

Третья часть марлезонского балета

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

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

Электрохимическая кинетика

диффузионная

$$i = \pm 0.62 n F D_k^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/6} (c_k^0 - c_k^s) \text{ Левич}$$

$$I = \pm 7.34 \cdot 10^{-3} n F D_k^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} (c_k^0 - c_k^s) \text{ Илькович}$$

$$\bar{I} = \pm 6.29 \cdot 10^{-3} n F D_k^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6} (c_k^0 - c_k^s)$$

Коттрелл, Шевчик и т.д.

Активности
Дебай-Хюккель

Нернст

$\eta = E_p - E$
(катодный процесс)

стадии разряда

$$i = i_0 \left\{ \exp \left[\frac{\alpha n F \eta}{RT} \right] - \exp \left[- \frac{(1 - \alpha) n F \eta}{RT} \right] \right\} \quad i_0 = n F k_s^{(uzm)} c_O^{1-\alpha} c_R^\alpha \quad \text{Батлер-Фольмер}$$

$$\eta = a + b \lg i \quad a = - \frac{RT}{\alpha n F} \ln i_0 \quad b = \frac{2.3 RT}{\alpha n F} \quad \text{Тафель} \quad \eta > \frac{RT}{nF}$$

$$\vec{i} = n F k_s^{(uzm)} c_O \exp \left(- \frac{\alpha n F (E - E^0)}{RT} \right)$$

$$\vec{i} = n F k_s^{(uzm)} c_O^{1-\alpha} c_R^\alpha \exp \left(\frac{\alpha n F \eta}{RT} \right) \quad \text{Фрумкин}$$

$$i_0 = n F k_s^0 \exp \left(\frac{(1 - \alpha) g_O + \alpha g_R}{RT} \right) \exp \left(\frac{(\alpha n - z_O) F \psi_1}{RT} \right) c_O^{1-\alpha} c_R^\alpha$$

Батлер-Фольмер

Фрумкин

Гуи-Чапмен

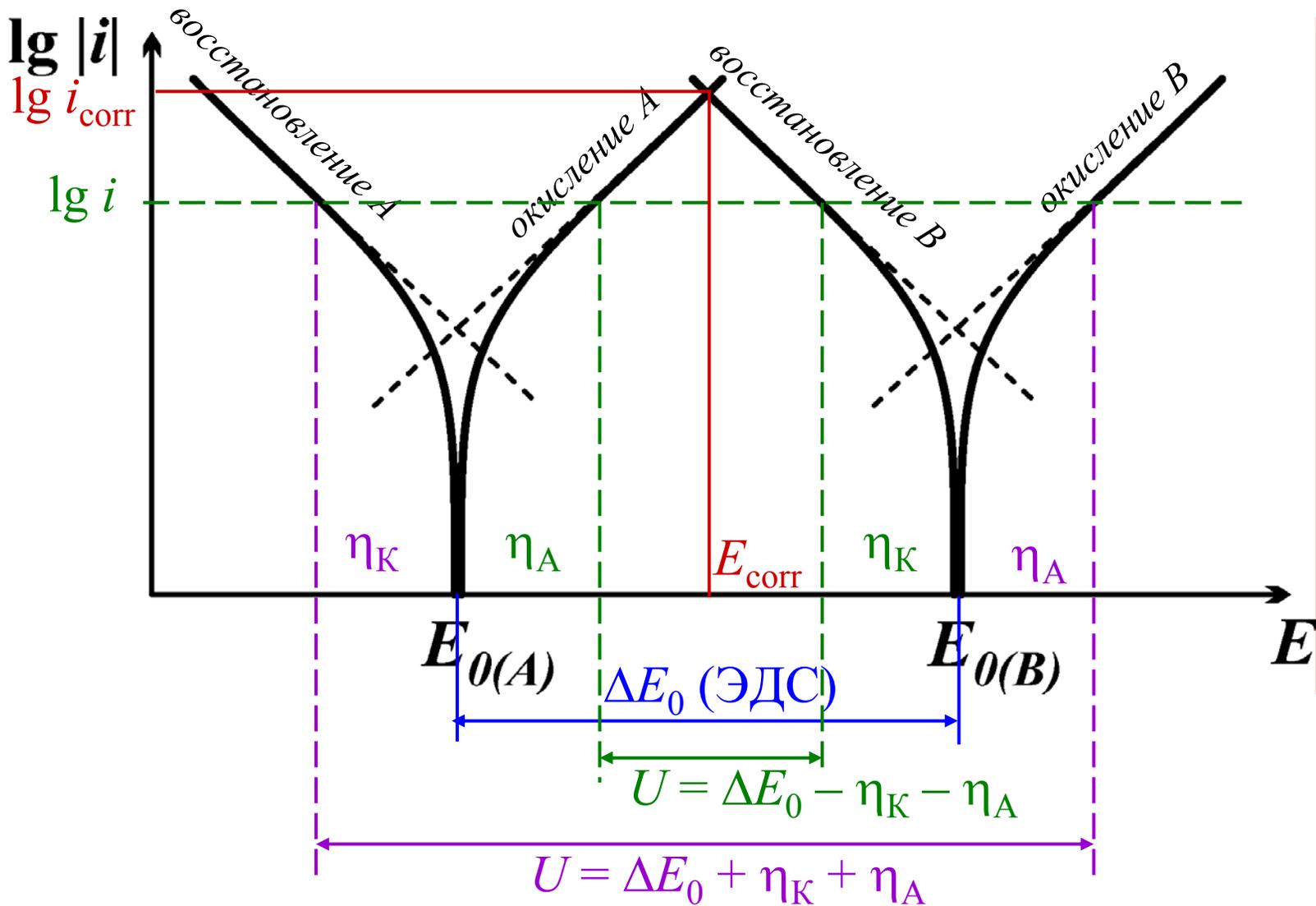
$\text{arcsch } z \equiv \ln(z + \sqrt{1 + z^2})$

смешанная

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_d} + \frac{1}{i_k}$$

ДЭС

$$\varphi_2 = \frac{2RT}{F} \text{arcsch} \frac{q}{2\sqrt{2RT\epsilon\epsilon_0}\sqrt{c}} \quad C_2 = - \left(\frac{\partial q_2}{\partial \varphi_2} \right)_c = \frac{F}{2RT} \sqrt{8RT\epsilon\epsilon_0 c + q^2}$$



В раствор 2М NaOH при температуре 368 К помещены два электрода: анод с геометрической площадью поверхности 10 см^2 , загрузка платины 100 мкг/см^2 , диаметр сферических частиц 9 нм , и катод с геометрической площадью поверхности 15 см^2 , загрузка никеля 80 мкг/см^2 , диаметр сферических частиц 10 нм . При каком напряжении функционирование системы в режиме электролизера (при отсутствии диффузионных ограничений) обеспечит выделение водорода со скоростью 2.5 л/час (при н.у.)? Омическими потерями пренебречь. Коэффициенты переноса для замедленных одноэлектронных стадий обеих реакций принять равными 0.5 . Стандартные потенциалы систем $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ и H^+/H_2 при температуре 368 К принять равными 1.23 и 0 В соответственно.

Токи обмена для водородной и кислородной реакций (при 298-370 К)

электрод	электролит	водородная реакция, А/см^2	кислородная реакция, А/см^2
платина	1-3 М NaOH		$4 \cdot 10^{-8}$
никель	0.007-0.08 М NaOH	$7.7 \cdot 10^{-5}$	
никель	1-3 М NaOH	$3,5 \cdot 10^{-3}$	

Нанесение покрытия NiFe_2O_4 осуществляли в две стадии. На первой стадии в течение 5 часов на поверхность электрода при оптимальном потенциале в отсутствие диффузионных ограничений осаждали металлические никель и железо, которые затем химически реагировали с образованием интерметаллида Fe_2Ni . На второй стадии проводили электрохимическое окисление полученного осадка. Предложить оптимальный потенциал осаждения интерметаллида и рассчитать заряд, необходимый для окисления покрытия до феррита. Раствор осаждения содержит 6.34 г/л FeCl_2 , 12.97 г/л NiCl_2 . Коэффициенты уравнения Тафеля (плотность тока в A/cm^2) для процесса восстановления ионов никеля $a = 0.87$, $b=0.091$, для процесса восстановления ионов железа $a = 0.72$, $b = 0.121$. Ион-ионными взаимодействиями и энергией сплавообразования пренебречь.

Две одинаковых железных пластины площадью 5 cm^2 подвергаются коррозии в 0.005 M водных растворах FeSO_4 при pH 5 и 6.66 и температуре 298 K в условиях водородной деполяризации. Объем растворов позволяет пренебречь изменением концентрации ионов железа в ходе коррозии. Диффузионные ограничения отсутствуют. Найти, насколько изменятся массы пластин после 13 суток коррозии и скорость коррозии образцов в мм/год. Токи обмена для систем Fe^{2+}/Fe и $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$ равны 0.005 и $0.2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ соответственно. Коэффициенты переноса для замедленных первых одноэлектронных стадий обеих реакций принять равными 0.5. Ион-ионными взаимодействиями пренебречь.

Конденсаторы. Электрохромные устройства. Электрохимические сенсоры

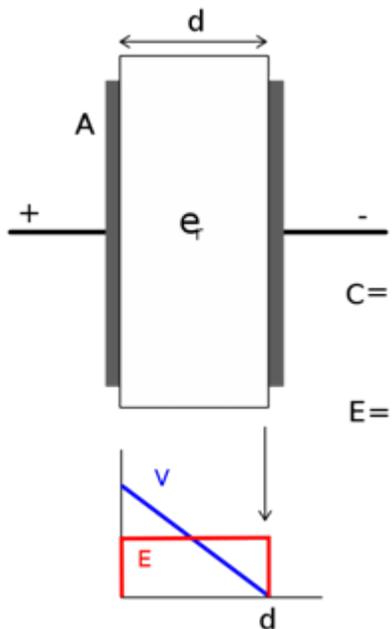
Васильев Сергей Юрьевич
(wasq@elch.chem.msu.ru)

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

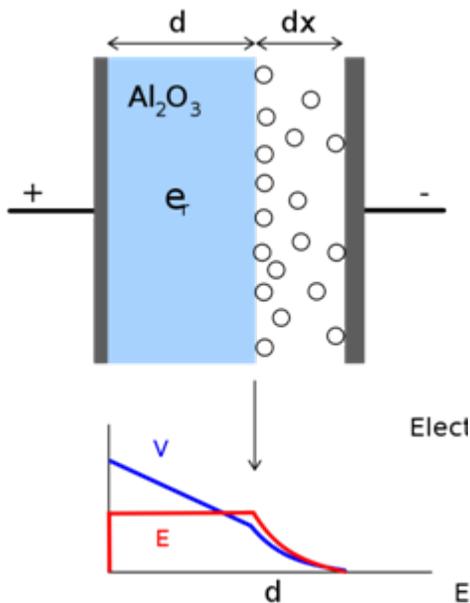
Конденсаторы

$$C = \frac{\epsilon \epsilon_0 S}{d}$$

Диэлектрические
(пФ-нФ)



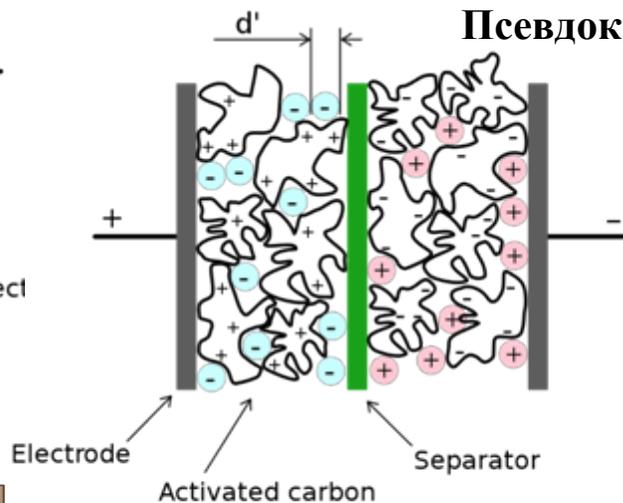
Электролитические
(Al, Nb, Ta, Ti)
(мкФ-мФ)



Суперконденсаторы
(ионисторы) (до 3000 Ф)

Двойнослойные
(углеродные материалы)

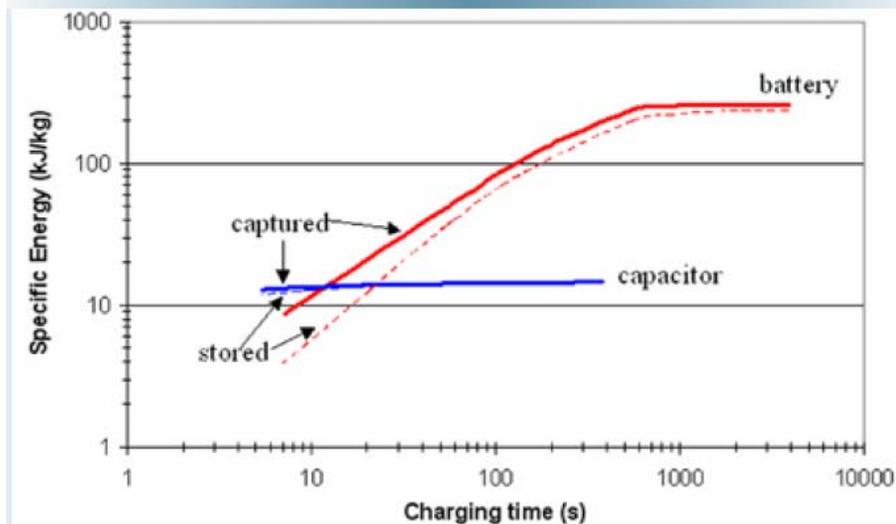
Псевдоконденсаторы



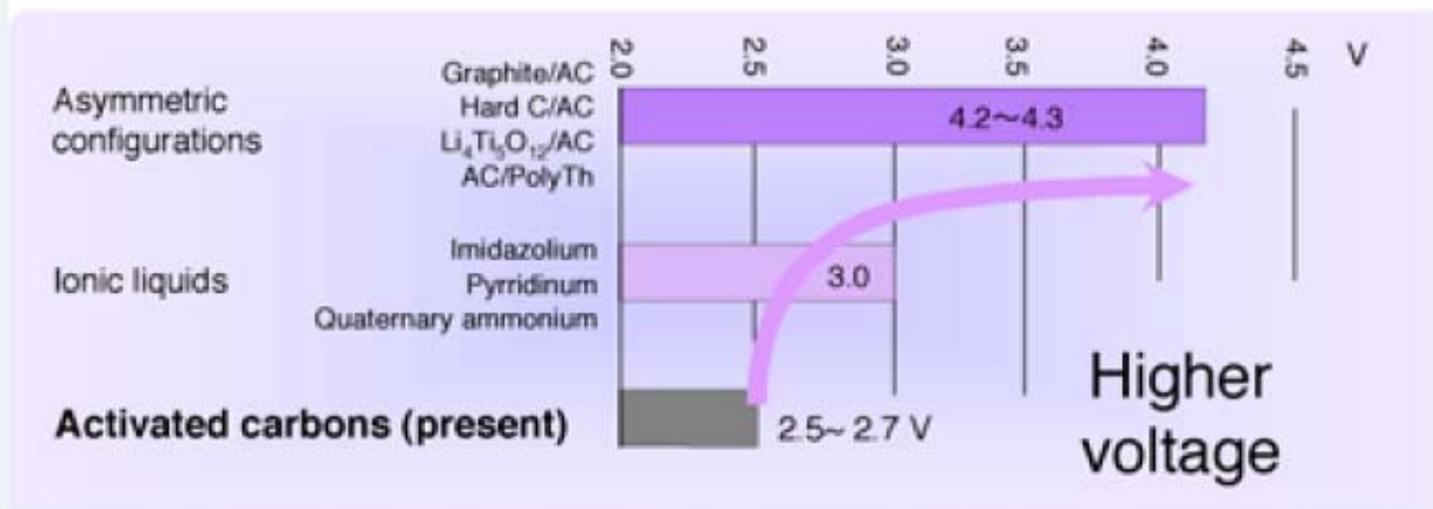
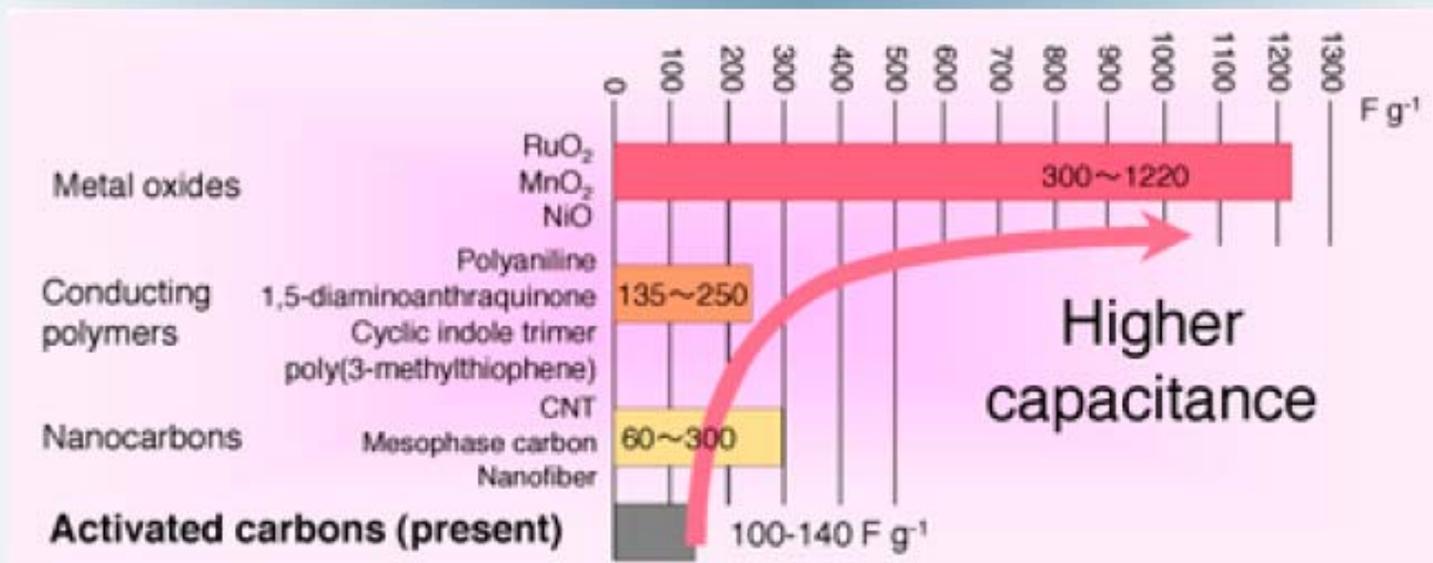
Аккумулятор или конденсатор...

Table I. Comparison of some important characteristics of state of the art electrochemical capacitors and lithium-ion batteries.

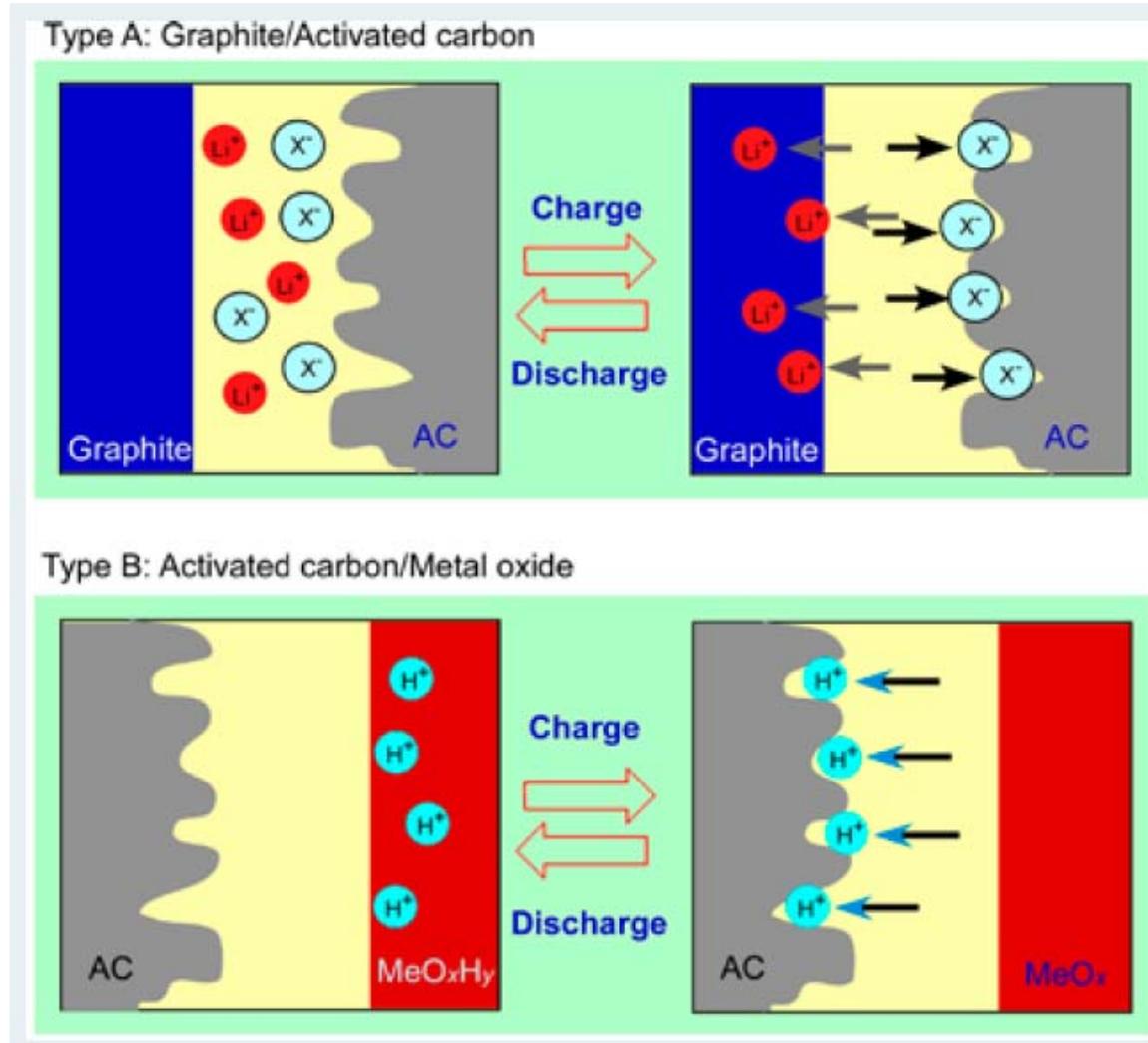
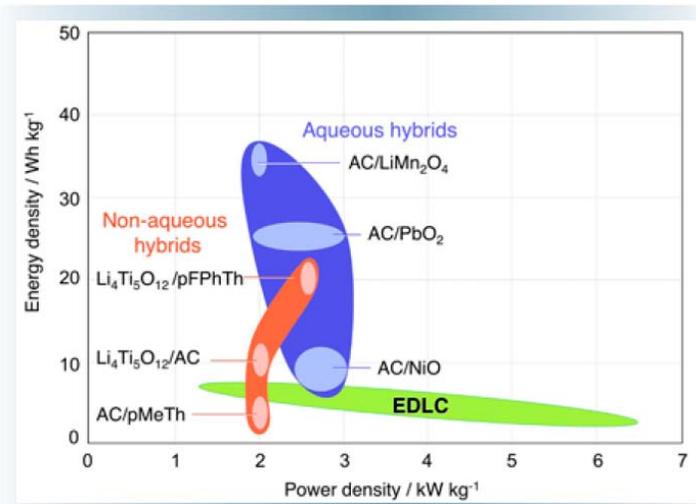
Characteristic	State of the Art Lithium Ion Battery	Electrochemical Capacitor
*Charge time	~3-5 minutes	~1 second
*Discharge Time	~3-5 minutes	~1 second
Cycle life	<5,000 @ 1C rate	>500,000
Specific Energy (Wh/kg)	70-100	5
Specific power (kW/kg)	**0.5 -1	5-10
Cycle efficiency (%)	<50% to >90%	<75 to >95%
Cost/Wh	\$1-2/Wh	\$10-20/Wh
Cost/kW	\$75-150/kW	\$25-50/kW



