

Лекция 11 (26.05.2015)

Многостадийные электродные процессы

Выделение водорода и восстановление кислорода.

Стадии Е (электрохимические) и С (химические)

Растворение металлов и коррозия

Электрокатализ

Топливные элементы и другие источники тока

Электролиз

<http://www.elch.chem.msu.ru/rus/prg3.htm>

10.1, 10.2, 10.4

Стадийные реакции; предшествующие и последующие химические стадии

Классификация: E – электрохимическая стадия; C – химическая стадия

CE:



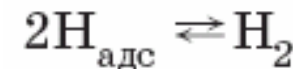
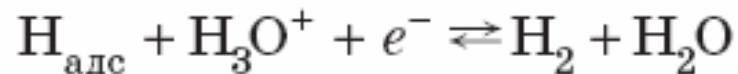
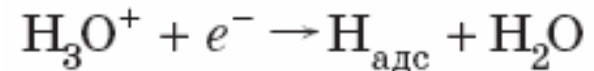
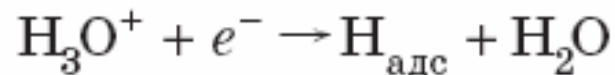
Практически важные стадийные реакции

EC:



Выделение водорода

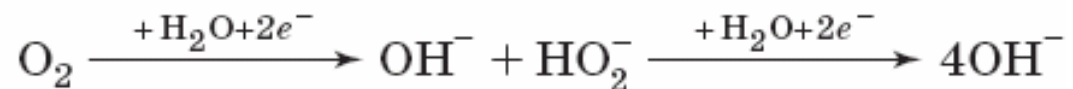
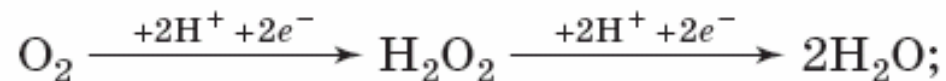
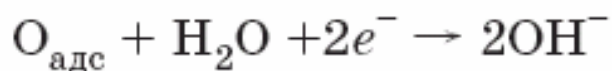
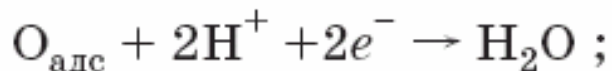
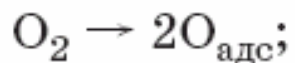
Реакция Фольмера

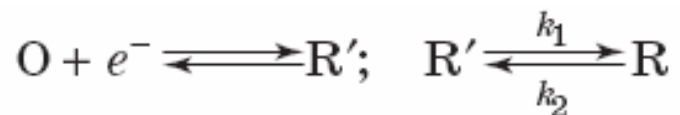


Реакция Гейровского

Реакция Тафеля

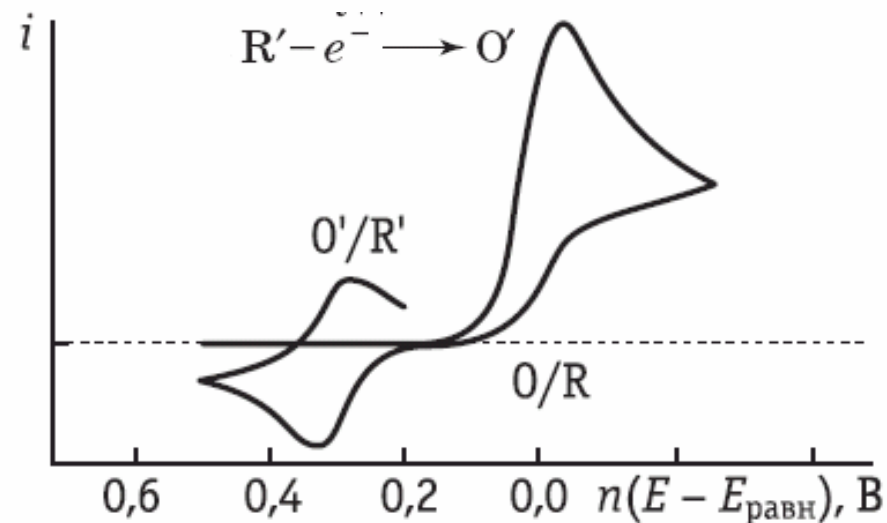
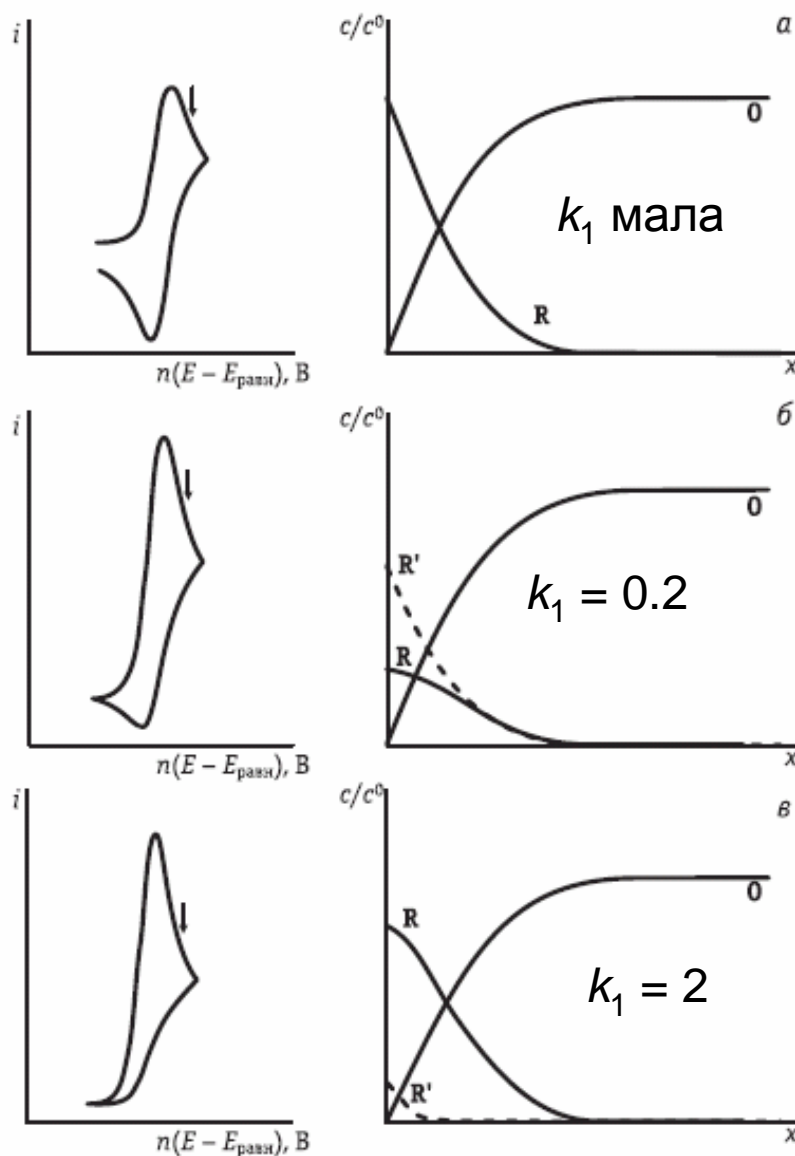
Восстановление кислорода





