

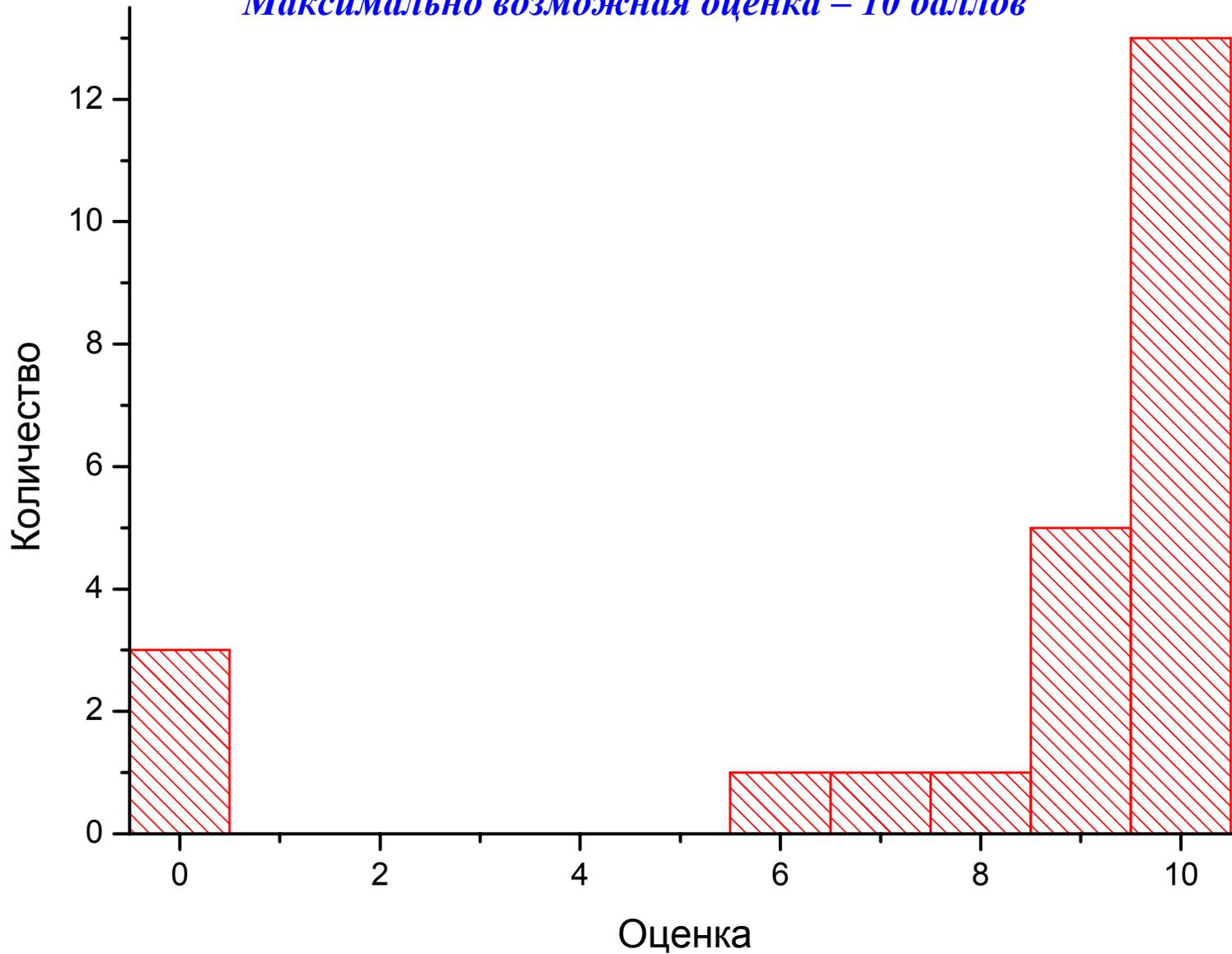
Источники тока.
Аккумуляторы, топливные элементы

Васильев Сергей Юрьевич
(wasq@elch.chem.msu.ru)

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

Результаты контрольной работы

Максимально возможная оценка – 10 баллов



Не писали: **3**

Контрольная работа

1. Гуи-Чапмен $\varphi_2 = \frac{2RT}{F} \operatorname{arcsch} \frac{q}{2\sqrt{2RT\varepsilon\varepsilon_0}\sqrt{c}} \longrightarrow q = 2\sqrt{2RT\varepsilon\varepsilon_0}\sqrt{c} \operatorname{sh}\left(\frac{F\varphi_2}{2RT}\right)$

$$\longrightarrow \sqrt{c} = \frac{q}{2\sqrt{2RT\varepsilon\varepsilon_0} \operatorname{sh}\left(\frac{F\varphi_2}{2RT}\right)}$$

2. Илькович $\bar{I} = \pm 6.29 \cdot 10^{-3} \underline{nFD_k^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6} c_k^0} \longrightarrow \frac{h_2}{h_1} = \frac{n_1^2 D_1}{n_2^2 D_2}$
 $= h^{1/2}$

$E \longrightarrow$ обоснование выбора n

3. $E_0 \longrightarrow E_p = E_0 + \frac{2.3RT}{nF} \lg \frac{[\text{Cr(III)EDTA}^-]}{[\text{Cr(II)EDTA}^{2-}]} \longrightarrow \eta = E_p - (E + 0.241) = 0.124$

$$i = nFk_s \exp\left(\frac{(\alpha n - z_0)F\psi_1}{RT}\right) c_O^{1-\alpha} c_R^\alpha \left\{ \exp\left[\frac{\alpha nF\eta}{RT}\right] - \exp\left[-\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}\right] \right\}$$

$$\sqrt{c} = \frac{q}{2\sqrt{2RT\varepsilon\varepsilon_0} \operatorname{sh}\left(\frac{F\psi_1}{2RT}\right)}$$

4. $E_0 \longrightarrow E_p = E_0 + \frac{2.3RT}{nF} \lg \frac{[\text{Fe(CN)}_6^{3-}]}{[\text{Fe(CN)}_6^{4-}]} \longrightarrow \eta = E_p - (E + \underline{0.197}) = 0.004$

$$i = i_0 \left\{ \exp\left[\frac{\alpha nF\eta}{RT}\right] - \exp\left[-\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}\right] \right\}$$

ELECTROCHEMICAL SERIES

There are three tables for this electrochemical series. Each table lists standard reduction potentials, E° values, at 298.15 K (25°C), and at a pressure of 101.325 kPa (1 atm).

Reaction
$\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}$
$\text{AgBr} + e \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Br}^-$
$\text{AgCl} + e \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$
$\text{AgCN} + e \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{CN}^-$

Alphabetical Listing

E°/V	Reaction	E°/V
0.7996	$\text{K}^+ + e \rightleftharpoons \text{K}$	-2.931
0.07133	$\text{La}^{3+} + 3 e \rightleftharpoons \text{La}$	-2.379
0.22233	$\text{Mn}^{2+} + 2 e \rightleftharpoons \text{Mn}$	-1.185
<u>-0.017</u>	$\text{Mn}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}$	1.5415

$a(\text{Cl}^-)=1$

Стандартный водородный

Reference electrode
Potential versus SHE,
V (aqueous systems,
recommended values
for 25°C)

Каломельный

Calomel electrodes

насыщенный

saturated (SCE) 0.241(2)

нормальный

normal (NCE) 0.280(1)

децинормальный

decinormal 0.333(7)

Хлорсеребряный

Silver-chloride 0.197(6)

electrode (saturated
KCl)

$c(\text{KCl})=3.5 \text{ M}$

Наука vs. Технология

Материал

Вещество (фаза)

- Кристаллическая структура
- Механизм интеркаляции
- Количество извлекаемого лития
- Теоретическая емкость
- Энергия кристаллической решетки
- Потенциал и изотерма интеркаляции
- Коэффициент диффузии
- Кинетика интеркаляции
- Взаимодействие с растворителем и деградация (вещества)

Электродная КОМПОЗИЦИЯ

- Состав, метод нанесения
- Материал токоподвода
- Размерное распределение (дисперсность) активного материала
- Практически извлекаемая емкость
- Зависимость практической емкости от скорости и числа циклов
- Природа и механизмы деградации

?

Наука

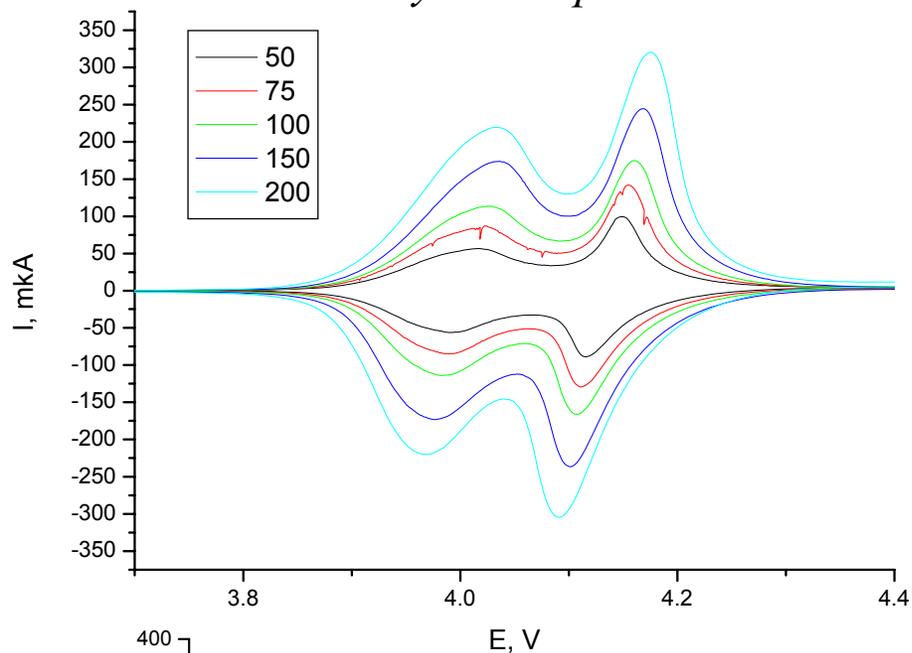


Технология

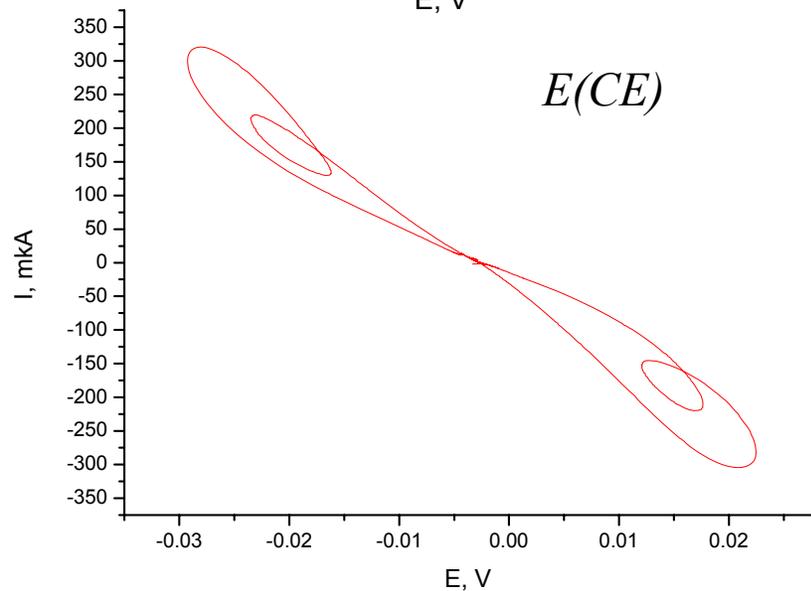
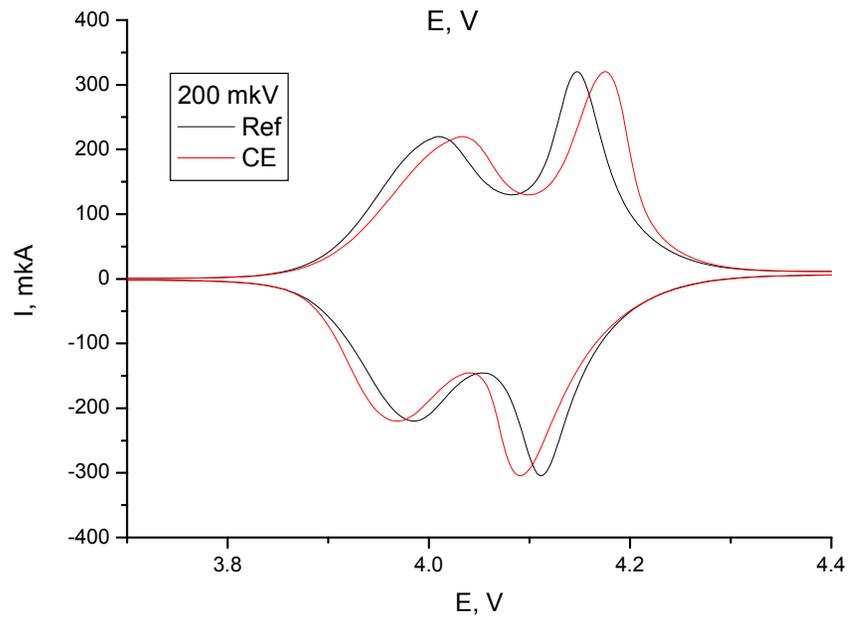
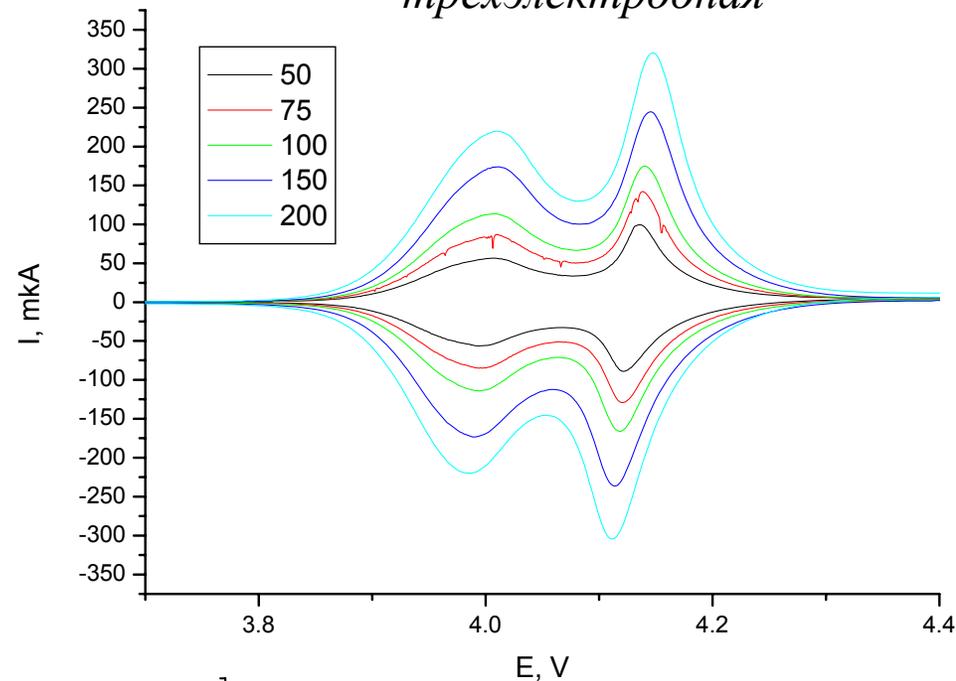
Достоверность измерений

LiMn_2O_4

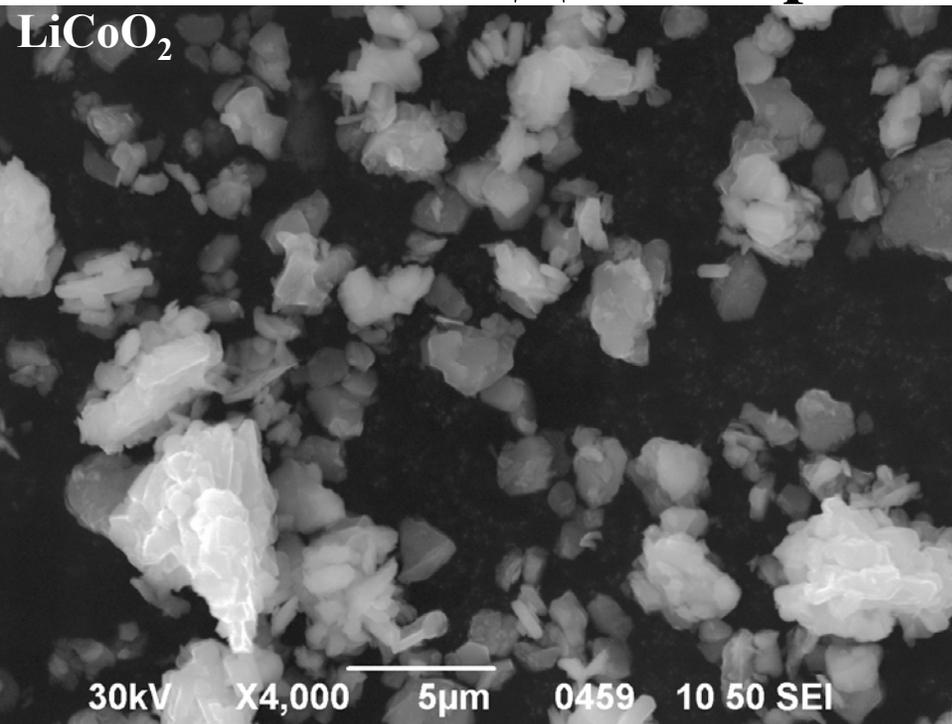
двухэлектродная



трехэлектродная

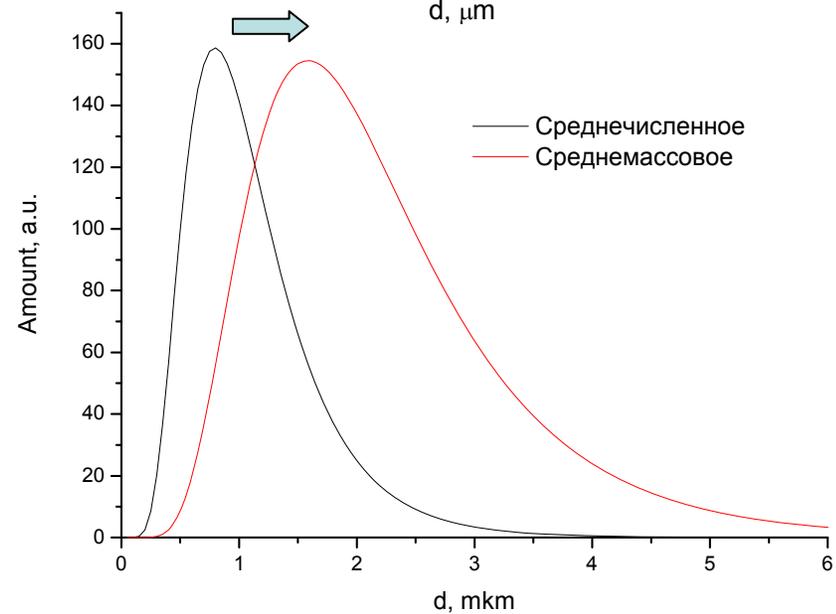
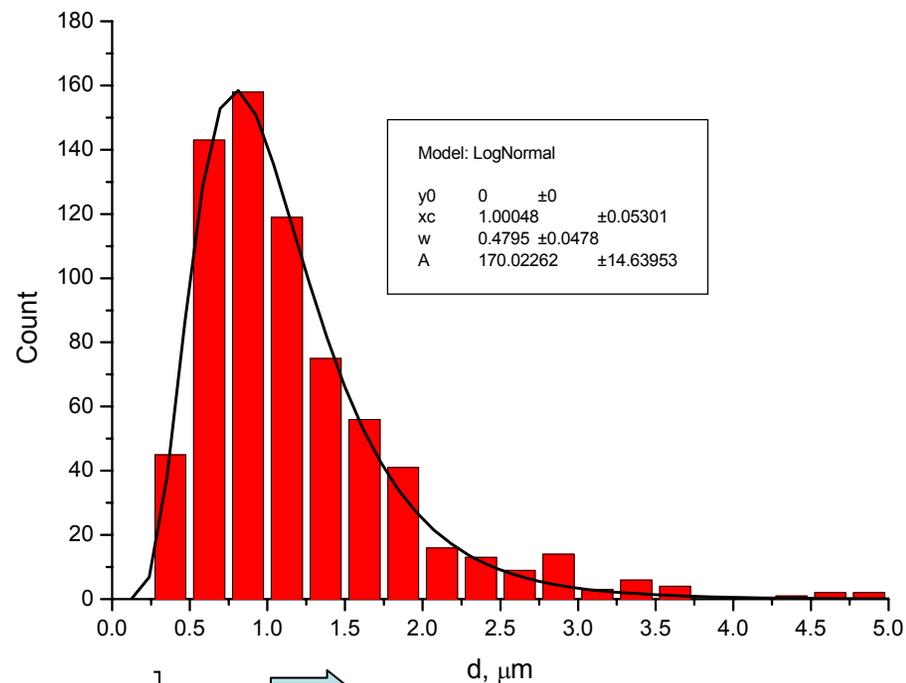