Материалы



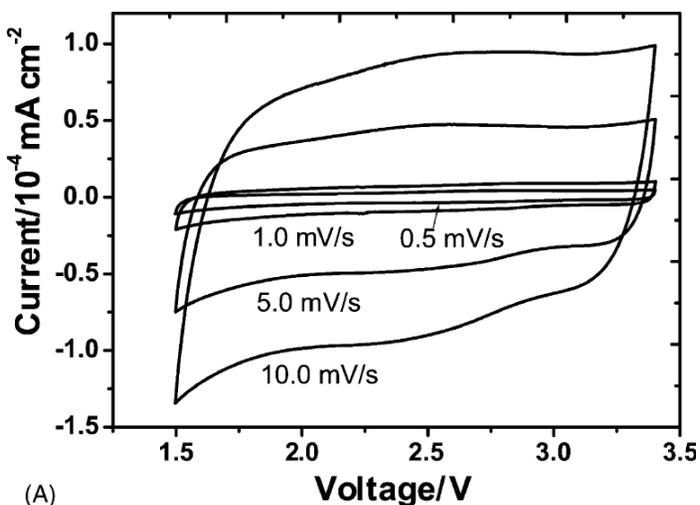
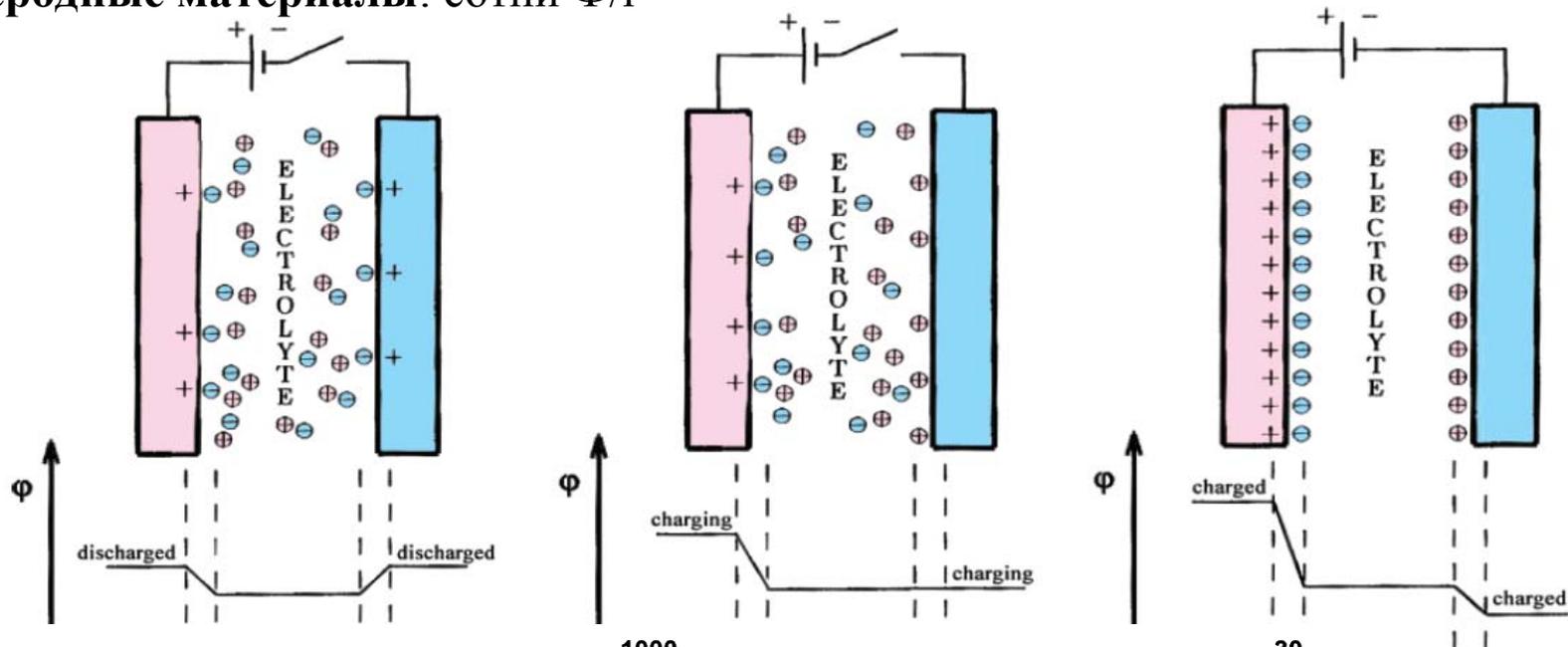
Ассиметричные подходы



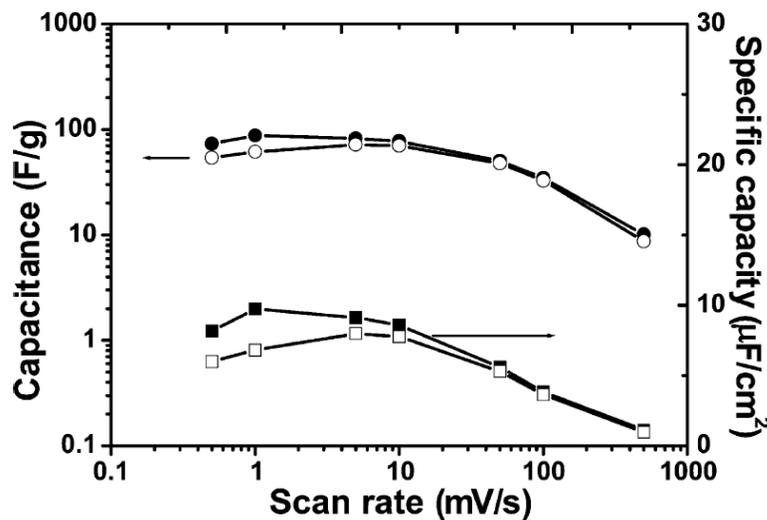
Двойнослойный конденсатор

заряжение двойного слоя

Углеродные материалы: сотни Ф/г



$Q = const; I \sim v$



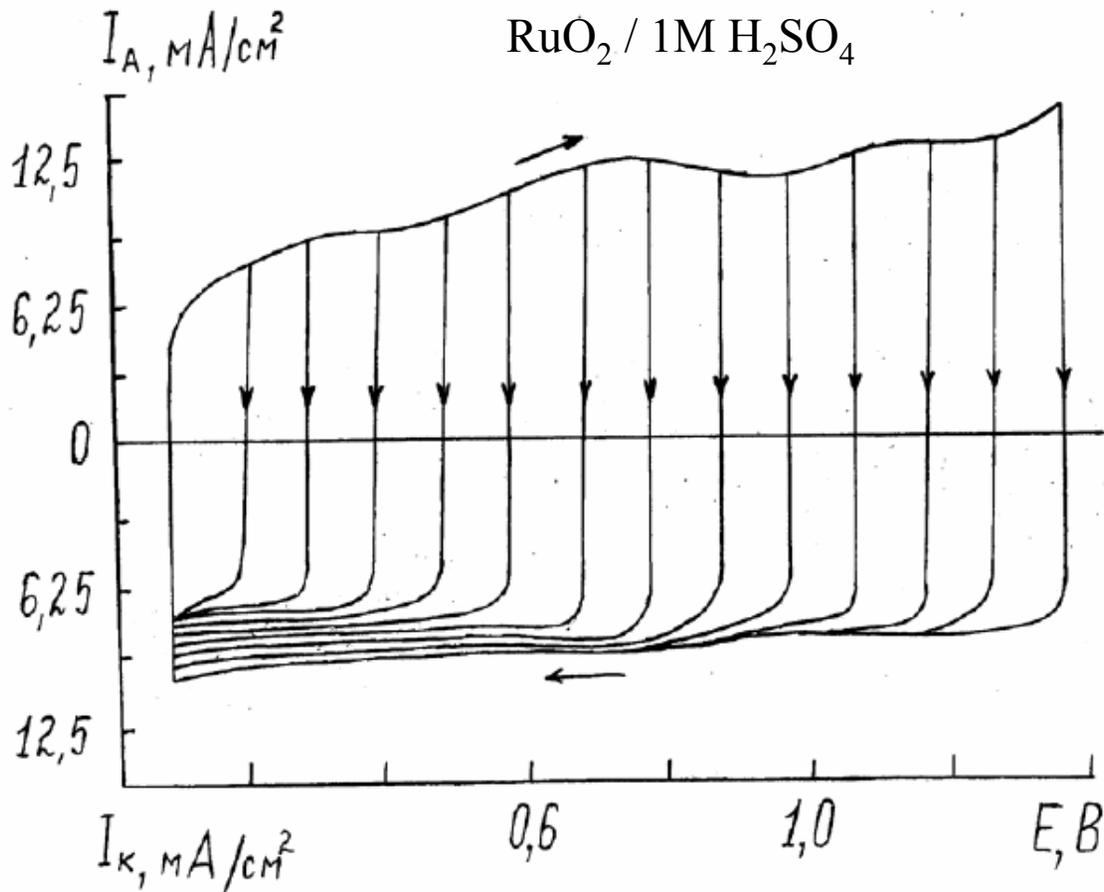
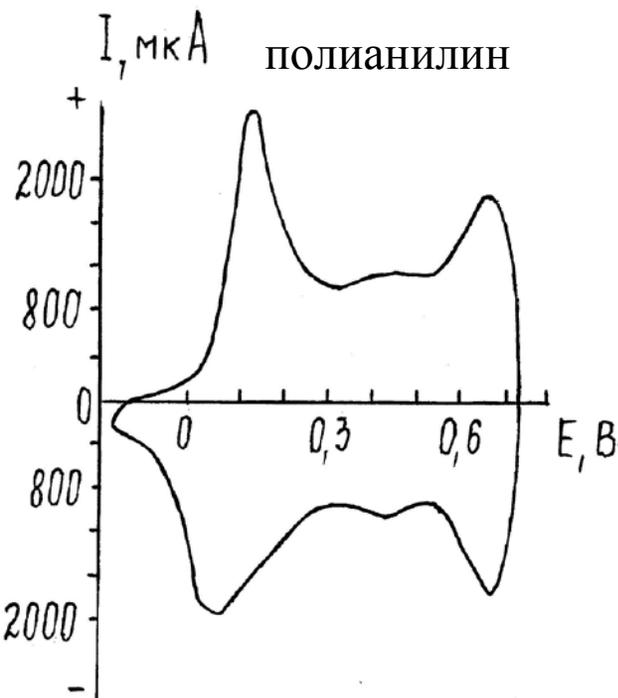
конечная
скорость
заряжения

Псевдоконденсатор

окислительно-восстановительные превращения

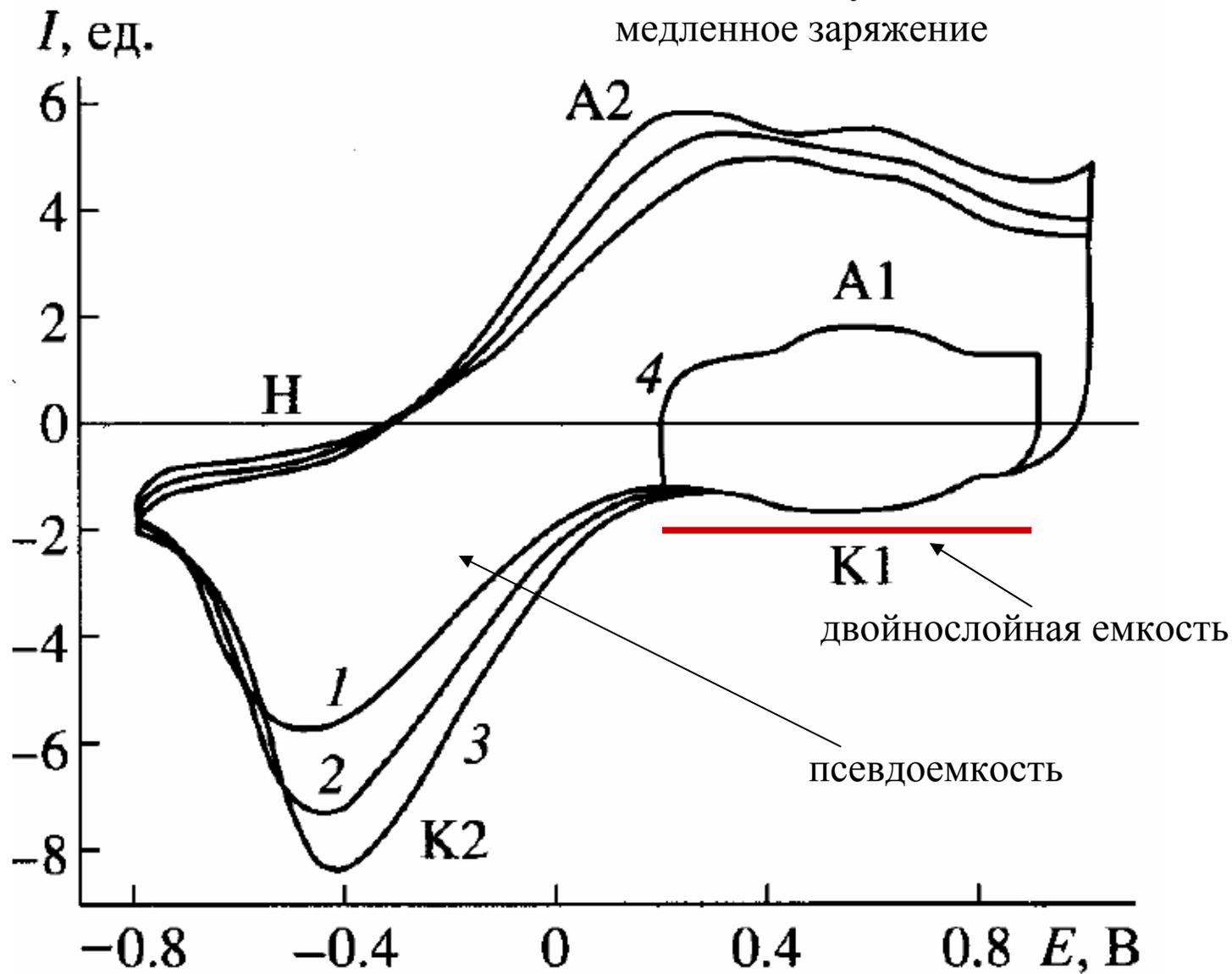
Нестехиометрические оксиды:

- олова (до 50 Ф/Г)
- марганца (до 200 Ф/Г)
- рутения (до 1000 Ф/Г)



Углеродные материалы

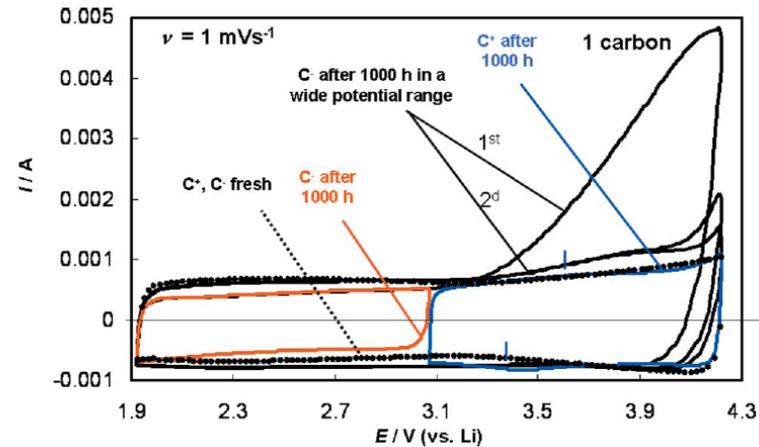
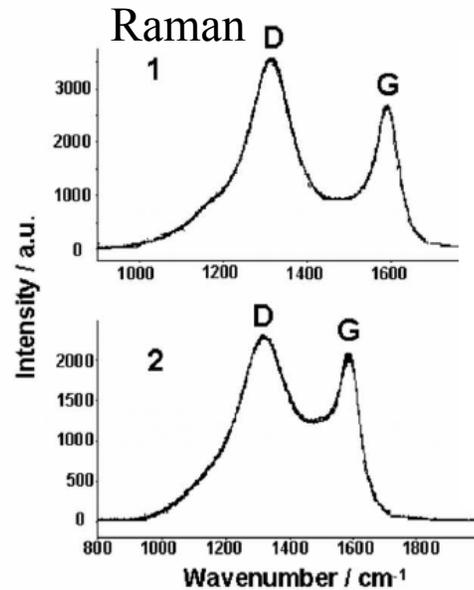
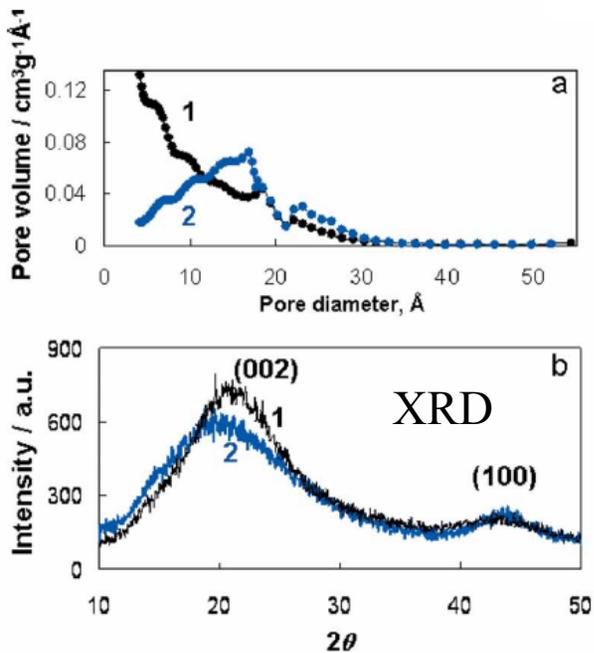
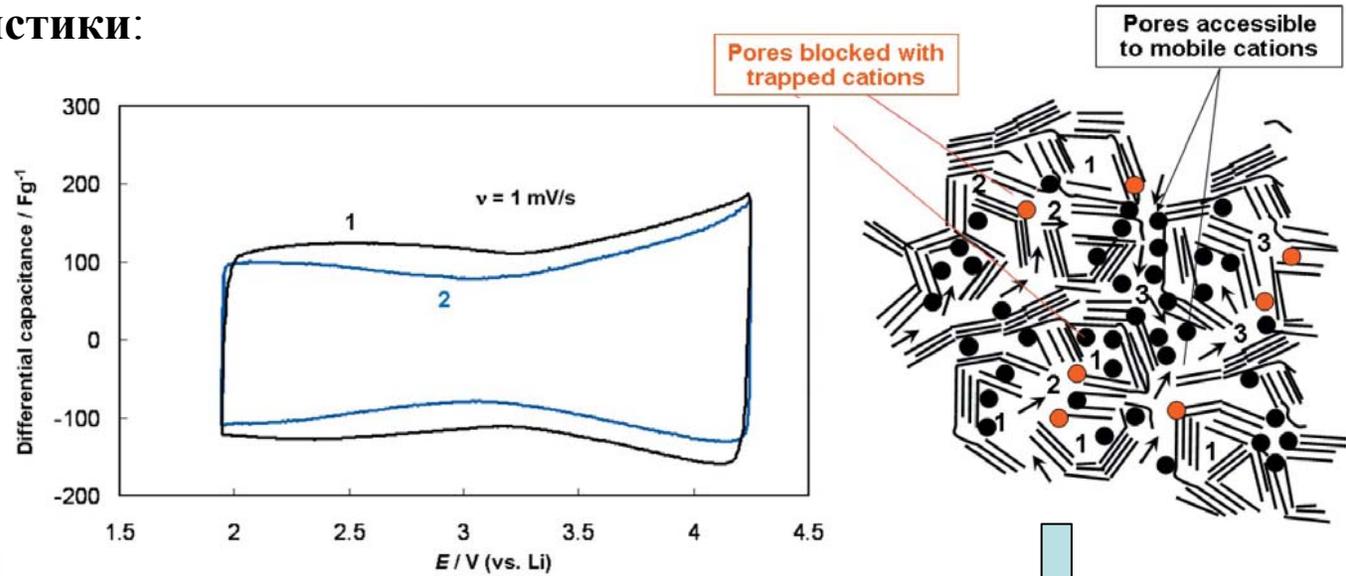
Повышенная удельная емкость, но более медленное заряджение



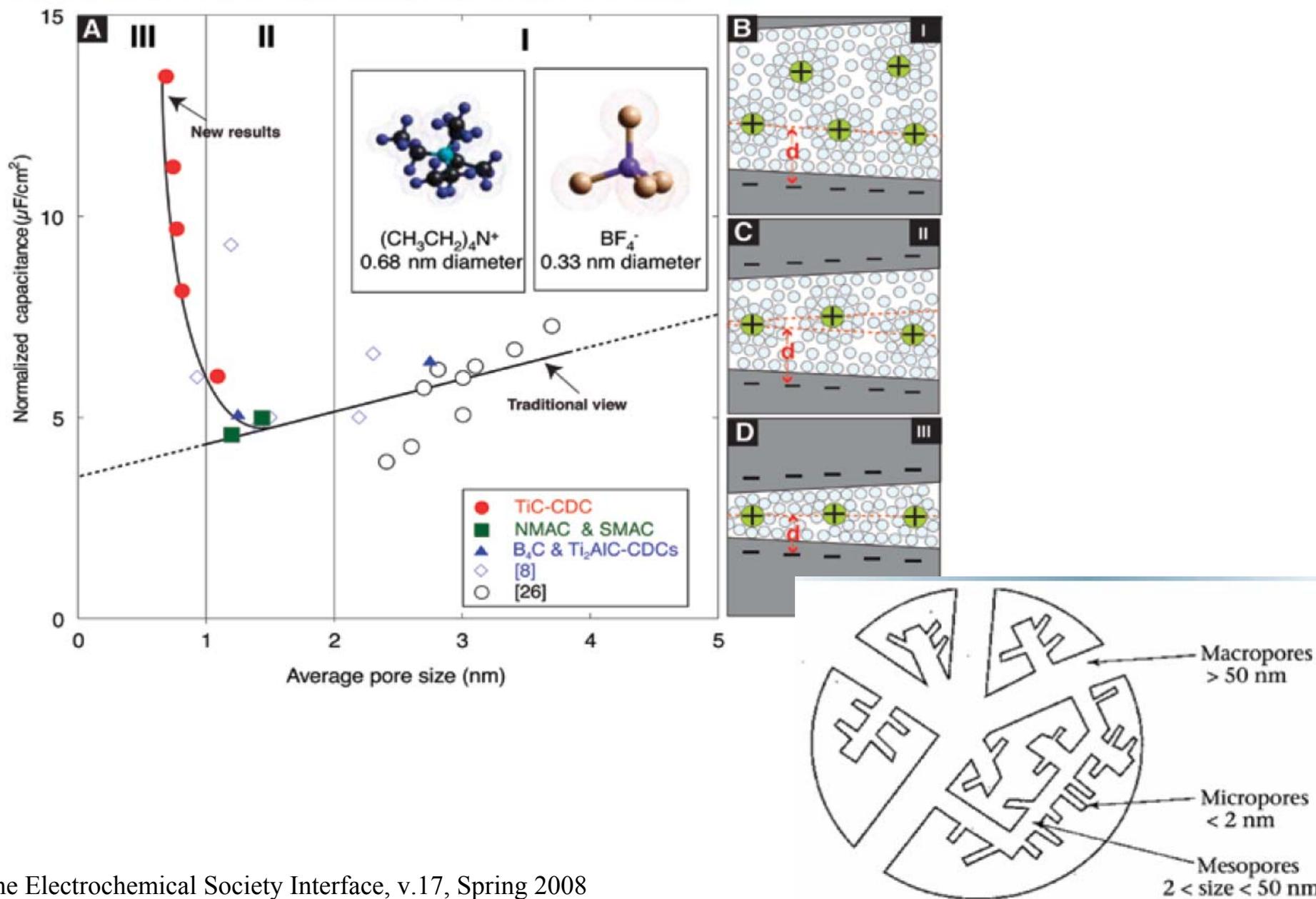
Углеродные материалы

Важнейшие характеристики:

- кристалличность
- пористость
- состояние поверхности



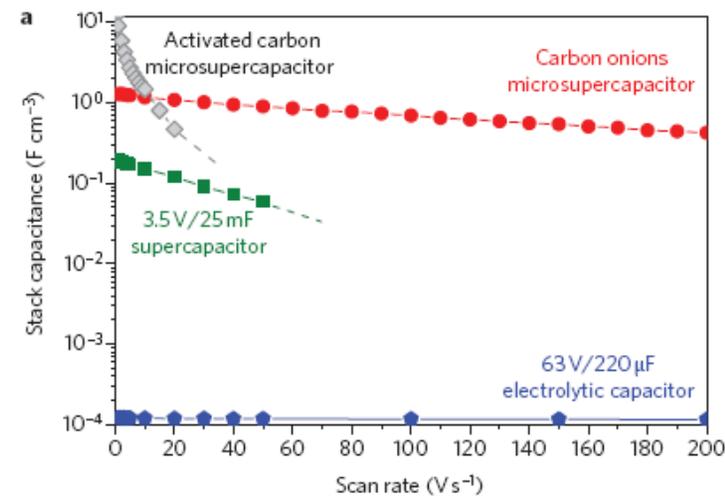
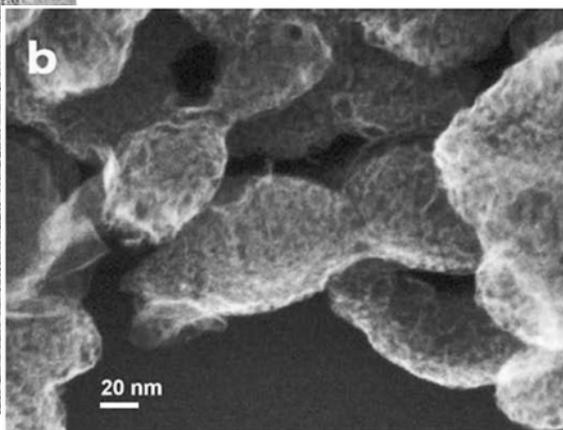
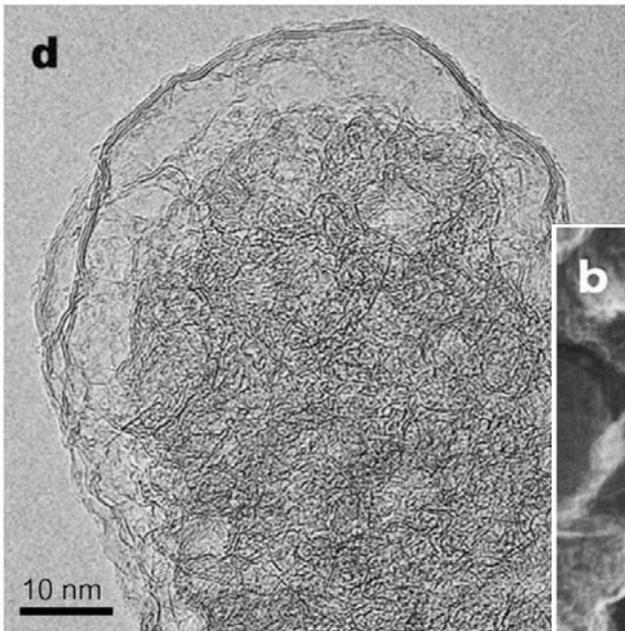
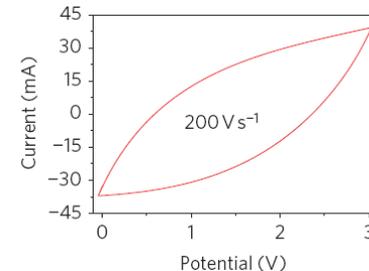
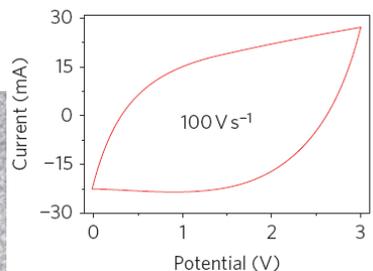
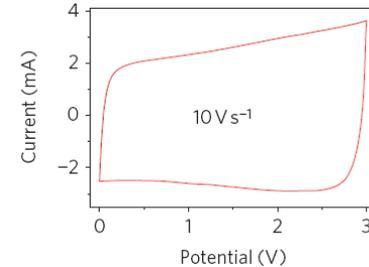
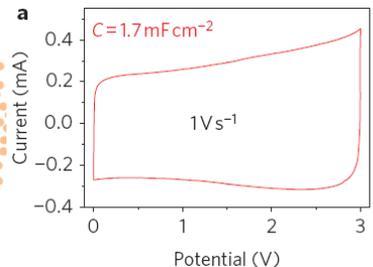
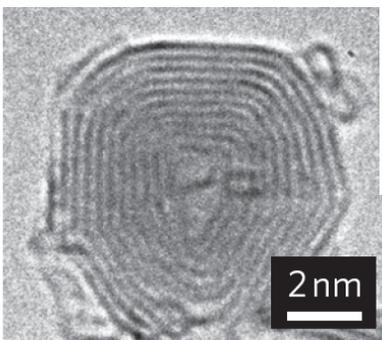
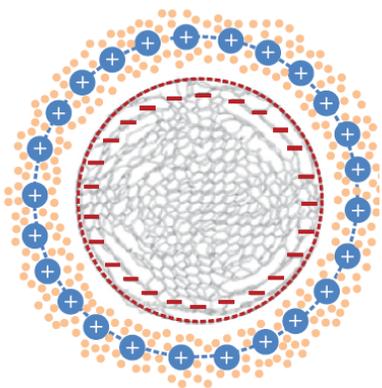
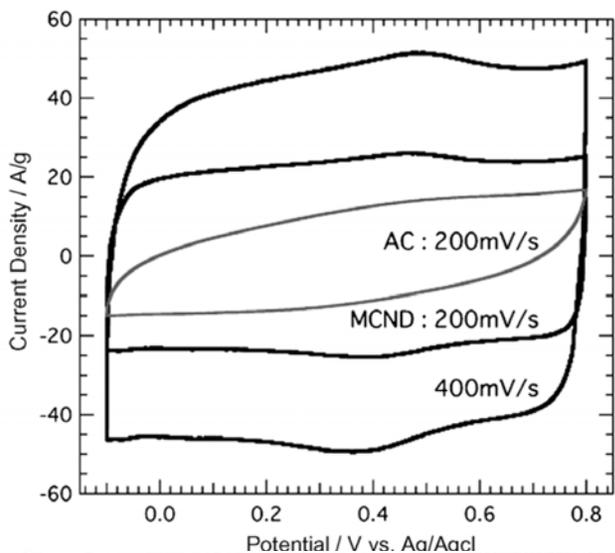
Пористость



«Наноструктурированный» углерод

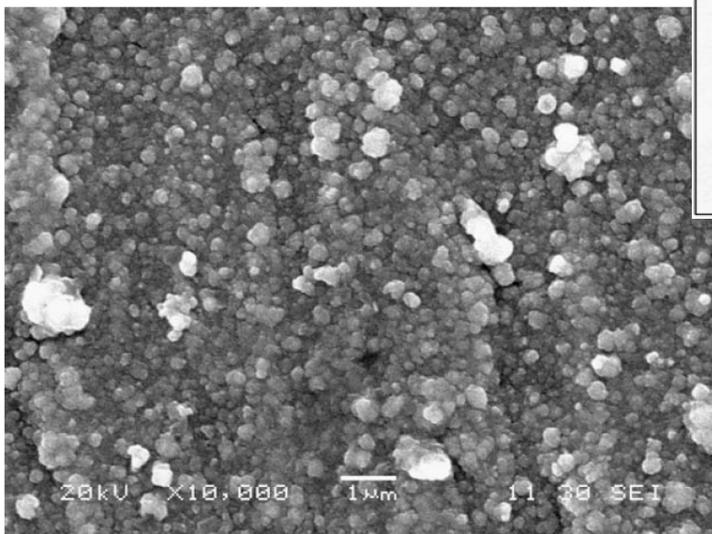
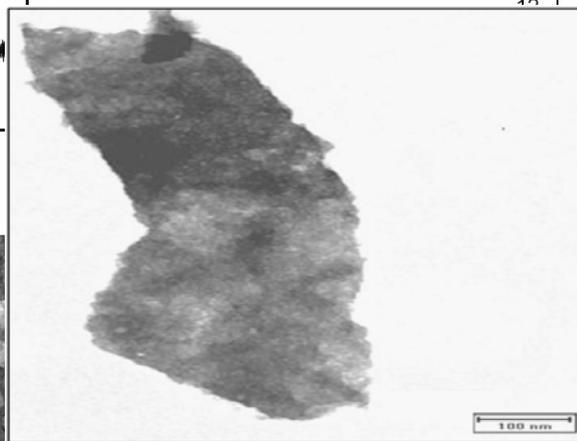
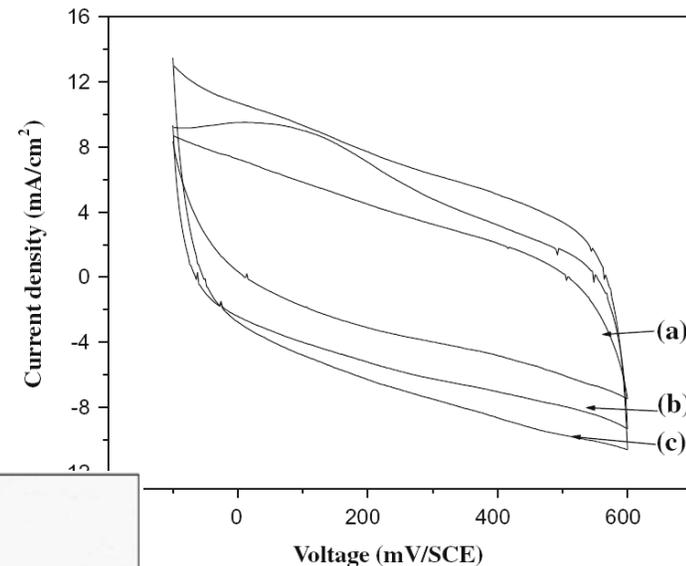
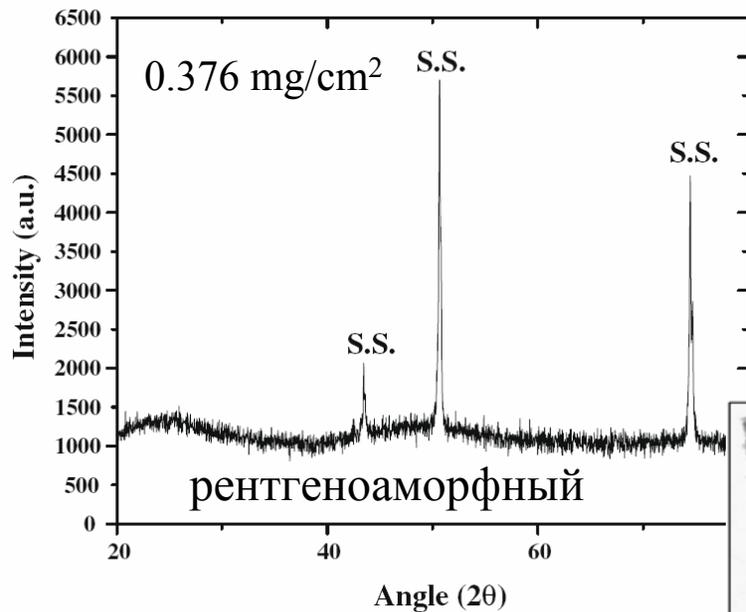
Mesoporous carbon nano-dendrites

Onion-like carbon



Гидратированный диоксид рутения

Анодное электроосаждение на нержавеющей стали

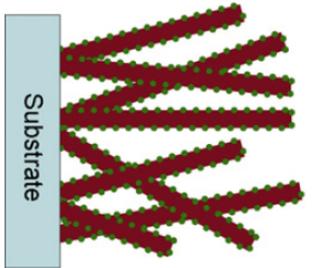


The variation of specific capacitance with the scan cycles.

Sr. No.	Stability cycles	Specific capacitance (F/g)
1	10	1190
2	50	1088
3	100	976
4	400	800
5	700	~800
6	1000	~800

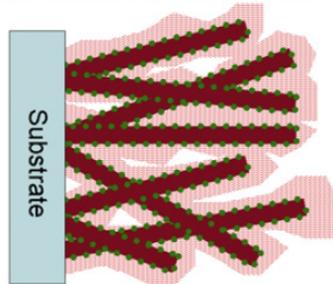
Диоксид марганца

Step 1: Pulse deposition

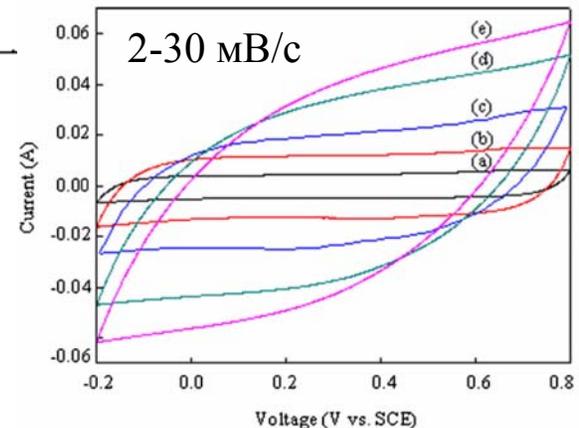
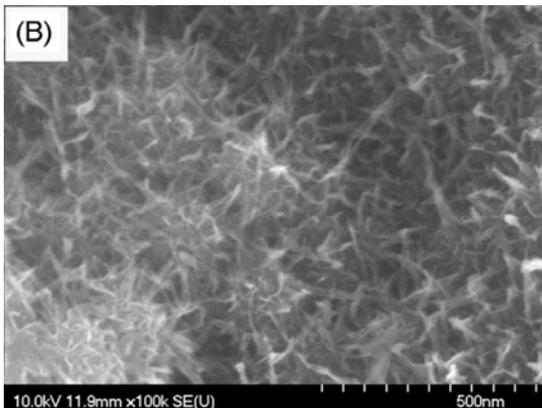
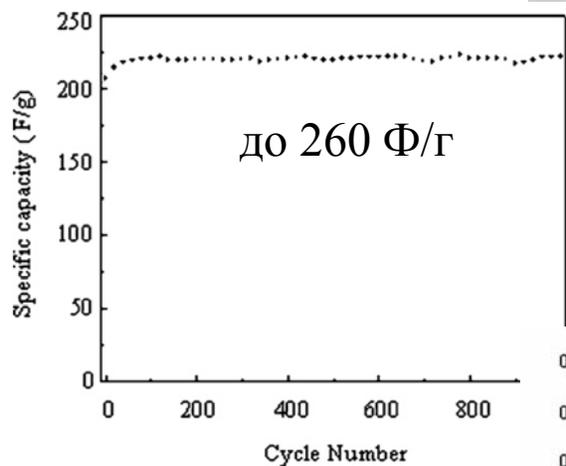
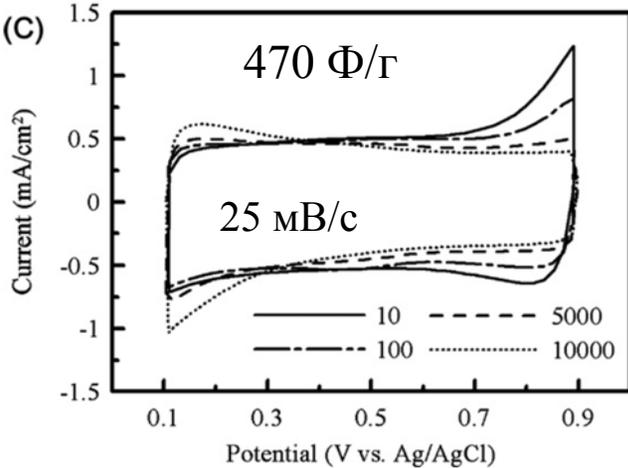
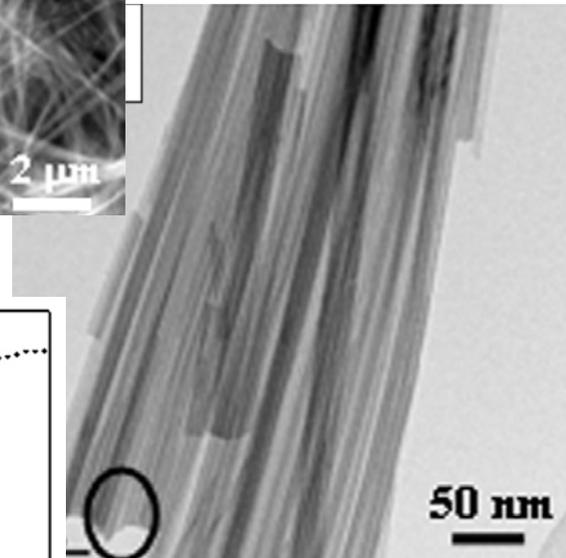
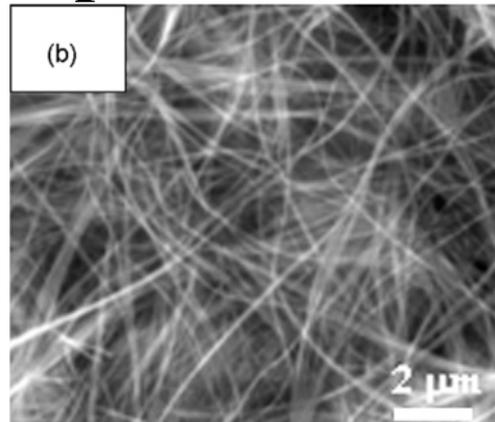


— : MnOOH • : Mn₃O₄

Step 2: Direct-current deposition

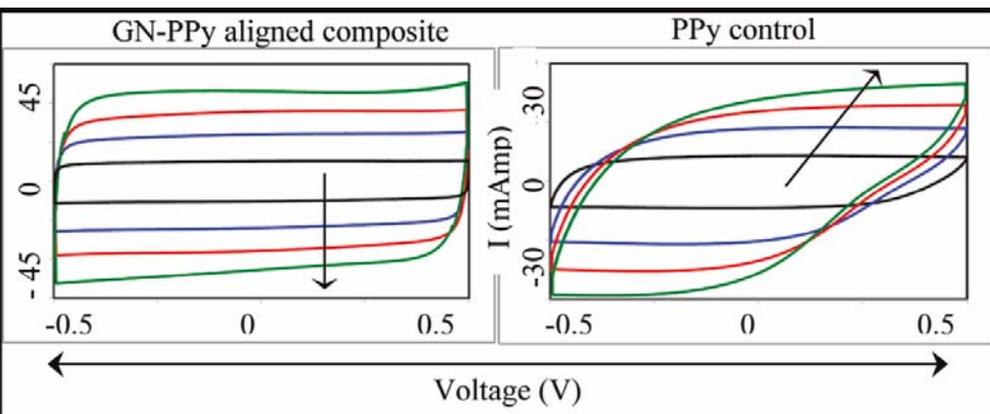
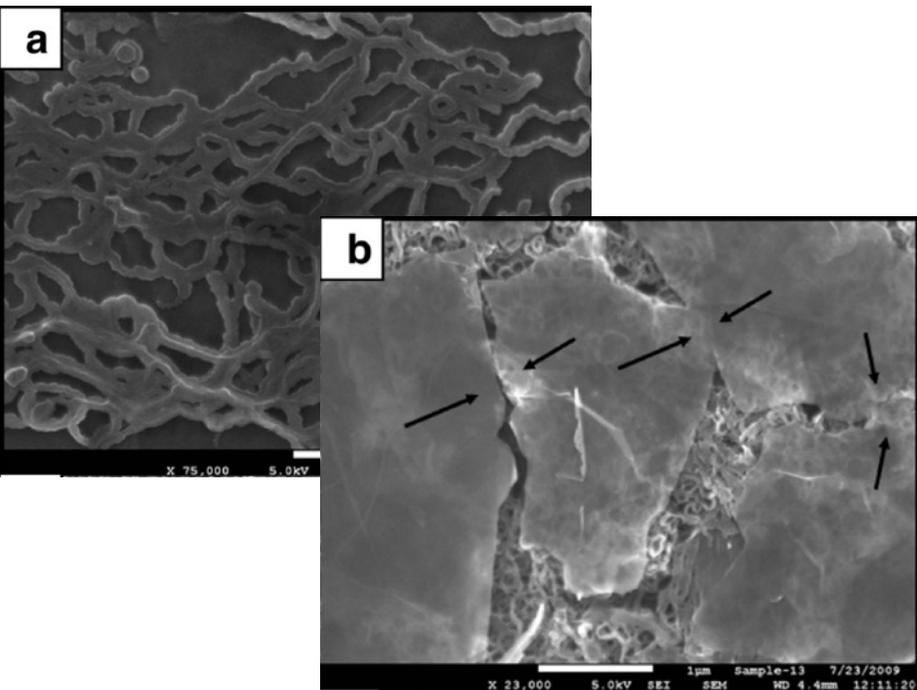