Вольтамперометрия в условиях многостадийной реакции

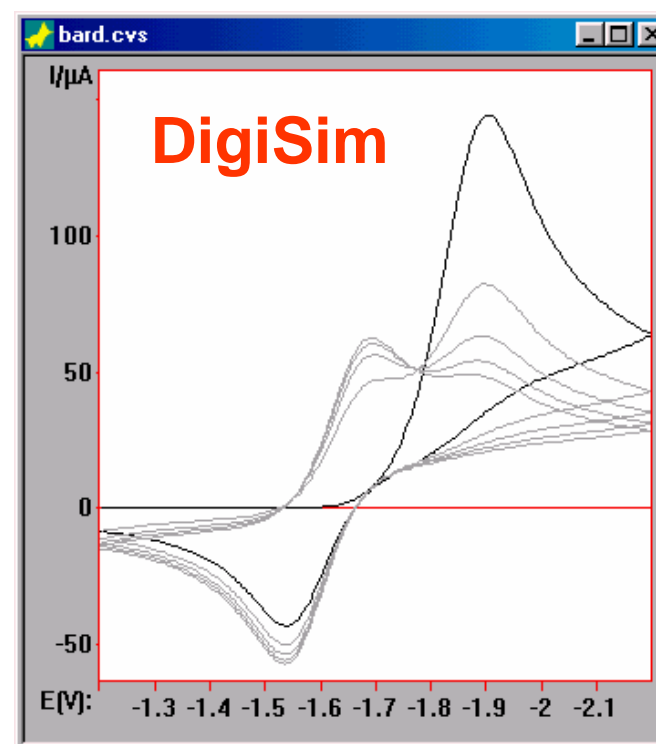
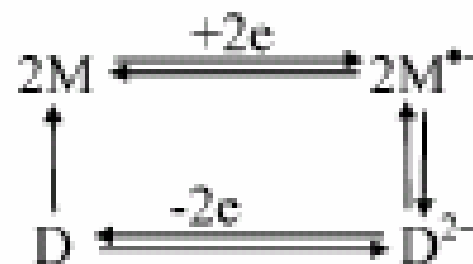
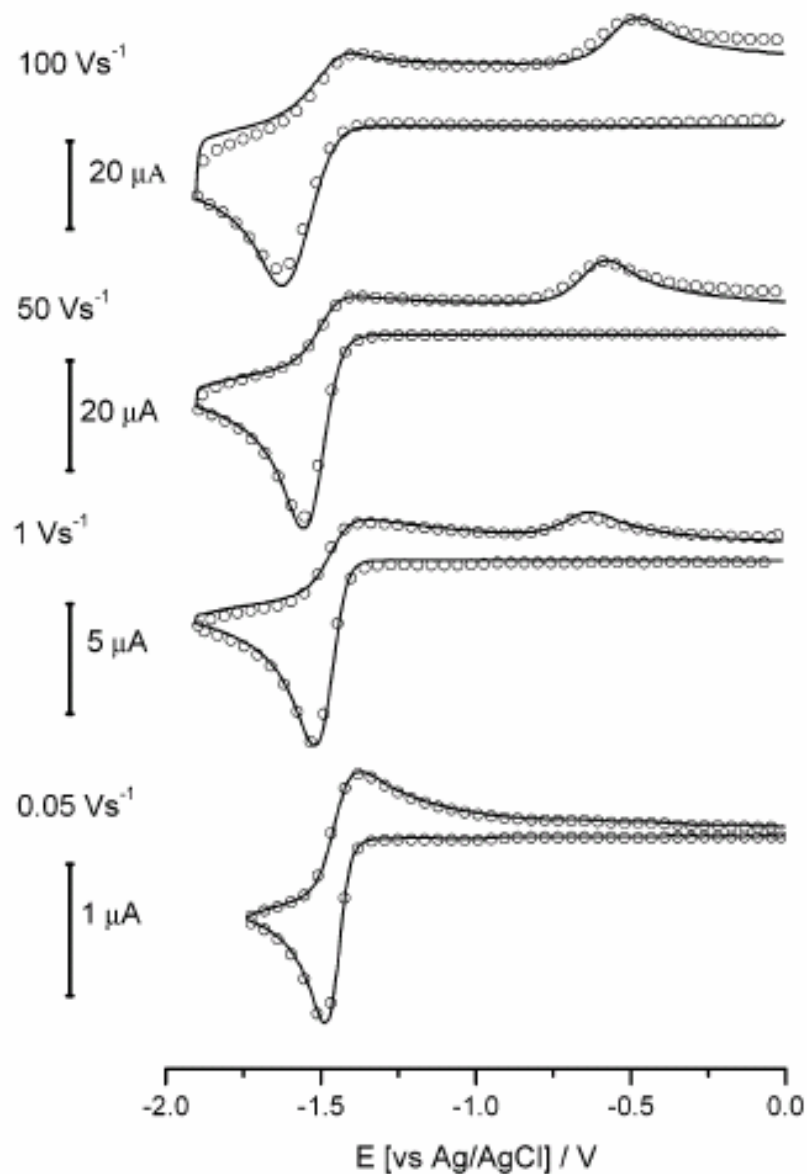
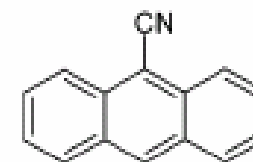
10.2



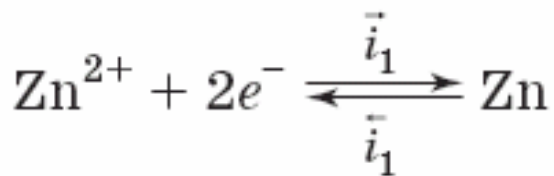
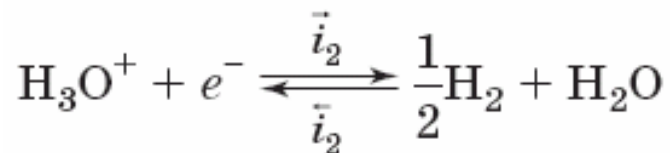
«диагностика» стадийного механизма:

- по форме вольтамперограммы
- по зависимости от скорости развертки
- путем детектирования интермедиатов
- по анализу продуктов

Пример: электрохимическая димеризация



Стационарный (бестоковый) потенциал металла (open circuit potential, OCP)



ПОТЕНЦИАЛ:

Стационарный

Равновесный

1. Условие на скорости процессов:

$$\sum_j \vec{i}_j = \sum_j \bar{i}_j$$

$$\vec{i} = \bar{i}$$

2. Состав системы

Изменяется

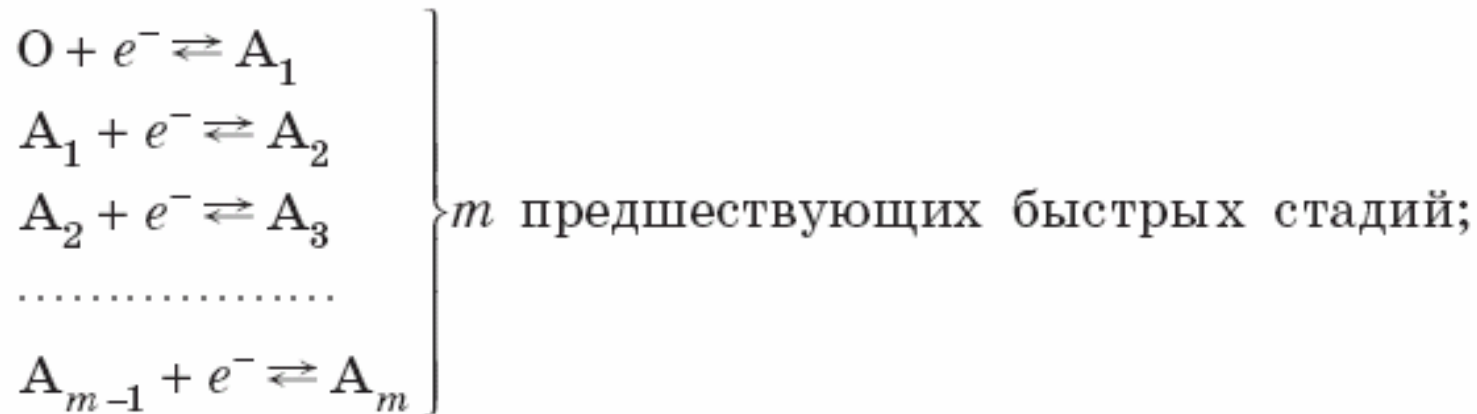
Постоянен

3. От состояния поверхности:

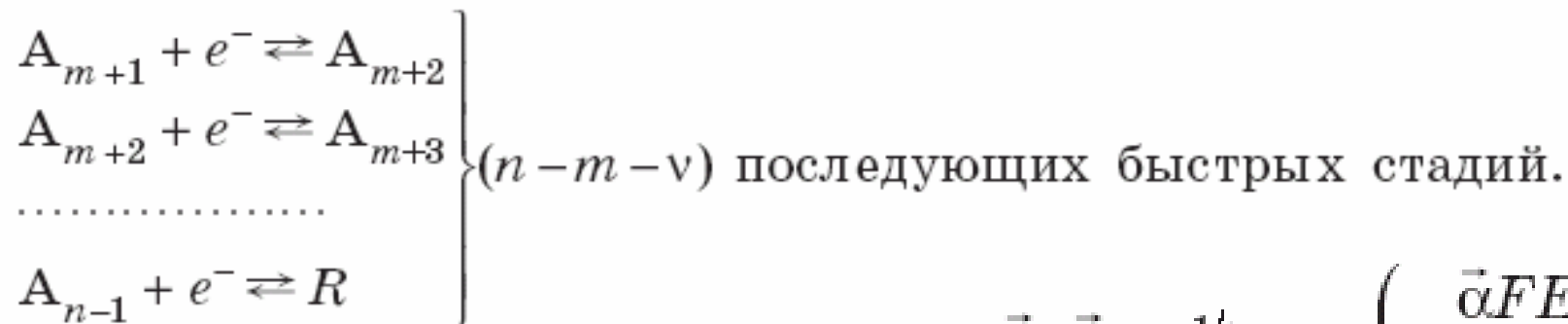
Зависит

Не зависит

Наклоны поляризационных кривых для многостадийных реакций переноса электрона (ЕЕЕЕ...Е)



