

Обзор тематик в области исследования кинетики переноса заряда в полярных растворителях

В.А. Никитина

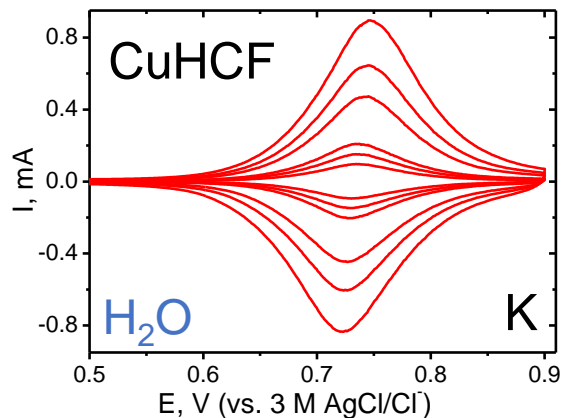
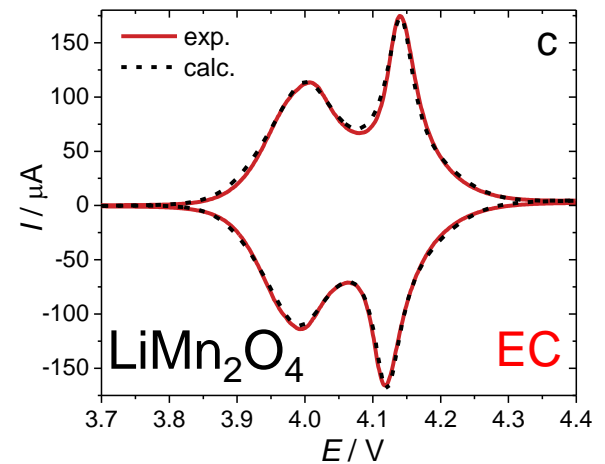
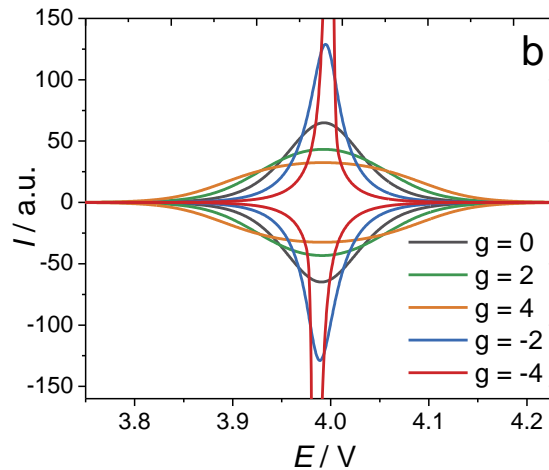
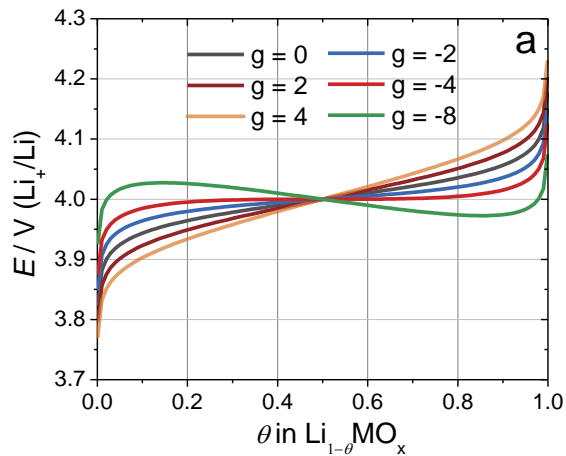
22.01.2019

Интеркаляция:

определение природы медленной стадии процесса

1. «Термодинамический» режим

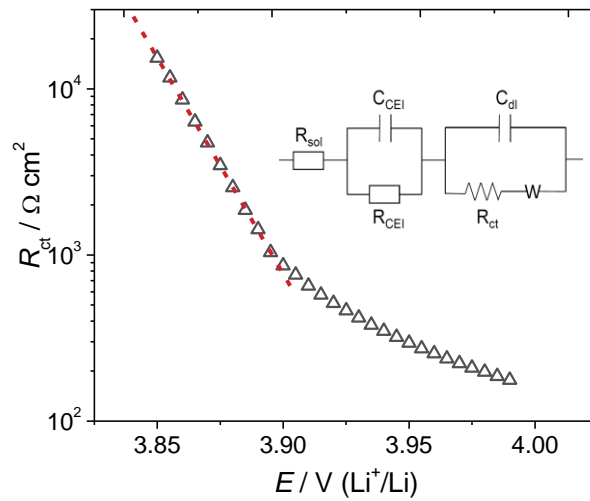
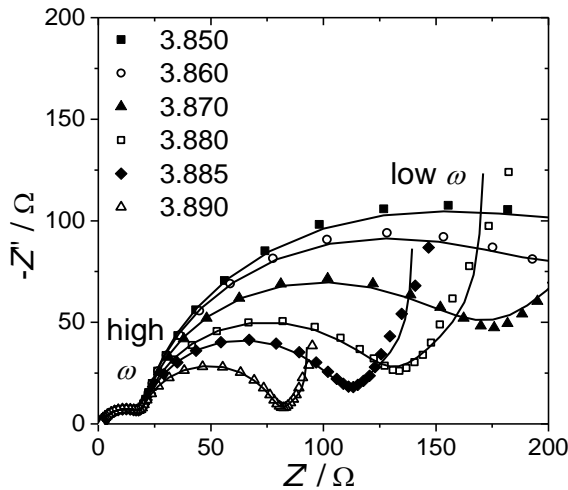
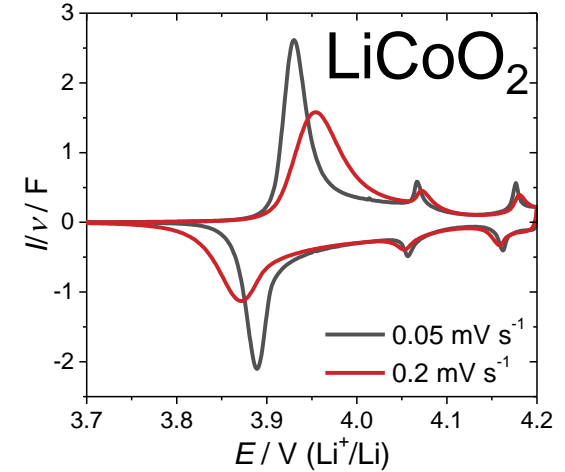
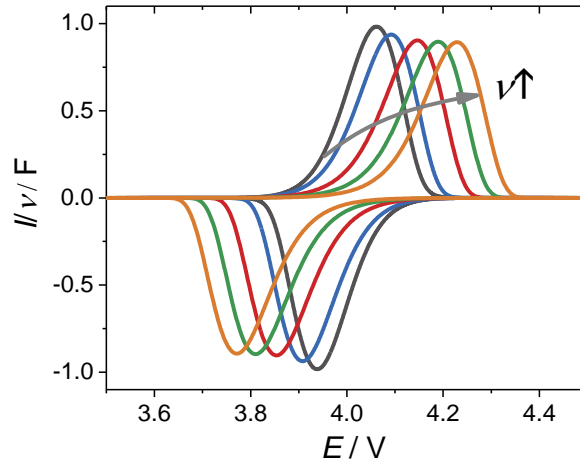
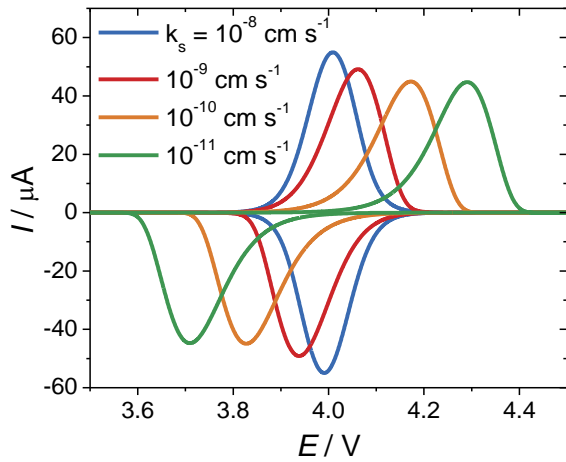
$$E(\theta) = E_{eq} + \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{1-\theta}{\theta}\right) + \frac{RT}{F} g(0.5 - \theta)$$