Достоверность измерений

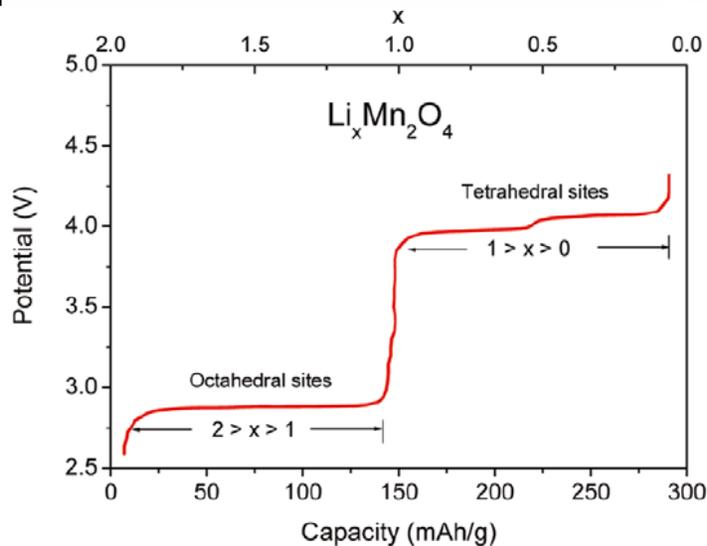
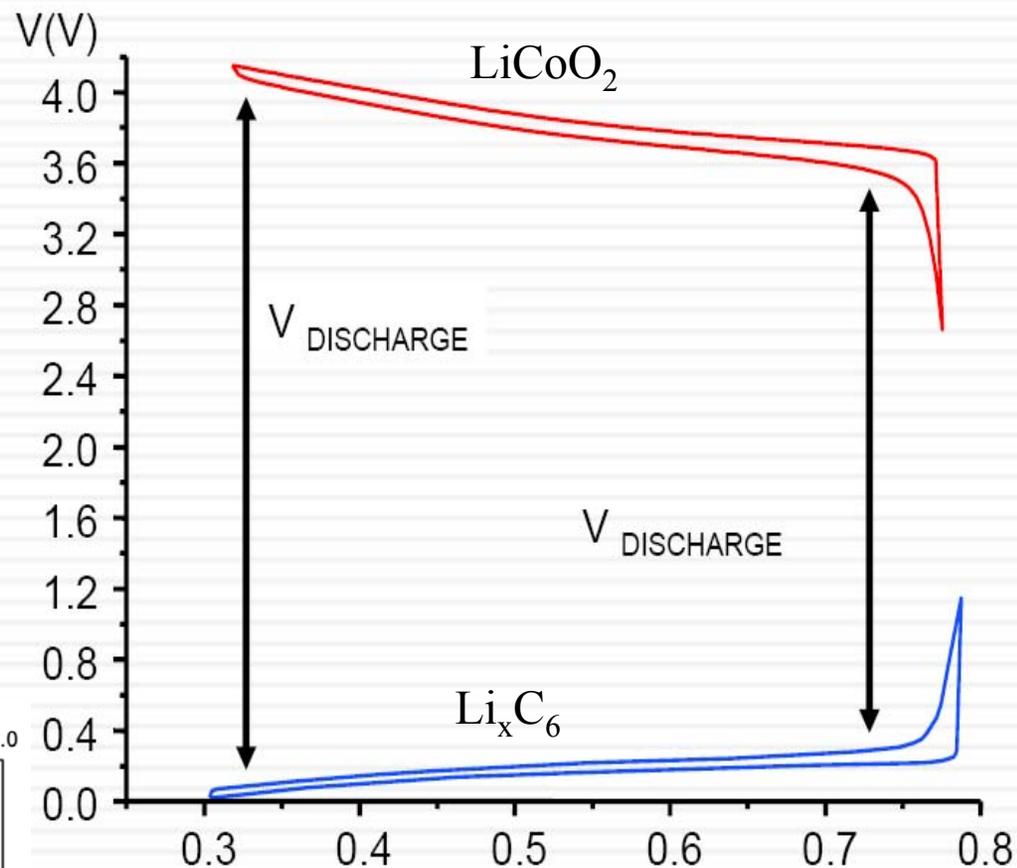
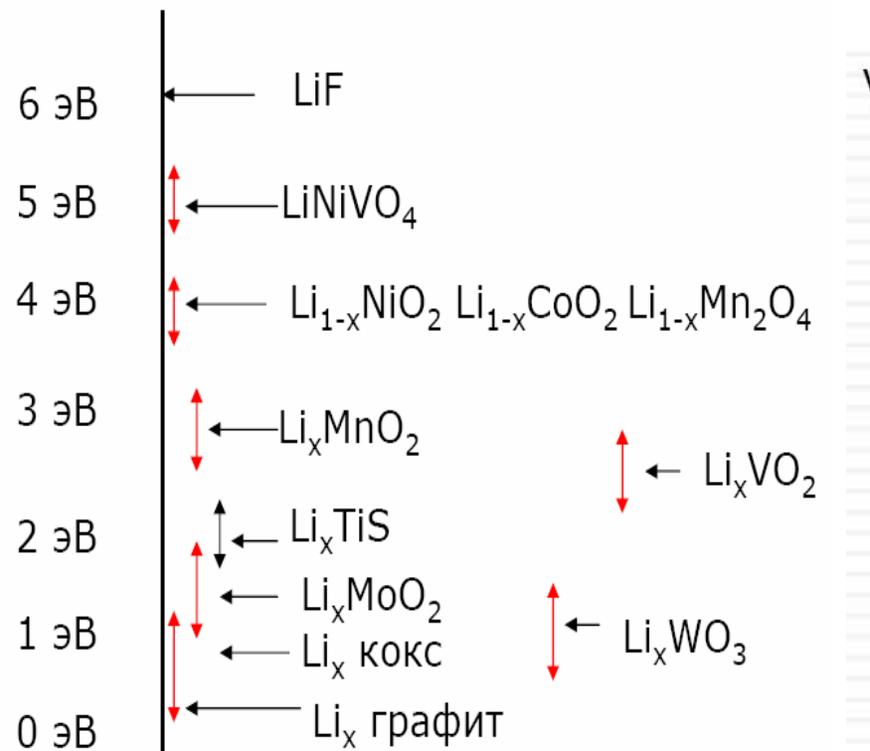


Вклад в электрохимический отклик пропорционален заряду

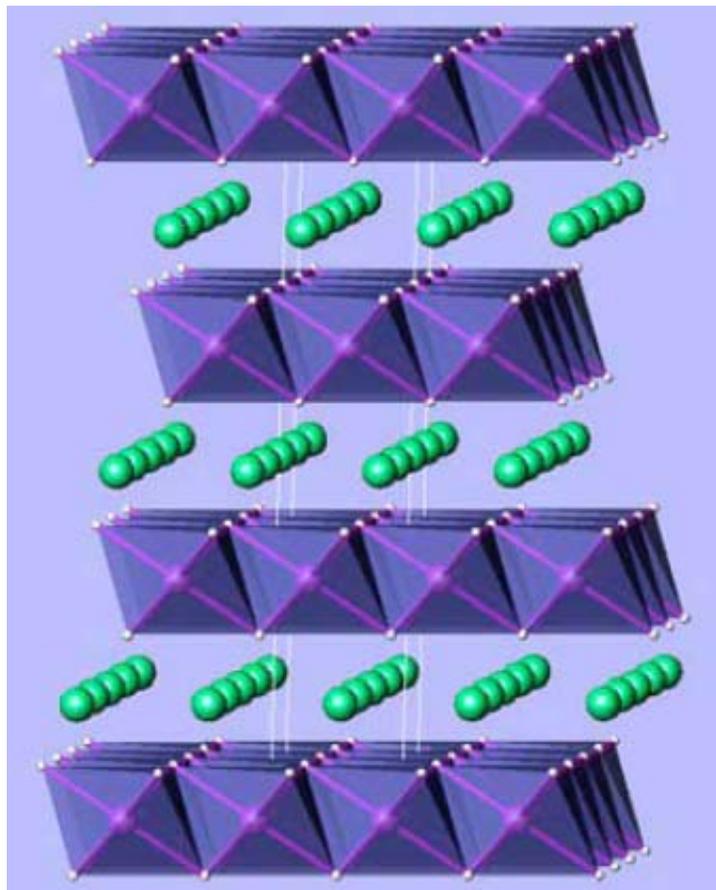
$$Q \sim V \sim d^3$$



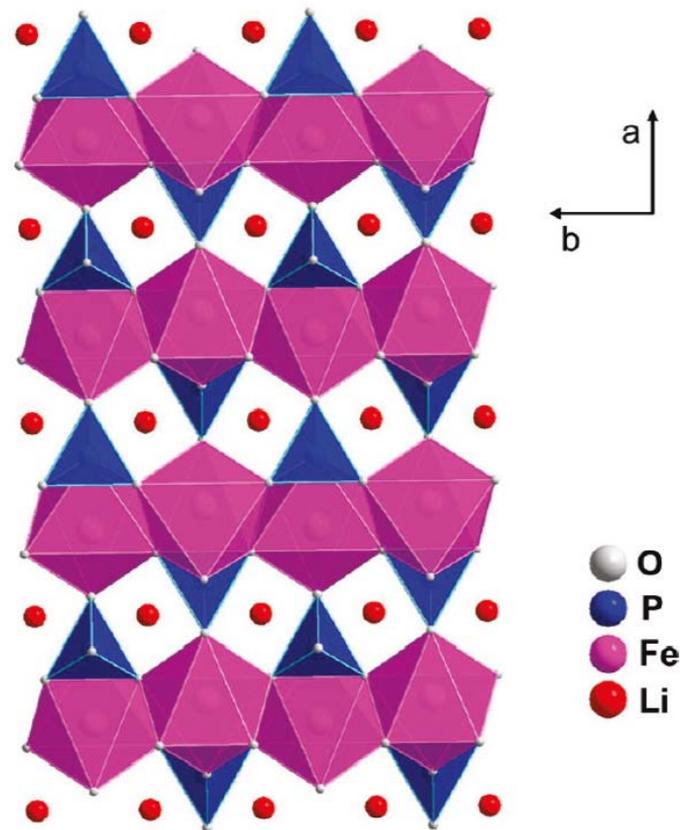
Потенциал и рабочее напряжение



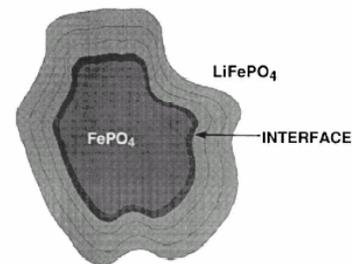
Катодные материалы



- Теоретическая емкость: 280 мА•ч/г
- Реальная емкость: ~145 мА•ч/г (до $x \sim 0.5$, структурная неустойчивость)
- $D \sim 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$
- $\sigma \sim 10^{-3} \text{ См/см}$
- $E \sim 4.2 \text{ В}$



- Теоретическая емкость: 170 мА•ч/г
- $D \sim 10^{-15} \text{ см}^2/\text{с}$
- $\sigma \sim 10^{-9} \text{ См/см}$
- $E \sim 3.5 \text{ В}$

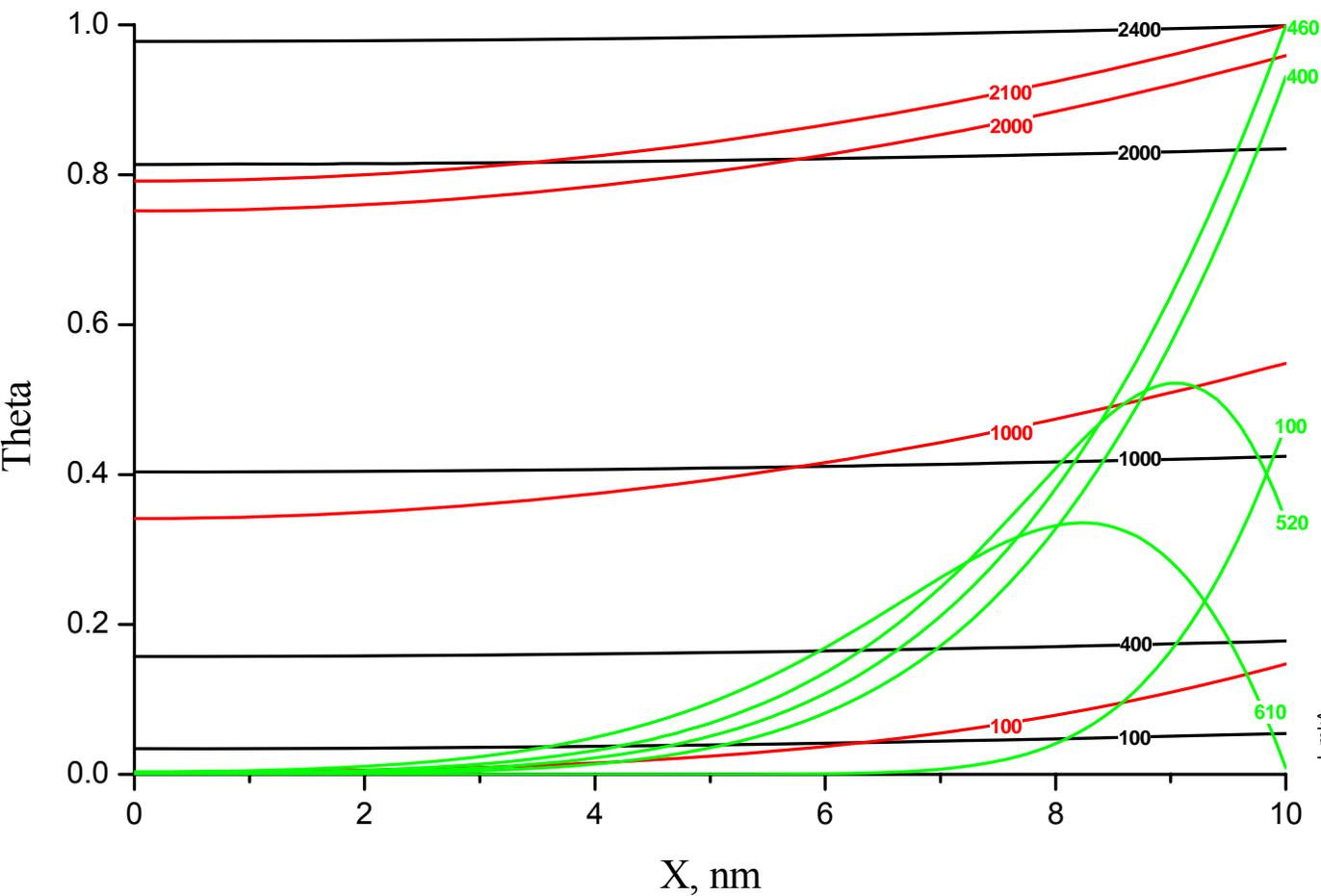


Ключевая стадия

Процессы интеркаляции ионов лития в твердую фазу: транспорт Li в электродном материале наиболее медленная стадия ($D=10^{-7} \div 10^{-15} \text{ см}^2/\text{с}$)

$$E = \text{const} \quad i = \pm nFD_k \frac{c_k^0 - c_k^s}{\sqrt{\pi D_k t}}$$

$\delta_{\text{эфф}} = \sqrt{\pi D t}$ — эффективная толщина диффузионного слоя

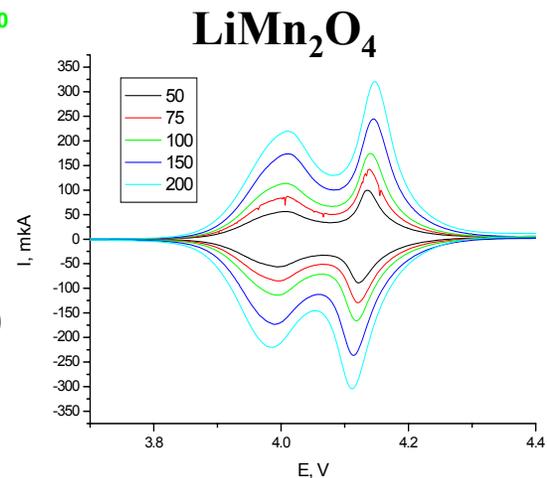


$D=10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$

$D=10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$

$D=10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$

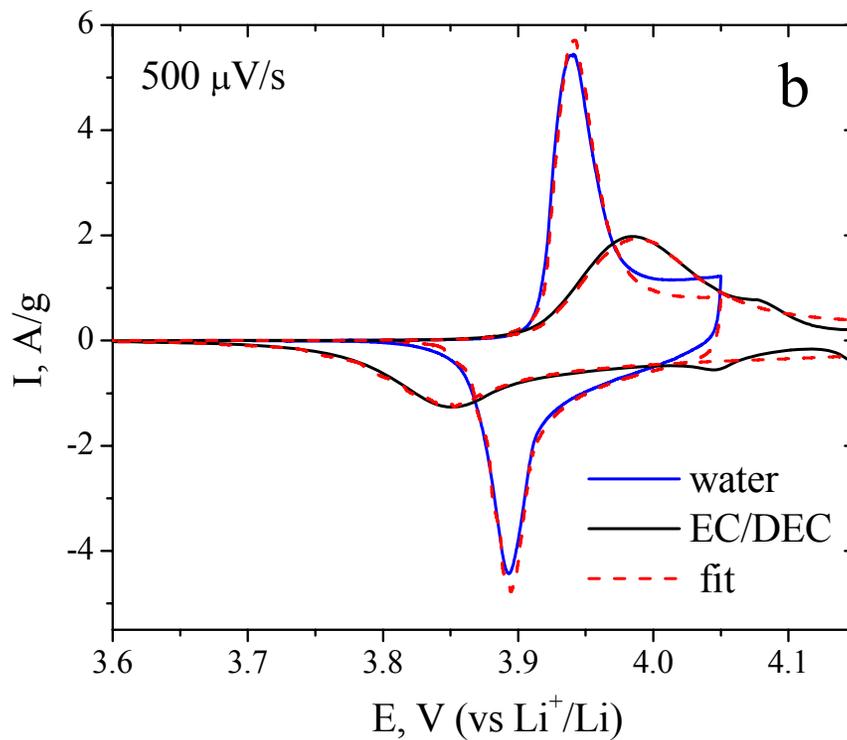
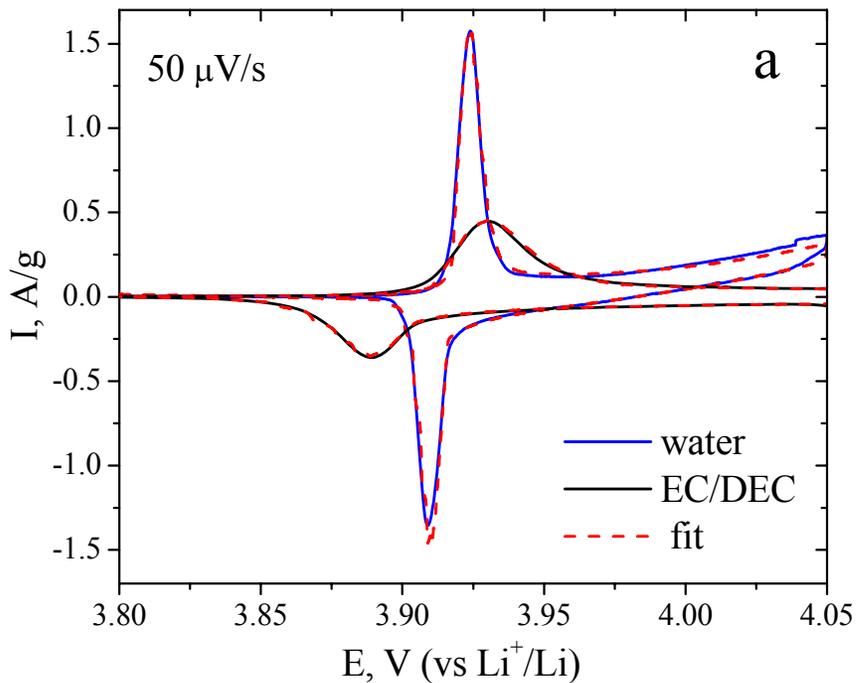
$i = 1 \text{ mA}/\text{см}^2$



Ключевая стадия

Процессы интеркаляции ионов лития в твердую фазу: транспорт Li в электродном материале наиболее медленная стадия ($D=10^{-7}\div 10^{-15}$ см²/с)

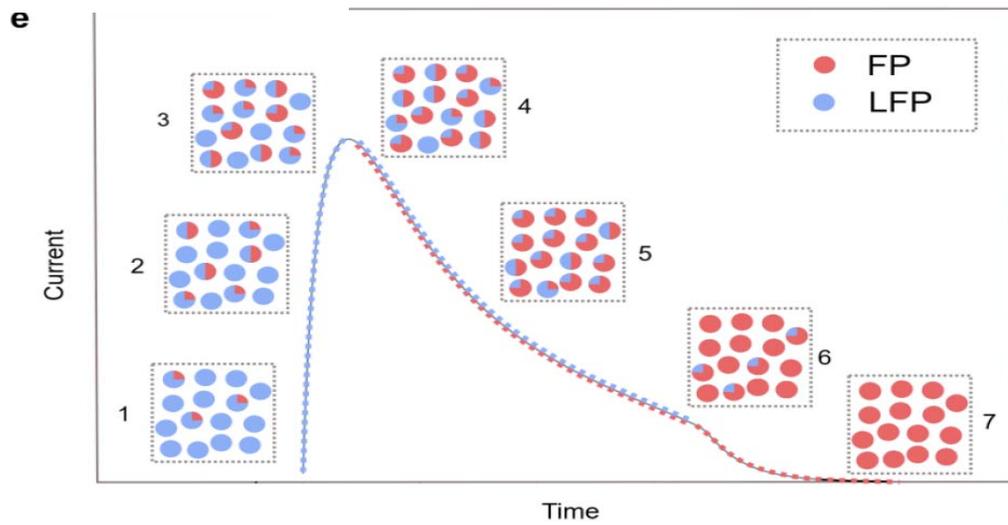
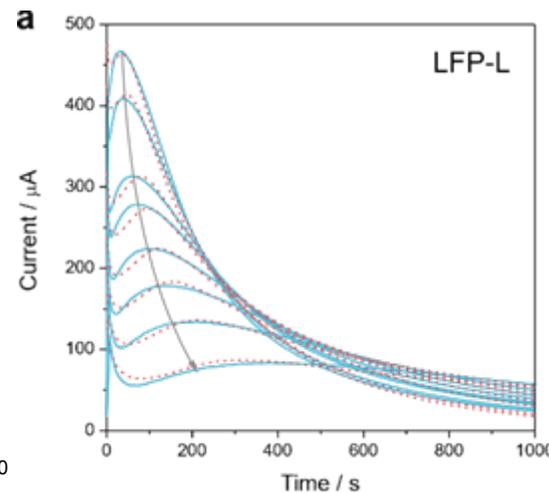
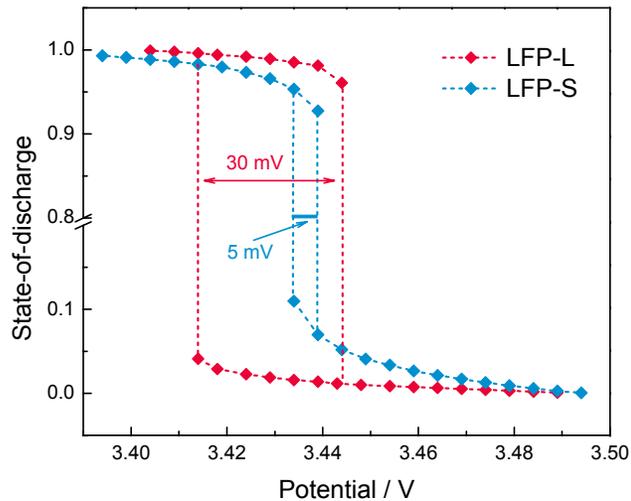
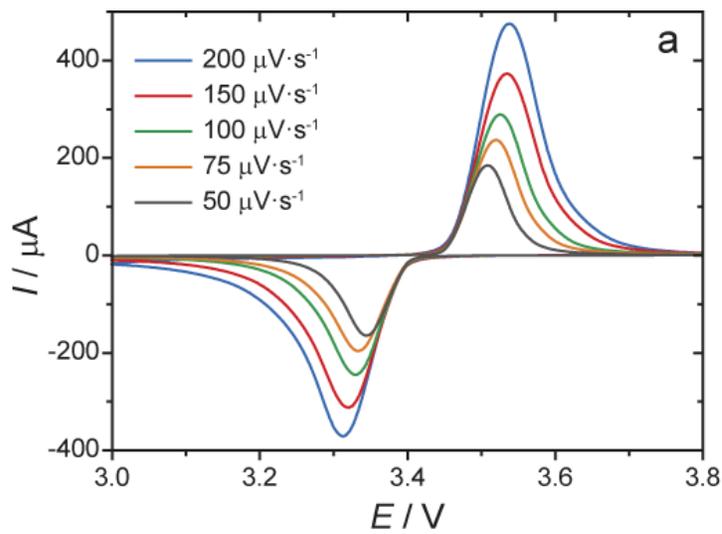
LiCoO₂ – кинетика стадии переноса заряда



