

Электрохимическая термодинамика

Электродное равновесие

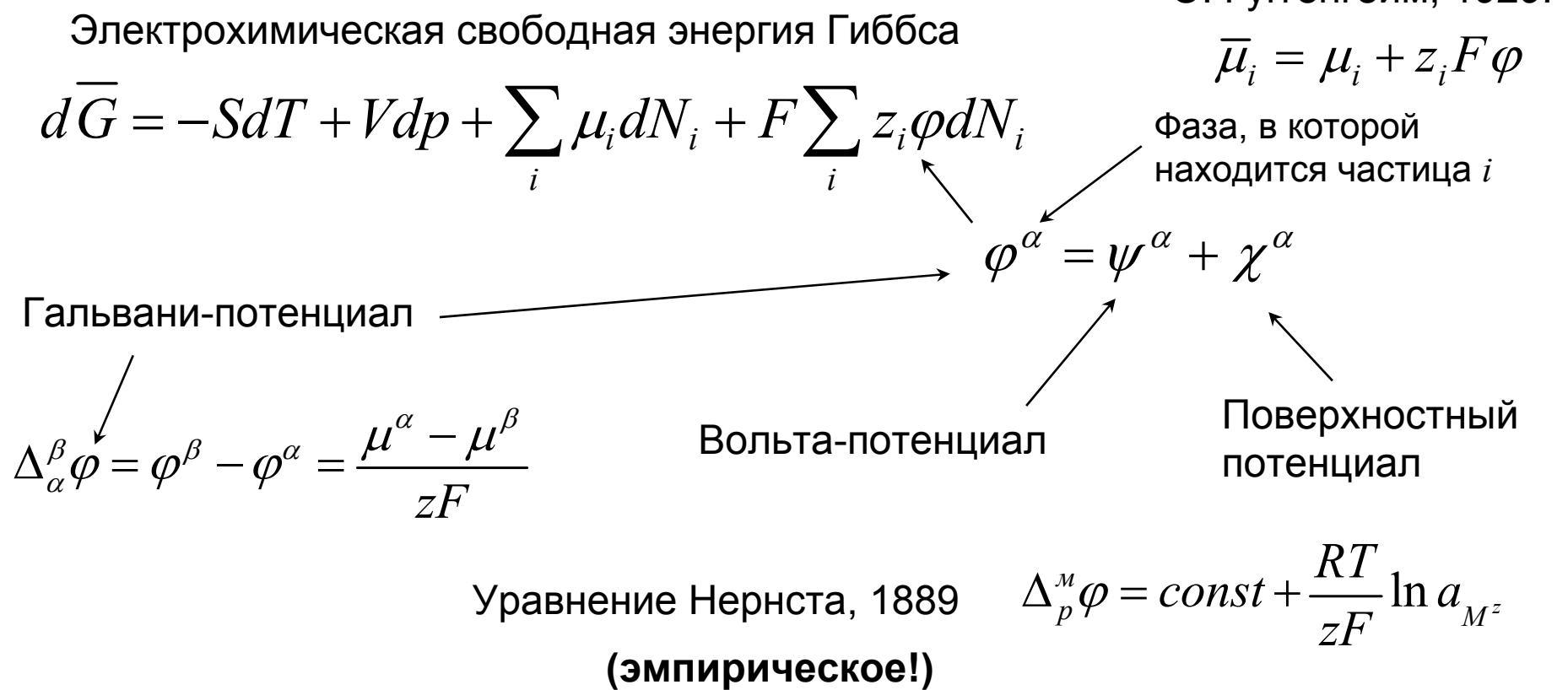
- Вольта- и Гальвани-потенциал
- проблема абсолютного скачка потенциала
- построение шкалы потенциала
- Уравнение Нернста
- электронное равновесие
- мембранные равновесия

«прикладные вопросы»

- высокоомные вольтметры
- ячейки и электроды сравнения
- диффузионный потенциал →
 - элиминирование диффузионного потенциала (и термоэдс)

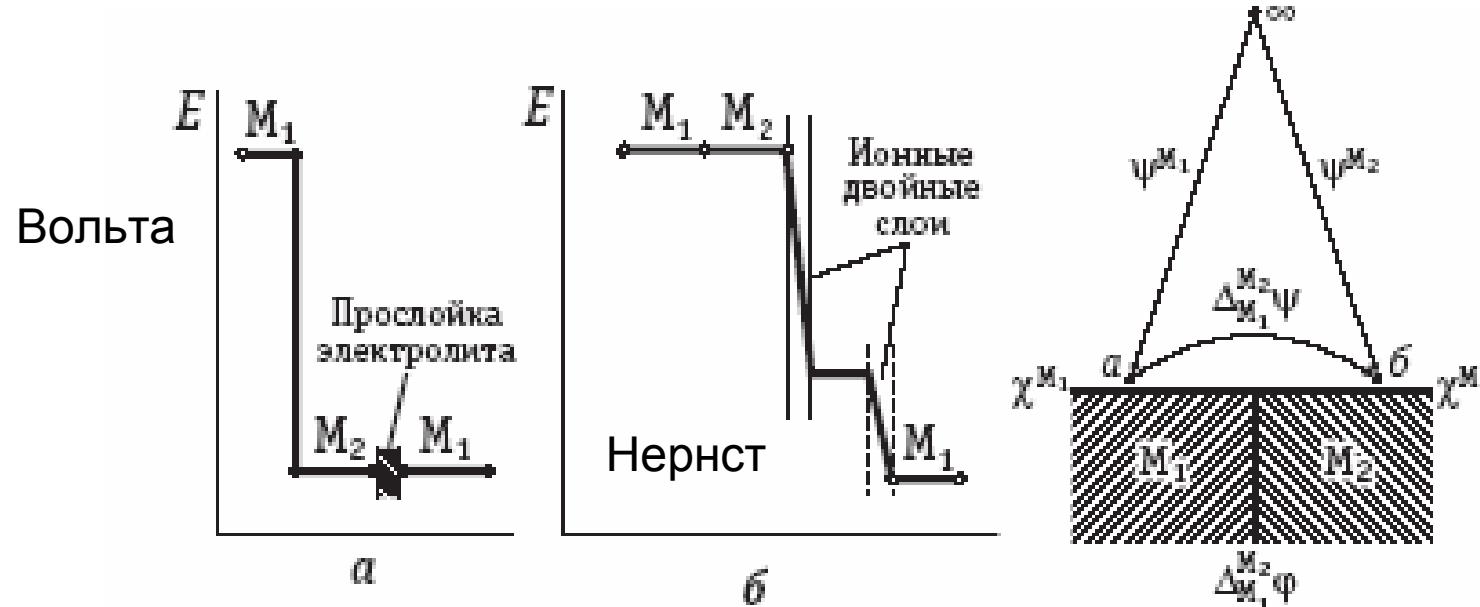
Источники тока и электролизеры – термодинамические аспекты

равновесие на границе электрод/раствор



7.10

Возникновение ЭДС электрохимической цепи



«абсолютный» потенциал



$$\Delta\psi_{M_1}^{M_2} = \frac{1}{e_0} (W_e^{M_1} - W_e^{M_2}) \quad E = \Delta\psi_{M_1}^{M_2} + \Delta\psi_p^{M_1} - \Delta\psi_p^{M_2}$$

Е.А.Каневский, ~1950

$$E_K = \Delta\psi_p^M + \frac{W_e^M}{e_0}$$

← работа выхода
электрона

$$E_{abc}(\text{свэ}) = -4.44 \text{ В}$$

6.4

Классификация электродов

электрод
I рода

$$M^{z+} + z\bar{e} = M; E = E^o + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^z}$$

$$M_{v+} A_{v-} + n\bar{e} = v_+ M + v_- A^-; E = E^o - \frac{RT}{|z_-|F} \ln a_{A^-}$$

электрод
II рода

Зависит от произведения
растворимости соли

Окислительно-восстановительный электрод: окисленная и восстановленная формы – в растворе, материал электрода не участвует в полуреакциях (например, хинон-гидрохинонный электрод).

Газовый электрод: окисленной или восстановленной формой является молекула в газовой фазе, диссоцииативно адсорбирующаяся на инертном электроде (например, водородный и хлорный электроды).

6.6

Классификация электрохимических цепей

Физические (аллотропические и гравитационные): электроды одинаковой химической природы в одном и том же растворе

Концентрационные: идентичные по природе и состоянию электроды
- в растворах с разными концентрациями окисленной или восстановленной форм (**цепи с переносом** – имеется диффузионный скачок потенциала)
- в одном и том же растворе (**цепи без переноса** – например, с газовыми электродами при разных давлениях или с амальгамными электродами разной концентрации)

(в этих цепях не протекает химических реакций)

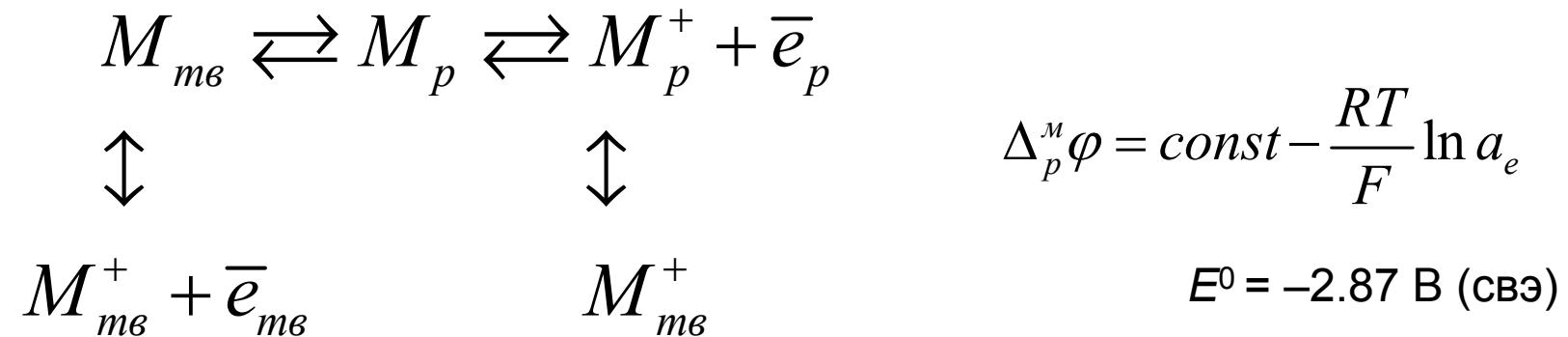
Химические (с переносом и без переноса): в цепи протекает химическая реакция

Элемент Вестона (химическая цепь без переноса; 1.0183 В при 20С)



6.5 – 6.8

Электронное равновесие

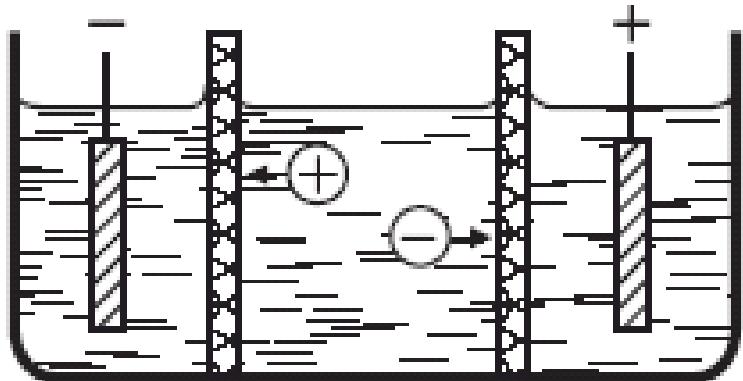


мембранные равновесие

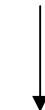
F.Donnan, 1911 - мембрана между растворами (1) и (2),
проницаемая по ионам + и —

$$E_D = \varphi^{(1)} - \varphi^{(2)} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_-^{(1)}}{a_-^{(2)}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_+^{(2)}}{a_+^{(1)}}$$

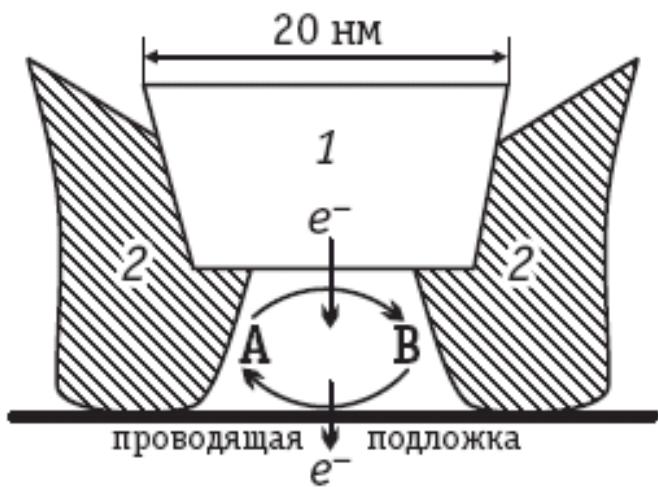
Двухэлектродная электрохимическая ячейка



- Разделенные или неразделенные пространства



*Выходное напряжение
источника*



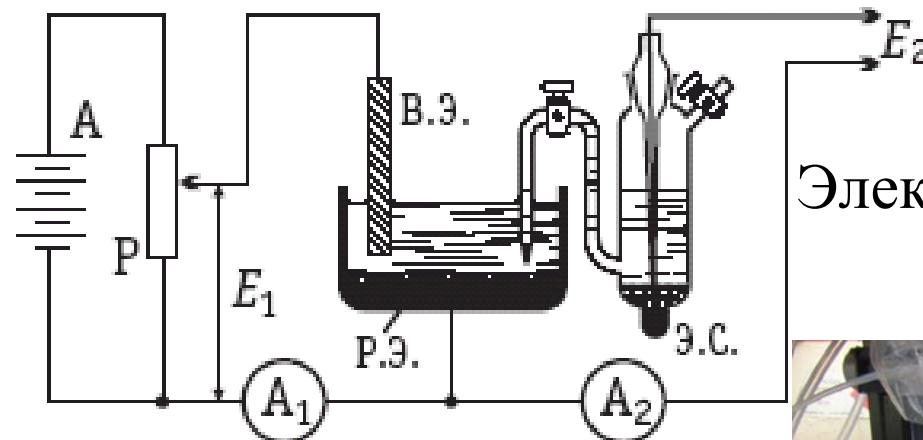
- Открытые и герметичные ячейки

- Симметрия (равномерность) распределения линий тока

- Термостатирование

Трехэлектродная электрохимическая ячейка

Вспомогательный электрод (Counter, CE, or Auxiliary, AE)