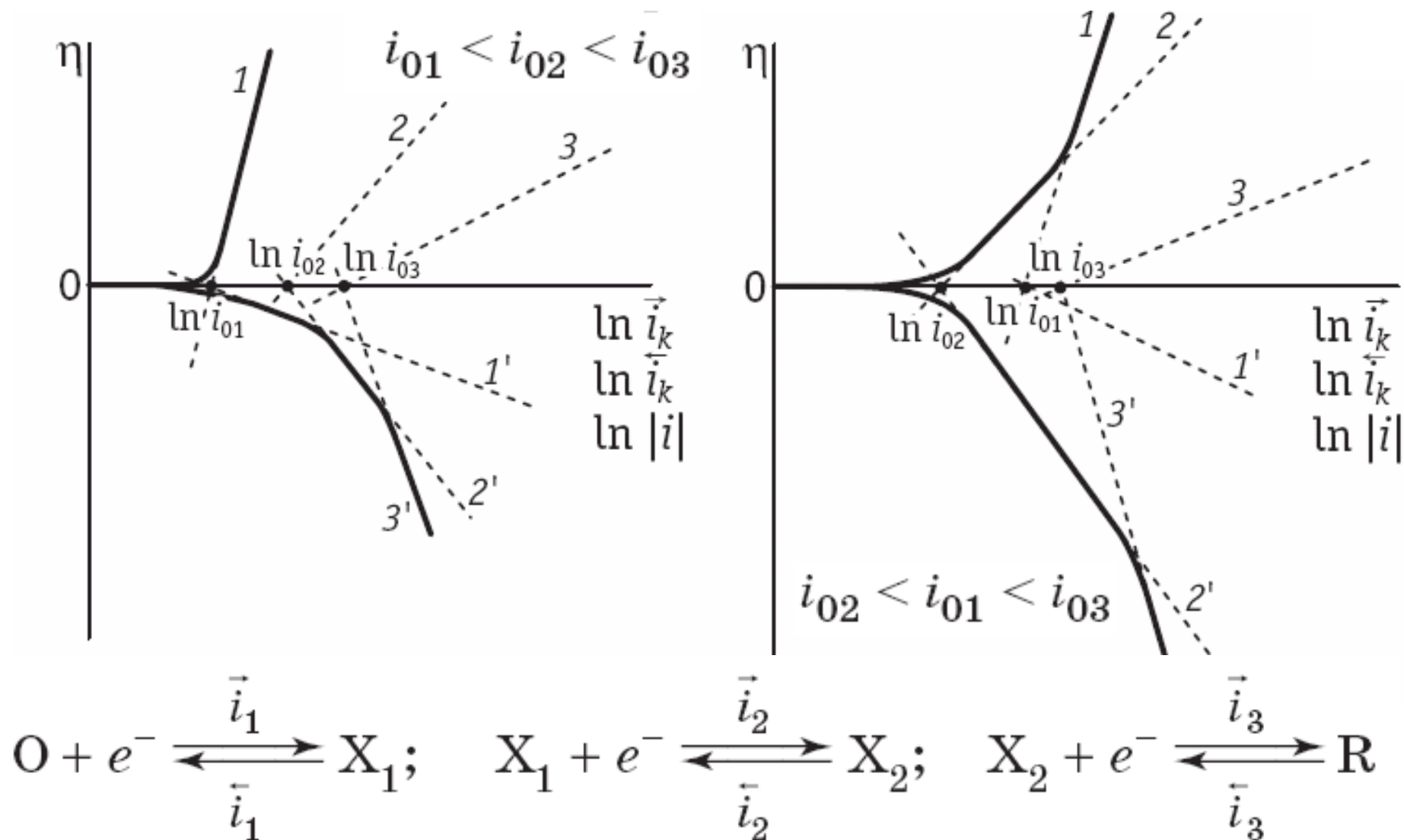
$v(\text{A}_m + e^- \rightarrow \text{A}_{m+1})$ лимитирующая стадия, повторяющаяся v раз;



$$\bar{\alpha} = \frac{m}{v} + \alpha$$

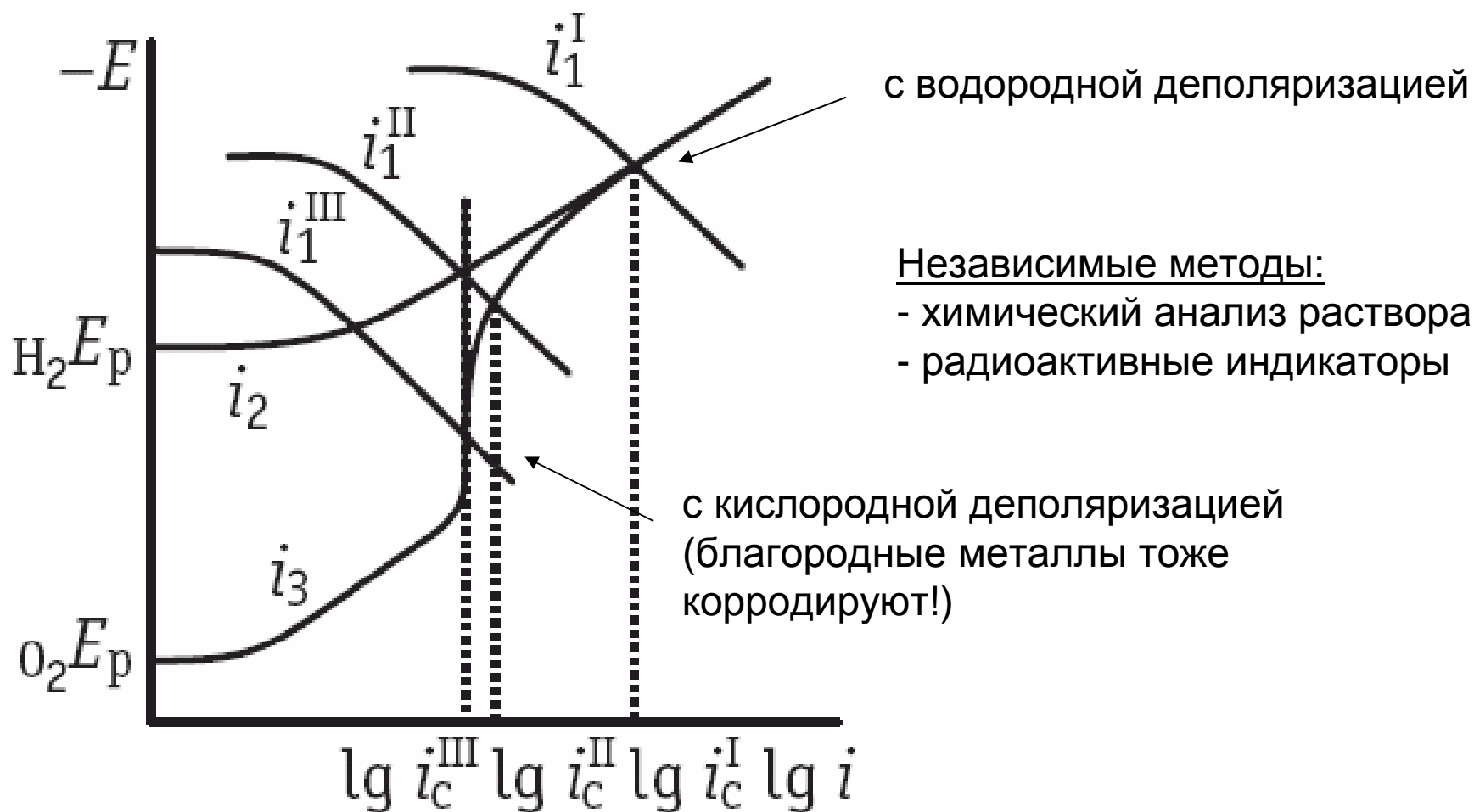
$$\begin{aligned} i_0 &= n i_{0m} = n F \bar{k} (\bar{K} c_{\text{O}})^{1/v} \exp \left(- \frac{\bar{\alpha} F E_{\text{p}}}{RT} \right) = \\ &= n F \bar{k} (\bar{K} c_{\text{R}})^{1/v} \exp \left(- \frac{\bar{\alpha} F E_{\text{p}}}{RT} \right). \end{aligned}$$

