

# Сложные электродные процессы

**Стадийные реакции;** предшествующие и последующие химические стадии.

Выделение водорода.

Восстановление кислорода.

## Электрокатализ

- окисление органических веществ
- электрохимическое гидрирование
- модифицированные электроды
  - процессы с диссоциативной адсорбцией
  - медиаторный электрокатализ

## Электрохимическая интеркаляция

# 10.1, 10.2, 10.4

## Стадийные реакции; предшествующие и последующие химические стадии

Классификация: E – электрохимическая стадия; C – химическая стадия

CE:



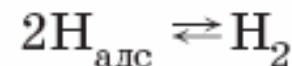
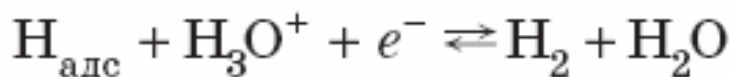
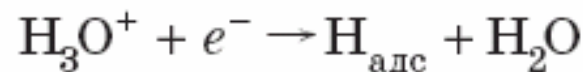
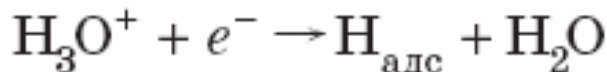
Практически важные стадийные реакции

EC:



Выделение водорода

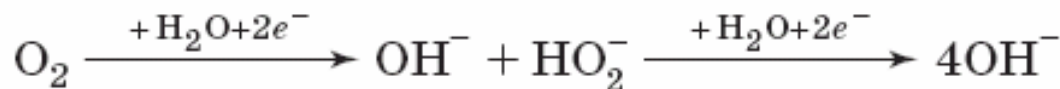
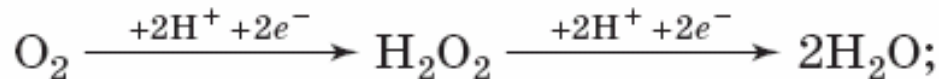
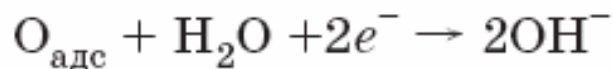
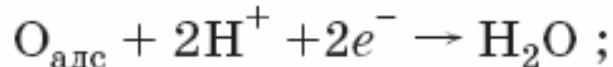
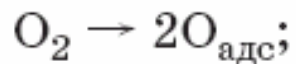
*Реакция Фольмера*

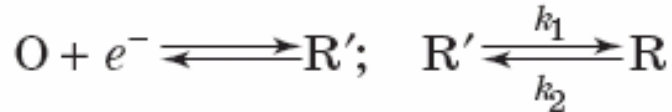


*Реакция Гейровского*

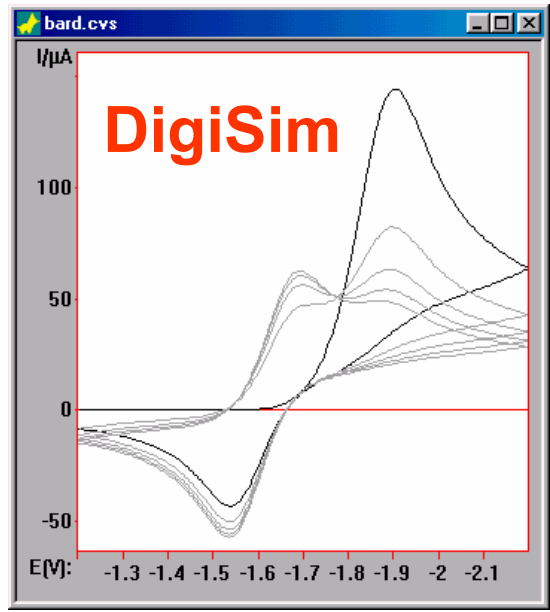
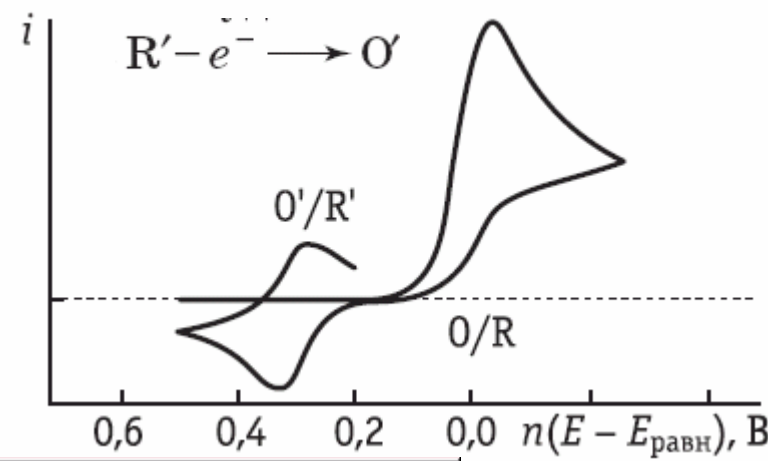
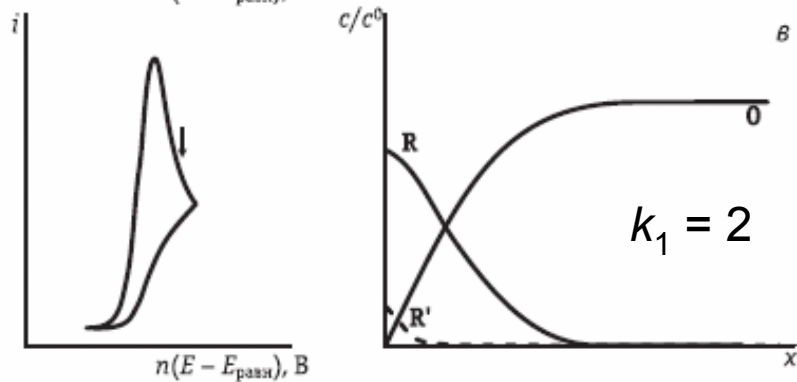
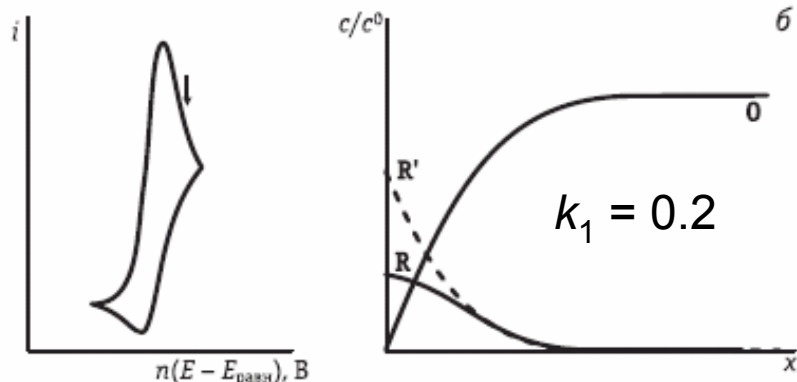
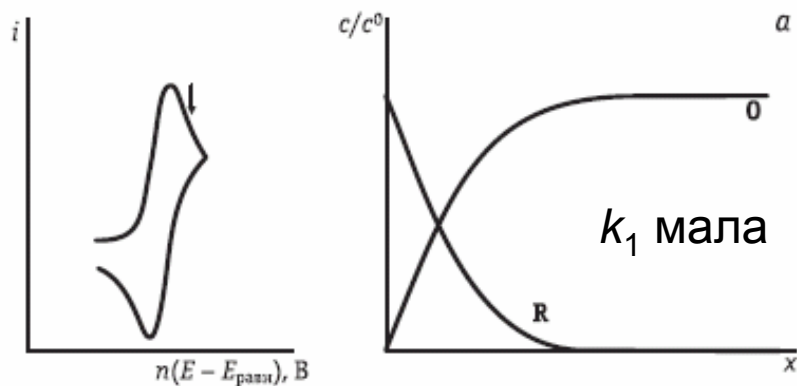
*Реакция Тафеля*

Восстановление кислорода



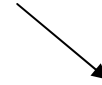


# Вольтамперометрия в условиях многостадийной реакции



Стандартные программы →

# Электрокатализ



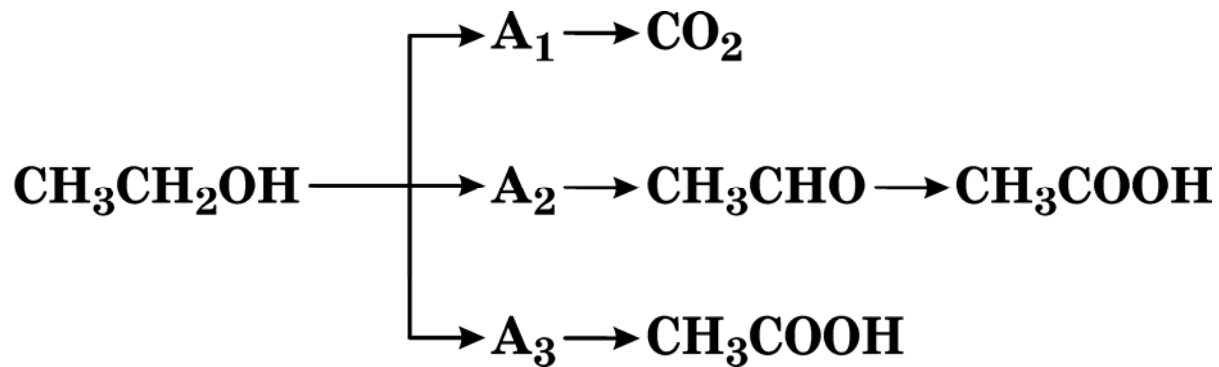
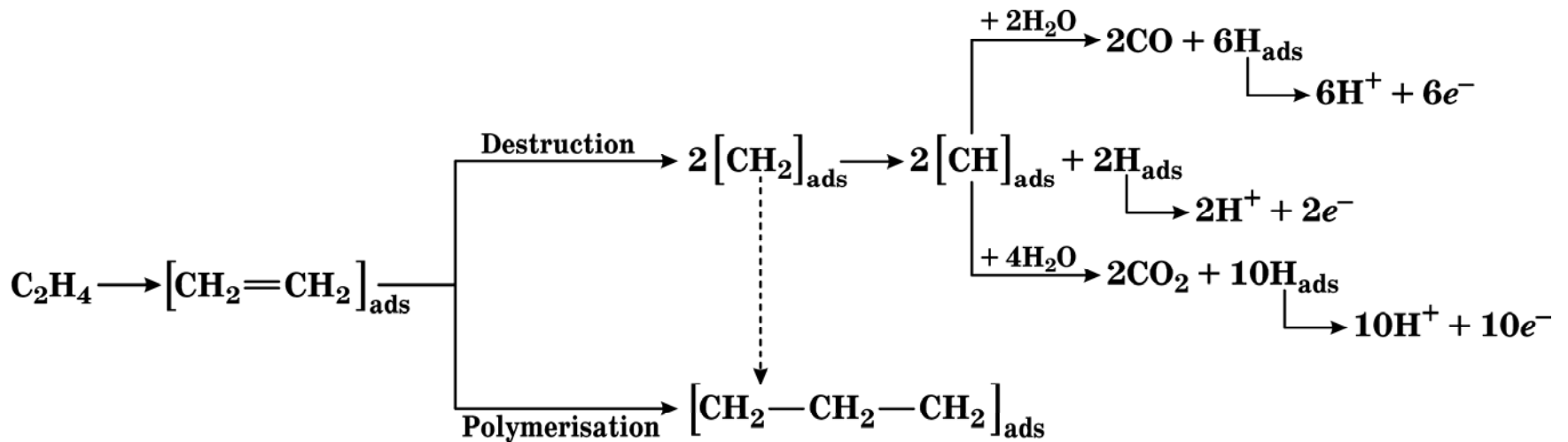
Медиаторный перенос  
электрона

