

Электрoхимическая термoдинамика

Электродное равновесие

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

«прикладные вопросы»

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

Источники тока и электролизеры – термoдинамические аспекты

равновесие на границе электрод/раствор

Электрохимическая свободная энергия Гиббса

$$d\bar{G} = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dN_i + F \sum_i z_i \varphi dN_i$$

Э. Гуггенгейм, 1929:

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + z_i F \varphi$$

Фаза, в которой
находится частица i

$$\varphi^\alpha = \psi^\alpha + \chi^\alpha$$

Гальвани-потенциал

$$\Delta_{\alpha}^{\beta} \varphi = \varphi^{\beta} - \varphi^{\alpha} = \frac{\mu^{\alpha} - \mu^{\beta}}{zF}$$

Вольта-потенциал

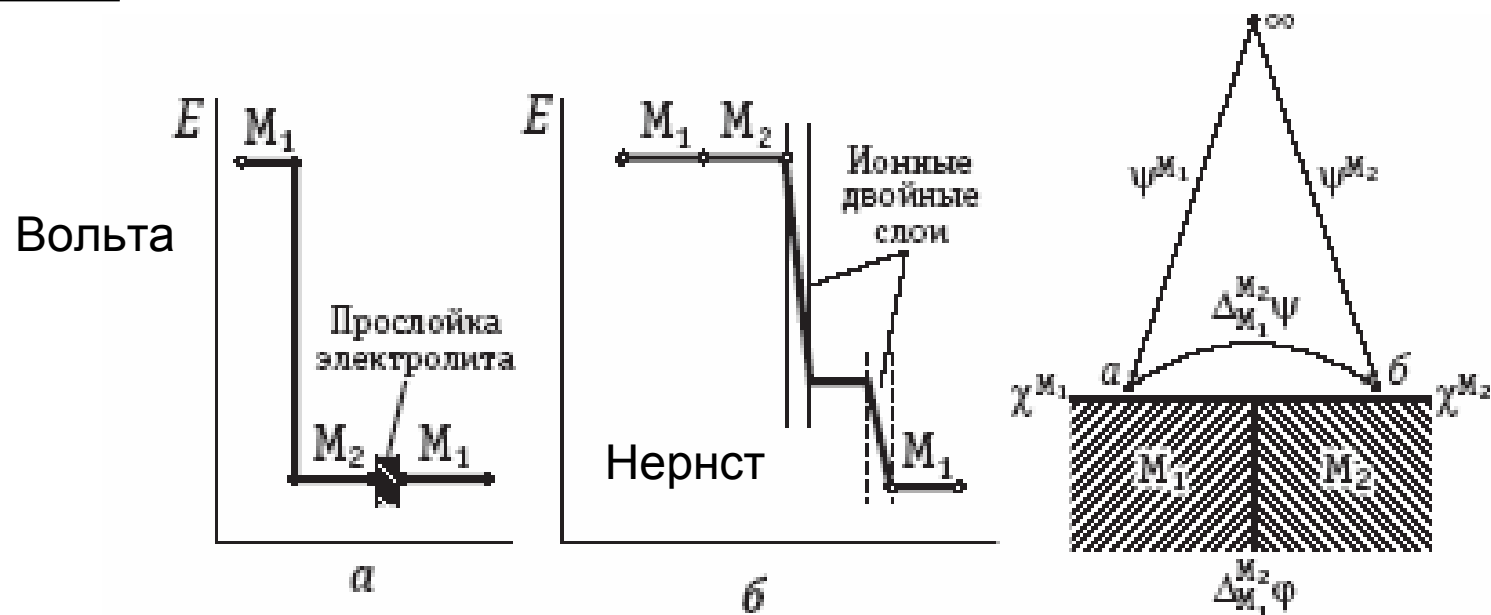
Поверхностный
потенциал

Уравнение Нернста, 1889
(эмпирическое!)

$$\Delta_p^M \varphi = const + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^z}$$

7.10

Возникновение ЭДС электрохимической цепи



«абсолютный» потенциал

$M_1 | \text{раствор} | M_2 | M_1$

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

Е.А.Каневский, ~1950

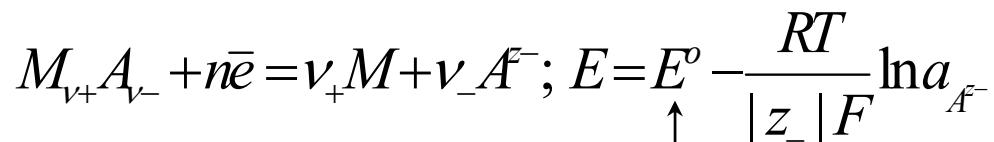
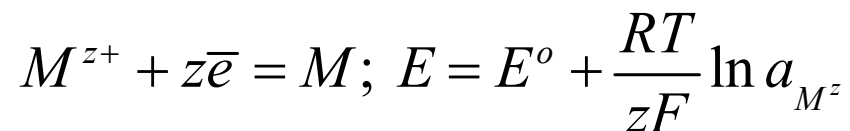
$$E_K = \Delta \psi_p^M + \frac{W_e^M}{e_0} \quad \leftarrow \text{работа выхода электрона}$$

$$E_{абс}(свэ) = -4.44 \text{ В}$$

6.4

Классификация электродов

электрод
I рода



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, диссоциативно адсорбирующаяся на инертном электроде (например, водородный и хлорный электроды).

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)

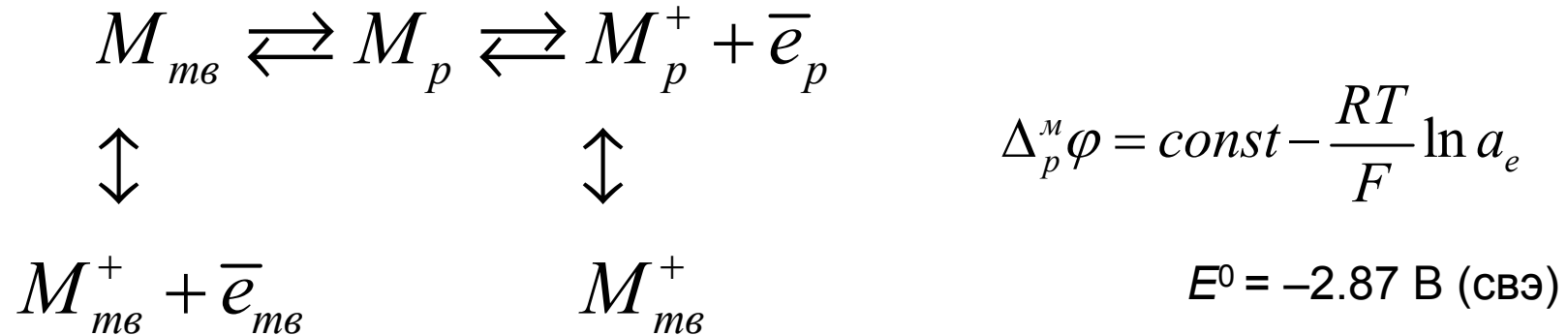
(в этих цепях не протекает химических реакций)

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

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



электронное равновесие

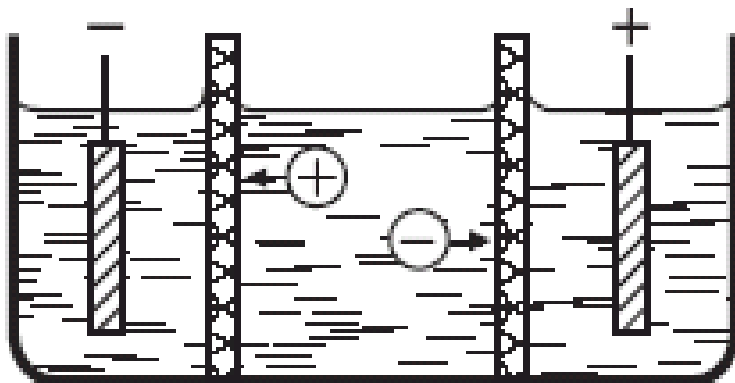


мембранное равновесие

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

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

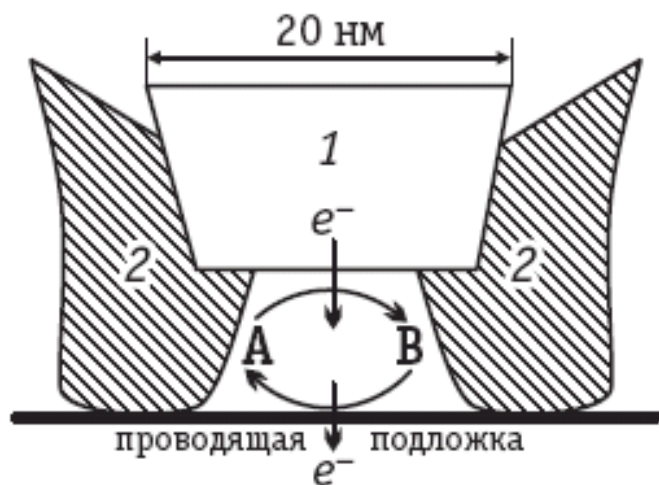
Двухэлектродная электрохимическая ячейка



- Разделенные или неразделенные пространства



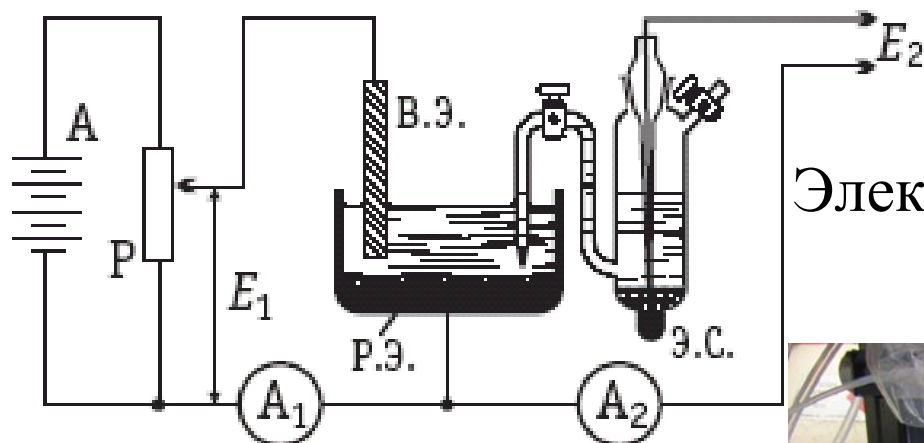
*Выходное напряжение
источника*



- Открытые и герметичные ячейки
- Симметрия (равномерность) распределения линий тока
- Термостатирование

Трехэлектродная электрохимическая ячейка

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



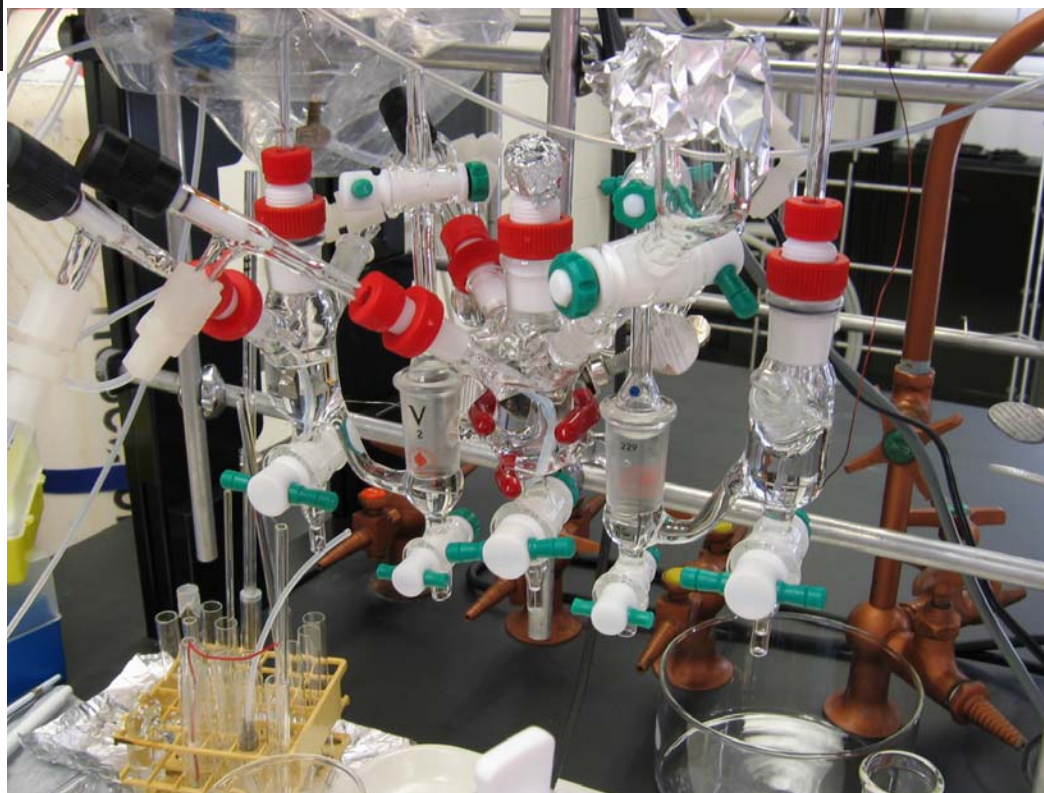
Электрод сравнения (Reference, RE)

Рабочий электрод
(Working, WE)