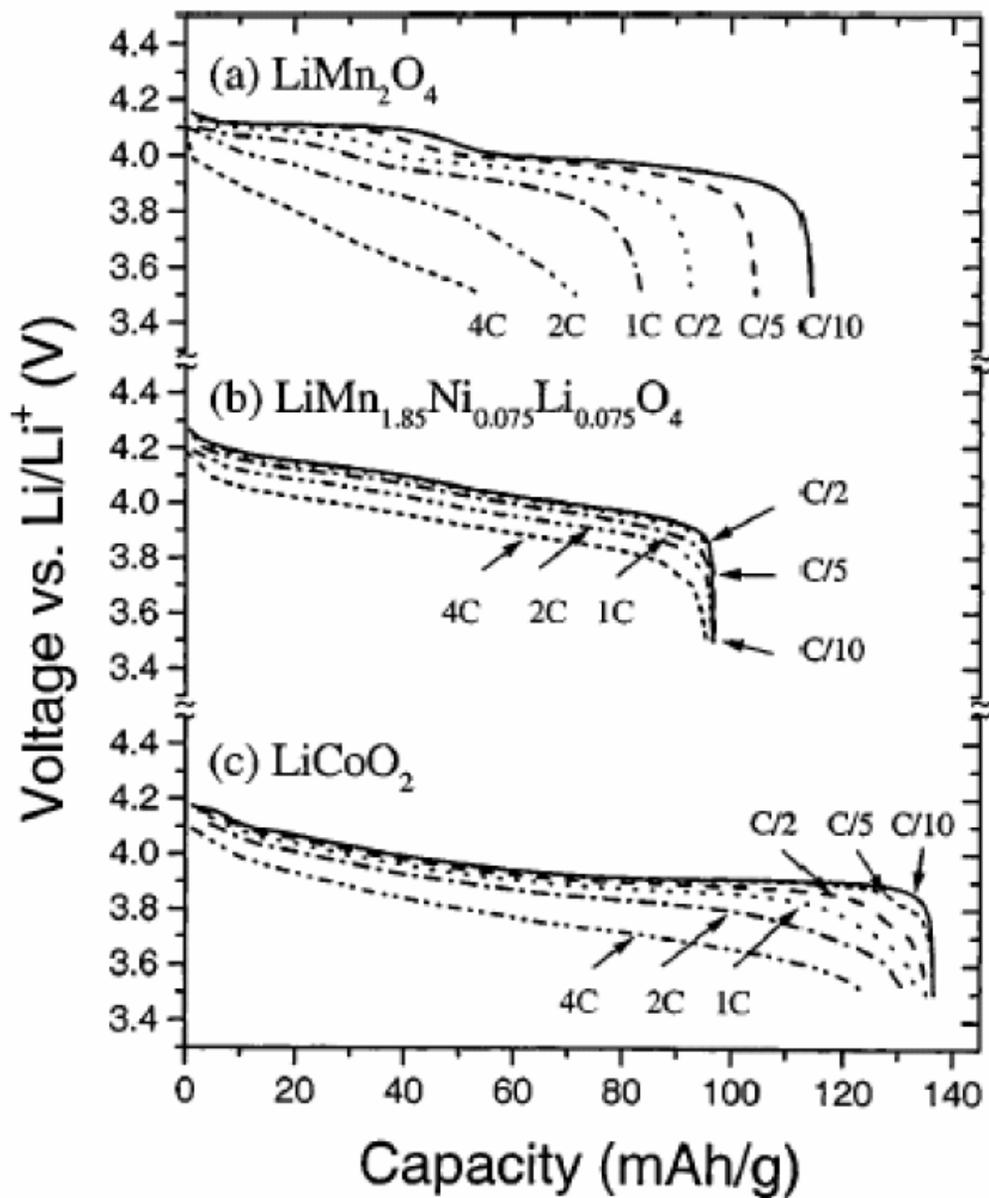
Ключевая стадия

Процессы интеркаляции ионов лития в твердую фазу: транспорт Li в электродном материале наиболее медленная стадия ($D=10^{-7}\div 10^{-15}$ см²/с)

nano-LiFePO₄ – кинетика нуклеации (зарождения новой фазы)



«Размерные» эффекты

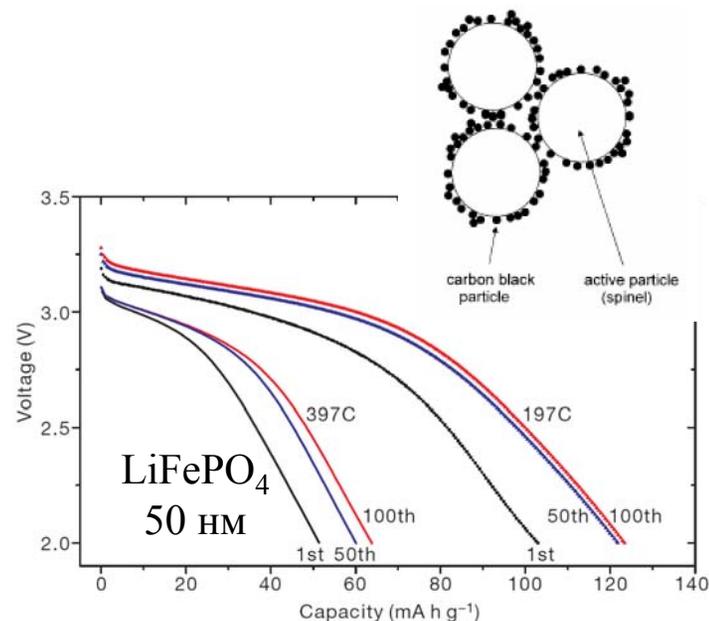


Плотность тока: $C/(\text{число часов})$

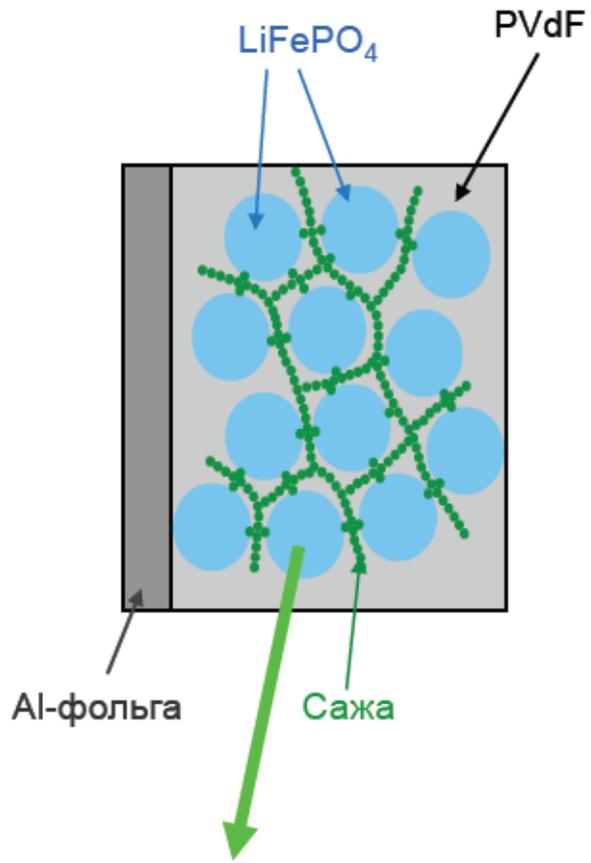
Время полного заряжения частицы:

$$t \cong \frac{(\text{размер частицы})^2}{D_{\text{eff}}}$$

(оценка эффективного коэффициента диффузии)



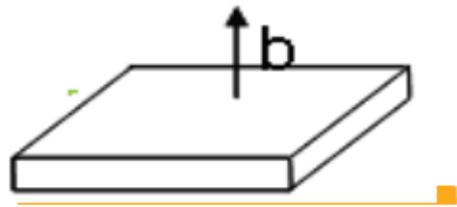
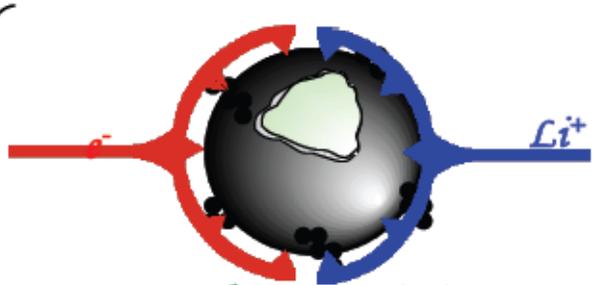
Улучшение транспортных характеристик



Углеродное покрытие

Уменьшение
Размеров

Оптимизация
морфологии



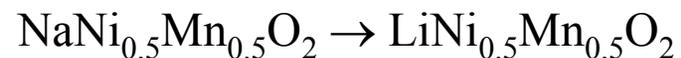
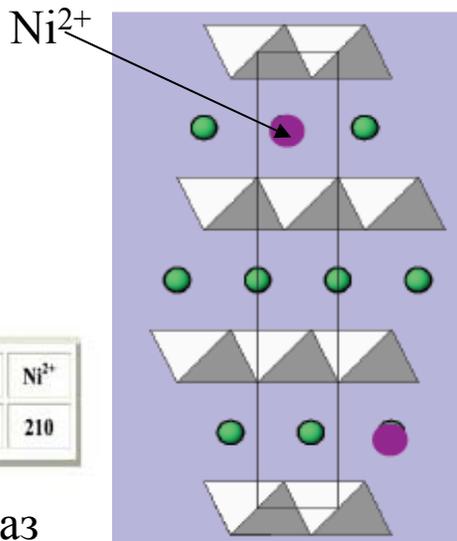
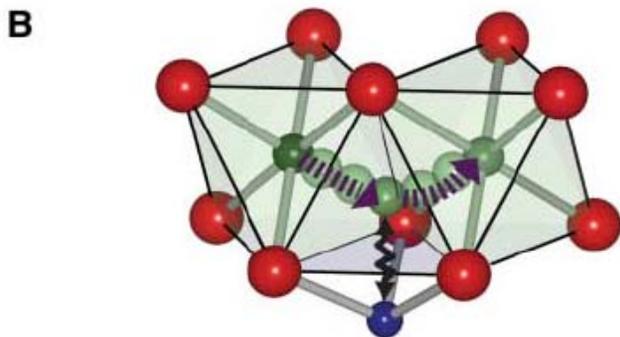
Увеличение электропроводности соединения

Platelet-type particles

Неорганический дизайн электродных материалов

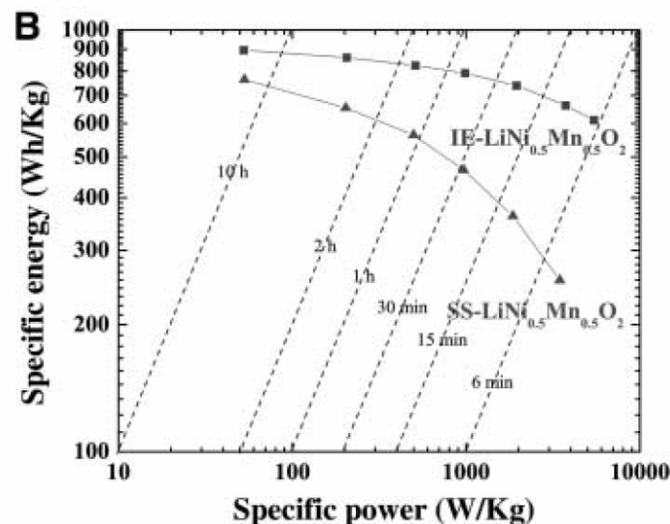
- Увеличение коэффициента диффузии
- Увеличение электропроводности
- и т.д.

- Катионное замещение
- Стехиометрия
- Катионное упорядочение
- Размеры и морфология
- Защитные/электрокаталитические покрытия



Transition metal	Co^{4+}	Ni^{4+}	Mn^{4+}	Ni^{3+}	Co^{3+}	Cu^{2+}	Ni^{2+}
Activation barrier (meV)	490	490	340	310	310	270	210

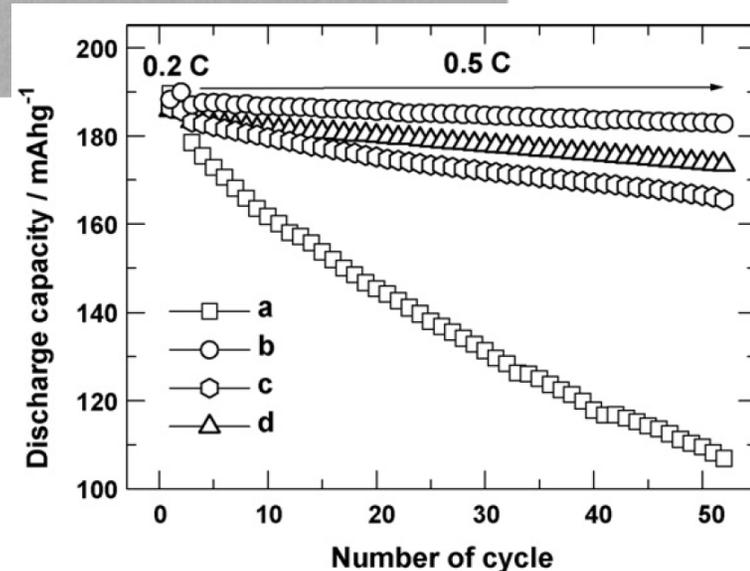
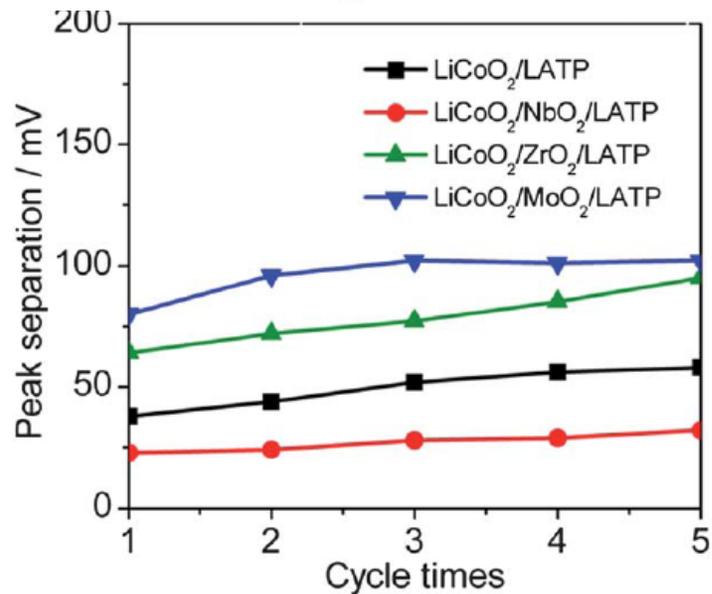
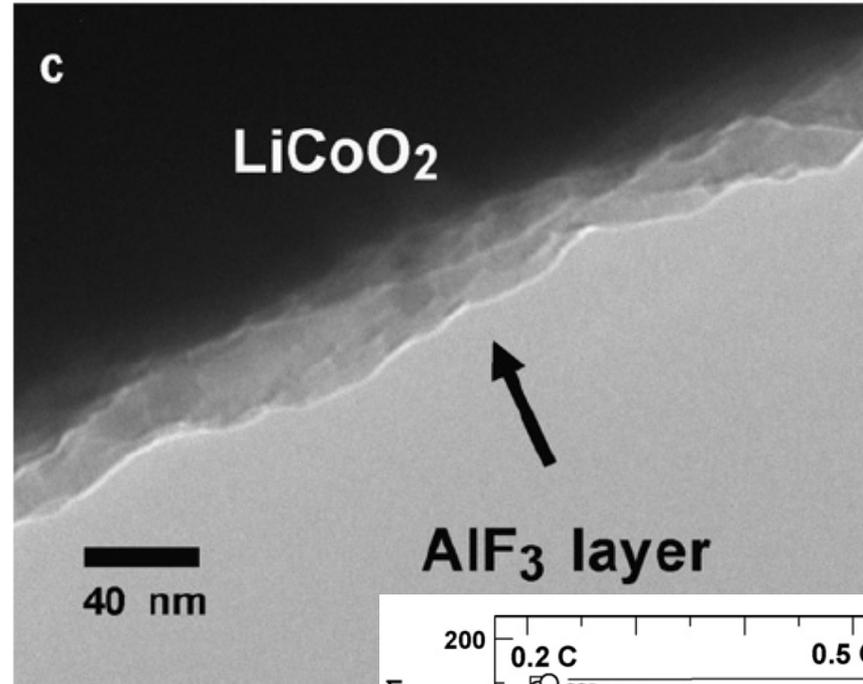
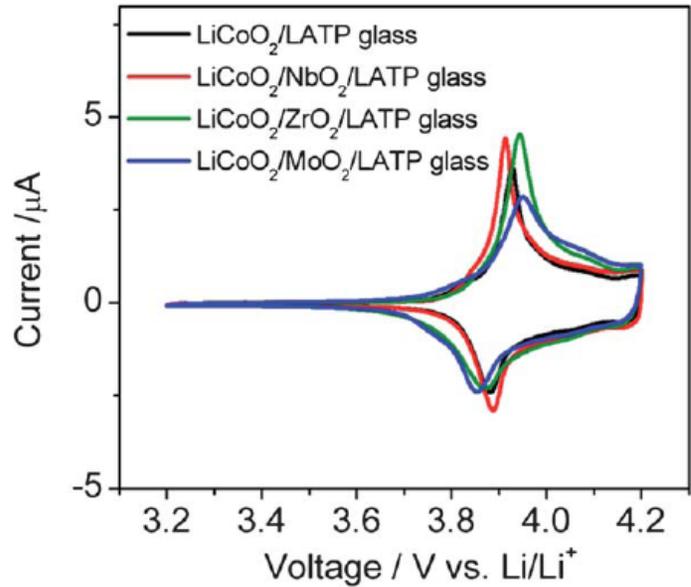
$\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Ni}^{2+}$ - увеличение D в ~ 57 раз



Покрyтия

Электрокаталитические

Защитные



Электрохимические методы исследования

SSCV – Slow scan-rate cyclic voltammetry

PITT – Potentiostatic intermittent titration

GITT – Galvanostatic intermittent titration

EIS – Electrochemical impedance spectroscopy

Table 1

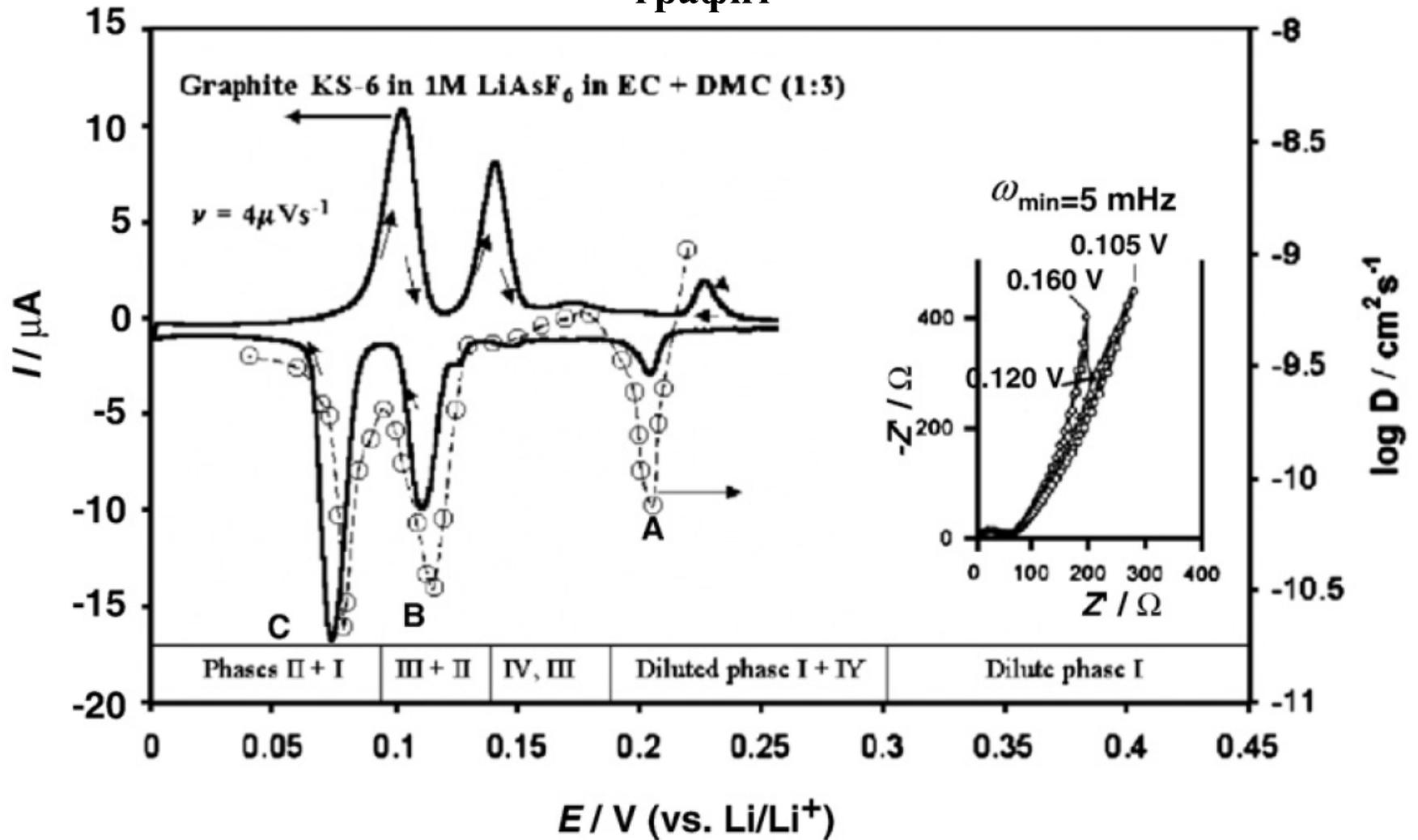
List of relevant techniques, namely, the fine electroanalytical tools, their input, output, time invariant parameter and differential (insertion capacity) form

Technique	Input	Output	Time invariant parameter, Φ	C_{int}
SSCV	$E^0 + vt$	$I \text{ vs. } E$	$I_p v^{-1/2} \text{ (vs. } E)$	$I_p v$
PITT	ΔE	$I \text{ vs. } t$	$It^{1/2}/\Delta E \text{ (vs. } t)$	$\Delta Q/\Delta E$
GITT	$I(\Delta t)$	$E \text{ vs. } t$	$dE/dt^{1/2} \text{ (vs. } t)$	$I(\Delta t/\Delta E)$
EIS	Δ $(E \sin(\omega t))$	$-Z'', Z' \text{ vs. } \omega$	$A_w \text{ (the slope of } Z'' \text{ or } Z' \text{ vs. } \omega^{1/2})$	$-1/\omega Z''$ $\omega \rightarrow 0$

Comment: The diffusion time, τ_d , is a simple function of the time-dependent kinetic parameter ($It^{1/2}/\Delta E$, A_w , $I_p v^{-1/2}$, etc), characteristic of the technique applied and of the differential intercalation capacity, C_{int} .