Диссоциативная адсорбция

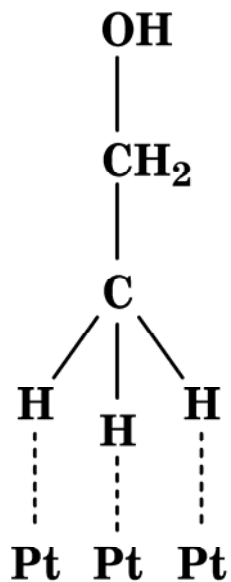
## Электроды-катализаторы:

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

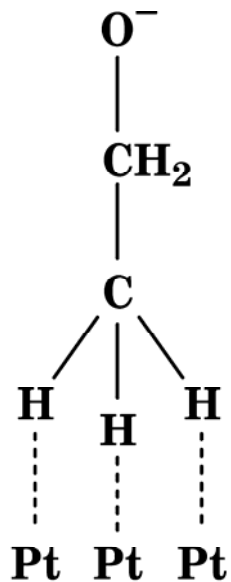
# Превращения продуктов диссоциативной адсорбции



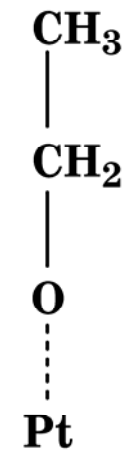
# Адсорбаты, идентифицированные методом ИК-спектроскопии



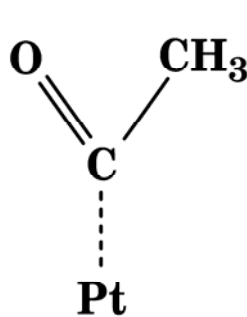
(A)



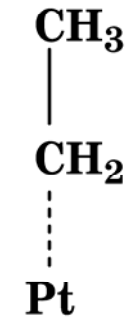
(B)



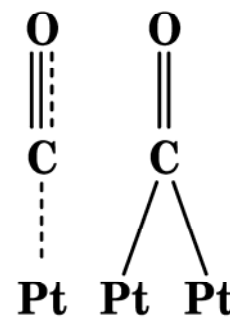
(C)



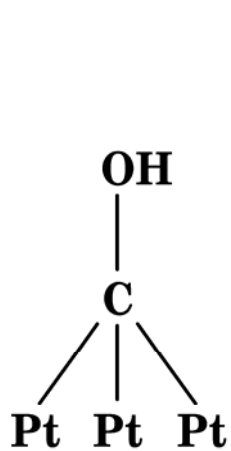
(D)



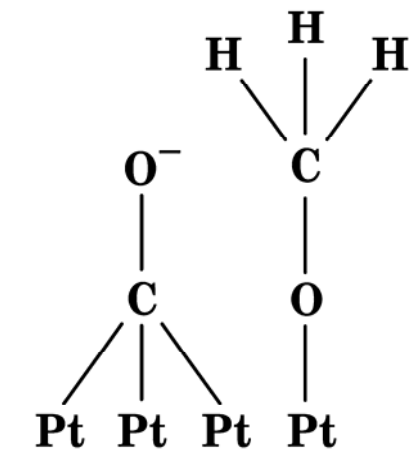
(E)



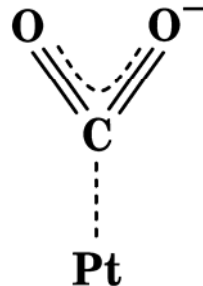
(F)



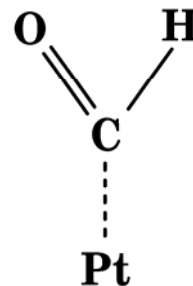
(G)



(H)

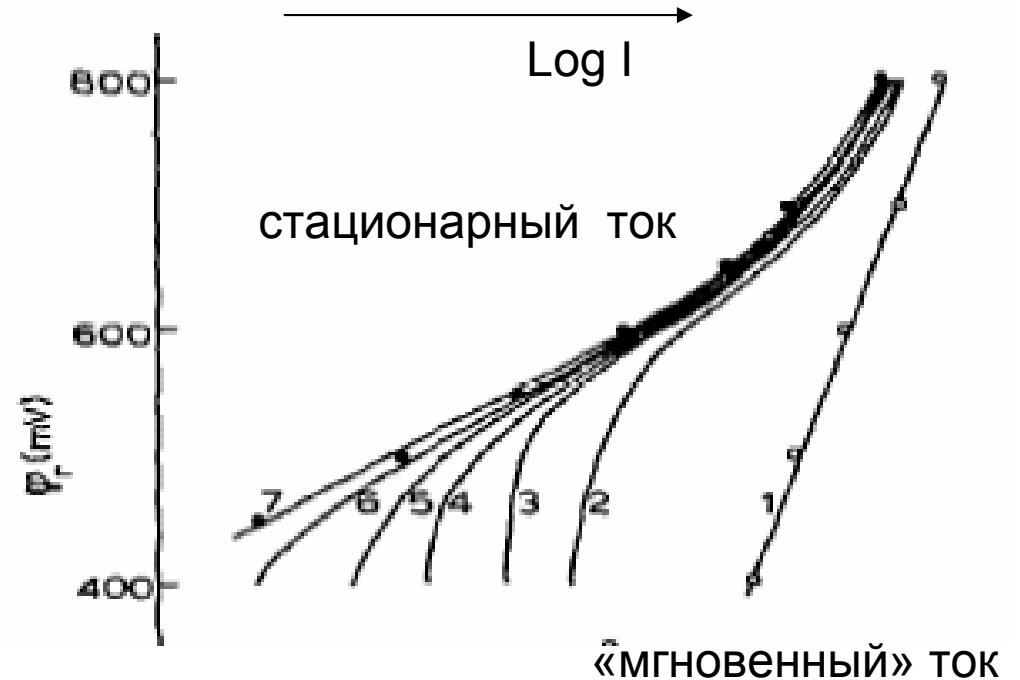
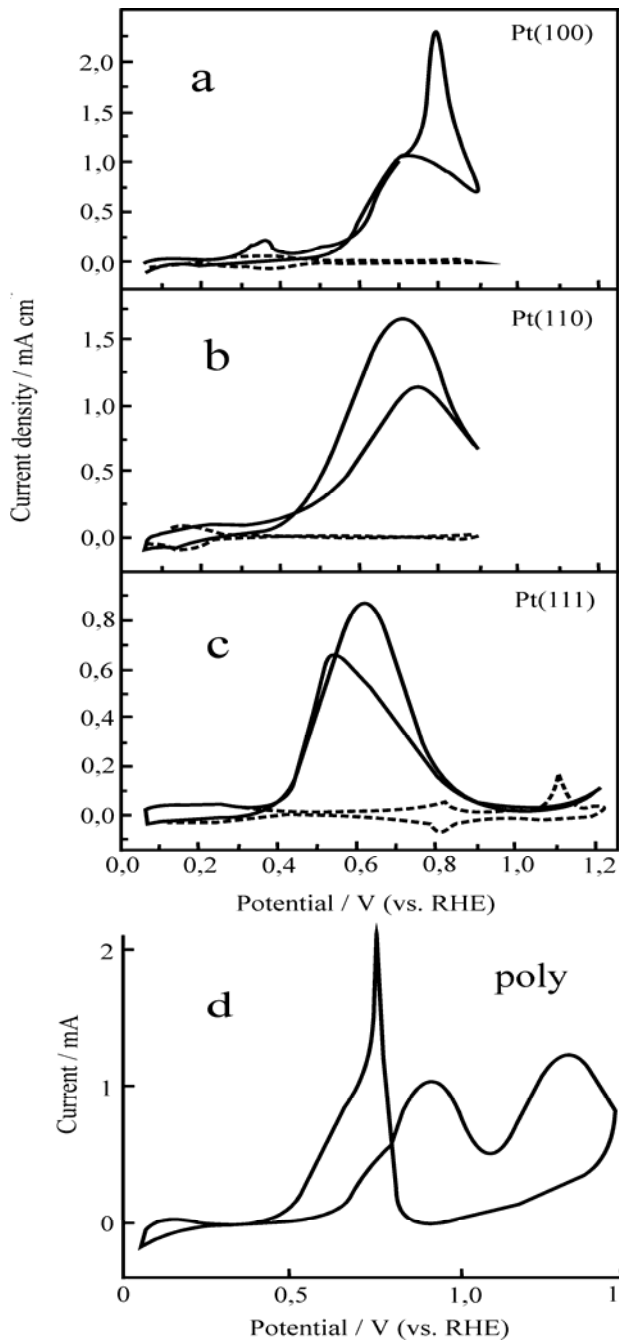


(I)



(J)

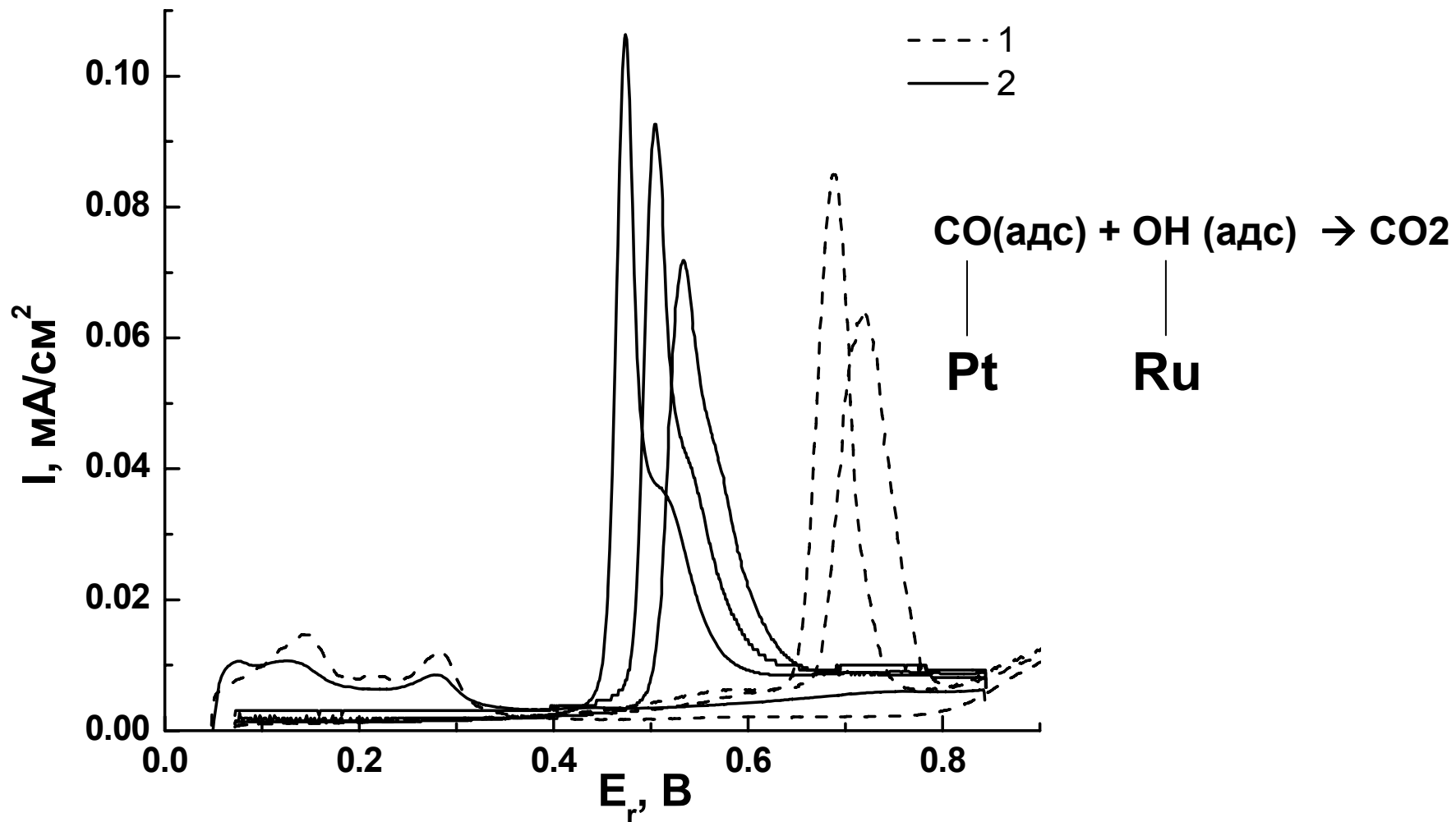
# Самоингибирование



При ступенчатом изменении потенциала (тока) и разной длительности ступени

При линейной развертке потенциала (вольтамперометрия)