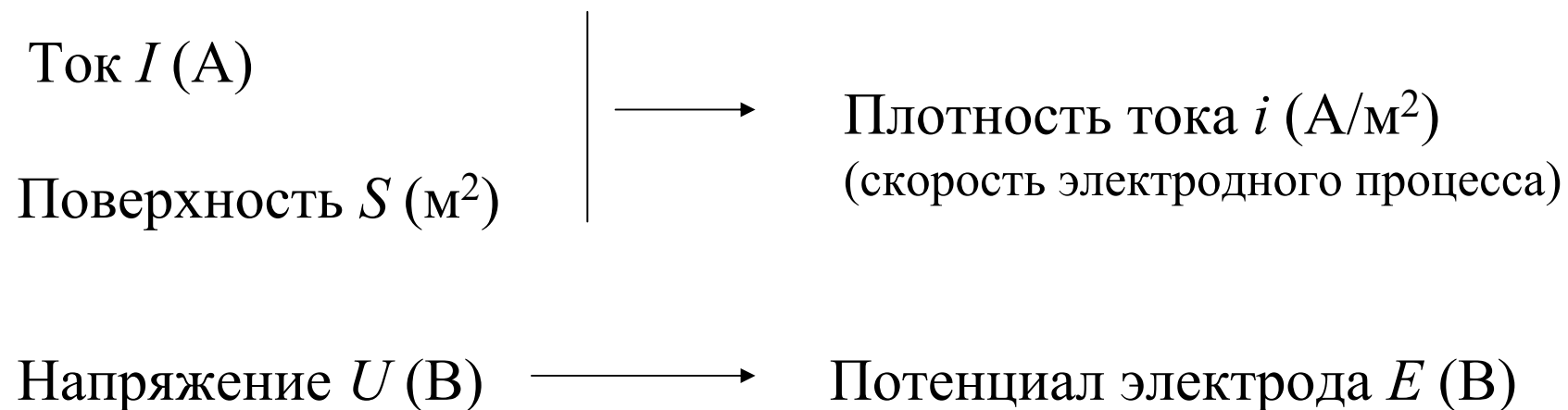
$$U = E(WE) - E(CE) - IR$$

↑

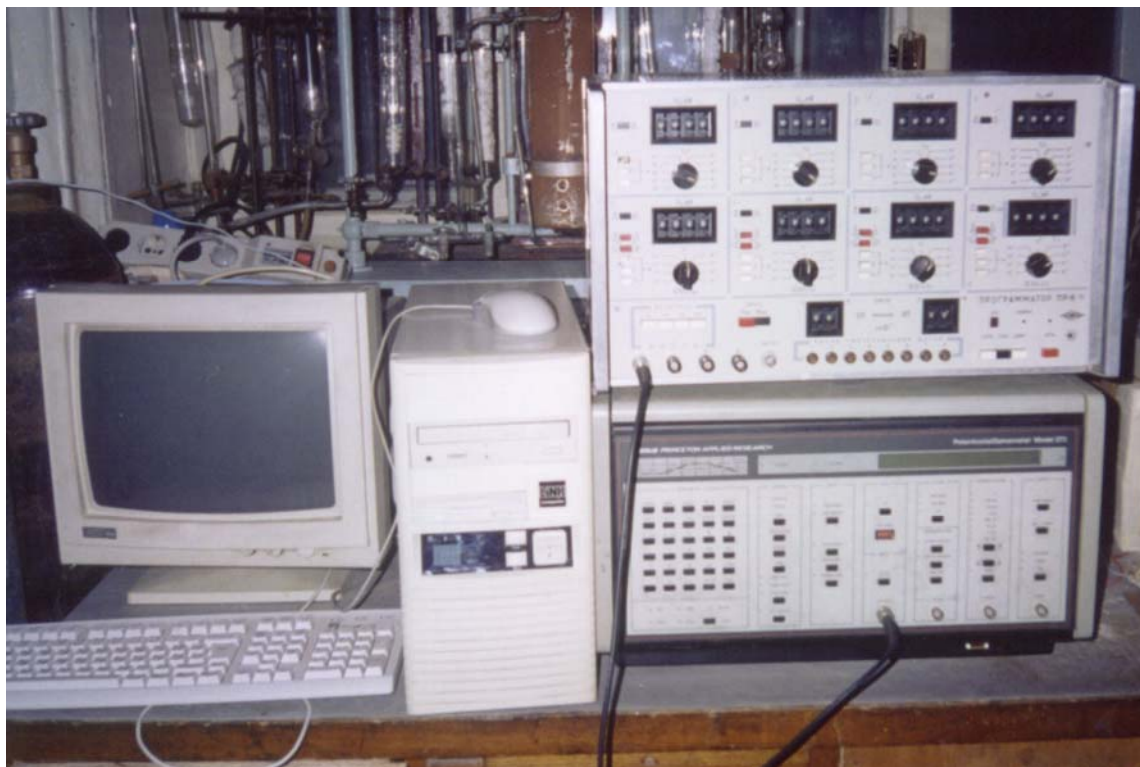
**Напряжение,
не потенциал!**



Важнейшие экспериментально измеряемые величины



+ in situ спектральные и
дифракционные методы



AUTOLAB

ПИ-50, ПГ-2

PARC

**Ламповые
5827(м), 5848**

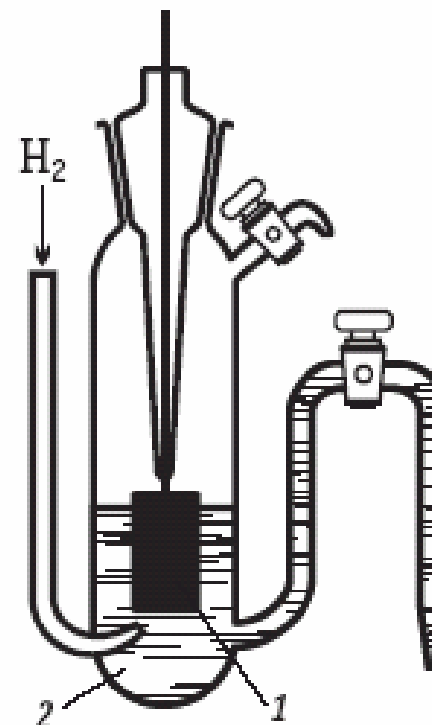
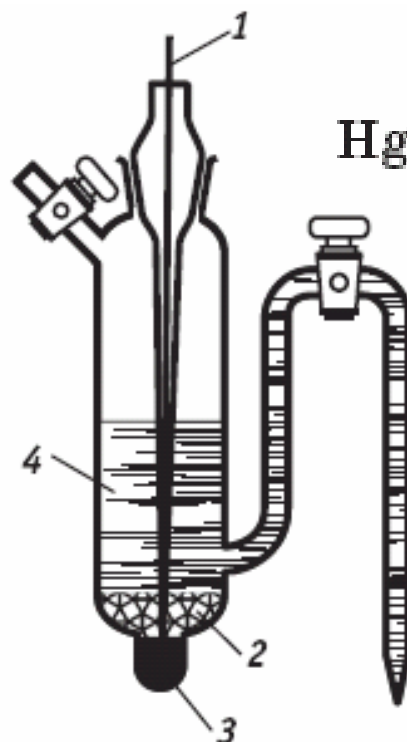
SOLARTRON



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
насыщенный	saturated (SCE)	0.241(2)	iodide, iodate, acetate,	and mixed (with
нормальный	normal (NCE)	0.280(1)	oxalate electrodes	alcohols or dioxane)
децинормальный	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>			nitrate	aprotic
	Mercury-mercurous sulphate electrode	0.6151(5)	Ag/Ag ₂ SO ₄ , Pb/Pb ₂ SO ₄	aqueous, mixed
<u>Оксиднортутный</u>	Mercury-mercuric oxide electrode	0.098		aqueous, mixed
<u>Хингидронный</u>	Quinhydrone electrode		chloranil, 1,4- naphtoquinhydrone	any with sufficient solubility of
	0.01 M HCl	0.586(8)		components
	0.1 M HCl	0.641(4)		



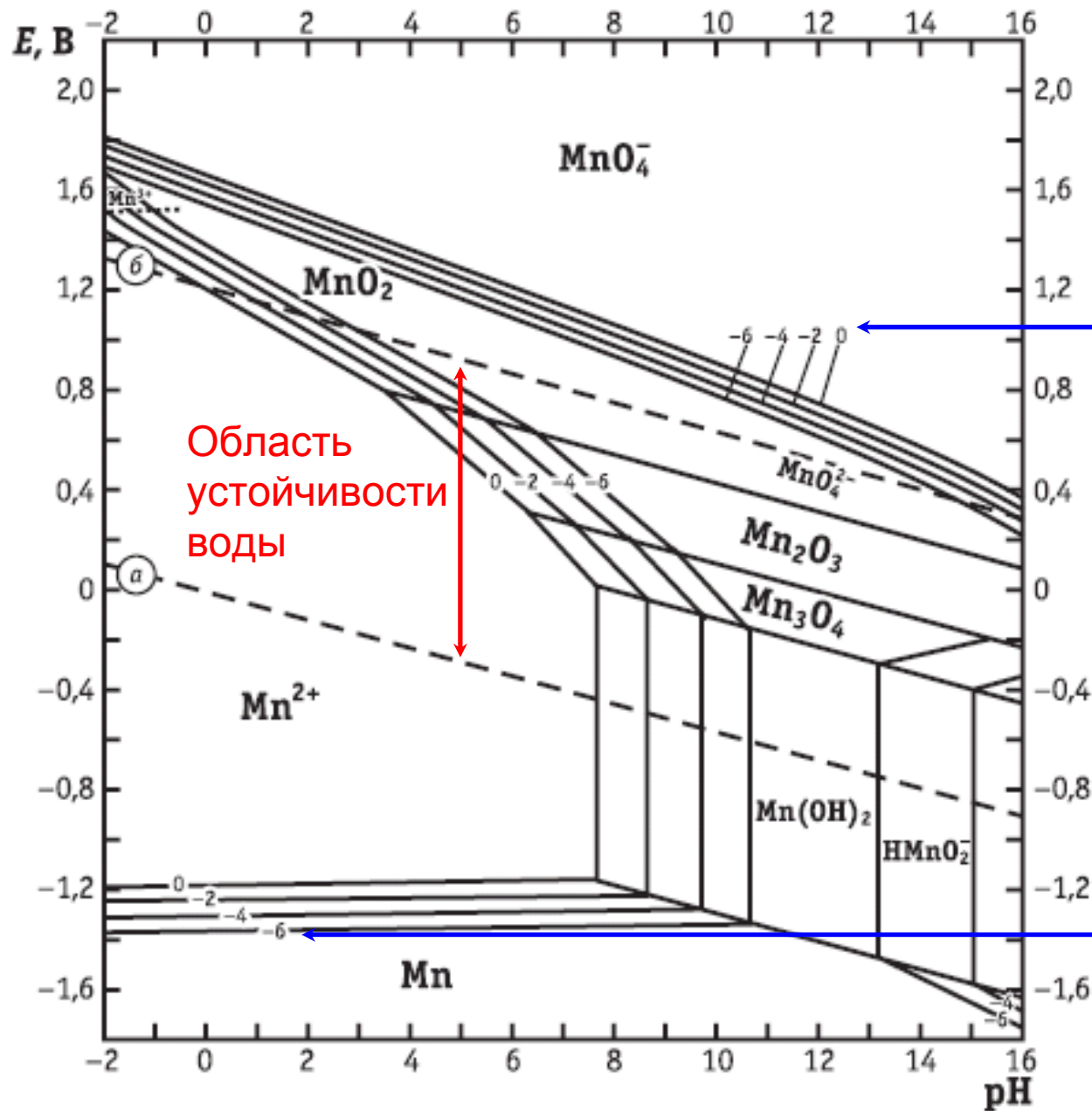
СТАНДАРТНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

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 мкМ
 -2 \rightarrow 10 мМ

Pure & Appl. Chem., Vol. 57, No. 3, pp. 531–542, 1985.

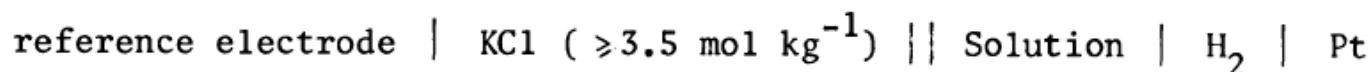
DEFINITION OF pH SCALES, STANDARD REFERENCE VALUES, MEASUREMENT OF pH AND RELATED TERMINOLOGY

(Recommendations 1984)

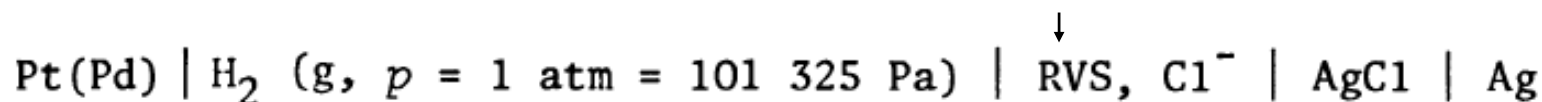
(ref. 2) in that, in terms of its (notional) definition

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

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:



Reference value standard



Учет коэффициента активности хлорида
в среднем коэффициенте активности – сверхтермодинамический.

Зависимость окислительно-восстановительных потенциалов от природы растворителя

- Скачок потенциала на границе двух жидкостей – неизмеряем.
- Работа переноса иона из одной жидкости в другую – неизмеряема.