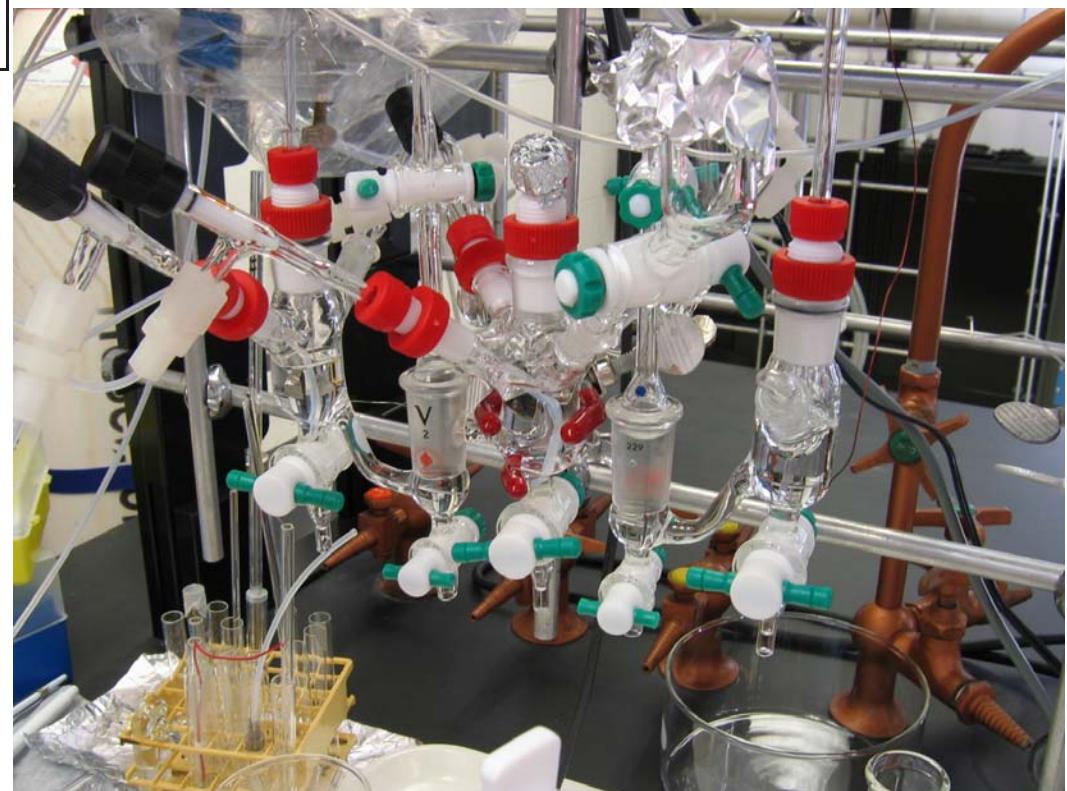


Электрод сравнения (Reference, RE)

Рабочий электрод
(Working, WE)

$$U = E(\text{WE}) - E(\text{CE}) - IR$$

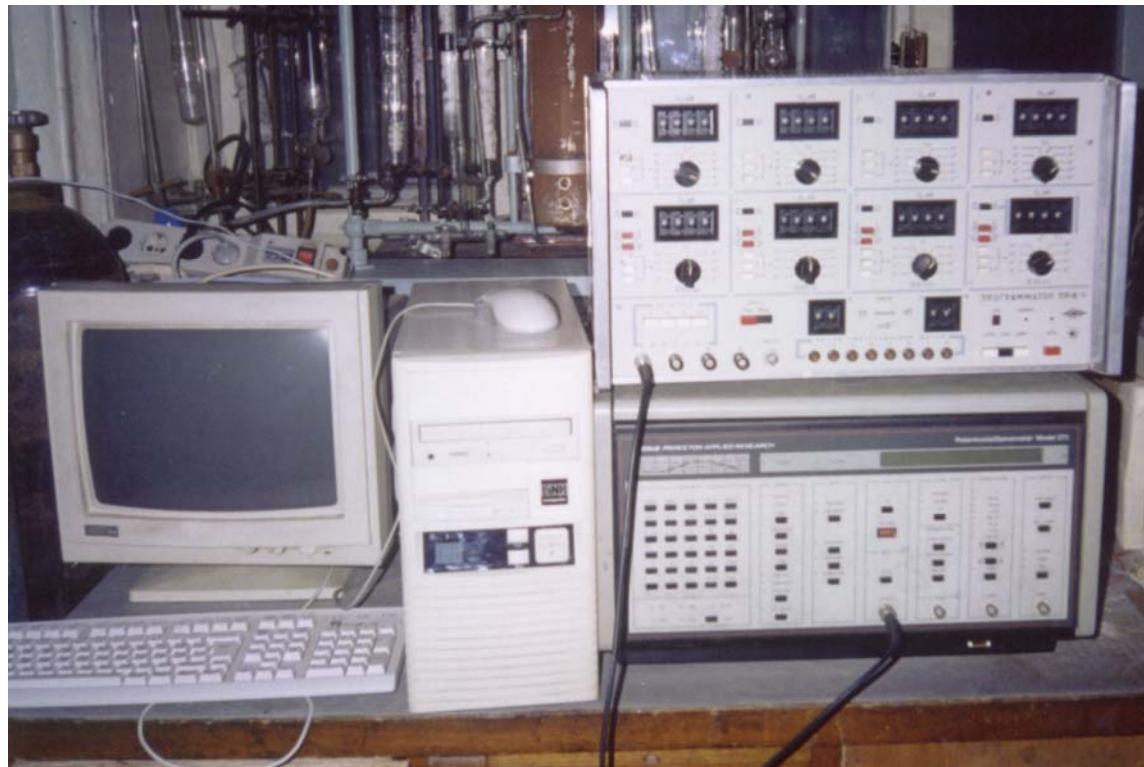
↑
Напряжение,
не потенциал!



Важнейшие экспериментально измеряемые величины

Ток I (А)	\longrightarrow	Плотность тока i (А/м ²) (скорость электродного процесса)
Поверхность S (м ²)		
Напряжение U (В)	\longrightarrow	Потенциал электрода E (В)

+ *in situ* спектральные и
дифракционные методы



AUTOLAB

ПИ-50, ПГ-2

PARC

**Ламповые
5827(м), 5848**

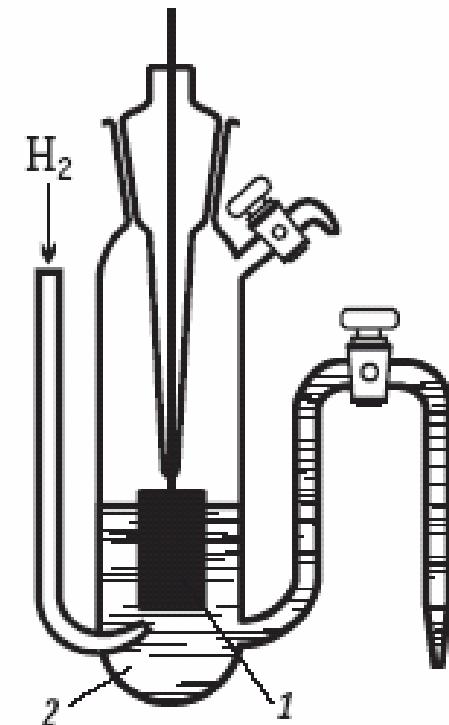
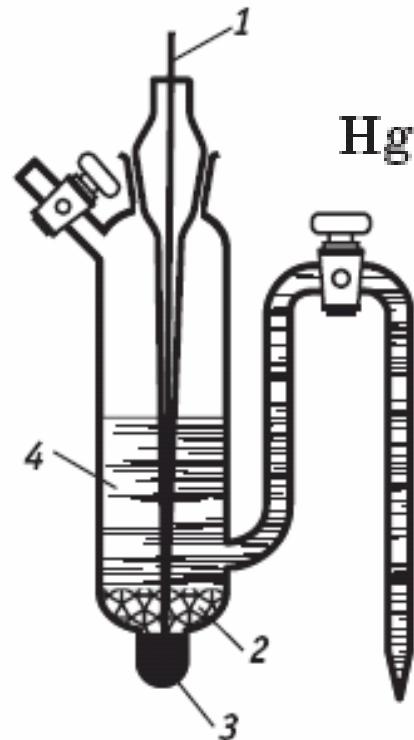
SOLARTRON



**Потенциостат: задает и
измеряет ток и потенциал**

электроды сравнения (водные среды!)

	Reference electrode	Potential versus SHE, V (aqueous systems, recommended values for 25°C)	Analogues	Media
<u>Стандартный водородный</u>				
<u>Каломельный</u>	Calomel electrodes		Mercurous bromide,	aqueous
<u>насыщенный</u>	saturated (SCE)	0.241(2)	iodide, iodate, acetate,	and mixed (with
<u>нормальный</u>	normal (NCE)	0.280(1)	oxalate electrodes	alcohols or dioxane)
<u>децинормальный</u>	decinormal	0.333(7)		
<u>Хлорсеребряный</u>	Silver-chloride electrode (saturated KCl)	0.197(6)	Silver cyanide, oxide, bromate, iodate, perchlorate;	aqueous, mixed, abs. alcoholic
<u>Ртутносульфатный</u>	Mercury-mercurous sulphate electrode	0.6151(5)	nitrate	aprotic
	Mercury-mercuric oxide electrode	0.098	Ag/Ag ₂ SO ₄ , Pb/Pb ₂ SO ₄	aqueous, mixed
<u>Оксиднортутный</u>				aqueous, mixed
<u>Хингидронный</u>	Quinhydrone electrode		chloranil, 1,4-naphтоquinhydrone	any with sufficient solubility of components
	0.01 M HCl	0.586(8)		11
	0.1 M HCl	0.641(4)		

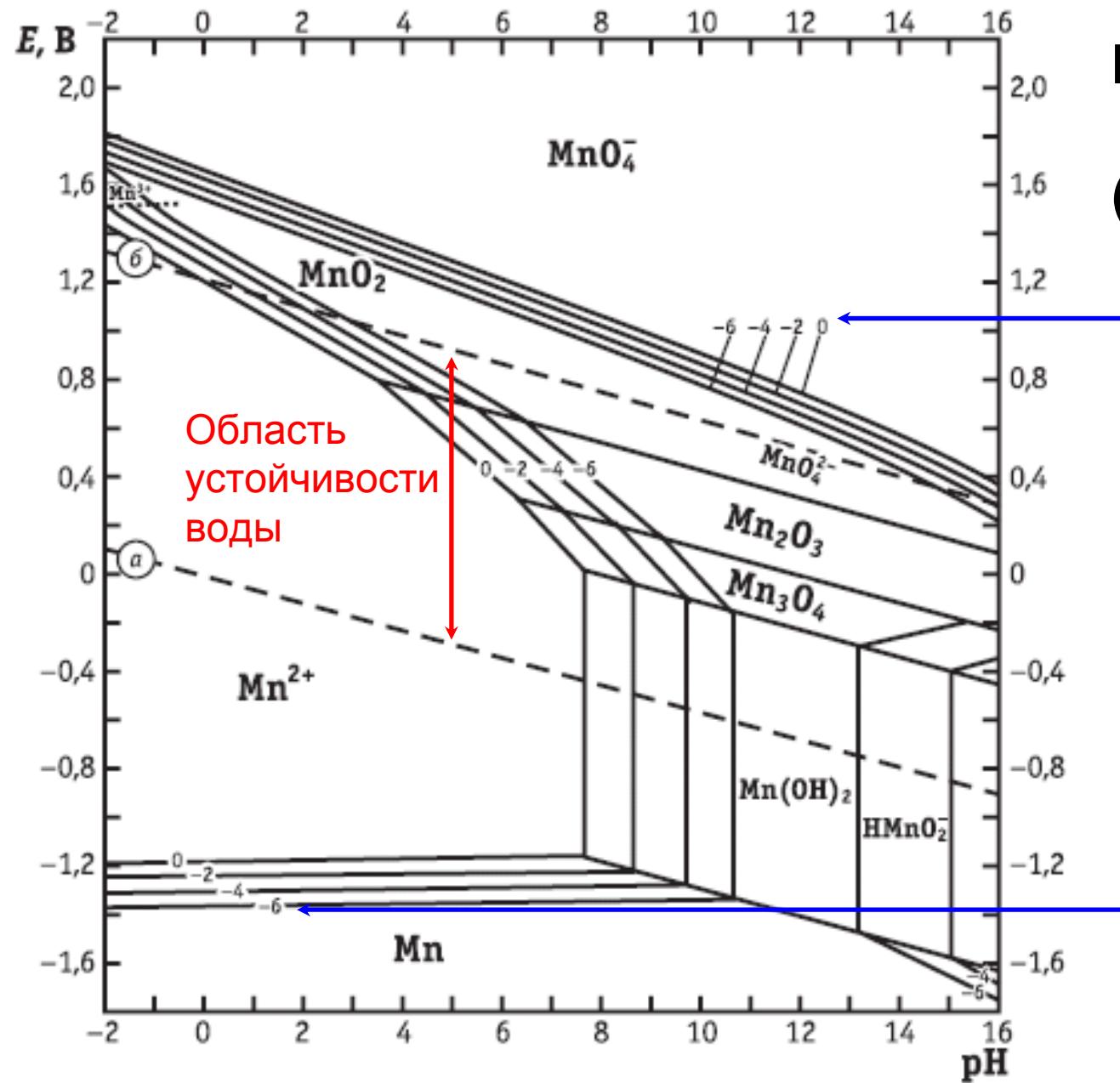


стандартные потенциалы

M.Pourbaix, *Atlas d'Equilibres Electrochimiques*, Gauthier-Villars, Paris, 1963

R.Parsons, *Redox Potentials in Aqueous Solutions: a Selective and Critical Source Book*, Marcel Dekker, New York, 1985;

A.J.Bard, R.Parsons, J.Jordan, *Standard Potentials in Aqueous Solution*, Marcel Dekker, New York, 1985.



M.Pourbaix
(М. Пурбэ)

Показатели степени
в активности
раствора, например:
 $-6 \rightarrow 1 \text{ мкM}$
 $-2 \rightarrow 10 \text{ мM}$

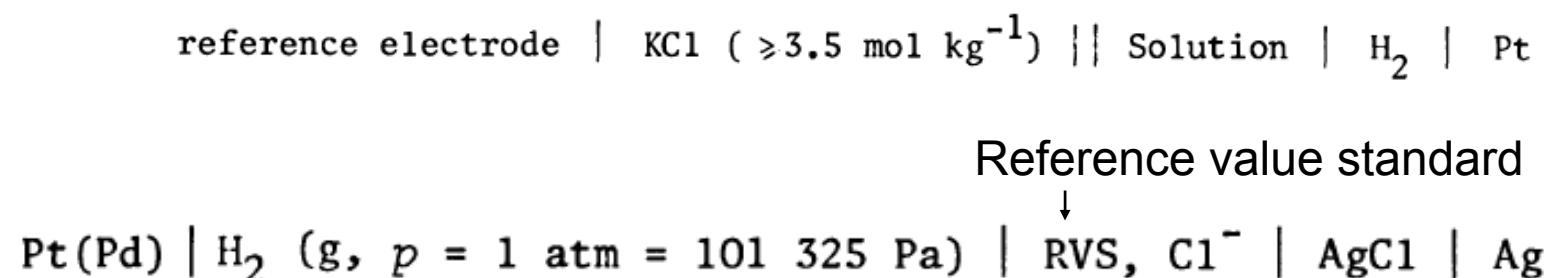
DEFINITION OF pH SCALES, STANDARD REFERENCE VALUES, MEASUREMENT OF pH AND RELATED TERMINOLOGY

(Recommendations 1984)

(ref. 2) in that, in terms of its (notional) definition

$$\text{pH} = -\lg \alpha_{\text{H}}$$

involving as it does a single ion activity, it is immeasurable. It is therefore defined operationally in terms of the *operation* or method used to measure it, that is, by means of the cell or variants of it:



Учет коэффициента активности хлорида
в среднем коэффициенте активности – сверхтермодинамический.