- Крайне быстрый межфазный перенос заряда
- Невозможно надежно определить скорость переноса заряда из данных импеданса, вольтамперометрии или хроноамперометрии

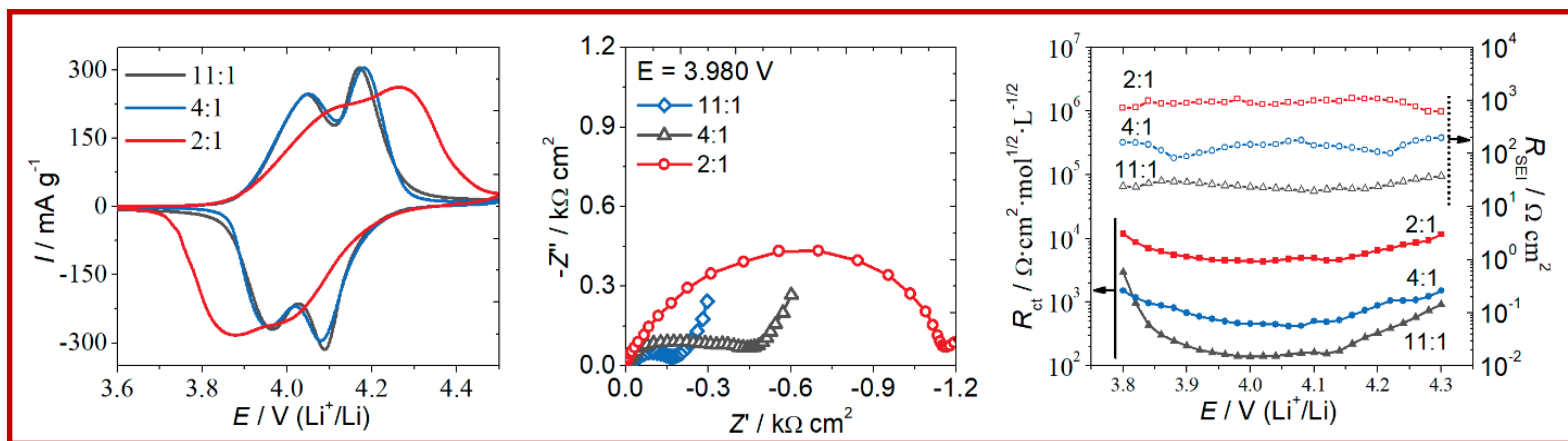
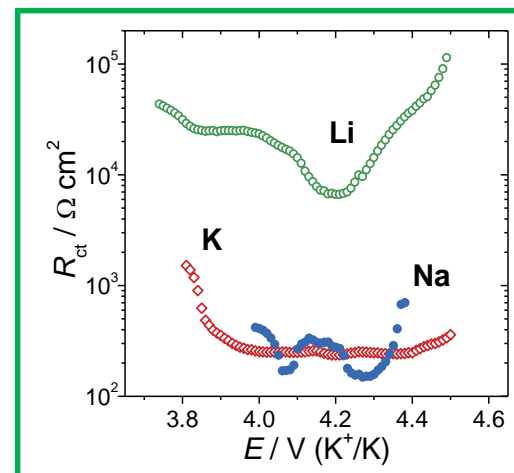
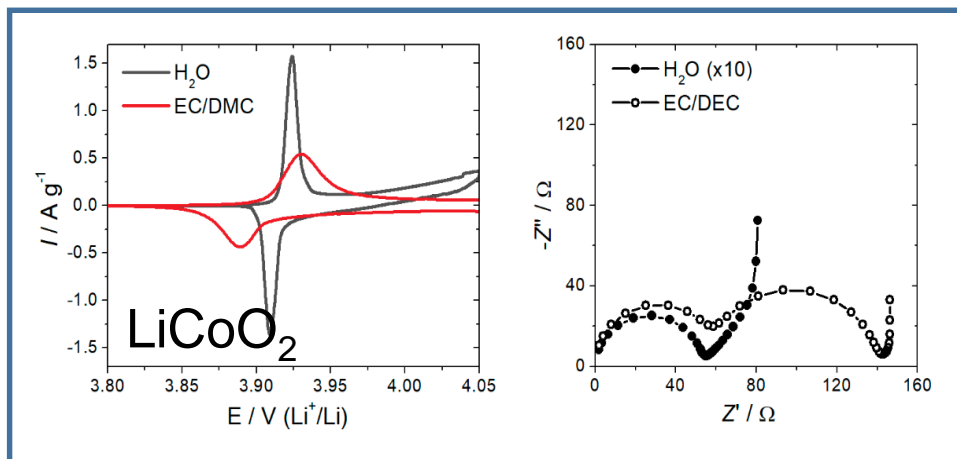
2. Диффузия + кинетика

$$I(E) = SF \cdot 10^6 \cdot \frac{\rho \cdot n_M}{M_r} \cdot k_s \cdot \left\{ \theta \cdot \exp \left[\frac{(1 - \alpha)F(E - E_0(\theta))}{RT} \right] - (1 - \theta) \cdot \exp \left[-\frac{\alpha F(E - E_0(\theta))}{RT} \right] \right\}$$