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

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

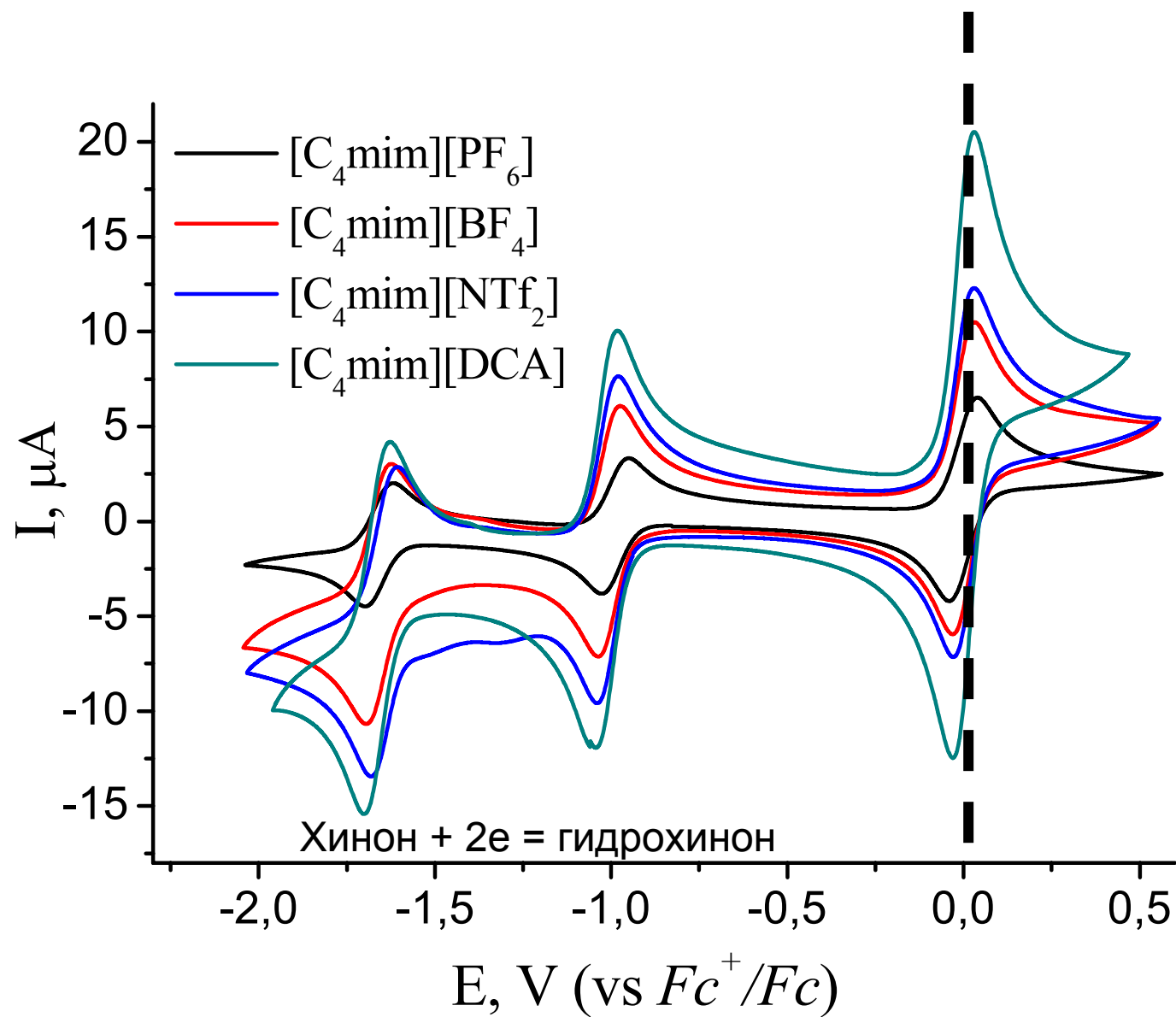
PART 3: STANDARD POTENTIALS OF SELECTED ELECTRODES

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

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

Диффузия

$$j_{\text{д}} = -k_{\text{д}} c_i \text{grad } \mu_i \quad \Longrightarrow \quad j_{\text{д}} = -D_i \text{grad } c_i \quad (\text{I закон Фика})$$

Поток диффузии Коэффициент диффузии

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

Миграция

$$j_{\text{м}} = \frac{z_i}{|z_i|} c_i u_i X = - \frac{z_i}{|z_i|} u_i c_i \text{grad } \varphi_i$$

Поток миграции Подвижность

диффузионный потенциал

$$\Delta\varphi_{\text{дифф}} = -\frac{RT}{F} \int_I^{\text{II}} \sum_i \frac{t_i}{z_i} d \ln a_i$$

1-ый закон Фика

$$\frac{j_+}{c_+} = \frac{j_-}{c_-}; j_i = \underbrace{-D_i \text{grad} c_i}_{\text{диффузия}} - \underbrace{\frac{z_i}{|z_i|} u_i c_i \text{grad} \varphi}_{\text{миграция}}; \boxed{D_i \simeq \frac{RT}{|z_i| F} u_i}$$

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

Уравнение
Нернста-Эйнштейна

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

диффузионный потенциал

Во всей зоне изменения концентрации

M. Planck, 1890

- неизменны свойств растворителя

- одинаковы подвижности ионов

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

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

P. Henderson 1907-1908

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

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

Электрохимические источники тока

Требования:

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

$$U = E - |\Delta E_{\kappa}| - |\Delta E_a| - IR_{\text{внутр}}$$

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

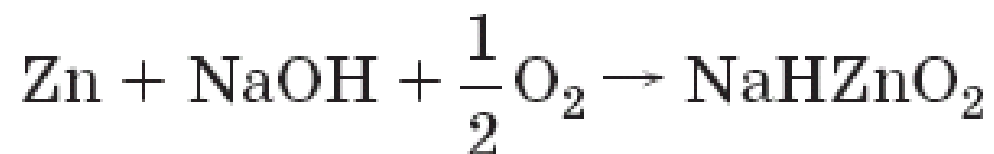
«Органическая электрохимия»

Первичные

Элемент Лекланше, 1.5-1.8 В



Цинк-воздушные (воздушно-цинковые), 1.4 В



Оксидно-ртутные, 1.34 В



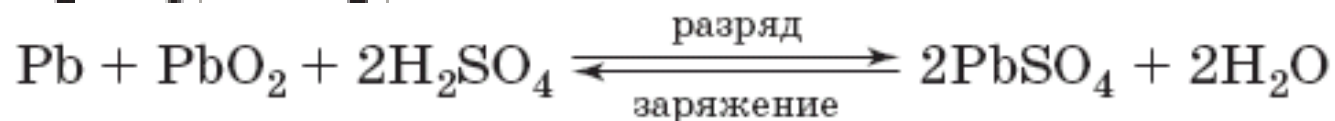
Литиевые, 3 и боле В



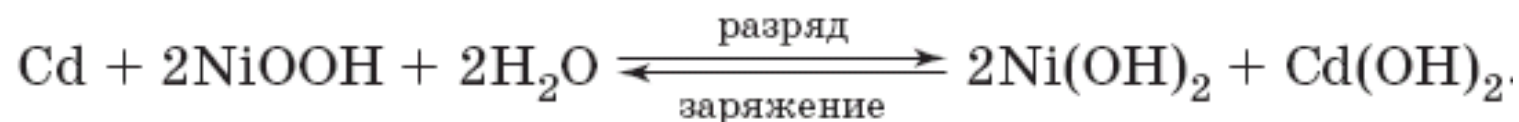
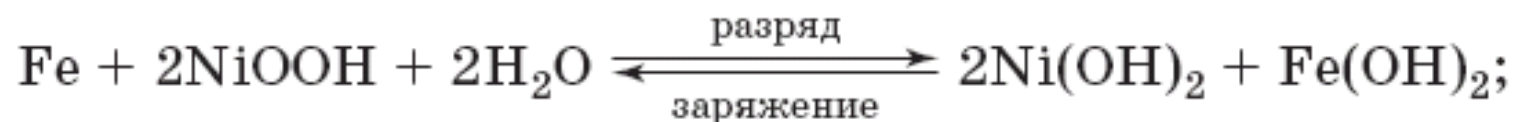
тионилхлорид

Свинцовый аккумулятор

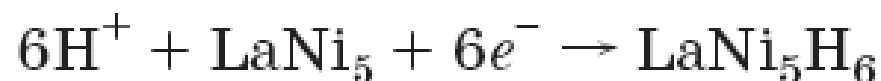
Вторичные



Железо(кадмий)-никелевый, 1.35 – 1.4 В



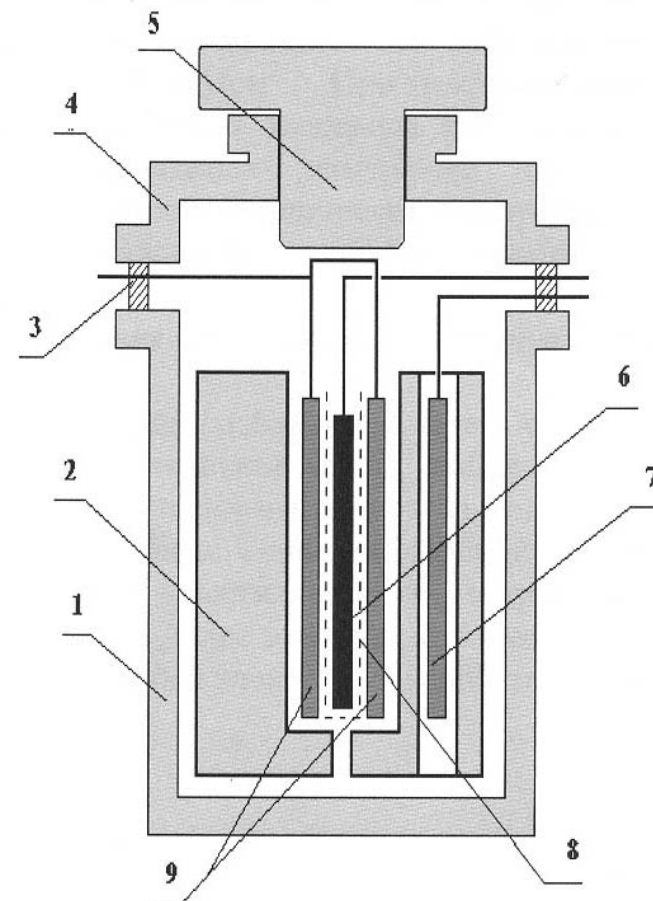
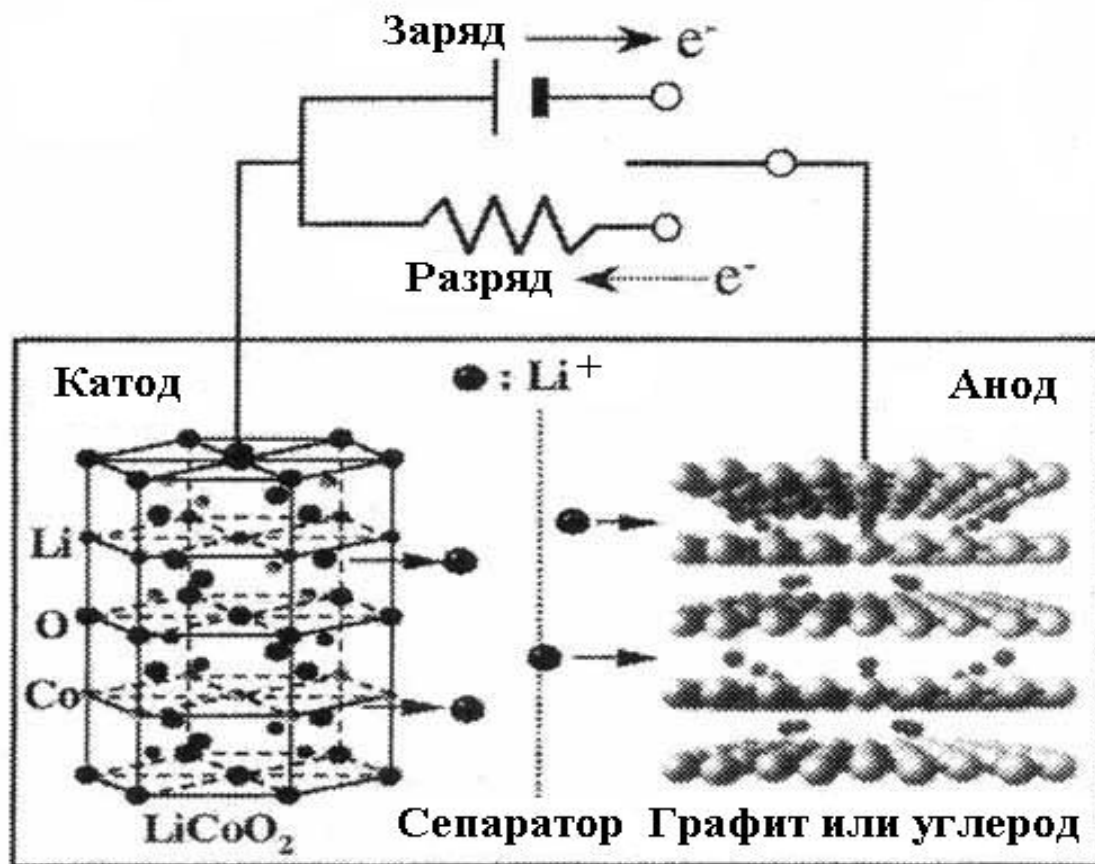
Никель-металлогидридные



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 -бутиролактон

Тетрагидрофуран (THF)

Диметоксиэтан (DME)