■ : a-MnO₂

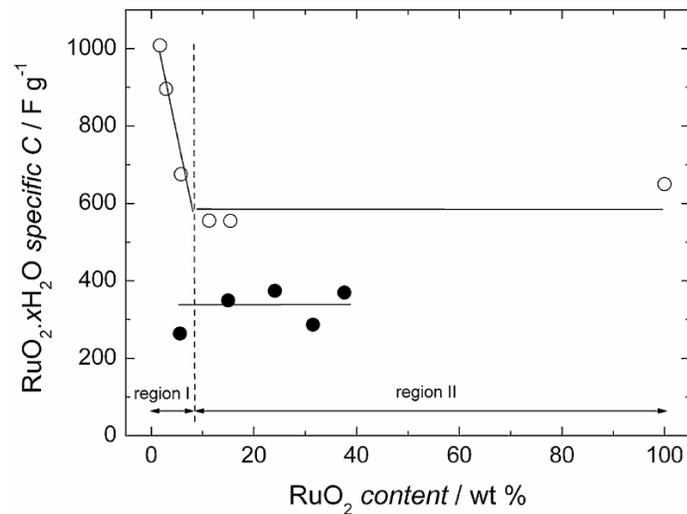
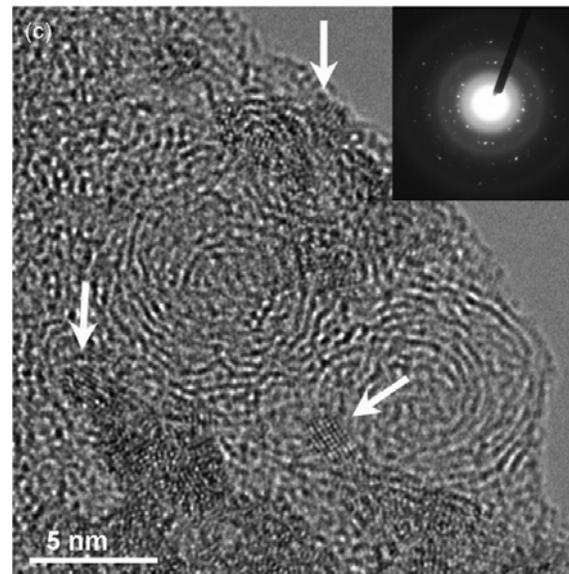


Композиционные материалы

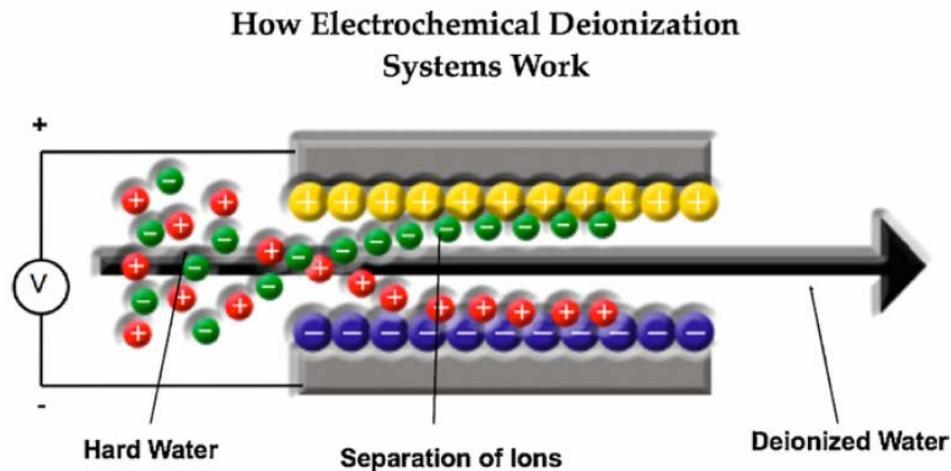
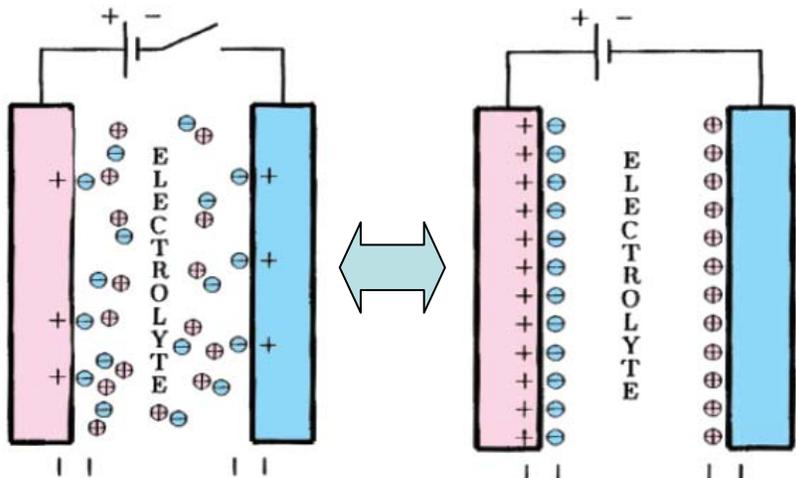
Полипиррол + графен



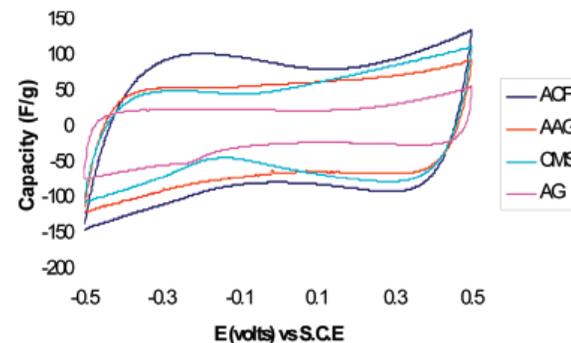
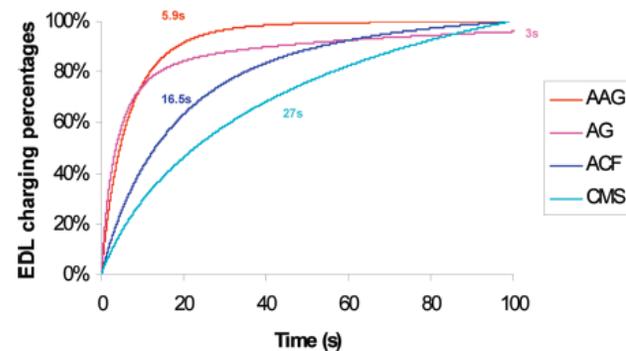
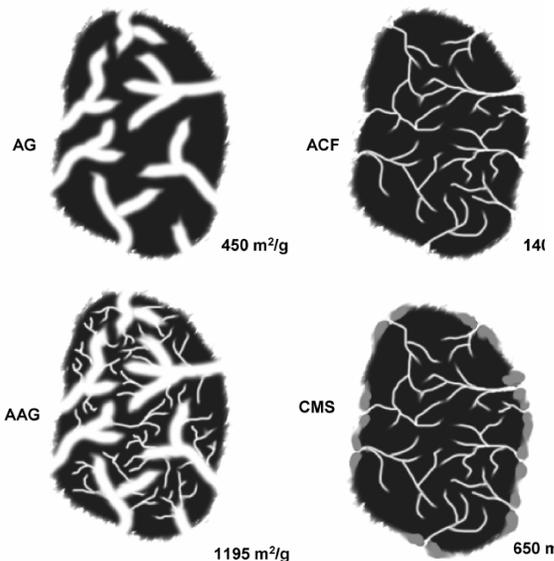
RuO₂ + C



Системы для опреснения воды



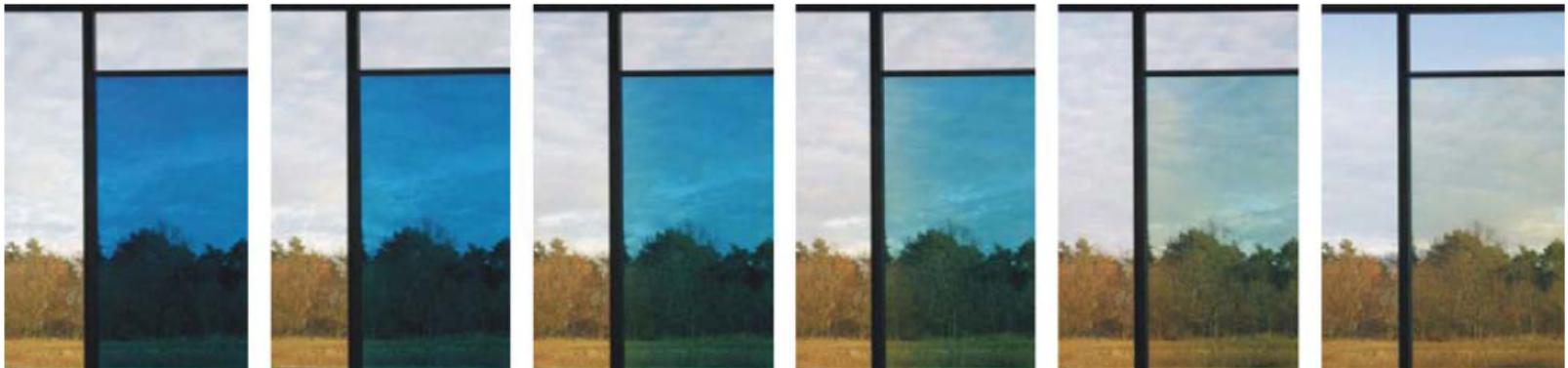
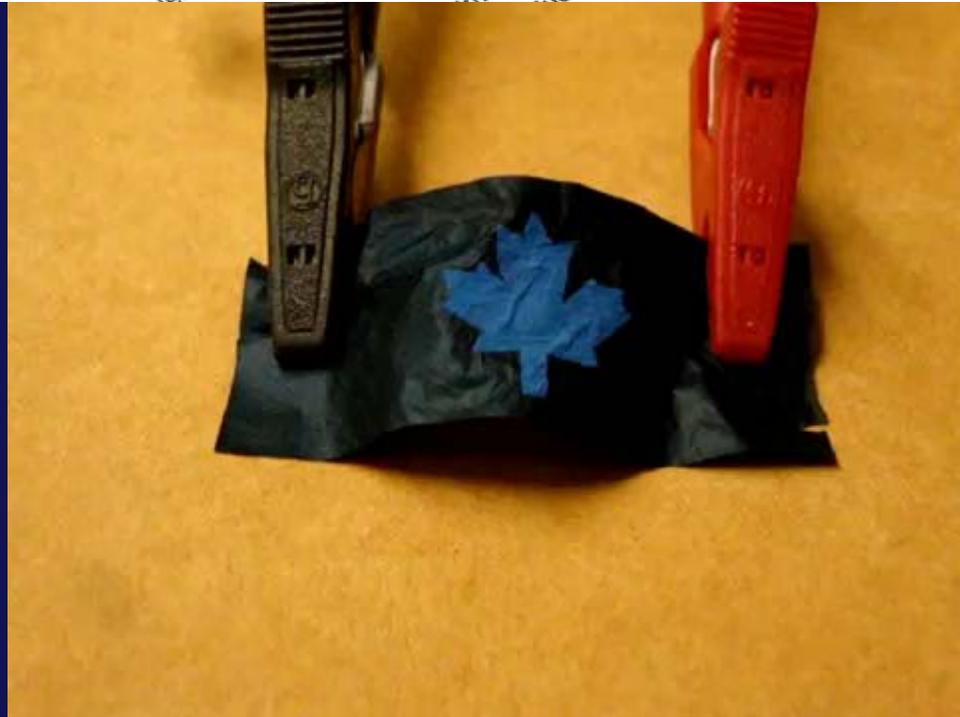
Установка Samsung Electronics для деионизации водных растворов



Электрохромные устройства

Electrochromic Window Blinds
- Magic Control -

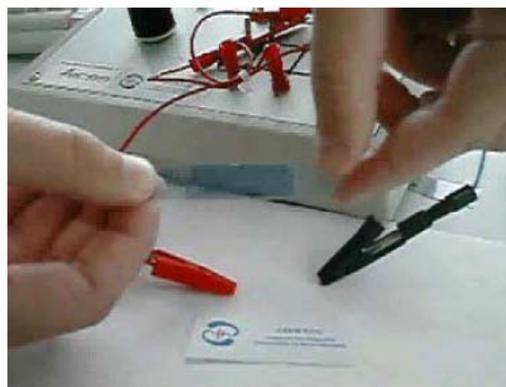
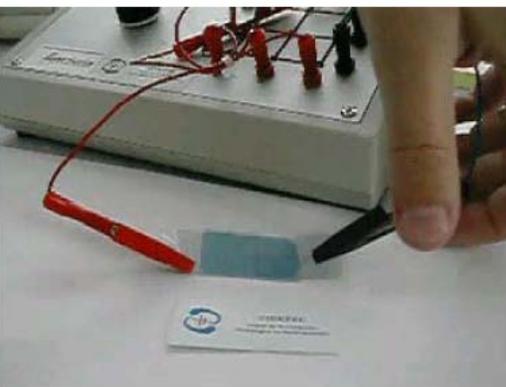
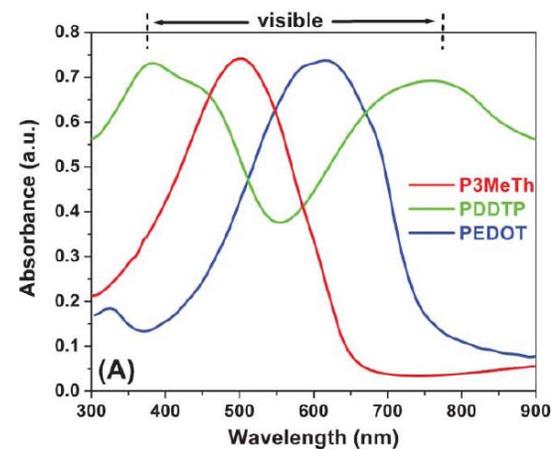
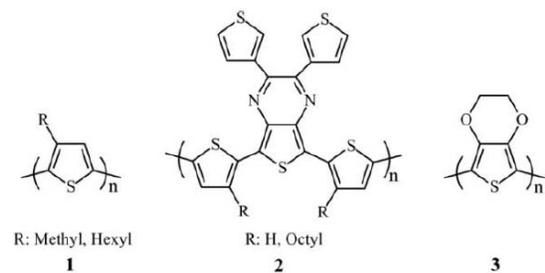
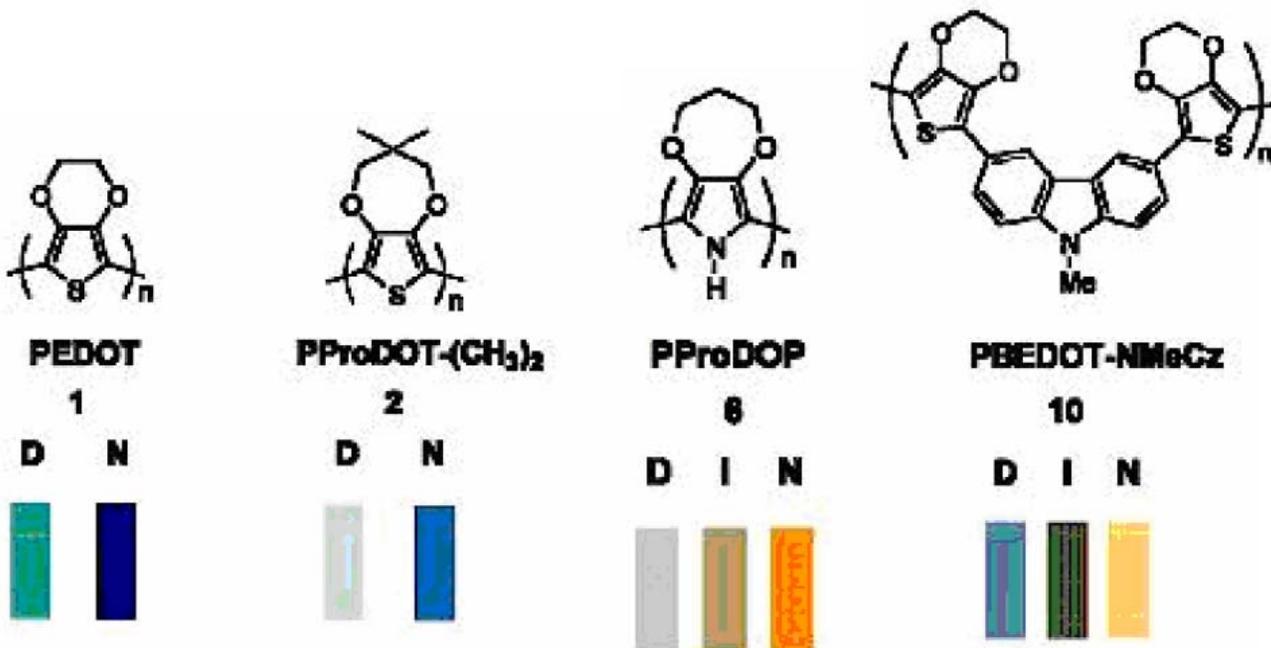
By Citiglass Group



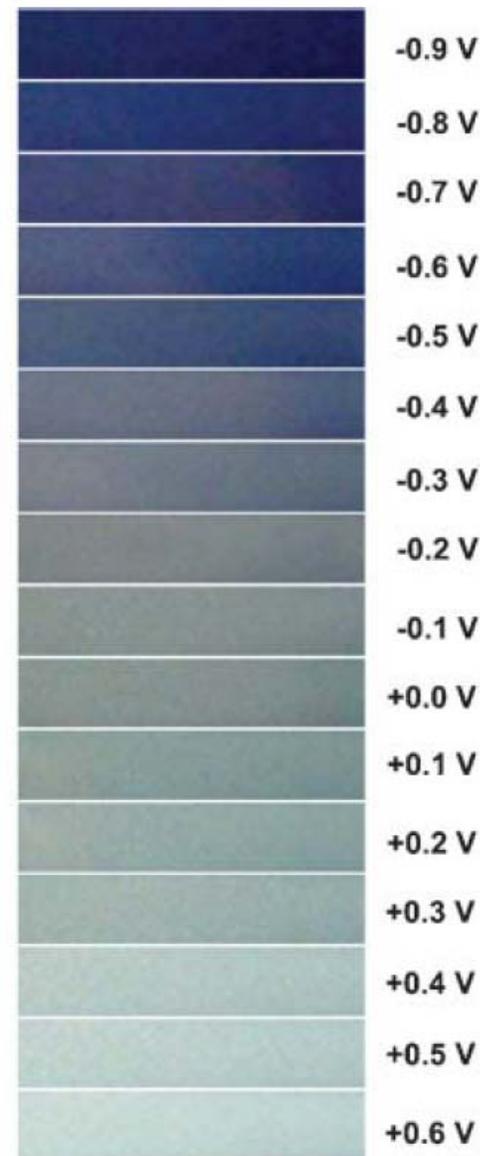
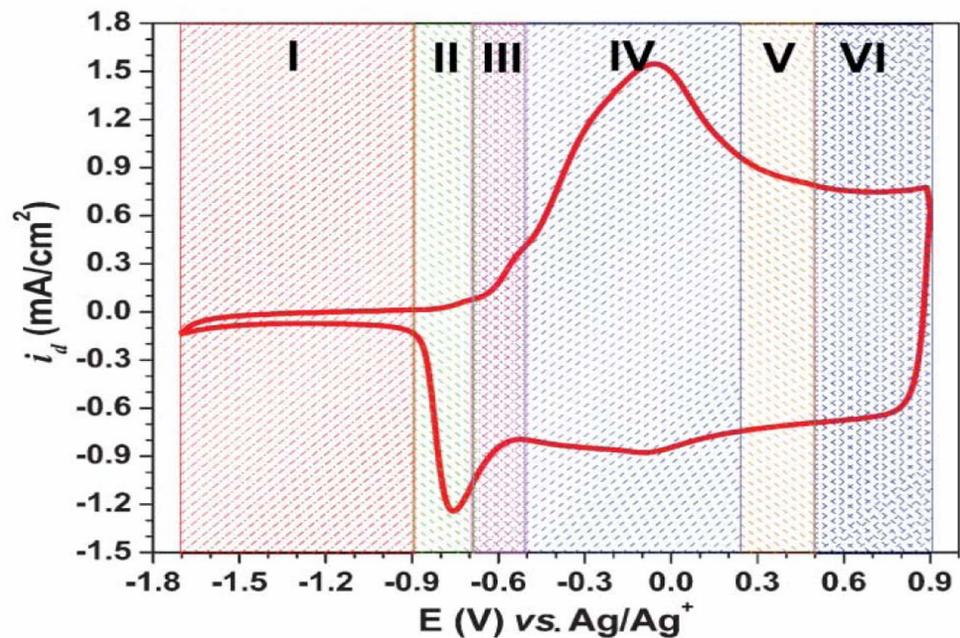
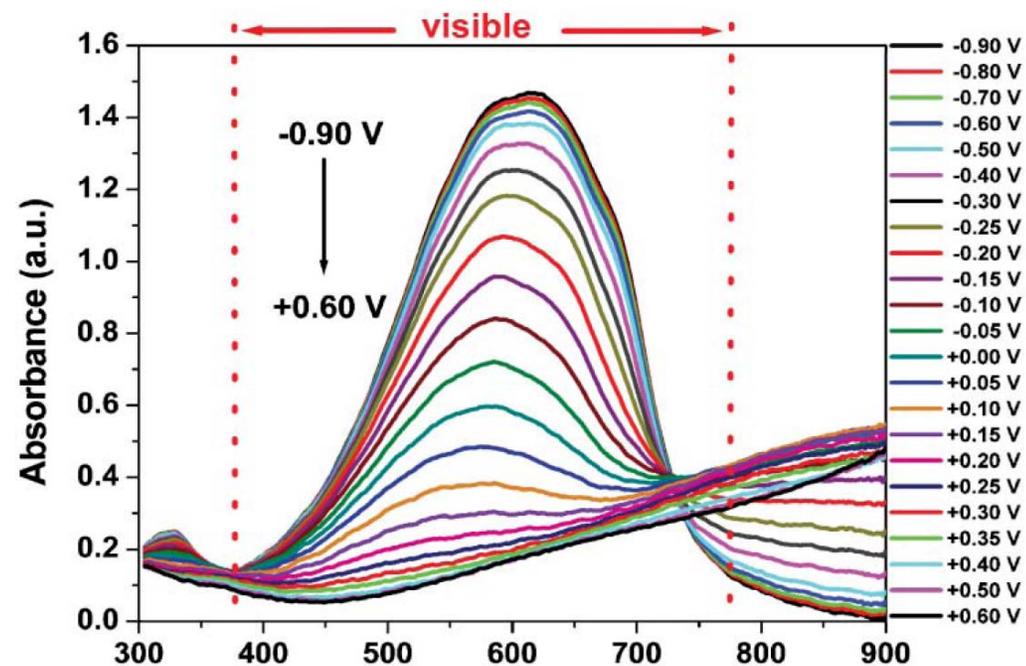
Электрохромные материалы

Неорганические: WO_3 , $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Ir}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Nb_2O_5 и др.