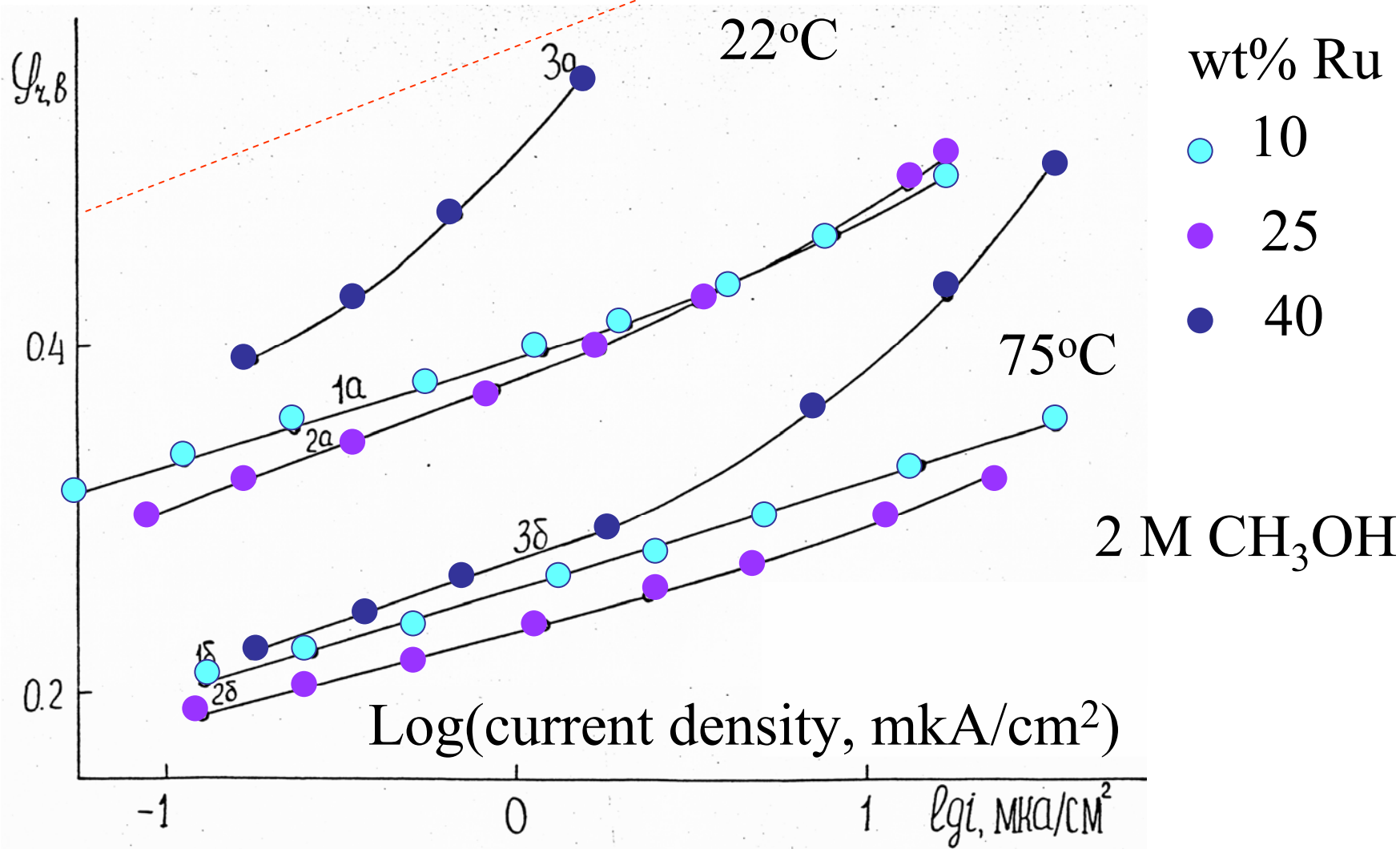
# Бифункциональный катализ: Pt-Ru и аналоги



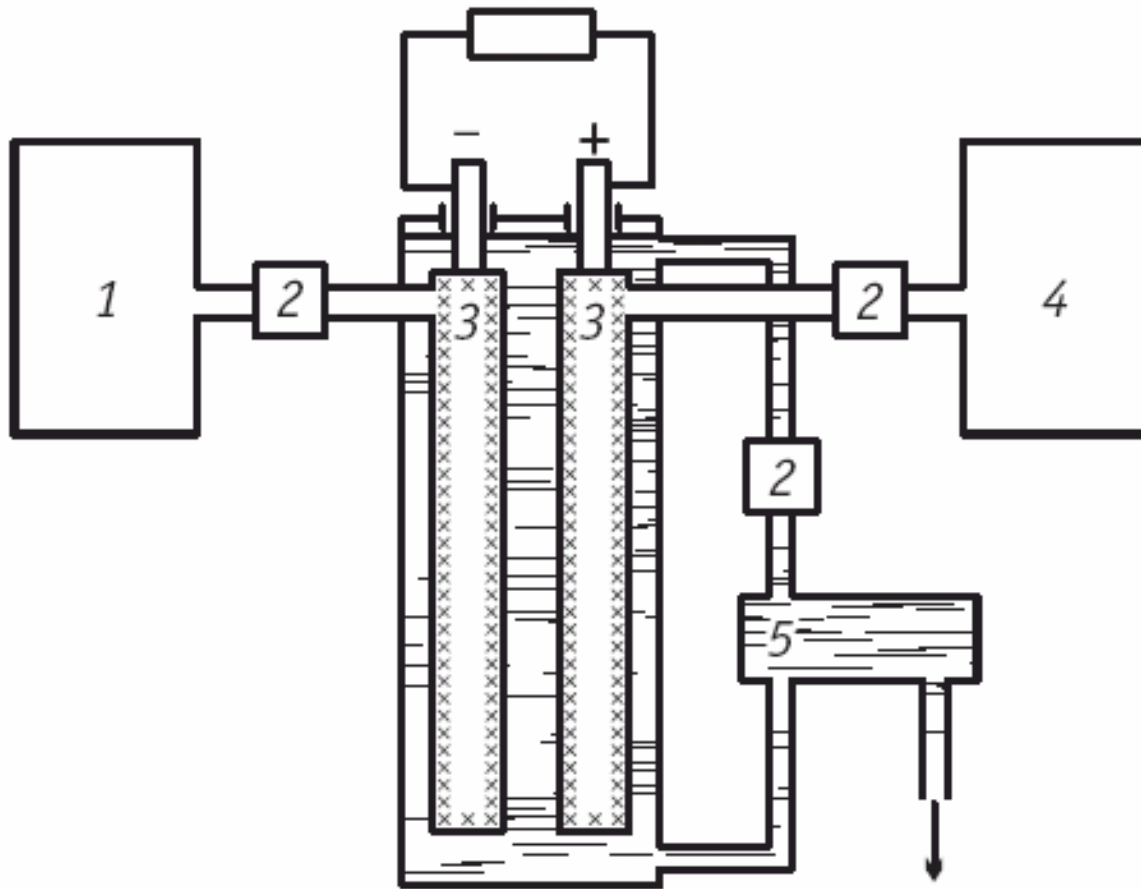


Сопоставление каталитической активности должно проводиться в стационарных условиях

Potential, V(RHE)



## Топливные элементы



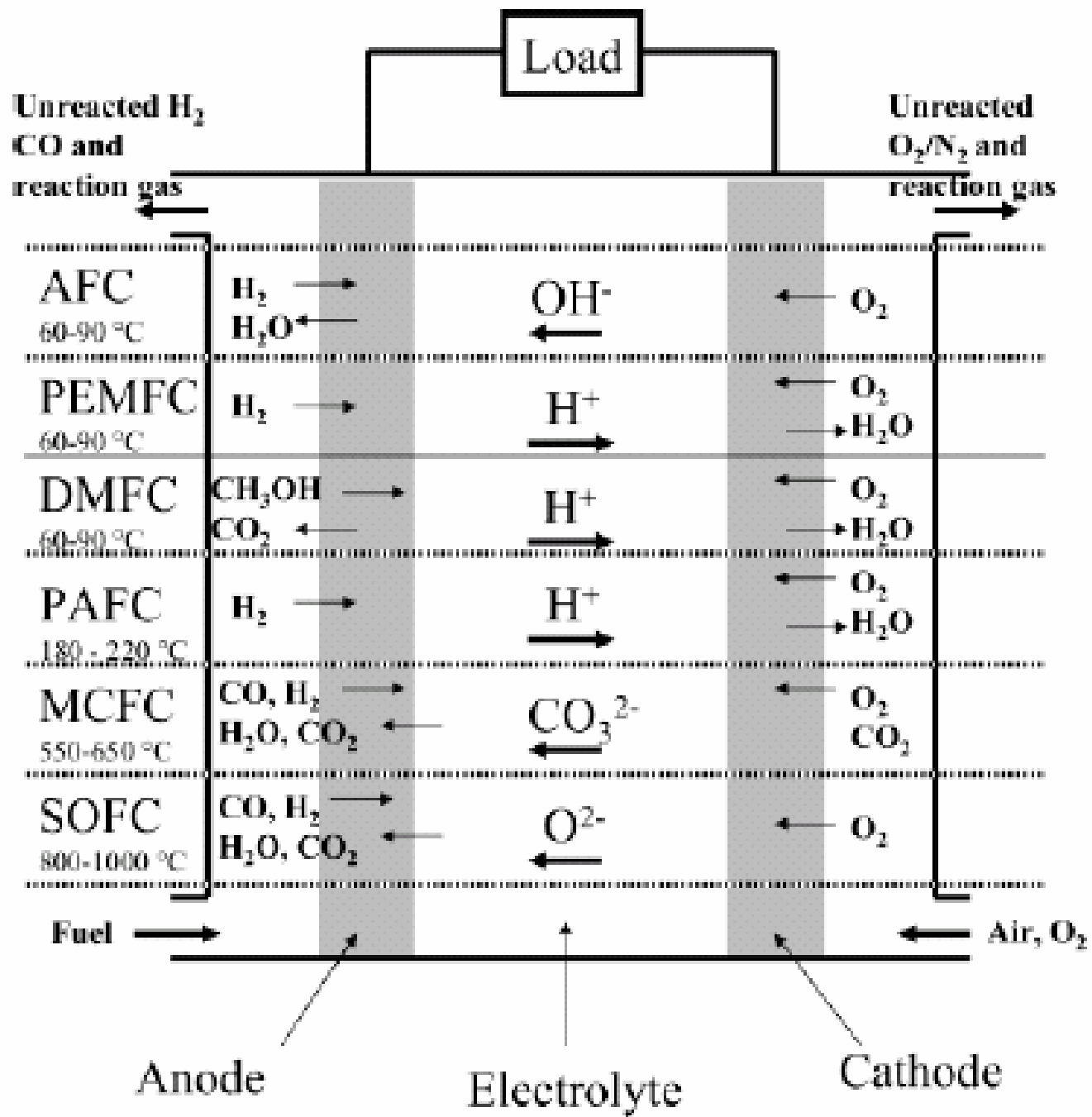
Водород  
Гидразин  
Метанол

\*\*\*\*\*

Муравьиная к-та  
Этиленгликоль  
Этанол  
Монооксид  
углерода  
Углеводороды  
Боргидриды

