

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

10.1, 10.2, 10.4

Стадийные реакции; предшествующие и последующие химические стадии

Классификация: Е – электрохимическая стадия; С – химическая стадия

СЕ:



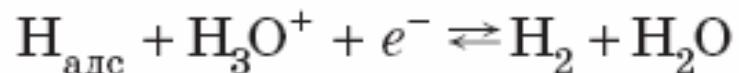
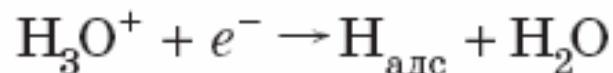
Практически важные стадийные реакции

ЕС:

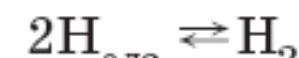
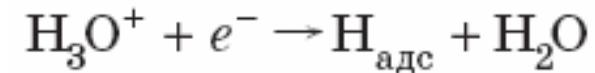


Выделение водорода

Реакция Фольмера

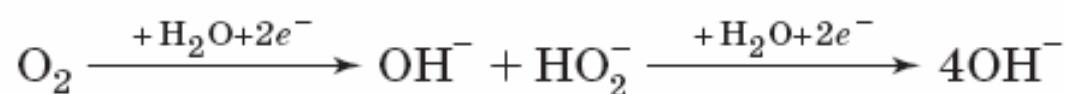
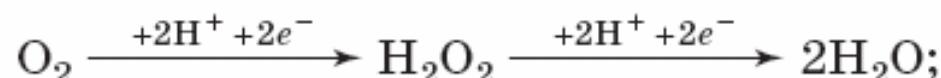
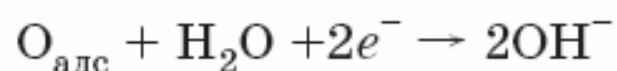
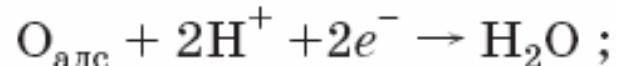
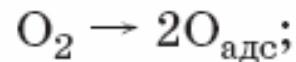


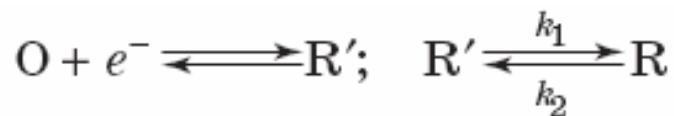
Реакция Гейровского



Реакция Тафеля

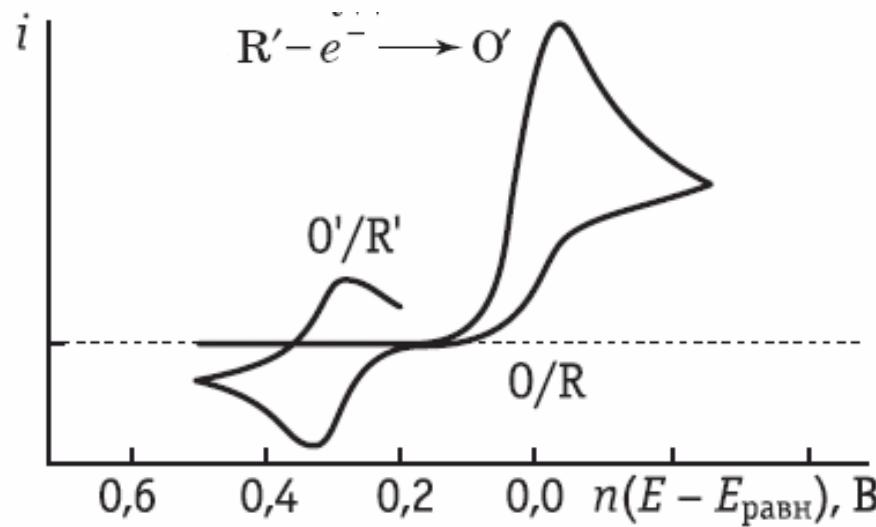
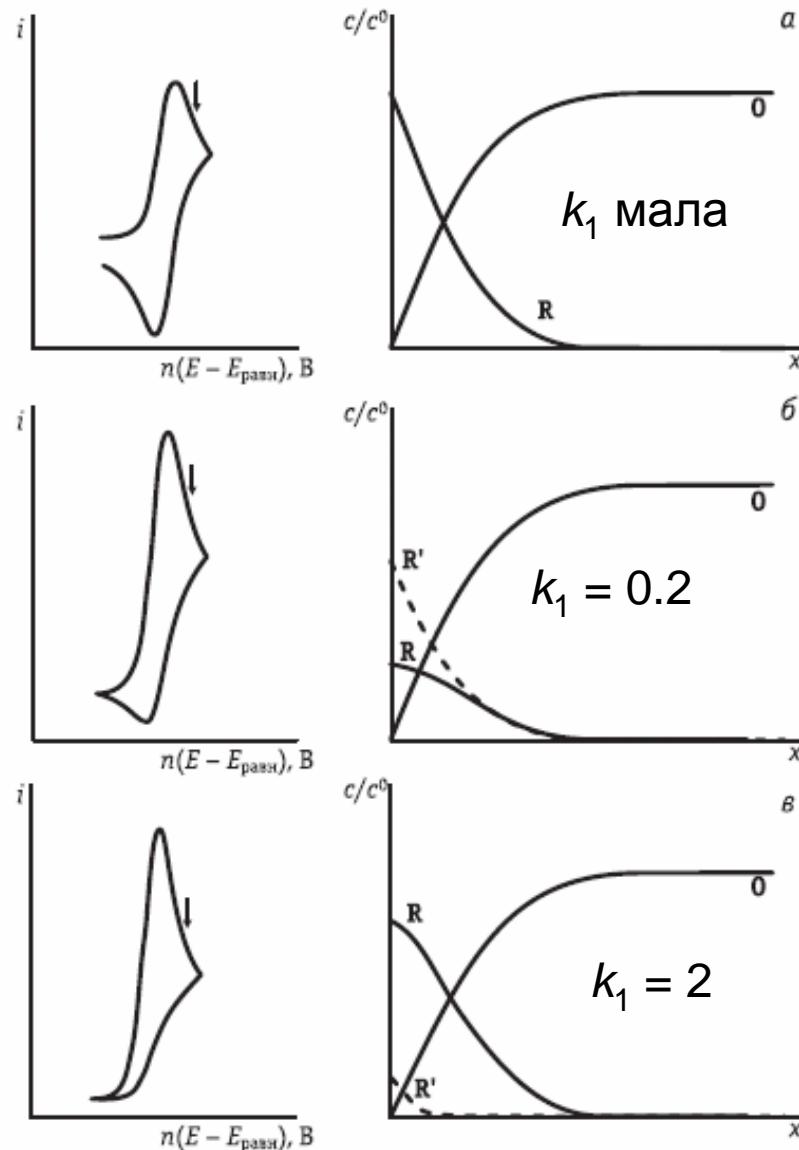
Восстановление кислорода





