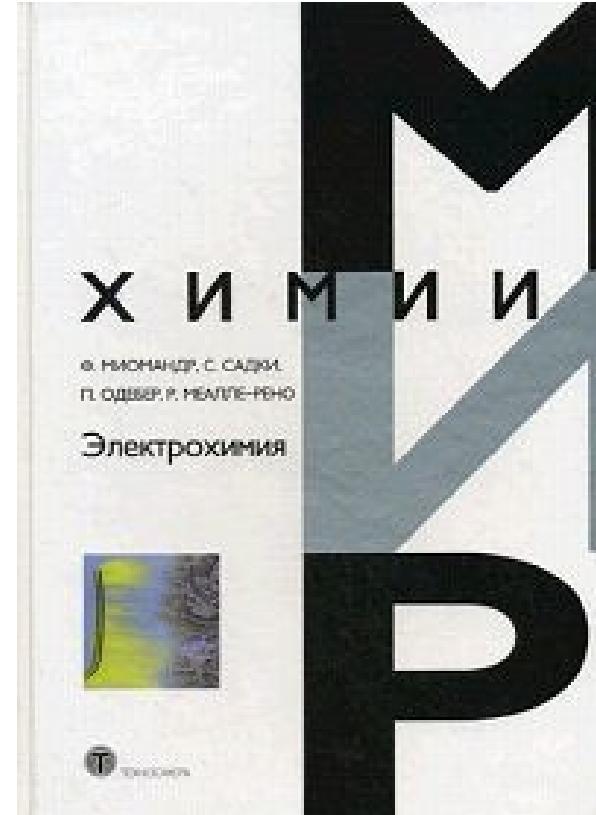
Рекомендованная литература

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.

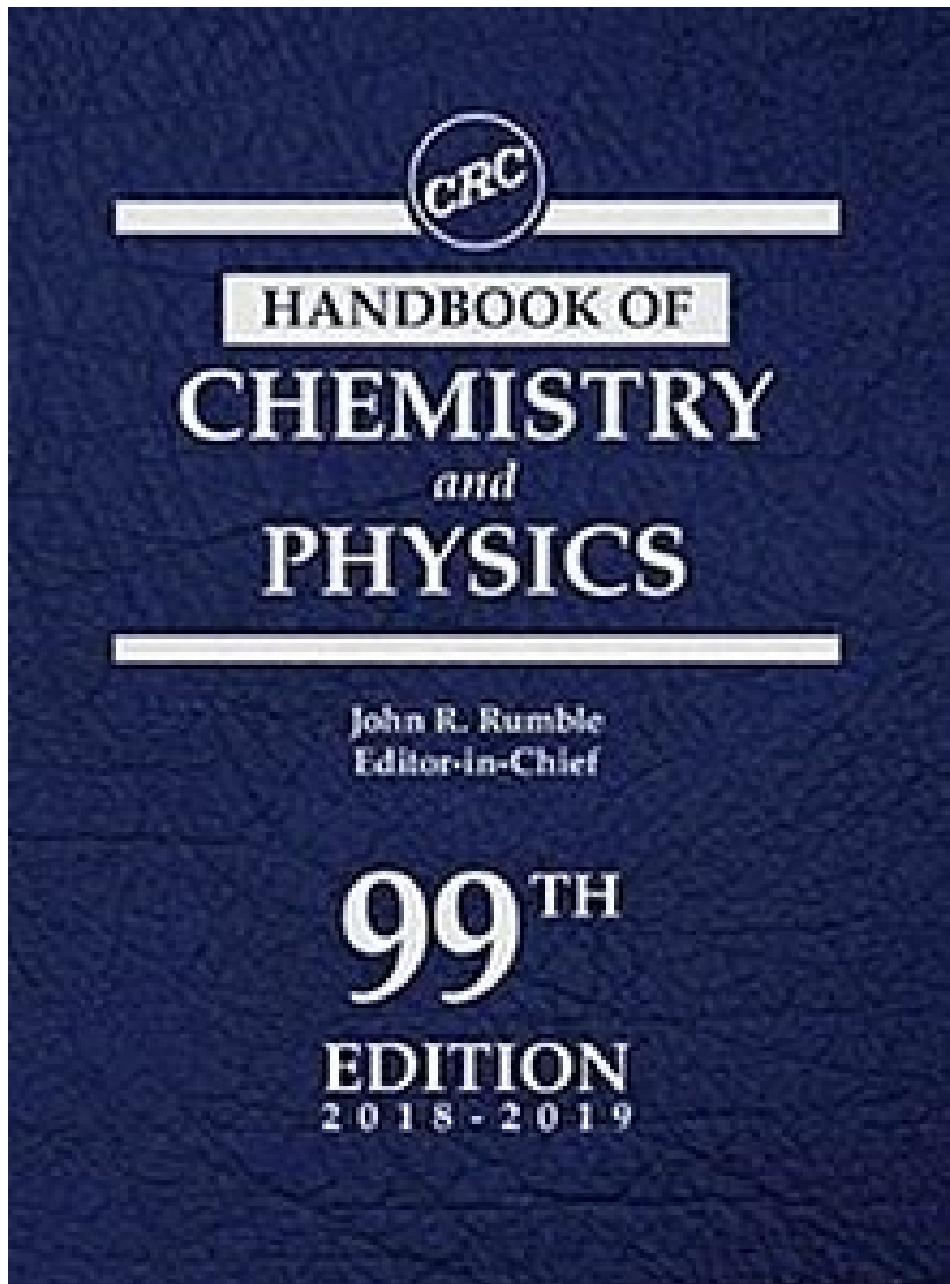
3. Миомандр Ф., Садки С.,
Одебер П., Меалле-Рено Р.
«Электрохимия», изд.
«Техносфера», 2008 г.



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

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

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		