Зависимость окислительно-восстановительных потенциалов от природы растворителя

- С скачок потенциала на границе двух жидкостей – неизмеряем.
- Работа переноса иона из одной жидкости в другую – неизмеряется.

$$-FE_{Ox/Red} = \Delta G_{Red} - \Delta G_{Ox} + \Delta G_{Red}^{solv} - \Delta G_{Ox}^{solv}$$

Pure & Appl. Chem., Vol. 57, No. 8, pp. 1129–1132, 1985.

Thermodynamic Functions of Transfer of Single Ions from Water to Nonaqueous and Mixed Solvents

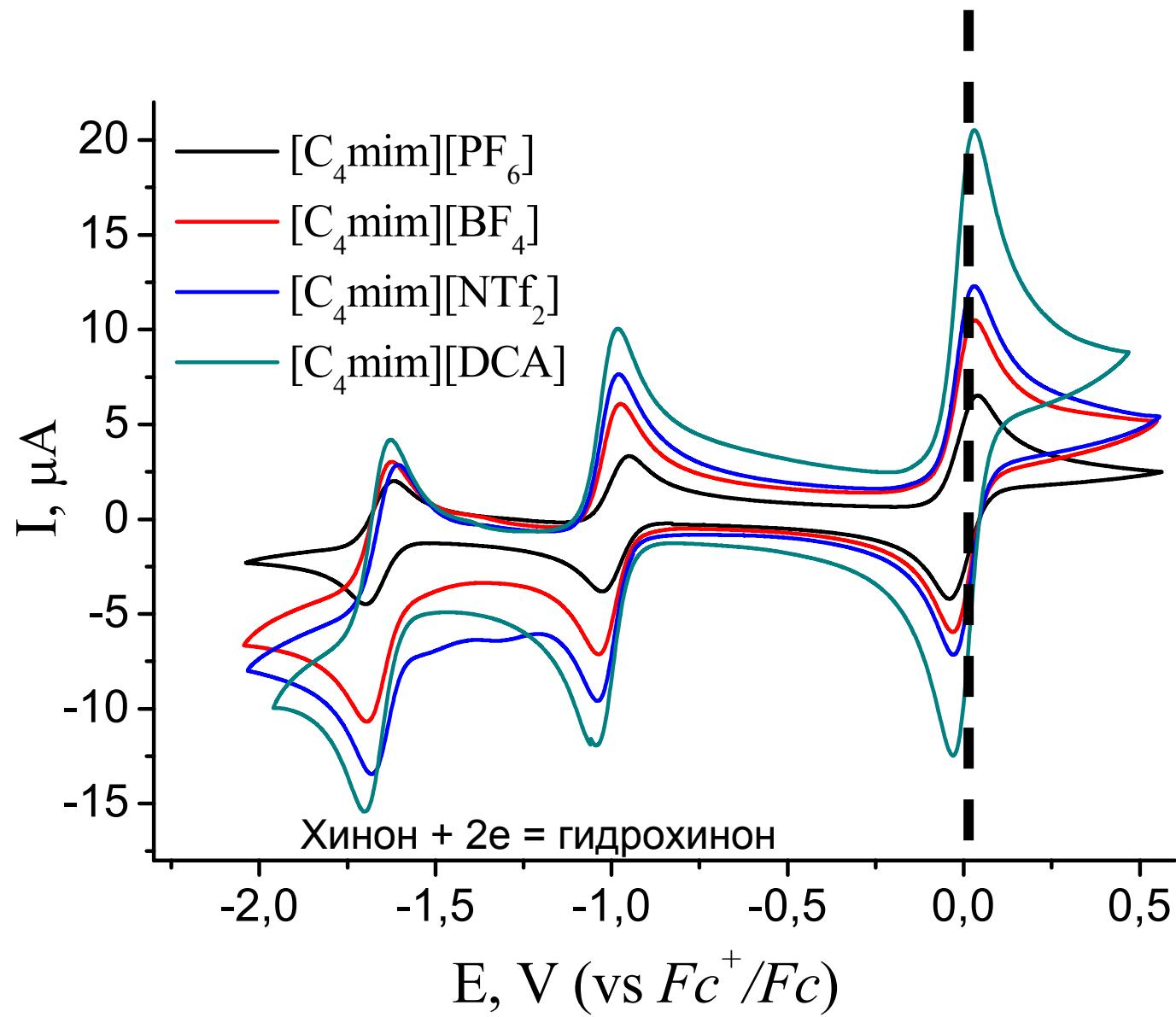
PART 3: STANDARD POTENTIALS OF SELECTED ELECTRODES

$$E_{+}^{\circ}(\text{non-aq}) = E_{+}^{\circ}(\text{aq}) + \Delta G_t^{\circ}/z_+ F \quad E_{-}^{\circ}(\text{non-aq}) = E_{-}^{\circ}(\text{aq}) - \Delta G_t^{\circ}/z_- F$$

The errors associated with the selected values of ΔG_t° for the ions involved have been estimated at $\pm 3 \text{ kJ mol}^{-1}$. This corresponds to $\pm 0.03 \text{ V}$ in $E^{\circ}(\text{non-aq})$ on the basis that $E^{\circ}(\text{aq})$ is considerably more accurate.

«Универсальная» шкала потенциалов для всех растворителей предполагает Reference систему с как можно менее выраженной сольватацией.

Ферроценовая шкала – Fc непосредственно в рабочем растворе



Как можно нарушить равновесие в электрохимической цепи:

4.1

- создать градиент концентрации без изменения состава раствора



диффузия

- вызвать направленное перемещение ионов наложением электрического поля



миграция

- изменить состав раствора по отношению к равновесному



химическая реакция

4.2

Диффузия

$$D_i = k_A RT \left(1 + \frac{d \ln f_i}{d \ln c_i} \right)$$

Миграция

$$j_m = \frac{z_t}{|z_t|} c_t u_t X = - \frac{z_t}{|z_t|} u_t c_t \operatorname{grad} \phi,$$

↗ Поток миграции ↙ Подвижность

4.1 – 4.4, 6.2

диффузионный потенциал

$$\Delta\varphi_{\partial u\phi\phi} = -\frac{RT}{F} \int_I \sum_i \frac{t_i}{z_i} d \ln a_i$$

1-ый закон Фика

$$t_i = \frac{u_i}{\sum_i u_i}$$

Уравнение Нернста-Эйнштейна

$$\Delta\varphi_{du\phi\phi} \simeq \frac{RT}{F} \frac{D_- - D_+}{z_+ D_+ + |z_-| D_-} \ln \frac{c_{II}}{c_I} = - \frac{RT}{F} \left(\frac{t_-}{z_-} + \frac{t_+}{z_+} \right) \ln \frac{c_{II}}{c_I} \quad 19$$

6.2

диффузионный потенциал

Во всей зоне изменения концентрации

- неизменны свойства растворителя
- одинаковы подвижности ионов

M.Planck, 1890

$$\frac{\xi \sum (\lambda_+^0 c''_+) - \sum (\lambda_+^0 c'_+) }{ \sum (\lambda_-^0 c''_-) - \xi \sum (\lambda_-^0 c'_-) } = \frac{\ln \left(\frac{\sum c''_i}{\xi \sum c'_i} \right) \cdot \left(\xi \sum c''_i - \sum c'_i \right)}{\ln \left(\frac{\xi \sum c''_i}{\sum c'_i} \right) \cdot \left(\sum c''_i - \xi \sum c'_i \right)},$$

$$\xi = \exp \frac{F \Delta \phi_{\text{дифф}}}{RT}$$

P.Henderson 1907-1908

Упрощенные варианты для
1,1-электролитов: (6.2.17),
(6.2.19), (6.2.20)

$$\Delta \phi_{\text{дифф}} = \frac{RT}{F} \frac{\sum \left[\frac{\lambda_i^0}{z_i} (c''_i - c'_i) \right]}{\sum [\lambda_i^0 (c''_i - c'_i)]} \cdot \ln \frac{\sum (\lambda_i^0 c'_i)}{\sum (\lambda_i^0 c''_i)}$$

10.7

Электрохимические источники тока

Требования:

- высокая ЭДС;

- малое отклонение напряжения от ЭДС;

- высокая удельная емкость;

- высокая удельная мощность;

- низкий саморазряд

$$U = E - |\Delta E_{\text{к}}| - |\Delta E_{\text{а}}| - IR_{\text{внутр}}$$

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;

Индустриальный электролиз

Требования:

- высокий выход по току;

- низкие затраты электроэнергии;

- стабильность электродных материалов

Хлорный электролиз (+ электролитическая щелочь)

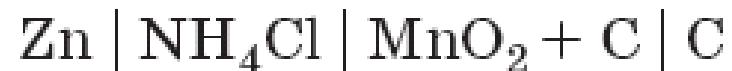
«Электролиз воды»

Получение сильных окислителей

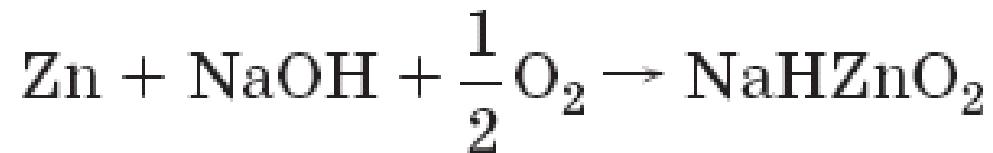
«Органическая электрохимия»

Первичные

Элемент Лекланше, 1.5-1.8 В



Цинк-воздушные (воздушно-цинковые), 1.4 В



Оксидно-ртутные, 1.34 В



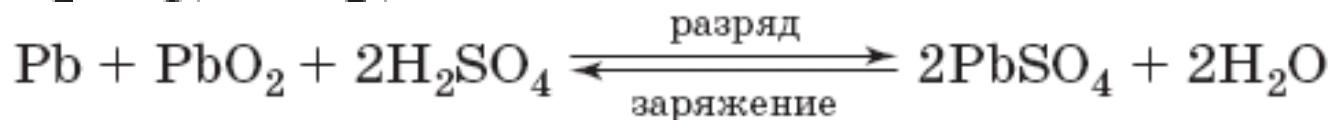
Литиевые, 3 и более В



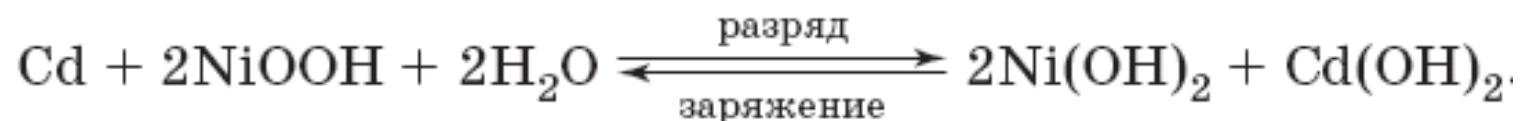
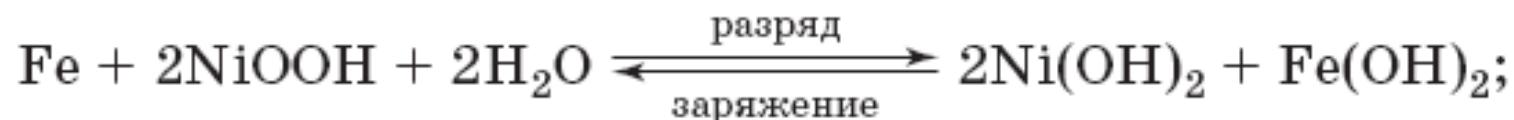
тионилхлорид