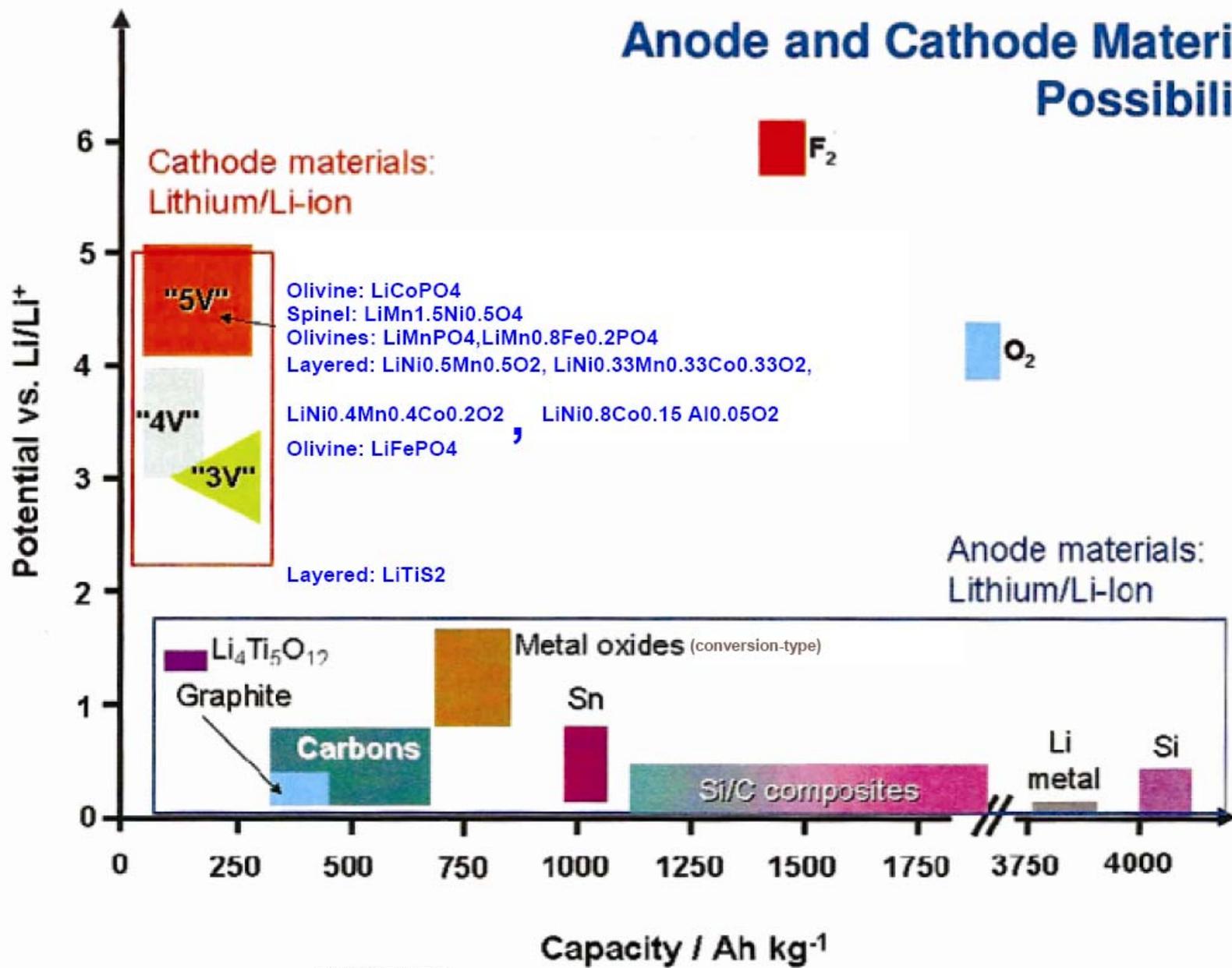
Зависимость коэффициента диффузии от состава

графит



Анодные материалы

Anode and Cathode Materials: Possibilities



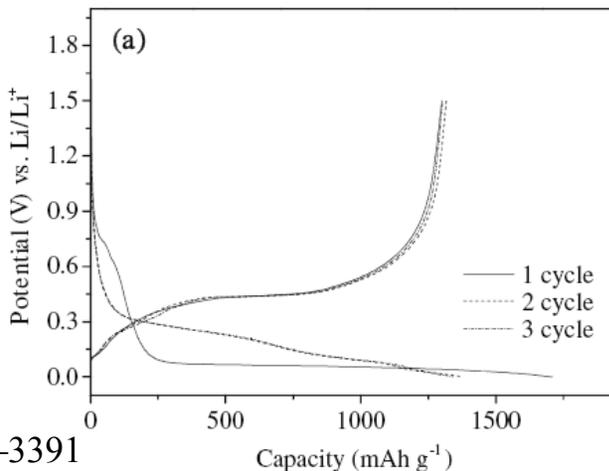
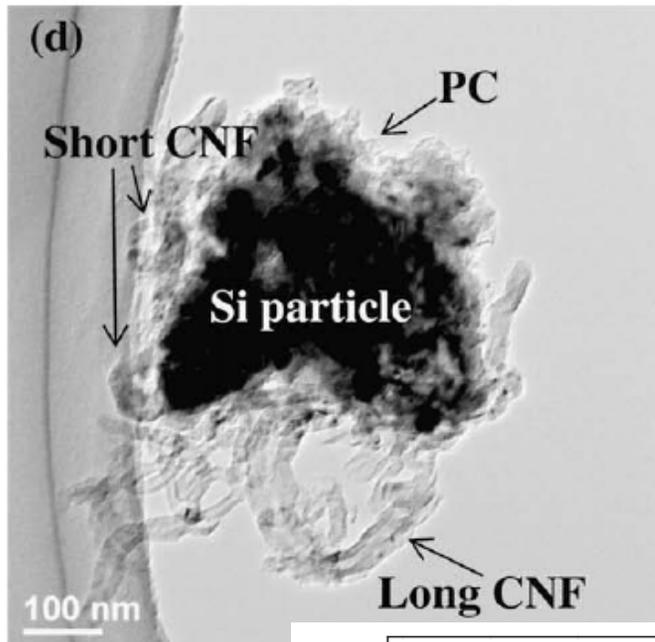
Mikhael D. LEVI

Department of Chemistry Bar-Ilan University Ramat-Gan 52900, Israel

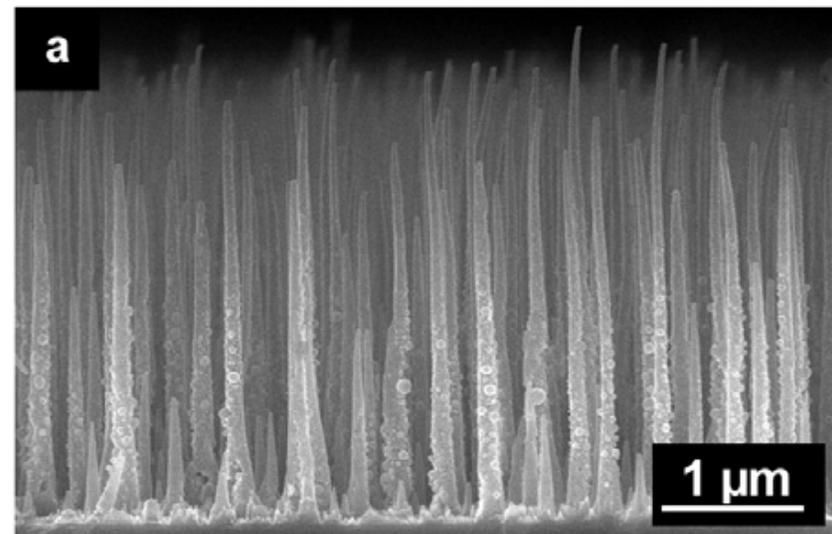
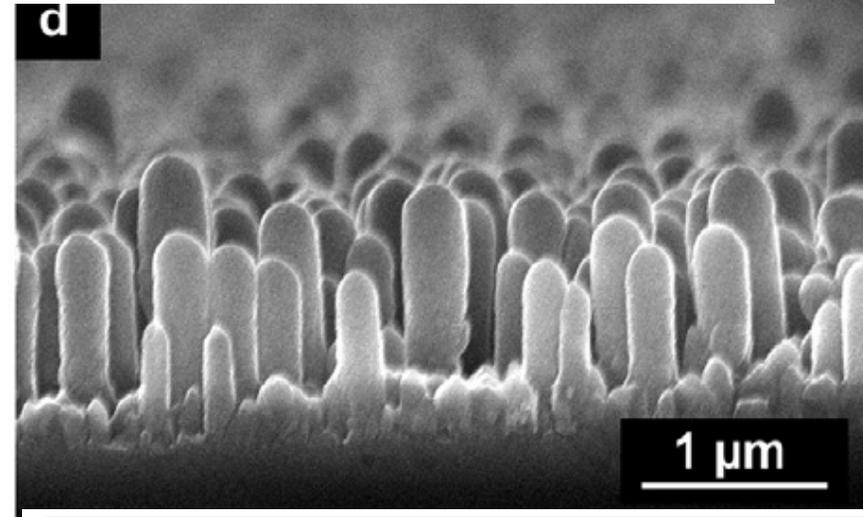
Анодные материалы: кремний

Очень высокая емкость,
НО значительное изменение объема при литировании

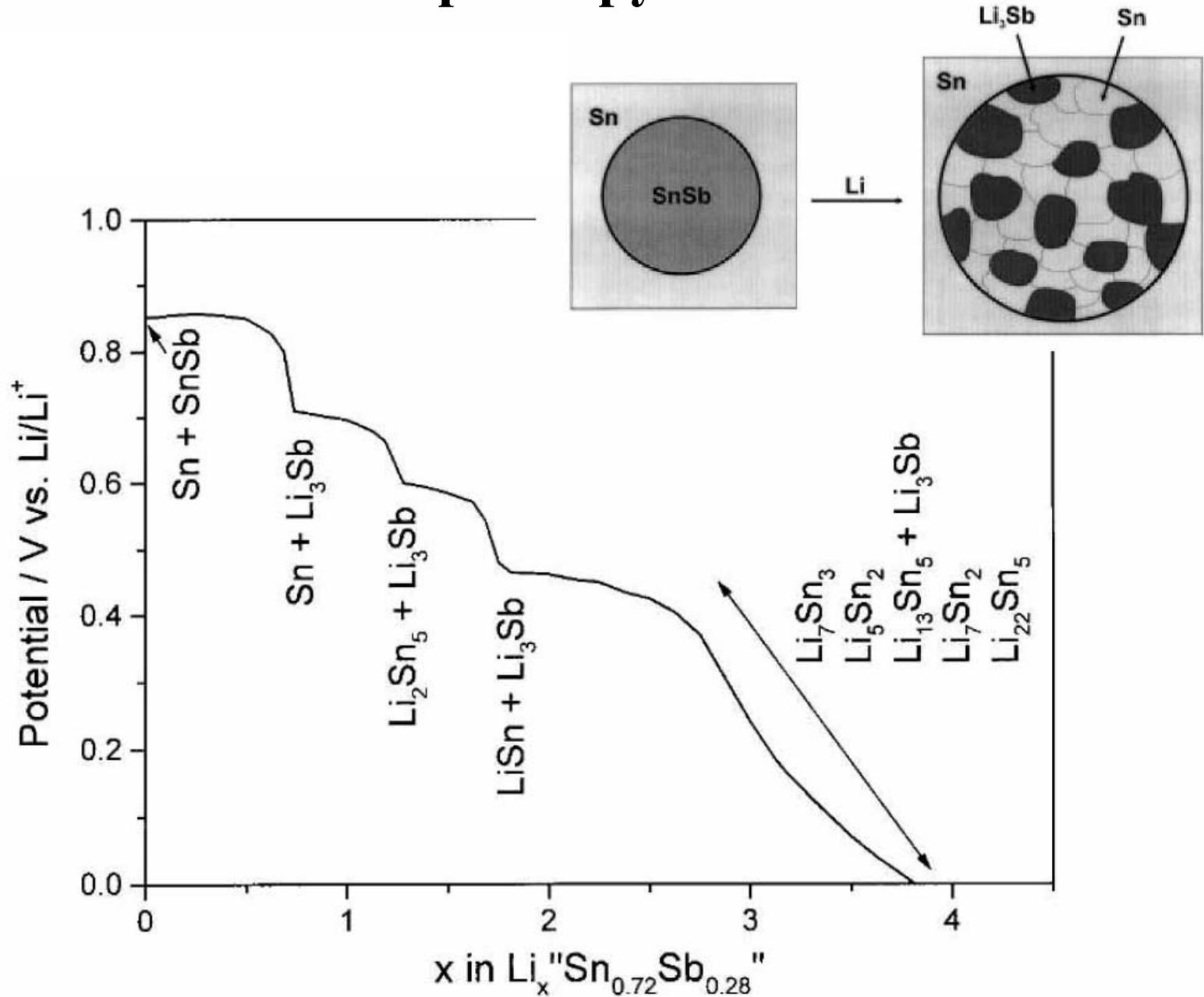
Композиционные материалы



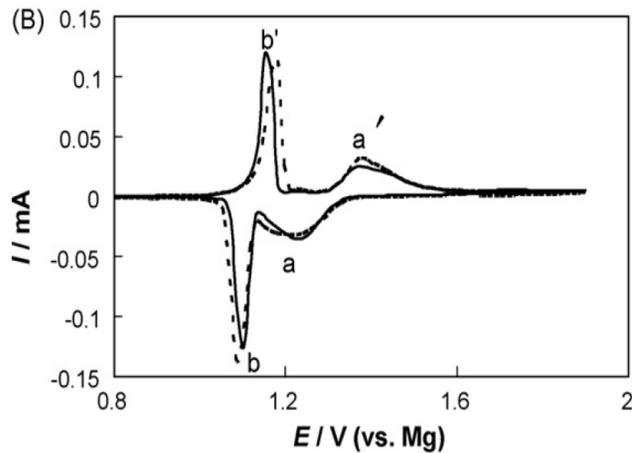
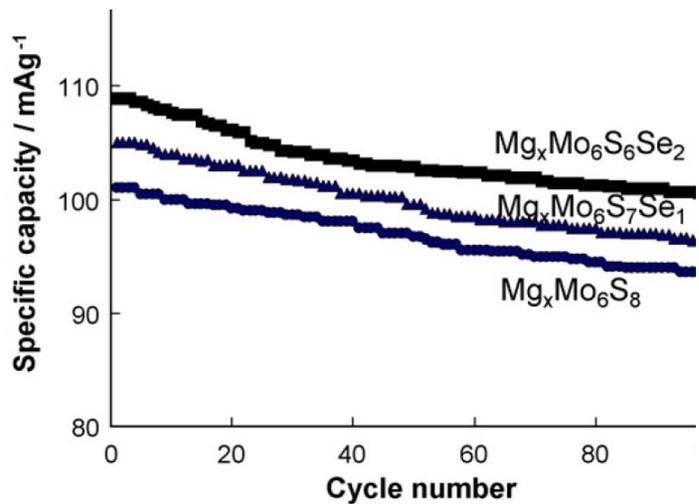
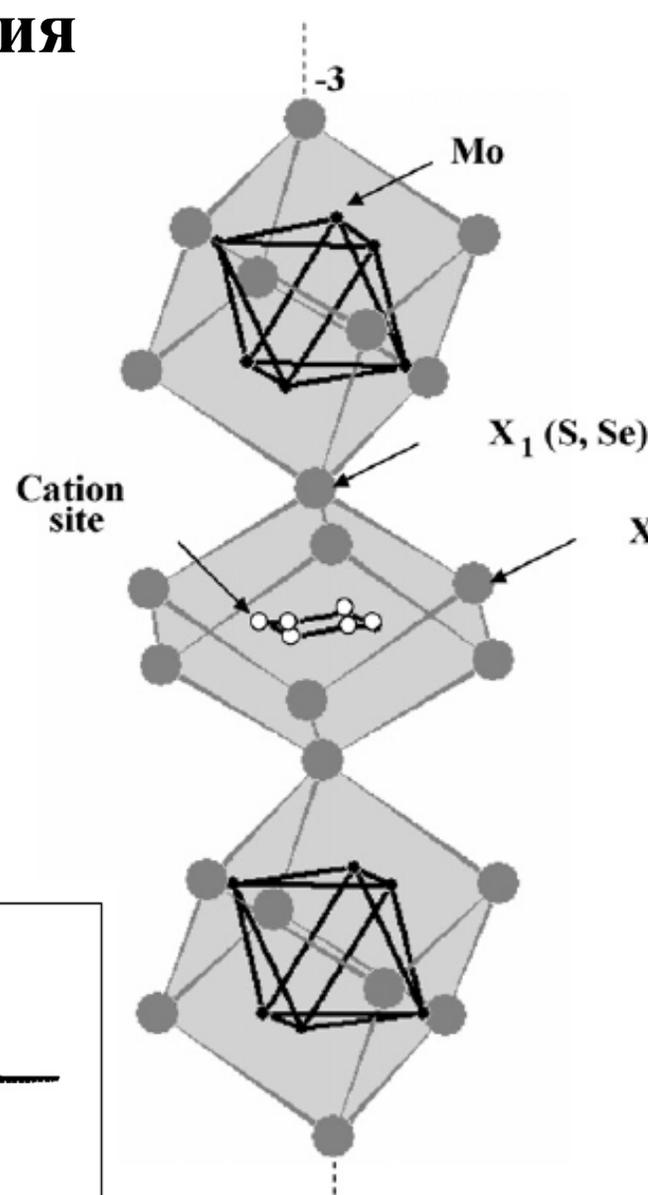
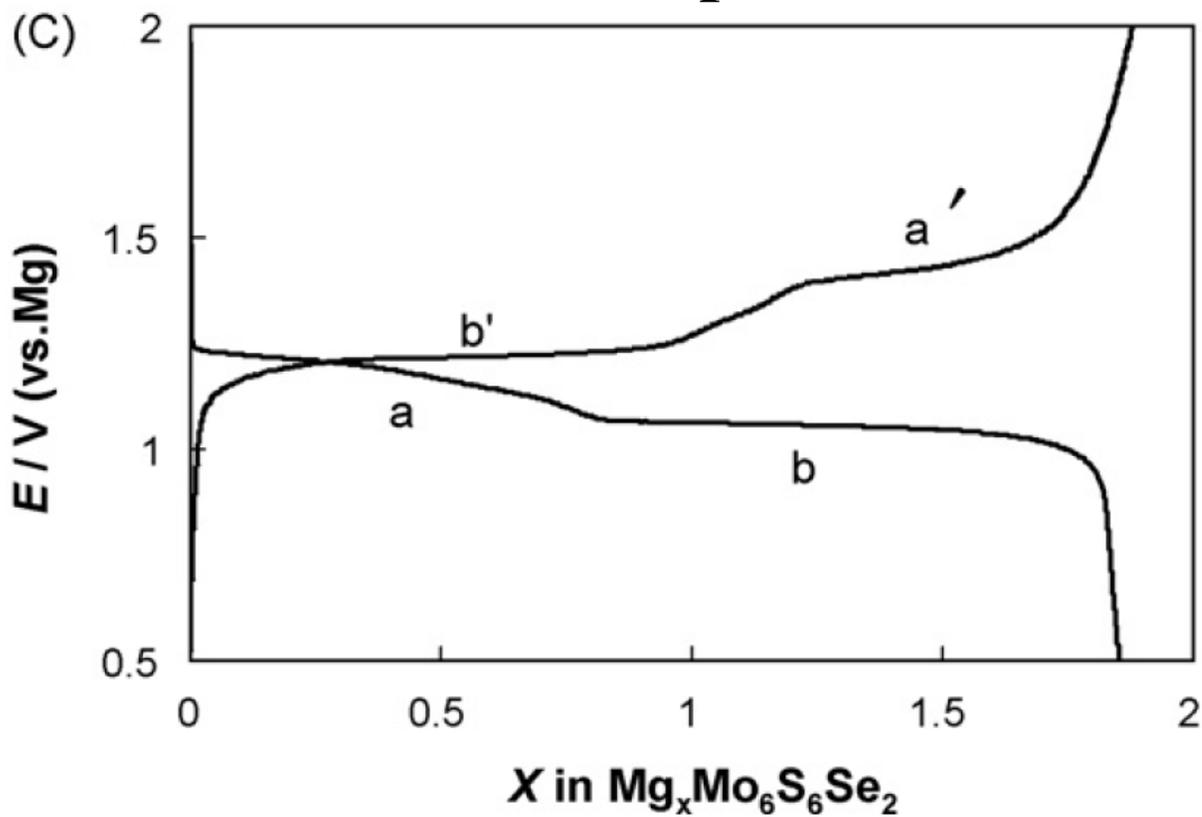
Наноструктурирование



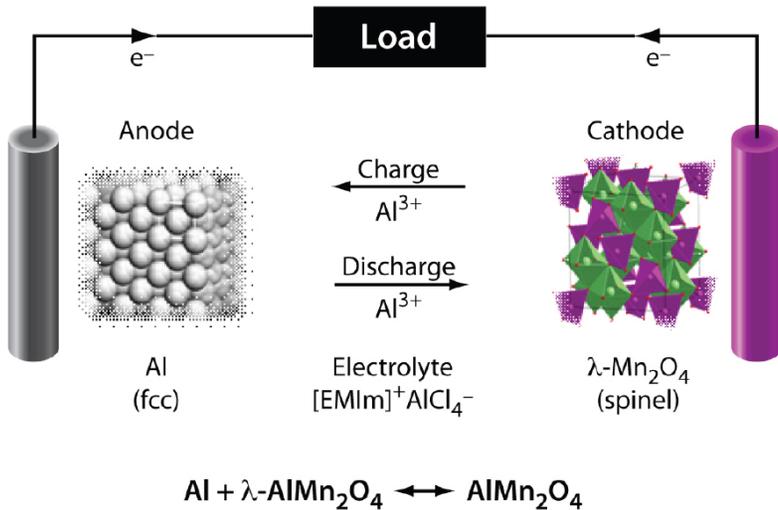
Литий-интеркалируемые сплавы



Интеркаляция магния

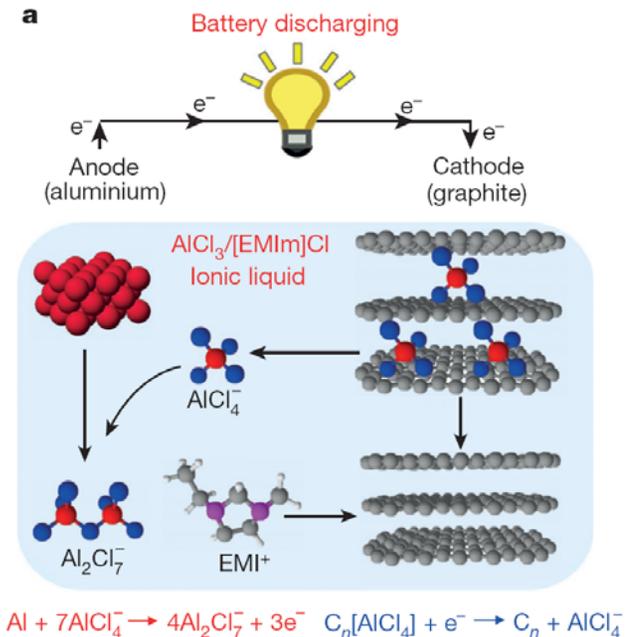
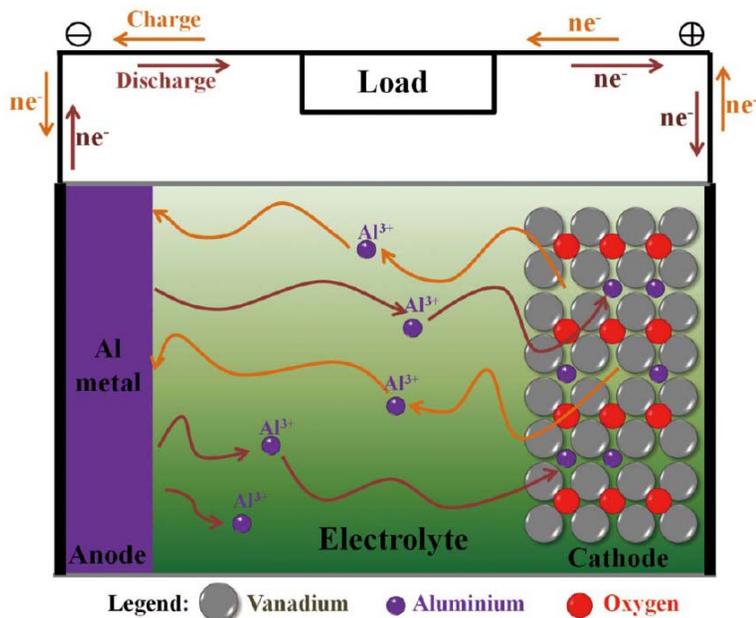


Интеркаляция алюминия



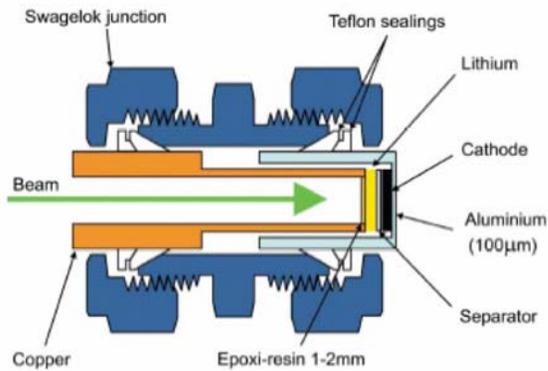
Advantages

- Significantly higher specific energy density:** The aluminum-ion battery can achieve 3–4 times the specific energy density of a lithium-ion battery.
- Cost effective:** The aluminum-ion battery can potentially provide a battery-system-level energy density exceeding 200 Wh/kg (mass density) and 300 Wh/L (volumetric density) at system-level costs below \$250/kWh.