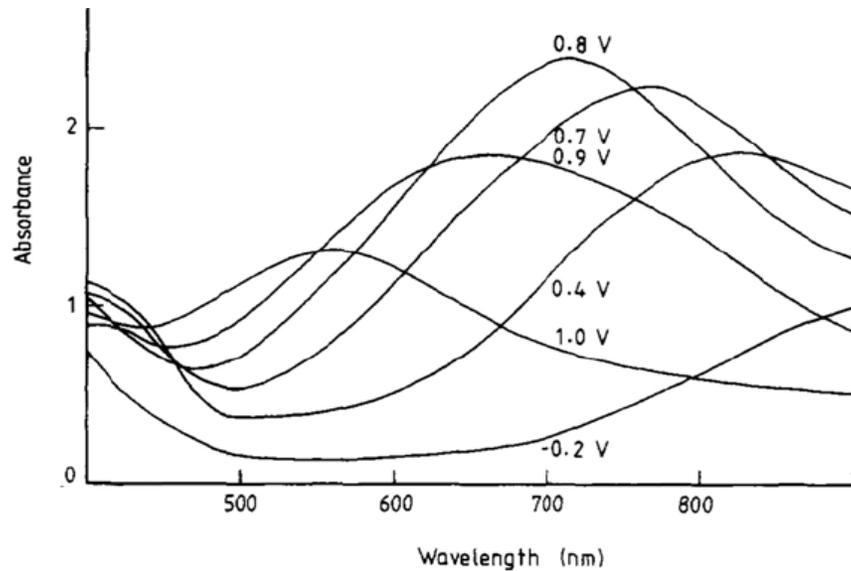
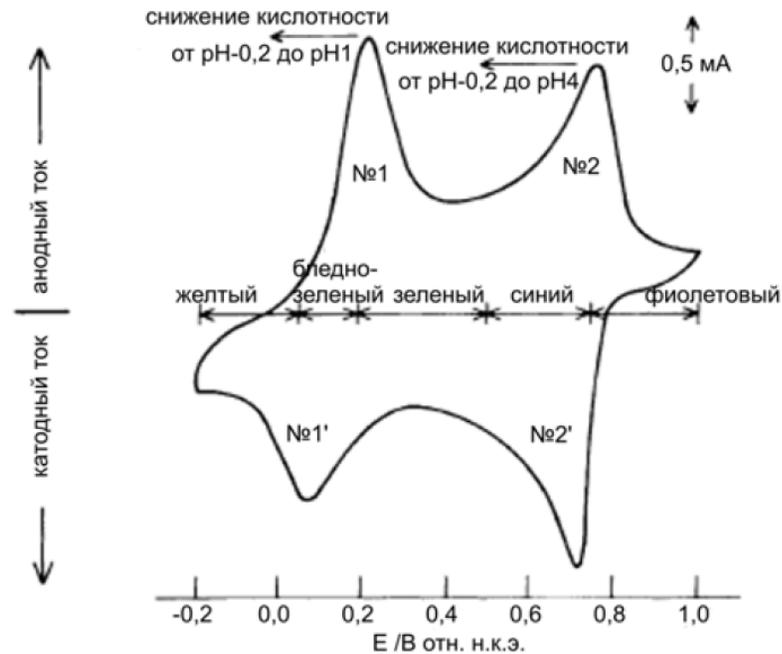
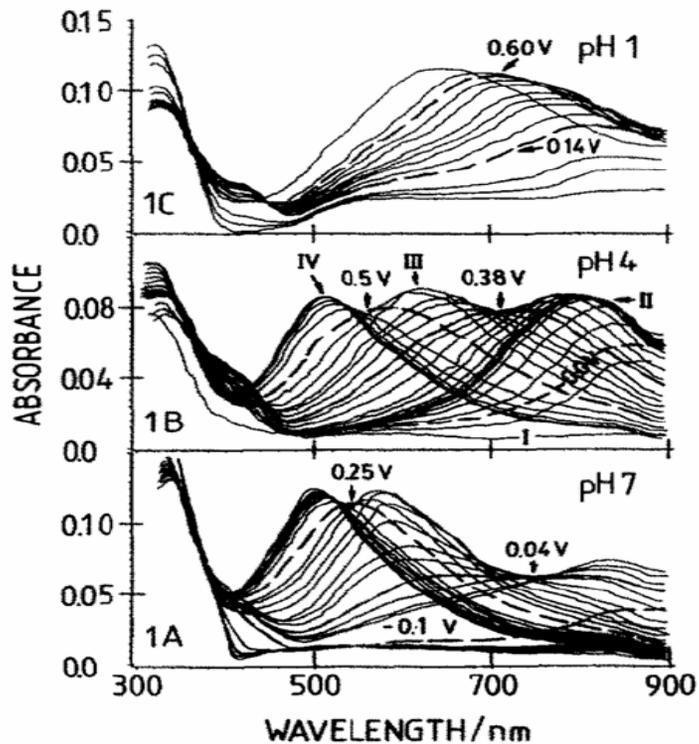
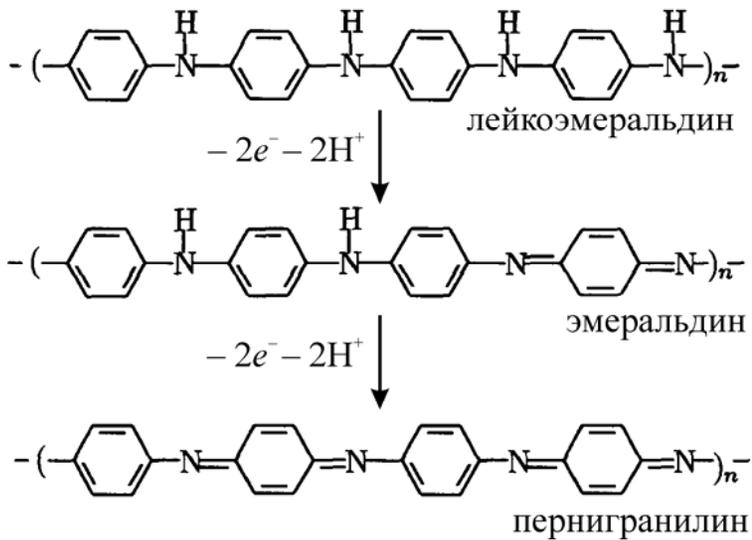
Электронпроводящие полимеры:



Электрохромный переход: PEDOT

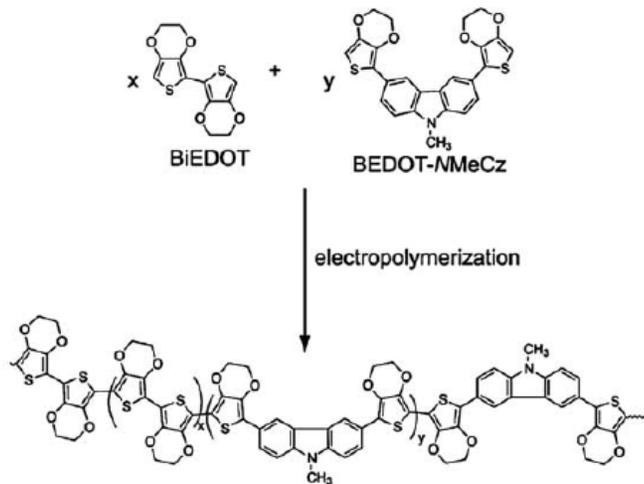


Полианилин

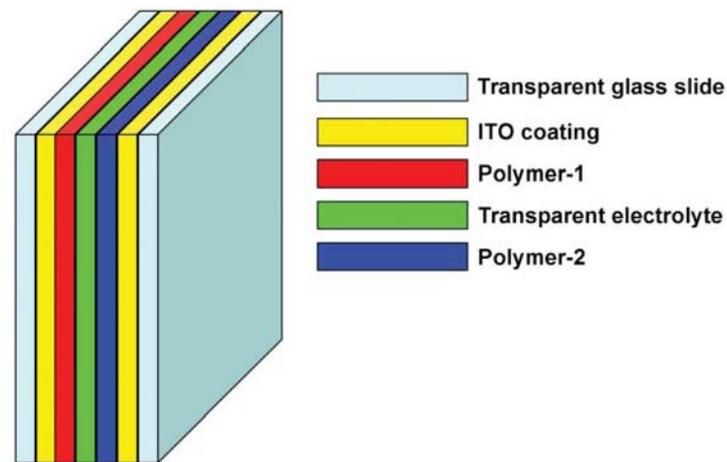
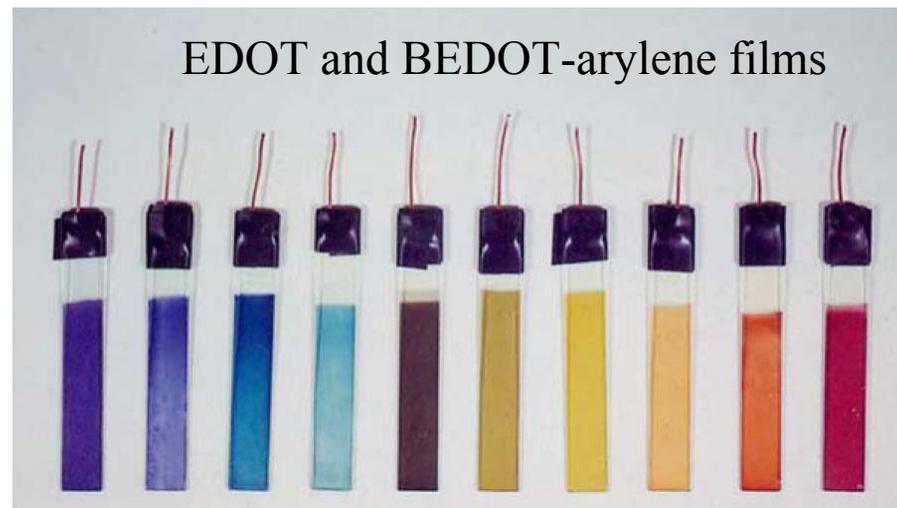


Оптимизация спектральных характеристик: функционализация или композиции

Сополимеризация



Comonomer Solution Composition	Neutral Polymer λ_{max} (nm)	Neutral Electrochromic Response (Photograph)
100% BiEDOT	577	
90:10	559	
80:20	530	
70:30	464	
50:50	434	
30:70	431	
20:80	429	
10:90	420	
100% BEDOT-NMeCz	420	

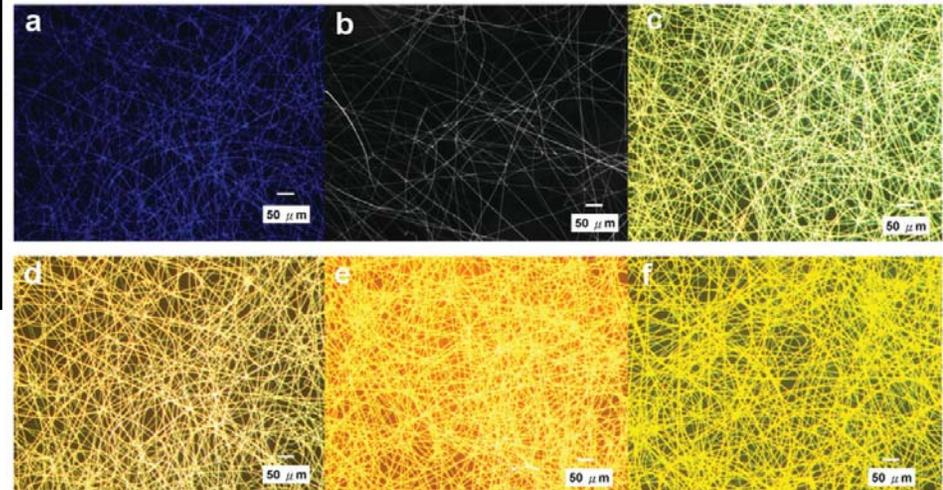
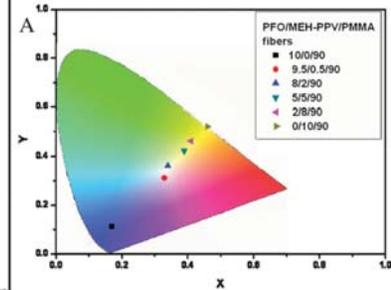
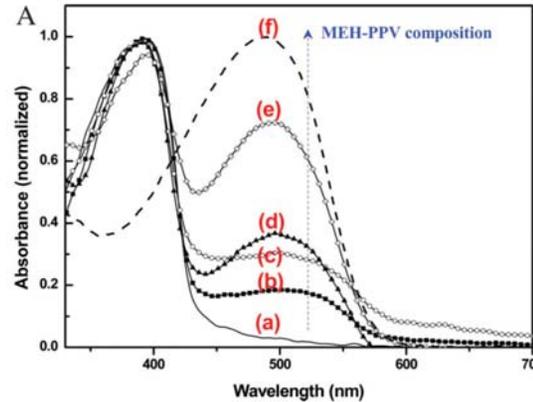
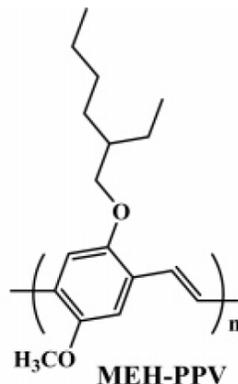
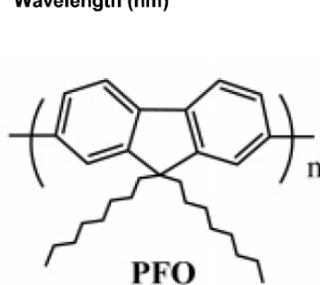
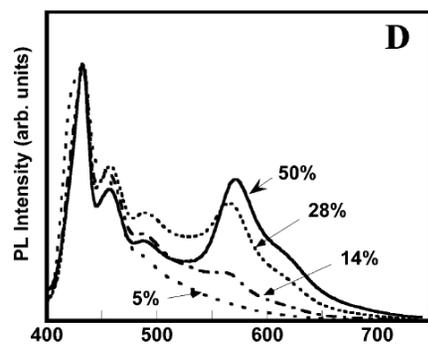
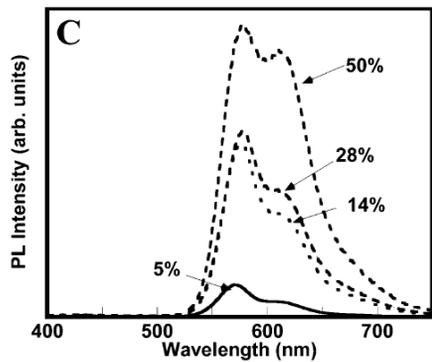
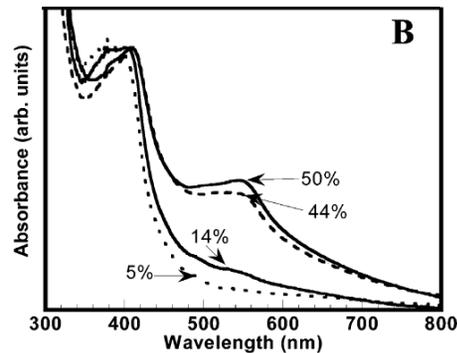
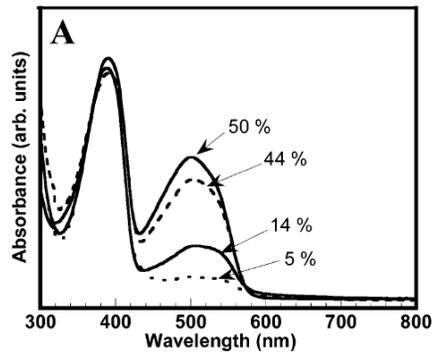


Оптимизация спектральных характеристик: функционализация или композиции

Композиты

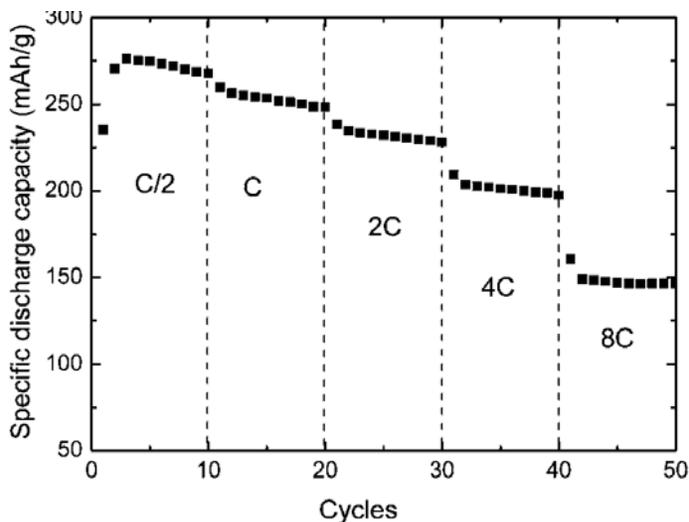
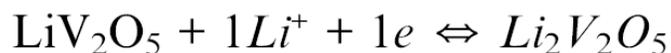
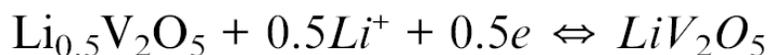
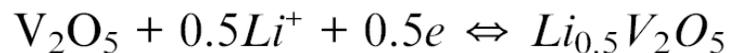
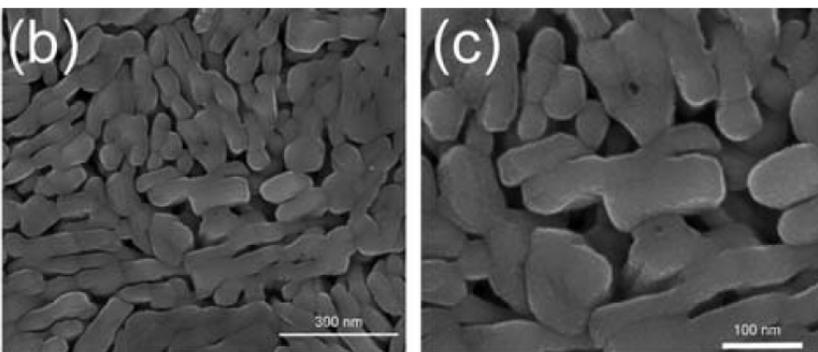
пленка

волокна

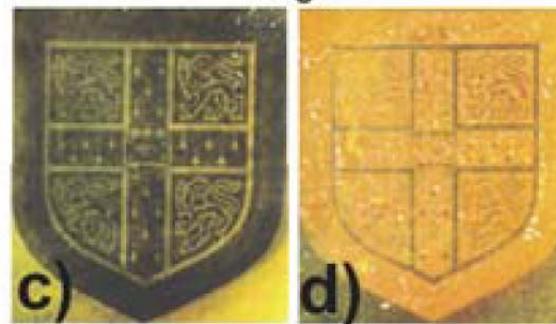
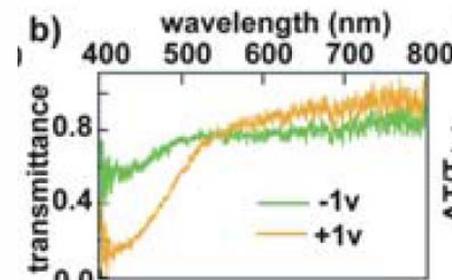
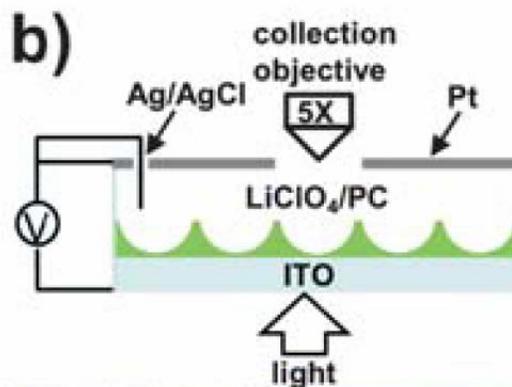
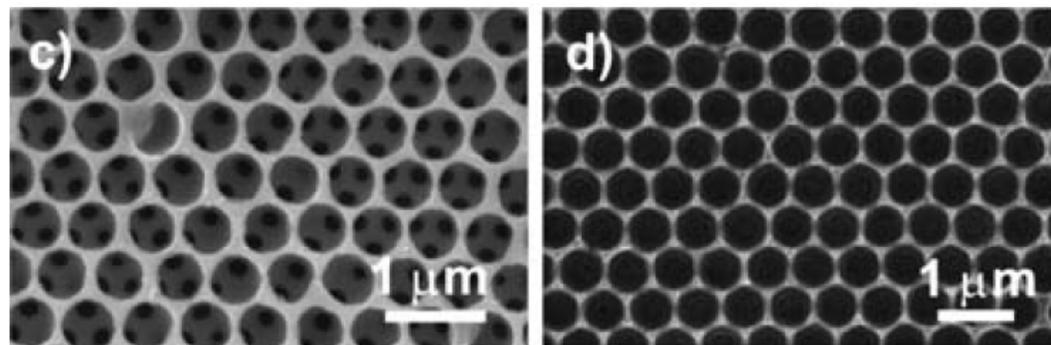


Перезаряжаемые оксиды: V_2O_5

Li аккумулятор

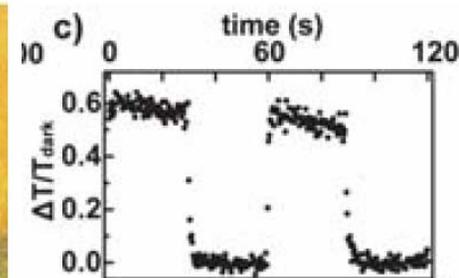


Электрохромизм

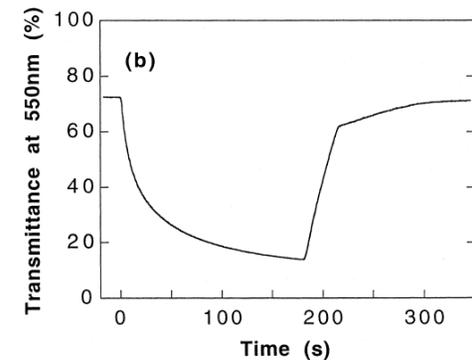
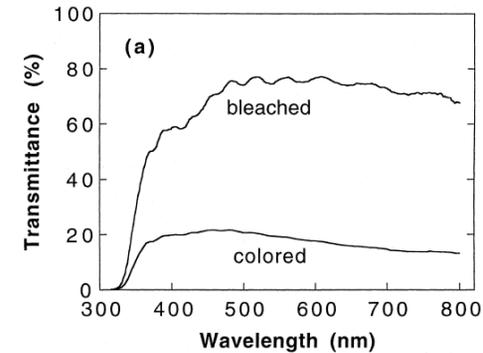
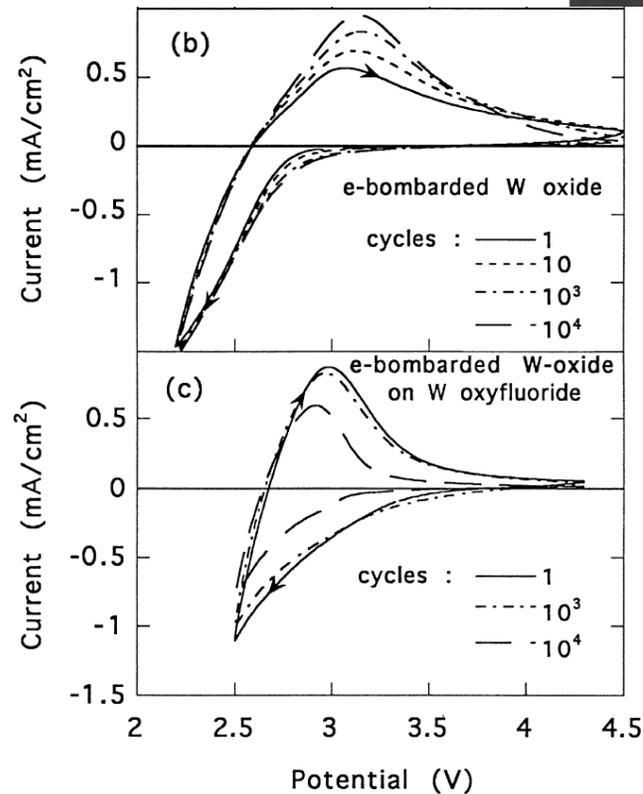
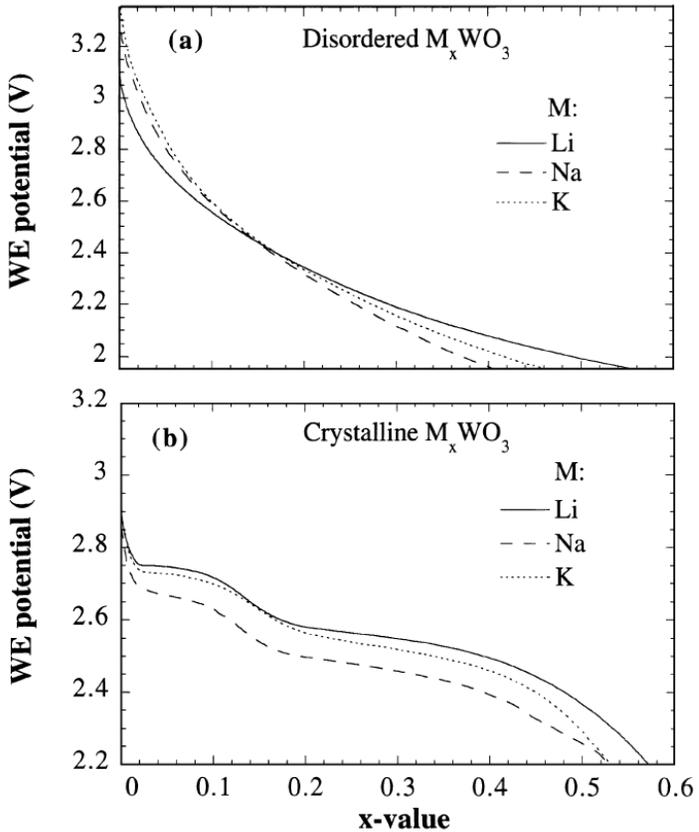
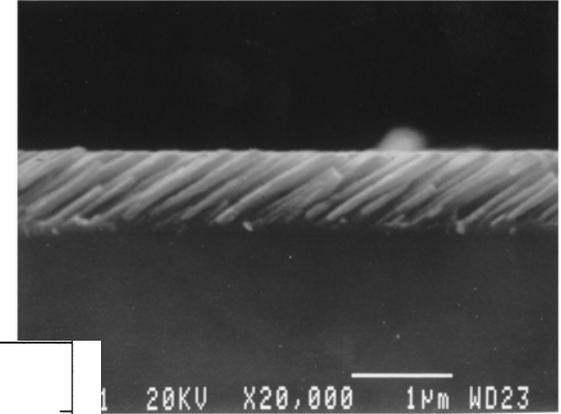
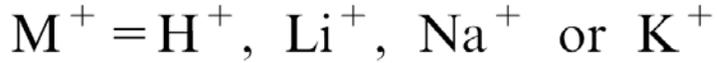
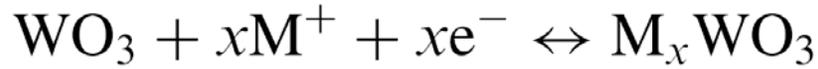