Свинцовый аккумулятор

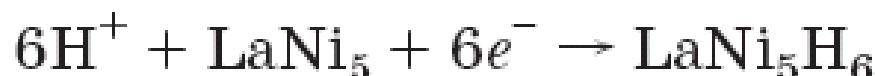
Вторичные



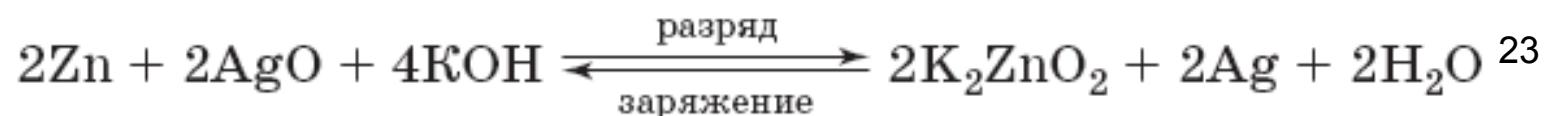
Железо(кадмий)-никелевый, 1.35 – 1.4 В



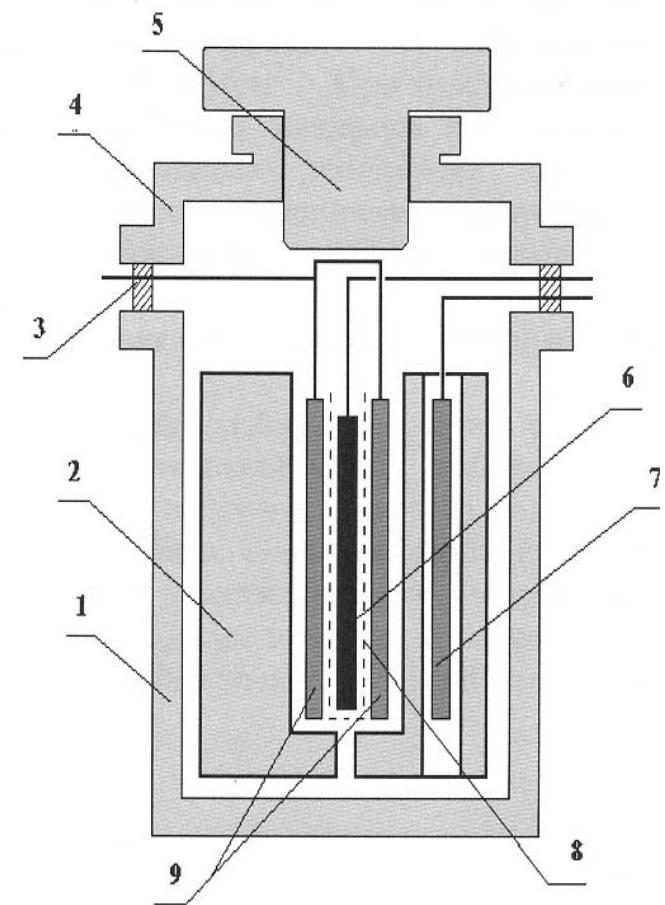
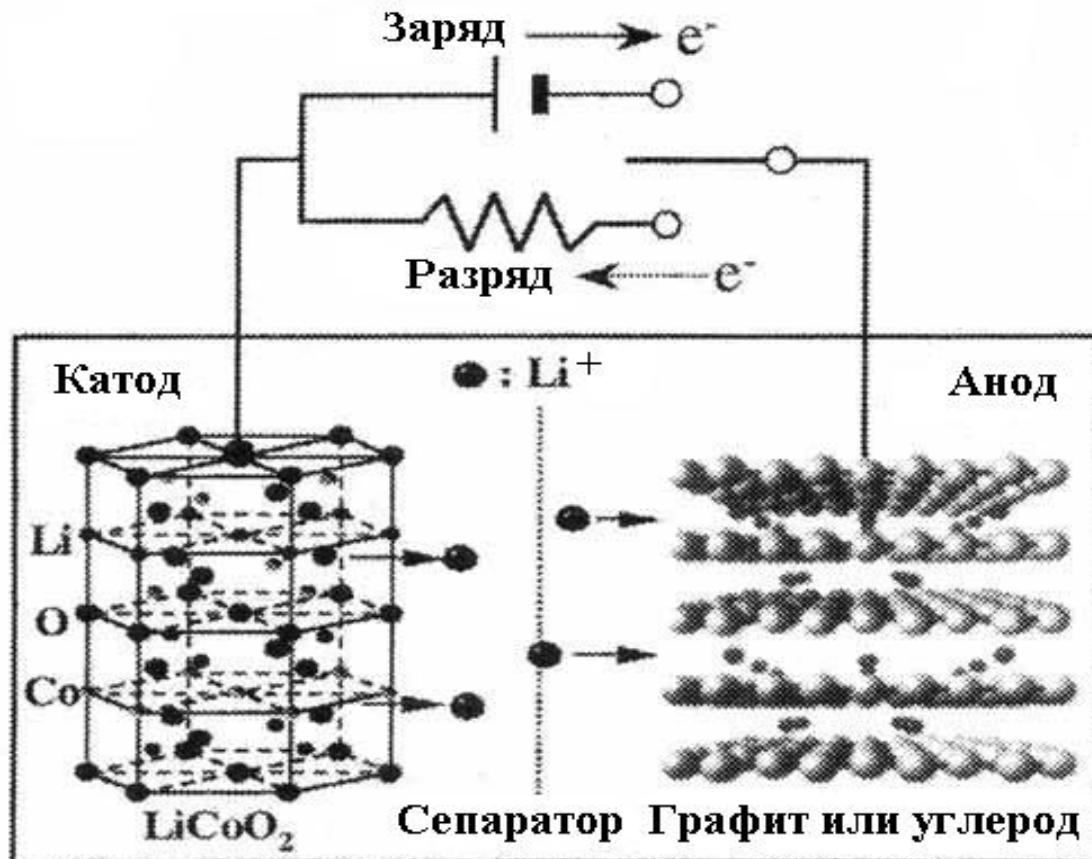
Никель-металлогидридные



Серебряно-цинковые



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.

растворители

Этиленкарбонат (EC)

Пропиленкарбонат (PC)

Диэтилкарбонат (DEC)

Диметилкарбонат (DMC)

γ -бутиrolактон

Тетрагидрофуран (THF)

Диметоксиэтан (DME)

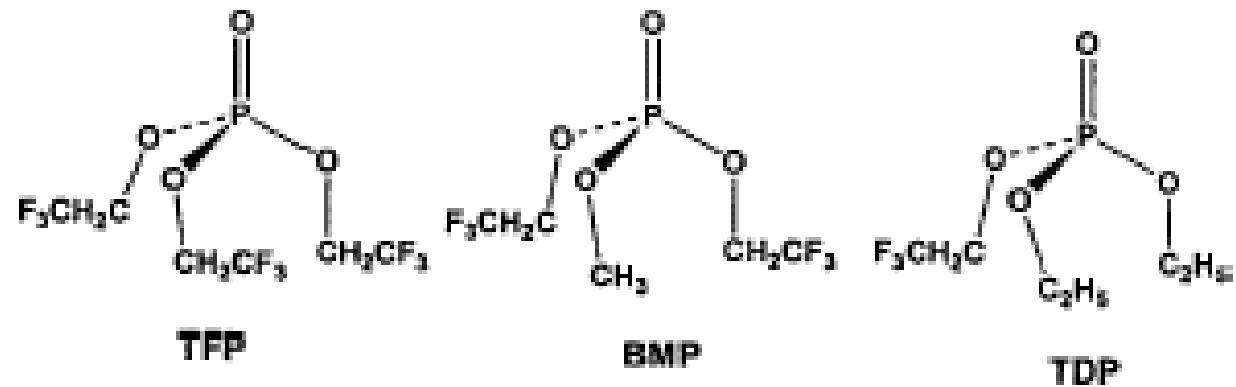
Диэтоксиэтан

Диоксан

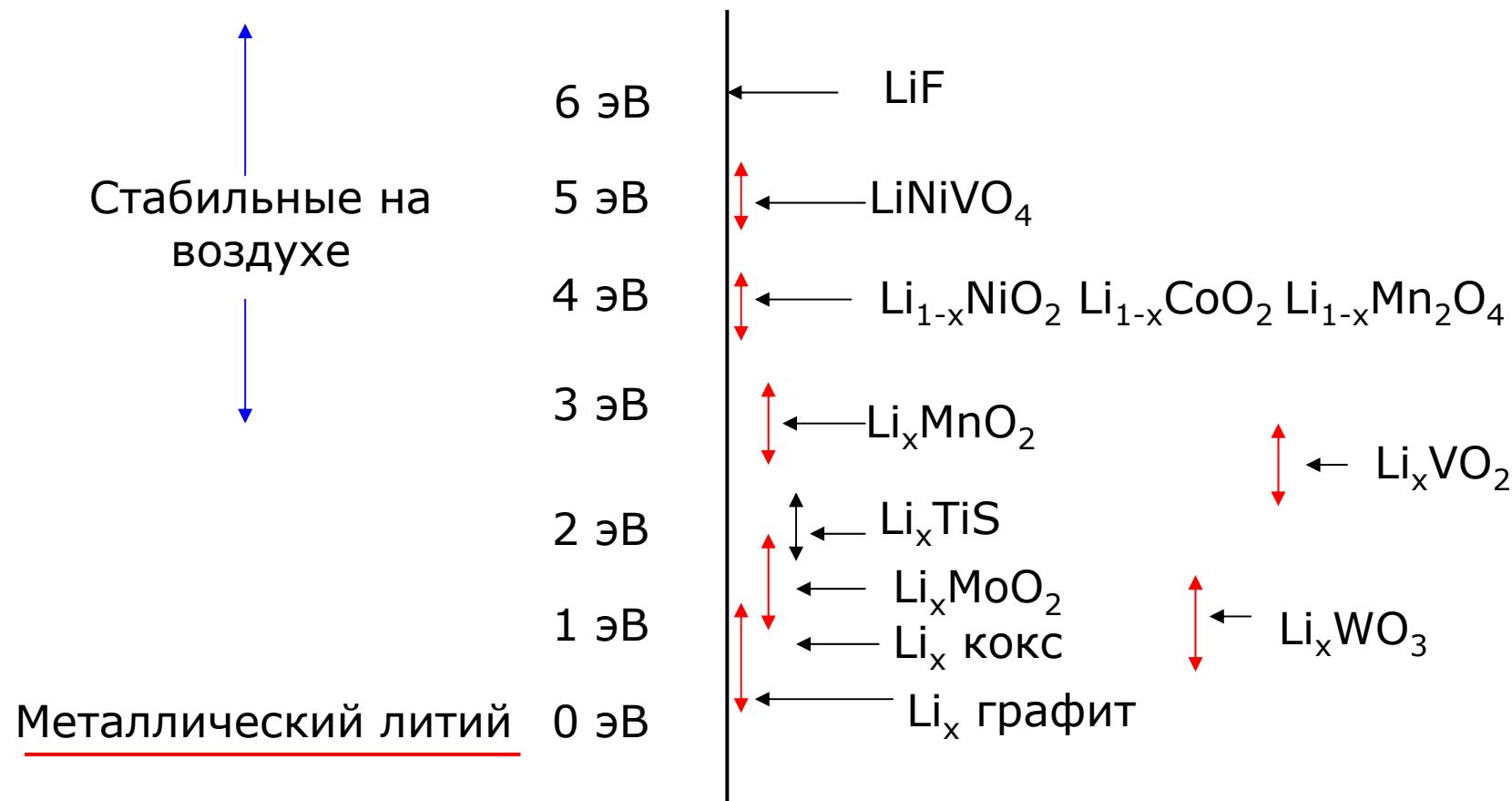
электролиты

LiAsF_6 , LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , LiPF_6 , LiBF_4 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$

Flame retardants



Потенциалы литиевых интеркалятов.