10.2

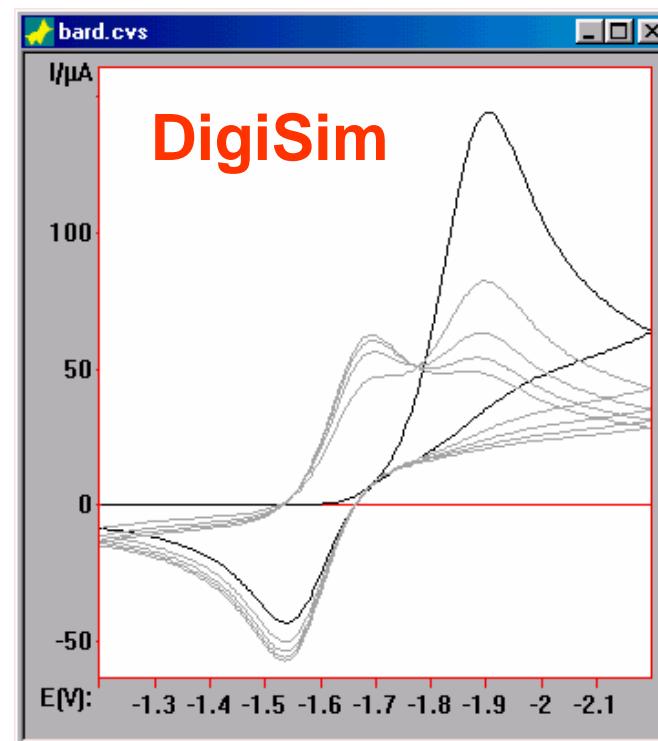
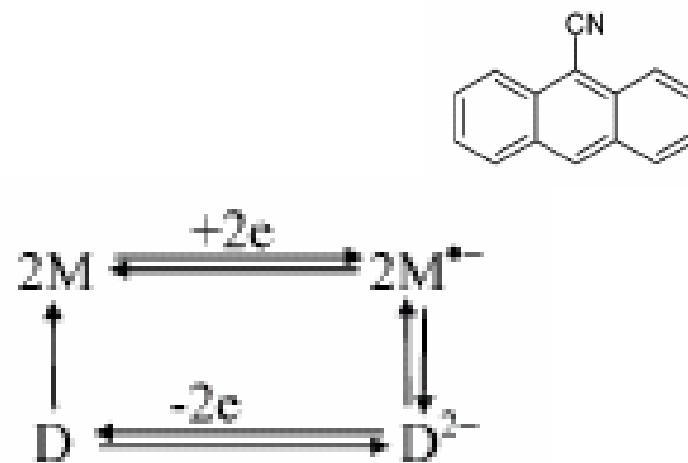
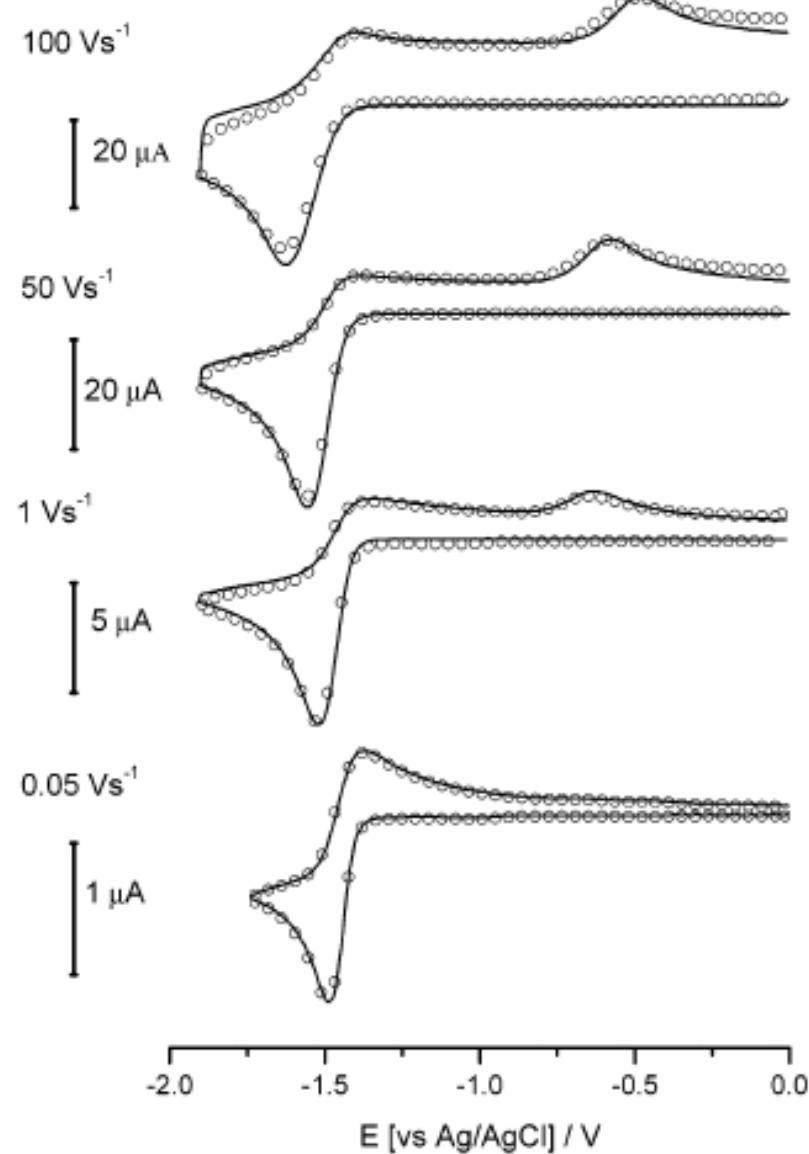
Вольтамперометрия в условиях многостадийной реакции



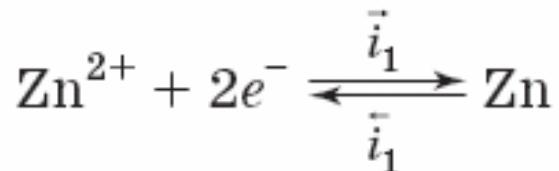
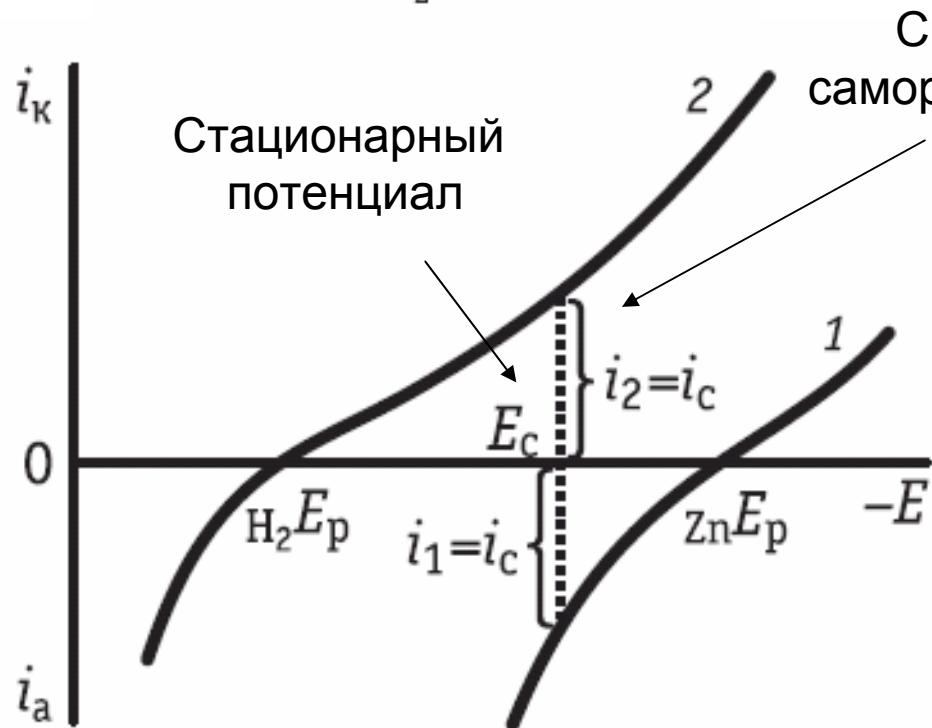
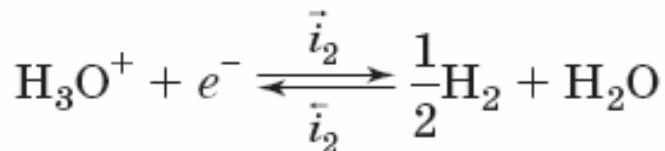
«диагностика» стадийного механизма:

- 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:

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

2. Состав системы

Изменяется

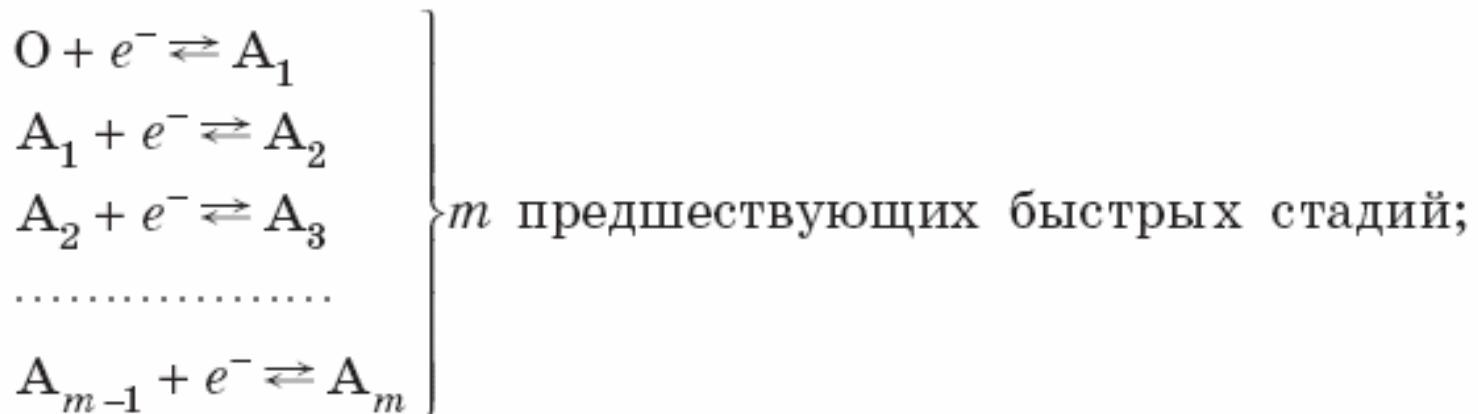
Постоянен

3. От состояния поверхности:

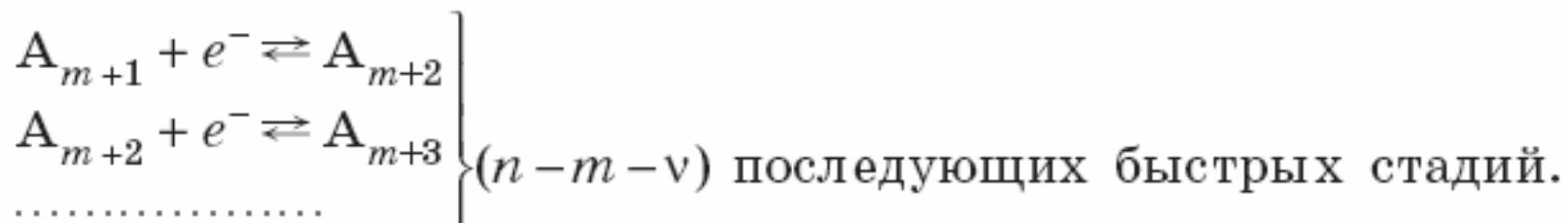
Зависит

Не зависит

Наклоны поляризационных кривых для многостадийных реакций переноса электрона (EEEE...E)