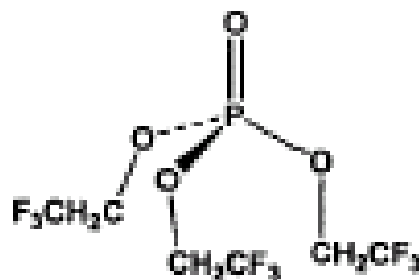
Диэтоксиэтан

Диоксан

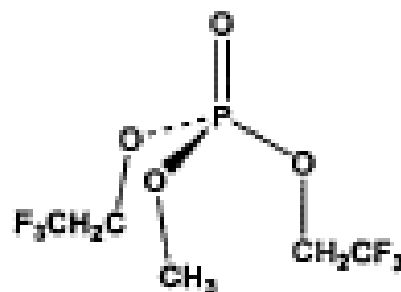
электролиты

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

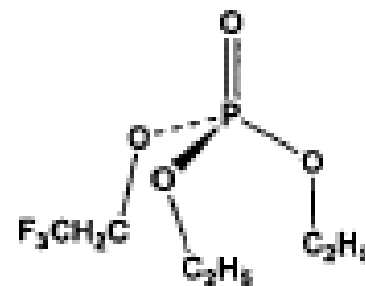
Flame retardants



TFP

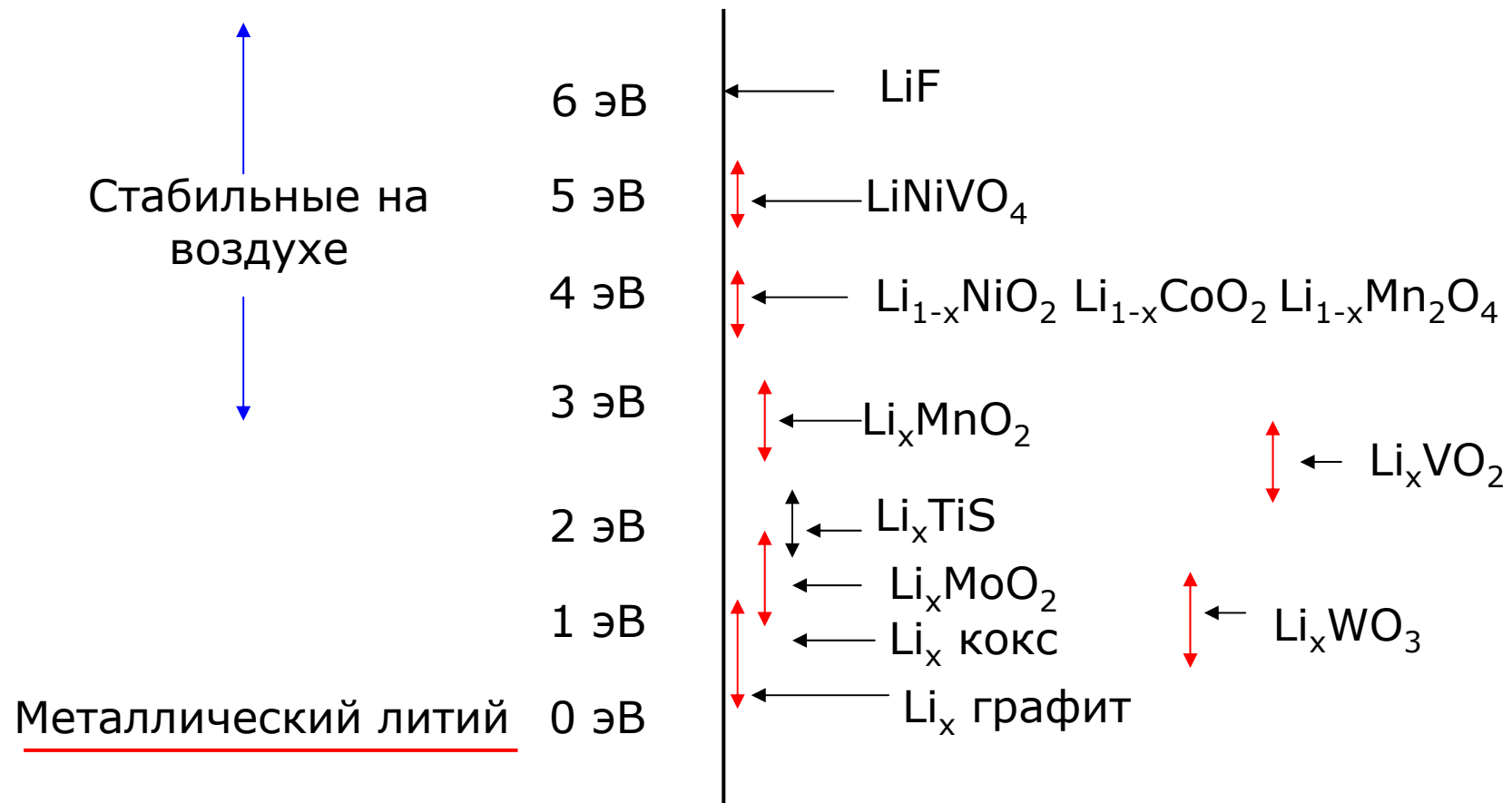


BMP



TDP

Потенциалы литиевых интеркалятов.



Интеркаляция в графитизированные углеродные материалы

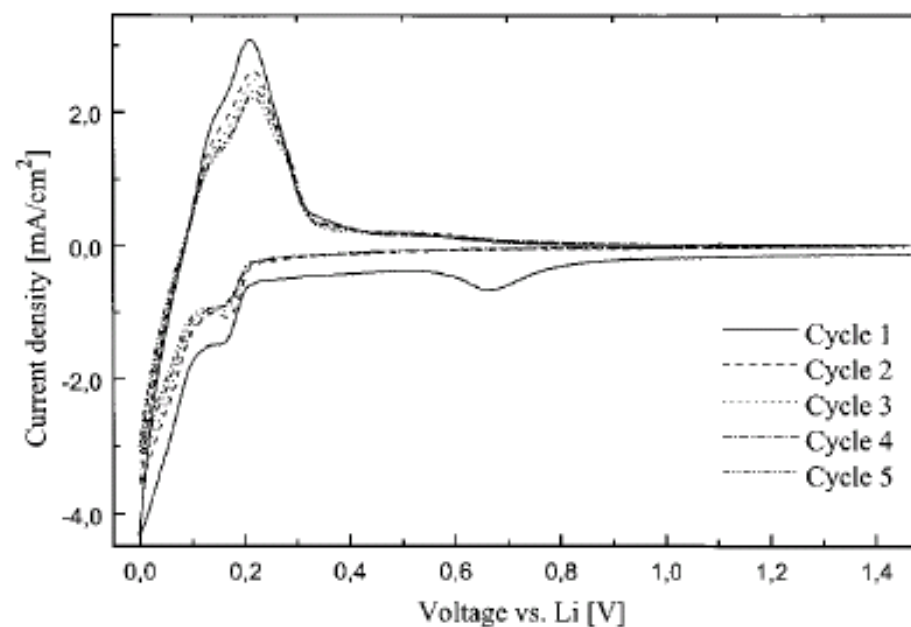
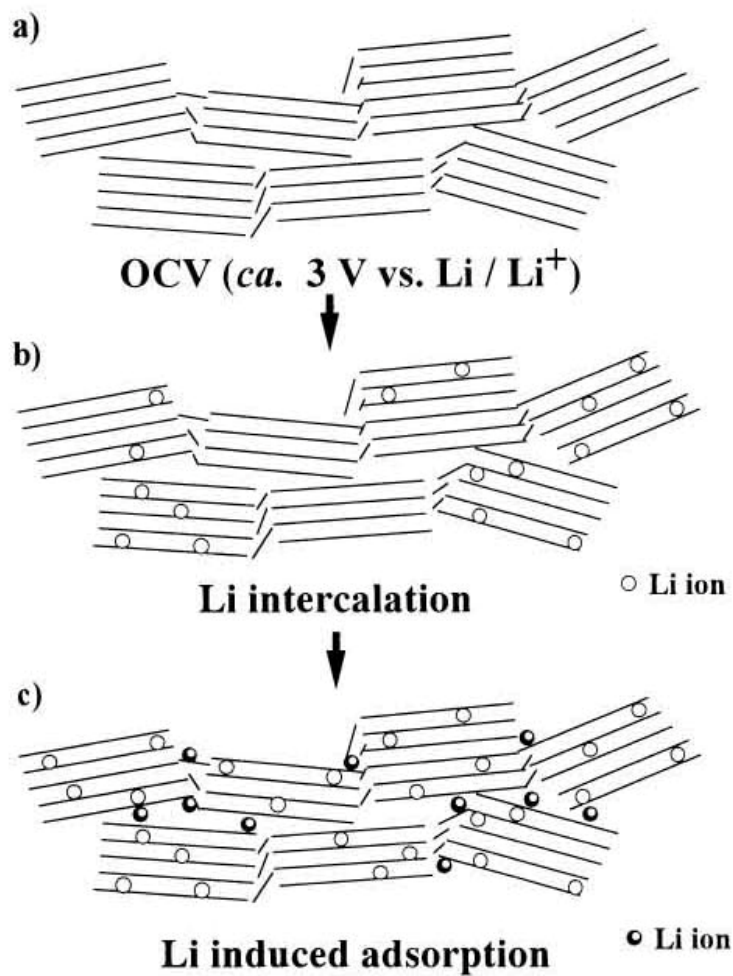
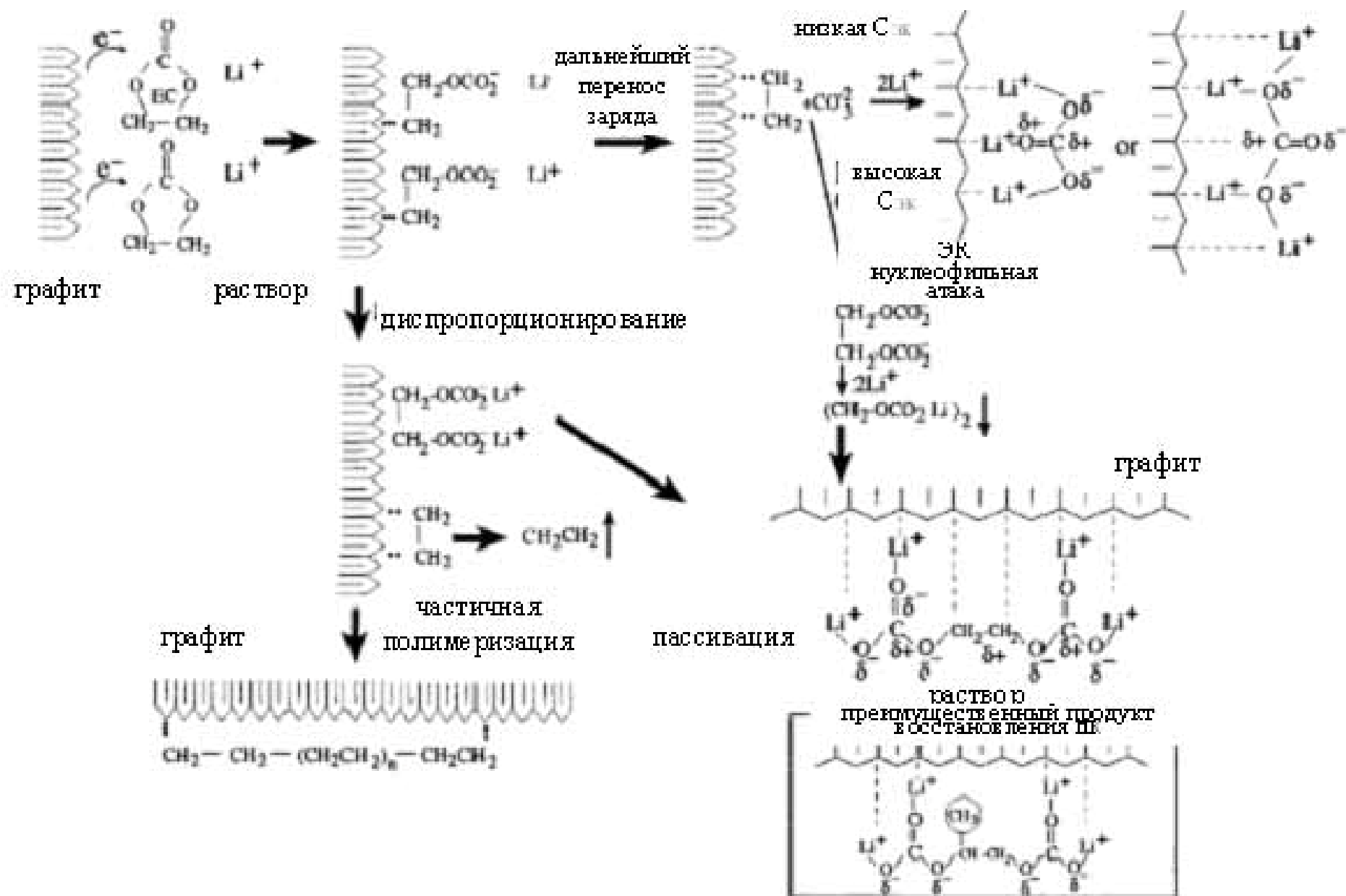
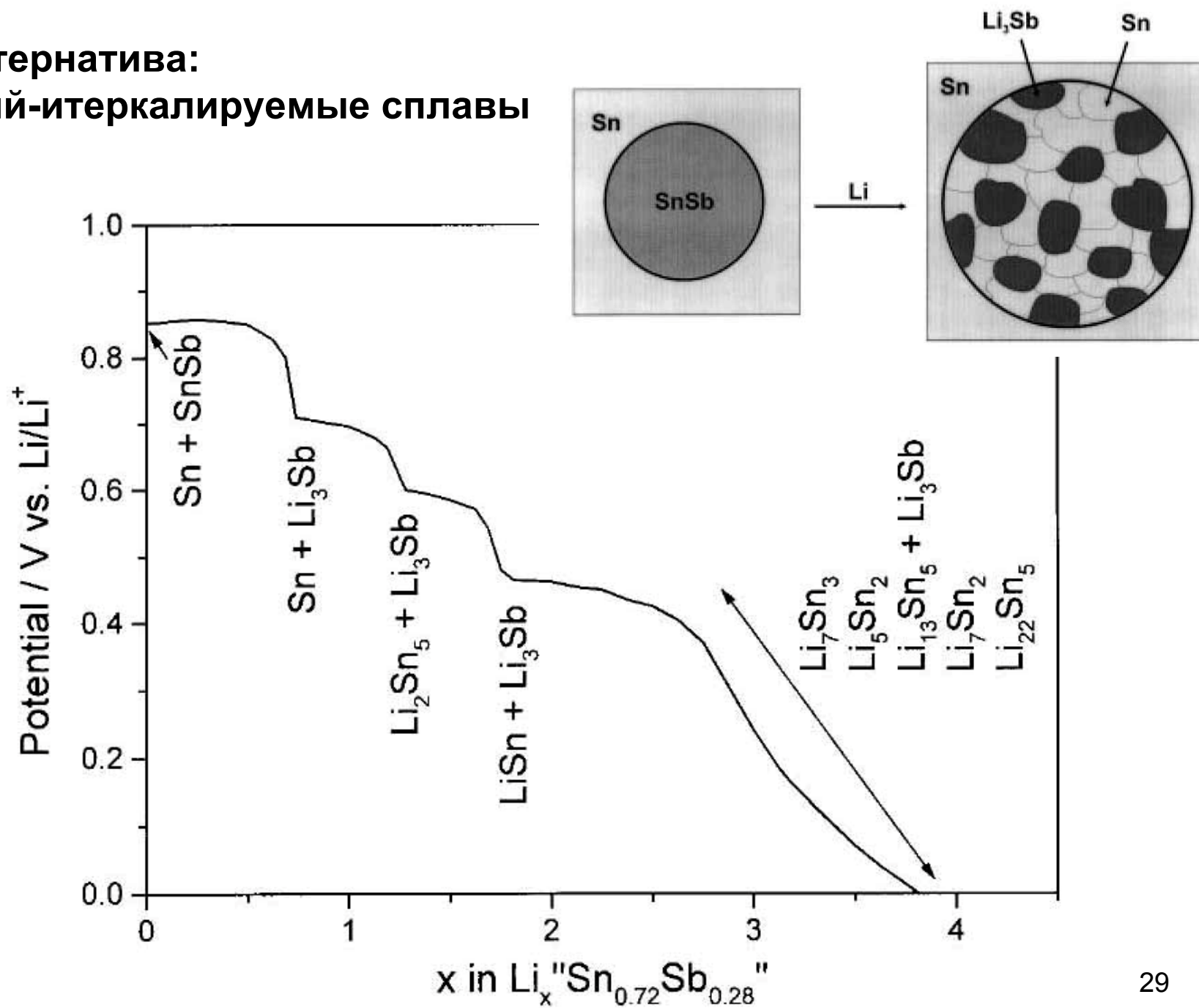