Интеркаляция в графитизированные углеродные материалы

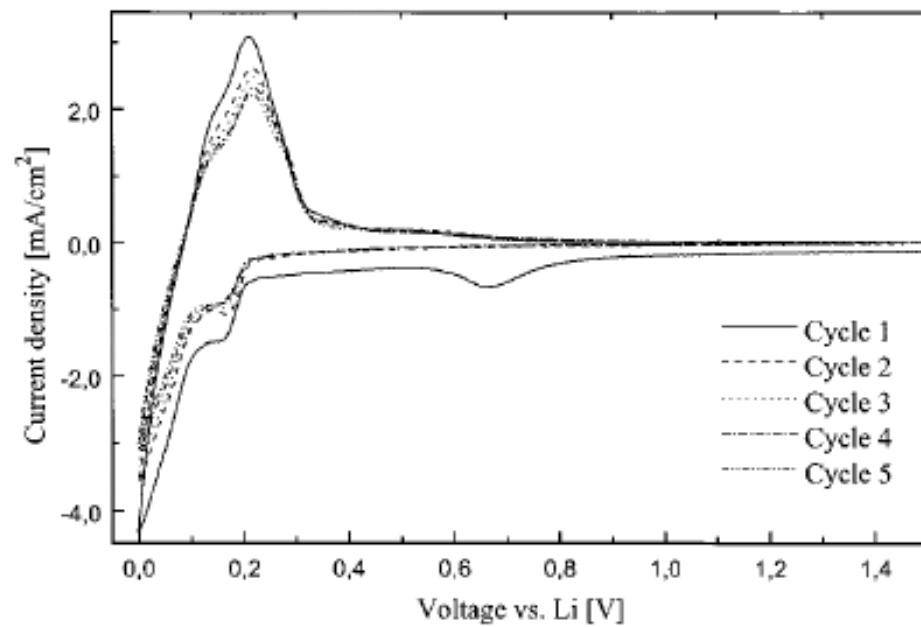
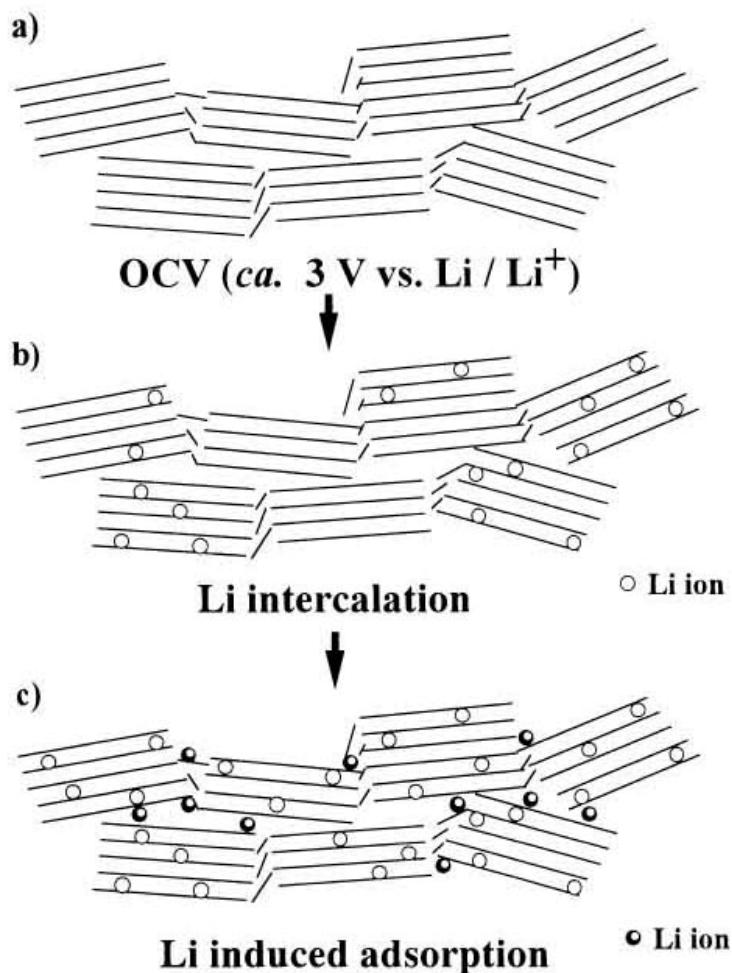
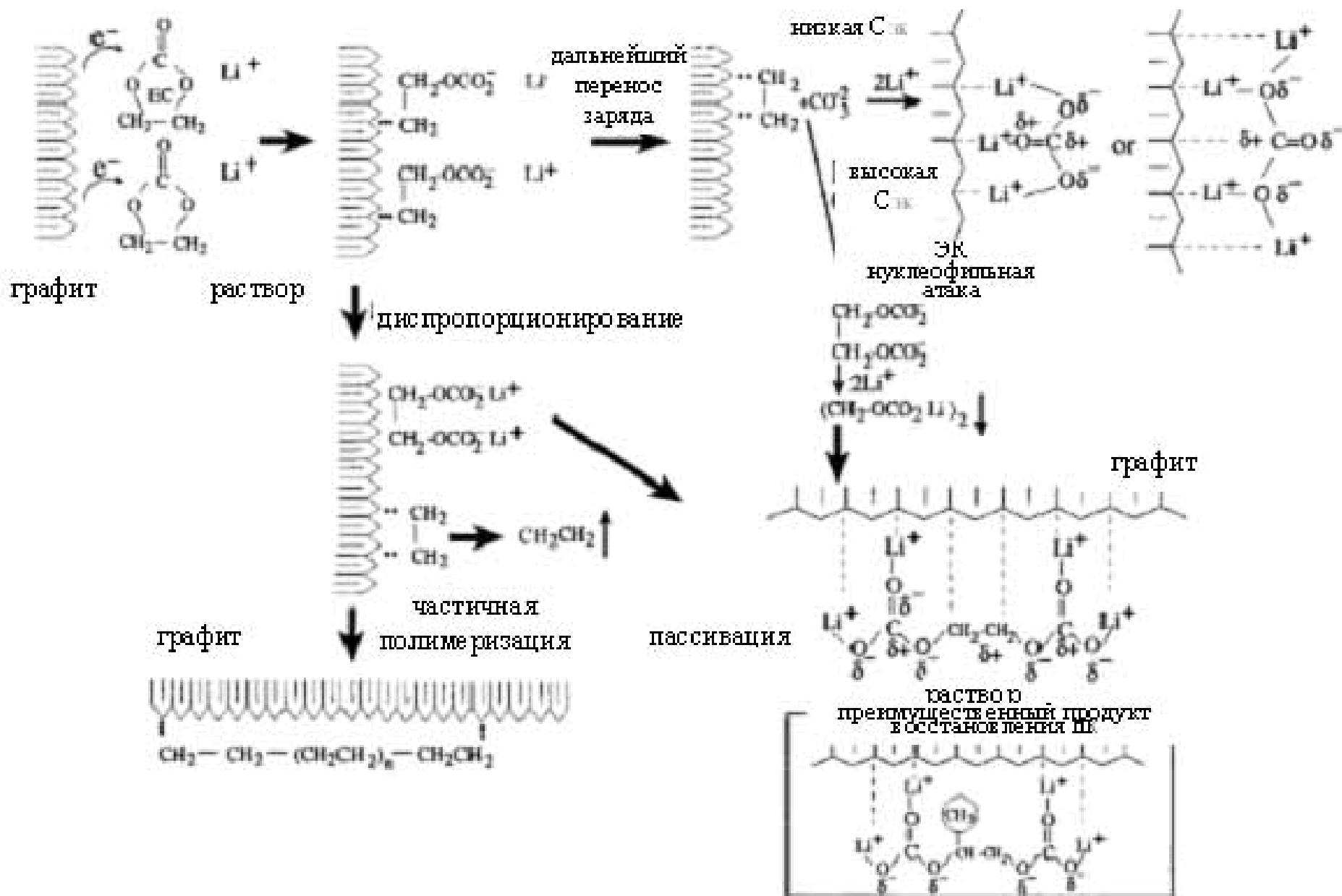
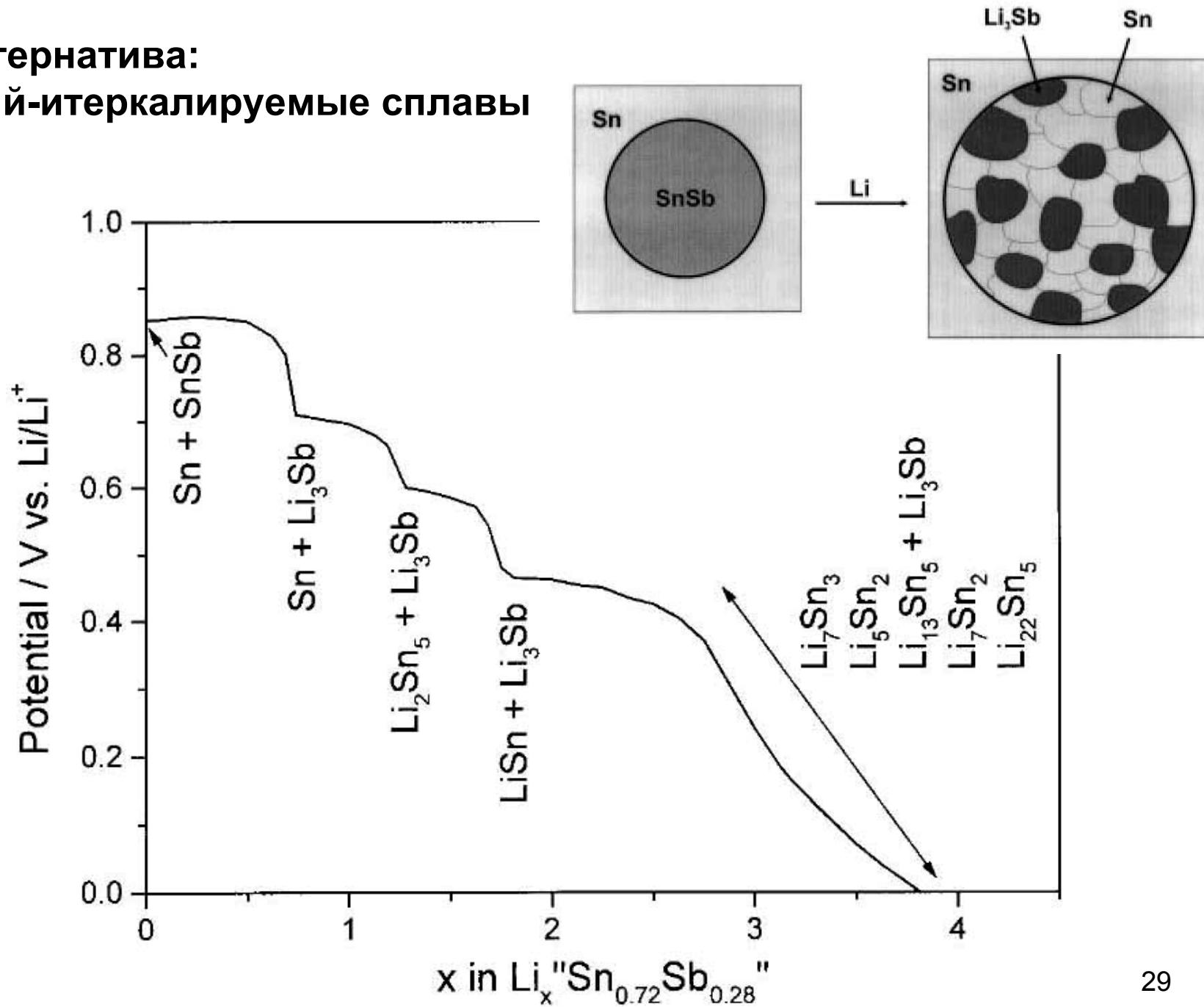


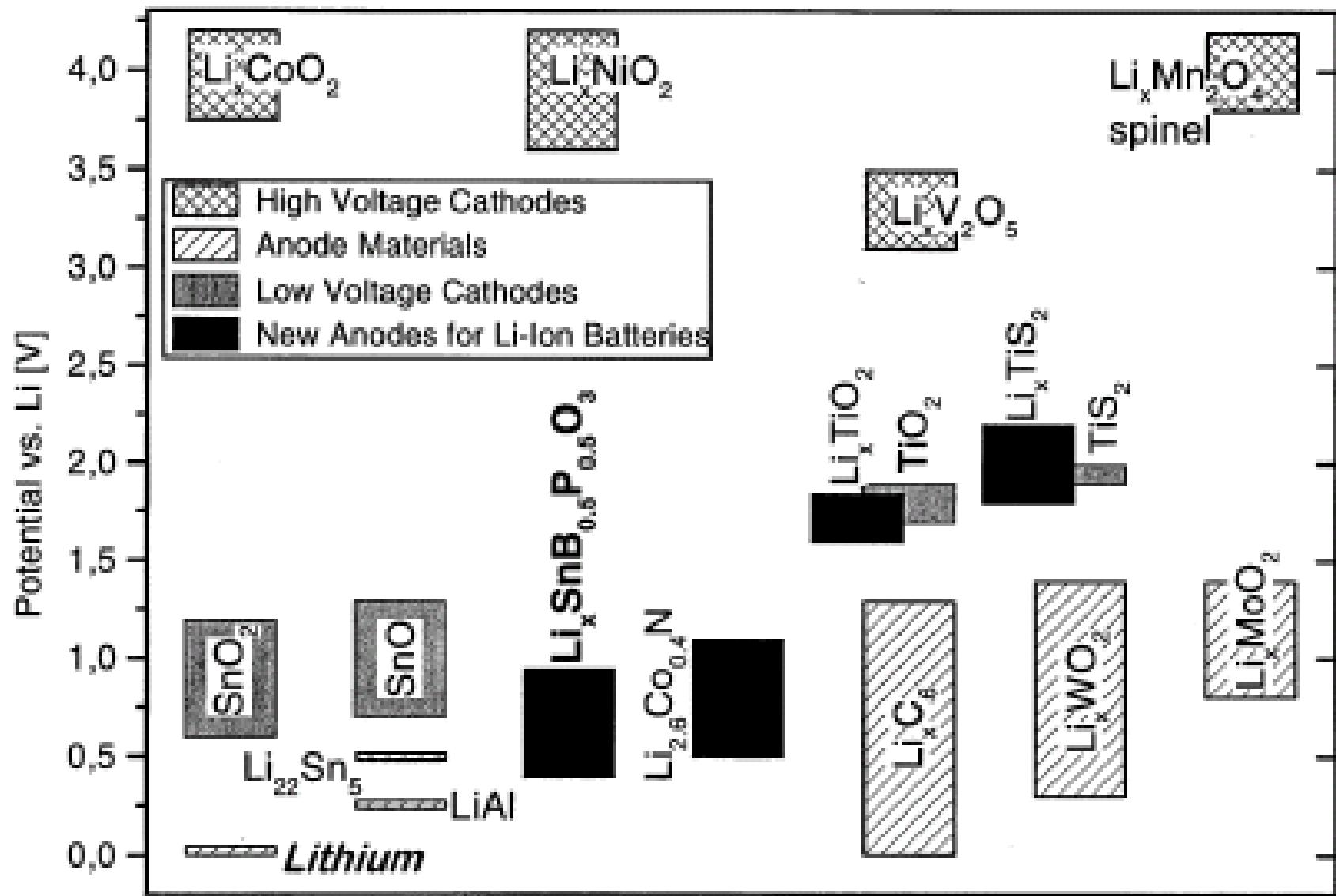
Fig. 2 Cyclic voltammograms of an Li_xC_6 electrode (graphite material) in propylene carbonate – 1 M LiClO_4 electrolyte (sweep rate 0.1 mV/s)

Образование пассивирующих пленок на графите

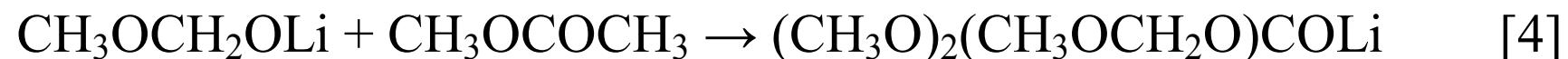
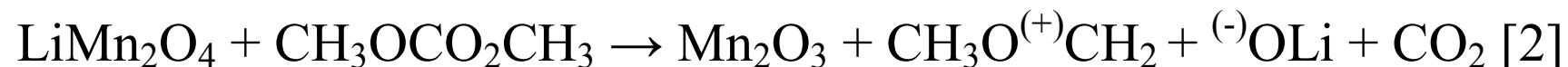
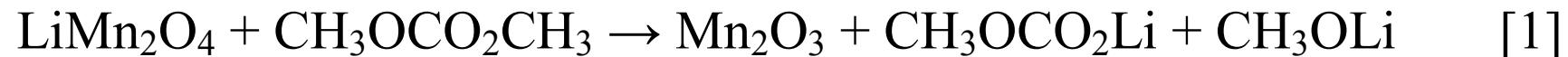


Альтернатива: литий-интеркалируемые сплавы





Образование пассивирующих пленок на оксидах



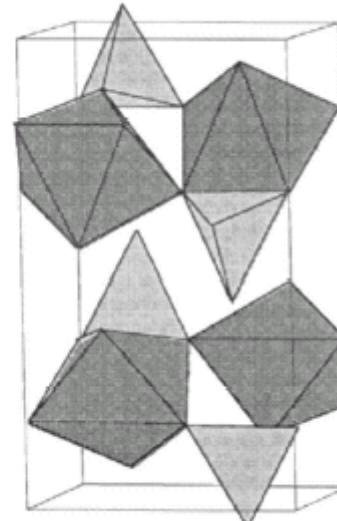
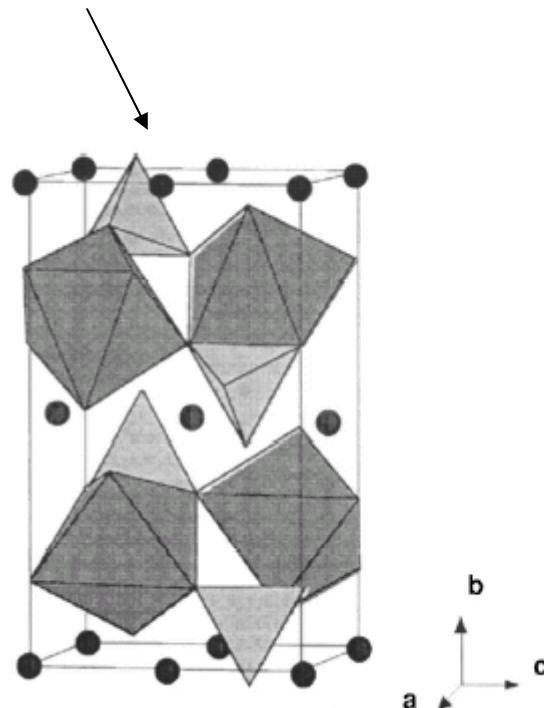
Методы характеристики интеркалятов и продуктов деградации