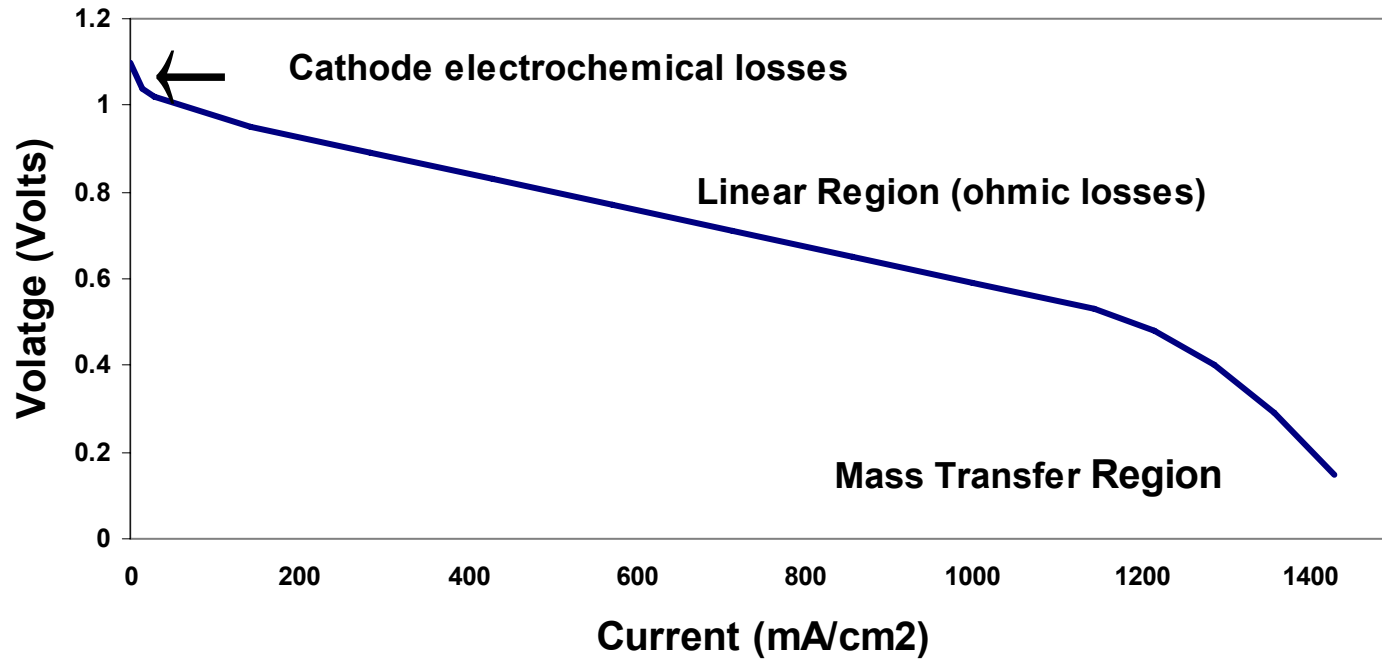
.....

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

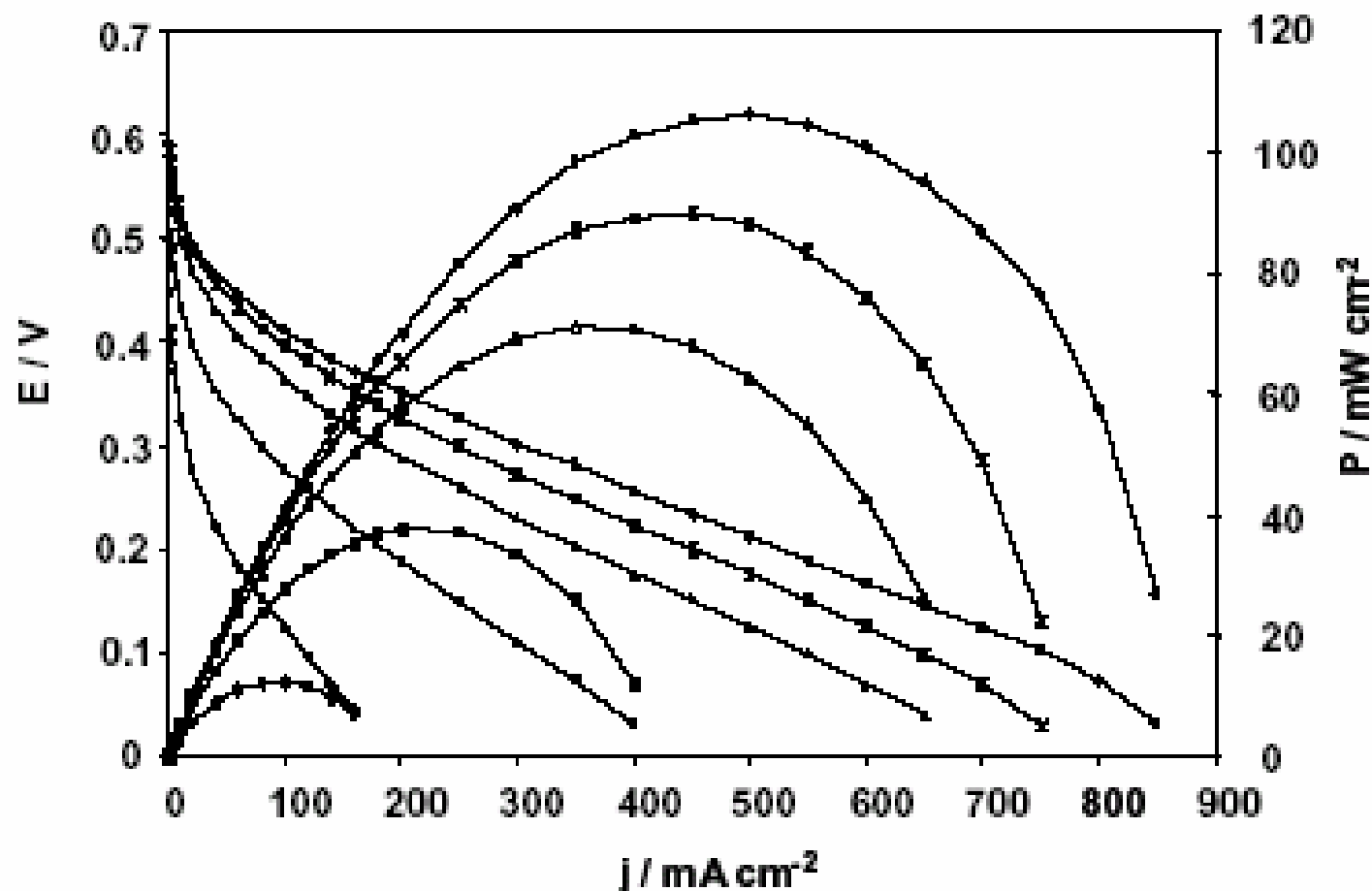


# Поляризационная характеристика топливного элемента

## VI Curve for Generic PEM Fuel Cell



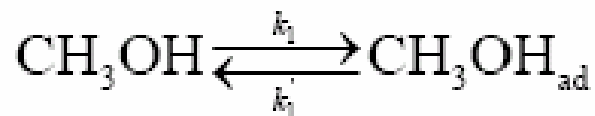
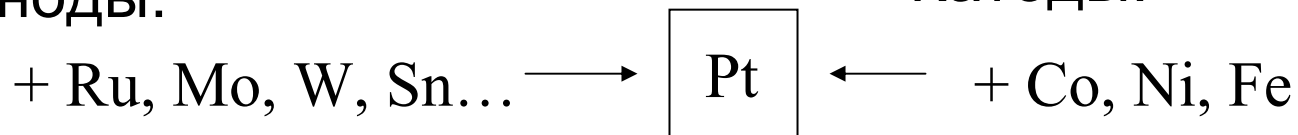
↑  
$$\text{Мощность} = I * U$$



Cell voltage ( $E$ ) and power density ( $P$ ) against current density ( $j$ ) in a single  $5 \text{ cm}^2$  surface area DMFC with a 80–20 Pt–Ru/C anode prepared with  $t_{\text{off}} = 0.3 \text{ s}$ , at different temperatures (Nafion<sup>®</sup> 117 membrane, 2 M  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Temperature: ( $\diamond$ ) 50, ( $\blacksquare$ ) 70, ( $\triangle$ ) 90, ( $*$ ) 100 and ( $\circ$ ) 110 °C.

Аноды:

Катоды:



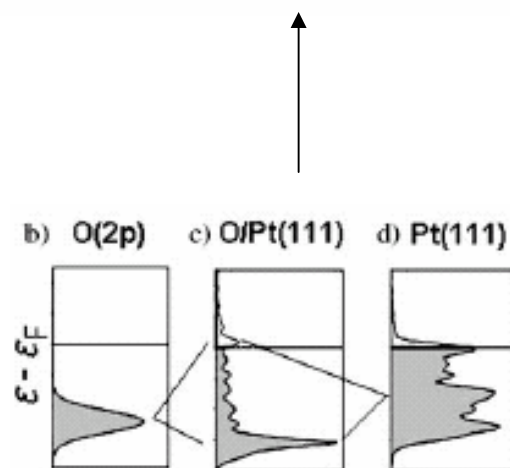
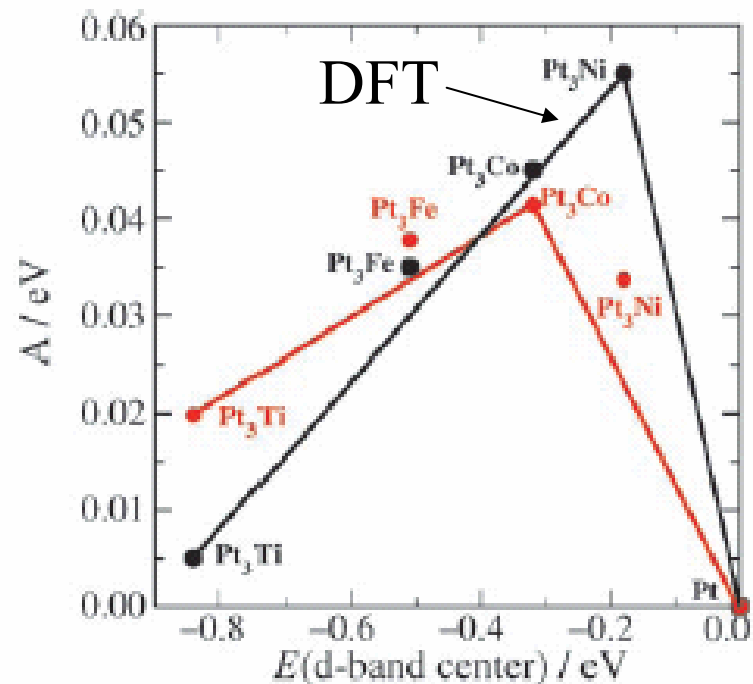
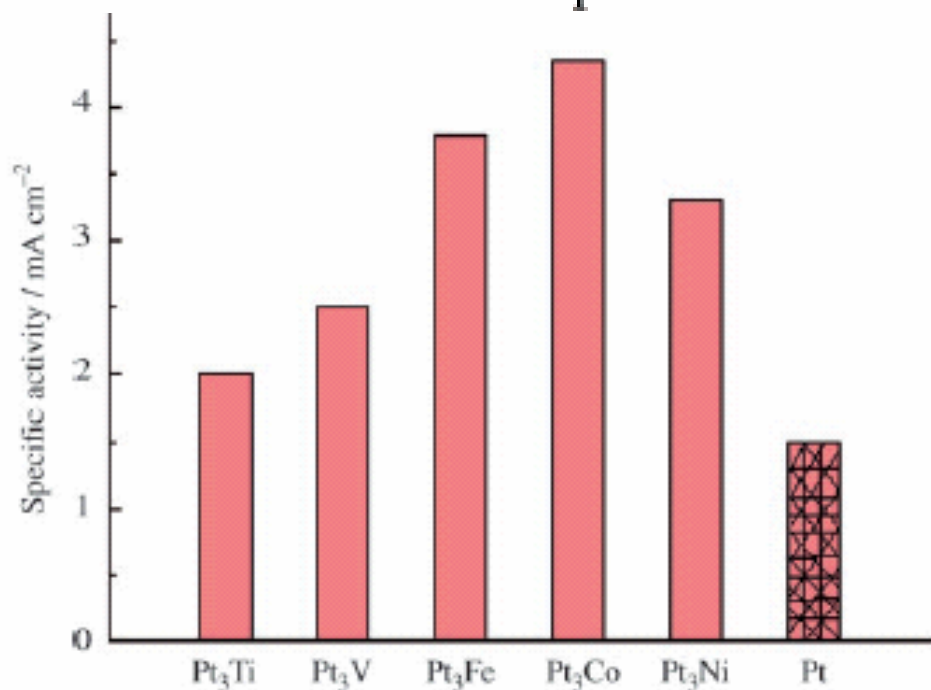
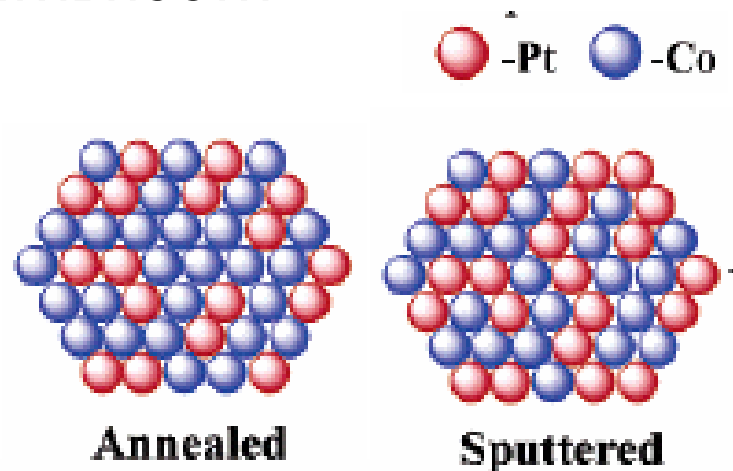
Коммерческие:

E-TEK

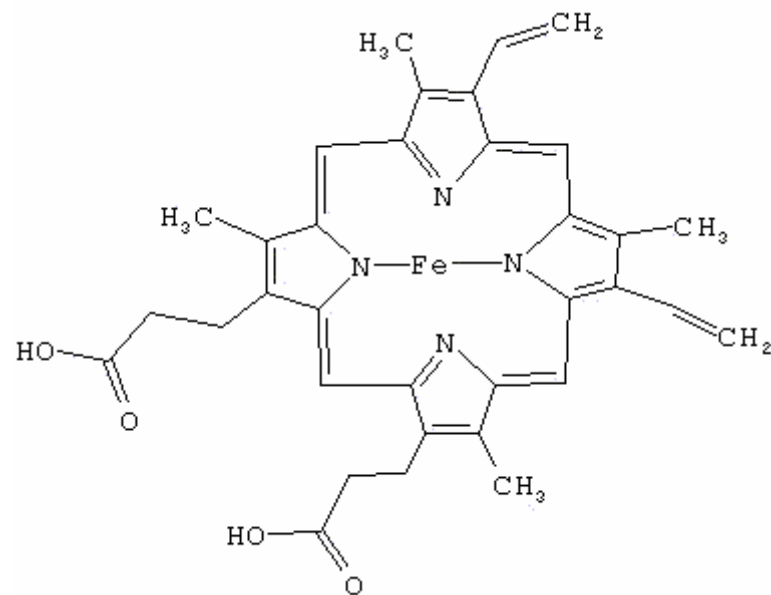
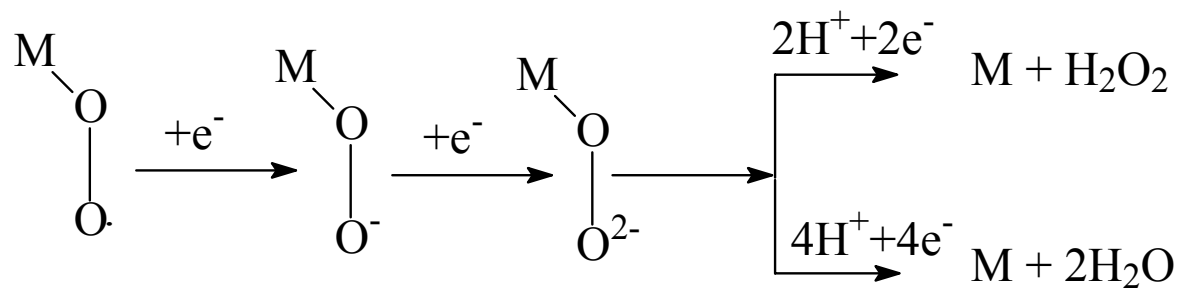
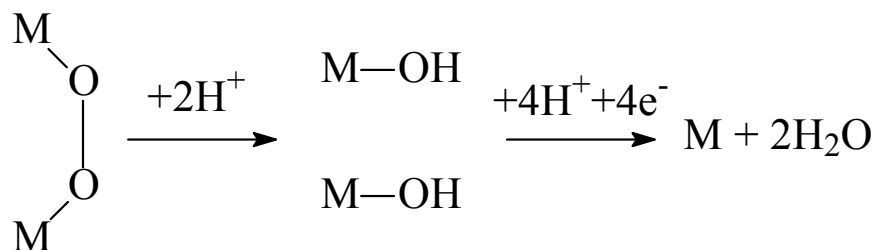
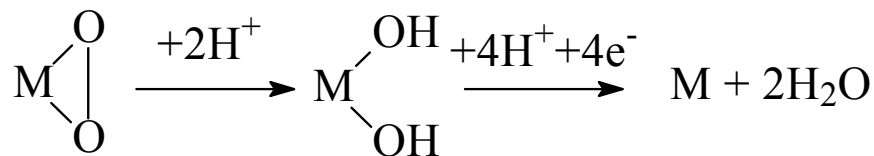
HiSpec