Диагностический признак многостадийности – изломы, низкие наклоны (формально – коэффициент переноса больше 1)



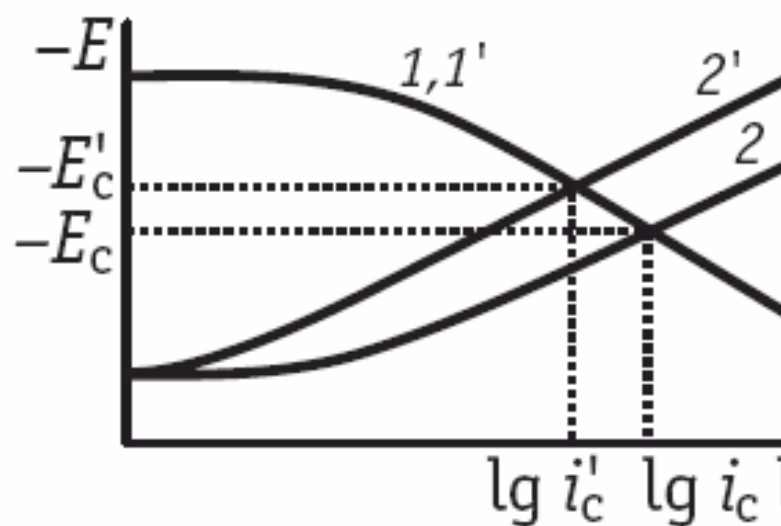
Так часто бывает при растворении металлов с образованием многозарядных ионов.

Скорость коррозии = ток саморастворения

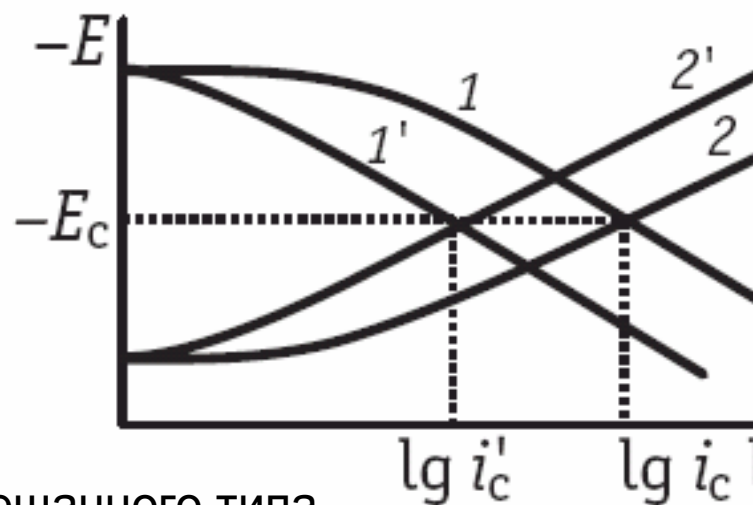
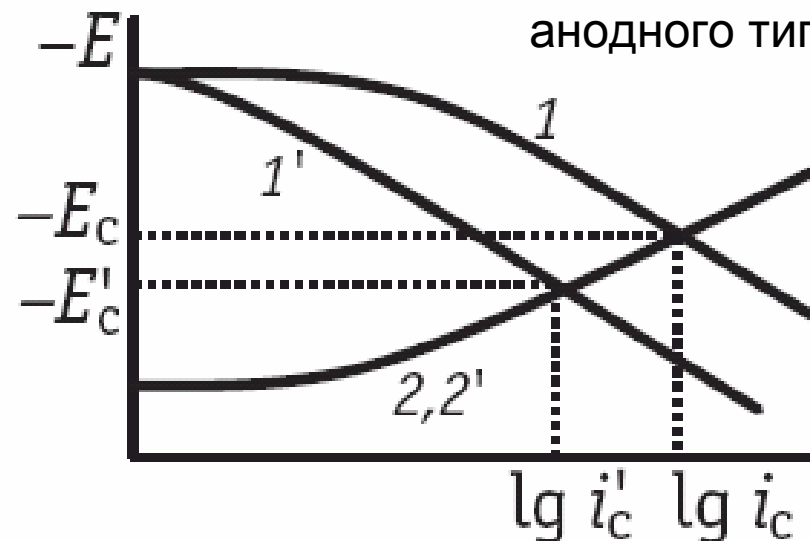


Ингибиторы коррозии (в их присутствии – 1', 2')

катодного типа

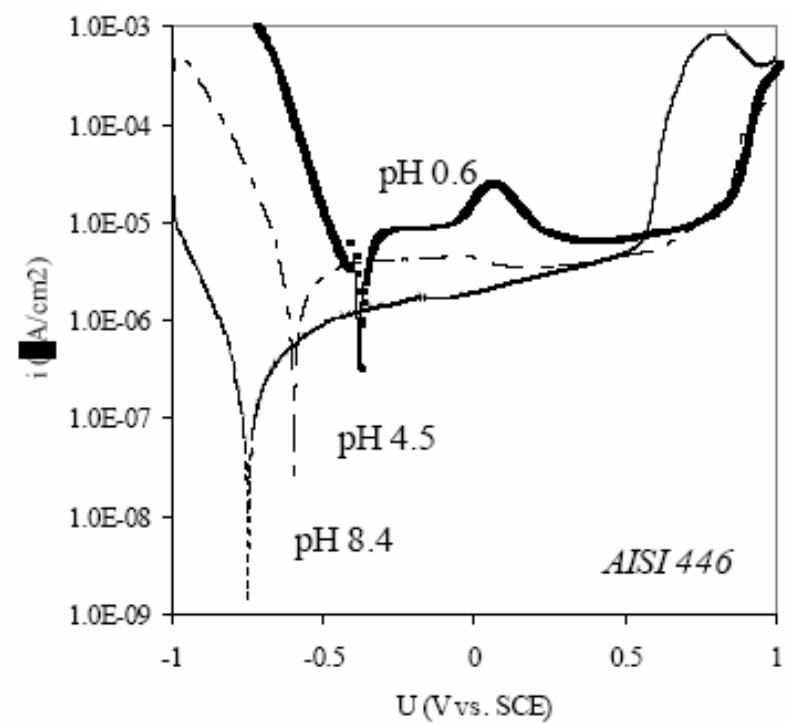
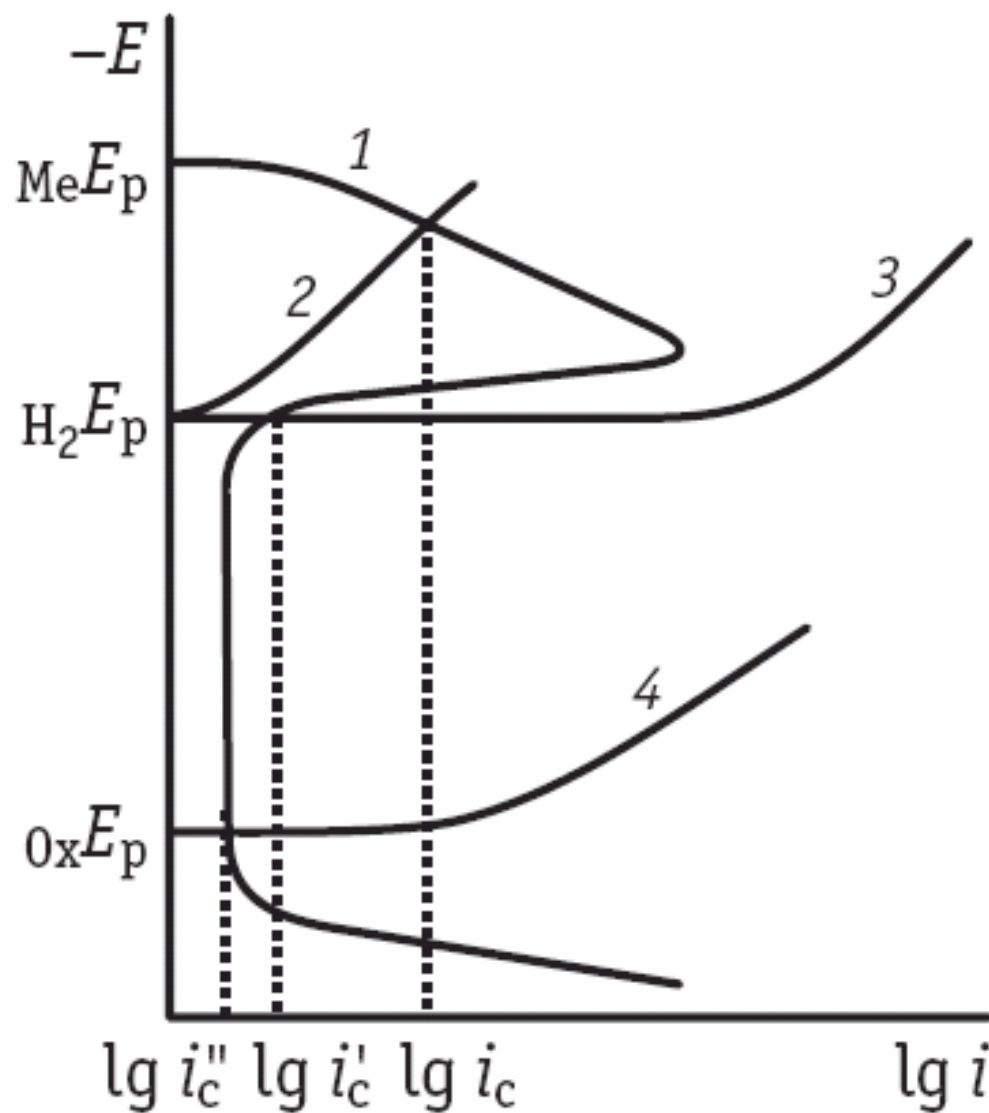