- зависимость тока
обмена от потенциала:
диагностический
критерий

3. Влияние растворителя и строения границы раздела фаз электрод/раствор



Перенос иона через границу раздела фаз электрод/поверхностный слой

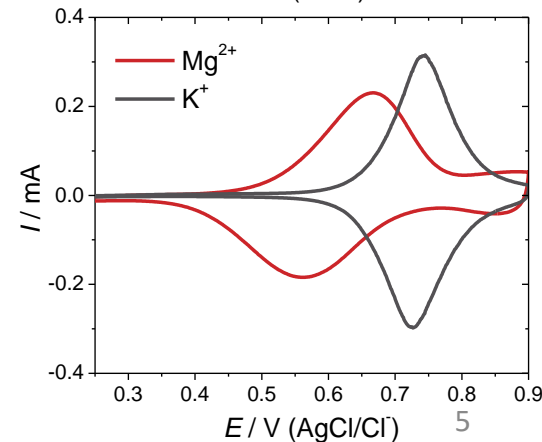
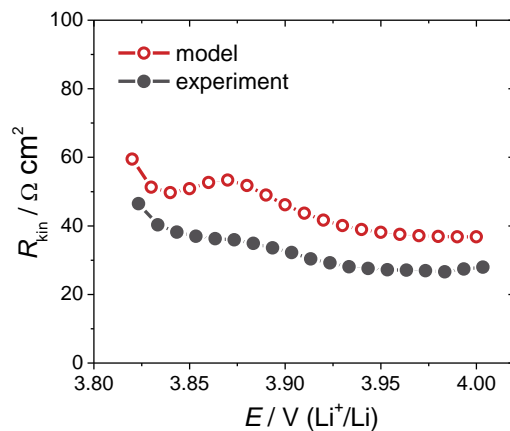
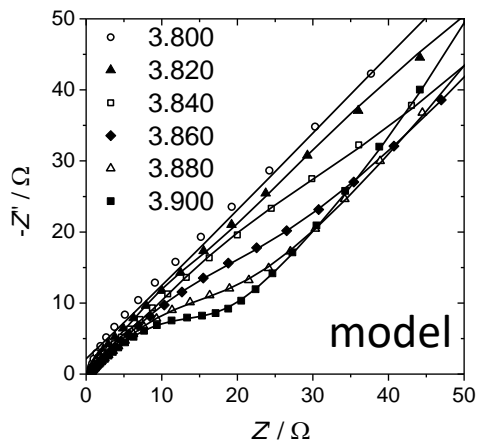
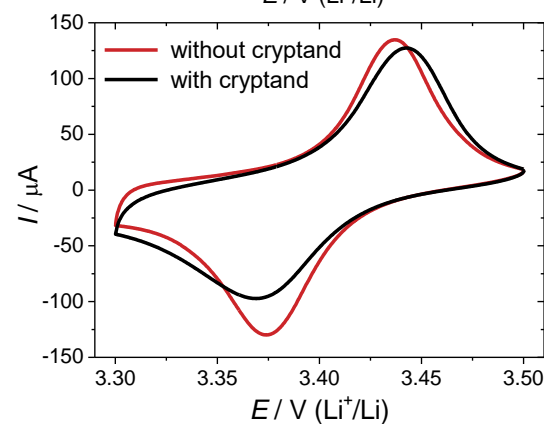
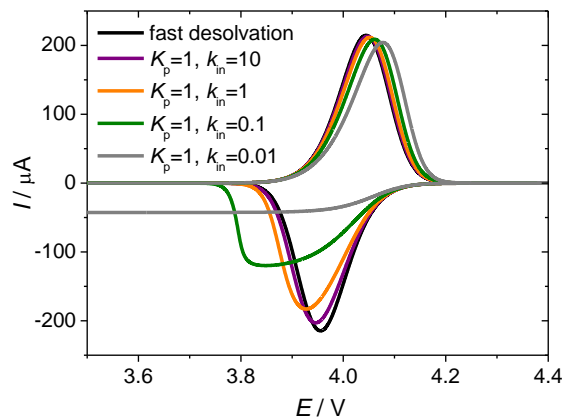
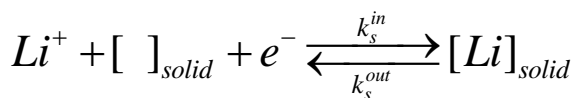
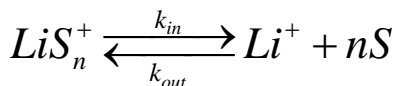
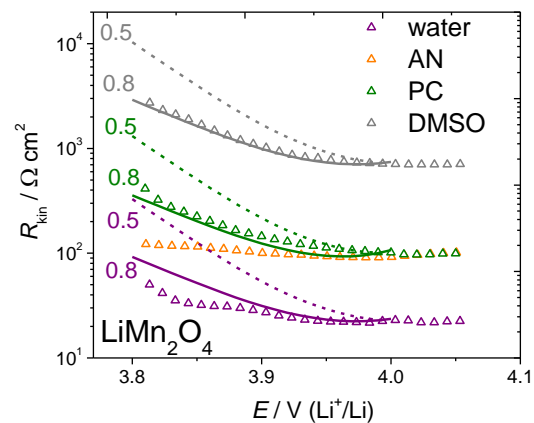
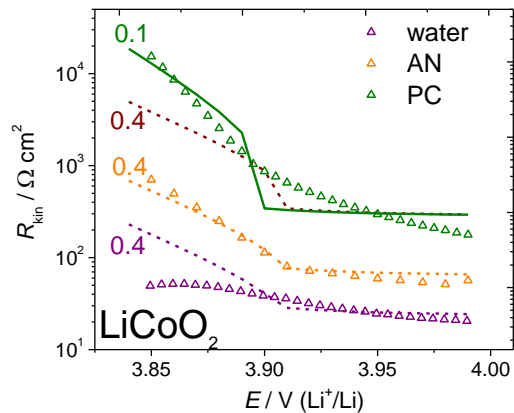
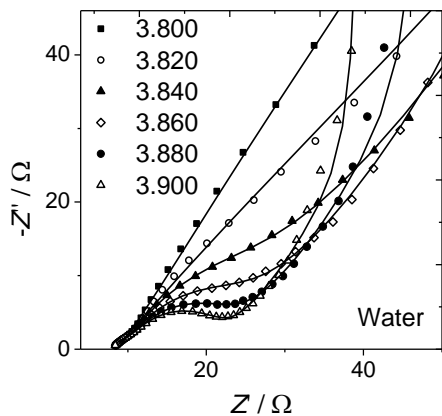
2) Levin, E.E., Vassiliev, S.Y., Nikitina, V.A. (2017). *Electrochim. Acta.* 228: 114-124.

3) Nikitina, V.A., Zakharkin, M.V., Vassiliev, S.Y., Yashina, L.V., Antipov, E.V., Stevenson, K.J. (2017). *Langmuir.* 33 (37): 9378-9389.