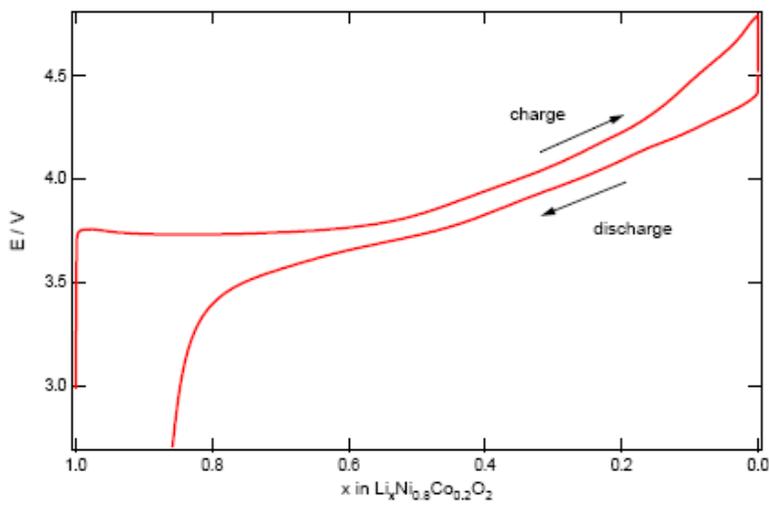
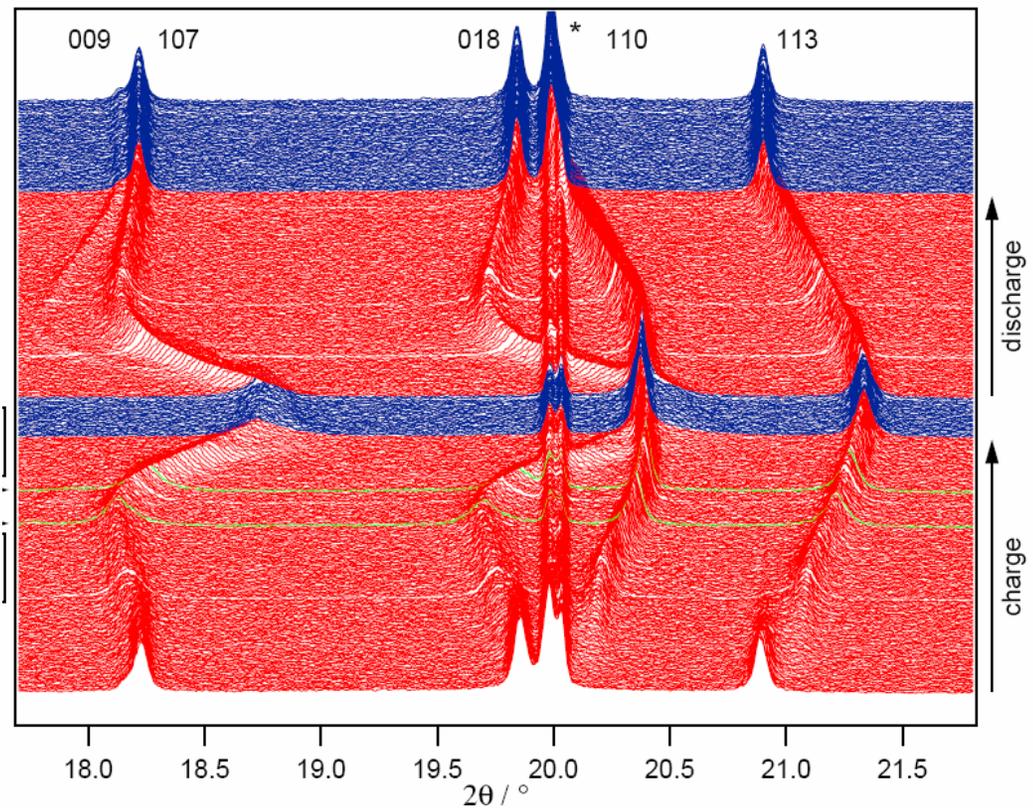
Методы характеристики интеркалятов и продуктов деградации

ИК, Раман
ЯМР



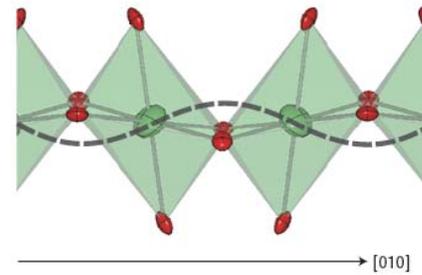
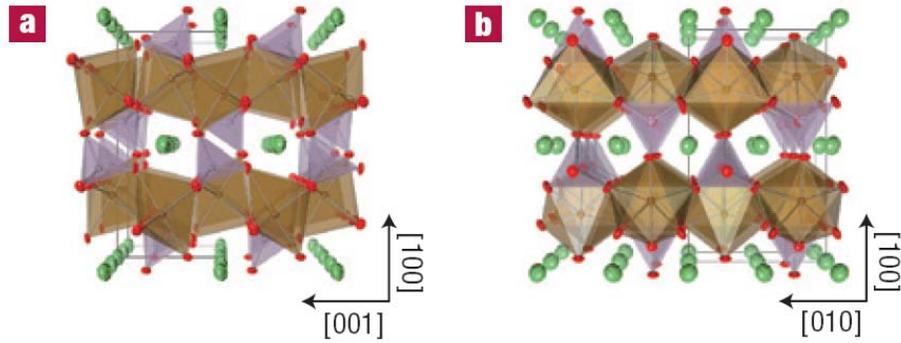
Рентгеновская
спектроскопия

Рентгеновская и
нейтронная дифракция

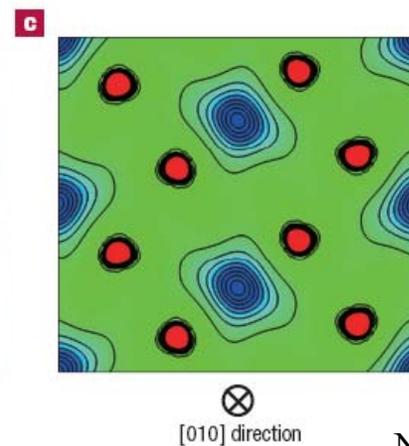
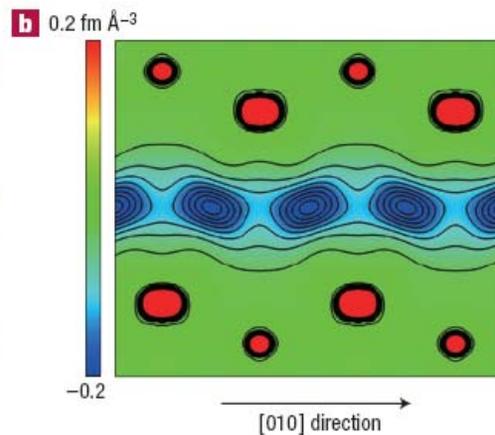
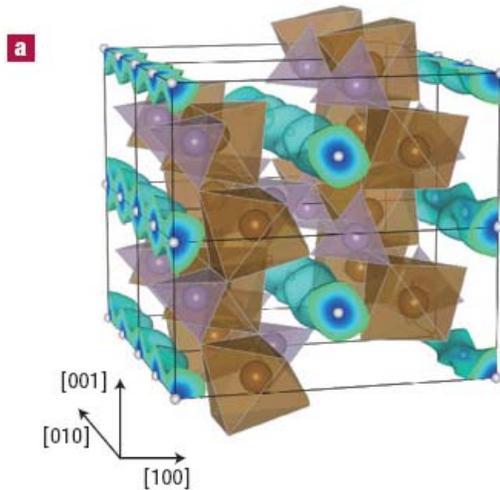
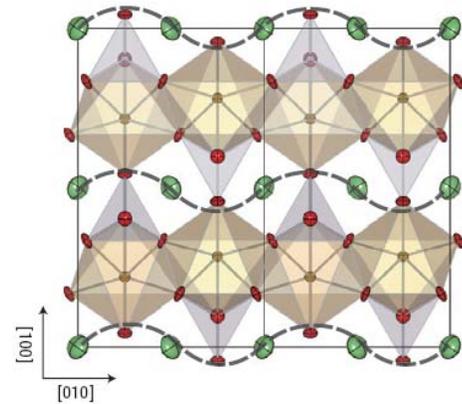
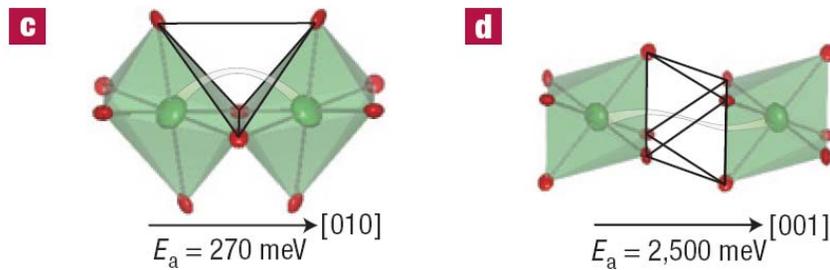


Визуализация механизма диффузии лития

Высокотемпературная нейтронная диффракция

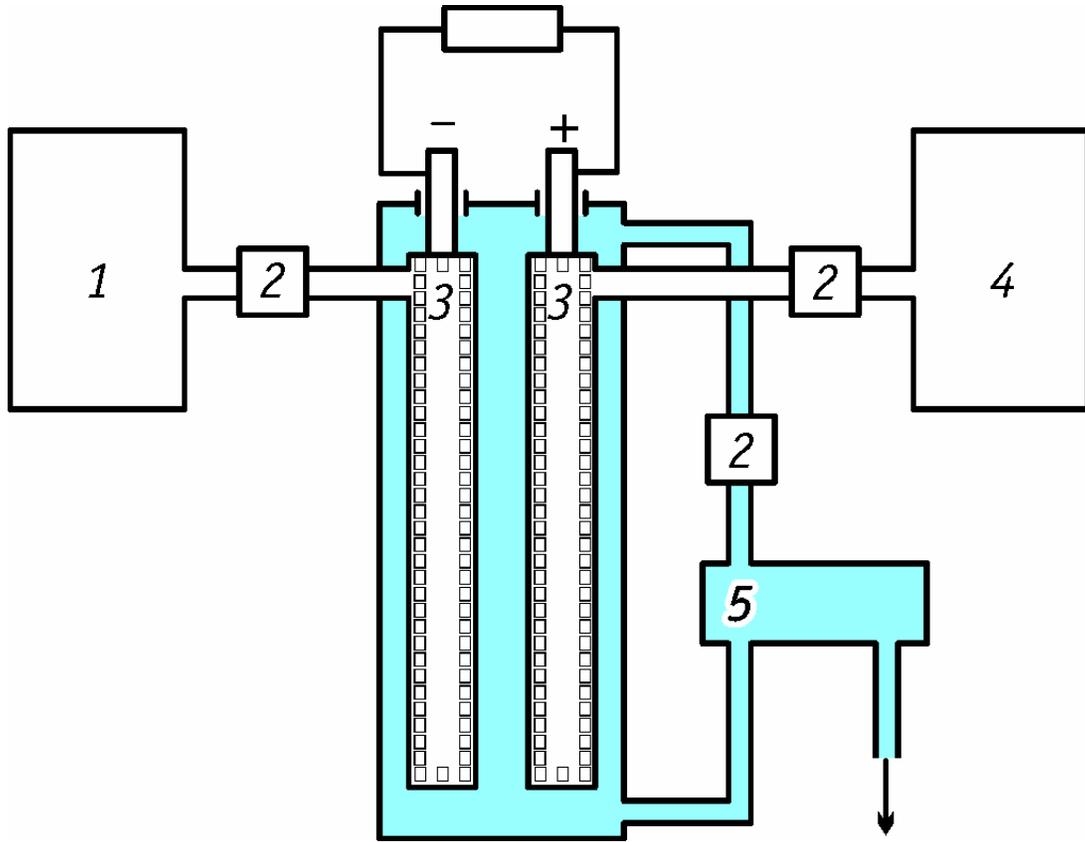


LiFePO₄ (298K)



LiFePO₄ (620K)

Топливные элементы



Топливо:

- Водород
- Гидразин
- Метанол
- Муравьиная кислота
- Этиленгликоль
- Этанол
- Монооксид углерода
- Углеводороды
- Боргидриды
- ...

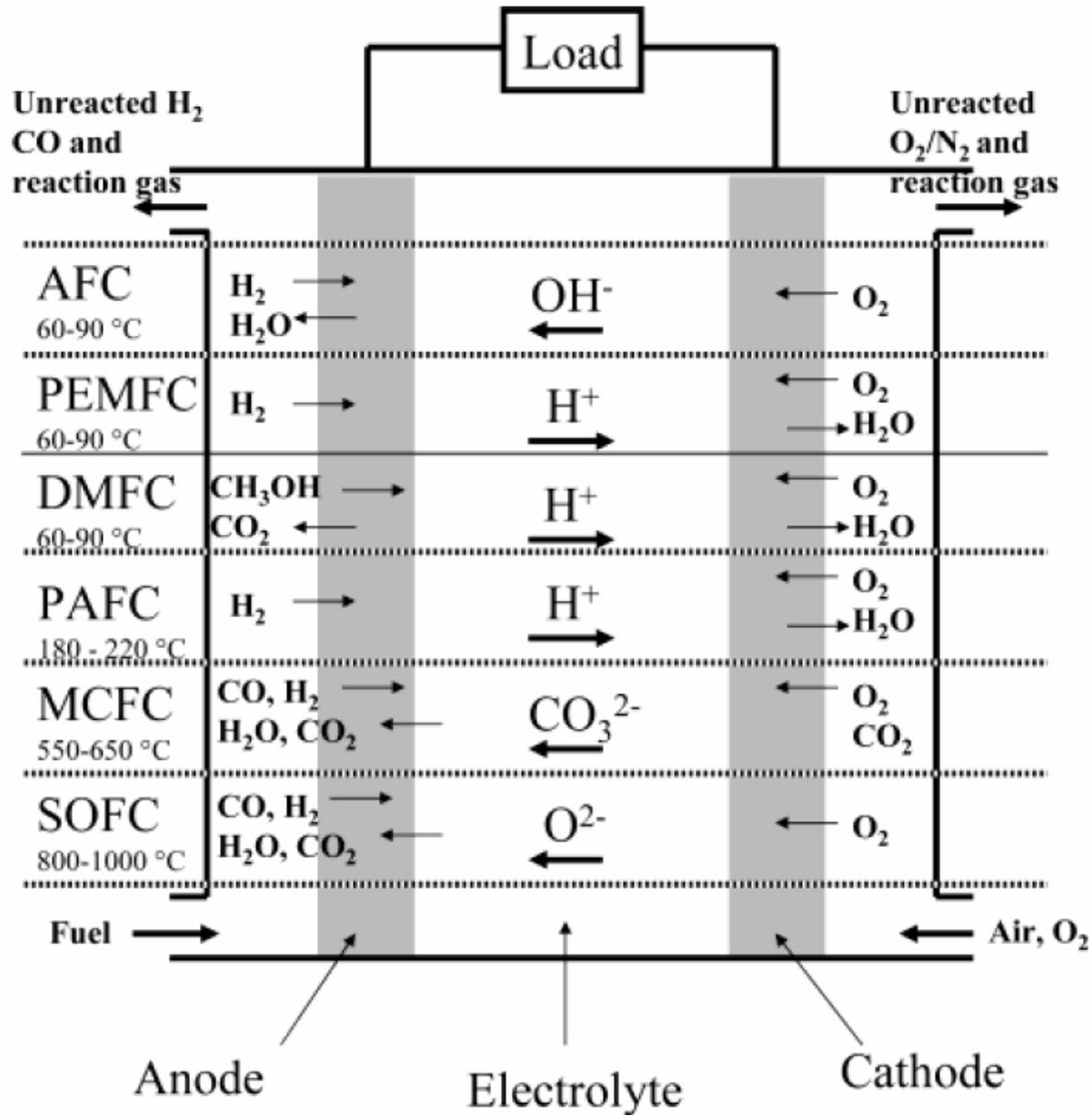
1 — запас восстановителя (электрохимического горючего);
2 — регулирующие устройства; *3* — электроды; *4* — запас окислителя; *5* — контур циркуляции электролита для удаления продуктов реакции

Типы 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)	$\text{H}_2 + \text{O}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	$\text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{O}^-$

Работают при повышенных температурах

Типы топливных элементов



Водород – идеальный, но непрактичный

(a)

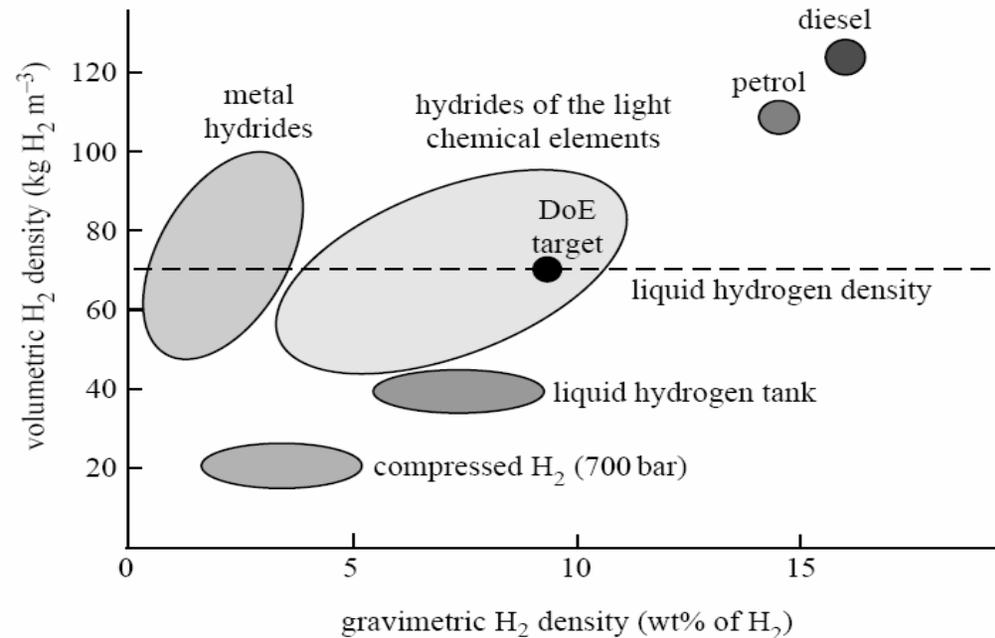


MgH_2	Mg_2NiH_4	H_2 (liquid)	H_2 (200 bar)
52.6 kg	111.3 kg	4 kg	4 kg

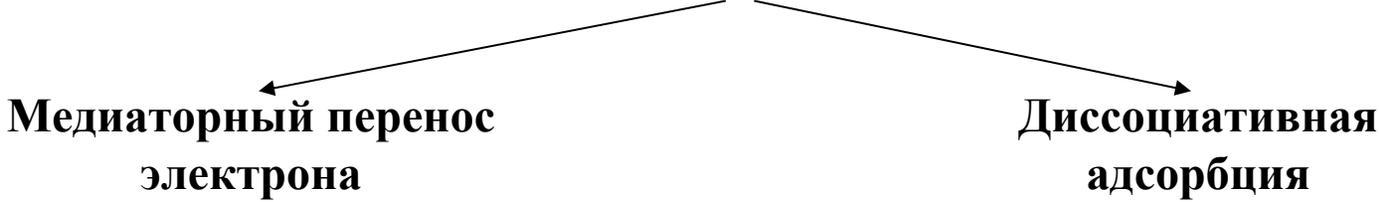
(b)



fuel	specific energy ($kWh\ kg^{-1}$)	energy density ($kWh\ dm^{-3}$)
liquid hydrogen	33.3	2.37
hydrogen (200 bar)	33.3	0.53
liquid natural gas	13.9	5.6
natural gas (200 bar)	13.9	2.3
petrol	12.8	9.5
diesel	12.6	10.6
coal	8.2	7.6
$LiBH_4$	6.16	4.0
methanol	5.5	4.4
wood	4.2	3.0
electricity (Li-ion battery)	0.55	1.69



Электроды-катализаторы



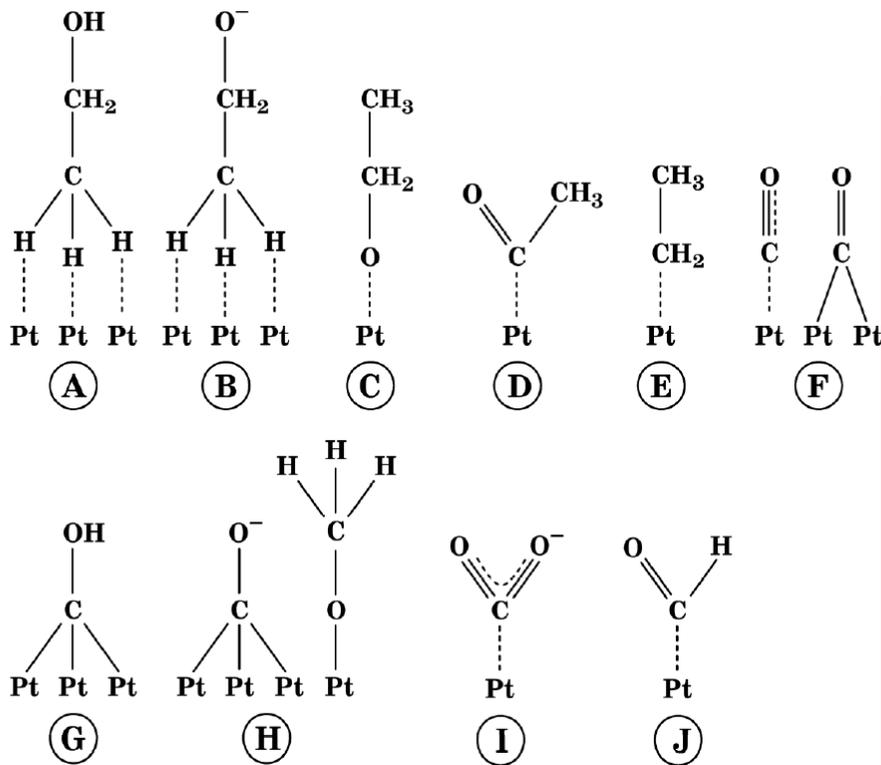
Медиаторный перенос
электрона

Диссоциативная
адсорбция

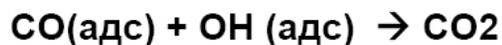
- Высокодисперсные металлы (черни, наночастицы на носителях, «скелетные» материалы)
- Модифицированные металлические электроды
 - *двумерные адсорбционные слои молекул-медиаторов*
 - *субмонослои инородных металлов*
 - *комбинации металл-оксид*
- Неметаллические катализаторы