восстановленный

окисленный



Перезаряжаемые оксиды: WO_3

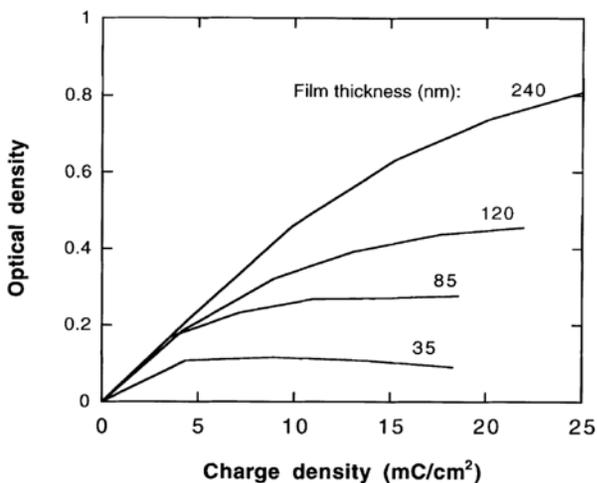
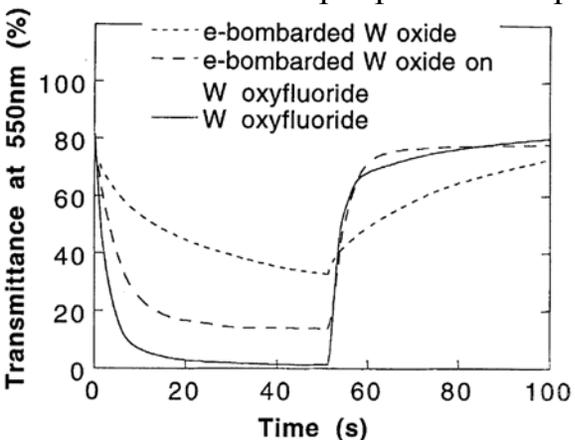


- Скорость перезаряжения
- Циклическая стабильность (надо 10^5 - 10^6)

Оптимизация

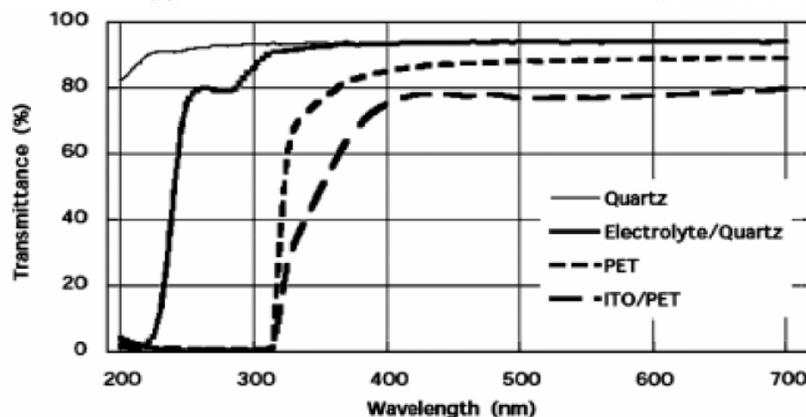
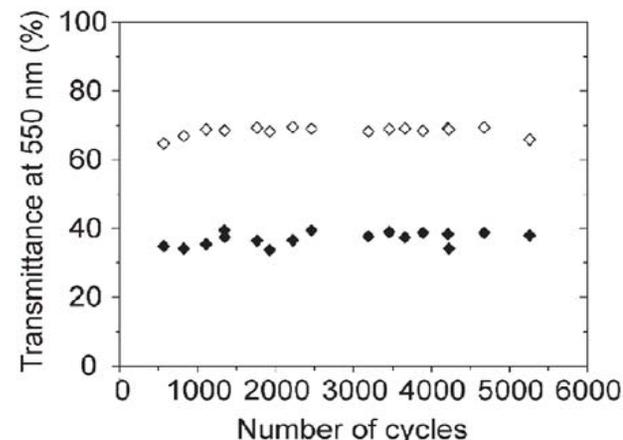
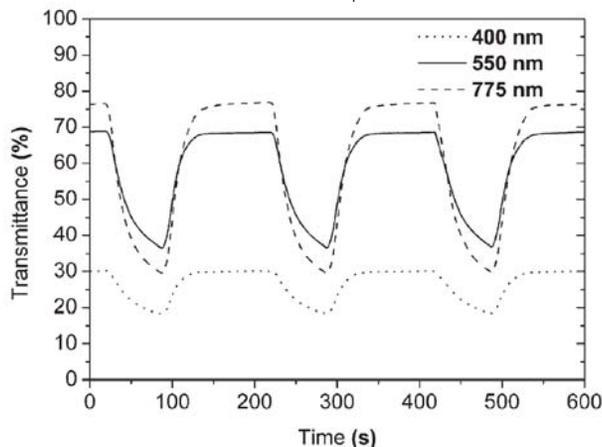
Электрохромного материала

Ступенчатые режимы, оценка времени электрохромного перехода



Электрохромного устройства

- Интенсивность перехода на единицу затрат заряда
- Время перехода
- Циклическая стабильность



Оценка затрат заряда на электрохромный переход (электрохромная эффективность, coloration efficiency)

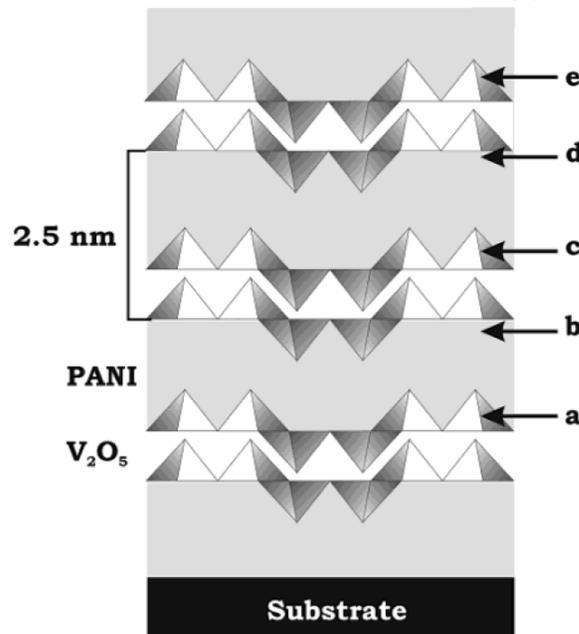
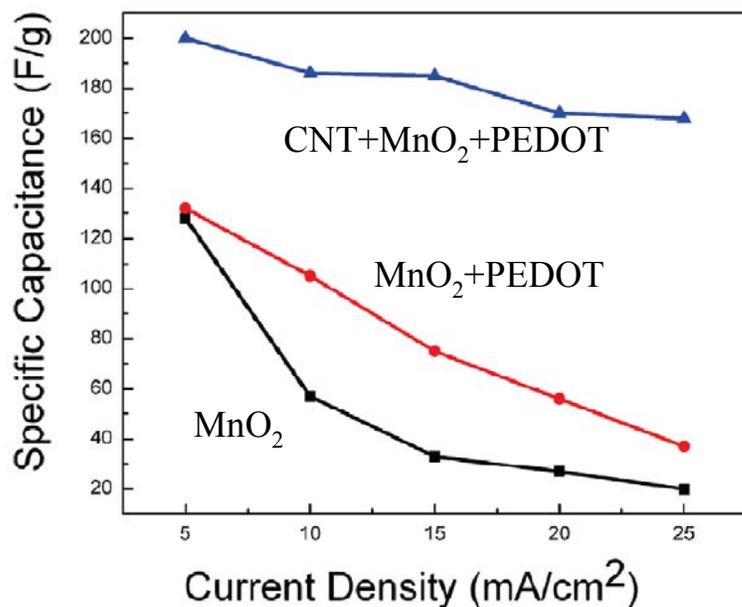
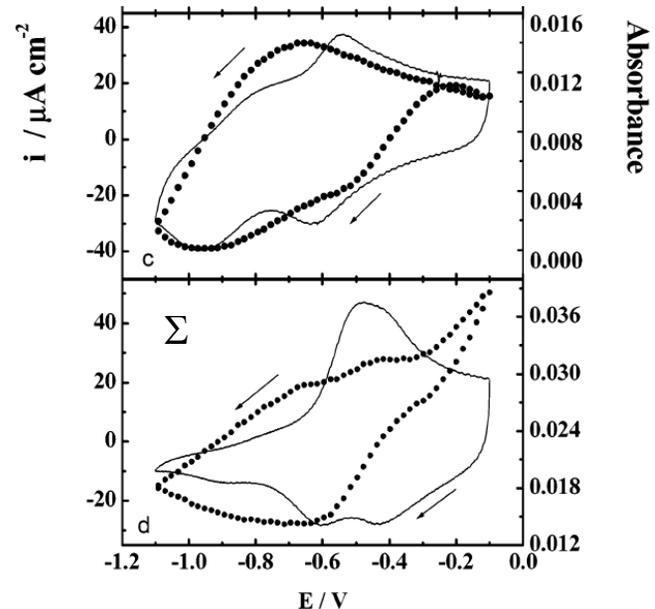
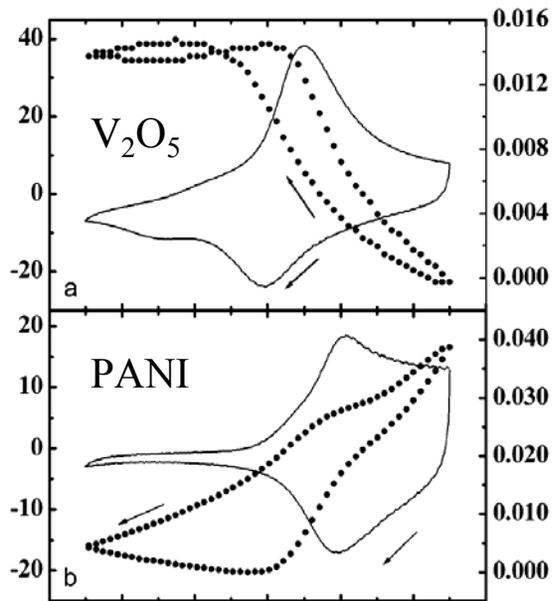
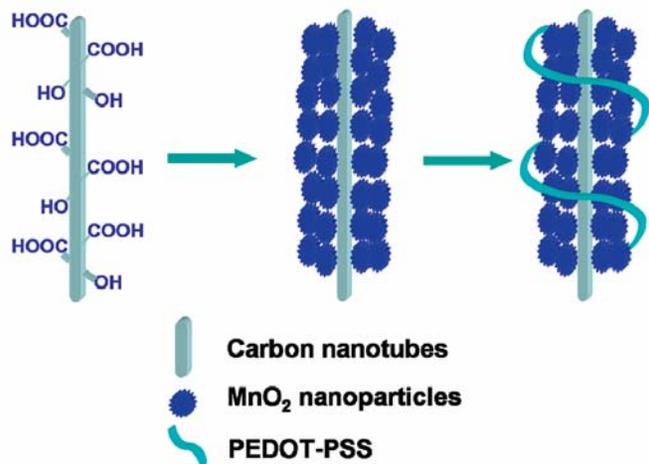
J. Mater. Chem., 2007, 17, 127–156

Solar Energy Materials & Solar Cells 60 (2000) 201-262

Гибридные материалы

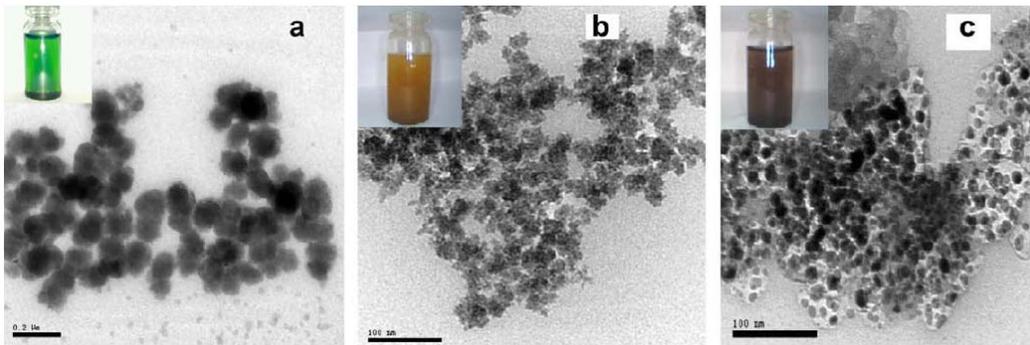
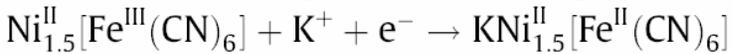
Composite

- Проблемы химической совместимости

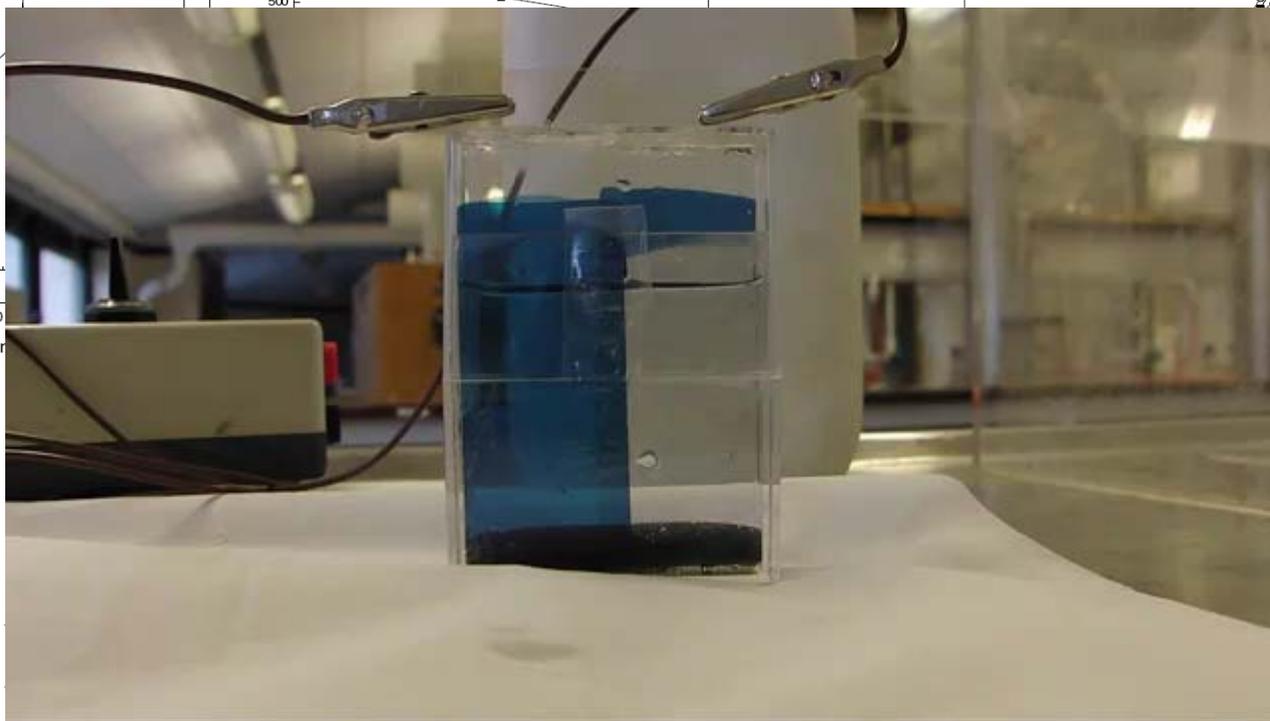
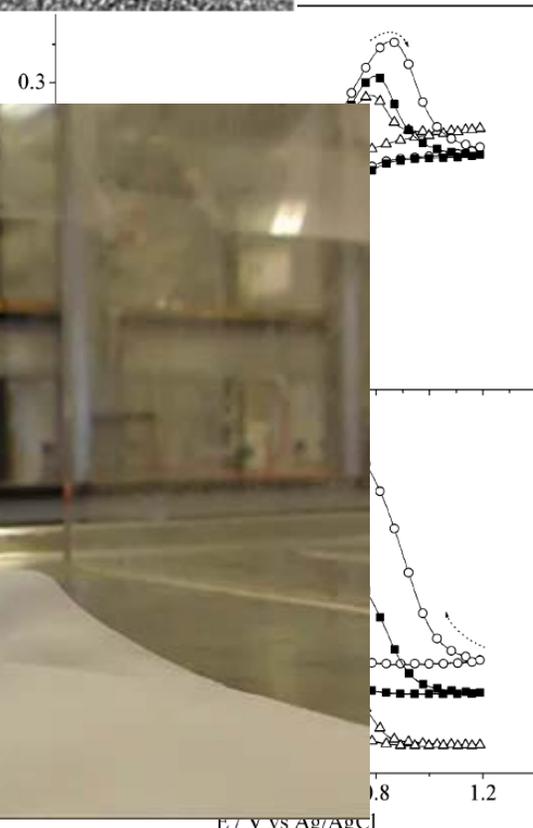
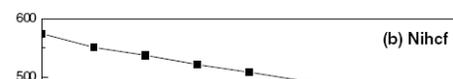
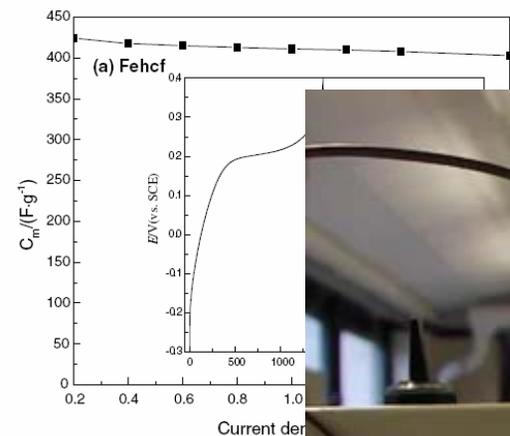
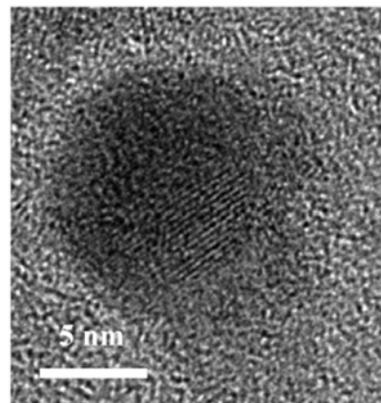
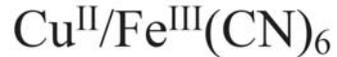


Берлинская лазурь и аналоги

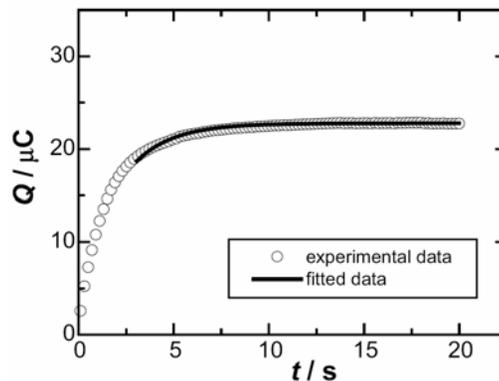
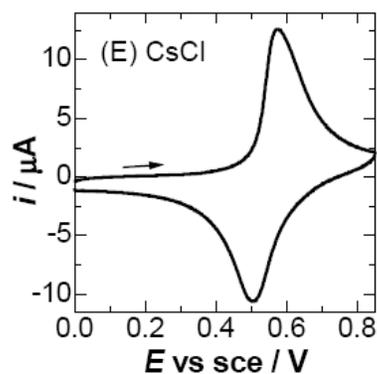
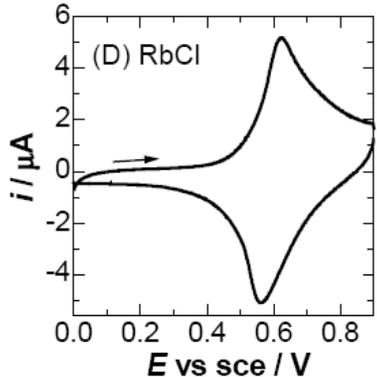
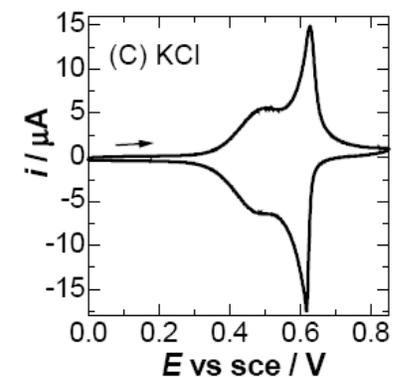
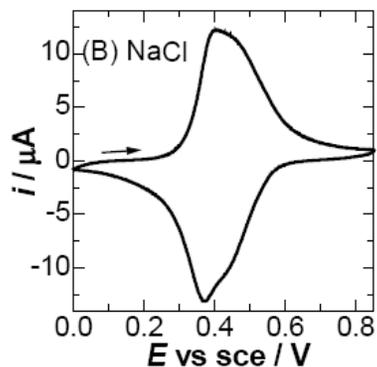
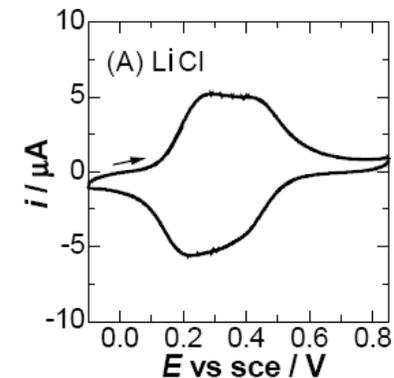
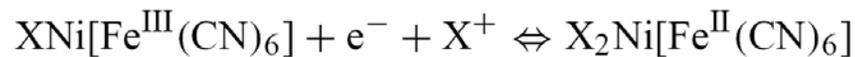
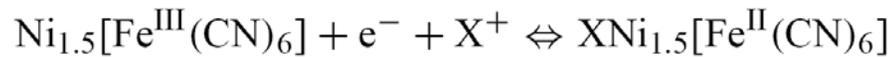
Суперконденсатор