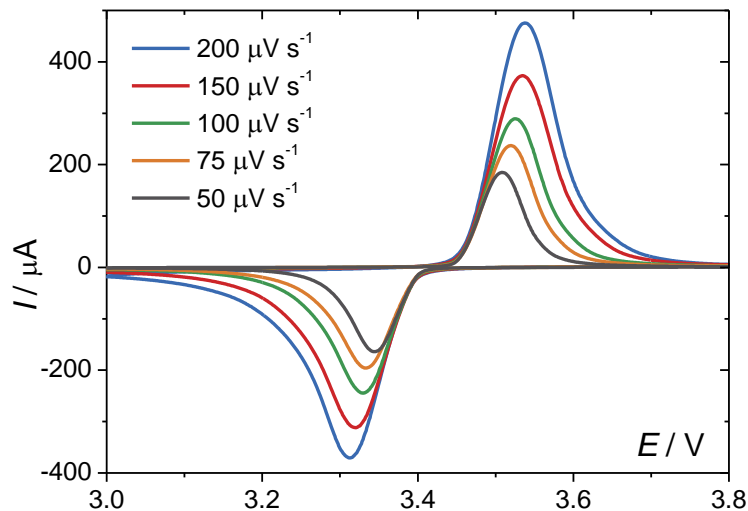
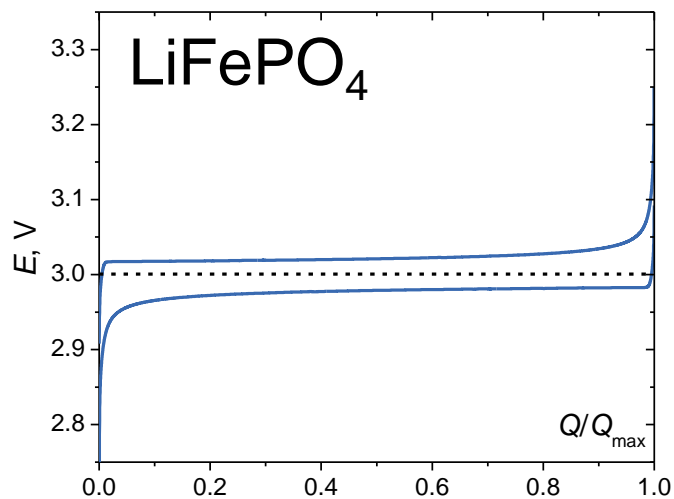
4) Nikitina, V.A., Kuzovchikov, S.M., Fedotov, S.S., Khasanova, N.R., Abakumov, A.M., Antipov, E.V. (2017). *Electrochim. Acta.* 258: 814-824

5) Nikitina, V.A., Fedotov, S.S., Yu. Vassiliev, S., Sh. Samarin, A., Khasanova, N.R., Antipov, E.V. (2017). *J. Electrochem. Soc.* 164 (14): A6373-A6380

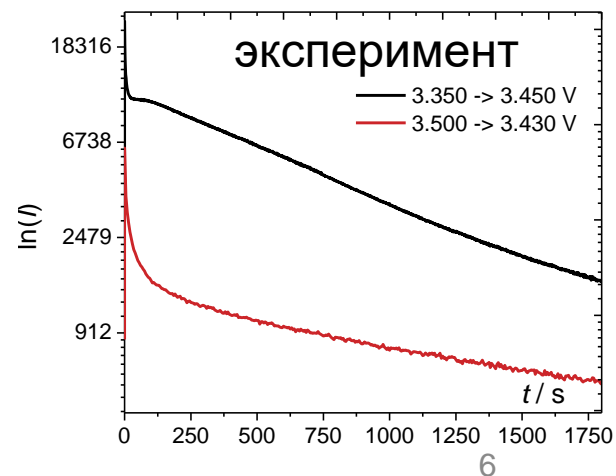
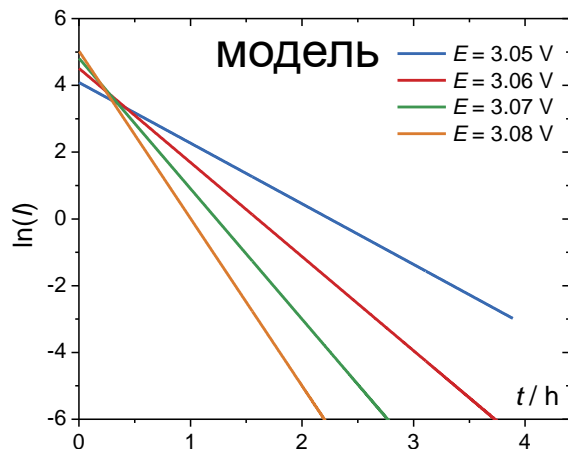
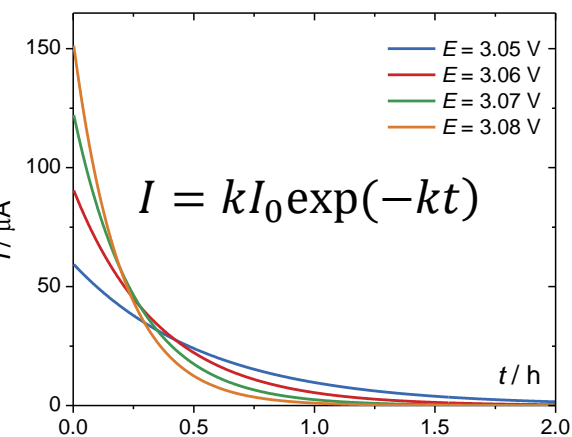
4. Медленная химическая стадия