JM

# Прогнозирование активности

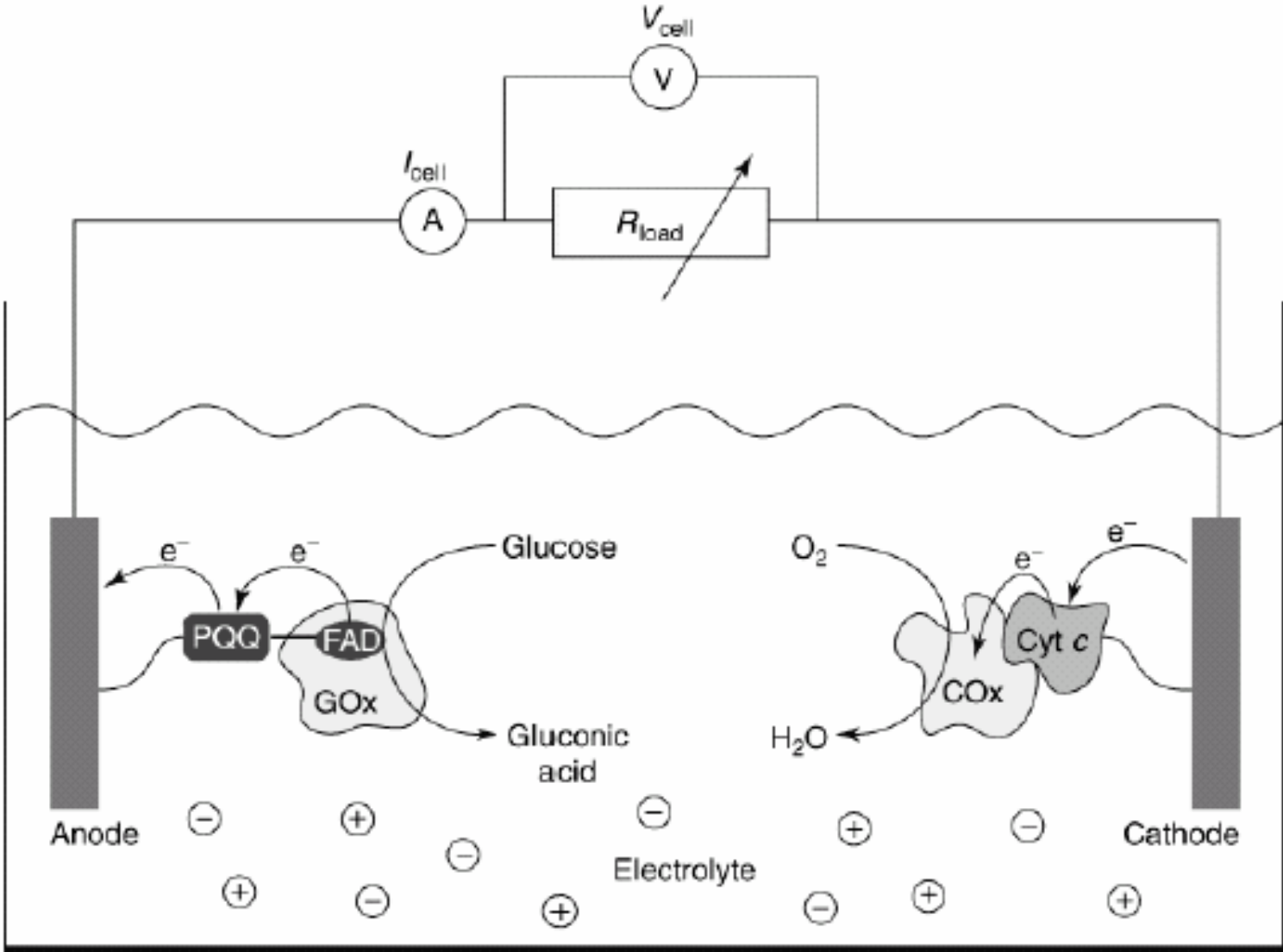


# Медиаторный катализ восстановления кислорода



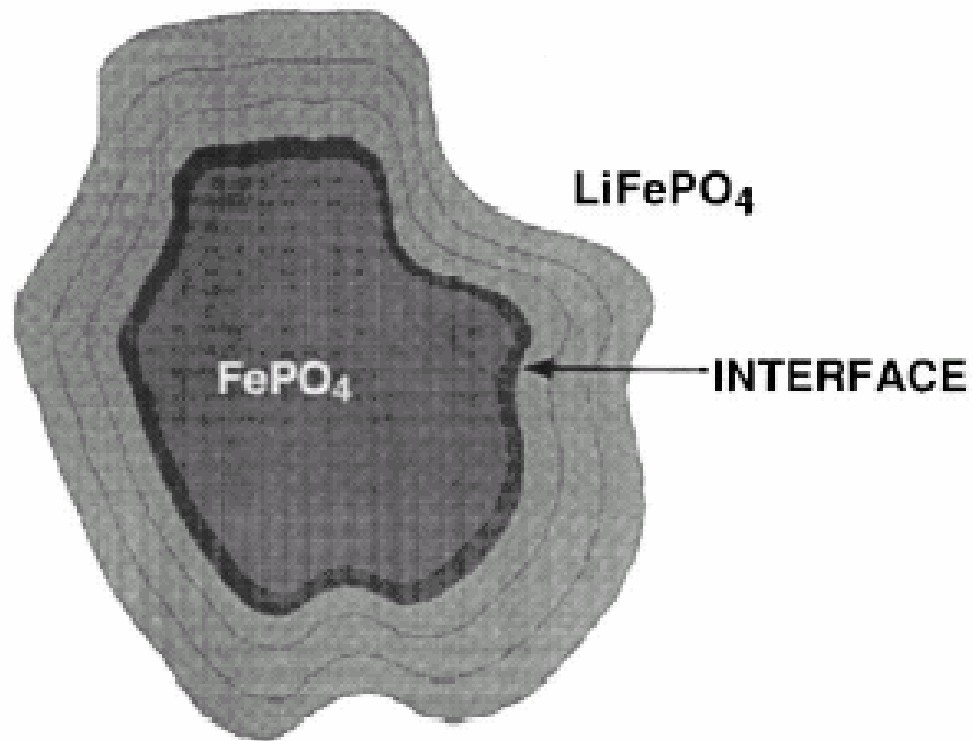


# Биотопливные элементы

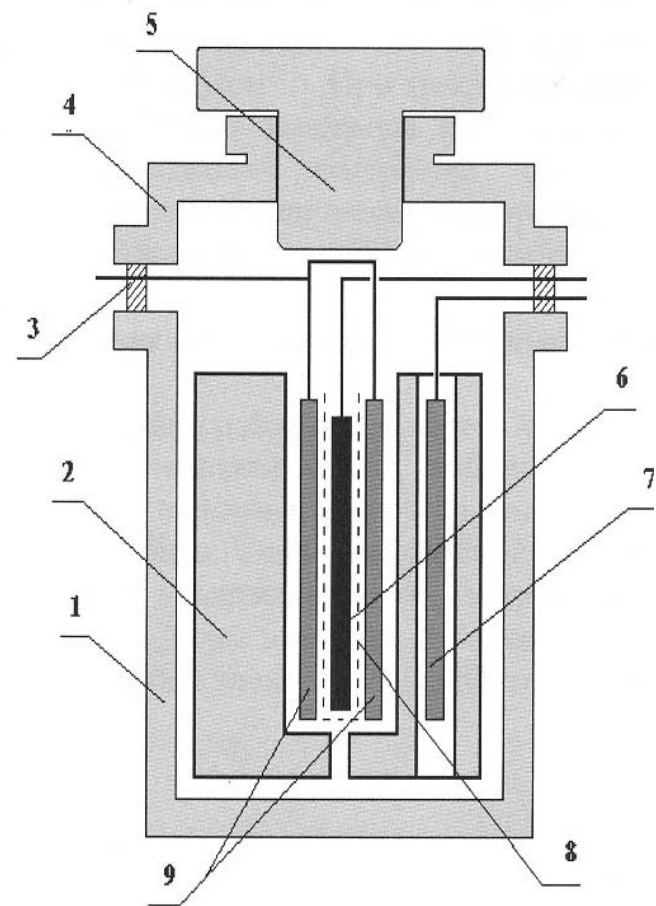
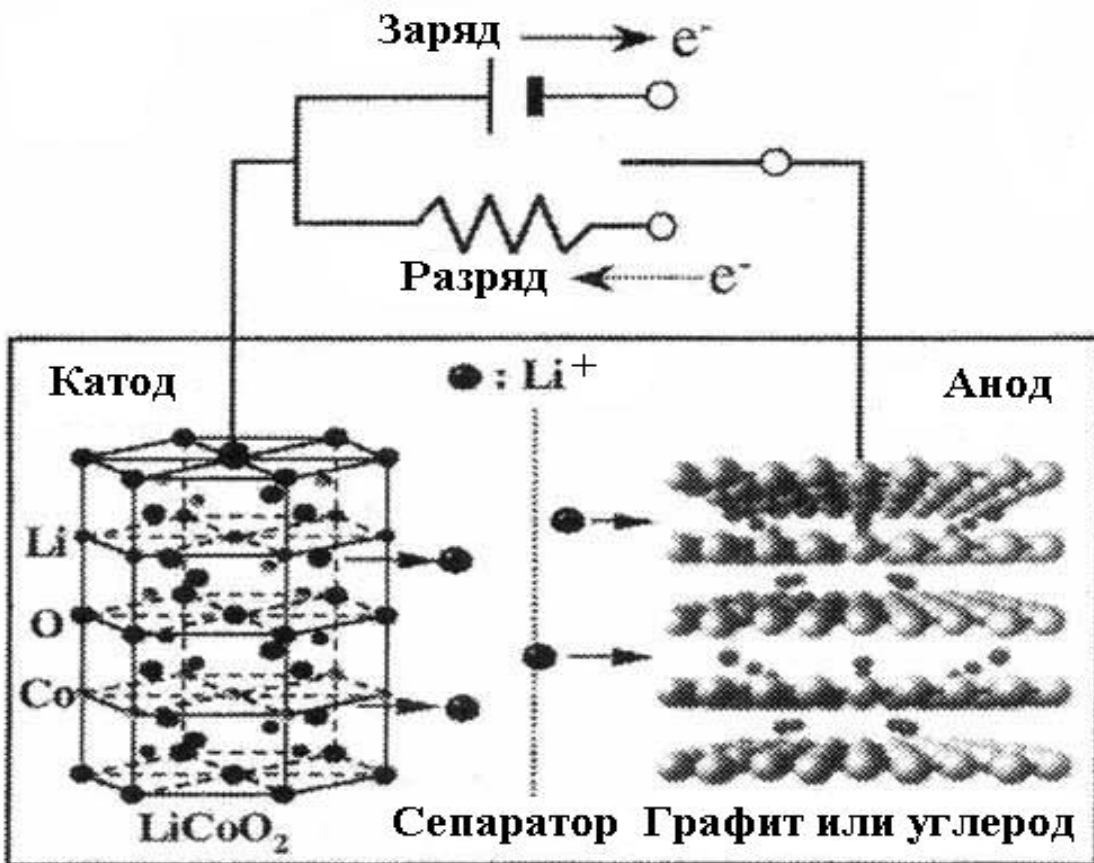


## Электрохимическая интеркаляция

Нестехиометрические гидриды, оксиды, сульфиды.... могут изменять состав в результате внедрения атомов (ионов), образованных на поверхности в результате электрохимической реакции



# 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)

$\gamma$ -бутиролактон

Тetraгидрофуран (THF)

Диметоксиэтан (DME)

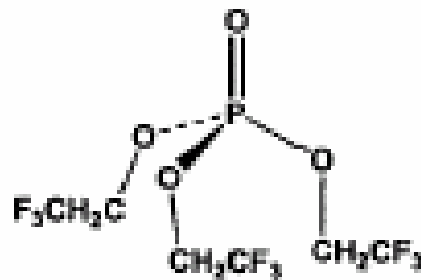
Диэтоксиэтан

Диоксан

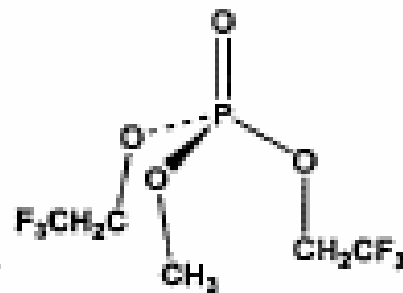
электролиты

$\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$

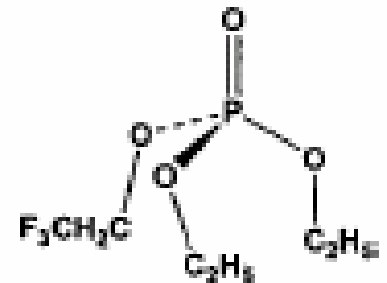
Flame retardants



**TFP**



**BMP**



**TDP**

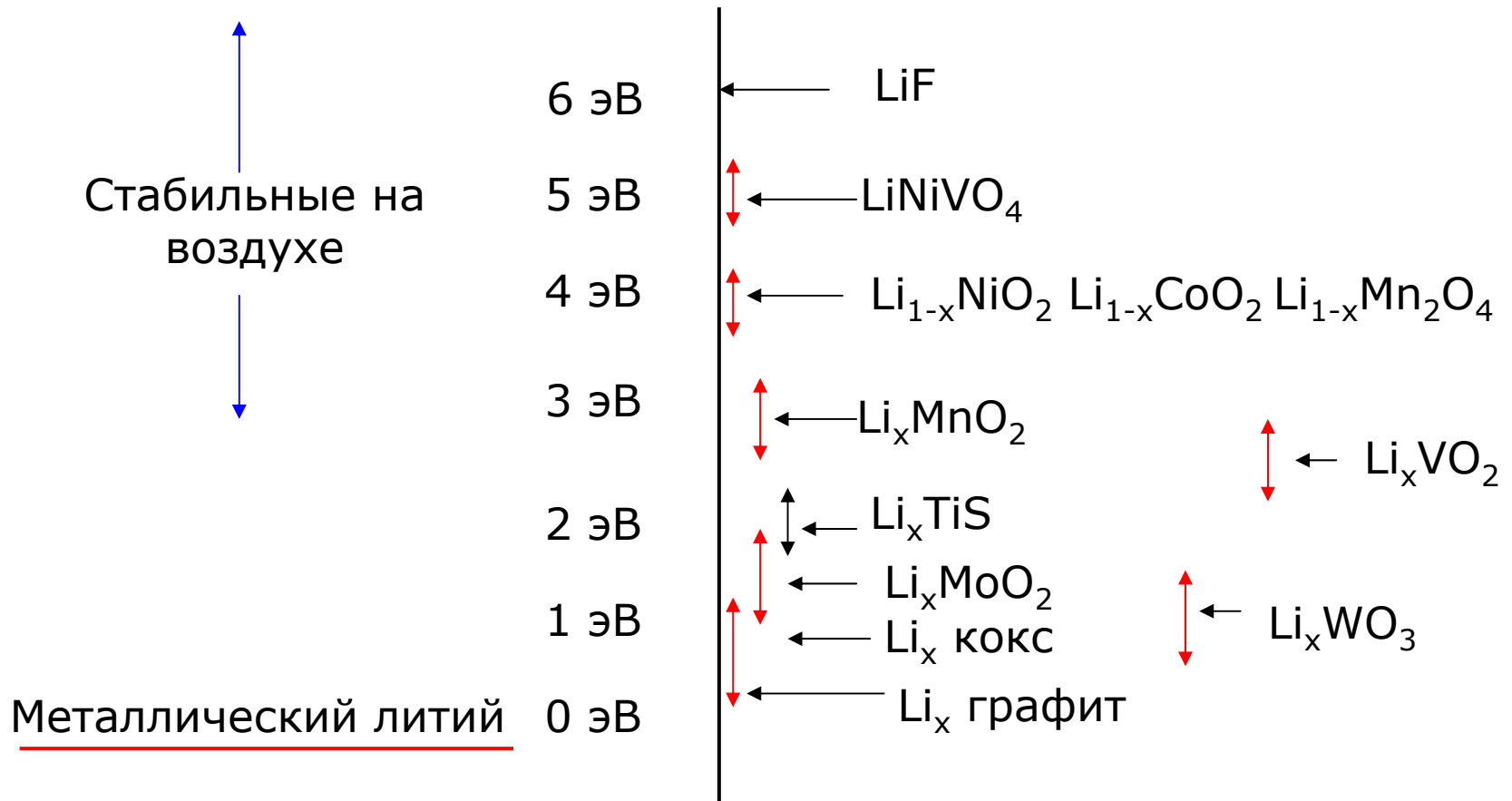


( $m = n$  for  $\text{X} = \text{F}, \text{N}$ ;  $m = n/2$  for  $\text{X} = \text{O}, \text{S}$ )