анодного типа



смешанного типа

Пассивация металла → анодная защита



Электрополировка (селективное растворение выступов)

Альтернатива – анодирование с последующим удалением оксида

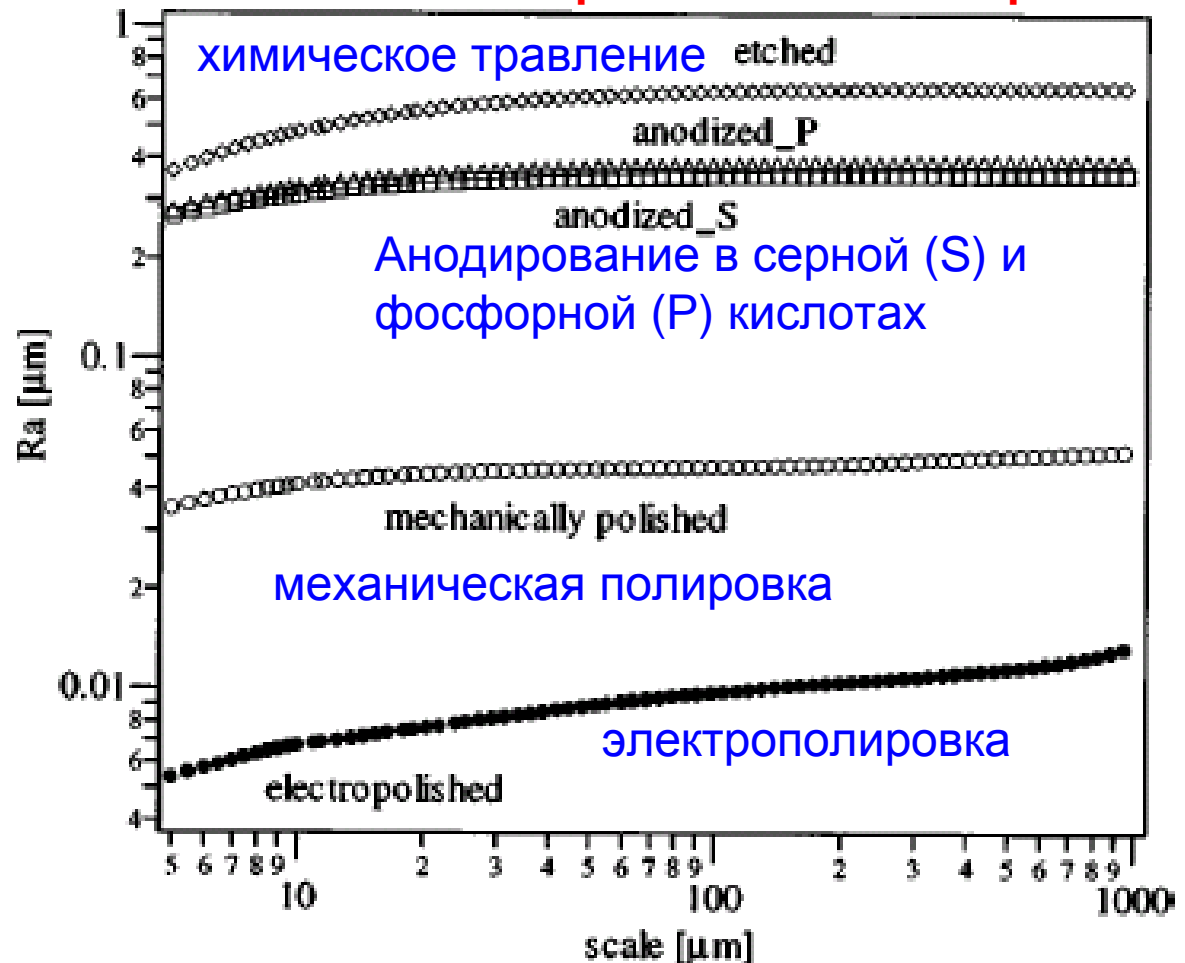
Типичные растворы: неорганические кислоты 1 – 5 моль/л
в спиртовых средах (температуры ниже 0°C)

Electropolisher:

циркуляция электролита,
охлаждение,
регулирование режимов



Шероховатость поверхности



Электрокатализ

Медиаторный перенос
электрона

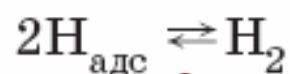
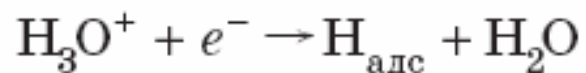
Диссоциативная адсорбция

Электроды-катализаторы:

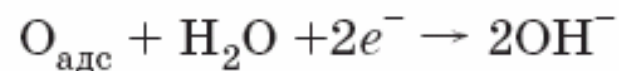
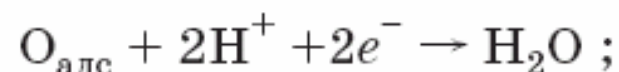
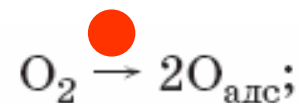
- Высокодисперсные металлы (*черни, наночастицы на носителях, «скелетные» металлы*)
- Модифицированные электроды
 - *двумерные слои молекул-медиаторов*
 - *субмонослои инородных металлов (foreign metals)*
 - *комбинации металл-оксид*
- Неметаллические катализаторы

Превращения продуктов диссоциативной адсорбции на примере процессов в топливных элементах