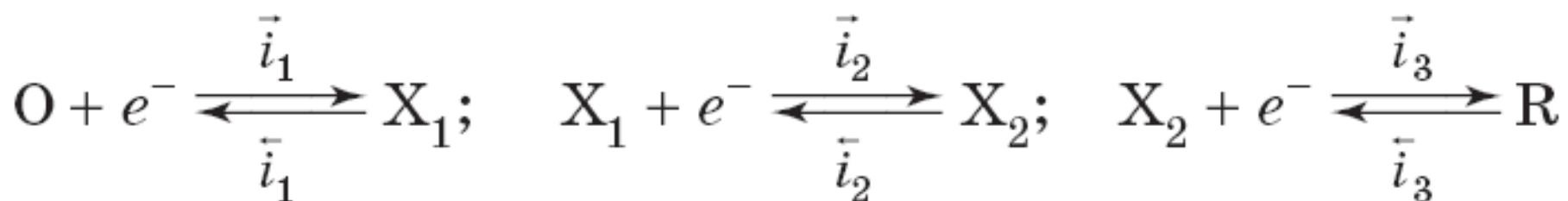
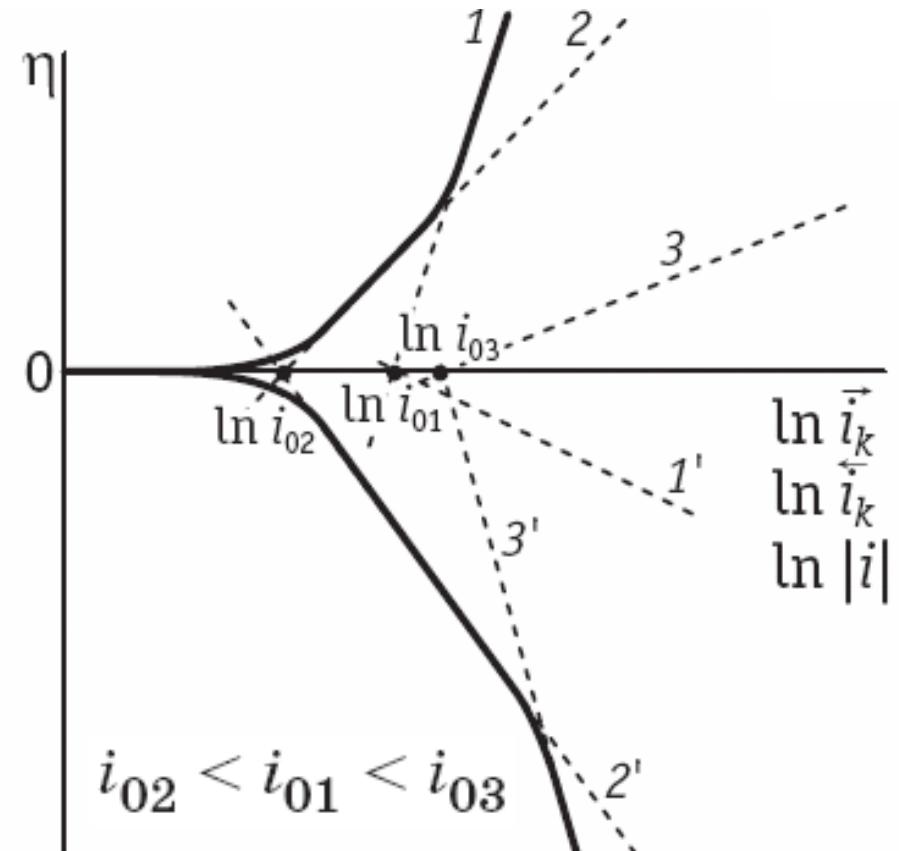
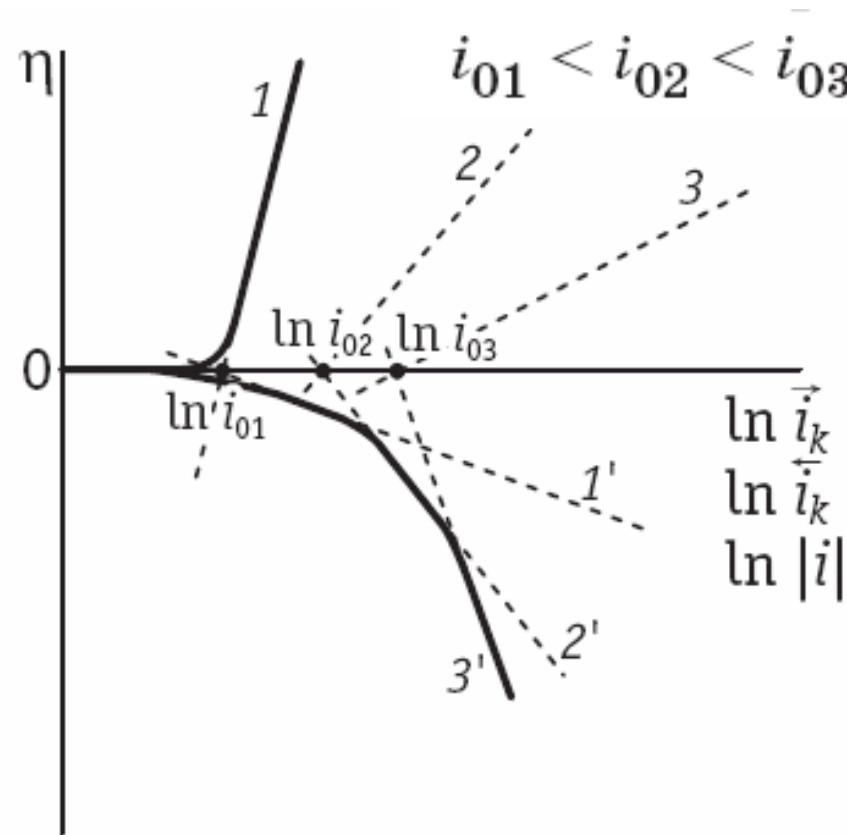
$v(\text{A}_m + e^- \rightarrow \text{A}_{m+1})$ лимитирующая стадия, повторяющаяся v раз;



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

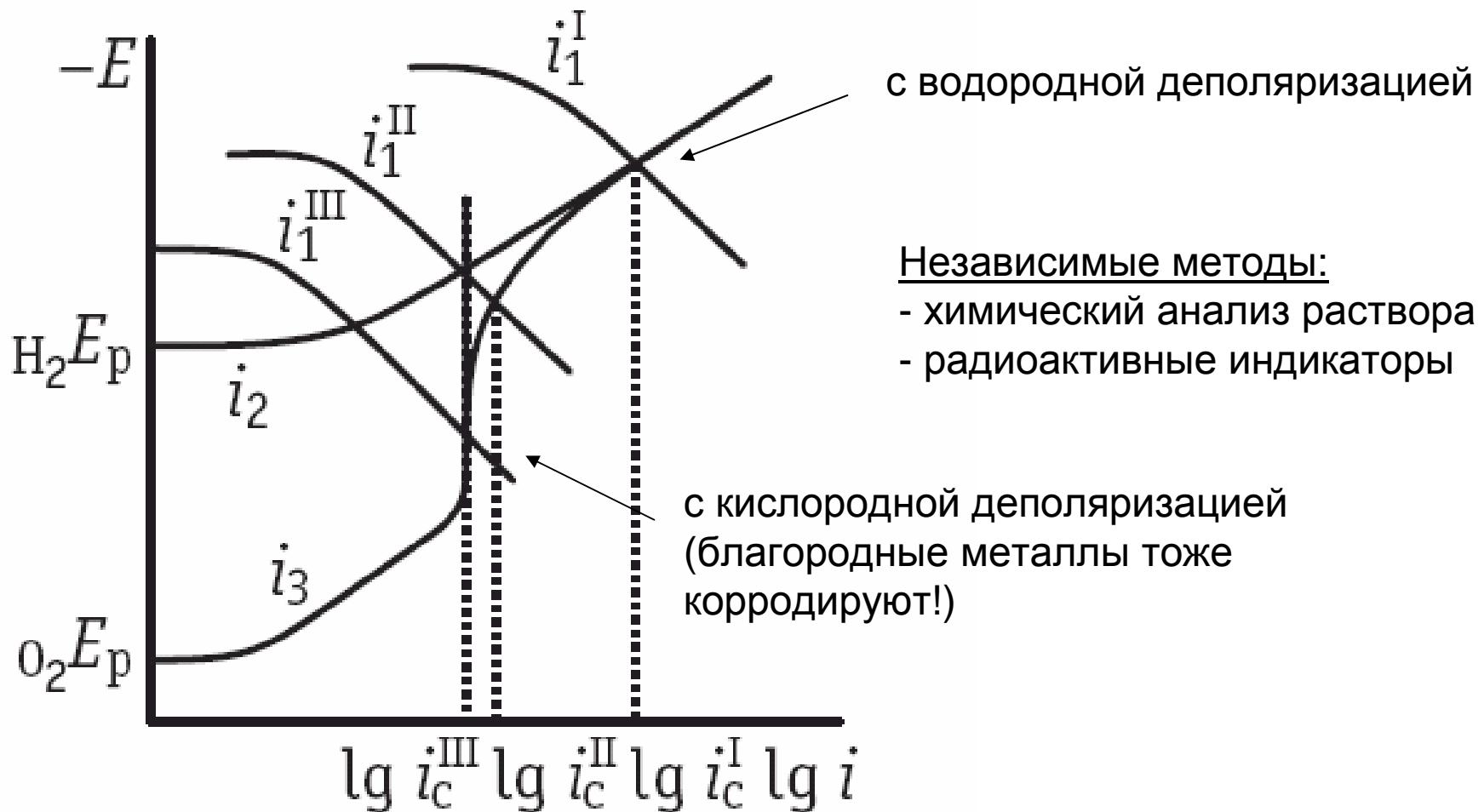
$$\begin{aligned} i_0 &= n i_{0m} = n F \bar{k} (\bar{K} c_{\text{O}})^{1/v} \exp\left(-\frac{\bar{\alpha} F E_{\text{p}}}{RT}\right) = \\ &= n F \bar{k} (\bar{K} c_{\text{R}})^{1/v} \exp\left(-\frac{\bar{\alpha} F E_{\text{p}}}{RT}\right). \end{aligned}$$