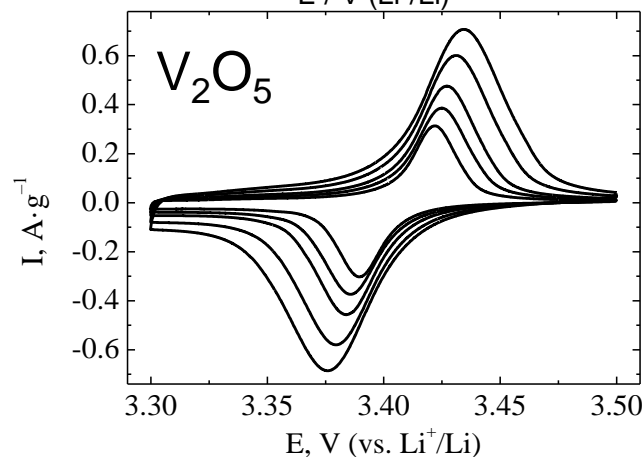
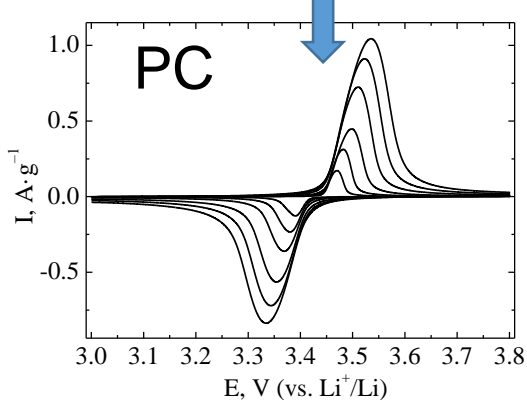
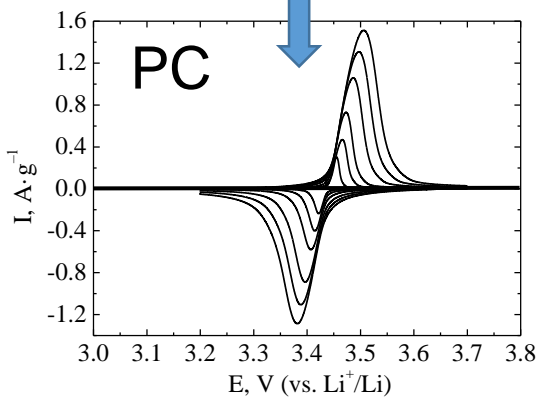
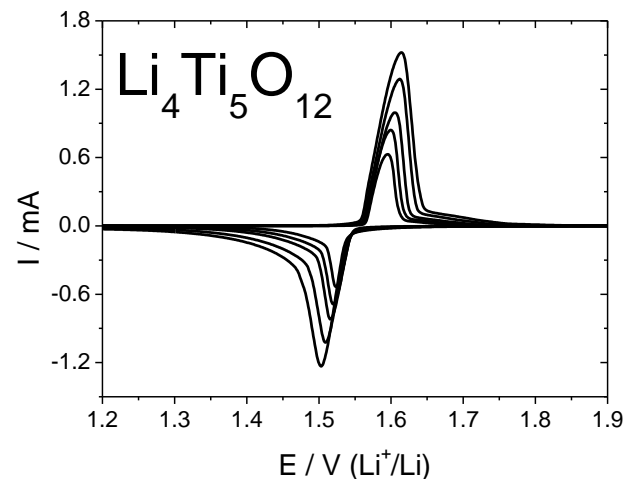
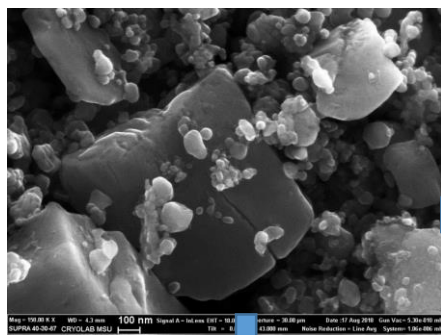
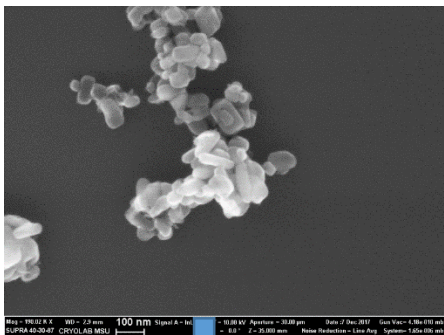
5. Медленная нуклеация новой фазы



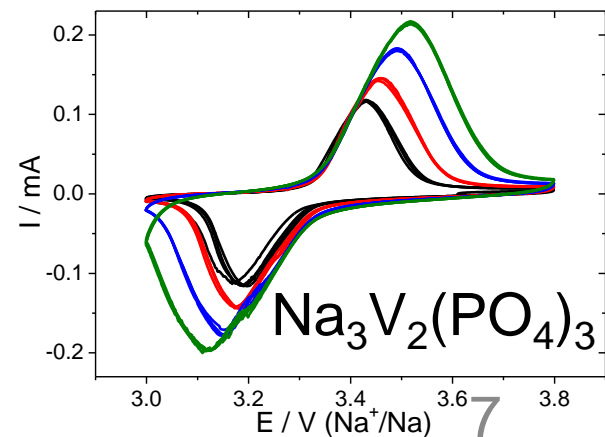
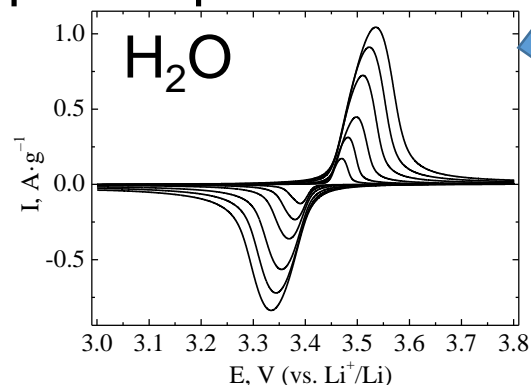
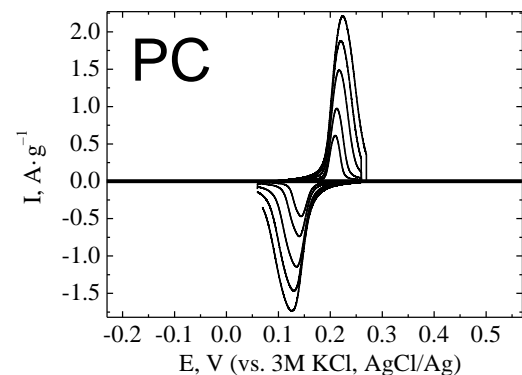
CNT:
$$p = A \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{RT}\right) \exp\left(-\frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_v - \Delta G_s)^2 RT}\right)$$