Платина – диссоциативная адсорбция

Адсорбаты идентифицированные методом ИК-спектроскопии



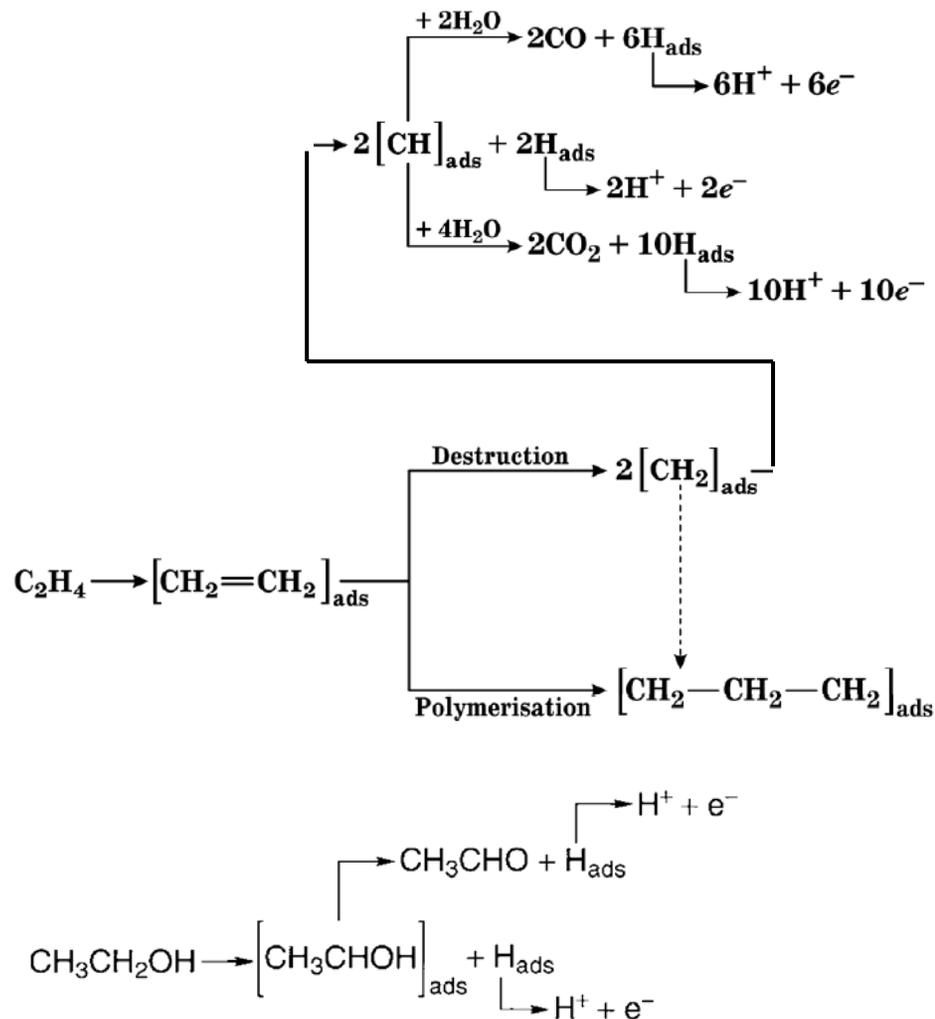
Бифункциональный катализ



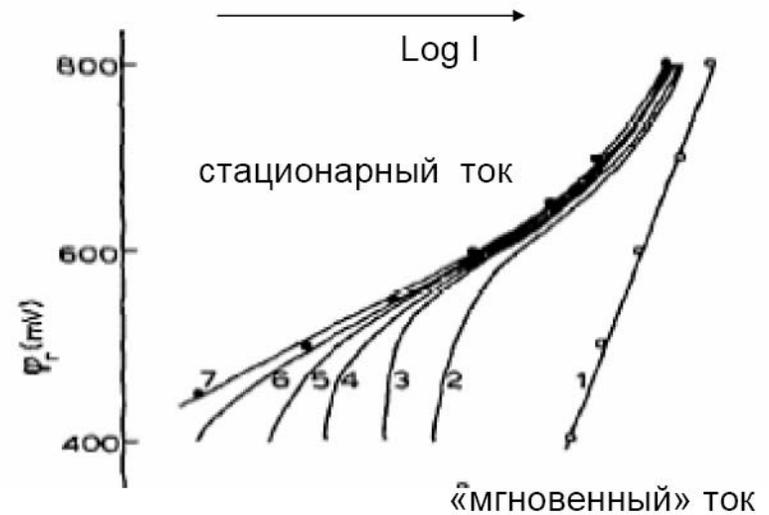
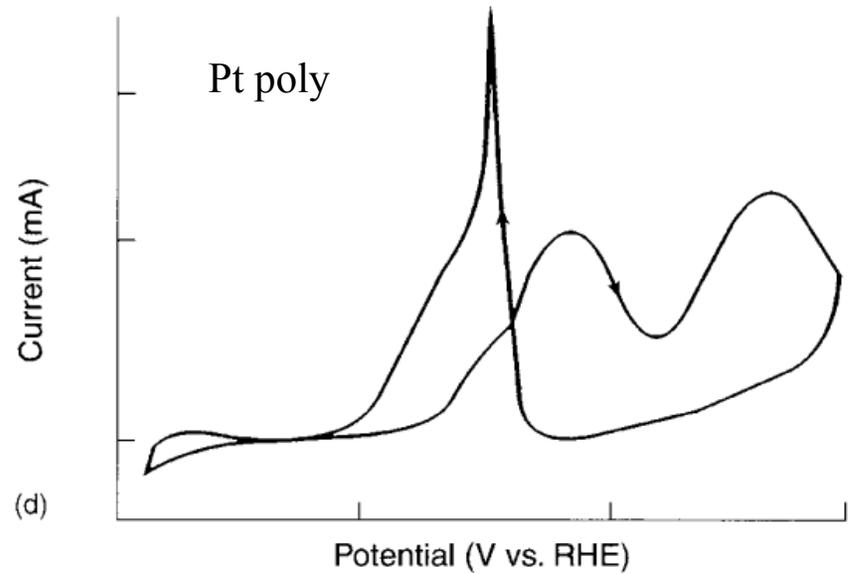
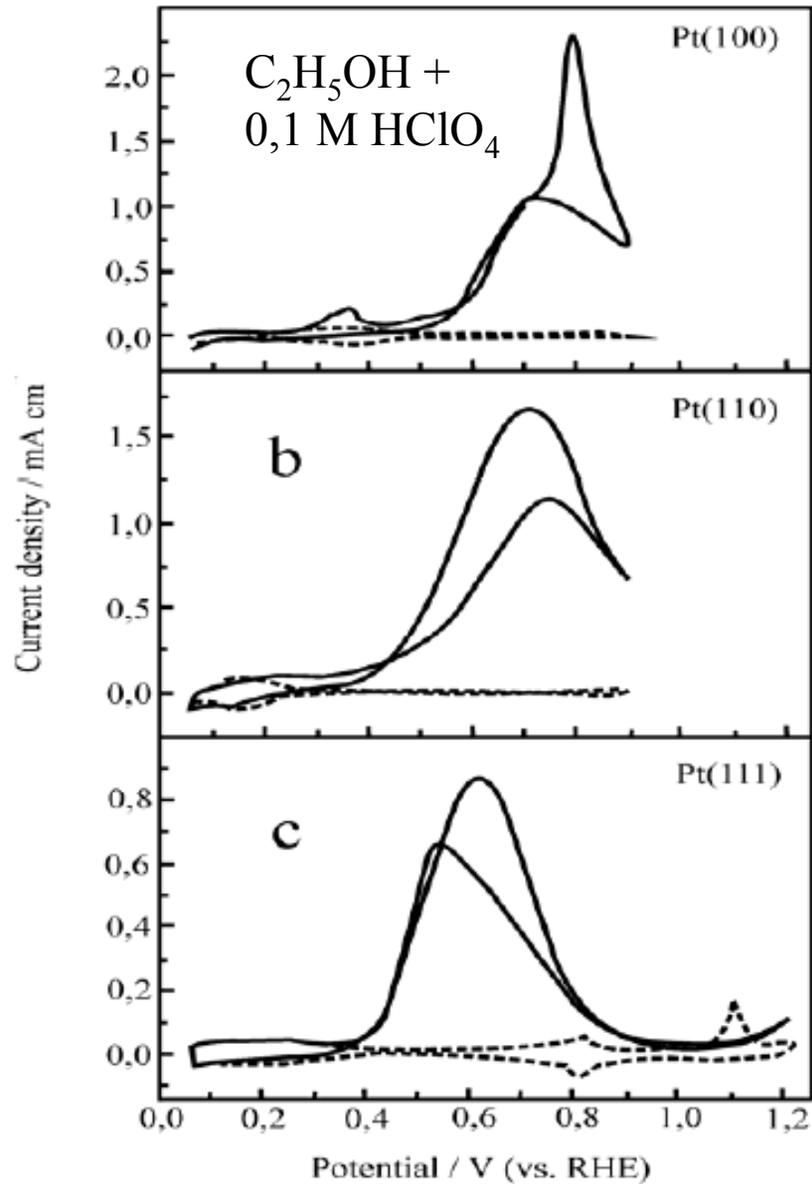
Pt

Ru

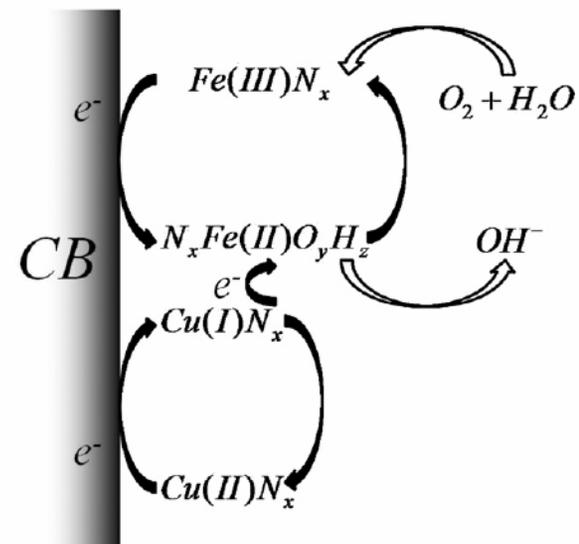
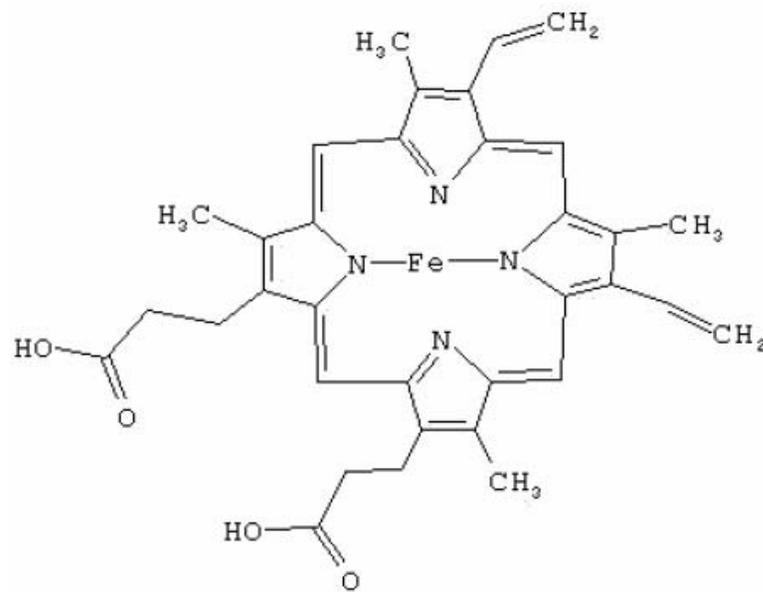
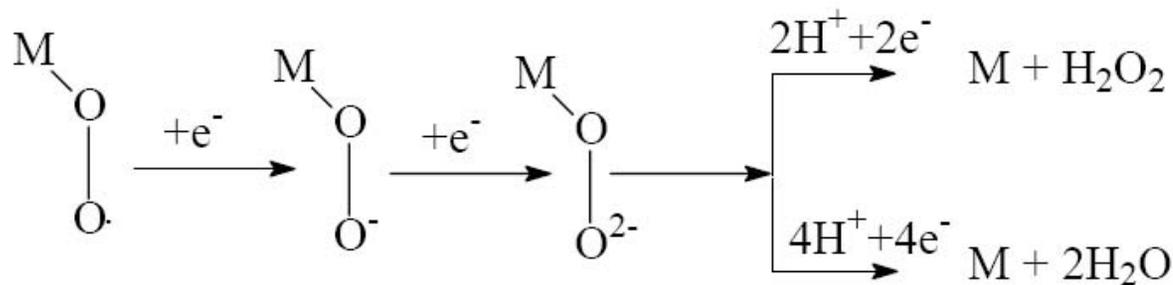
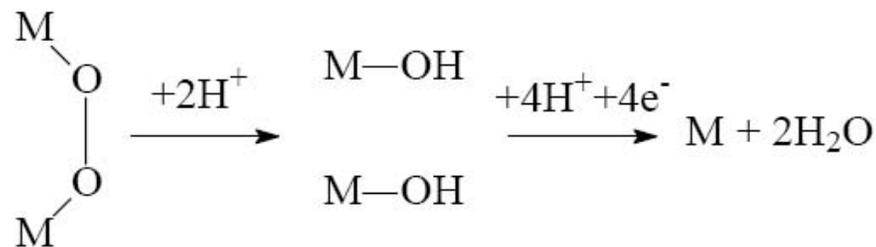
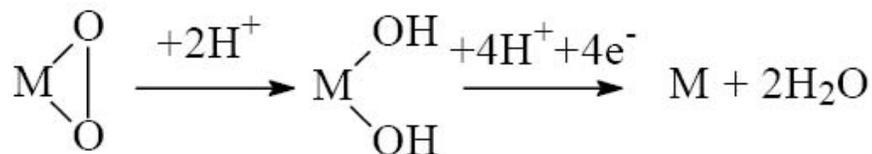
Превращения адсорбатов



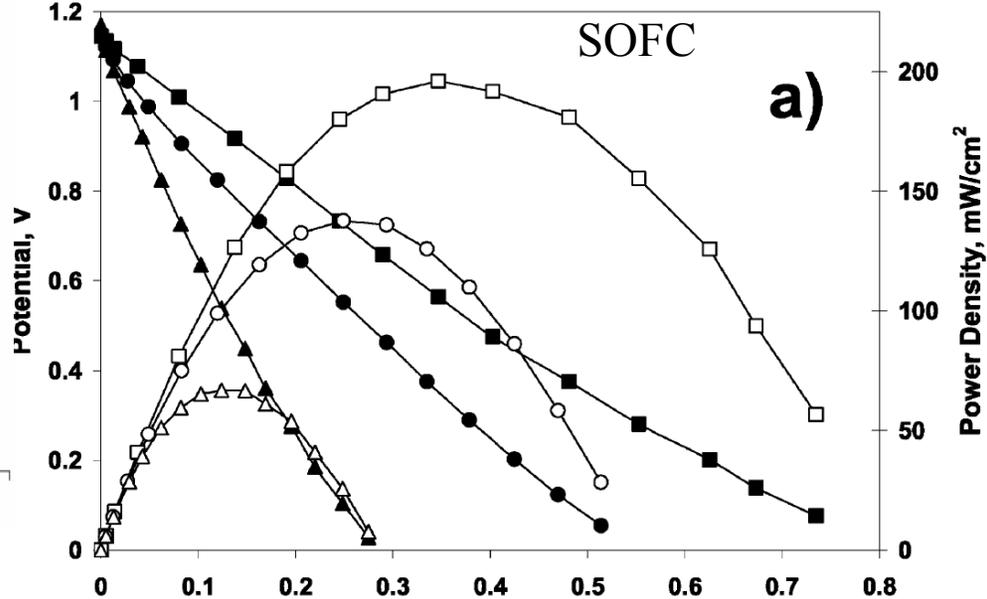
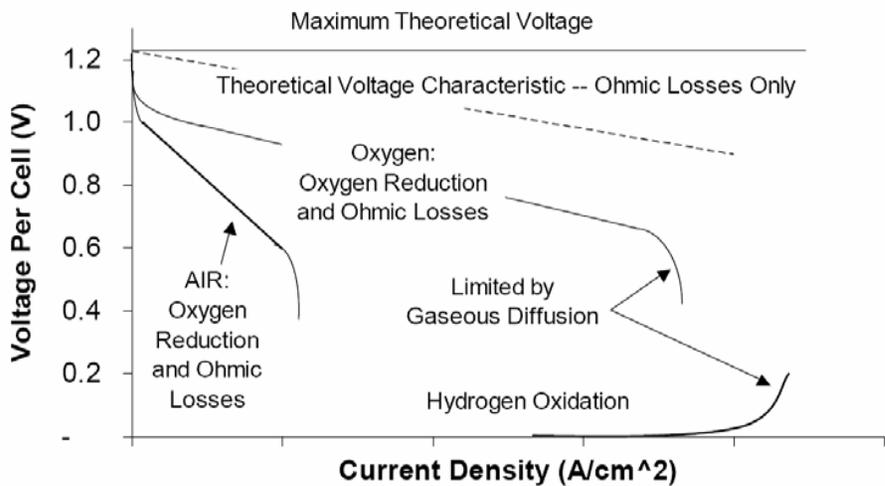
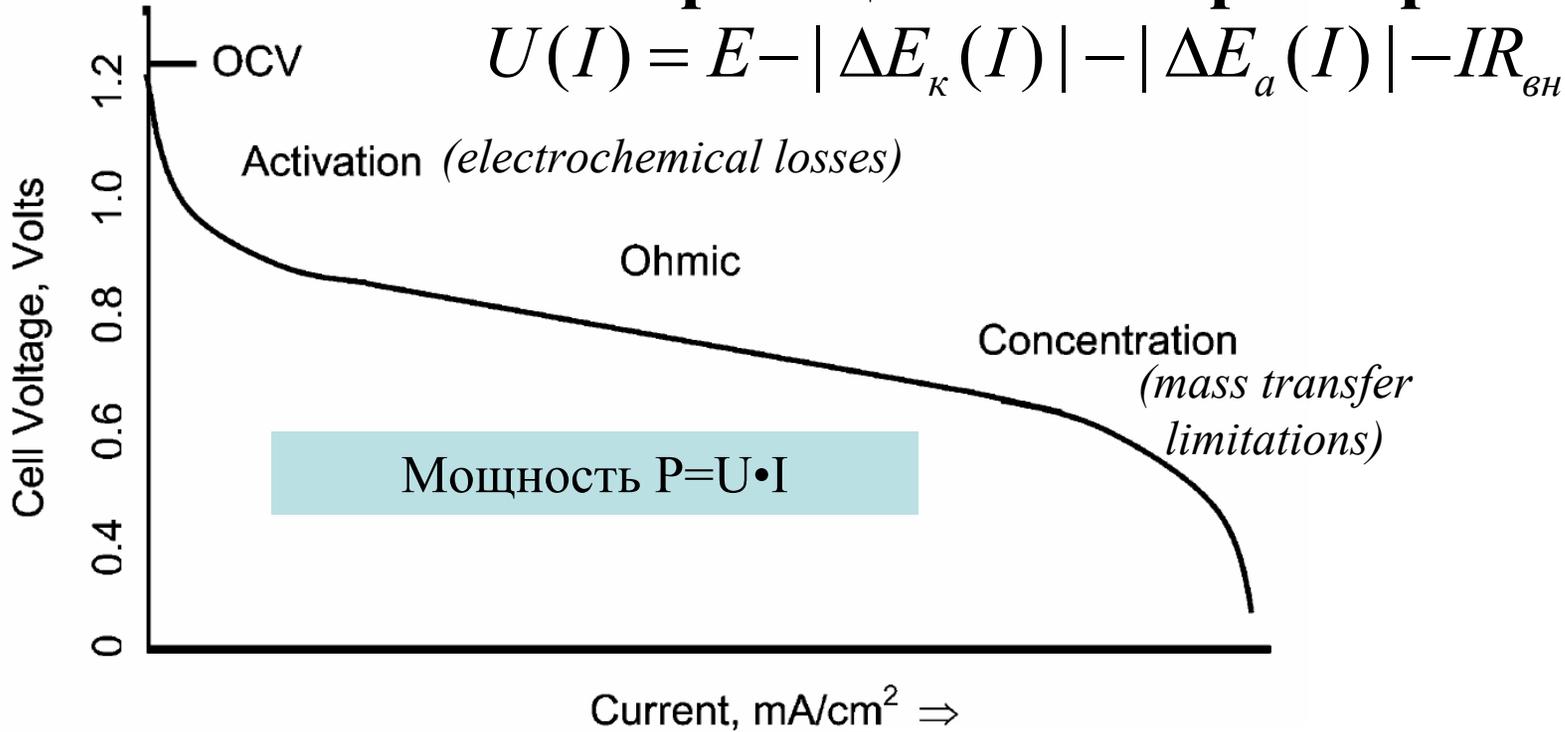
Самоингибирование



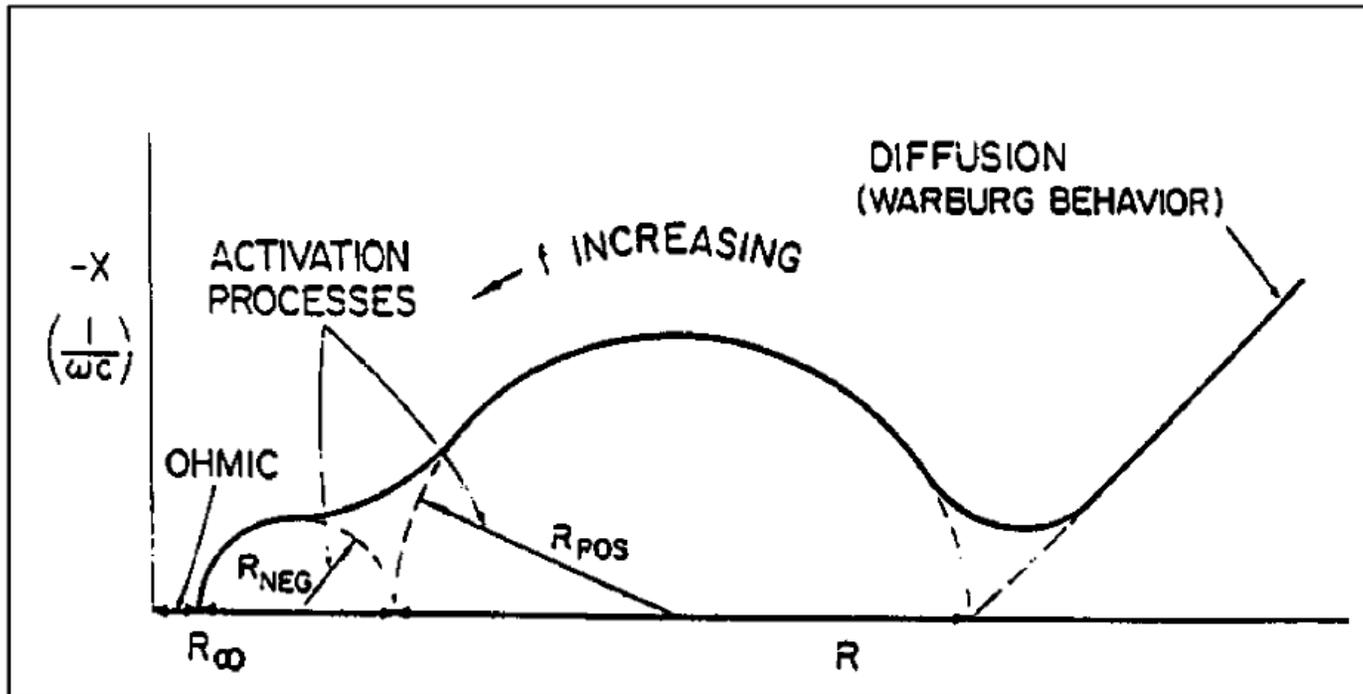
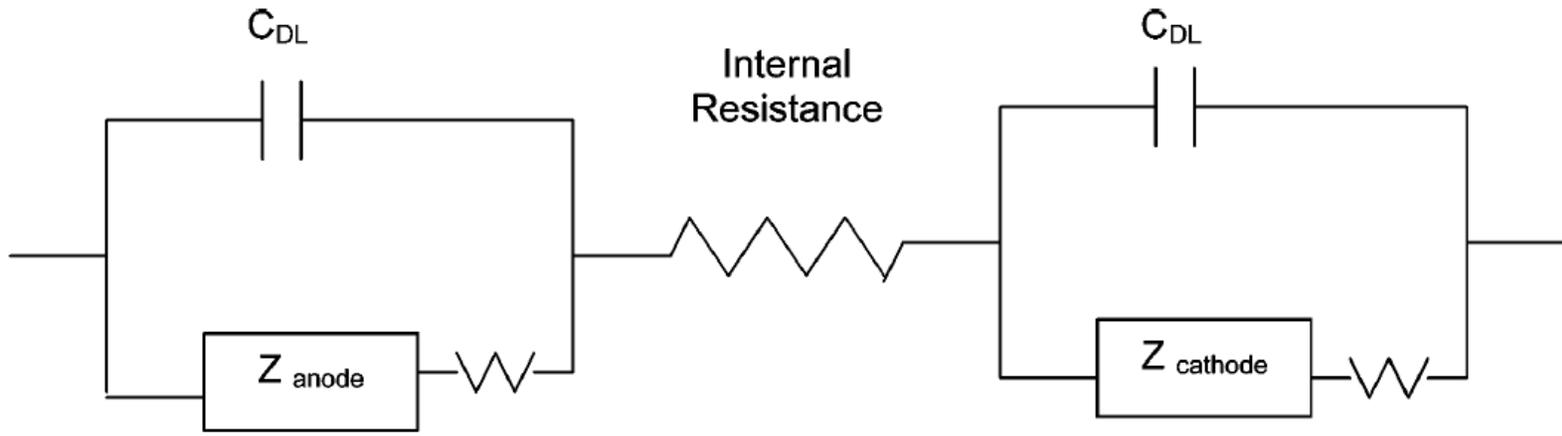
Медиаторный катализ восстановления кислорода