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



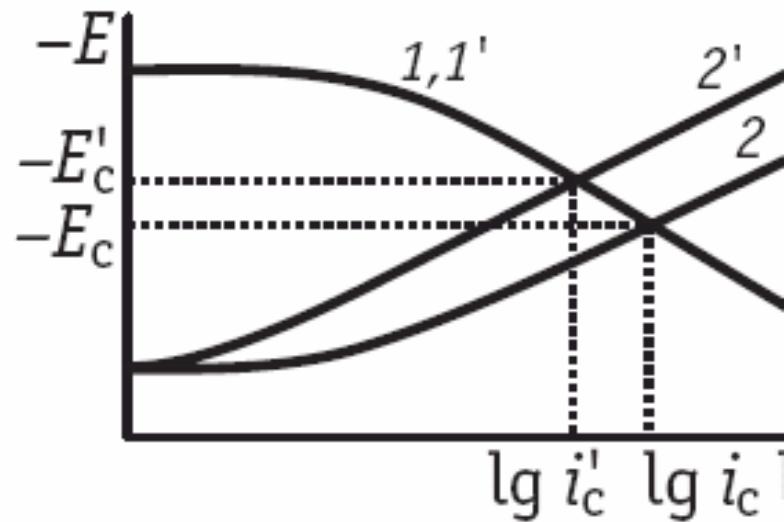
Так часто бывает при растворении металлов с образованием многозарядных ионов.

Скорость коррозии = ток саморастворения

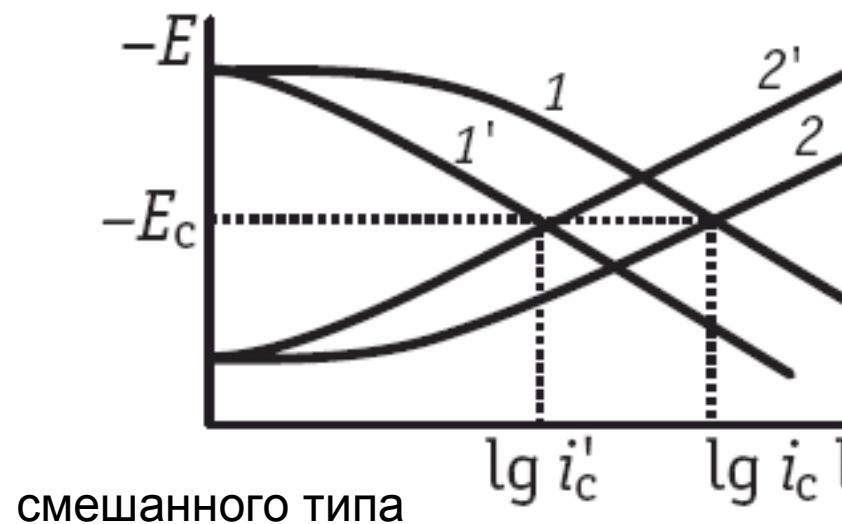
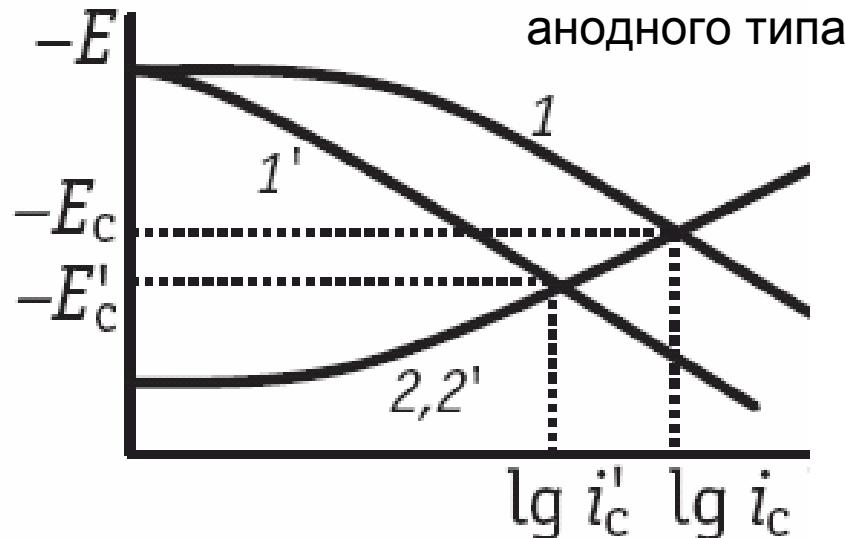


Ингибиторы коррозии (в их присутствии – 1', 2')

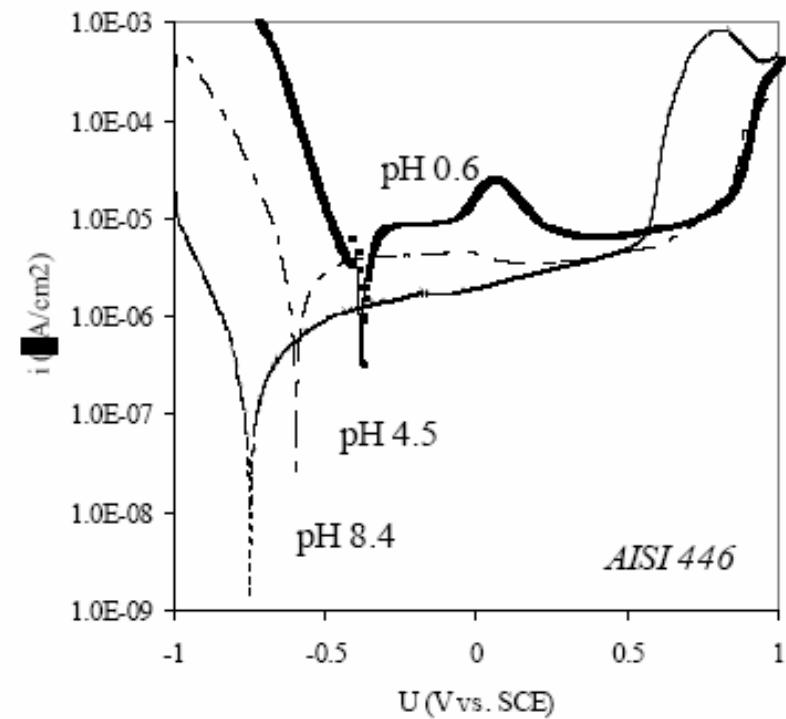
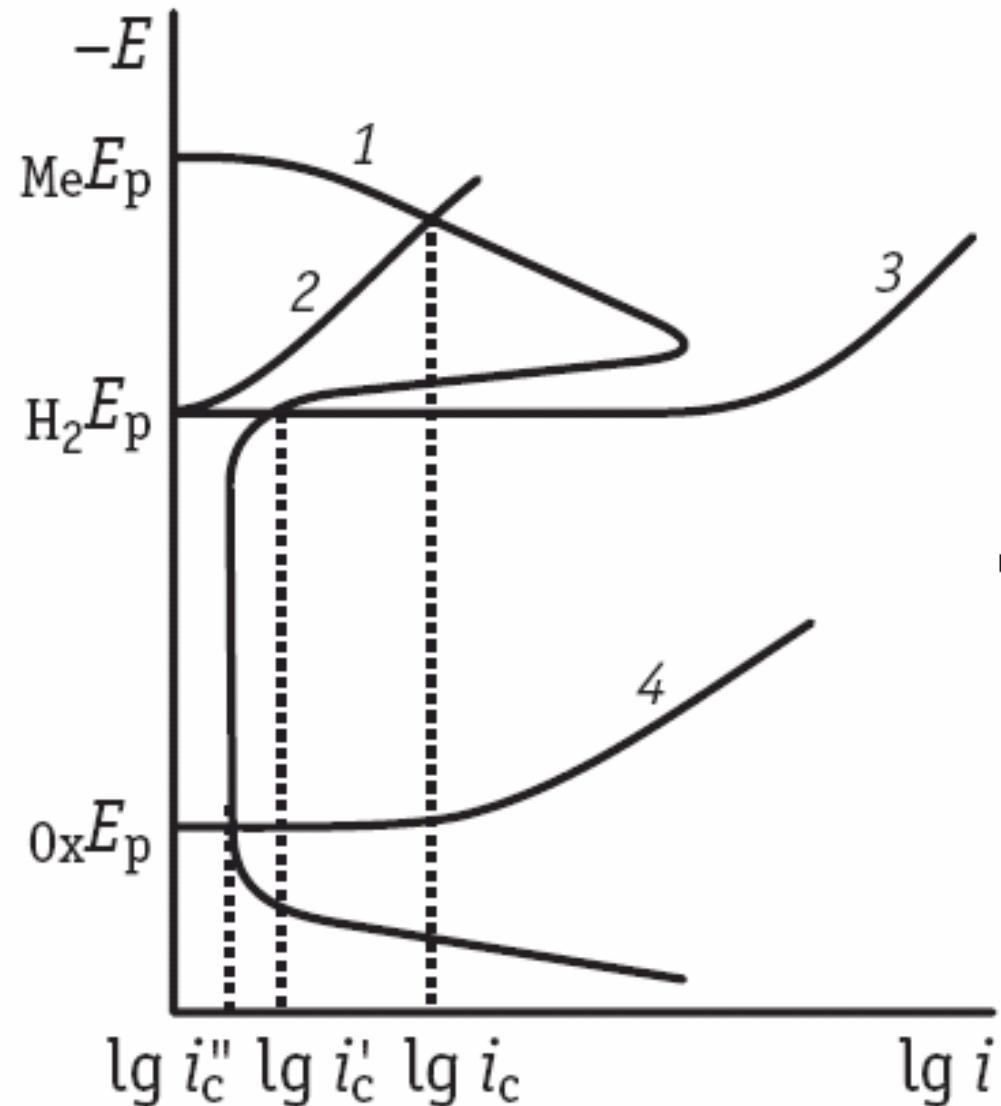
катодного типа