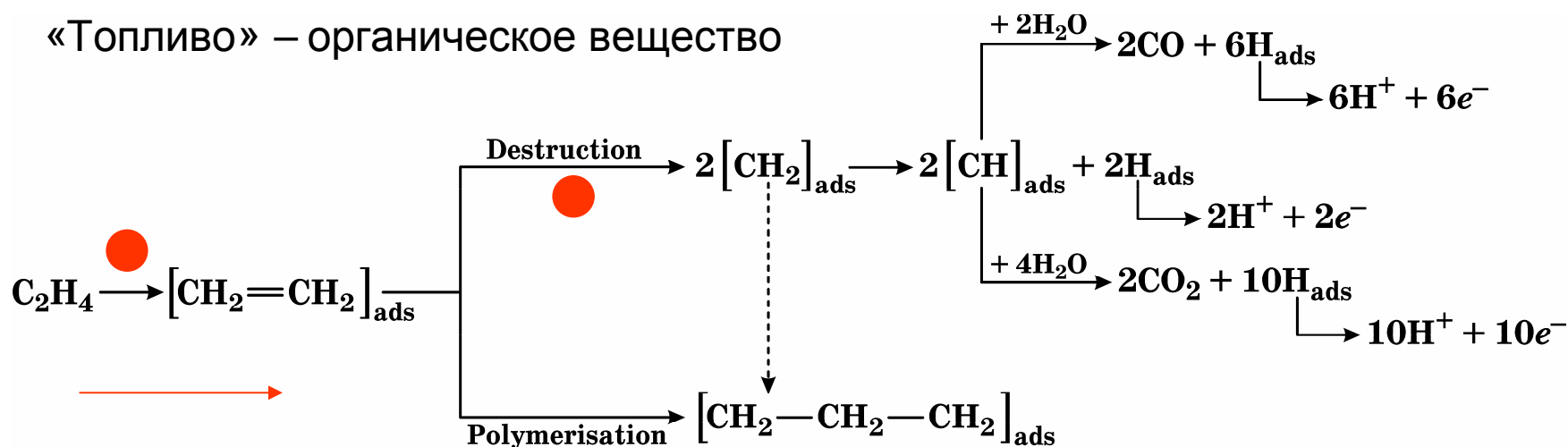
«Топливо» – водород



Окислитель - кислород

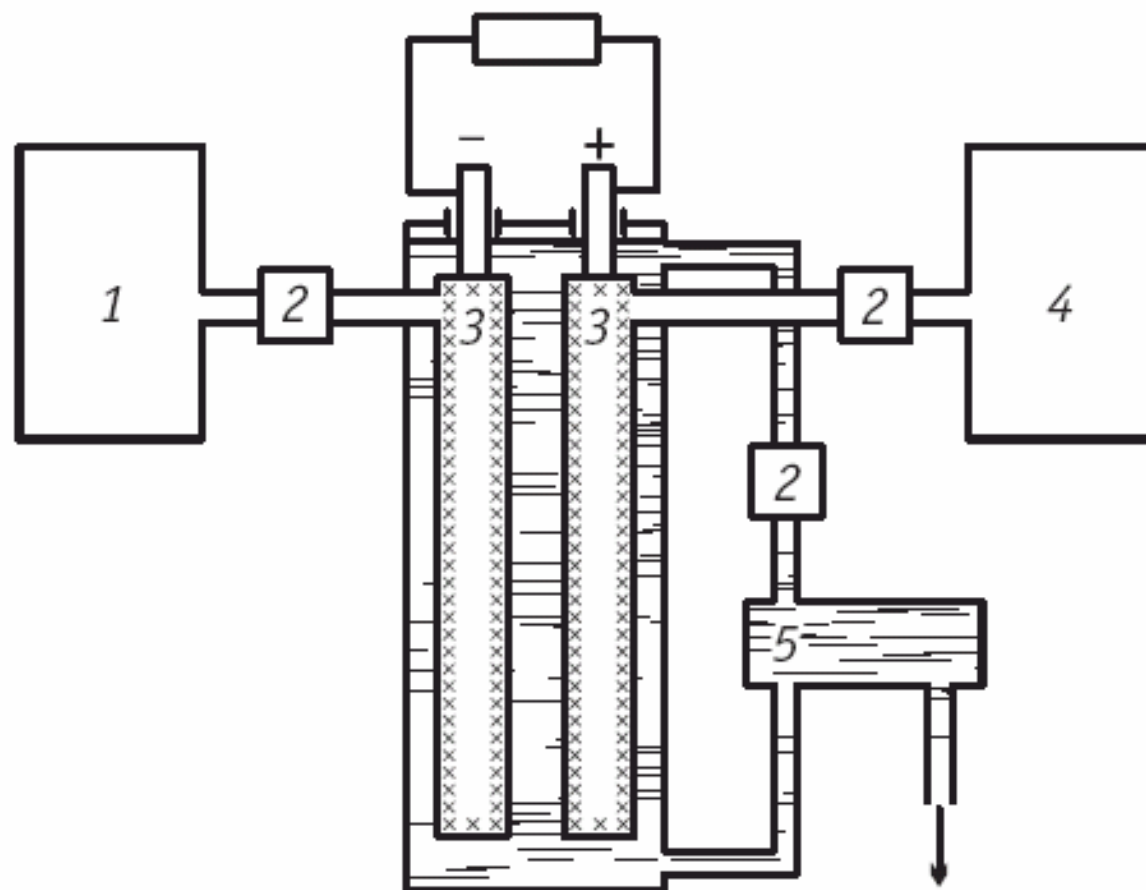


«Топливо» – органическое вещество



Катализатор – материал, на поверхности которого с не слишком низкой скоростью протекает диссоциативная адсорбция

Топливные элементы



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

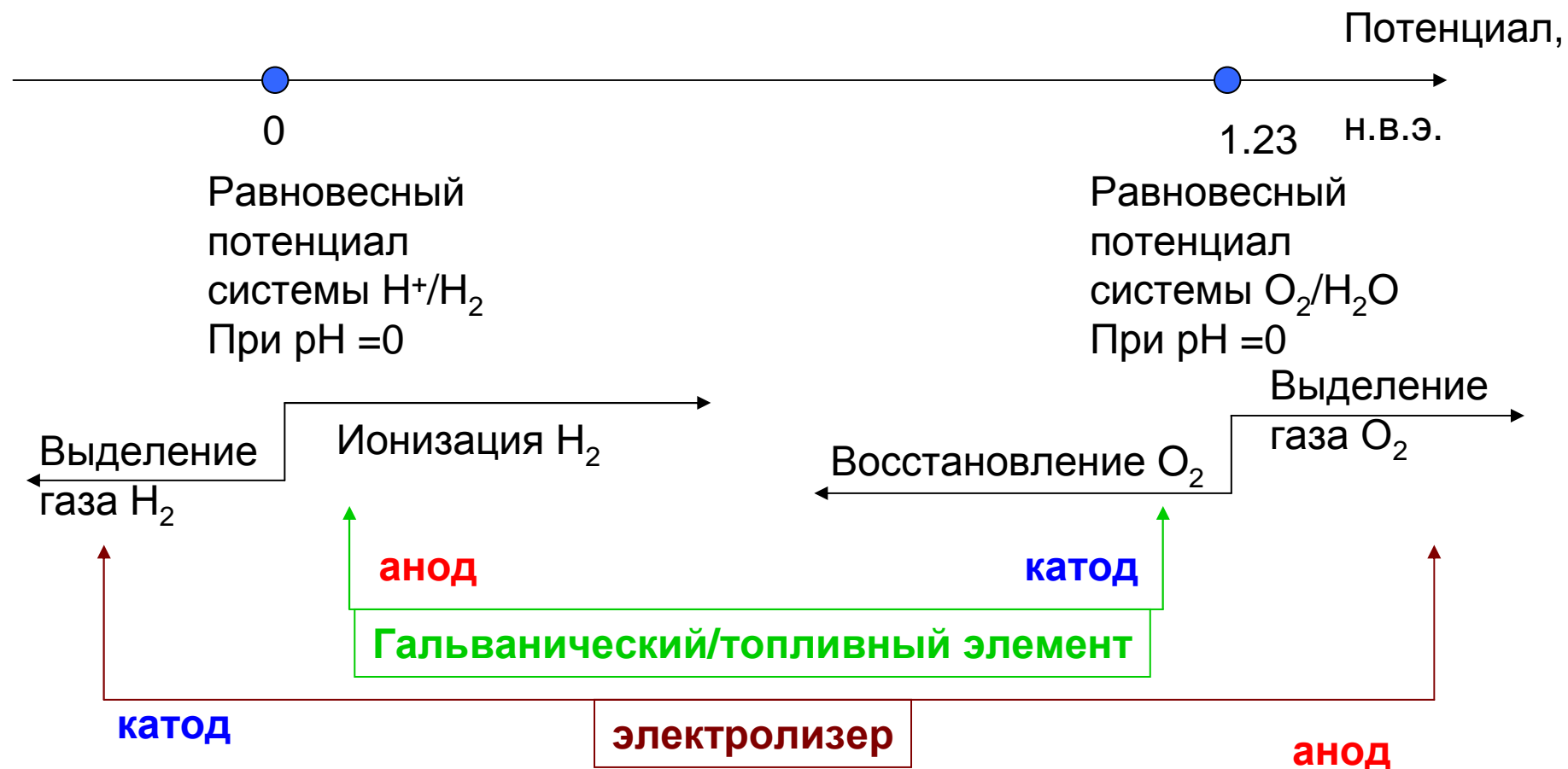
**Обзорный
спецвыпуск:**

Типы водородных топливных элементов

Тип	Анодная реакция	Катодная реакция
С протонообменной мембраной (PEMFC)	$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$
Щелочные (AFC)	$\text{H}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$
Фосфорнокислые (PAFC)	$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$
На основе карбонатных расплавов (MCFC)	$\text{H}_2 + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 2\text{e}^-$	$\text{O}_2 + 2\text{CO}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{CO}_3^{2-}$
Твердооксидные (SOFC)	$\text{H}_2 + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	$\text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{O}^{2-}$

Работают при повышенных температурах

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**, **катада** в **гальваническом элементе**).