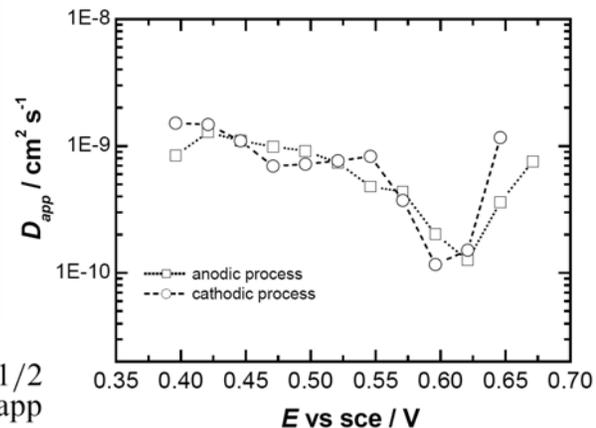
Электрохромизм



Берлинская лазурь и аналоги

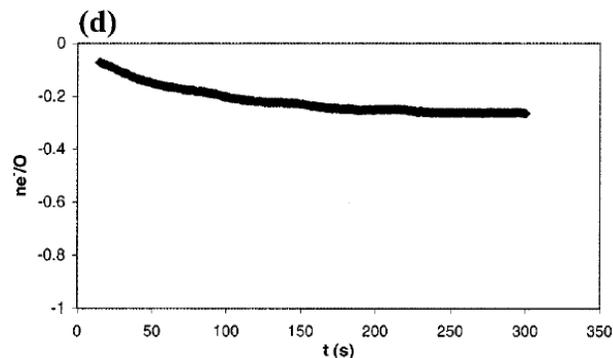
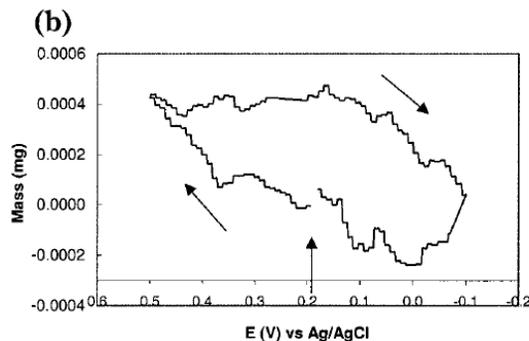
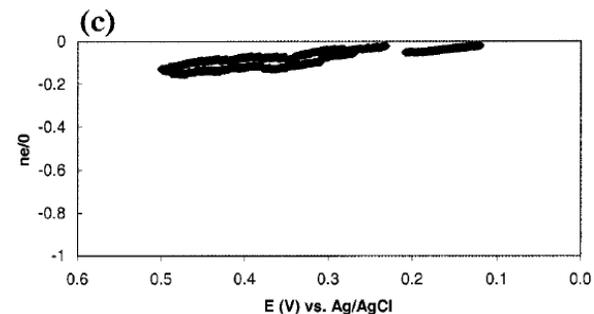
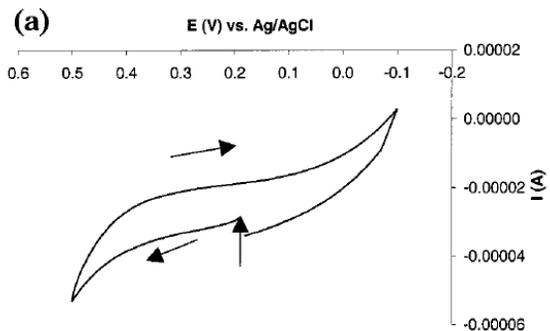
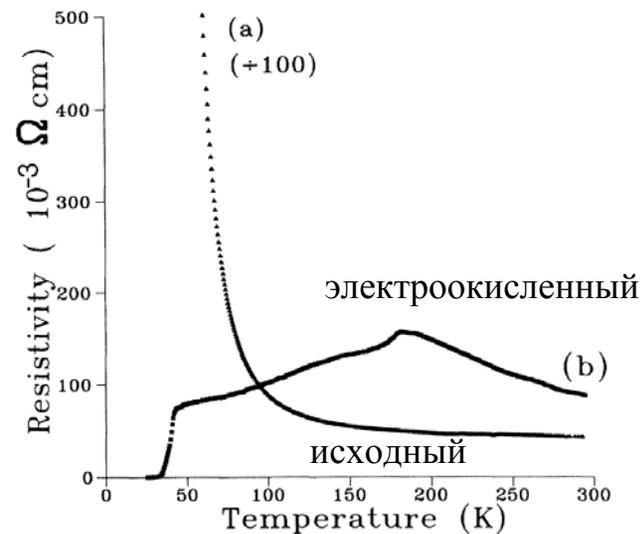
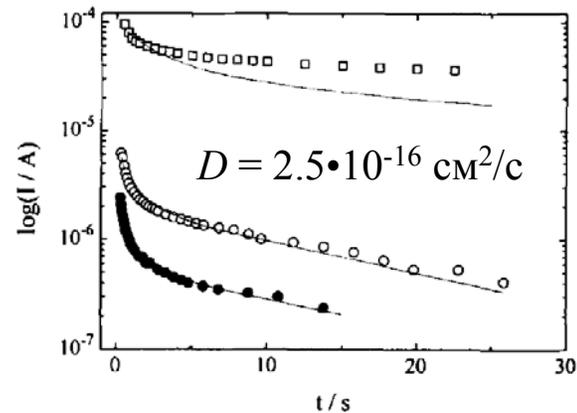
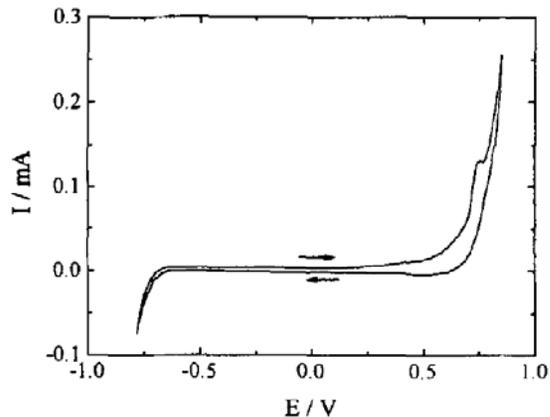
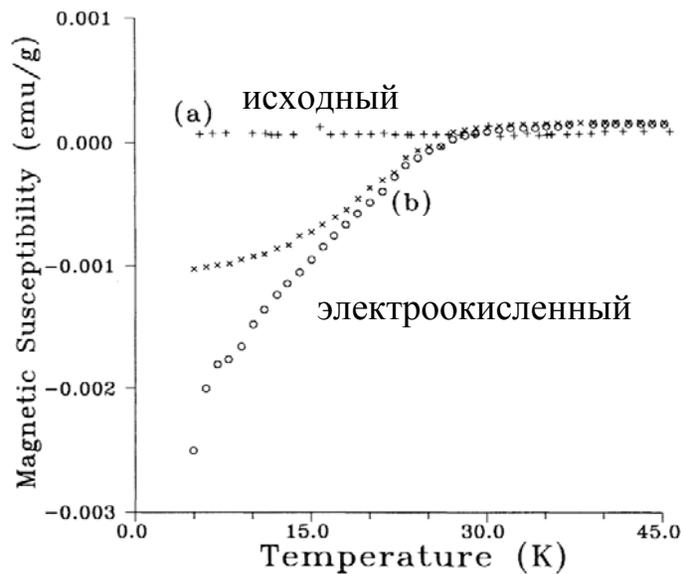
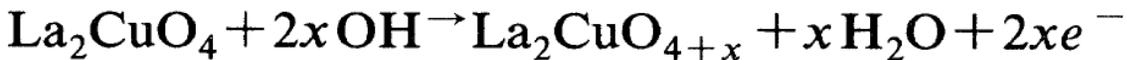


$$\left[\frac{Q}{t^{1/2}} \right] = 2nF\pi^{1/2}r^2C_0D_{\text{app}}^{1/2}$$



Electrolyte	$D_{\text{app,ox}} \times 10^9 \text{ (cm}^2 \text{ s}^{-1}\text{)}$	$D_{\text{app,red}} \times 10^9 \text{ (cm}^2 \text{ s}^{-1}\text{)}$	n^a
LiCl	1.16 (0.23)	0.63 (0.21)	3
NaCl	1.47 (0.15)	1.33 (0.23)	4
KCl	5.06 (0.43)	6.06 (0.53)	16
RbCl	1.25 (0.41)	2.38 (0.57)	3
CsCl	0.51 (0.13)	0.56 (0.16)	4

Электрохимическая интеркаляция в электросинтезе



Электрoхимическая интеркаляция в электросинтезе

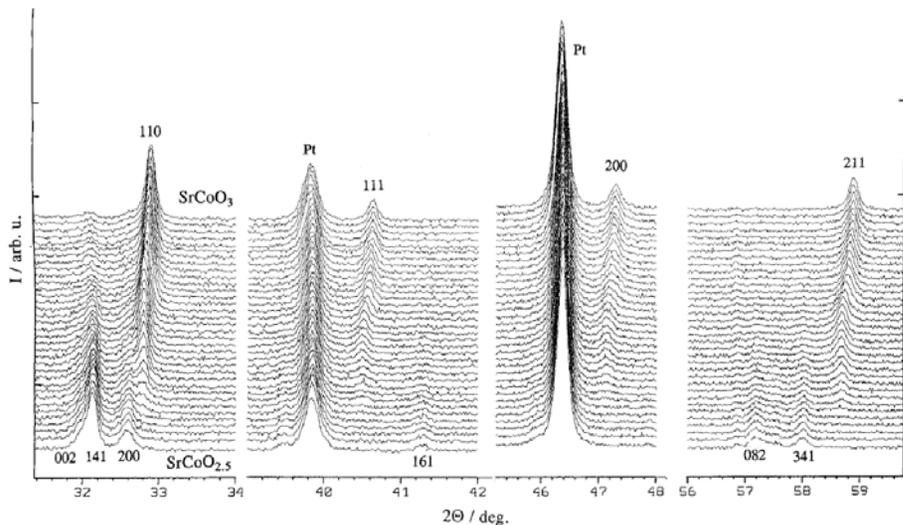
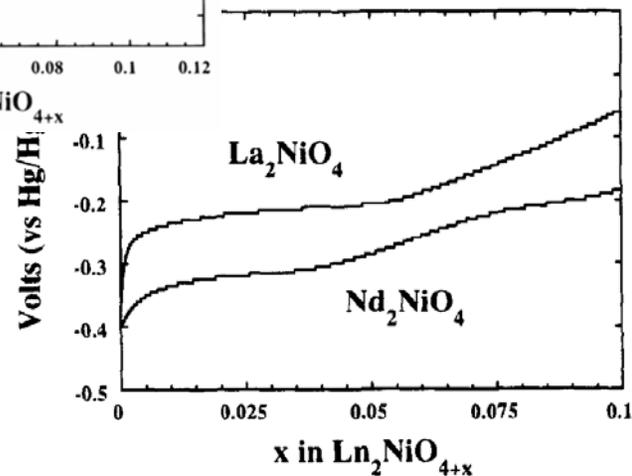
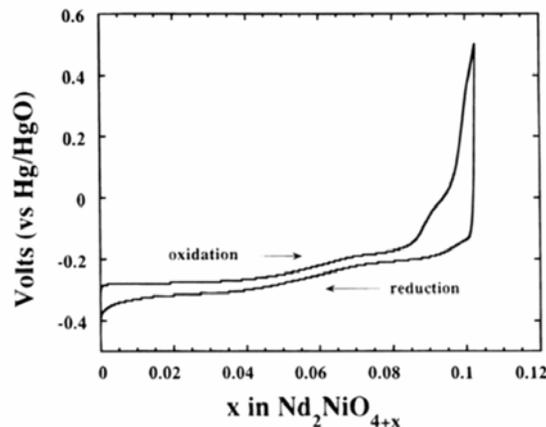
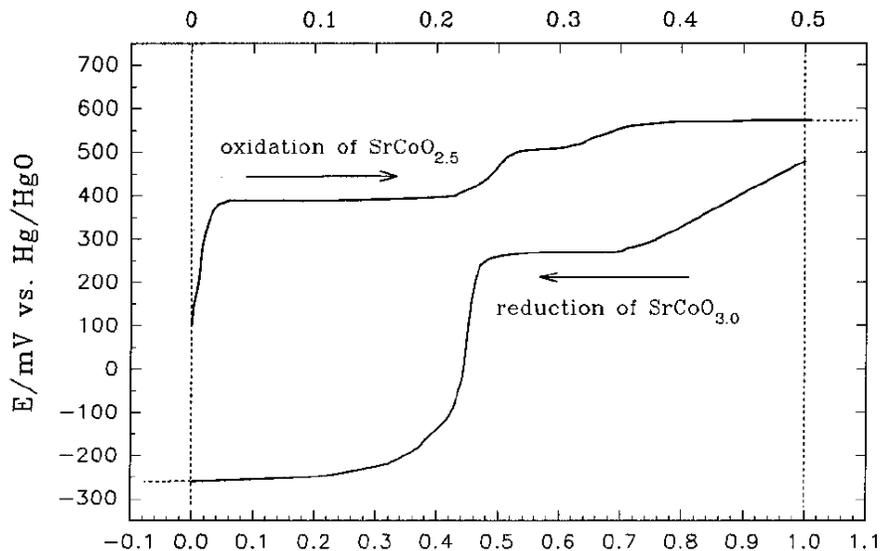
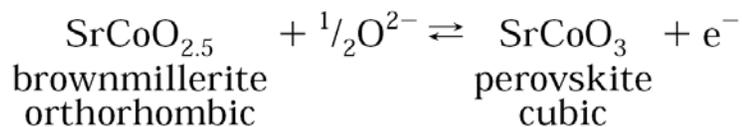
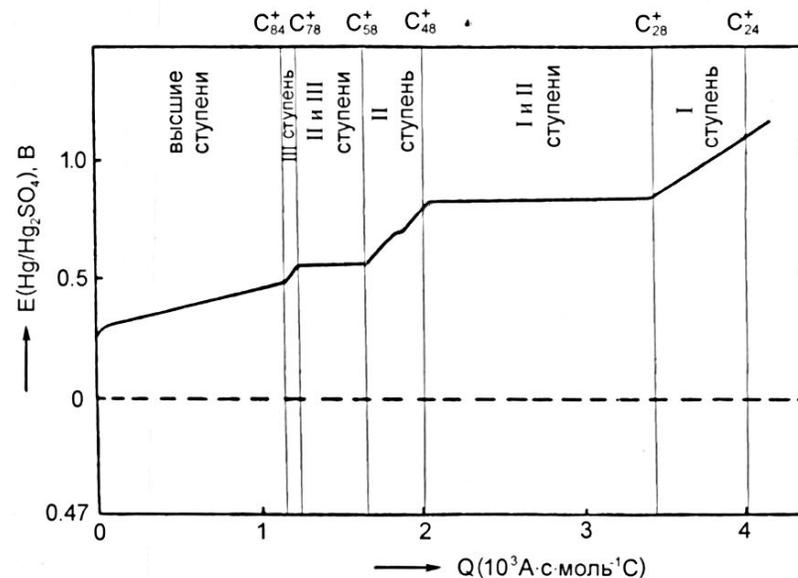
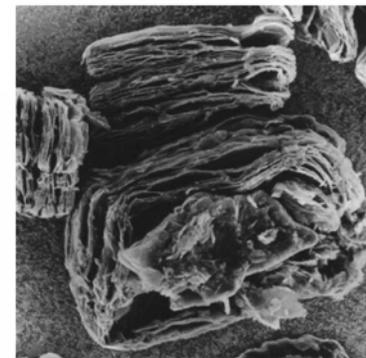
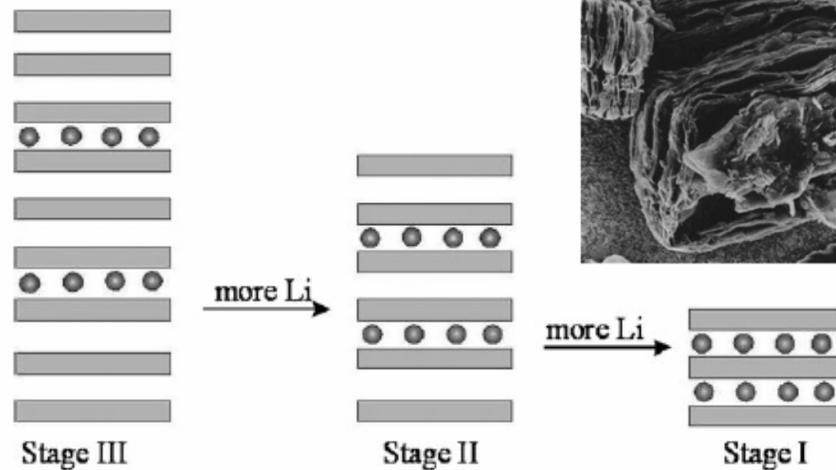
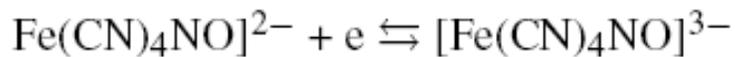
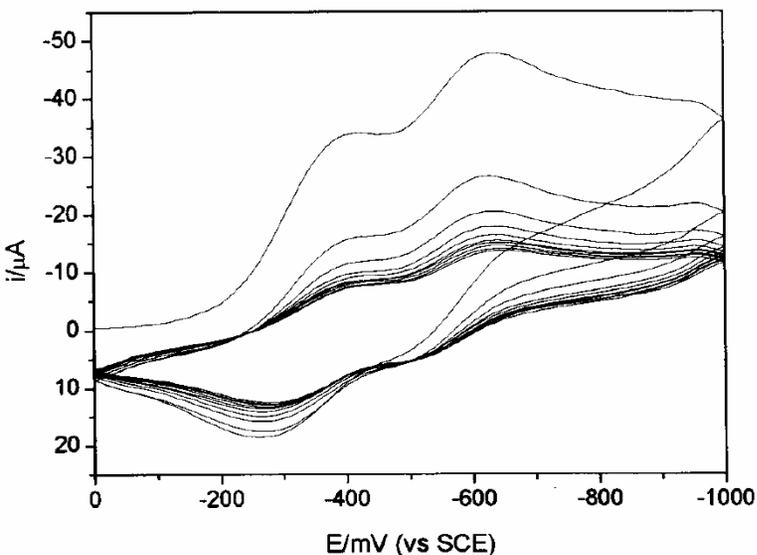
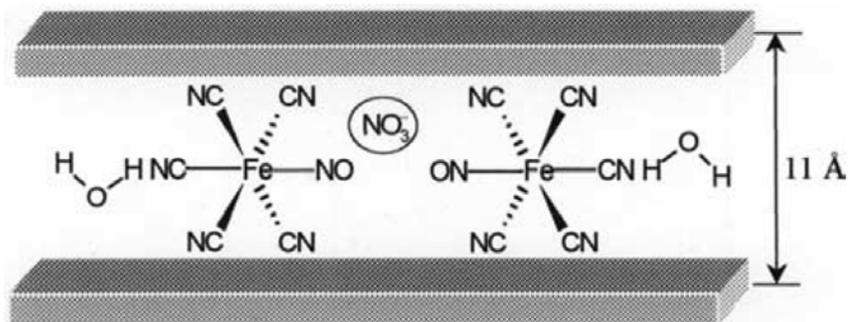


Table 1 Some examples of electrochemical oxidation of perovskite-related oxides

Starting material	Electrochemical conditions	Final material	Electrical behavior
$A_nM_nO_{3n-1}$ -type			
$\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$	$E = 400 \text{ mV}; 60 \text{ h}$	SrFeO_3	Metallic
$\text{Sr}_2\text{FeCoO}_5$	$I = 250 \mu\text{A}; 240 \text{ h}$	$\text{Sr}_2\text{FeCoO}_6$	Metallic
$\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_5$	$E = 500 \text{ mV}; 180 \text{ h}$	SrCoO_3	Metallic
$\text{Sr}_2\text{LaFe}_3\text{O}_8$	$E = 500 \text{ mV}; 190 \text{ h}$	$\text{Sr}_2\text{LaFe}_3\text{O}_{8.95}$	Semi-conducting
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.50}$	$E = 600 \text{ mV}; 15 \text{ h}$	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$	Metallic
$A_{n+1}M_nO_{3n+1}$ -type			
$\text{La}_2\text{CuO}_{4.01}$	$E = 430 \text{ mV}; 120 \text{ h}$	$\text{La}_2\text{CuO}_{4.09}$	Metal/superconducting
$\text{La}_2\text{CuO}_{4.01}$	$E = 390 \text{ mV}; 120 \text{ h}$	$\text{La}_2\text{CuO}_{4.04}$	Metal/superconducting
$\text{La}_2\text{CuO}_{4.01}$	$I = 10 \mu\text{A}; 430 \text{ h}$	$\text{La}_2\text{CuO}_{4.09}$	Metal/superconducting
$\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$	$E = 600 \text{ mV}; 15 \text{ h}$	$\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_{4.09}$	Metal/superconducting
$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$	$I = 100 \mu\text{A cm}^{-2}$	$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+\delta}$	Metal/superconducting
$\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$	$I = 50 \text{ mA}$	$\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4+\delta}$	Metal/superconducting
Nd_2NiO_4	Potential step (5 mV)	$\text{Nd}_2\text{NiO}_{4.25}$	Semi-conducting
La_2NiO_4	$E = 600 \text{ mV}; 100 \text{ h}$	$\text{La}_2\text{NiO}_{4.25}$	Semi-conducting
$\text{La}_3\text{Ni}_5\text{O}_7$	$I = 10 \mu\text{A}; 360 \text{ h}$	$\text{La}_3\text{Ni}_5\text{O}_{7.10}$	Metallic
$\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$	$I = 5 \mu\text{A}; 720 \text{ h}$	$\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10.10}$	Metallic

Слоистые: гидроксиды, графит...