анодного типа



Пассивация металла → анодная защита

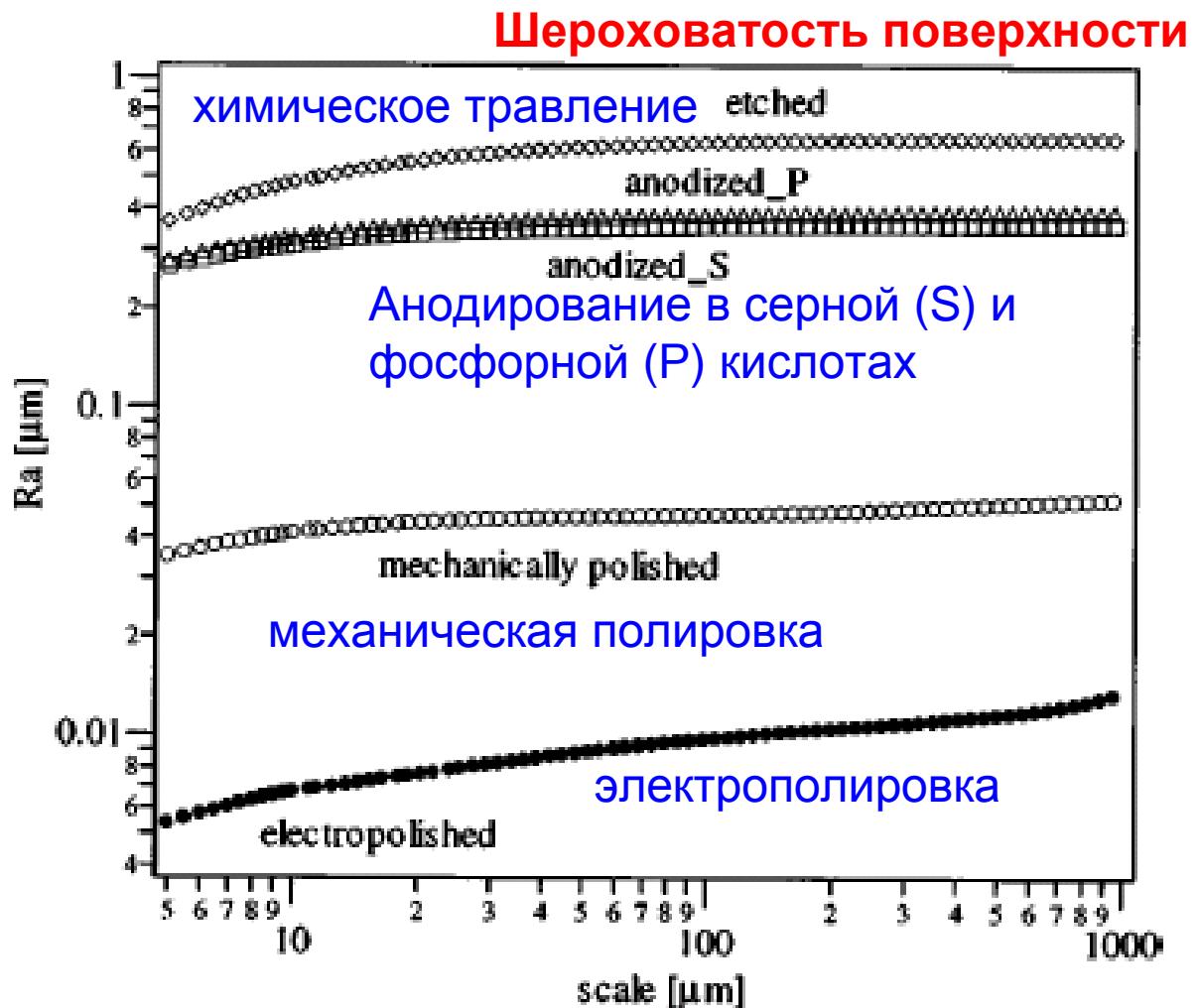


Электрополировка (селективное растворение выступов)

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



Электрокатализ

Медиаторный перенос
электрона

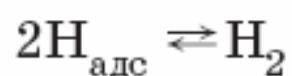
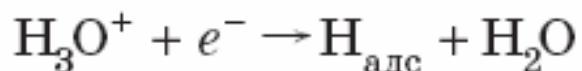
Диссоциативная адсорбция

Электроды-катализаторы:

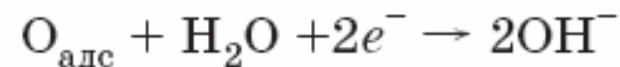
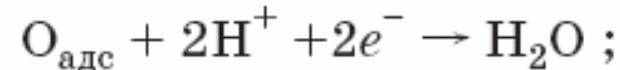
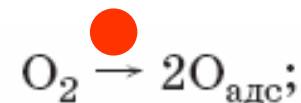
- Высокодисперсные металлы (*черни, наночастицы на носителях, «скелетные» металлы*)
- Модифицированные электроды
 - *двумерные слои молекул-медиаторов*
 - *субмонослои инородных металлов (foreign metals)*
 - *комбинации металл-оксид*
- Неметаллические катализаторы

Превращения продуктов диссоциативной адсорбции на примере процессов в топливных элементах