Электрохимические источники тока:

Требования:

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

$$U = E - |\Delta E_K| - |\Delta E_A| - E_{\text{ом}}$$

$I \cdot R$

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;

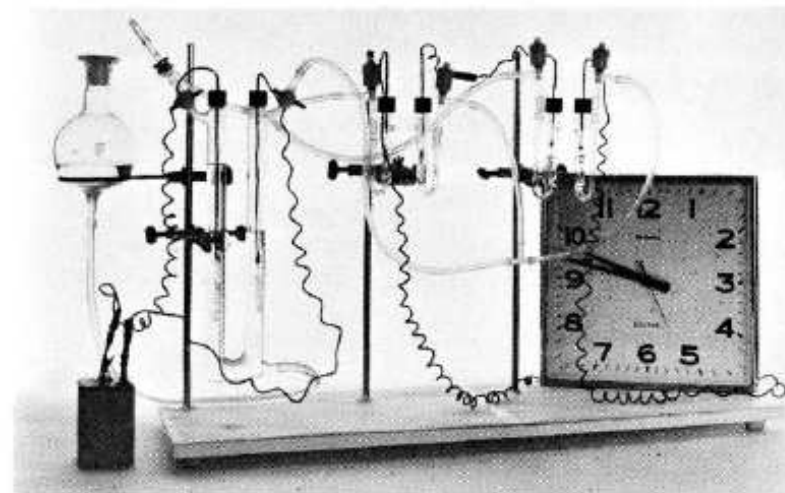
Нароборот, электролизеры:

$$U = E + E_{\text{ом}} + |\Delta E_K| + |\Delta E_A|$$

$I \cdot R$

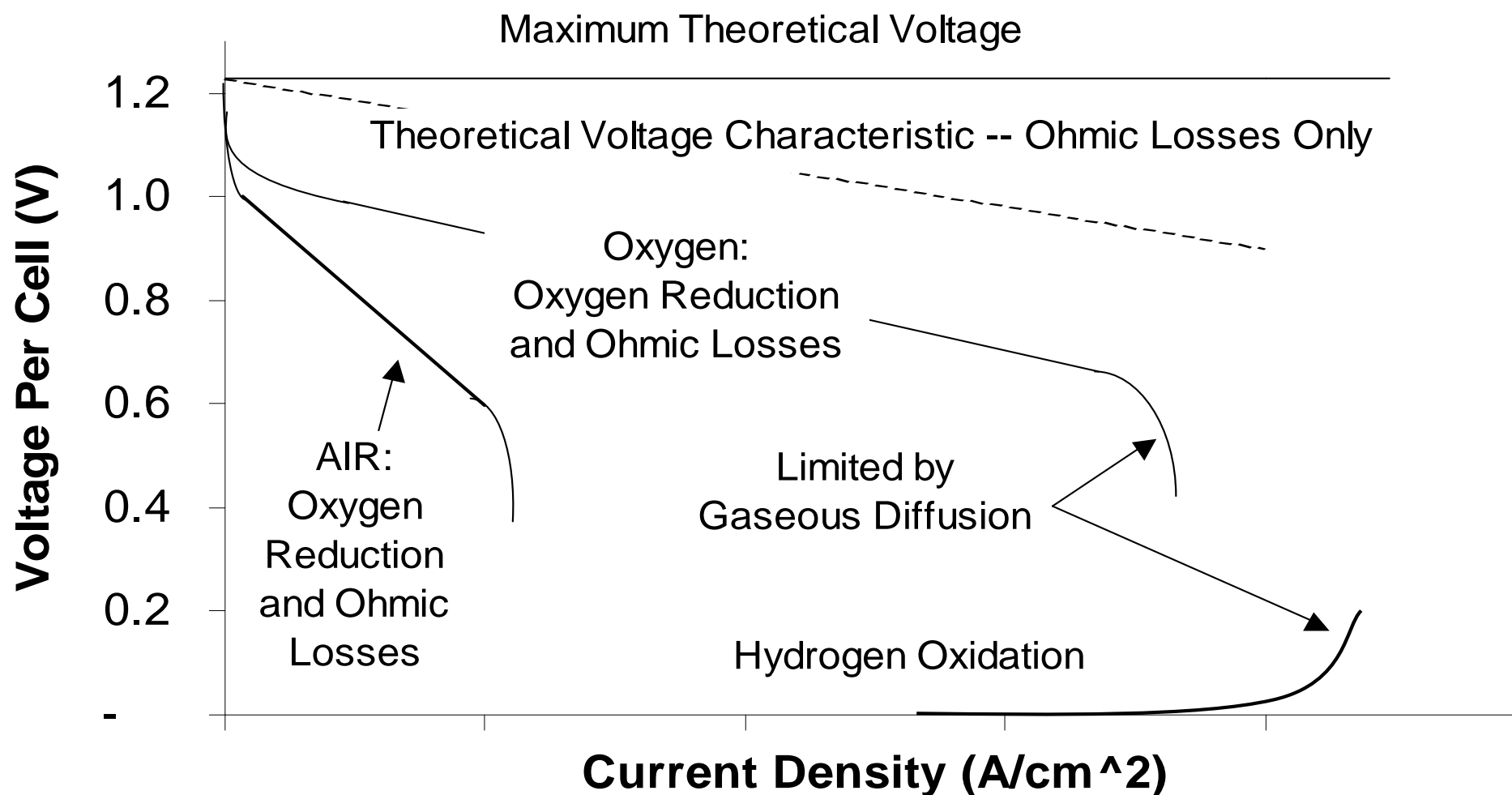
Поляризации катодного и анодного процессов (перенапряжения) – при заданном токе I определяются кинетикой каждого из процессов

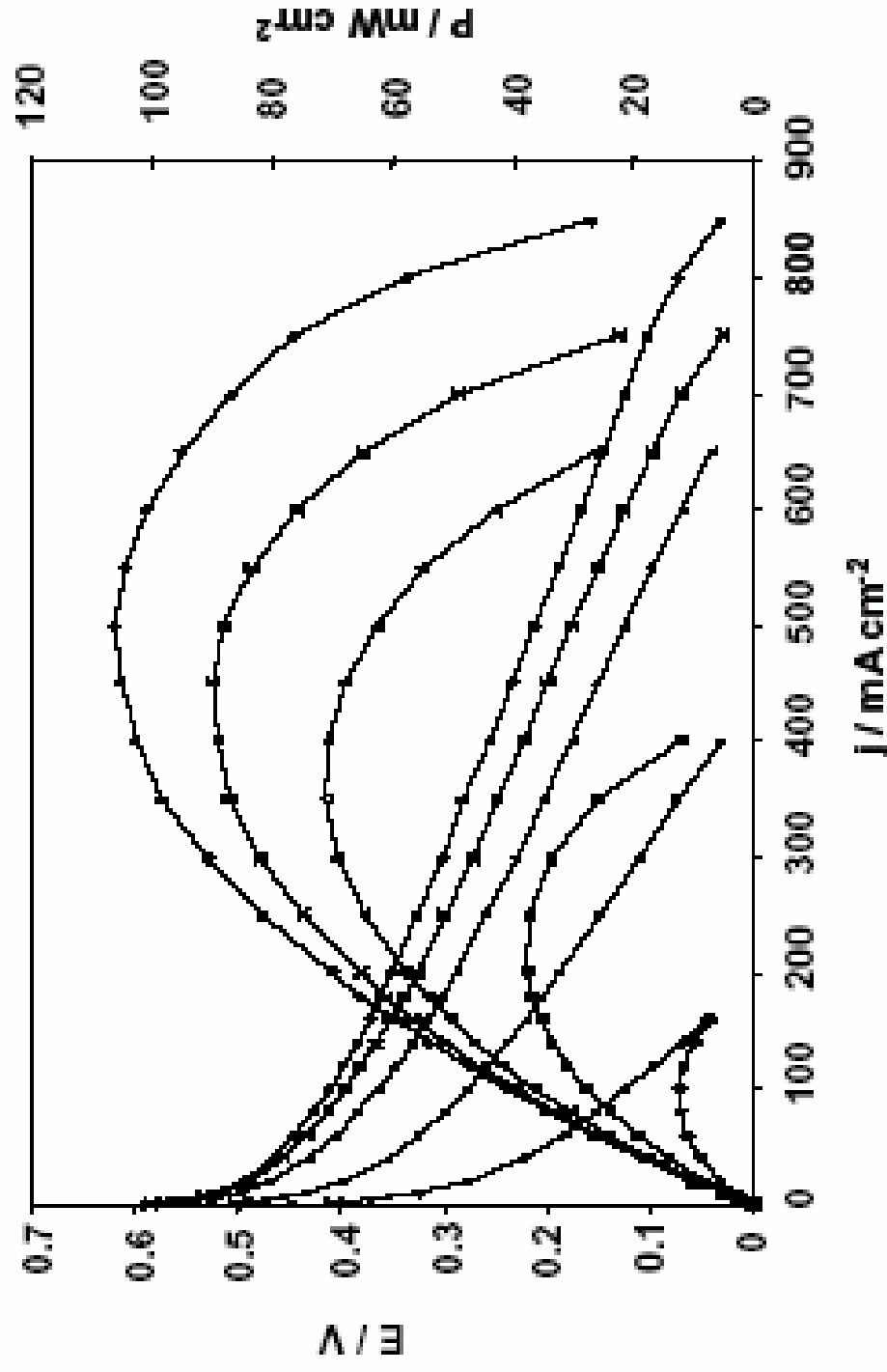
The Electrolysis of Water and the Hydrogen–Oxygen Fuel Cell