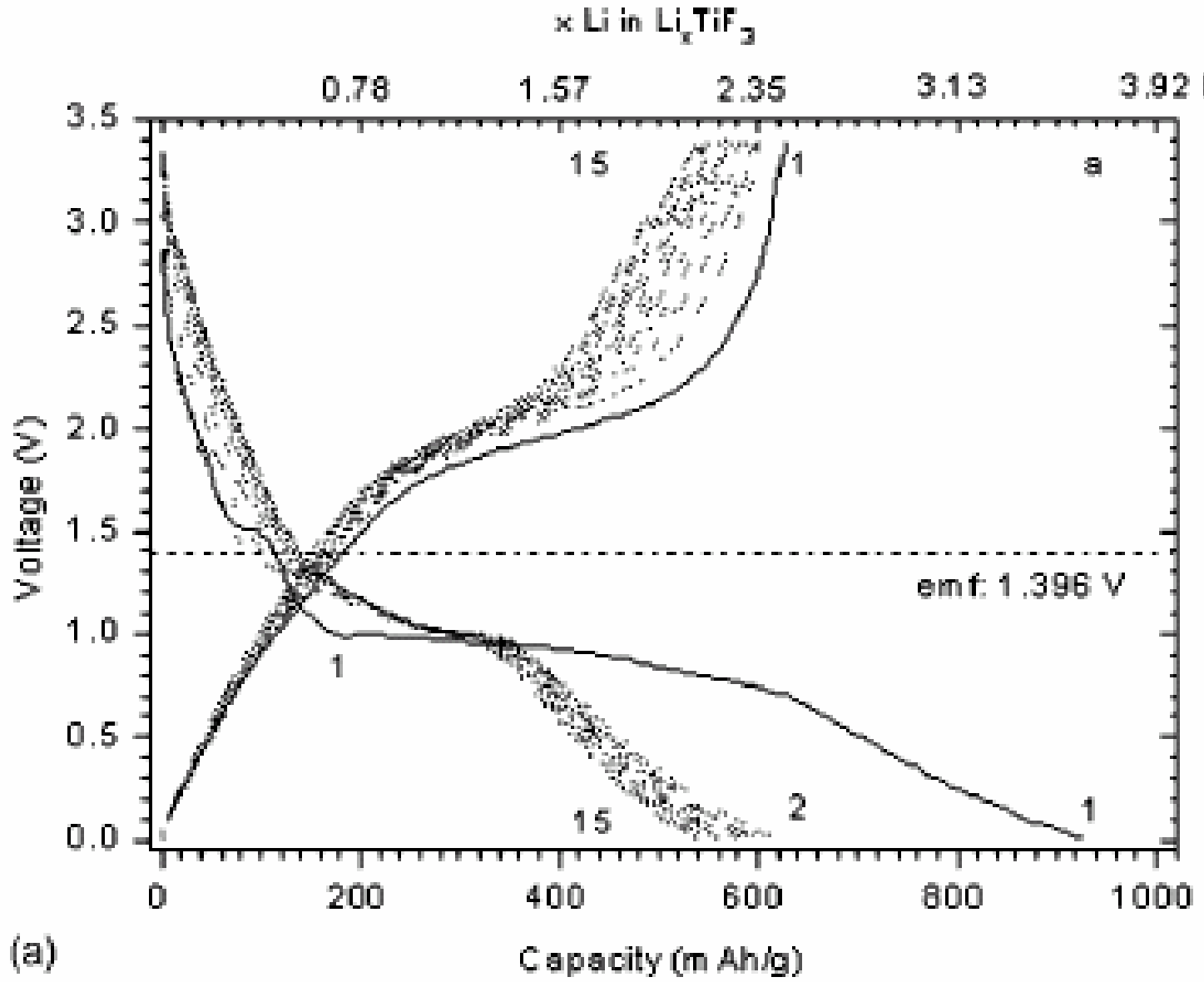
$$\Delta G = n\Delta G_f^\circ(\text{LiX}_{m/n}) - \Delta G_f^\circ(\text{MX}_m) = -nEF$$

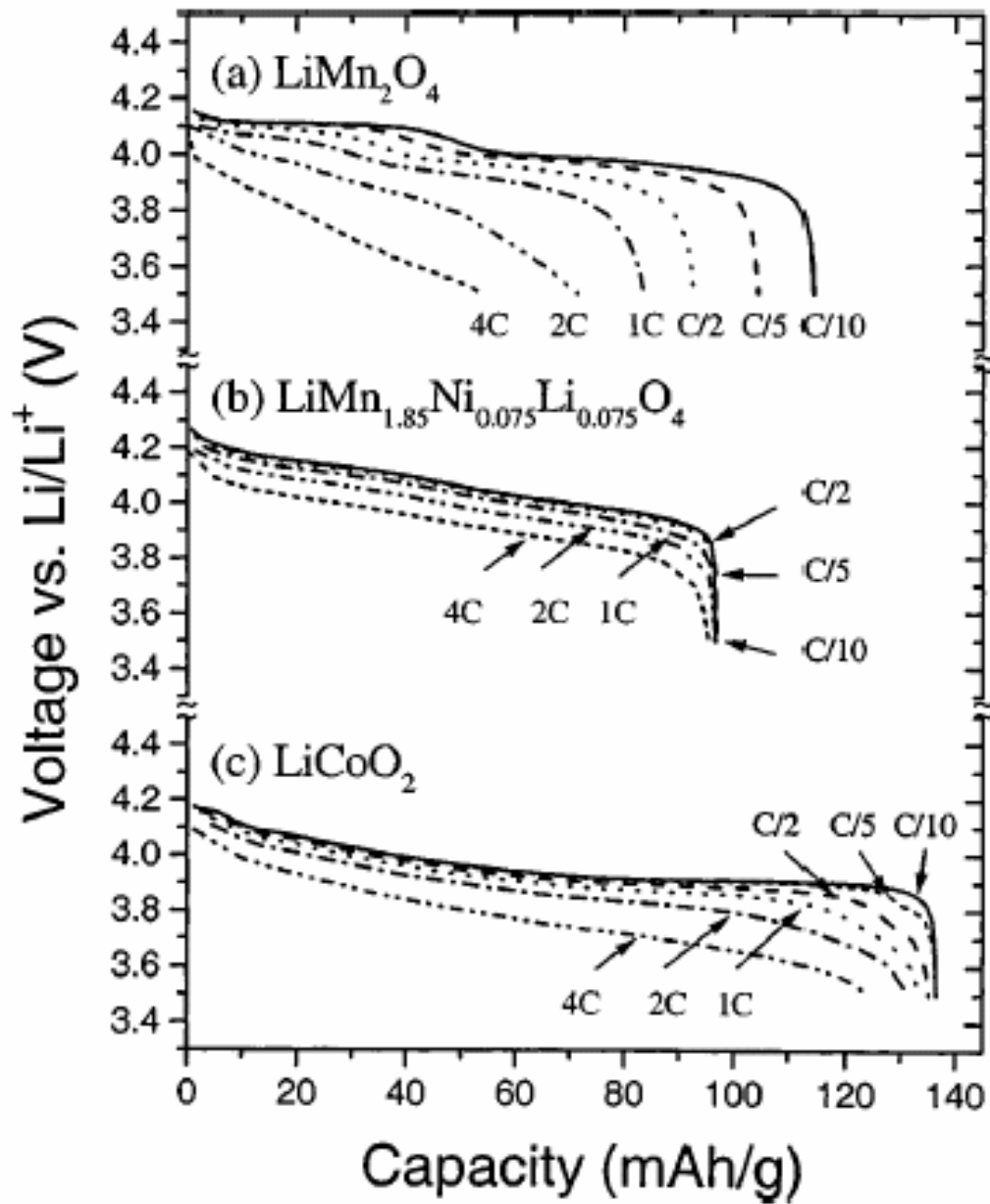
		ЭДС, В	C, mA*ч/г			ЭДС, В	C, mA*ч/г
ZnO	-320	1.252	659	MnO <sub>2</sub>	-465	1.708	1233
SnO	-257	1.566	398	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-881	1.431	1018
SnO <sub>2</sub>	-520	1.582	711	MnO	-363	1.032	756
Ag <sub>2</sub> O	-11.2	2.855	231	FeO	-251	1.61	746
RuO <sub>2</sub>	-280	2.12	805.6	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-742	1.631	1007
MoO <sub>2</sub>	-533	1.669	838.2	CoO	-214	1.802	715
MoO <sub>3</sub>	-668	1.75	1117	NiO	-212	1.954	718
TiO <sub>2</sub> -R	-890	0.608	1342	ZrO <sub>2</sub>	-1040	0.217	870
TiO <sub>2</sub> -A	-883	0.625	1342	NbO	-392	0.881	492
VO	-404	0.819	801	NbO <sub>2</sub>	-795	0.852	858
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-1139	0.945	1073	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-1766	1.082	1008
VO <sub>2</sub>	-1318	-0.502	1293	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-831	1.477	579
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-1419	1.441	1474	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-634	1.817	552
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-1058	1.085	1058	PbO	-189	1.933	721
Cr <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	-1531	~0.93	975	CeO <sub>2</sub>	-1025	0.257	623

# Потенциалы литиевых интеркалятов.



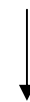
Кривые заряжения = хронопотенциограммы = voltage (potential) transients





Общепринятое обозначение  
плотности тока:

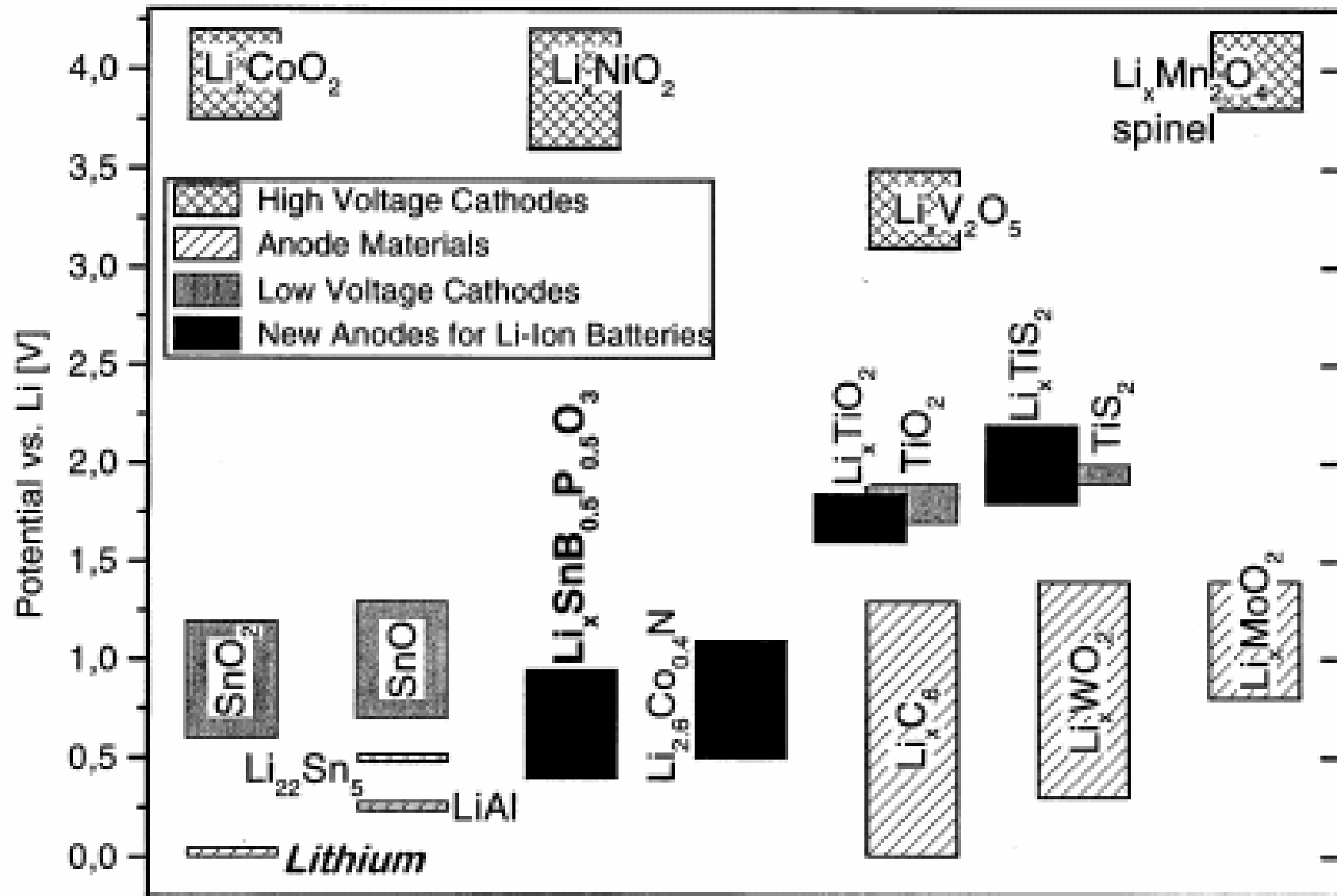
$C/(\text{число часов})$



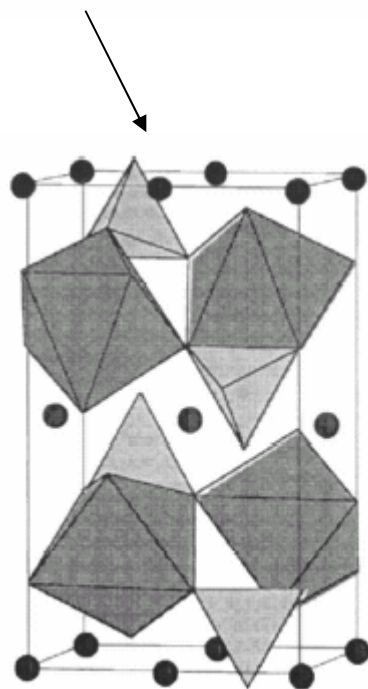
Оценка эффективного  
коэффициента диффузии:

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

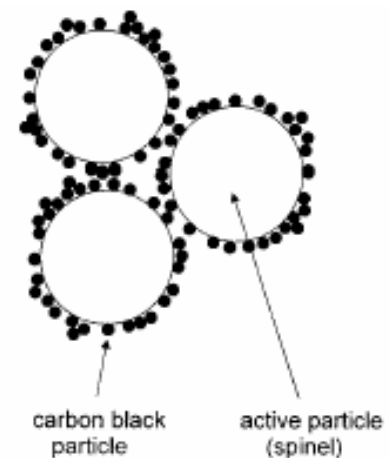
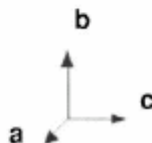
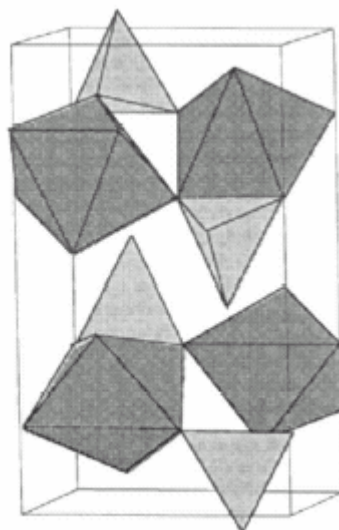




# Новое поколение: сложные фосфаты



$X = 1$



$\text{LiFePO}_4$

$\text{FePO}_4$

Space Group

$a$  (Å)

$b$  (Å)

$c$  (Å)

Volume (Å<sup>3</sup>)

Pb nm

6.008 (3)

10.334 (4)

4.693 (1)

291.392 (3)

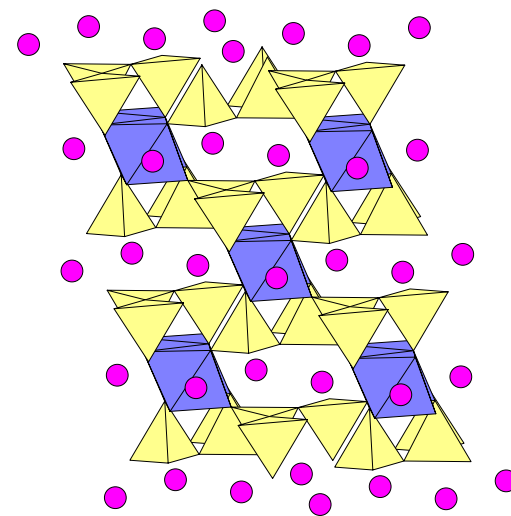
Pb nm

5.792 (1)

9.821 (1)

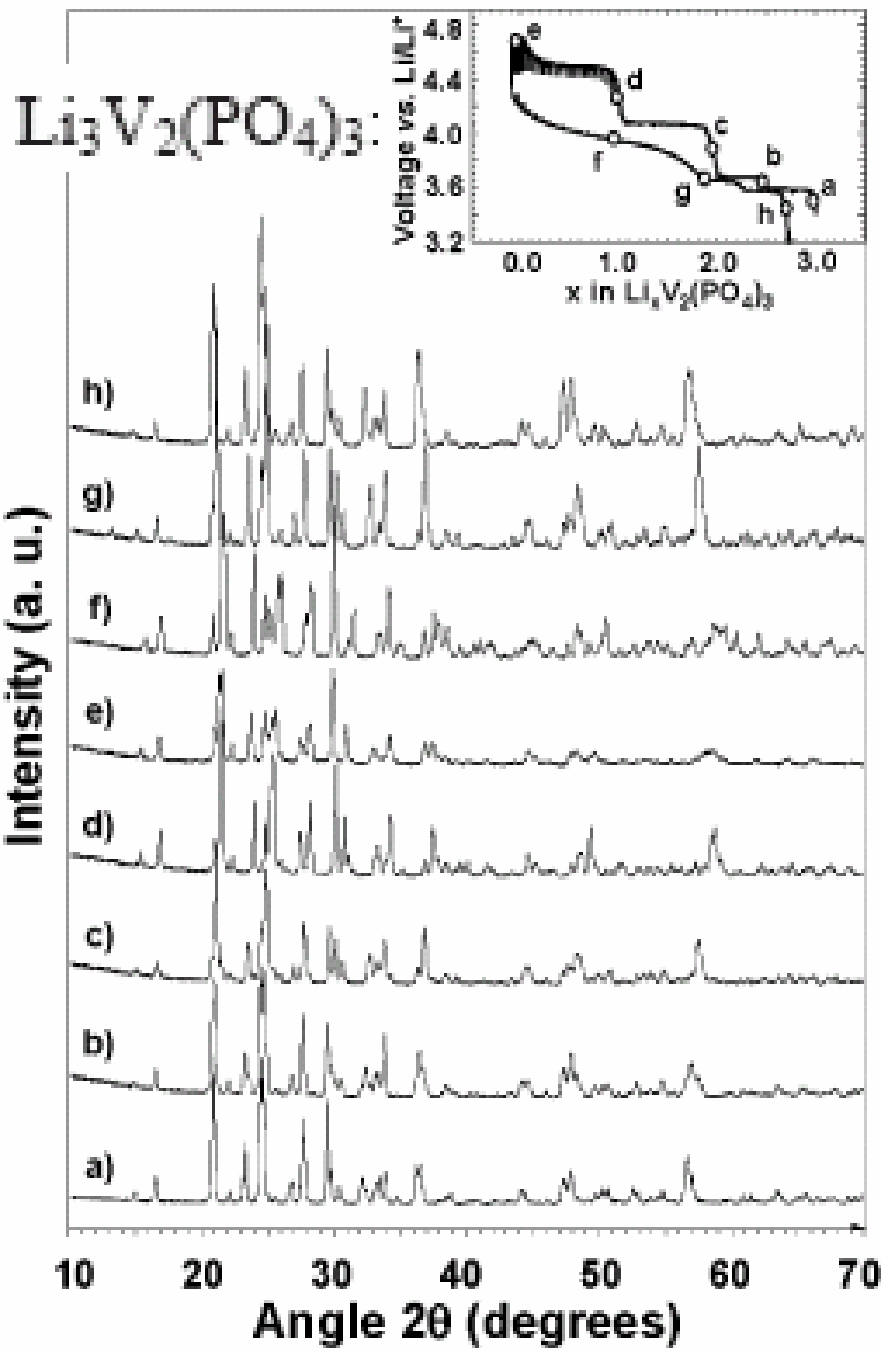
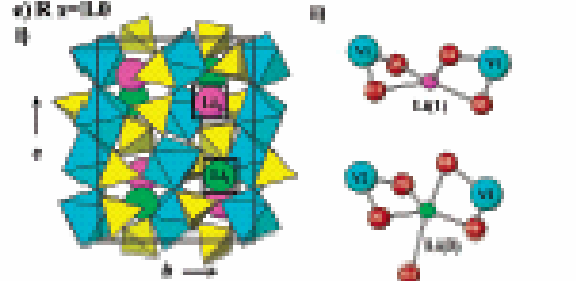
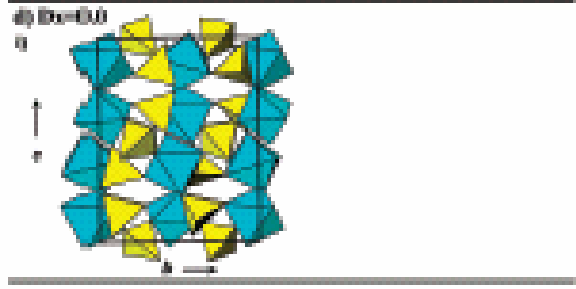
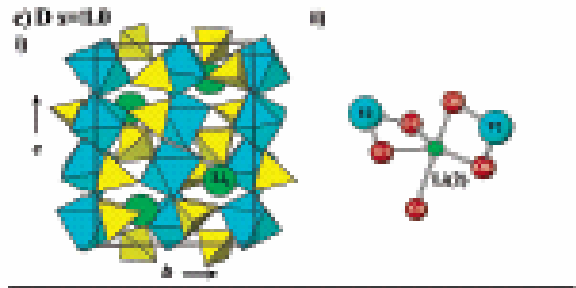
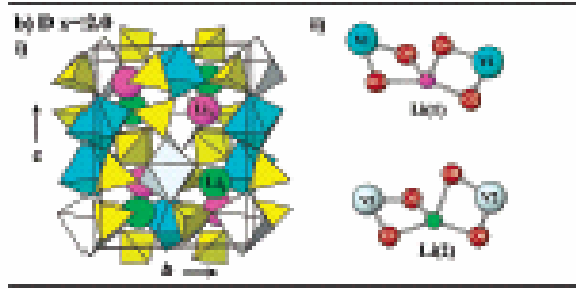
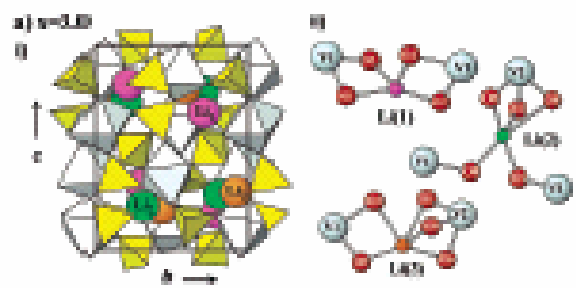
4.788 (1)

272.357 (1)



Силикаты?

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



# In situ дифракция