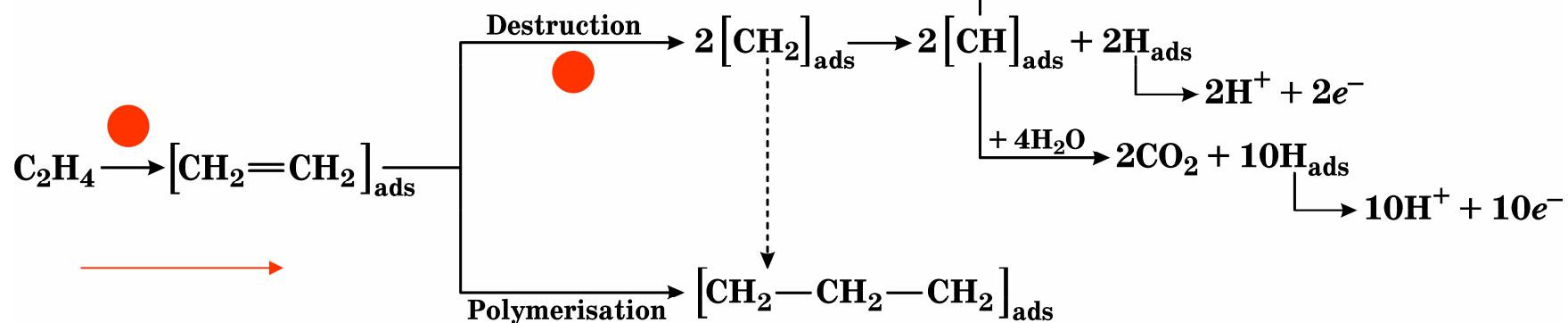
«Топливо» – водород



Окислитель - кислород

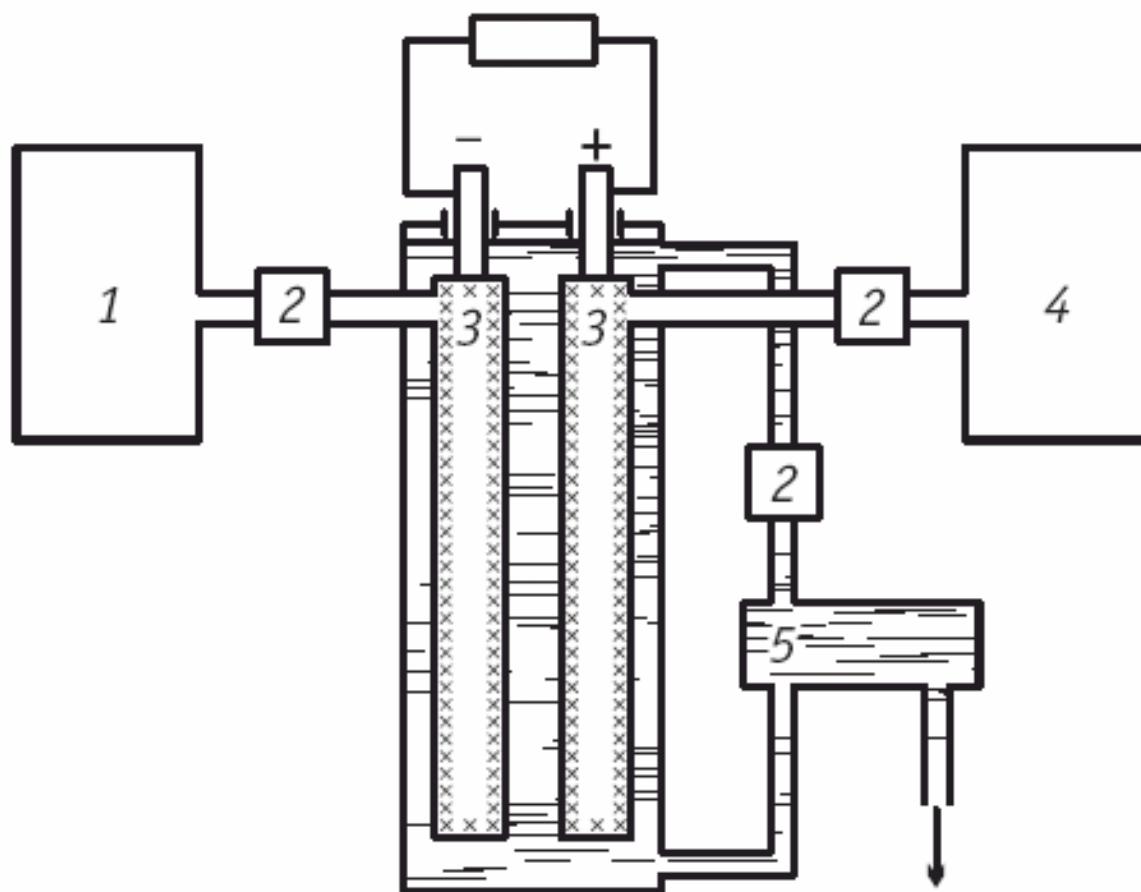


«Топливо» – органическое вещество



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

Топливные элементы



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
.....

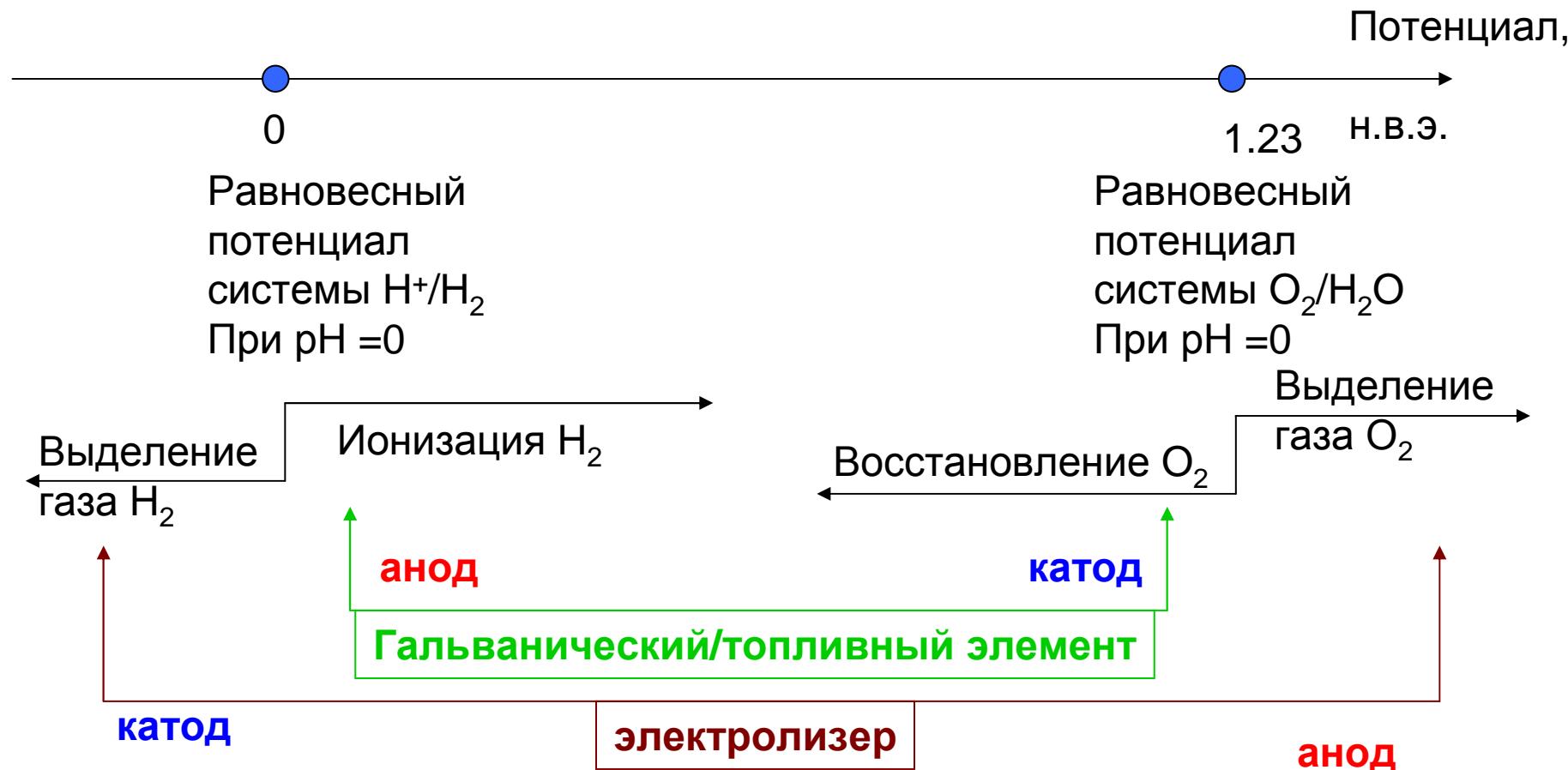
**Обзорный
спецвыпуск:**

Типы водородных топливных элементов

Тип	Анодная реакция	Катодная реакция
С протонообменной мембраной (PEMFC)	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$
Щелочные (AFC)	$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$
Фосфорнокислые (PAFC)	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$
На основе карбонатных расплавов (MCFC)	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$	$O_2 + 2CO_2 + 4e^- \rightarrow 2CO_3^{2-}$
Твердооксидные (SOFC)	$H_2 + O^{--} \rightarrow H_2O + 2e^-$	$O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{--}$

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, катода в гальваническом элементе**).

10.7

Электрохимические источники тока:

Требования:

- высокая ЭДС;
- малое отклонение напряжения от ЭДС; $U = E - |\Delta E_K| - |\Delta E_A| - E_{\text{ом}}$
- высокая удельная емкость;
- высокая удельная мощность;
- низкий саморазряд