Типичная поляризационная характеристика

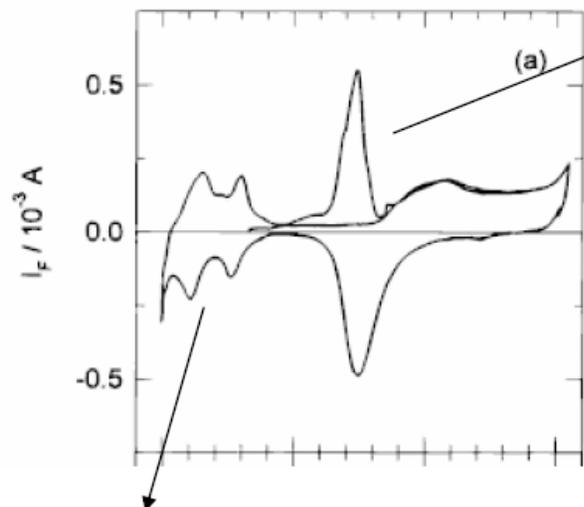


Импеданс



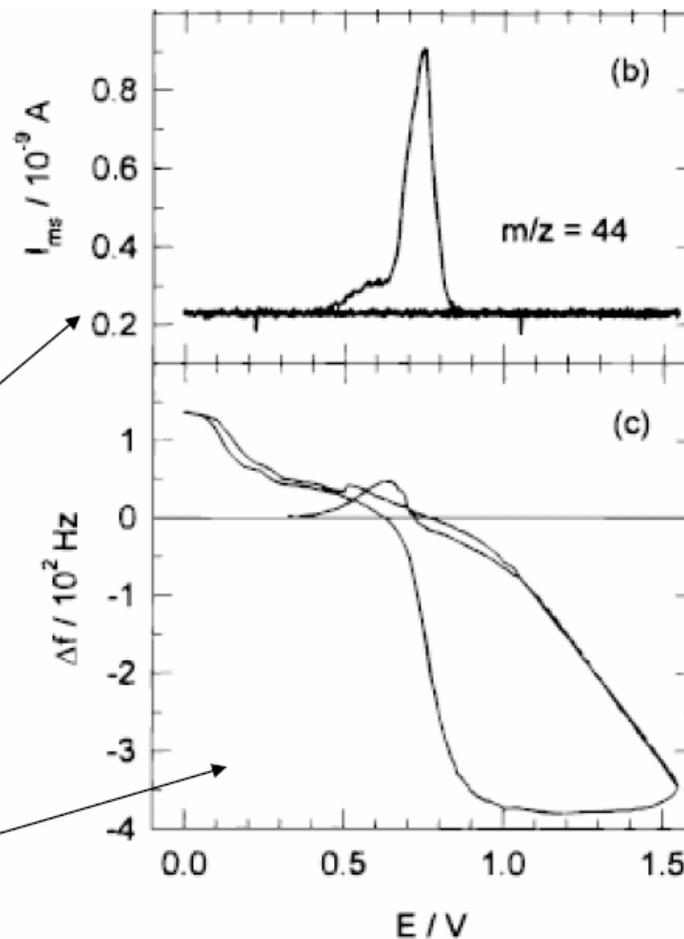
Тестирование: вольтамперометрия

активность в окислении
органического топлива



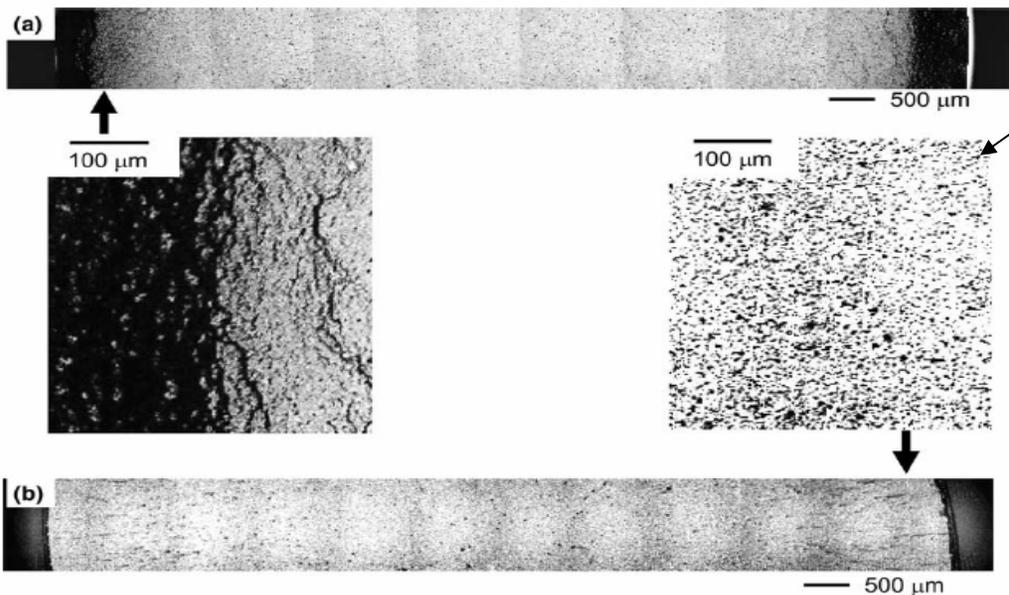
истинная поверхность

**Дифференциальная
электрохимическая
масс-спектрометрия
(DEMS)**

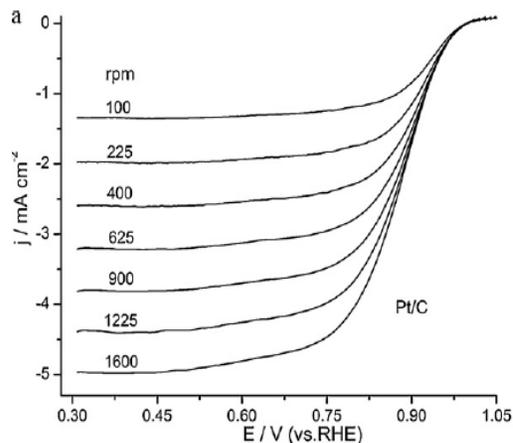
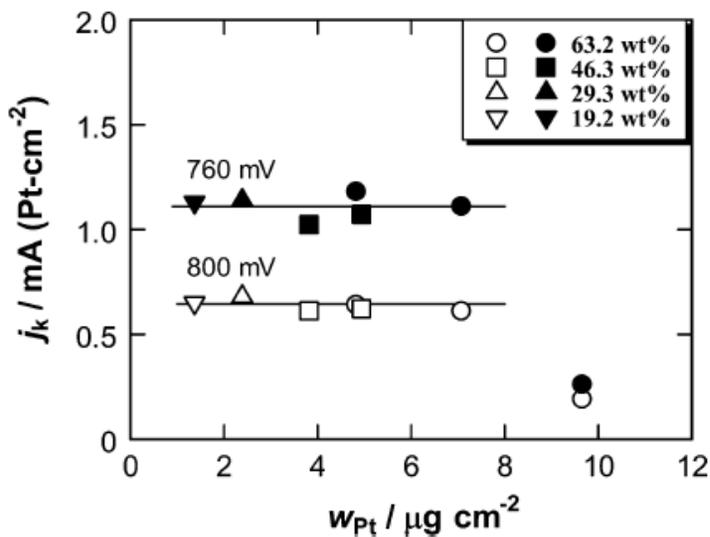
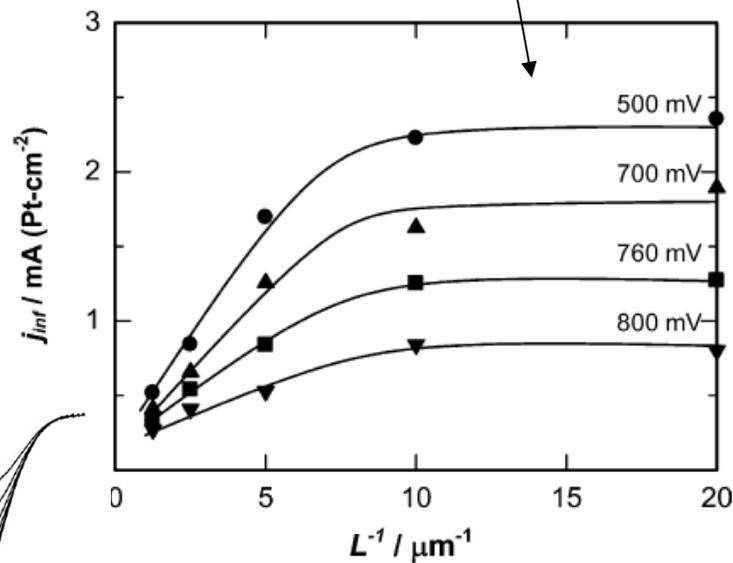


EQCM

Вращающийся дисковый электрод: определение активности в условиях смешанной кинетики



- Равномерность нанесения катализатора
- Толщина слоя катализатора
- Затекание и пр.



Тестирование

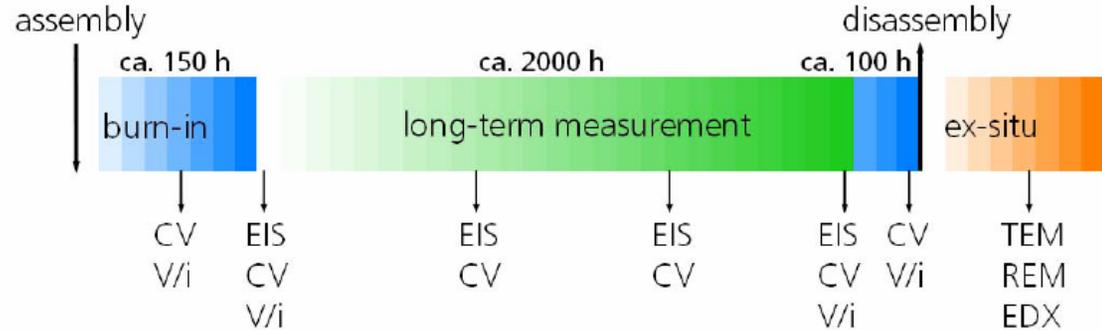
PowerBagXL

(48 cell stack, low pressure, low temperature, high efficiency, easy to handle)



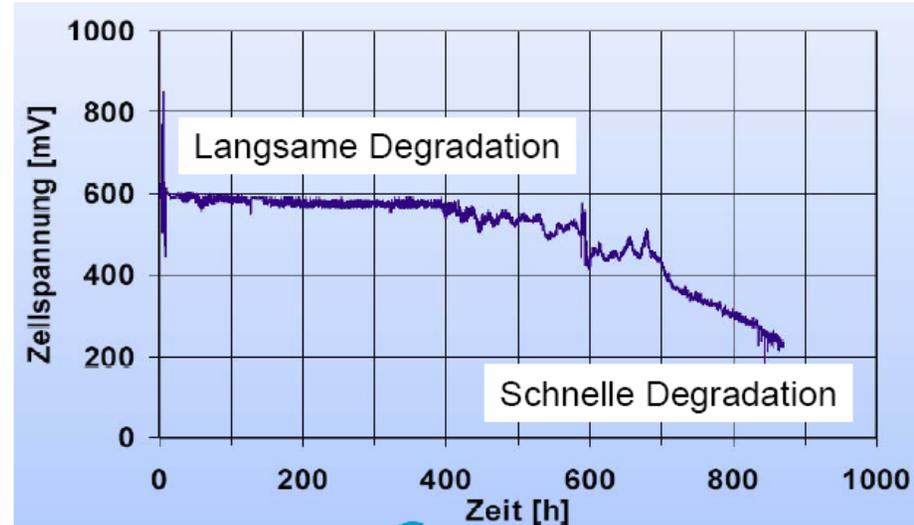
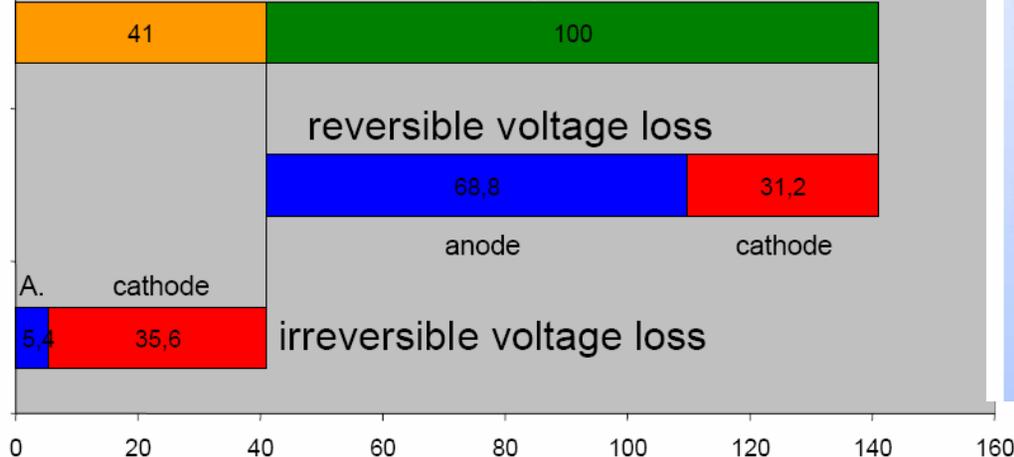
max. el. net power (DC):
1040W (26V @ 40A)

Electric loss for auxiliary
less than 50W_{el}!



- standard procedure to obtain comparable results
- burn-in period for reproducible performance at the beginning
- long-term measurement with specific operation parameter
- approx. every 500 h characterisation by CV and EIS

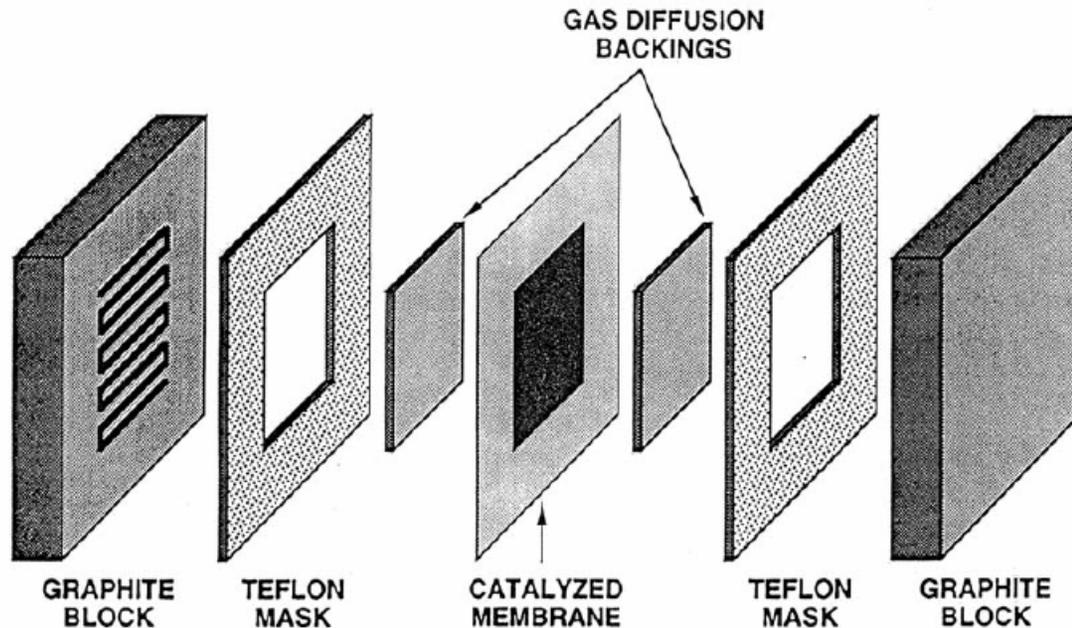
Total voltage loss



Катализатор + носитель = электрод

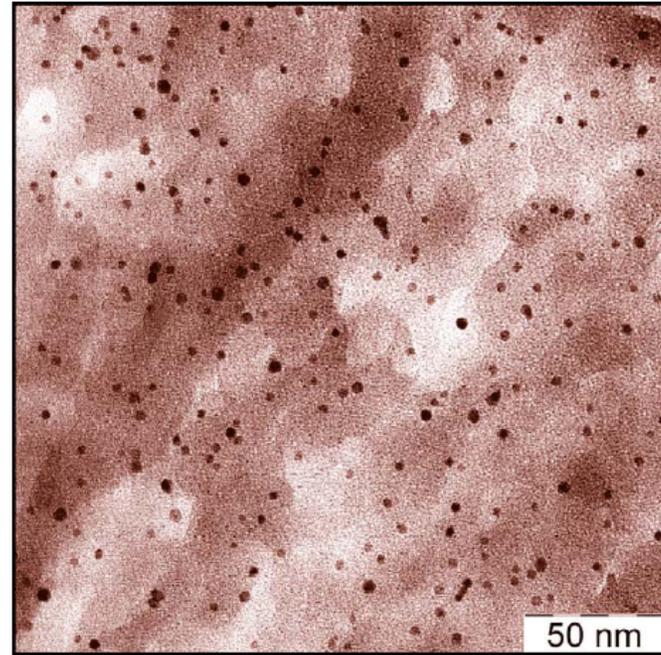
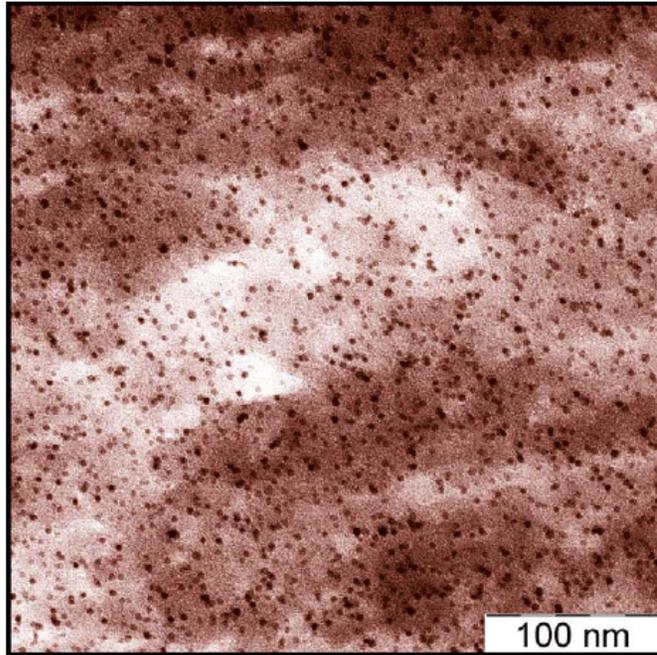
- (Микро)структура (XRD, SEM, TEM)
- Пористость (порометрия, БЭТ)
- Электрохимически активная поверхность («двойнослойная емкость», CO, H, UPD металлов)
- Трехфазная граница газ/электролит/электрод

SINGLE CELL HARDWARE



**Взаимовлияние
компонентов**

Пересаживание платины в мембрану



Пересаживание платины в мембрану

Интенсификация

увеличение температуры

- + 1.0-2.5 мВ/°С
- Увеличение скоростей процессов на электродах
- Ускорение массопереноса
- Снижение сопротивления мембраны (IR)
- **Снижение коррозионной устойчивости материалов**
- **Высыхание мембраны**

AFC

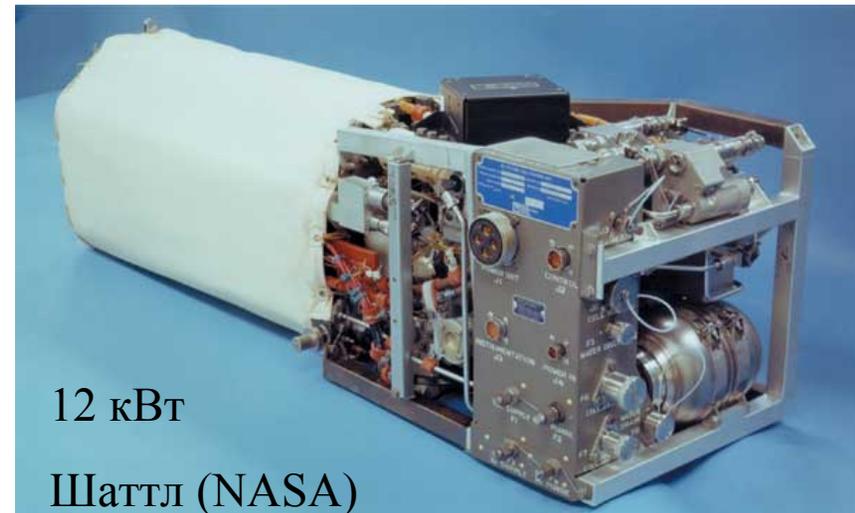
Электролит: 6-9М КОН, до 80 °С

Катализаторы восстановления O_2

- **Простые оксиды:** MnO_2 , UO_2 , NiO , RuO
- **Допированные оксиды:**
 $Na_{0,1}MnO_{1,96}$, MnO_x -Ca(Mg, Ni, Bi, Cr)
- **Сложные оксиды:**
 MMn_2O_5 (M=Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu),
шпинели $A_xB_{3-x}O_4$ (Co, Mn, Cr, Cu),
перовскиты ABO_3 (A=La,Ca,Sr,
B= Co,Mn,Fe,Ni)
- **А также:**
 $KMnO_4$
Многослойные углеродные нанотрубки
Графит + V_{12} (комплекс Co(III))
 Cu_5FeS_4 (минерал)
 $Co_{94,6}P_{5,4}$ (сплав)
Пассивированное железо
Антрахинон на стеклоуглероде
Пиролизированные макроциклические соединения (Co, Fe)