ИК, Раман
ЯМР

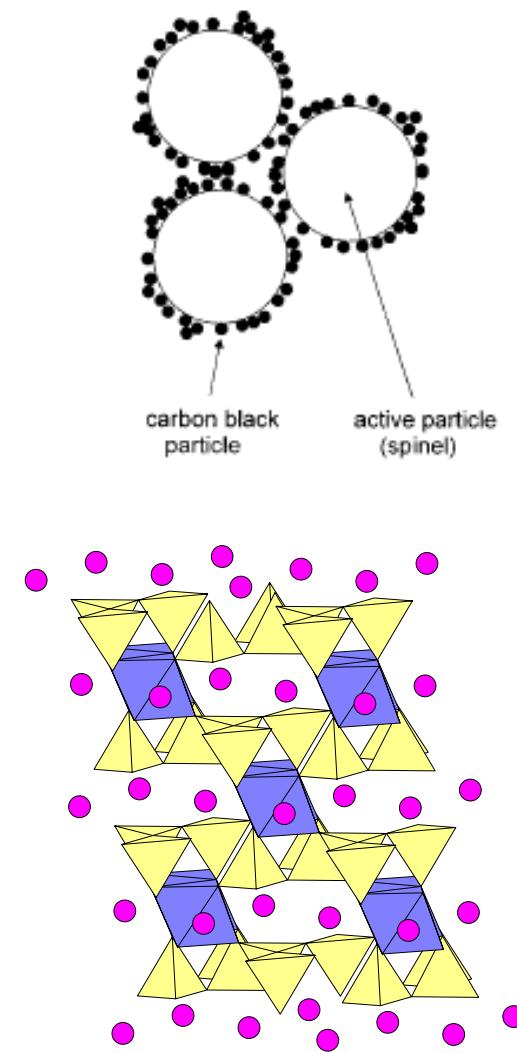
Рентгеновская
спектроскопия

**Рентгеновская и
нейтронная дифракция**

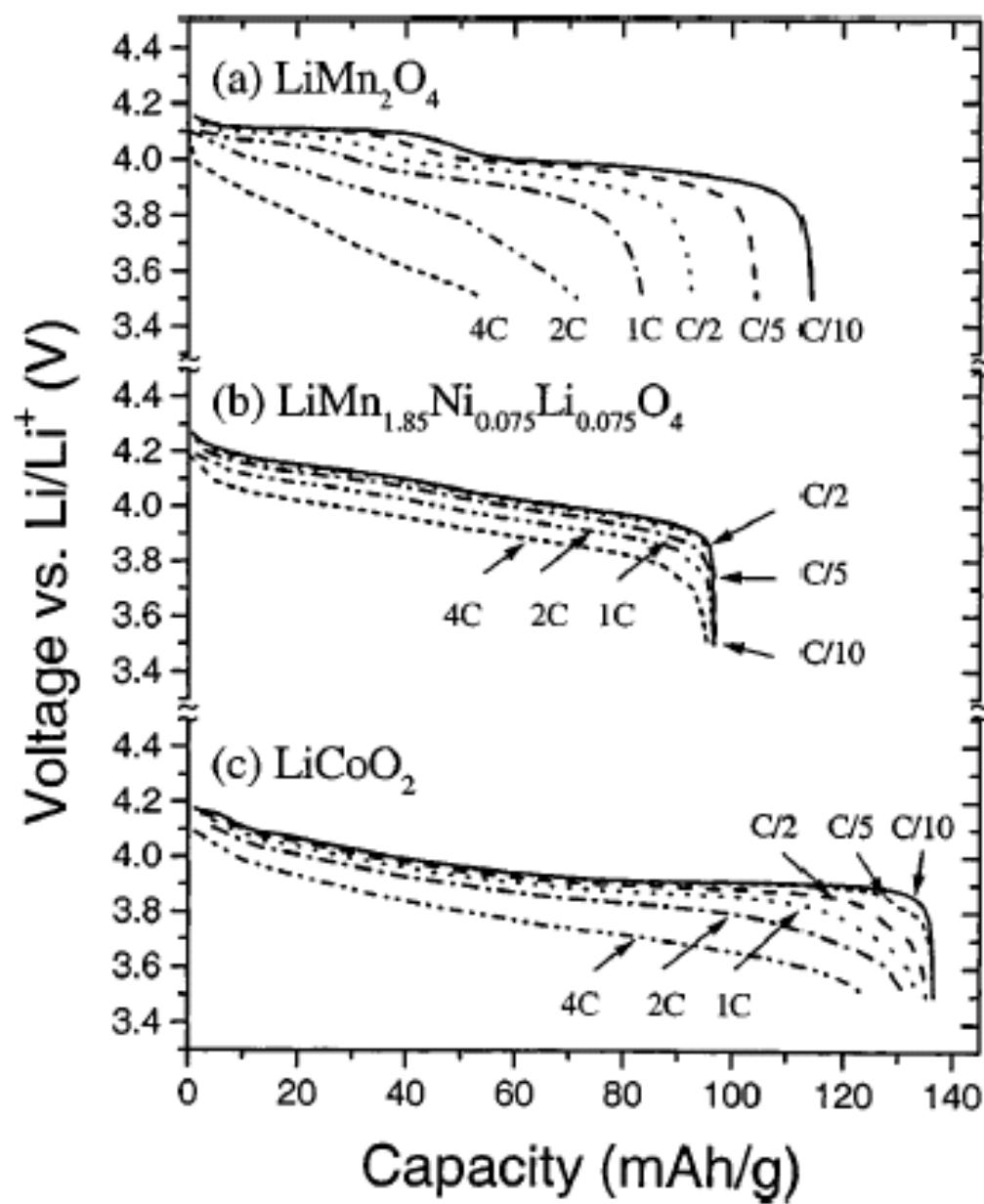
Новое поколение: сложные фосфаты



	LiFePO_4	FePO_4
Space Group		
a (\AA)	Pb nm	Pb nm
b (\AA)	6.008 (3)	5.792 (1)
c (\AA)	10.334 (4)	9.821 (1)
Volume (\AA^3)	4.693 (1) 291.392 (3)	4.788 (1) 272.357 (1)



Силикаты?
 $\text{Li}_2\text{VSi}_2\text{O}_6$



Общепринятое обозначение
плотности тока:

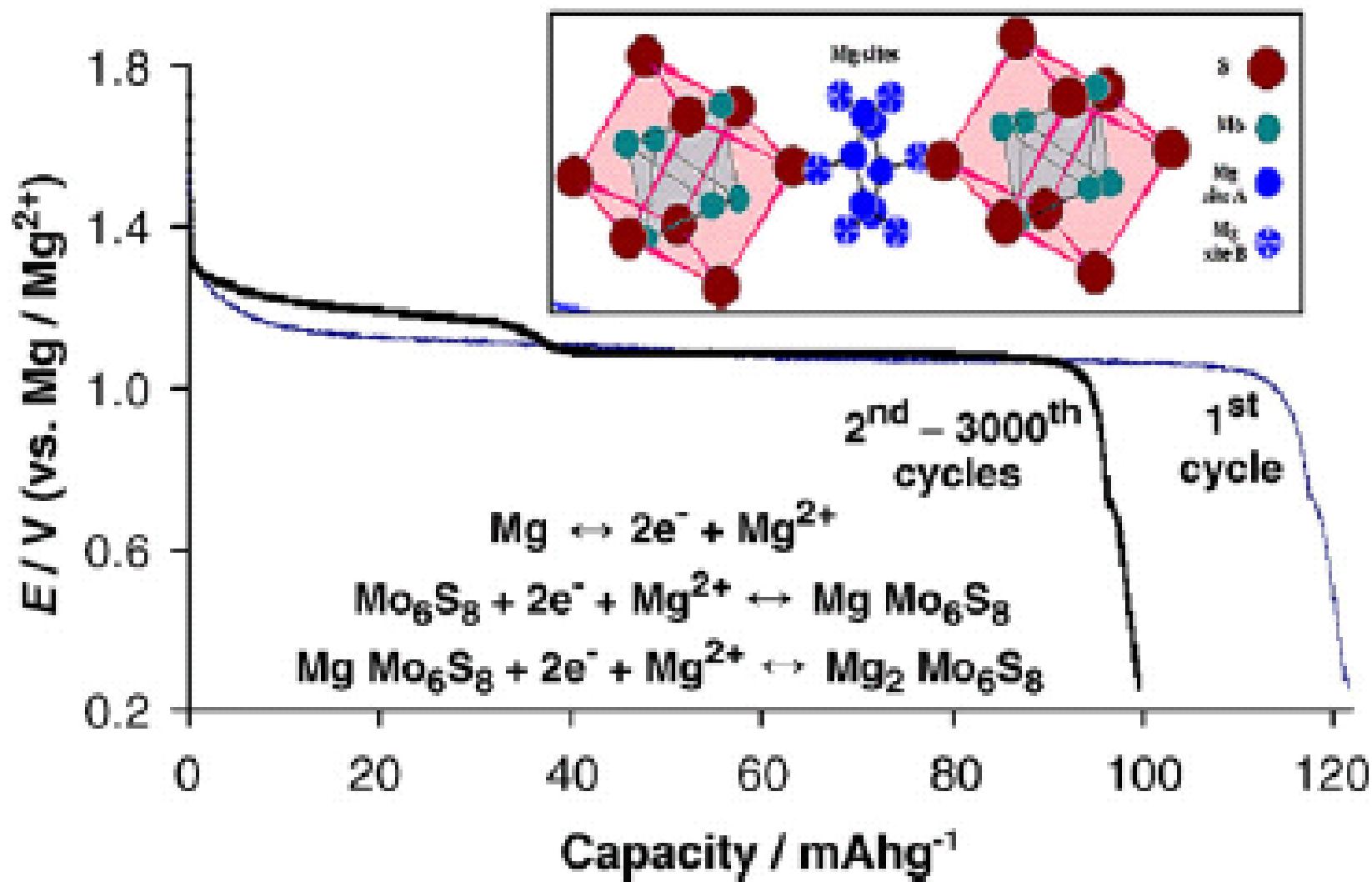
C/(число часов)

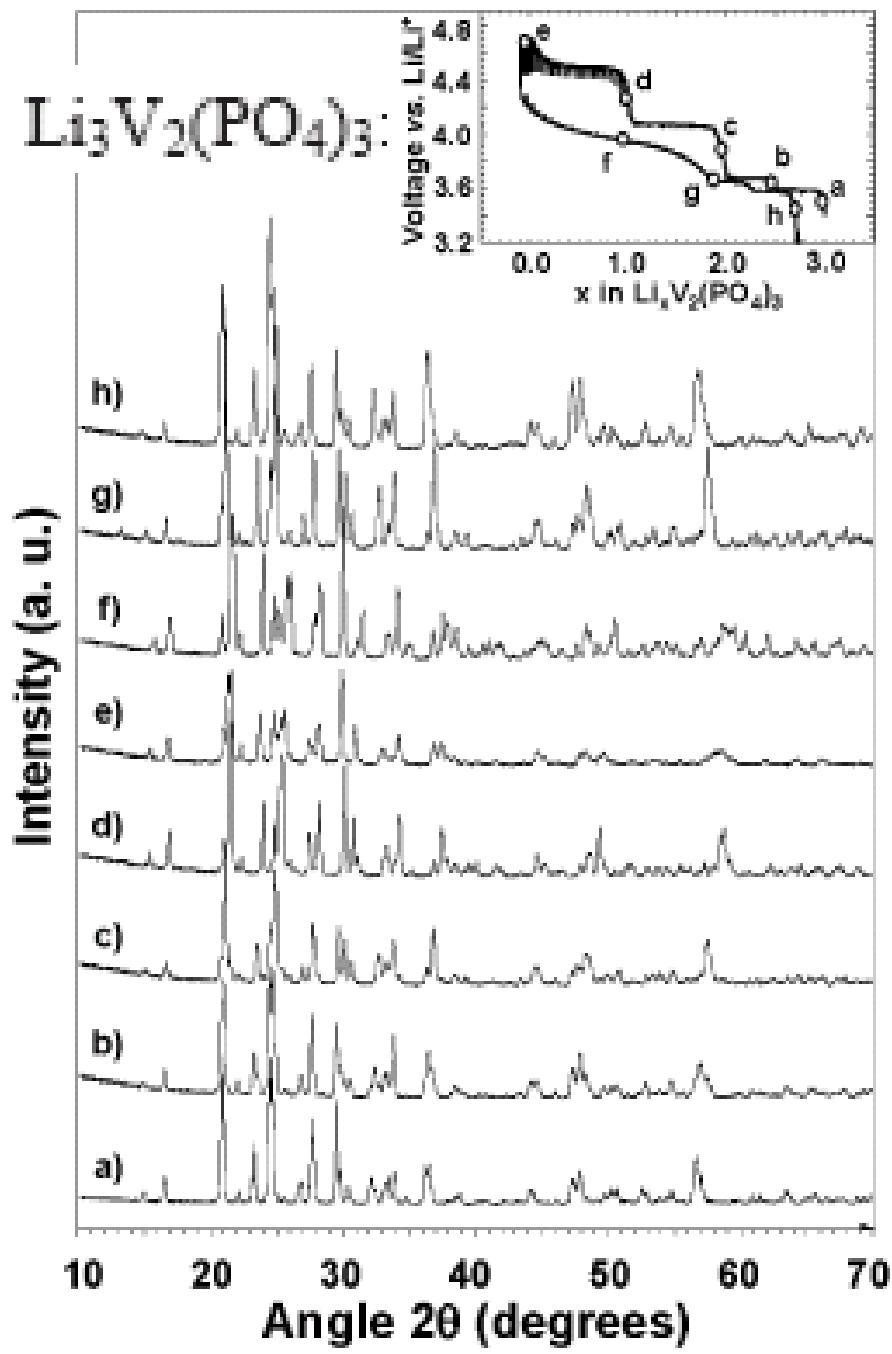
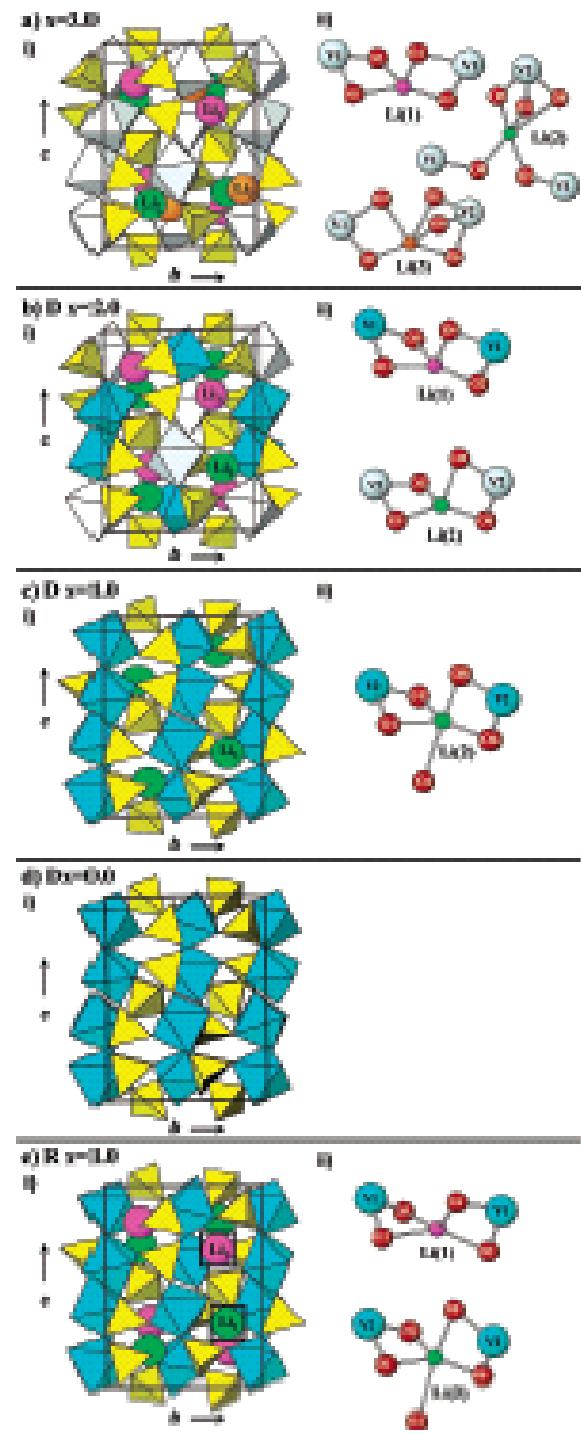


Оценка эффективного
коэффициента диффузии:

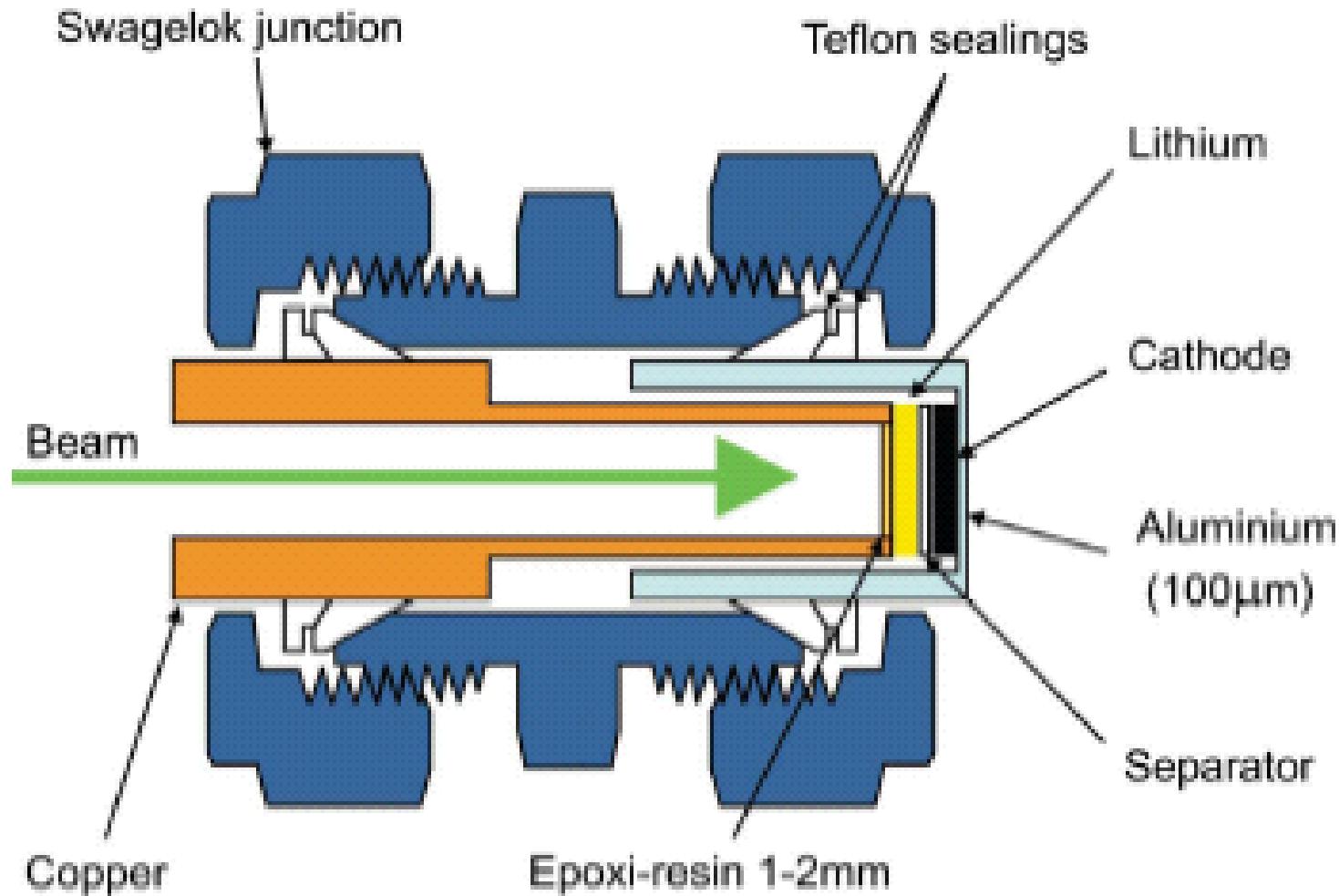
$$\text{Время} \cong \frac{(\text{размер частиц})^2}{D_{\text{eff}}}$$

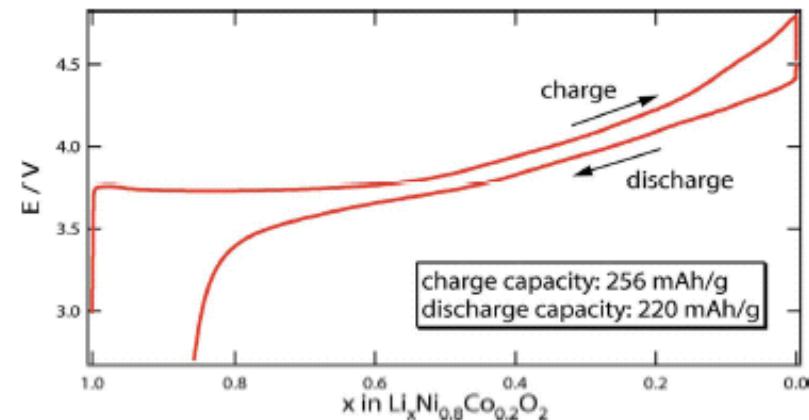
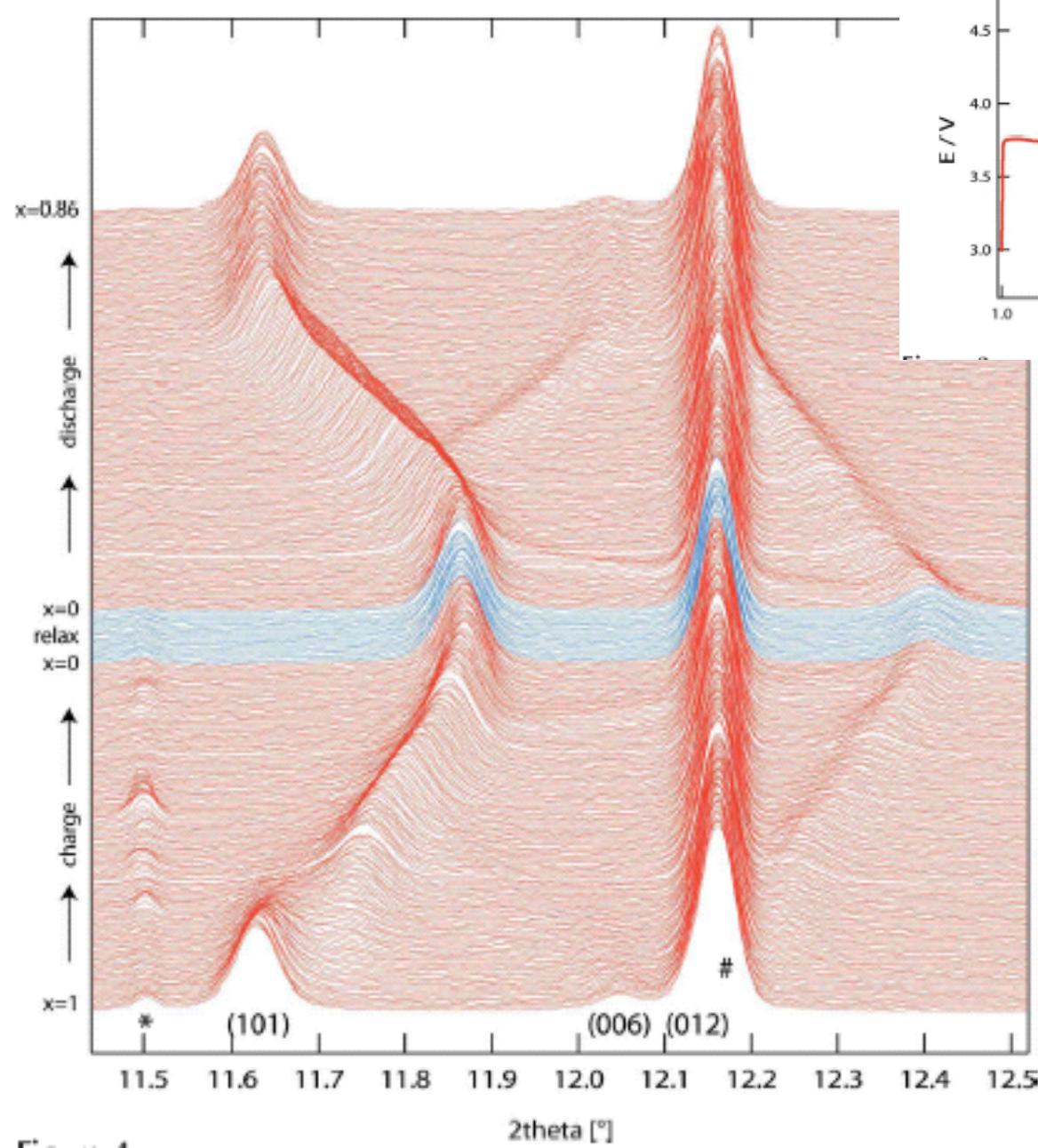
Интеркаляция магния





In situ дифракция

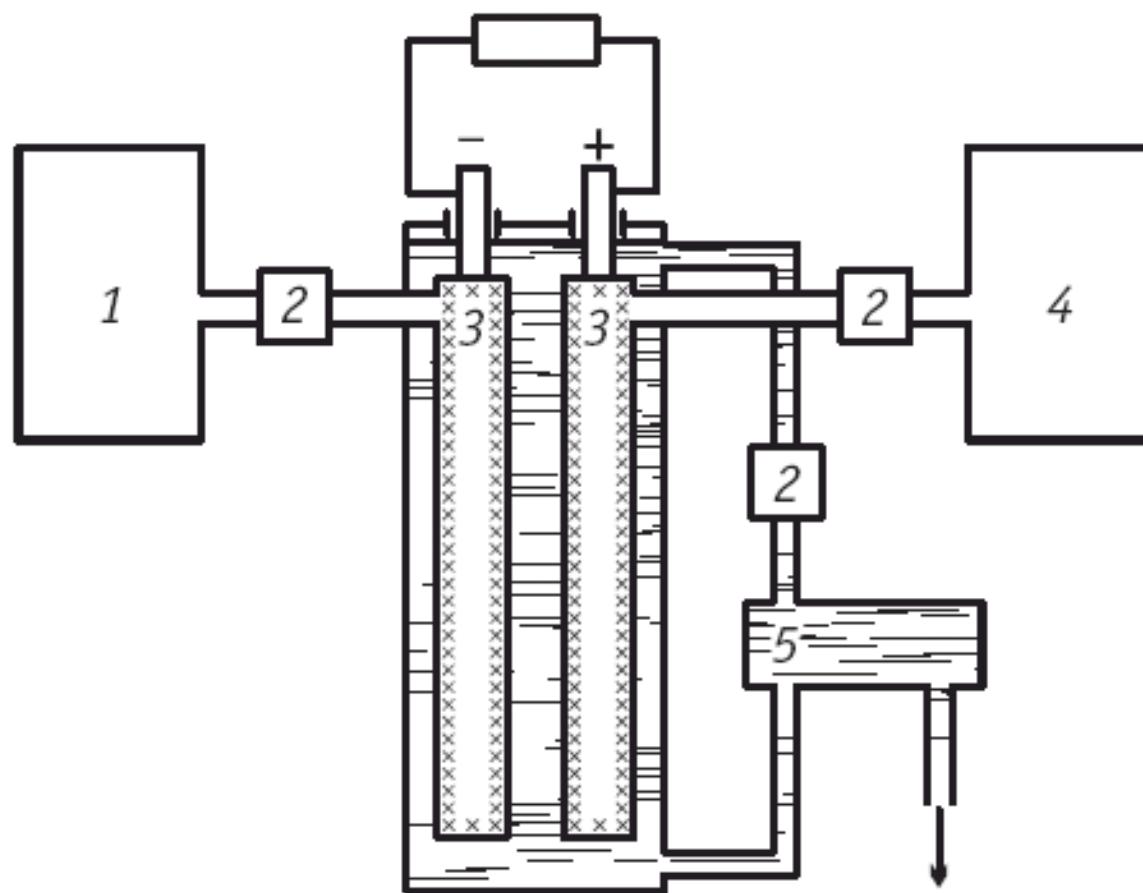




Разработки новых не-литиевых источников тока: элементы в высоких степенях окисления

Fe(III/VI)	Mean Activity Coefficient at 25°C <i>m/mol kg⁻¹</i>	KOH
The known super-iron-based cathodes (including those utilizing M ₂ FeO ₄ and M'FeO ₄ , where M = Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Cs ⁺ , Ag ⁺ and M' = Sr ²⁺ , Ba ²⁺ , and mixed cation salts) can be discharged in alkali media, in accordance with the generalized reactions:	0.001 0.002 0.005 0.010 0.020 0.050 0.100 0.200 0.500 1.000 2.000 5.000 10.000 15.000 20.000	0.965 0.952 0.927 0.902 0.871 0.821 0.779 0.740 0.710 0.733 0.860 1.697 6.110 19.9 46.4
$\text{FeO}_4^{2-} + \frac{5}{2}\text{H}_2\text{O} + 3 e^- \rightarrow \frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3 + 5\text{OH}^-;$		
	$E = 0.6 \text{ V vs SHE}$ (1)	
or		
$\text{FeO}_4^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 3 e^- \rightarrow \text{FeOOH} + 5\text{OH}^-;$		
	$E = 0.6 \text{ V vs SHE}$ (2)	38