I^*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^*R

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

The Interconversion of Electrical and Chemical Energy

The Electrolysis of Water and the Hydrogen–Oxygen Fuel Cell

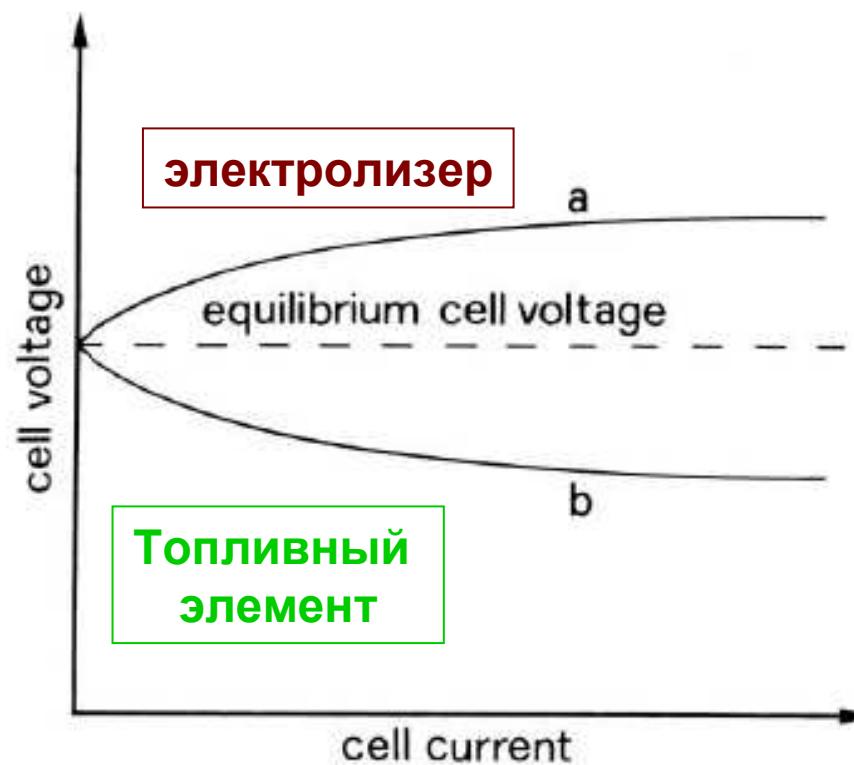
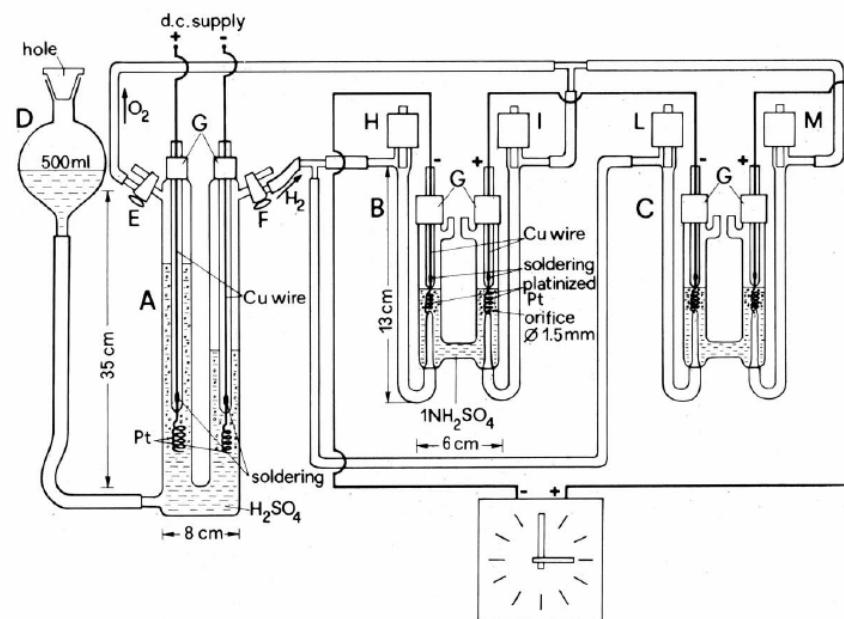
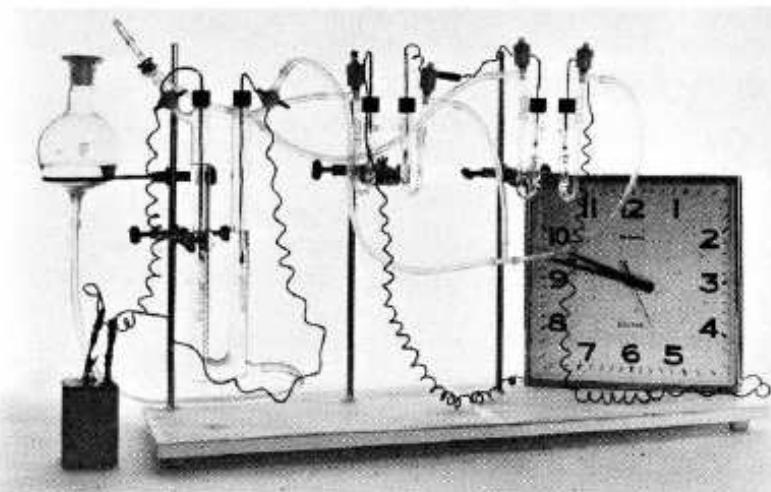
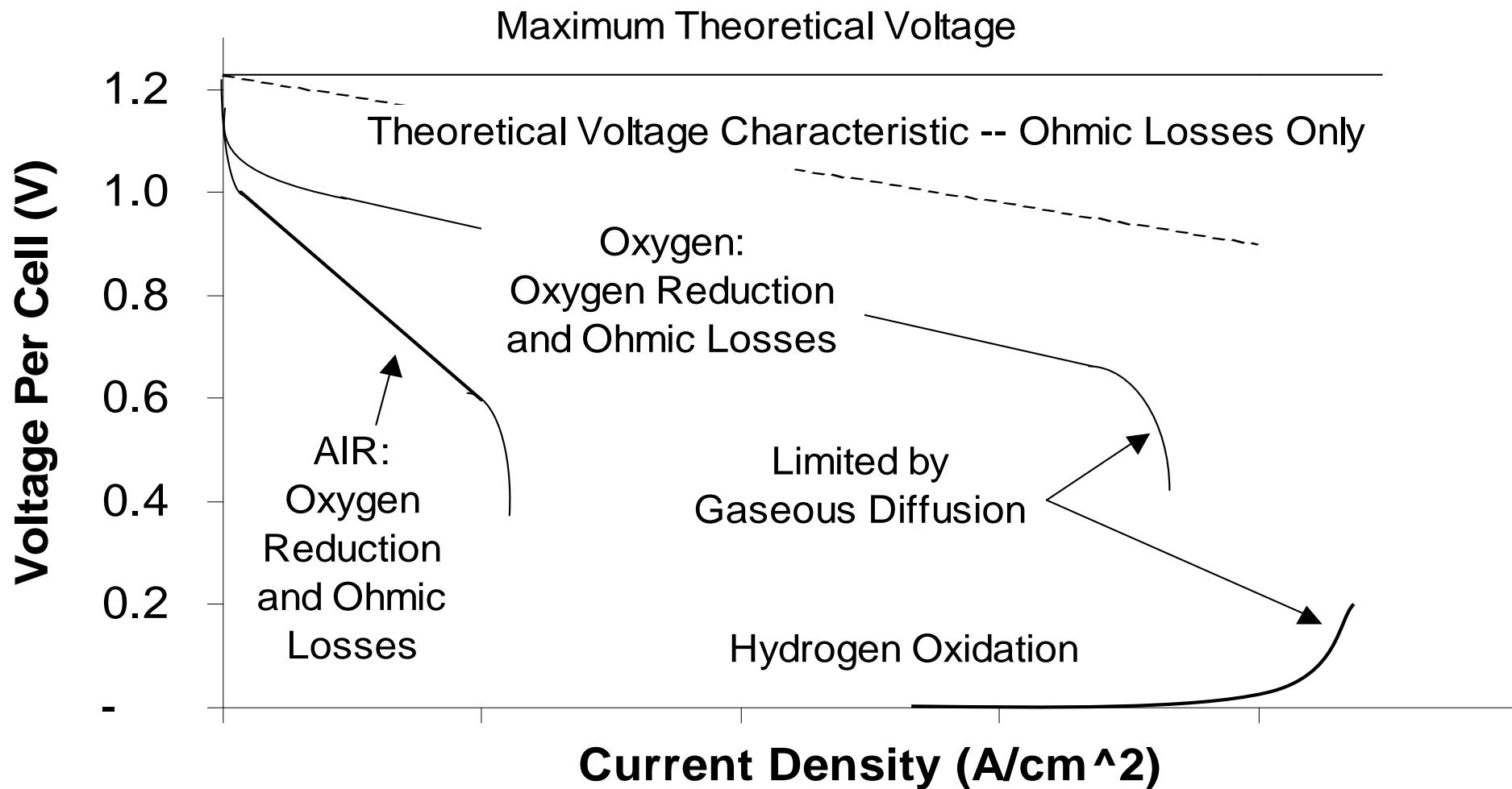
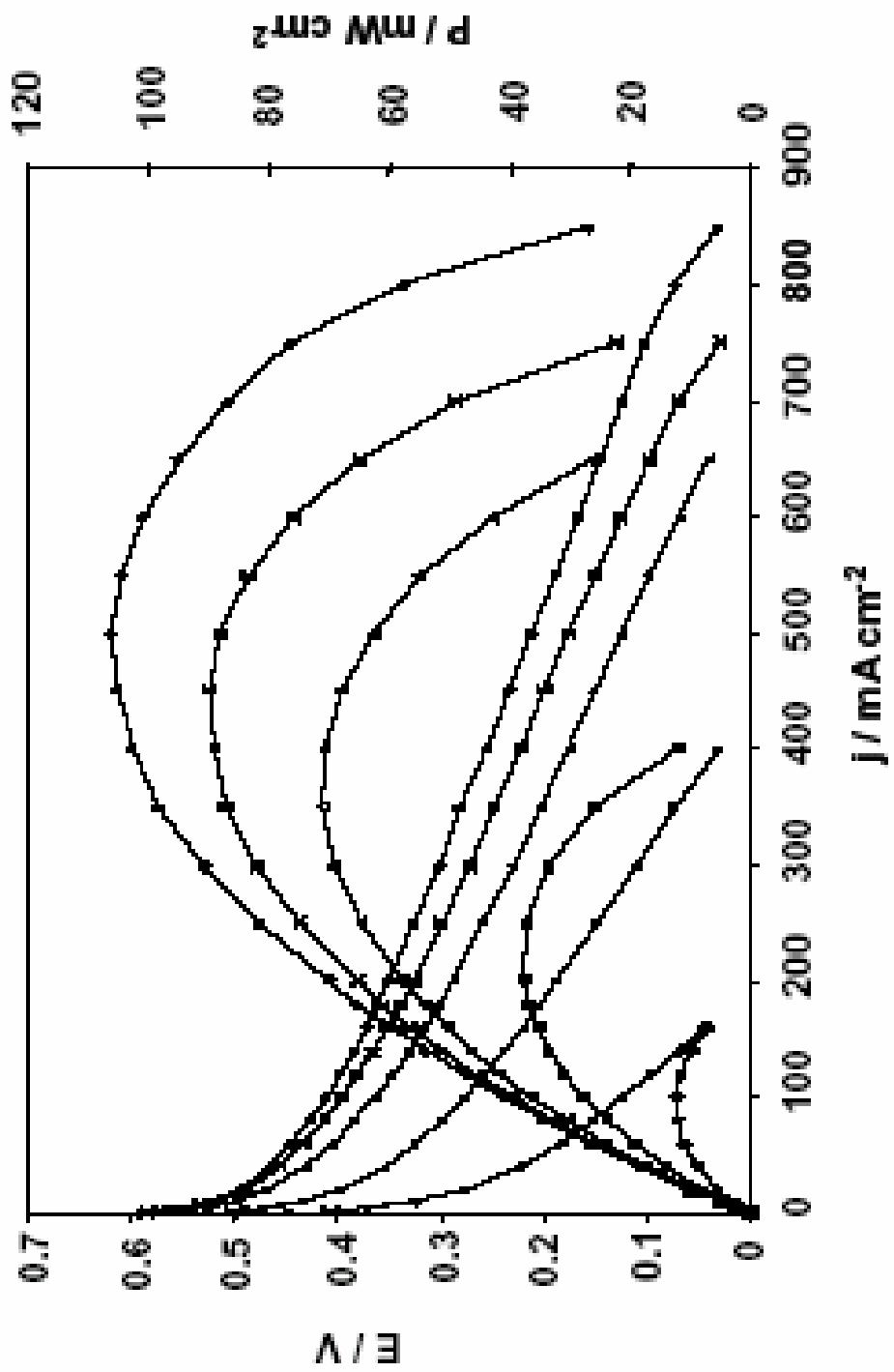