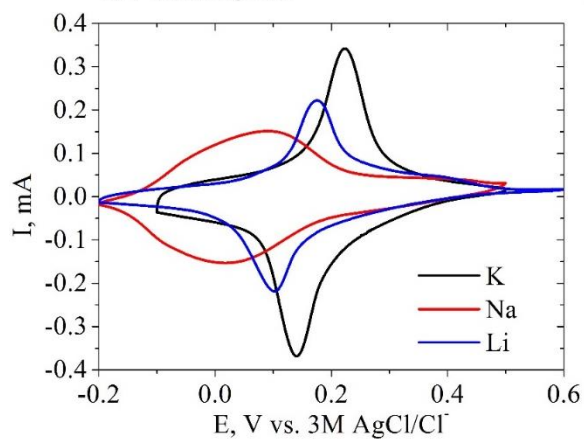
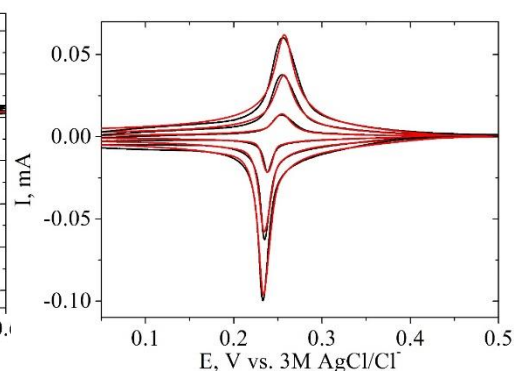
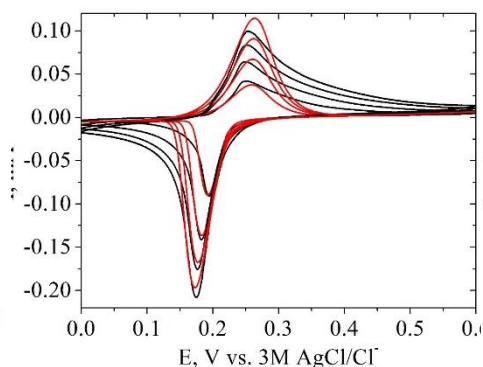
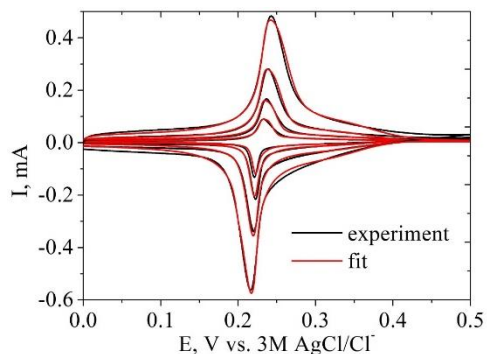
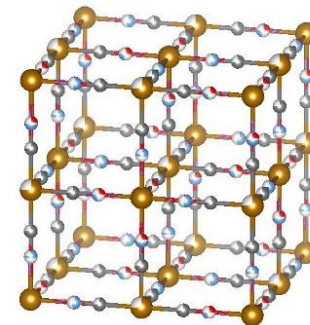
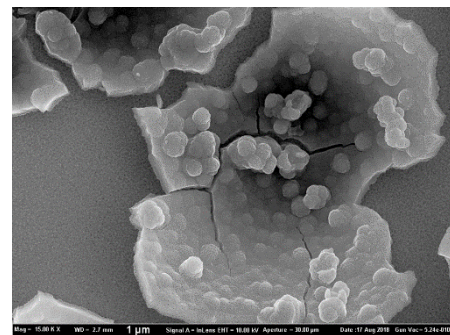
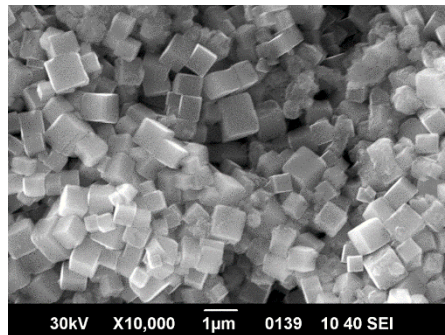
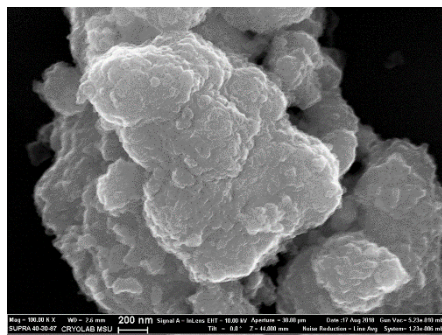
Влияние морфологии и размера частиц



Влияние растворителя



Берлинские лазури



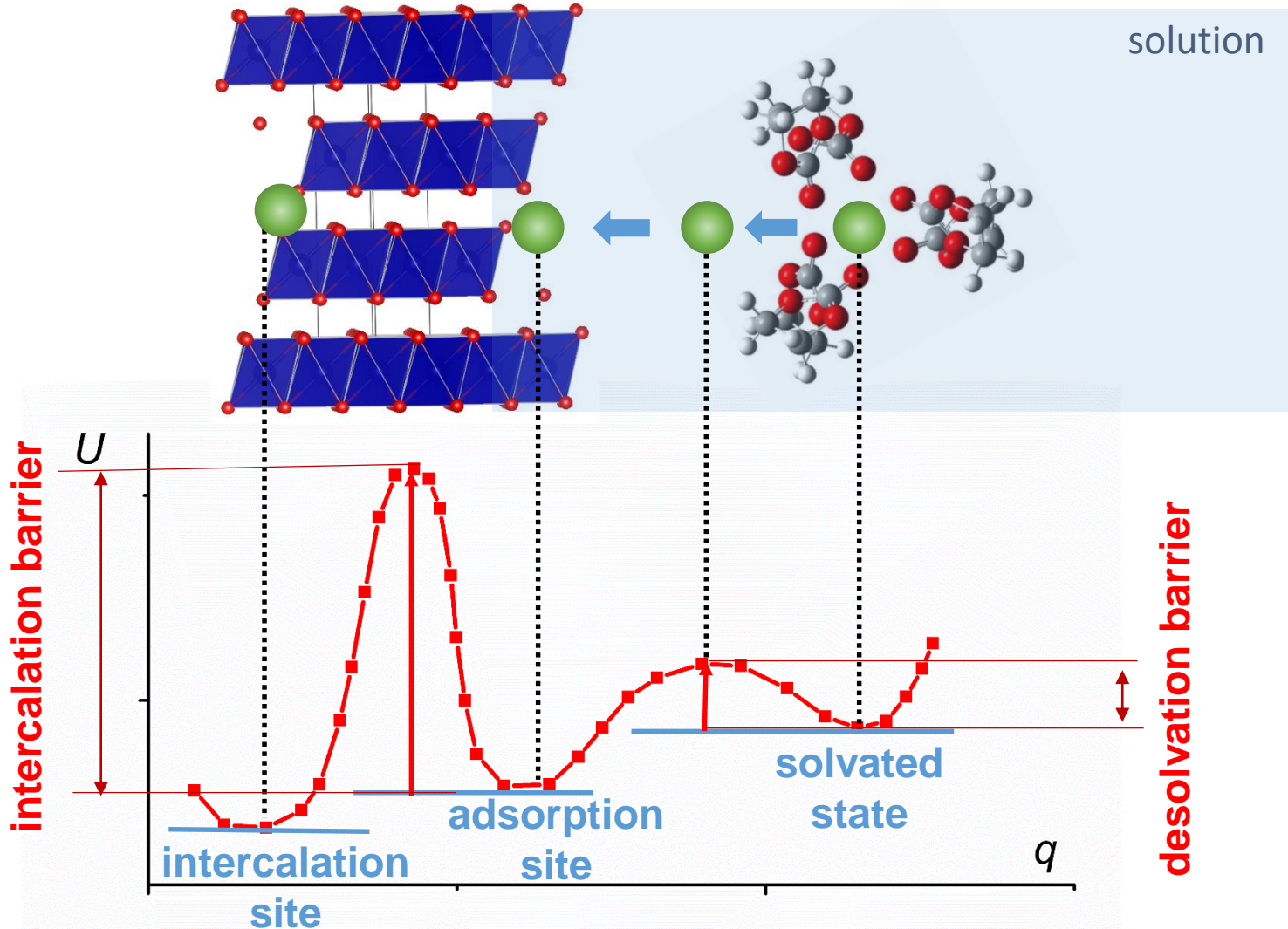
Влияние размера и заряда катиона на кинетику интеркаляции:

Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Rb^+ , Cs^+

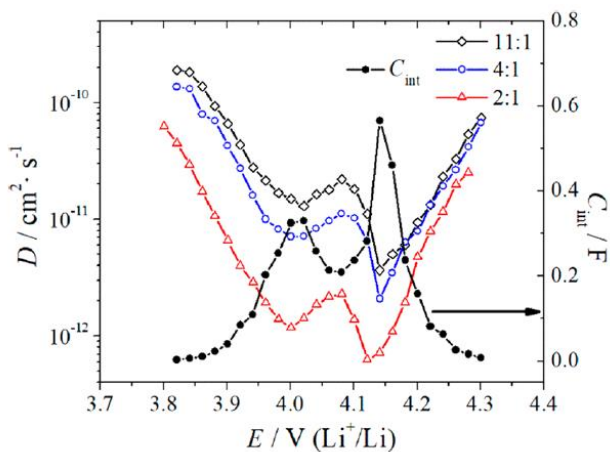
- Определение констанс скорости из э/х данных
- Определение природы интеркалируемой частицы (EQCM)

Моделирование пути интеркаляции

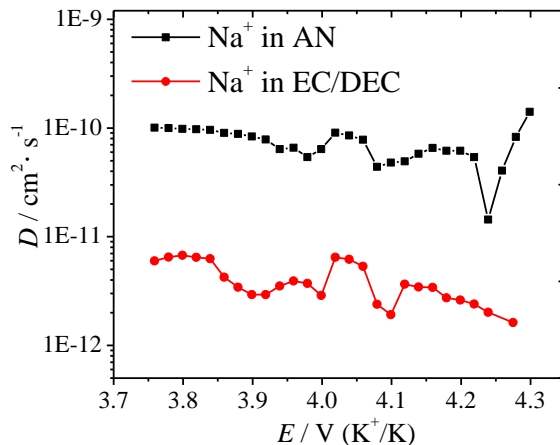
модельная система: $\text{LiCoO}_2 - \text{Li}^+ - \text{H}_2\text{O}$



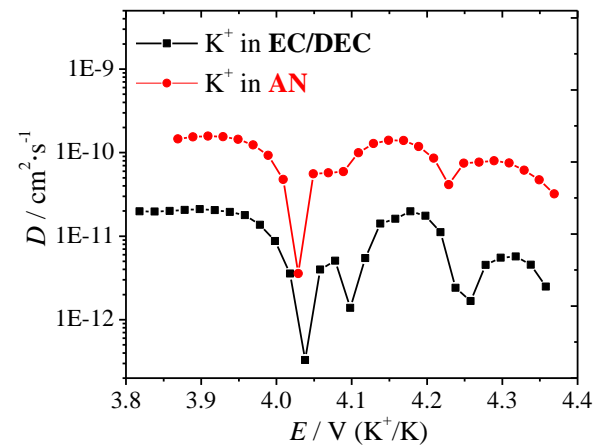
Неметаллический характер проводимости



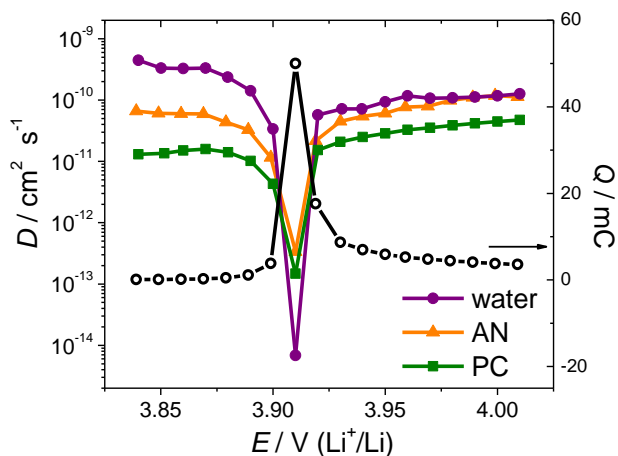
LiMn2O4



NaVPO4F



KVPO4F



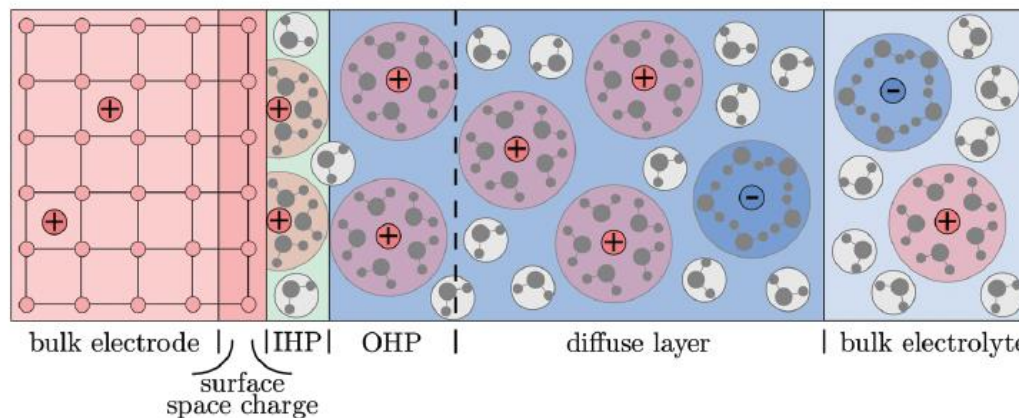
LiCoO2



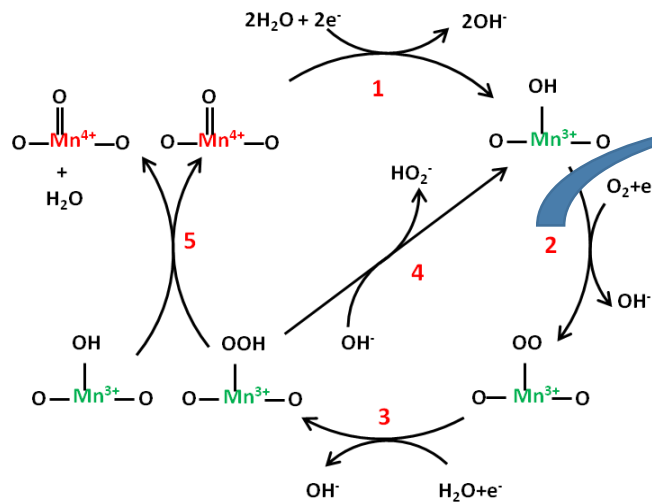
Cite this: *Phys. Chem. Chem. Phys.*,
2018, 20, 27804

Modeling of the electrochemical double layer and its impact on intercalation reactions

Jessica Lück ^{*ab} and Arnulf Latz ^{abc}



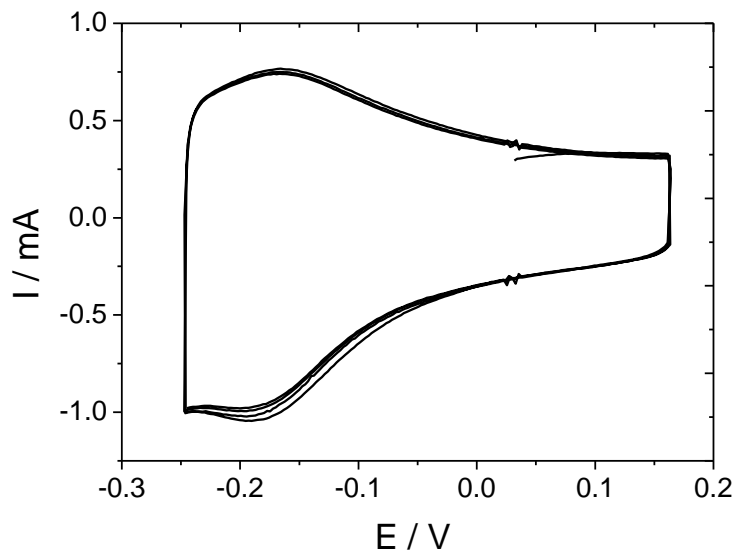
Кинетика переноса заряда в электрокаталитических процессах