Катализаторы восстановления H_2

- **Интерметаллиды AB_2 :**
 $(Ti_{0.8}Zr_{0.2})(V_{0.53}Mn_{0.107}Cr_{0.16}Ni_{0.2})_2$
 $ZrNi_{1.2}Mn_{0.48}Cr_{0.28}V_{0.13}$
- **Интерметаллиды AB_5 :**
 $MmNi_{3.88}Co_{0.85}Mn_{0.39}Al_{0.4}$
- **Прочее**
Ni Ренея (примеси Cr, Fe)
сплавы (Co-Mo, Ni-Co)
Au, Ag

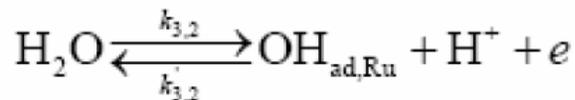
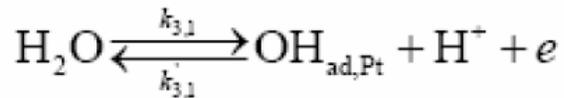
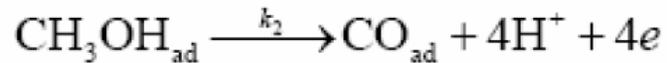
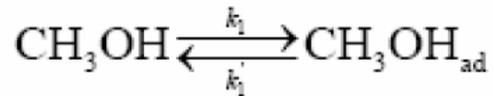


DMFC, PAFC

аноды = Ru, Mo, W, Sn ... + **Pt** + Co, Ni, Fe = катоды

+ Углеродный носитель

Коммерческие: E-TEK, HiSpec, JM



Основные характеристики:

- удельная поверхность (specific surface area)
- содержание катализатора (loading)

Проблемы:

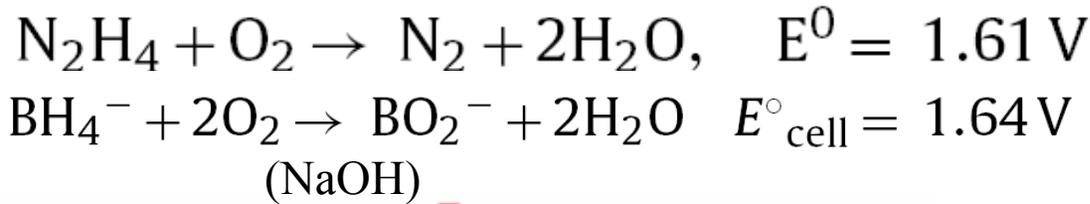
- Срастание частиц
- Старение катализатора
- Растворение катализатора
- Коррозия сажи
- Взаимодействие с мембраной



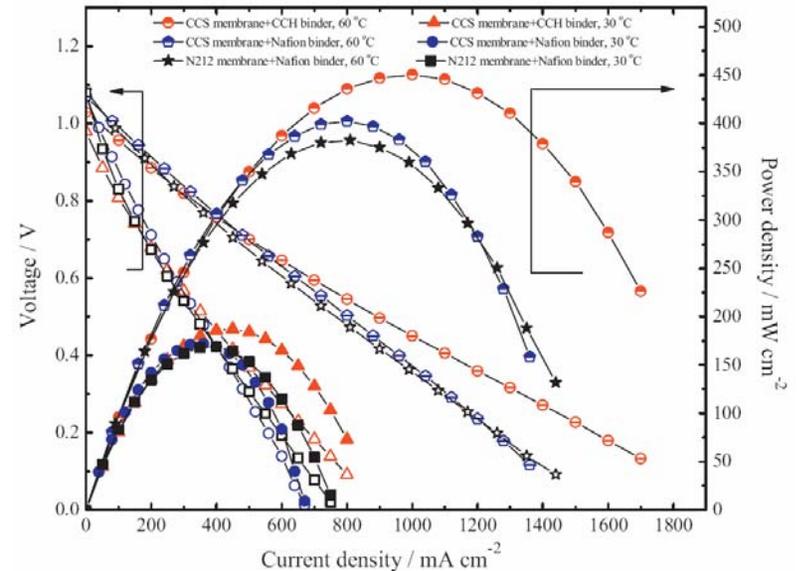
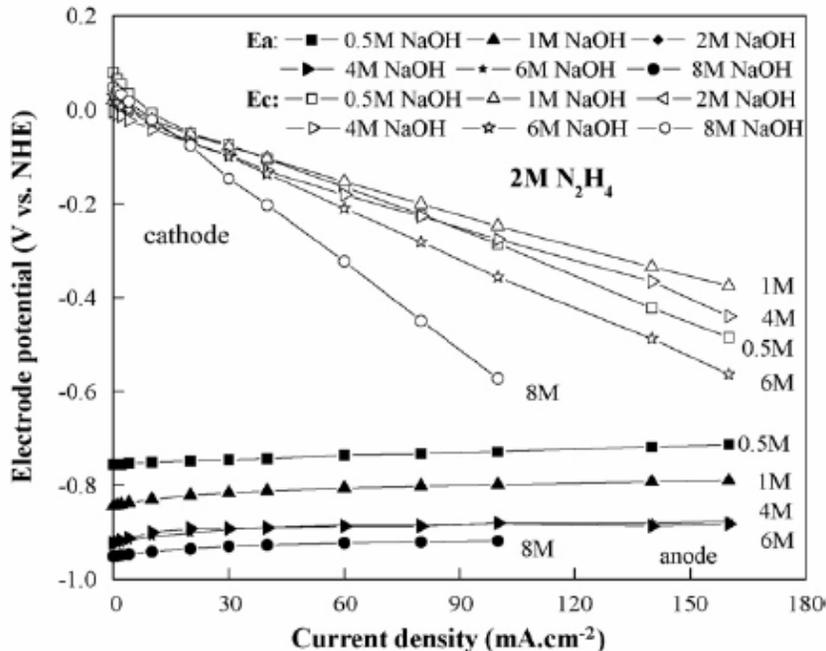
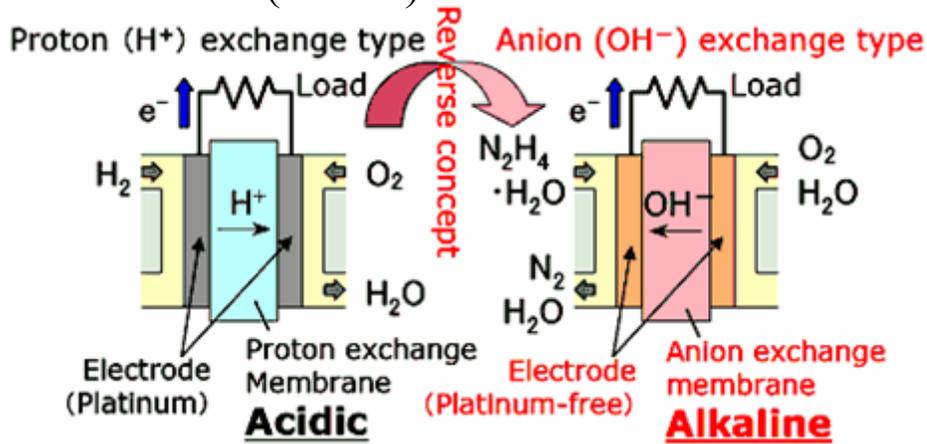
Ноутбук с питанием от DMFC (Toshiba)

10 nm

DHFC, DBFC



катод: Pt + углеродный носитель
 оксидные материалы (AFC)
анод: Pt-Au-Pd-Ag-Ru-Ni
 Ni-Zr и др.
мембрана: Nafion, анионные

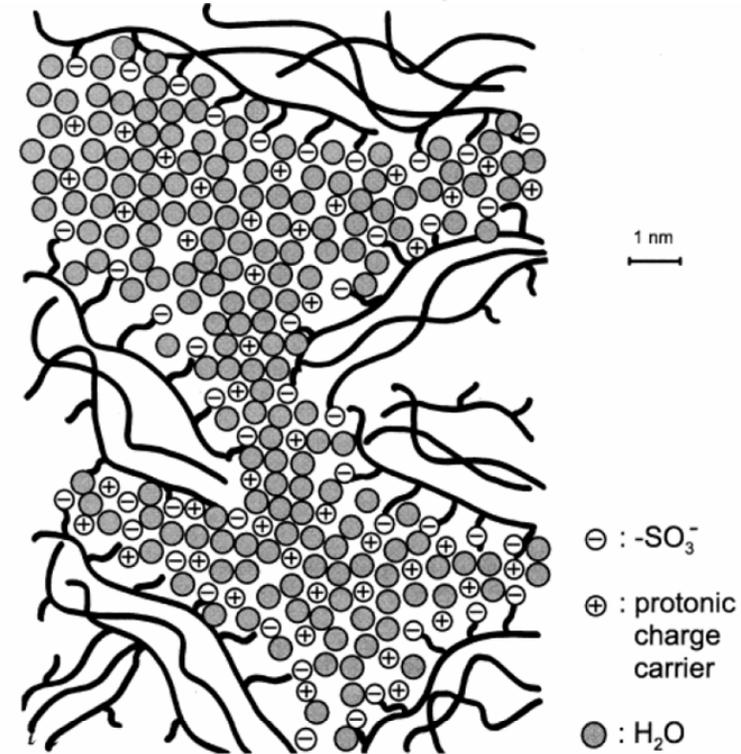
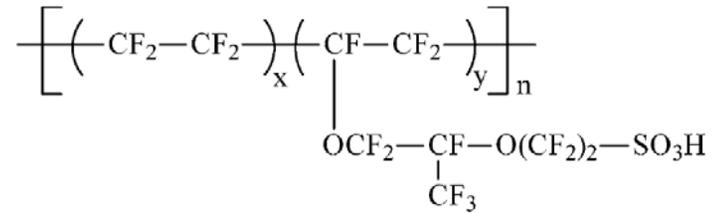
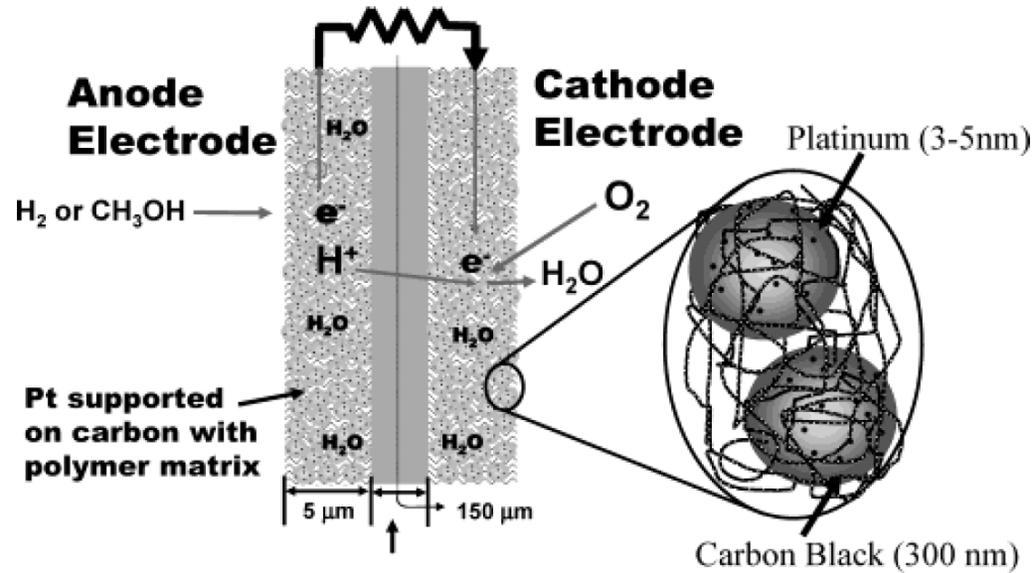


MEDIS Extreme Fuel Cell
 Charger (20 Wh, 25\$)



PEMFC

Мембрана: Nafion и др.



2 кВт

SOFC

- КЛТР
- Химические взаимодействия

Основные требования и ограничения, подходы к исследованию сохраняются.



5 кВт

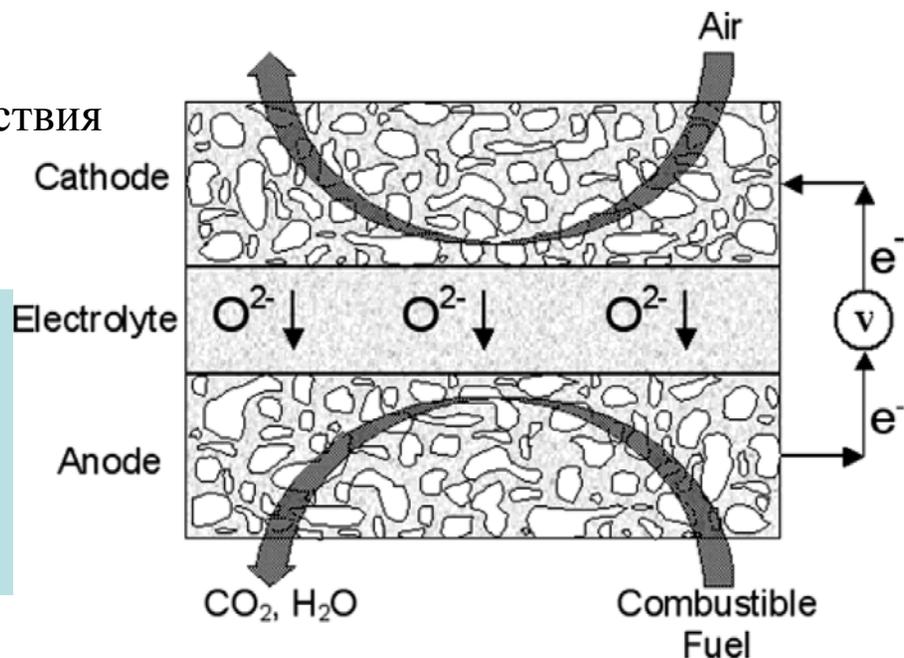
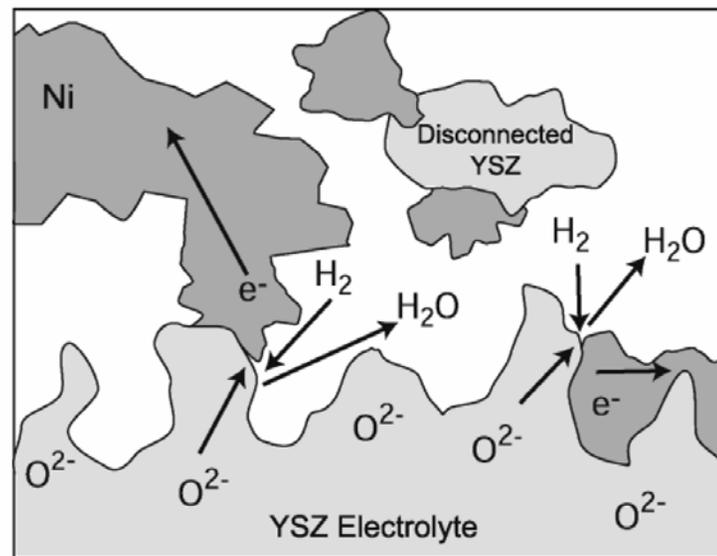
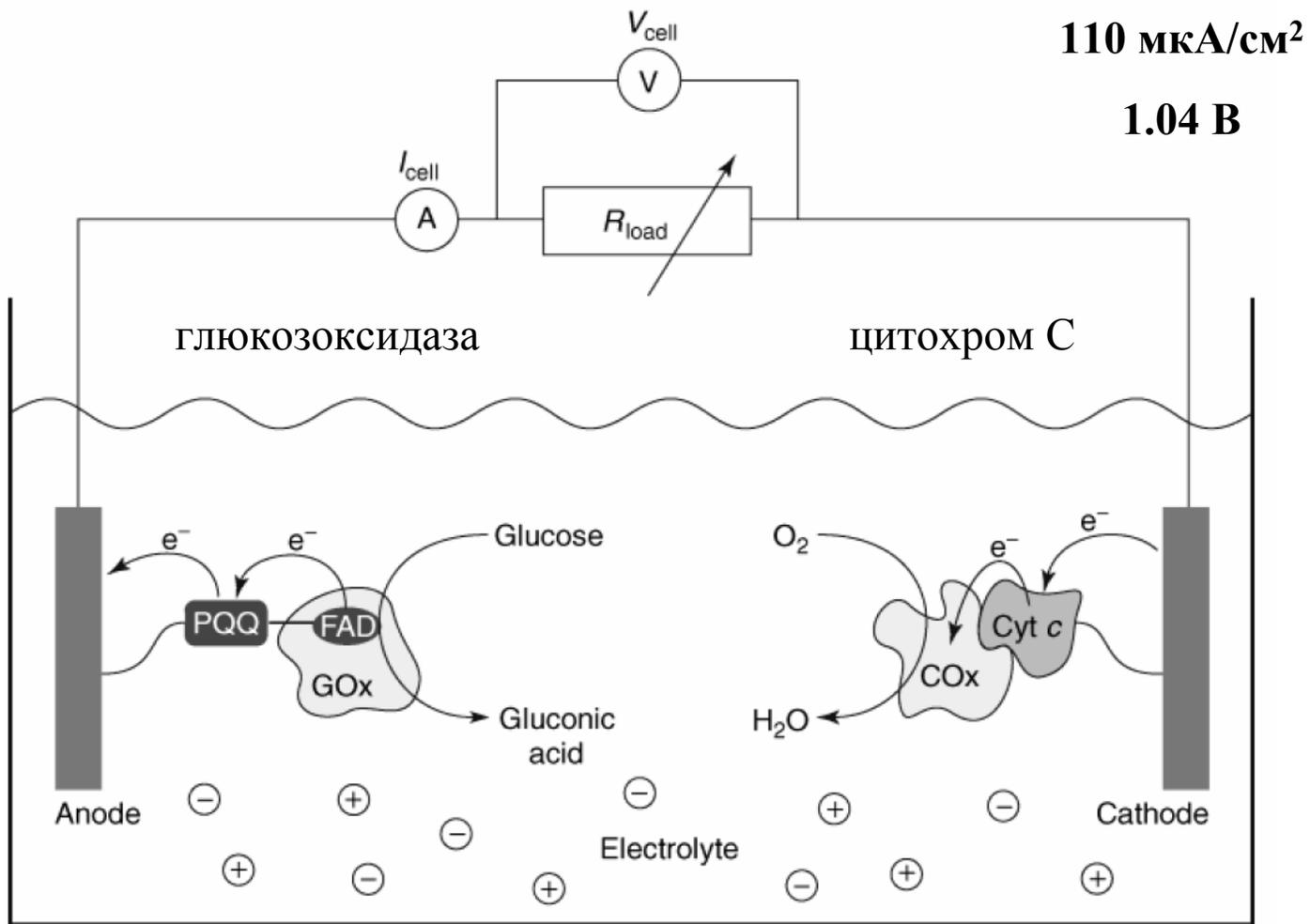


Table 1. Standard Cell Potential, E° , for Various Fuels at 973 and 1073 K (Reprinted with permission from ref 164. Copyright 2004 The Electrochemical Society, Inc.)

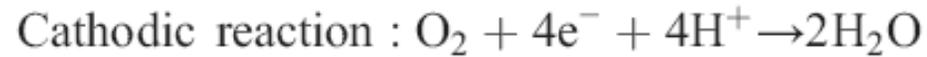
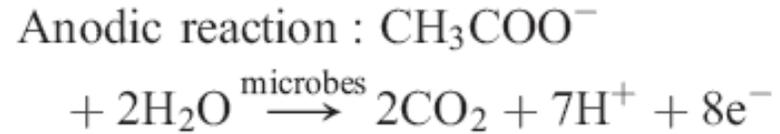
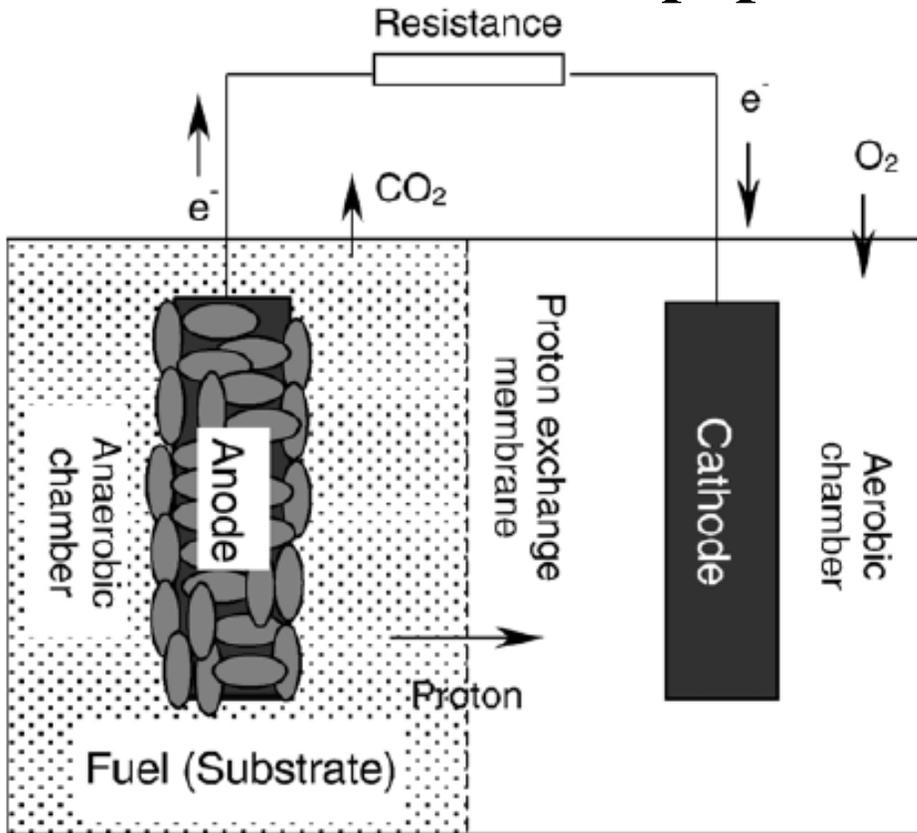
fuel	E° , 973 K (V)	E° , 1073 K (V)
hydrogen	1.01	0.98
carbon monoxide	0.99	0.98
methane	1.05	1.04
<i>n</i> -butane	1.13	1.12
toluene	1.13	1.12
<i>n</i> -decane	1.14	1.13



Биотопливные элементы



Микробиологические топливные элементы – переработка отходов



Basic components of microbial fuel cells

Items	Materials	Remarks
Anode	Graphite, graphite felt, carbon paper, carbon-cloth, Pt, Pt black, reticulated vitreous carbon (RVC)	Necessary
Cathode	Graphite, graphite felt, carbon paper, carbon-cloth, Pt, Pt black, RVC	Necessary
Anodic chamber	Glass, polycarbonate, Plexiglas	Necessary
Cathodic chamber	Glass, polycarbonate, Plexiglas	Optional
Proton exchange system	Proton exchange membrane: Nafion, Ultrex, polyethylene.poly (styrene-co-divinylbenzene); salt bridge, porcelain septum, or solely electrolyte	Necessary
Electrode catalyst	Pt, Pt black, MnO_2 , Fe^{3+} , polyaniline, electron mediator immobilized on anode	Optional