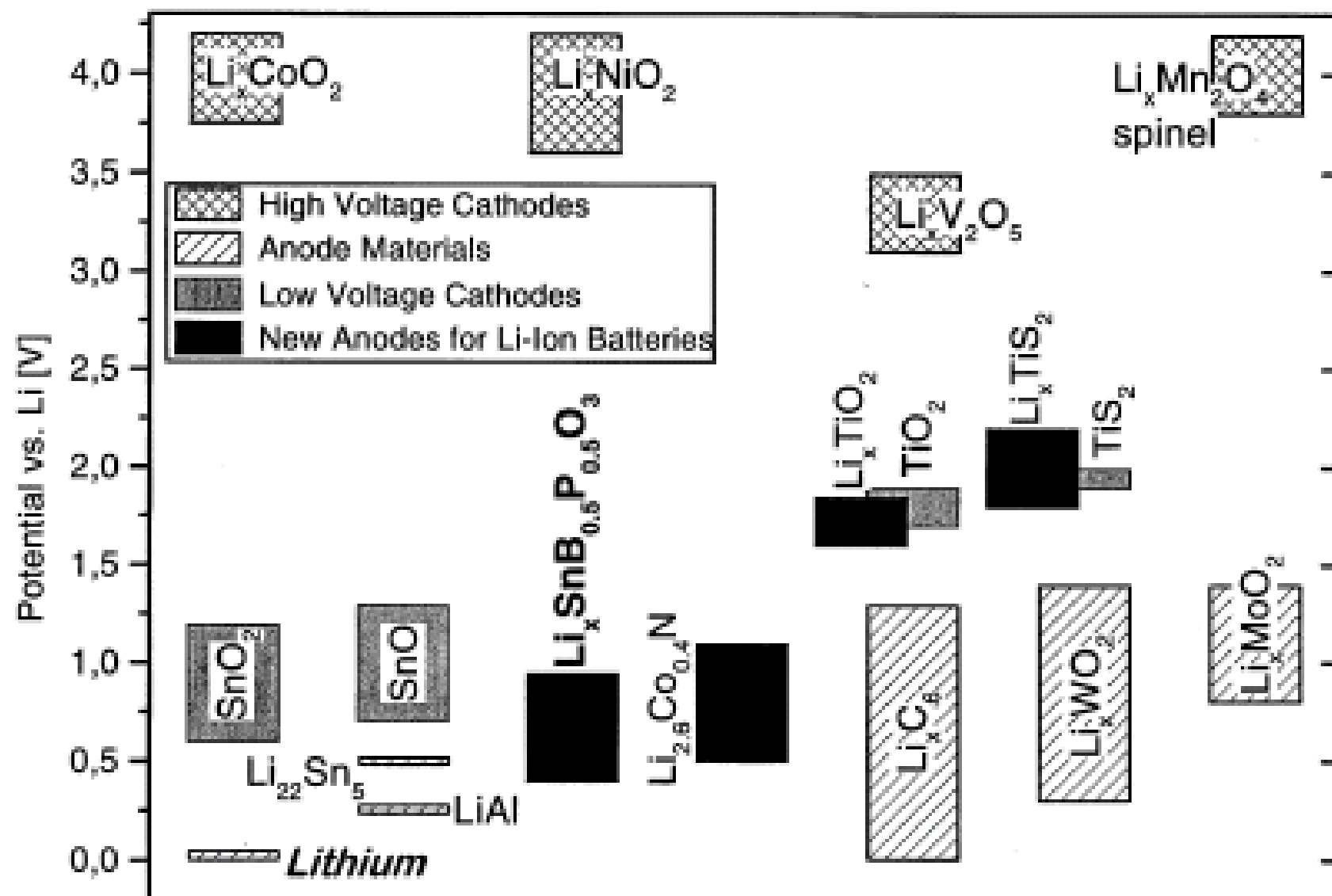
Fig. 2 Cyclic voltammograms of an Li_xC_6 electrode (graphite material) in propylene carbonate – 1 M LiClO_4 electrolyte (sweep rate 0.1 mV/s)

Образование пассивирующих пленок на графите

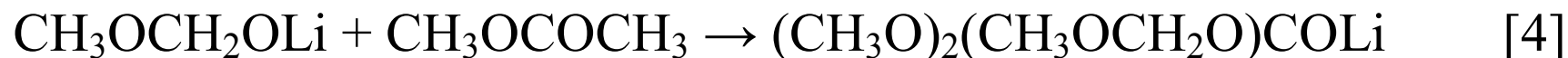
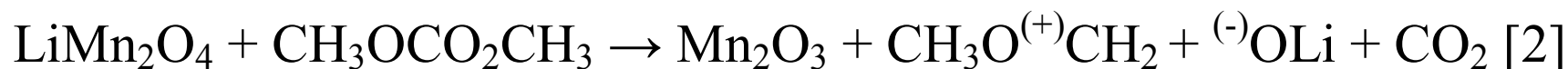
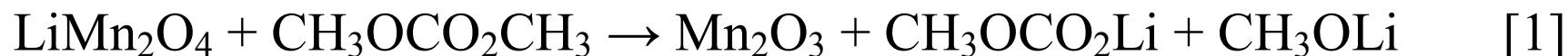


Альтернатива: литий-итеркалируемые сплавы





Образование пассивирующих пленок на оксидах



Методы характеристики интеркалятов и продуктов деградации

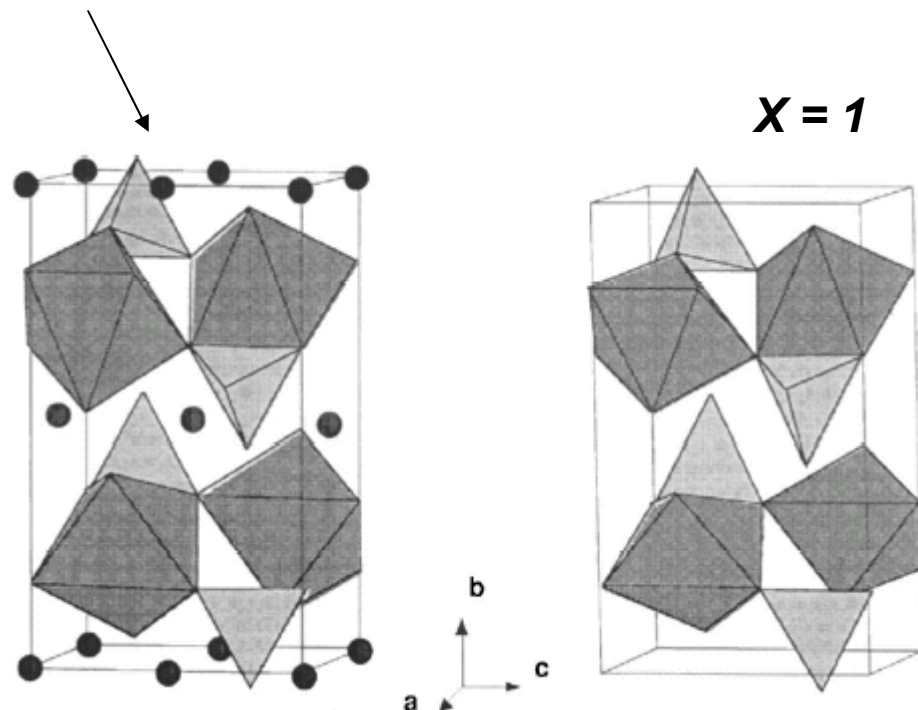
ИК, Раман

ЯМР

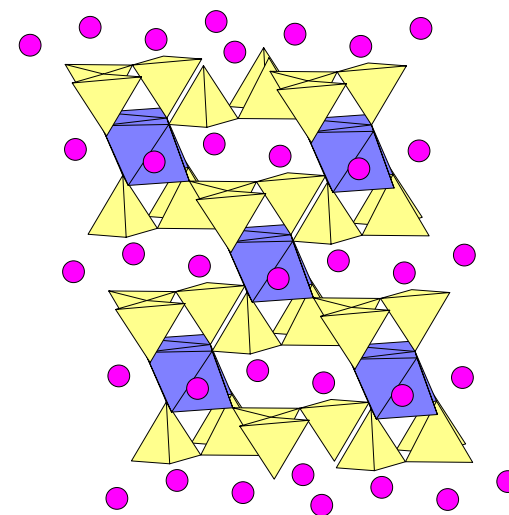
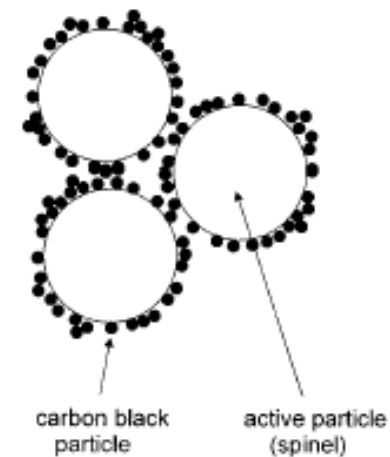
Рентгеновская
спектроскопия

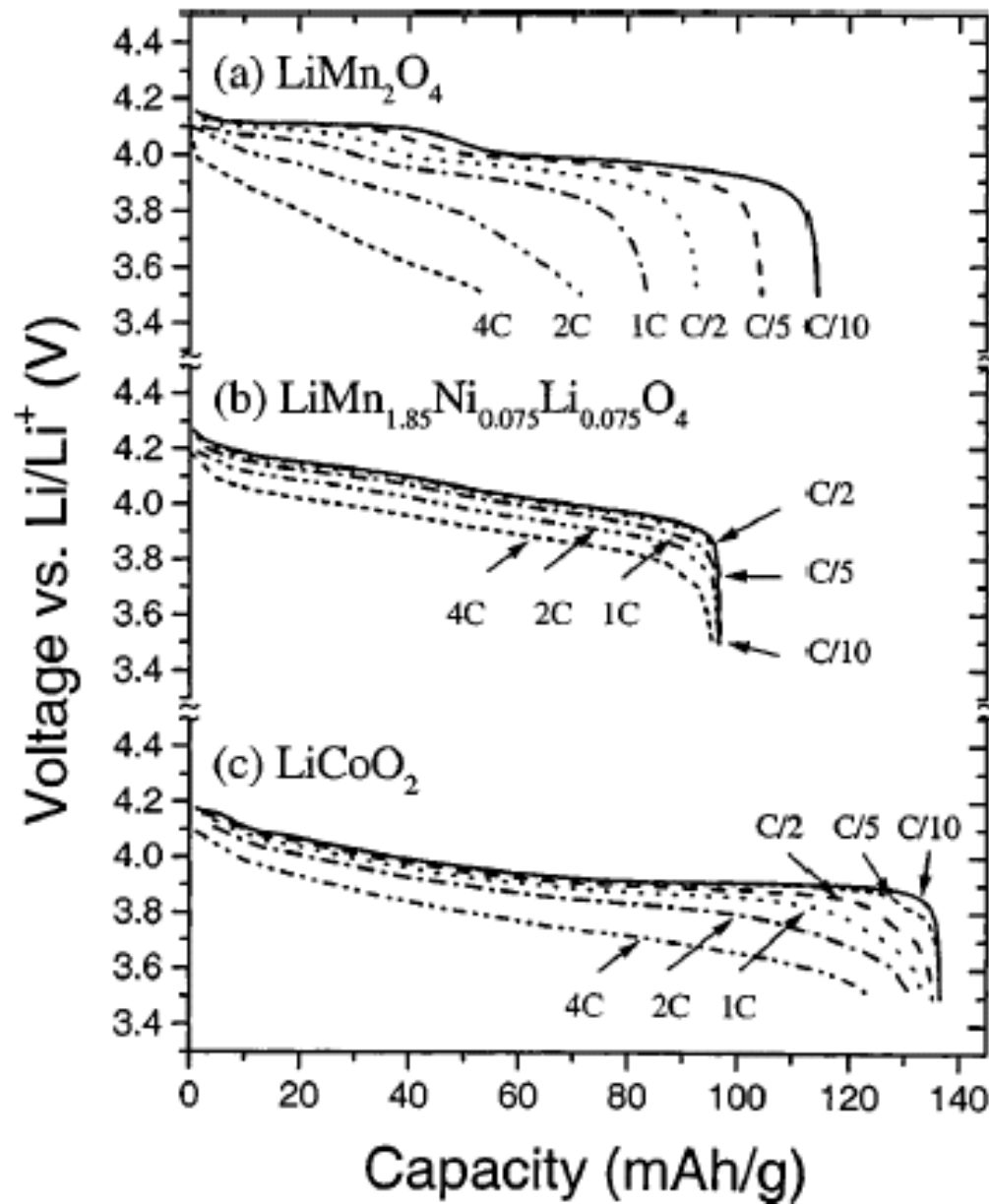
Рентгеновская и
нейтронная дифракция

Новое поколение: сложные фосфаты



	LiFePO_4	FePO_4
Space Group		
a (Å)	6.008 (3)	5.792 (1)
b (Å)	10.334 (4)	9.821 (1)
c (Å)	4.693 (1)	4.788 (1)
Volume (Å ³)	291.392 (3)	272.357 (1)