Figure 1. Schematic voltage-current dependence in a driven cell (a) and in a self-driven cell (b).



Поляризационные характеристики топливного элемента и токообразующих процессов

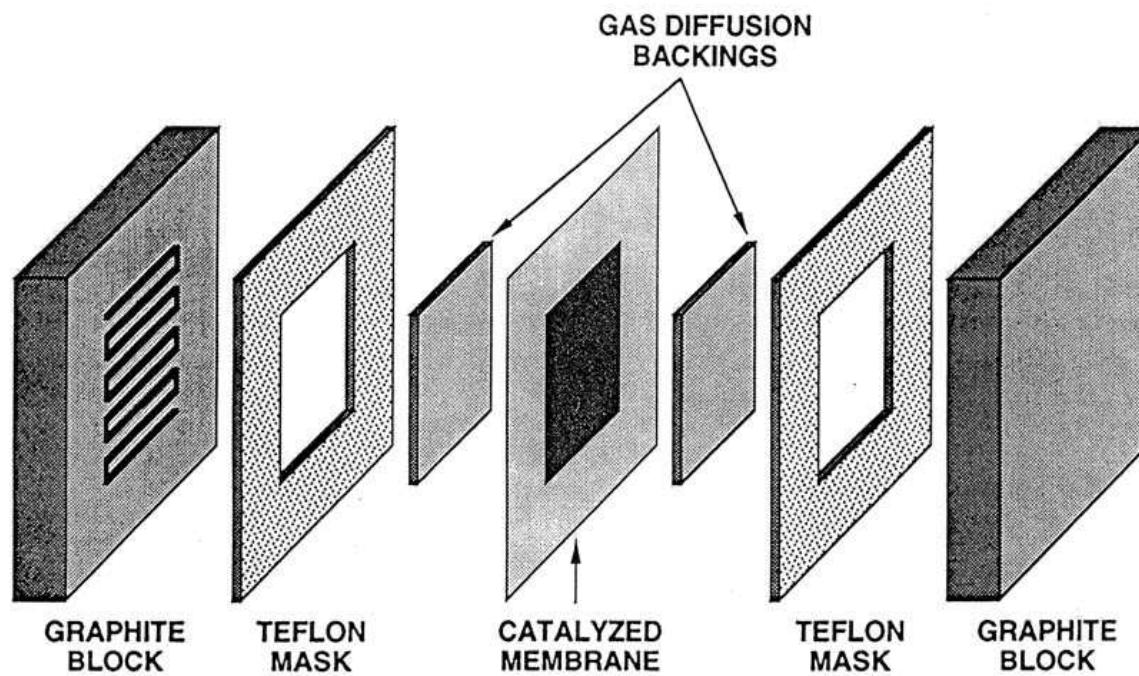




Cell voltage (E) and power density (P) against current density (J) in a single 5 cm^2 surface area DMFC with a 80–20 Pt–Ru/C anode prepared with $t_{\text{off}} = 0.3$ s, at different temperatures (Nafion[®] 117 membrane, 2 M CH_3OH). Temperature: (\diamond) 50, (\blacksquare) 70, (Δ) 90, (\circ) 100 and (\square) 140 °C.

Электроды топливных элементов

SINGLE CELL HARDWARE



Взаимное влияние
компонентов:

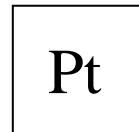
Спилловер

Ускоренная
деградация

КАТАЛИЗАТОРЫ – центральное направление исследований

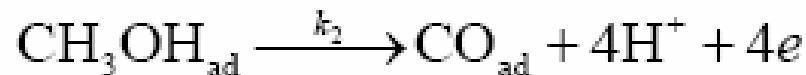
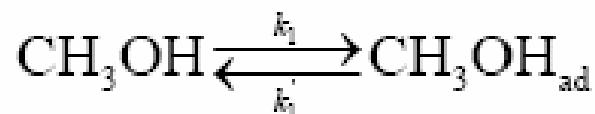
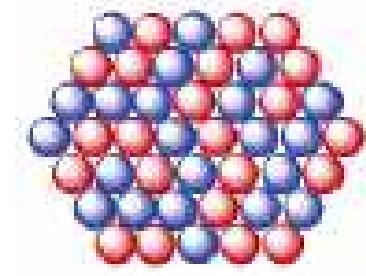
Аноды:

+ Ru, Mo, W, Sn...



Катоды:

+ Co, Ni, Fe



Коммерческие:

E-TEK

HiSpec

JM



Хлорный электролиз

1851:

Чарльз Ватт
(1858 - 1899)

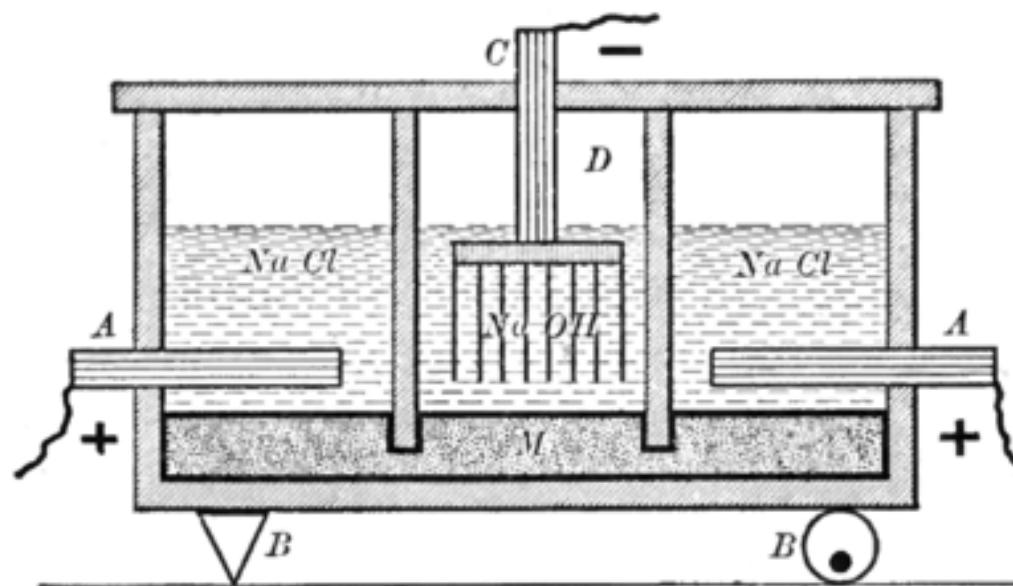
1886:

Гамильтон Юнг
Кастнер

1895:

Карл Келлнер

Получение хлора и щелочи электролизом раствора NaCl



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