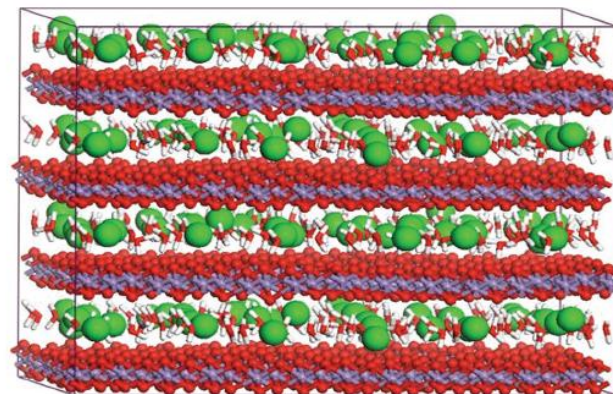
внешнесферный ПЭ,
неадиабатический режим

задача об изучении кинетики ПЭ на «простых»
системах $(\text{Fe}(\text{CN})_6)^{3-/4-}$, $\text{Fc}^{+/0}\text{MeOH}$ на MnO_2

- Электроосажденные пленки MnO_2

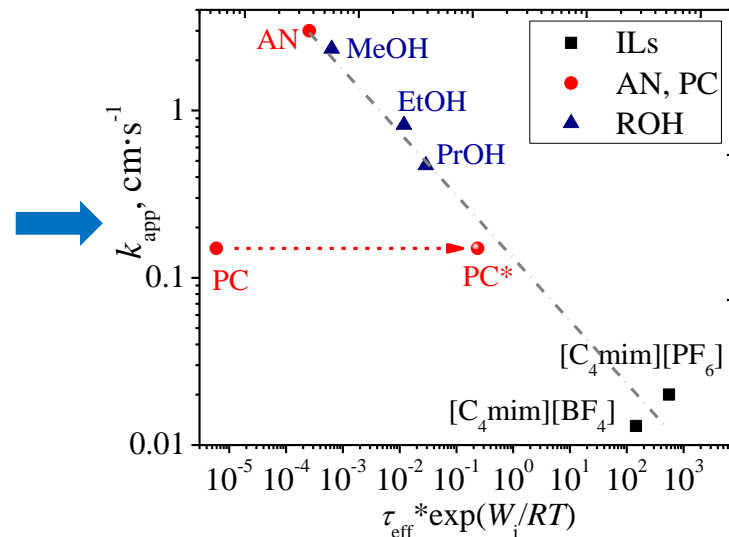
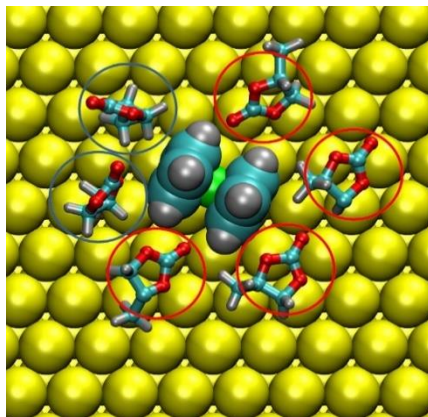
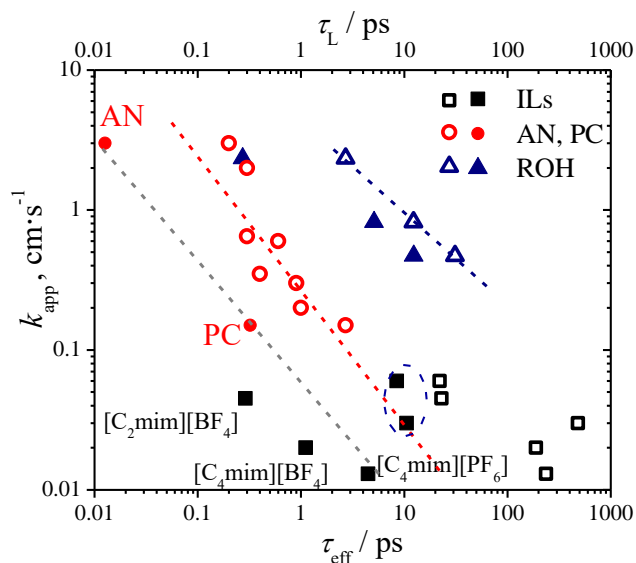


- Строение реакционного слоя



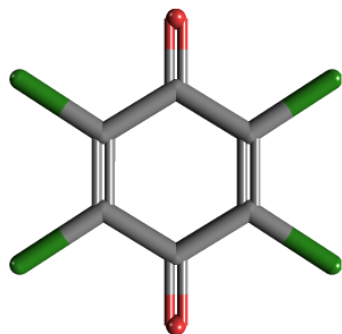
Clay-FF

Кинетика гетерогенного ПЭ: учет строения реакционного слоя и динамических свойств растворителя

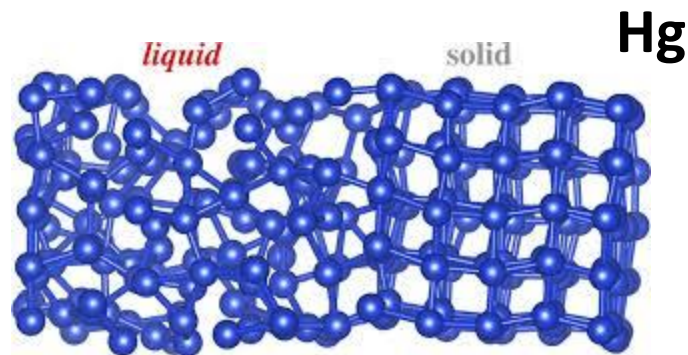


Уточнение параметров теории для одноэлектронного ПЭ

- Строение ДЭС
- Релаксация растворителя вблизи поверхности электрода



$$k_s = 10^{-2} \text{ cm/s}$$



В.А. Никитина
С.Ю. Васильев
Э.Е. Левин
С.С. Федотов
С.А. Кисленко (ОИВТ РАН)
Д.В. Анищенко

Студенты

А. Бойчук (6 курс)
В. Сентюрин (6 курс)
А. Комайко (5 курс)
П. Чекушкин (4 курс, МФТИ)
Г. Синенко (3 курс)
А. Кокин (2 курс)
С. Искорцева (2 курс)