The diagram illustrates the experimental setup for studying the hydrogen evolution reaction. It features a 500 ml reservoir (D) connected to a main cell (A) and three smaller cells (B, C, M). Cell A is a large U-tube containing 1N H₂SO₄, with a Pt cathode and a Cu wire anode. Cells B, C, and M are smaller U-tubes containing 1N H₂SO₄, with a Pt cathode and a Cu wire anode. The cells are connected in series to a d.c. supply. A clock is shown at the bottom right.

Поляризационные характеристики топливного элемента и токообразующих процессов





Cell voltage (E) and power density (P) against current density (j) in a single 5 cm^2 surface area DMFC with a 80–20 Pt–Ru/C anode prepared with $t_{\text{off}} = 0.3\text{ s}$, at different temperatures (Nafion[®] 117 membrane, 2 M CH_3OH). Temperature: (\diamond) 50, (\blacksquare) 70, (\triangle) 90, ($*$) 100 and (\circ) 110 °C.

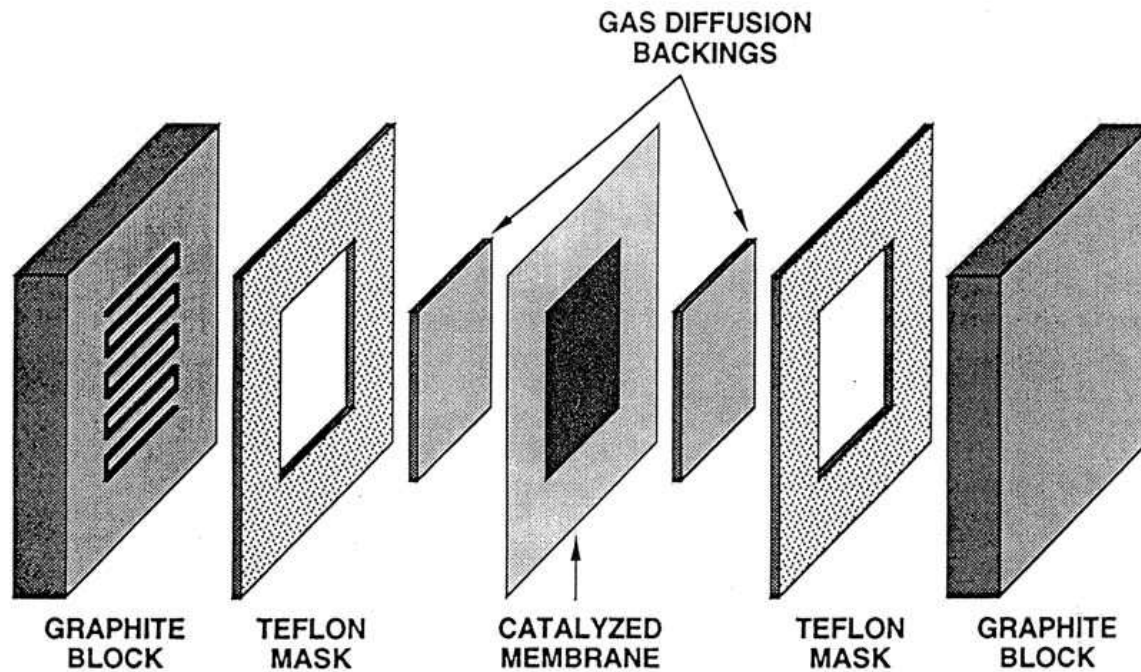
Электроды топливных элементов

Взаимное влияние
компонентов:

Спилловер

Ускоренная
деградация

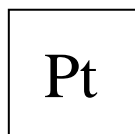
SINGLE CELL HARDWARE



КАТАЛИЗАТОРЫ – центральное направление исследований

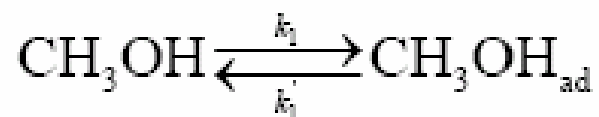
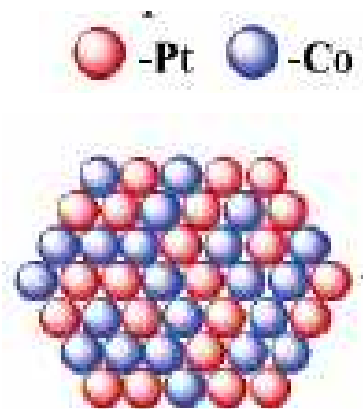
Аноды:

+ Ru, Mo, W, Sn... →



Катоды:

← + Co, Ni, Fe



Коммерческие:

E-TEK

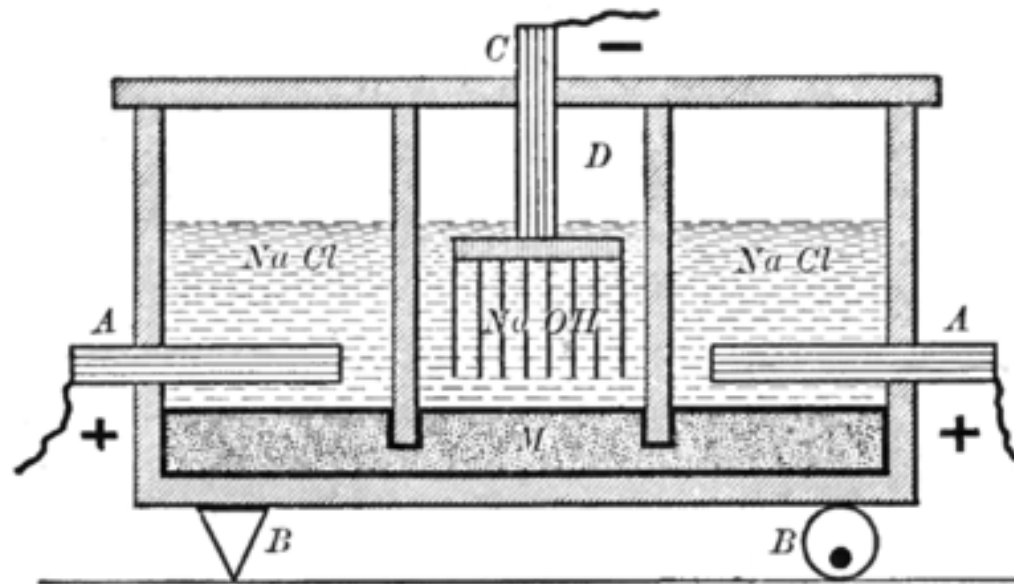
HiSpec

JM

Хлорный электролиз

1851: Чарльз Ватт (1858 - 1899) \longrightarrow 1886: Гамильтон Юнг Кастнер + 1895: Карл Келлнер

Получение хлора и щелочи электролизом раствора NaCl



И тут КАТАЛИЗАТОРЫ – например, ОРТА (окисно-рутений-титановый анод)