Топливный элемент



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

Водород

Гидразин

Метанол

Муравьиная к-та

Этиленгликоль

Этанол

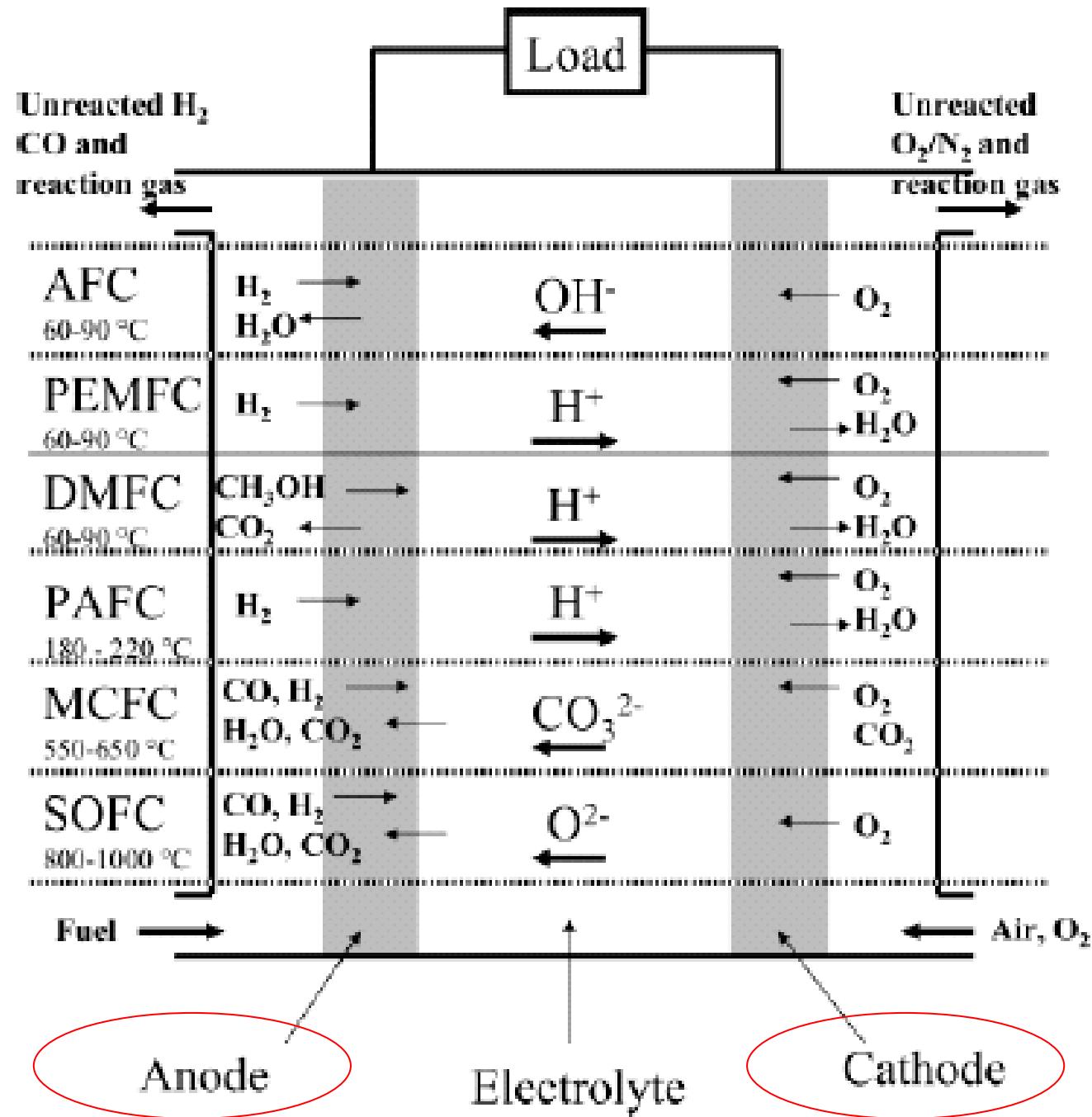
Монооксид

углерода

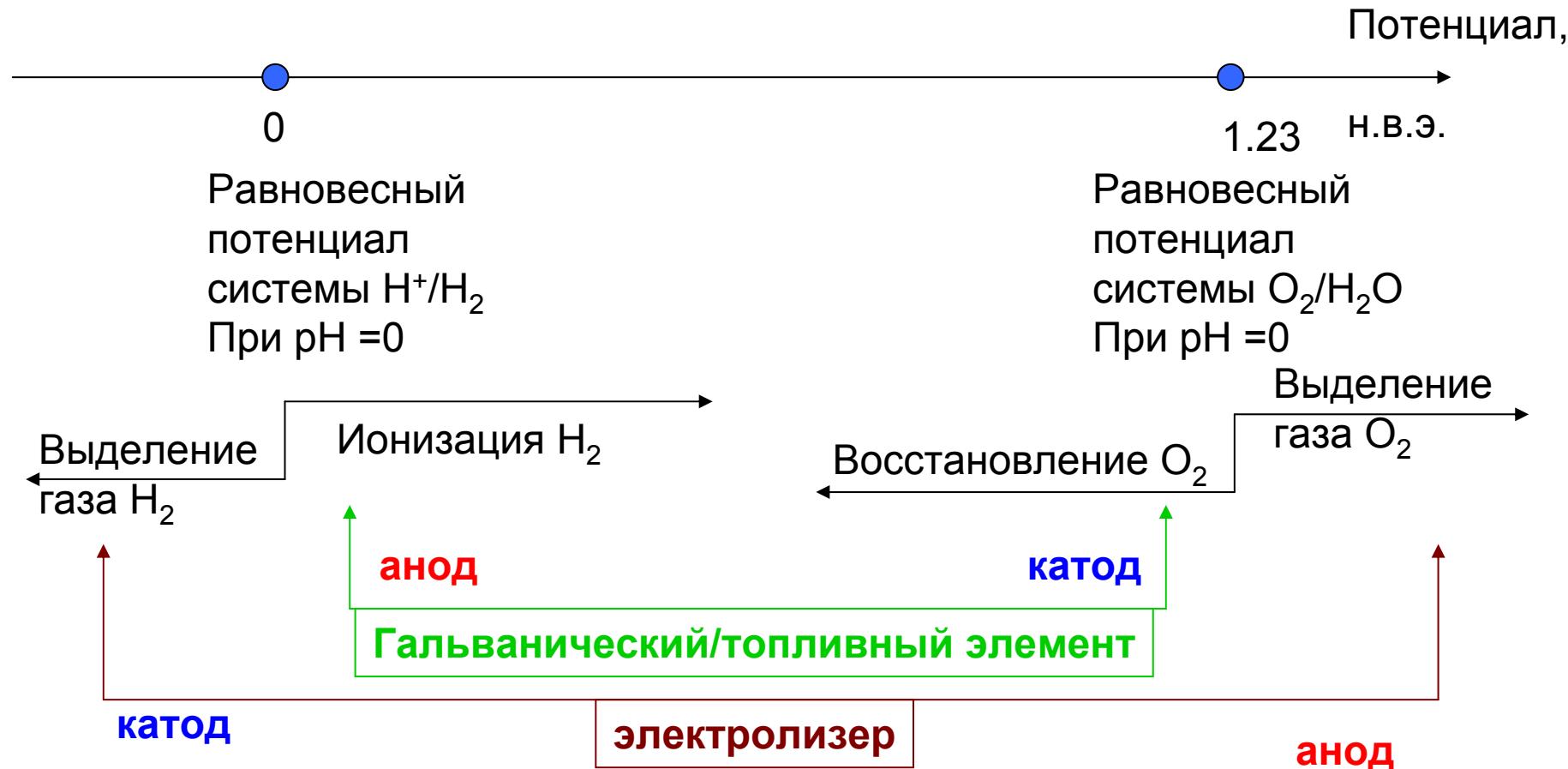
Углеводороды

Боргидриды

.....



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**, ₄₁
катода в гальваническом элементе).

The Interconversion of Electrical and Chemical Energy

The Electrolysis of Water and the Hydrogen–Oxygen Fuel Cell

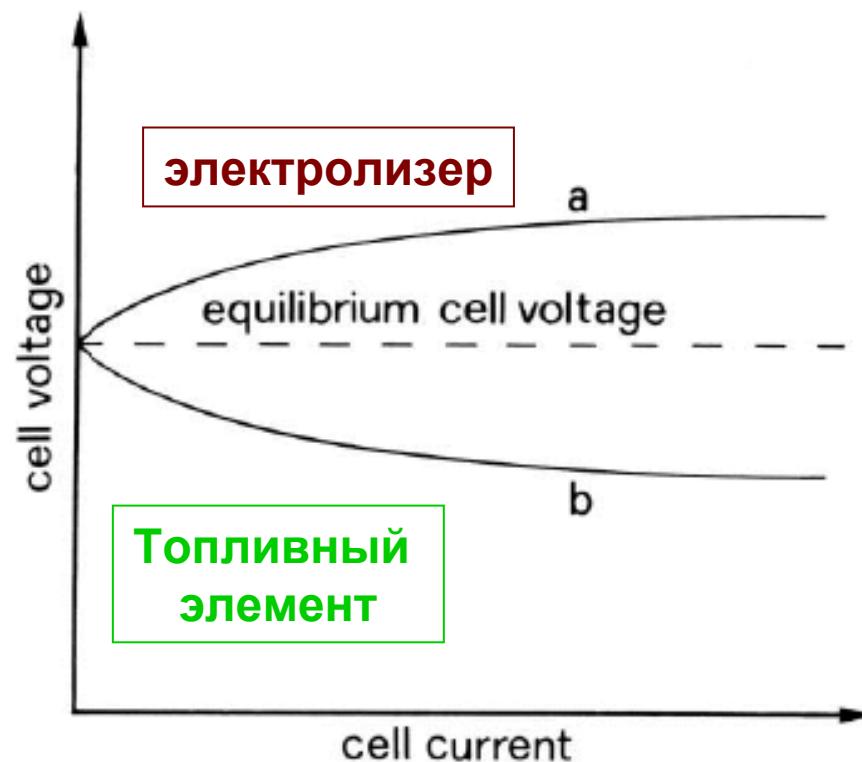
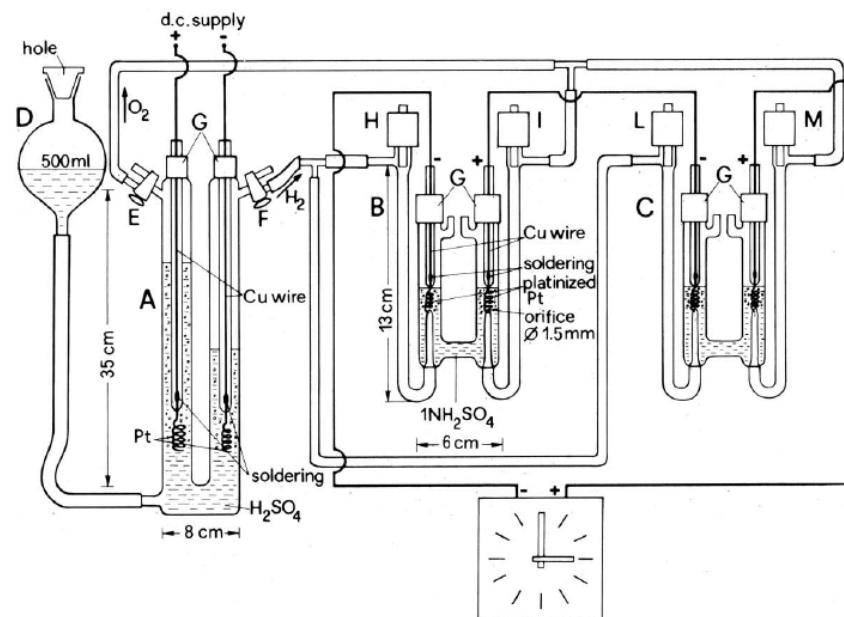
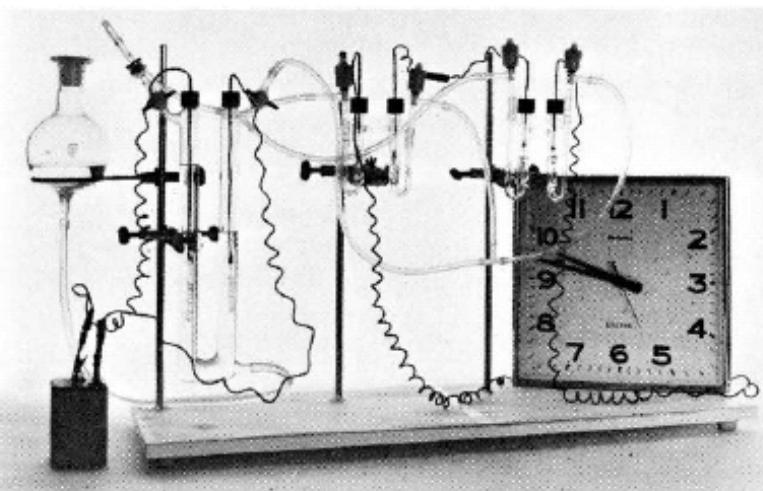
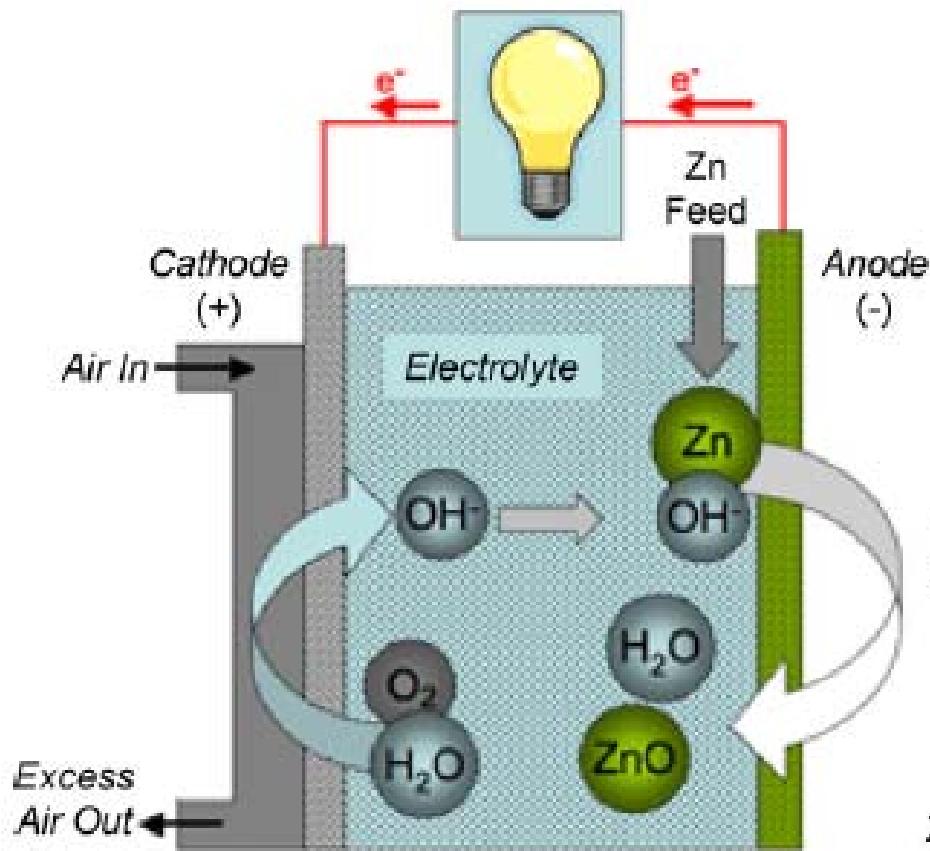


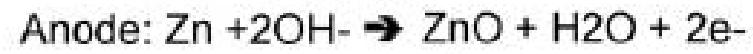
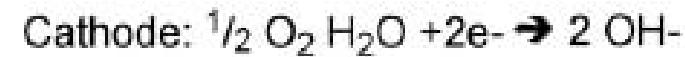
Figure 1. Schematic voltage-current dependence in a driven cell (a) and in a self-driven cell (b).



Металлы как топливо?



Fuel Cell Reactions



Zinc and air are fed to the fuel cell.
 ZnO is removed by the flowing electrolyte.

Электрохимические журналы

Electrochimica Acta

Journal of Electroanalytical Chemistry

Bioelectrochemistry

Electrochemistry Communications

Journal of Power Sources

Corrosion Science

Journal of Applied Electrochemistry

Journal of Solid State Electrochemistry

Electroanalysis

Journal of the Electrochemical Society

Electrochemical and Solid-State Letters

Elsevier

Springer

Wiley-VCH

ECS