Общепринятое обозначение плотности тока:

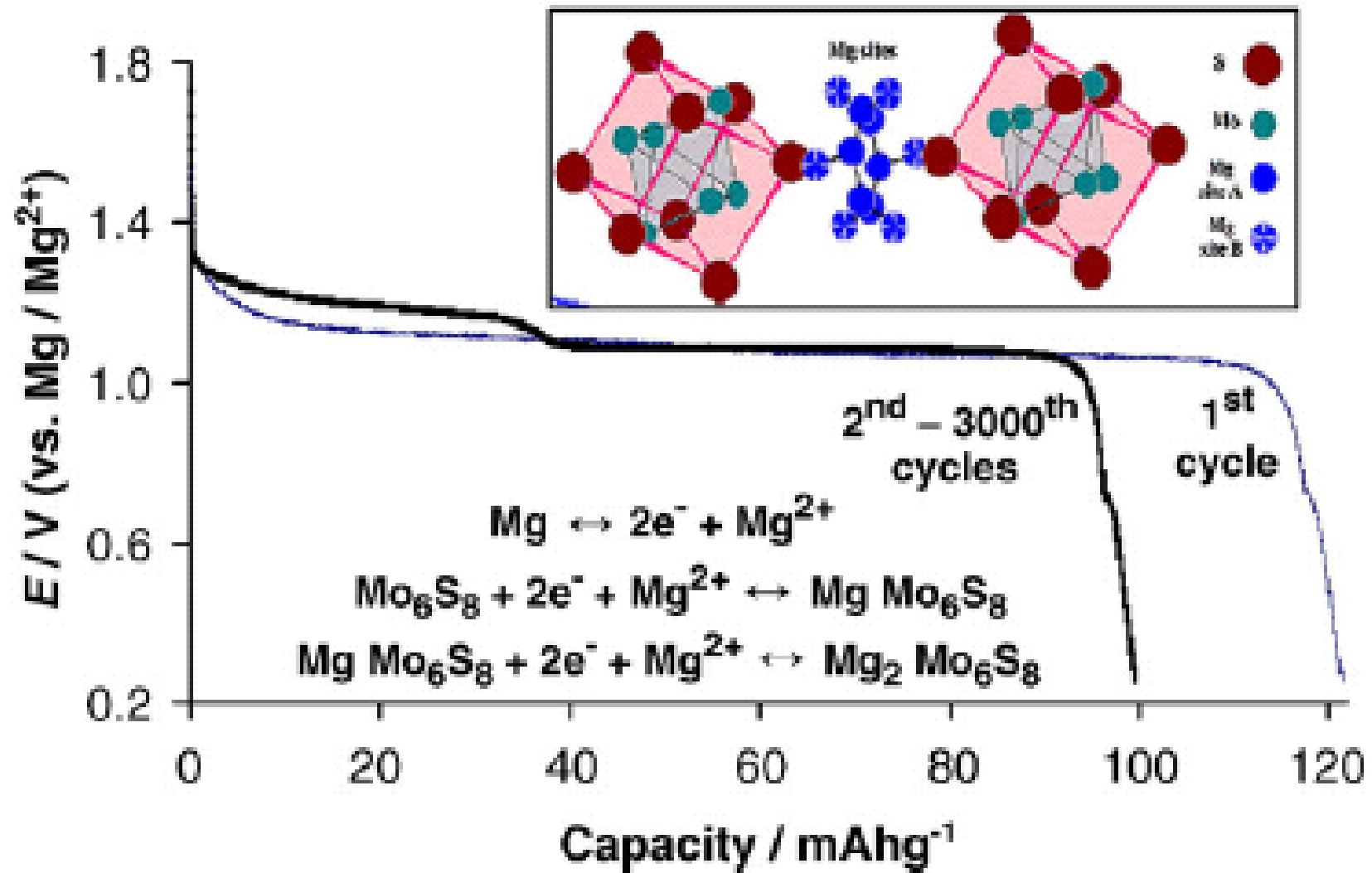
$C/(\text{число часов})$

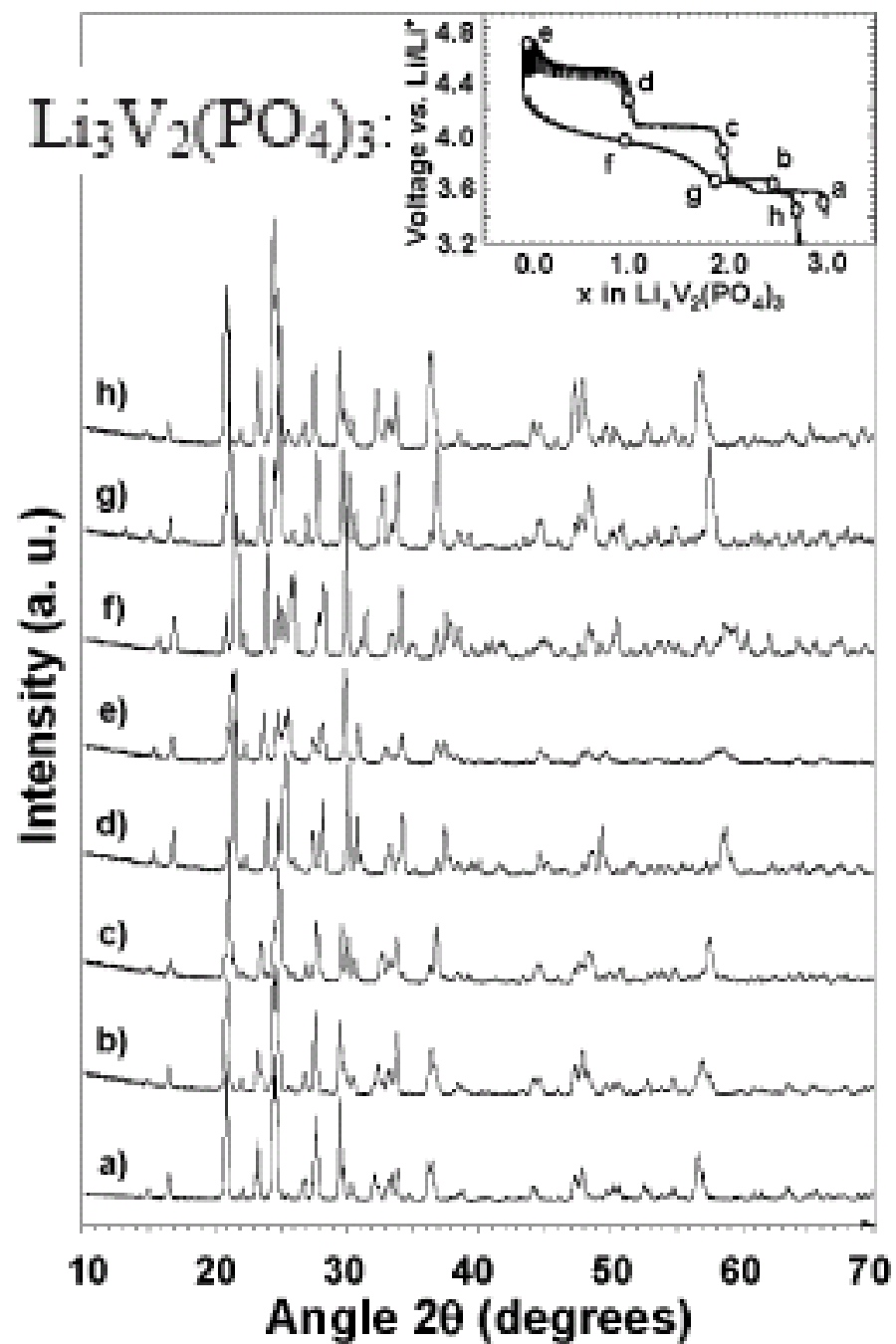
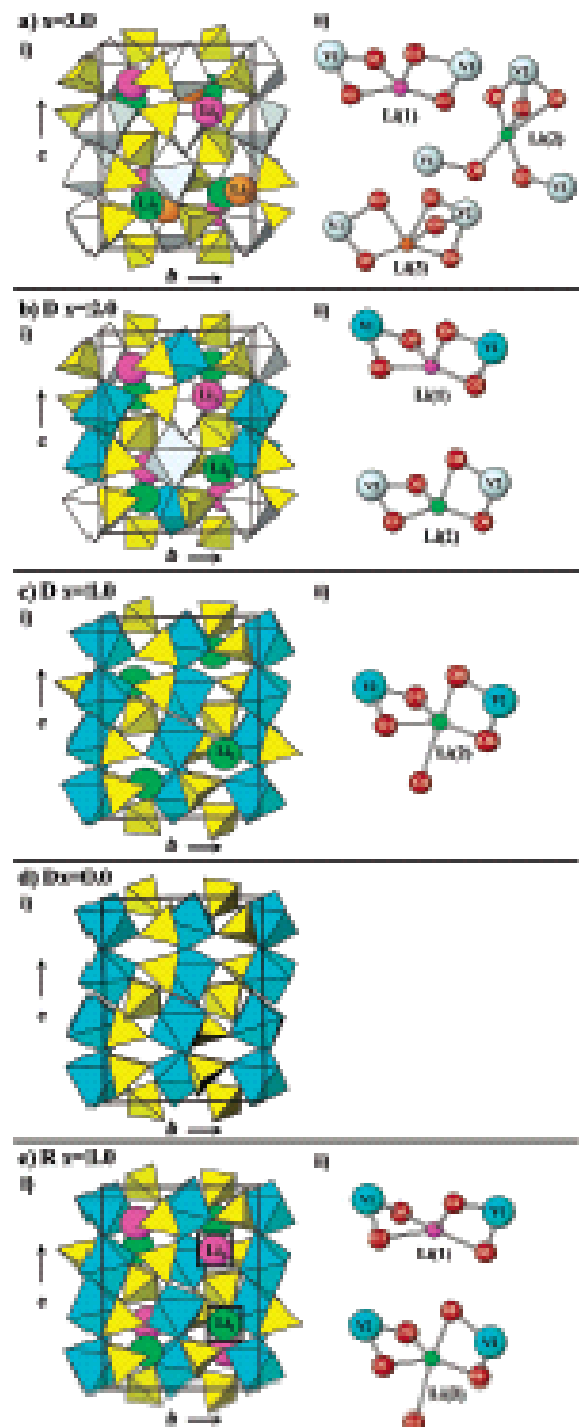


Оценка эффективного коэффициента диффузии:

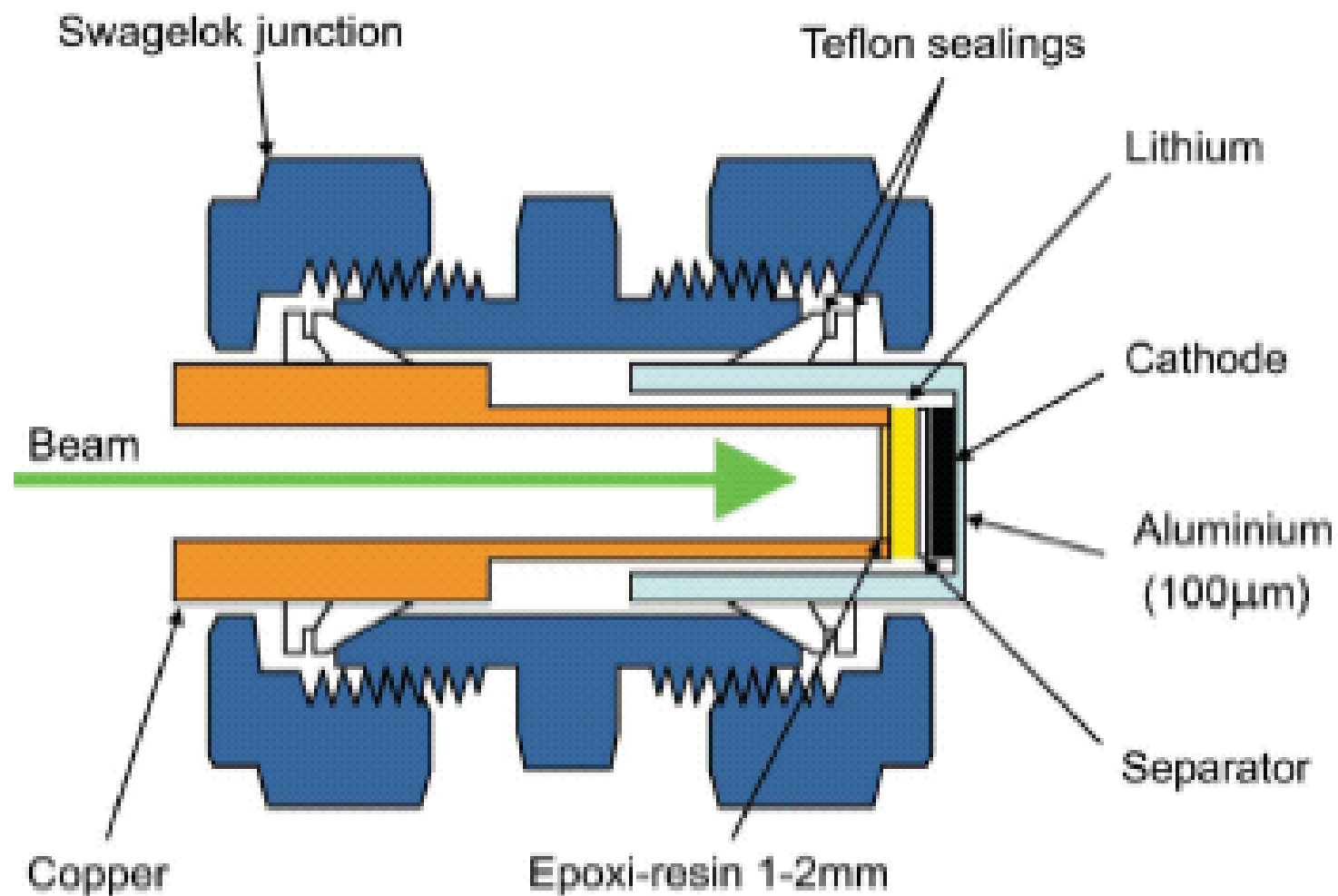
$$\text{Время} \cong \frac{(\text{размер частиц})^2}{D_{\text{eff}}}$$

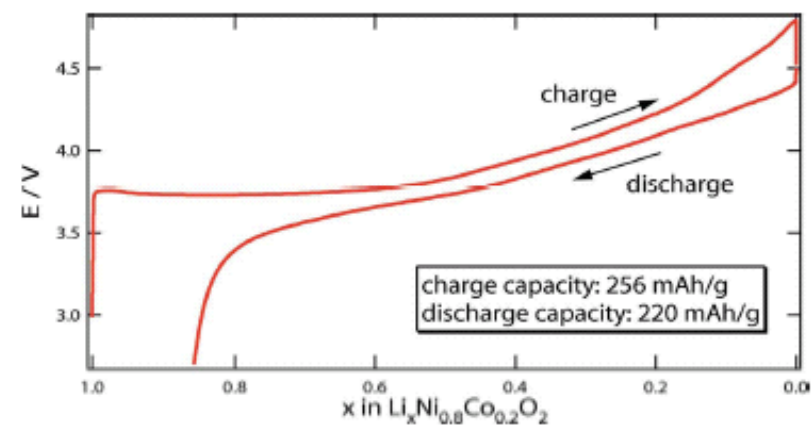
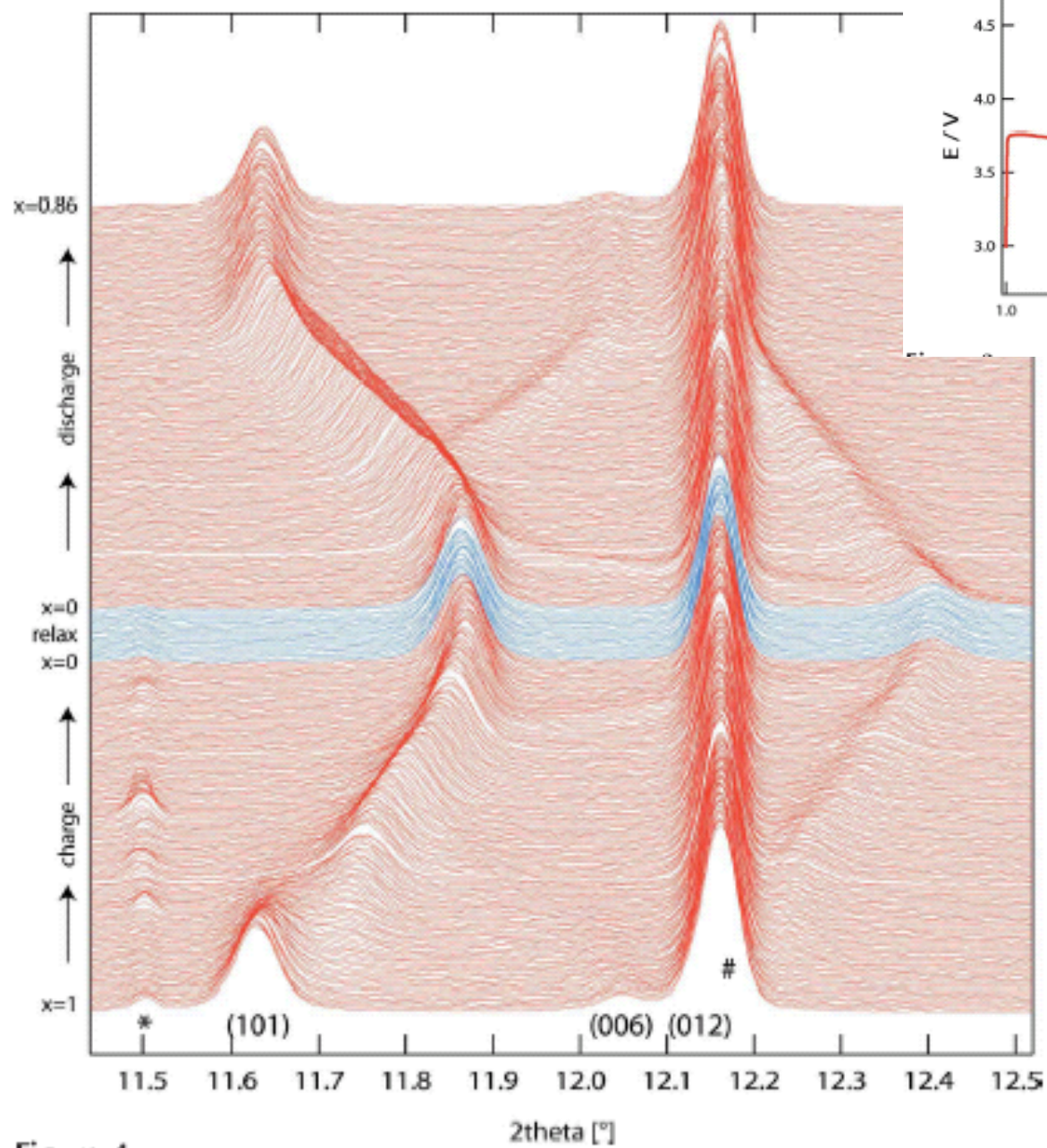
Интеркаляция магния





In situ дифракция





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

Fe(III/VI)

Mean Activity Coefficient at 25°C

m/mol kg⁻¹

KOH

0.001	0.965
0.002	0.952
0.005	0.927
0.010	0.902
0.020	0.871
0.050	0.821
0.100	0.779
0.200	0.740
0.500	0.710
1.000	0.733
2.000	0.860
5.000	1.697
10.000	6.110
15.000	19.9
20.000	46.4

The known super-iron-based cathodes (including those utilizing M₂FeO₄ and M'FeO₄, where M = Li⁺, Na⁺, K⁺, Cs⁺, Ag⁺ and M' = Sr²⁺, Ba²⁺, and mixed cation salts) can be discharged in alkali media, in accordance with the generalized reactions:



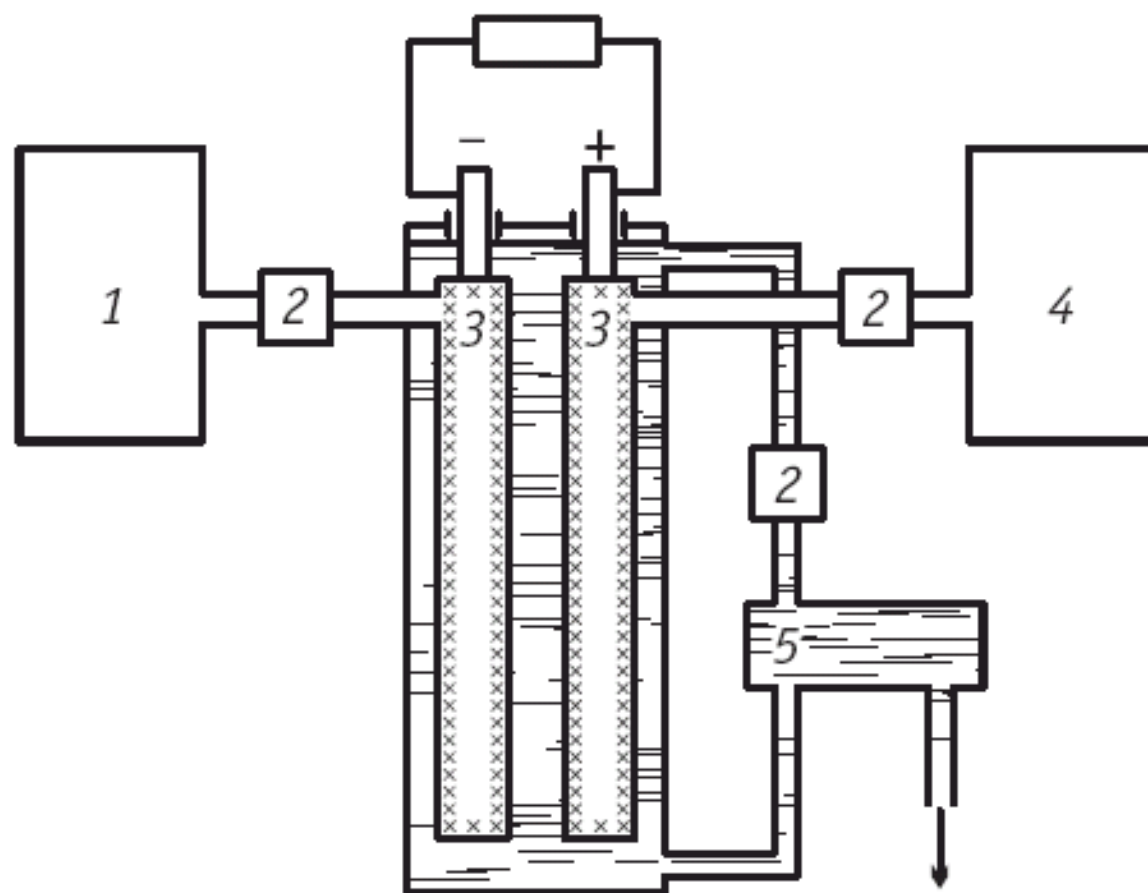
$$E = 0.6 \text{ V vs SHE (1)}$$

or



$$E = 0.6 \text{ V vs SHE (2)}$$

Топливный элемент

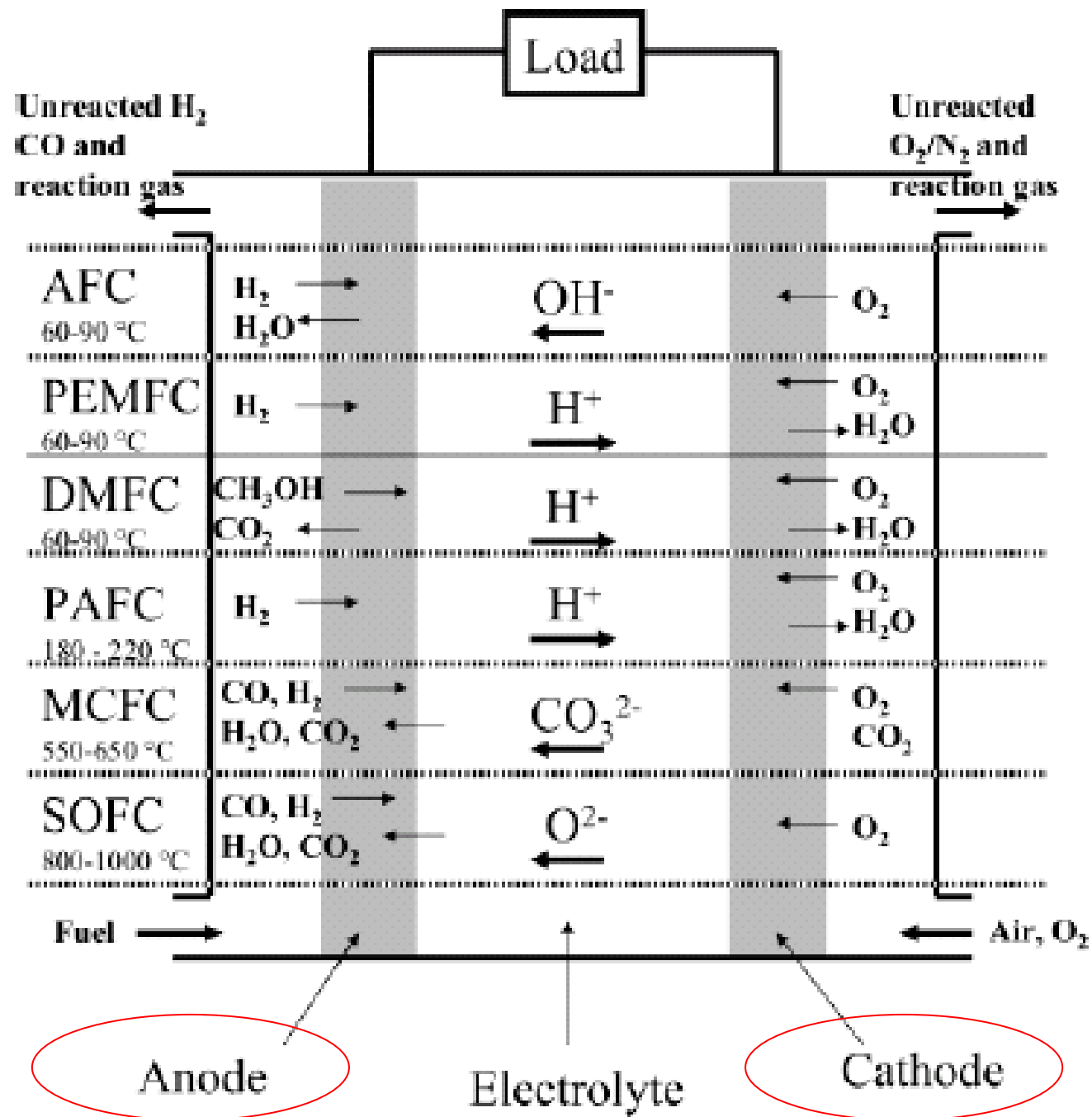


Водород
Гидразин
Метанол

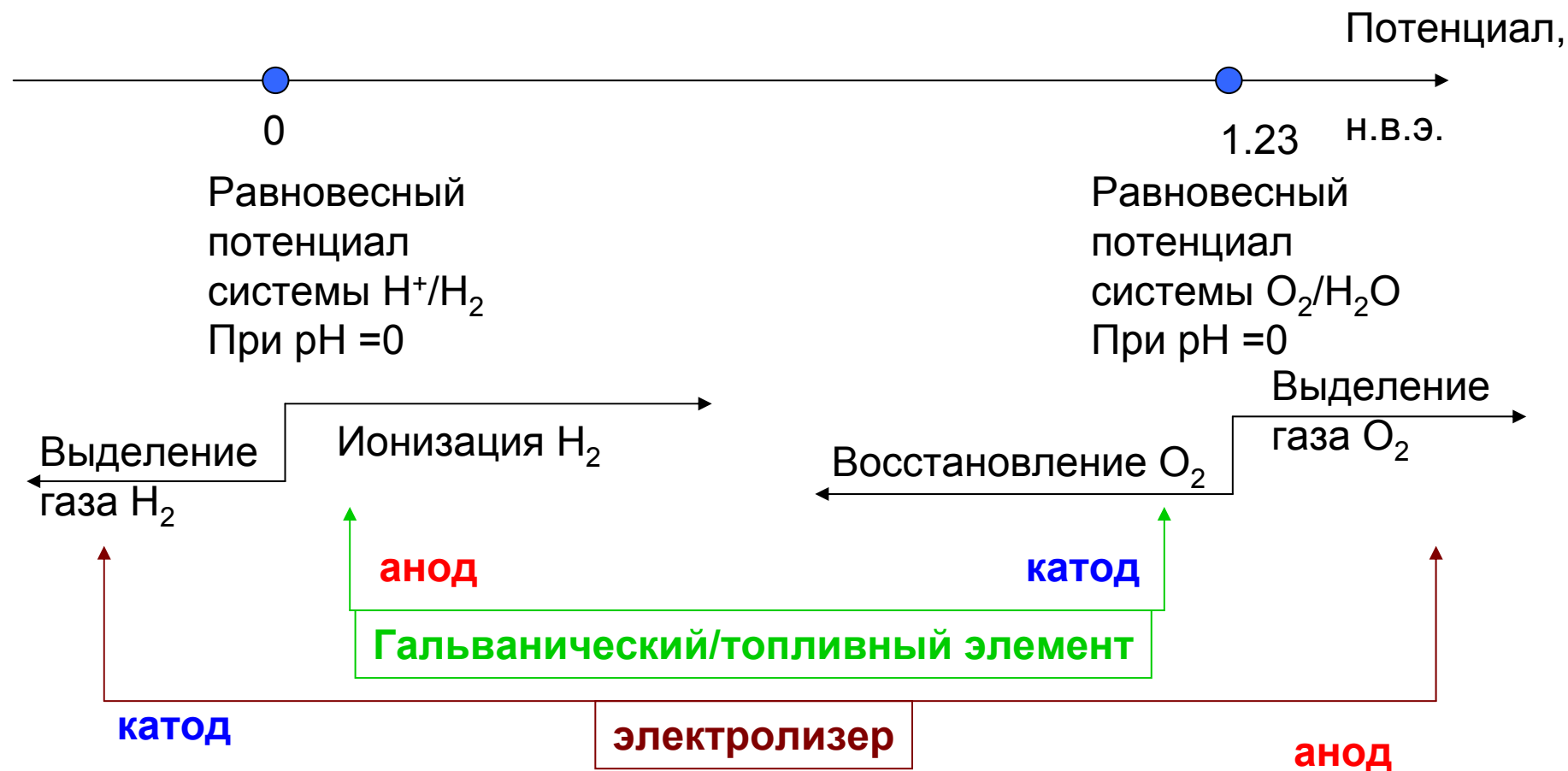
Муравьиная к-та
Этиленгликоль
Этанол
Монооксид
углерода
Углеводороды
Боргидриды

.....

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



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**, **катода** в **гальваническом элементе**).

The Interconversion of Electrical and Chemical Energy

The Electrolysis of Water and the Hydrogen–Oxygen Fuel Cell

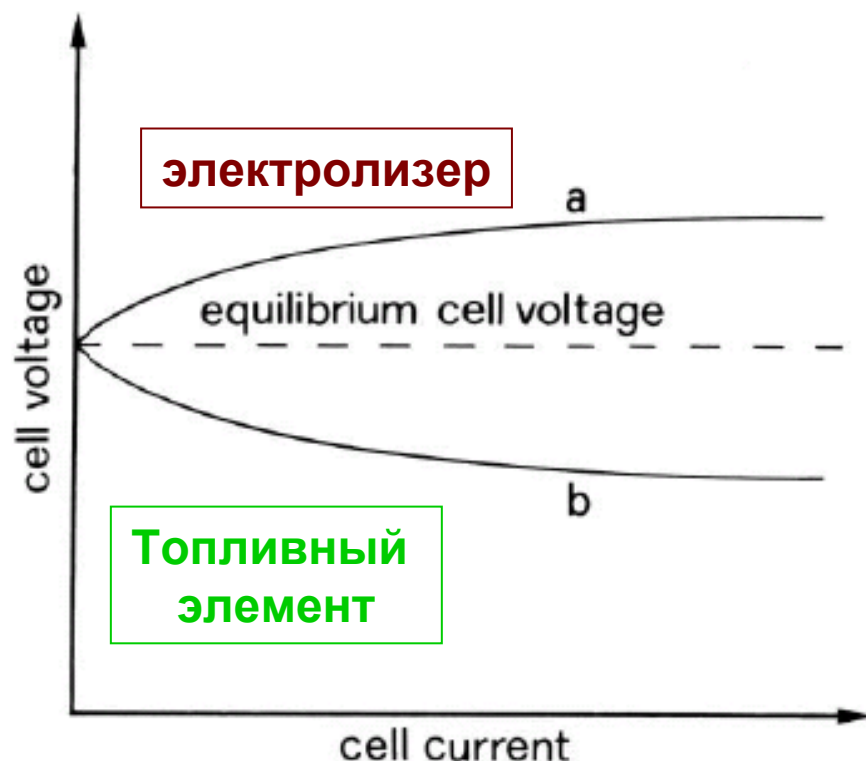
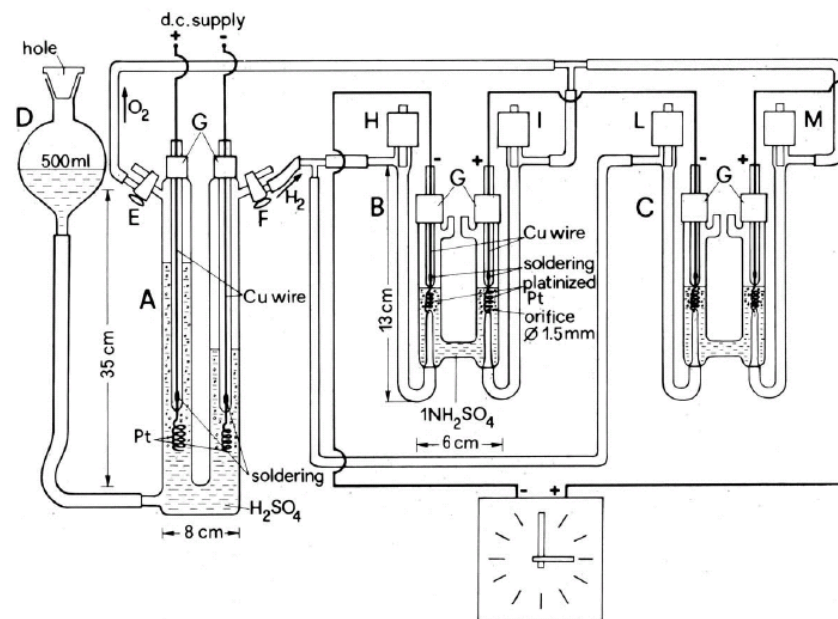
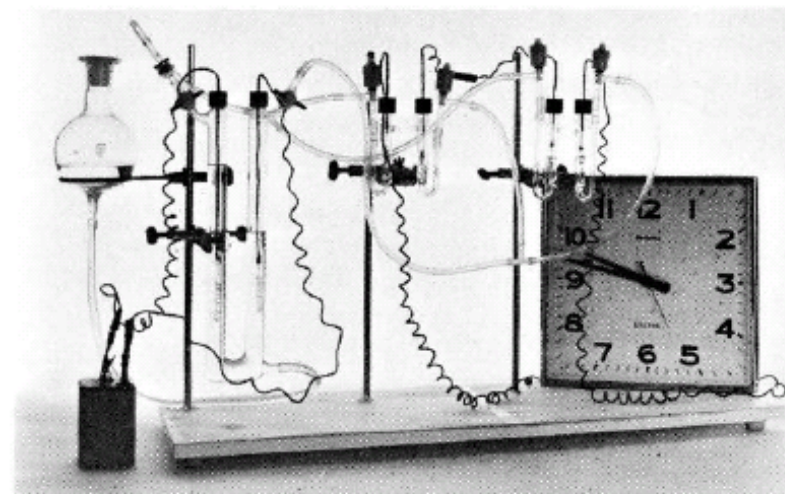
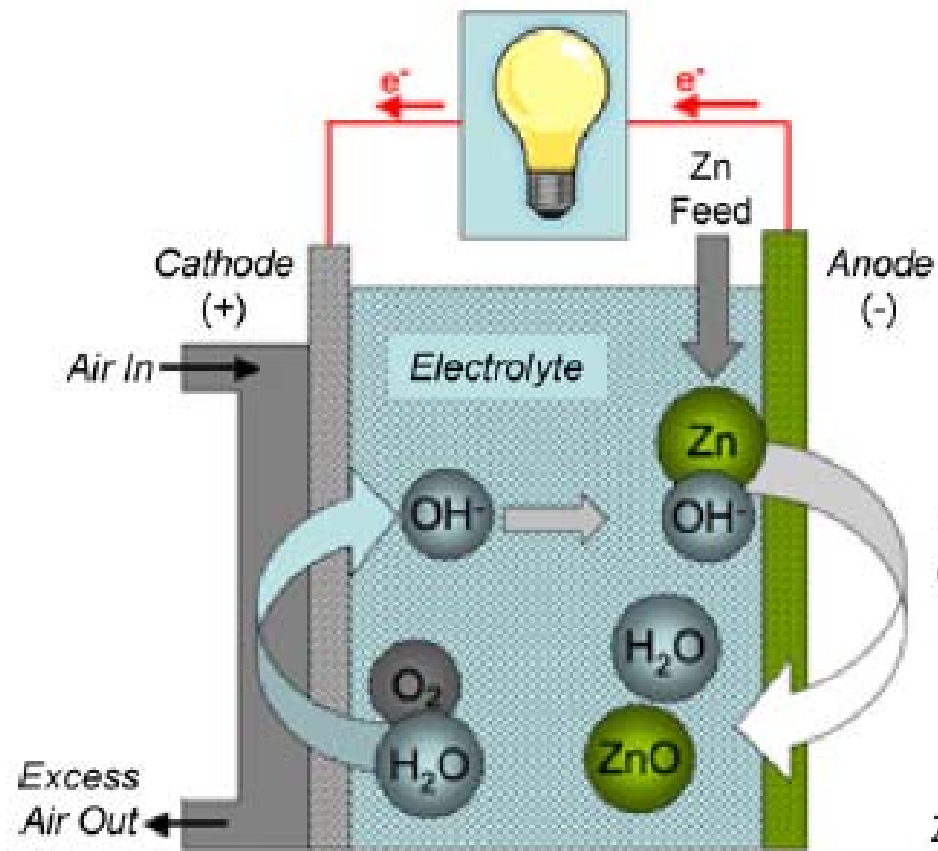


Figure 1. Schematic voltage-current dependence in a driven cell (a) and in a self-driven cell (b).



Металлы как топливо?



Fuel Cell Reactions

Cathode: $\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2 \text{OH}^-$

Anode: $\text{Zn} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{ZnO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$

Overall Reaction: $\text{Zn} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{ZnO}$

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

Электрохимические журналы

Electrochimica Acta	Elsevier
Journal of Electroanalytical Chemistry	
Bioelectrochemistry	
Electrochemistry Communications	
Journal of Power Sources	
Corrosion Science	Springer
Journal of Applied Electrochemistry	
Journal of Solid State Electrochemistry	
Electroanalysis	Wiley-VCH
Journal of the Electrochemical Society	ECS
Electrochemical and Solid-State Letters	