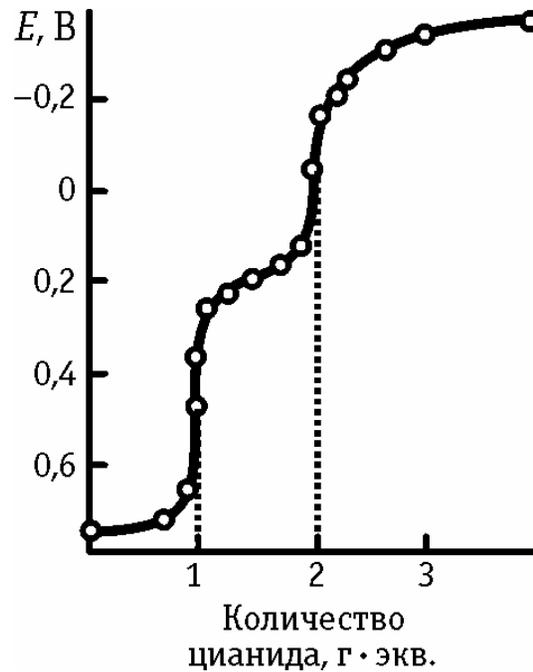


Гальваностатическое внедрение H_2SO_4 в пирографит
в 18М серной кислоте, $I=10 \text{ мкА}$

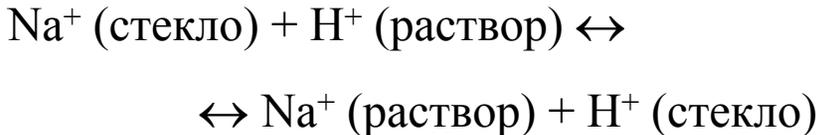
Традиционный электроанализ

6.9, 10.7

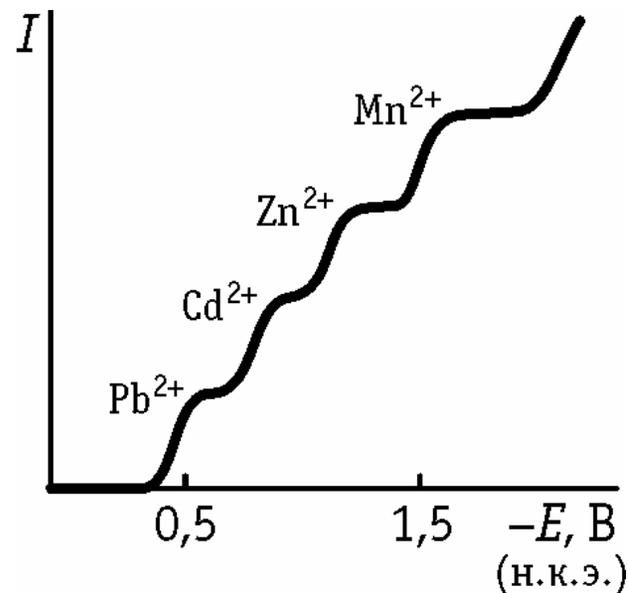
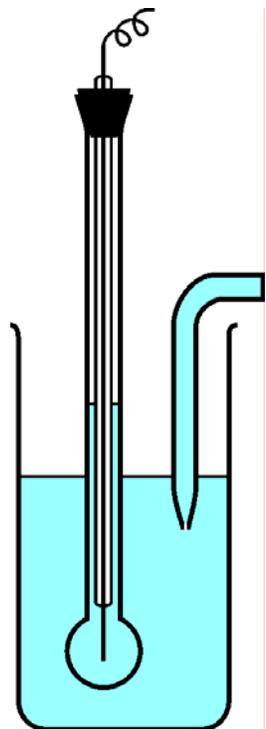
- Кондуктометрия (кондуктометрическое титрование)
- Потенциометрия (потенциометрическое титрование)
- Кулонометрия (гравиметрия, кулонометрическое титрование)
- Полярография
 - Полярография с накоплением
 - Адсорбционный полярографический анализ
 - Амперометрическое титрование
- Ионселективные электроды и биосенсоры



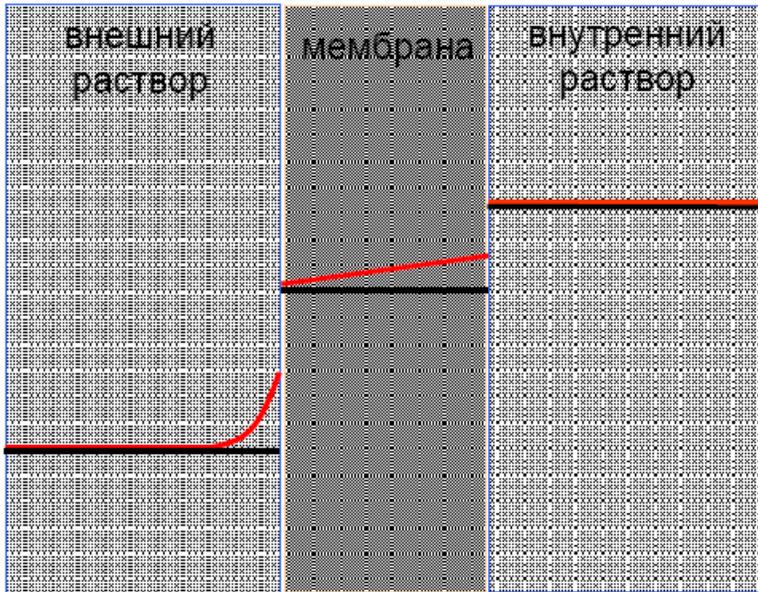
Pt | Ag | AgCl, 0.1 M HCl | стекло
 | раствор :: KCl, Hg₂Cl₂ | Hg | Pt



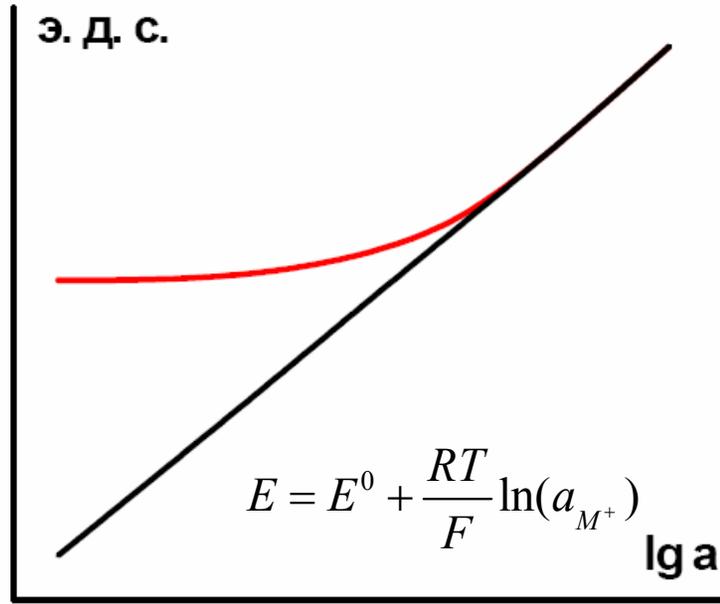
$$E_{cm} = E^0 + \frac{RT}{F} \ln(Ka_{H^+} + a_{Na^+})$$



Ионселективные электроды

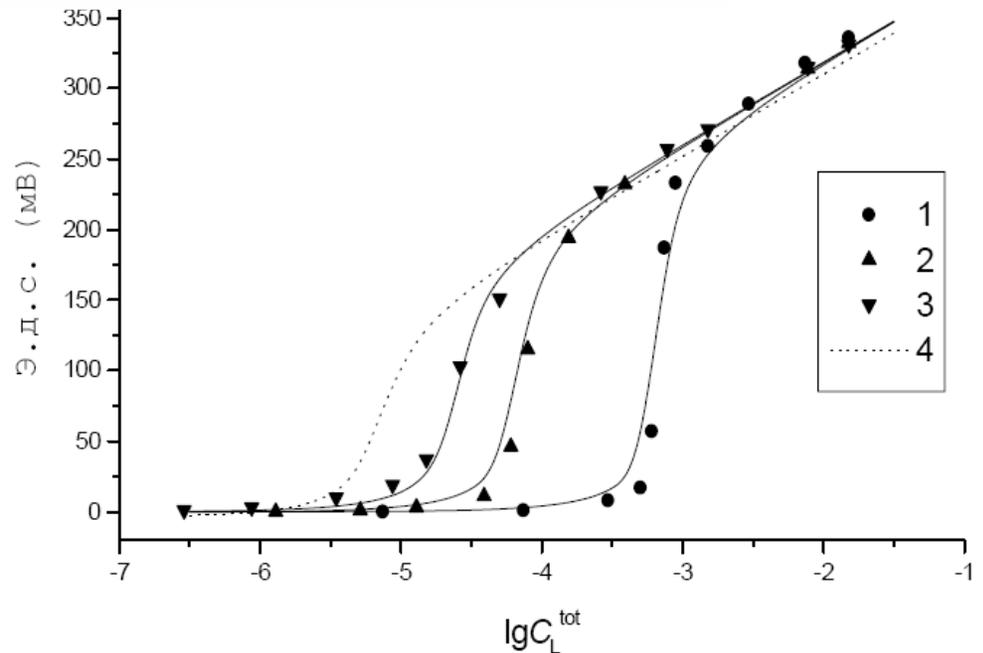


А



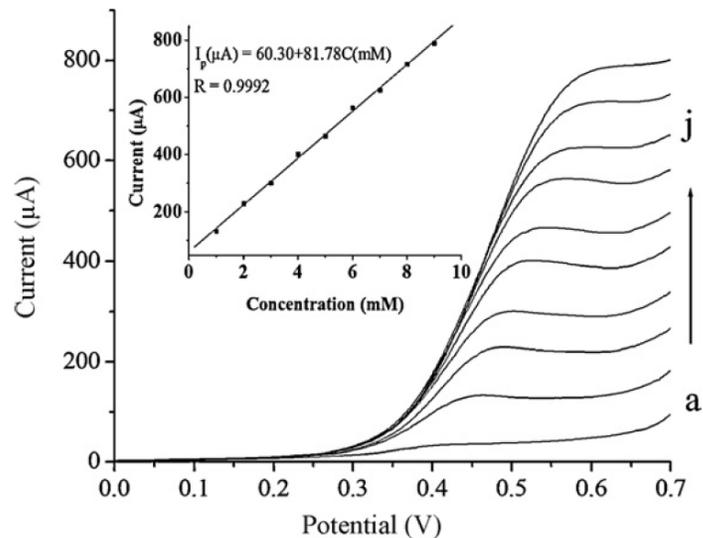
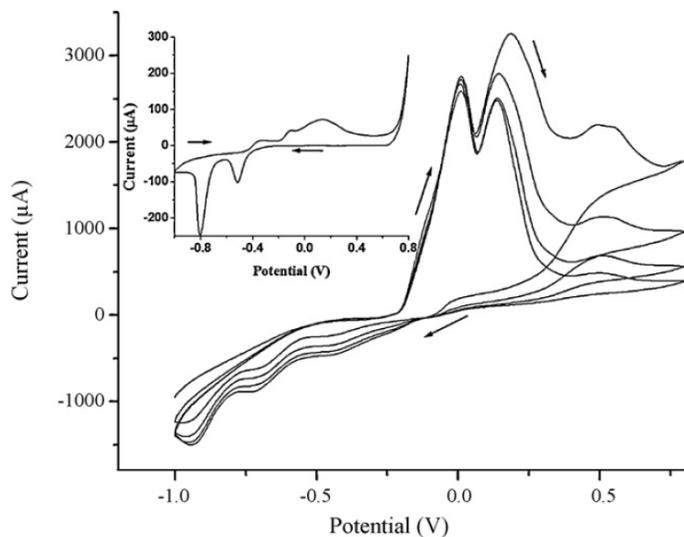
Б

- Селективность
- Трансмембранный перенос



Электроанализ

Глюкоза / CuO-CuO_x-Cu



Fe (II) / diamond

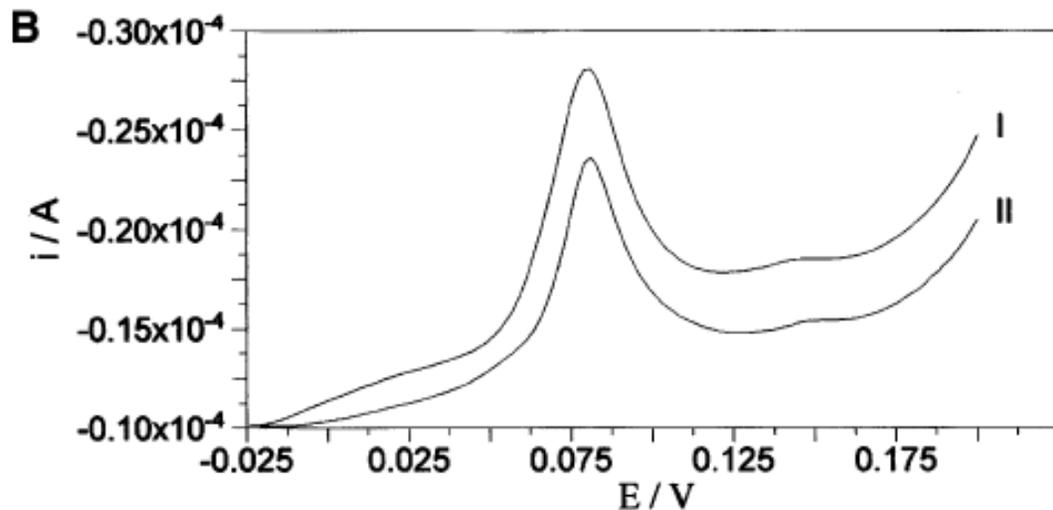


Table 1. Amperometric Selectivity Coefficients^a

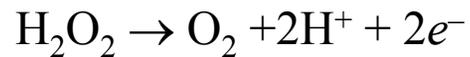
interfering species (J)	electrode based on		
	natural diamond	synthetic-1	synthetic-2
	<i>K</i> _{amp}		
Mg ²⁺	1.20 × 10 ⁻³	3.50 × 10 ⁻³	1.10 × 10 ⁻³
Cr ³⁺	2.10 × 10 ⁻³	3.26 × 10 ⁻³	1.25 × 10 ⁻³
Mn ²⁺	2.30 × 10 ⁻³	8.29 × 10 ⁻³	1.18 × 10 ⁻³
Cu ²⁺	6.67 × 10 ⁻⁴	4.78 × 10 ⁻³	8.14 × 10 ⁻⁴
Zn ²⁺	1.91 × 10 ⁻³	1.00 × 10 ⁻³	3.36 × 10 ⁻³

^a All measurements were made at 25 °C; all values are the average of ten determinations.

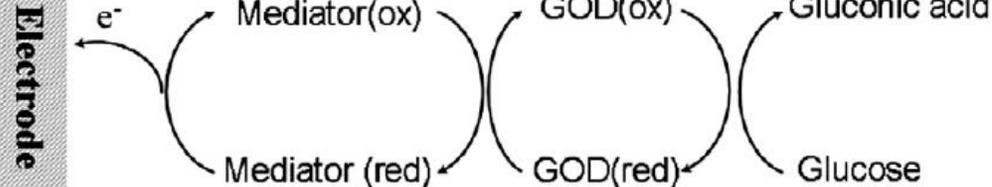
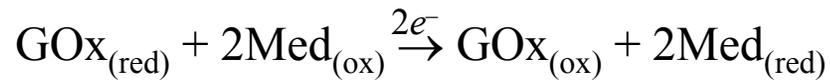
Биосенсоры

6.10

Первое поколение (С. Андайк, Дж. Хикс 1967)



Второе поколение

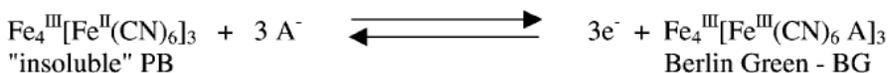
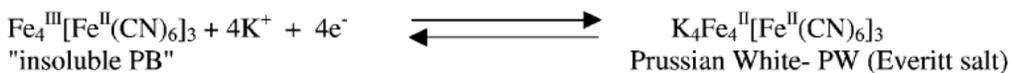
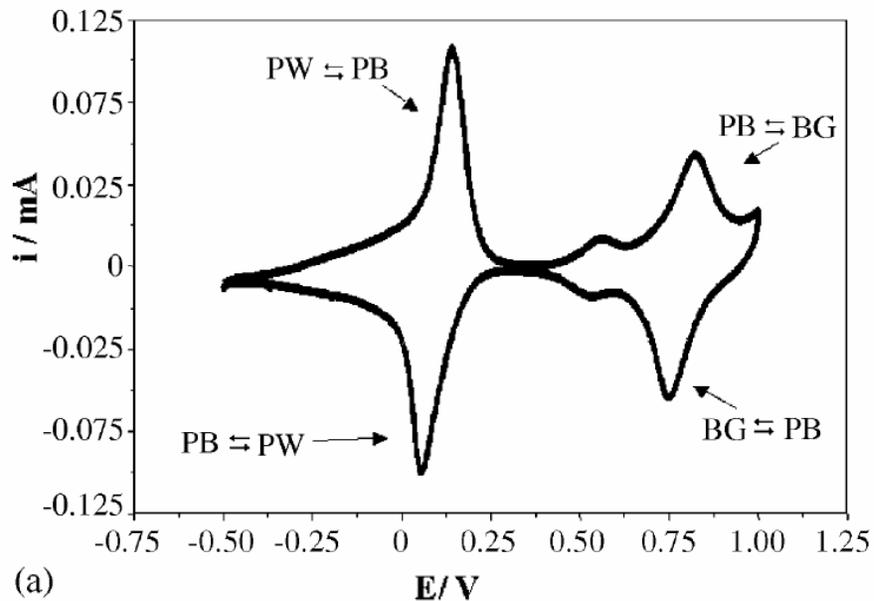


Третье поколение (в разработке)

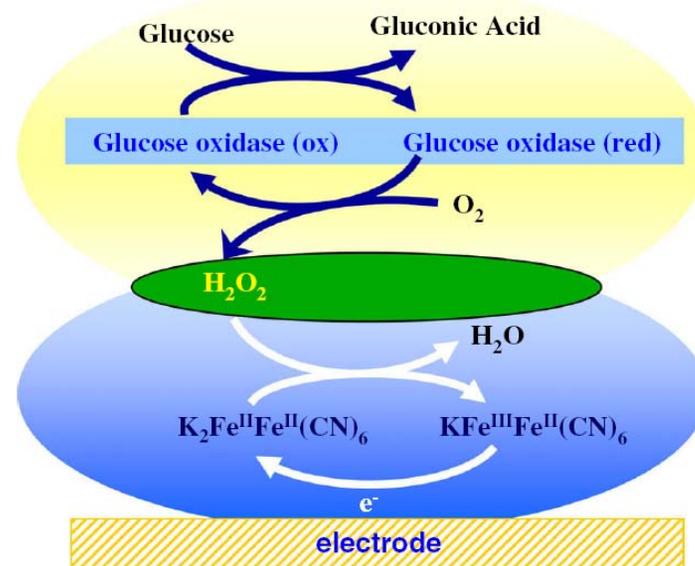
Прямой перенос электрона с фермента на электрод

Берлинская лазурь - медиатор

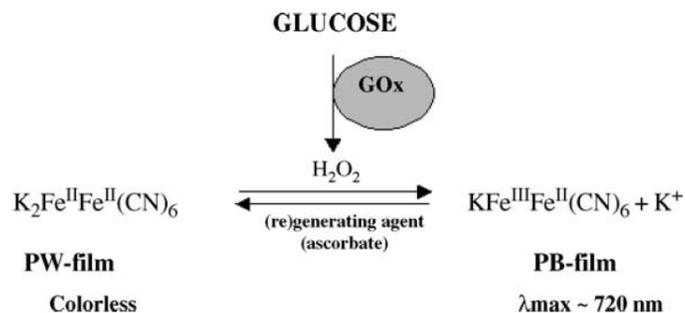
Analyte	Me-hexacyano-ferrate, Me:	Enzyme
Hydrogen peroxide	Fe	—
	Co (Fe ?)	—
	Cr (Fe ?)	—
	Fe, Cu	—
	Ti	—
	Cu	—
Glucose	Fe	Glucose oxidase
	Cr (Fe ?)	Glucose oxidase
	Co (Fe ?)	Glucose oxidase
	Cu	Glucose oxidase
	Ni	Glucose oxidase
D-Alanine	Fe	D-Amino acid oxidase
Ethanol	Fe	Alcohol oxidase
Glutamate	Fe	Glutamate oxidase
Oxalate	Cr (Fe ?)	Oxalate oxidase
Choline	Fe	Choline oxidase



Электрохимическое детектирование



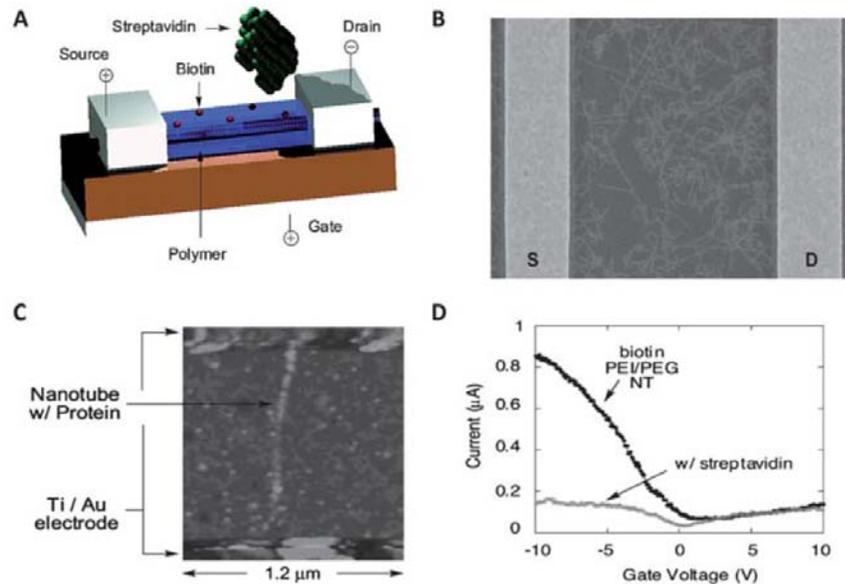
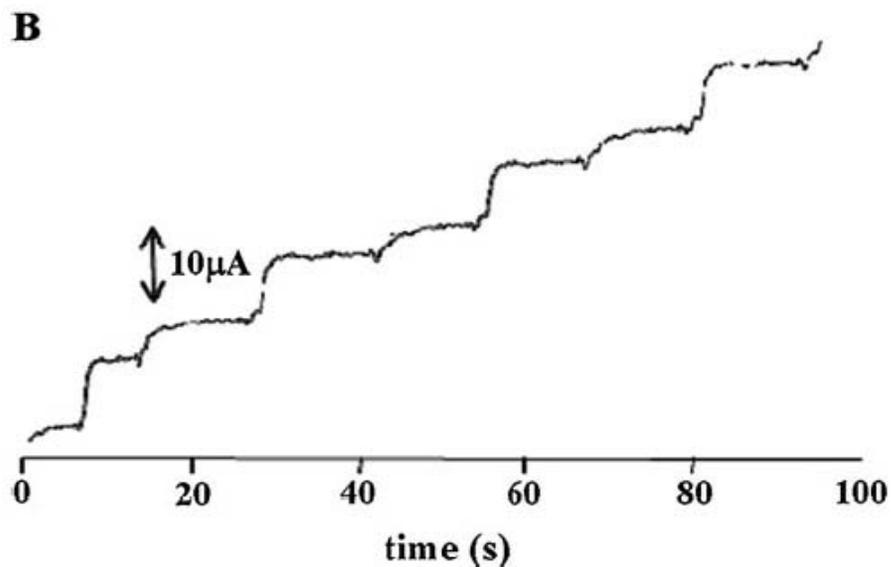
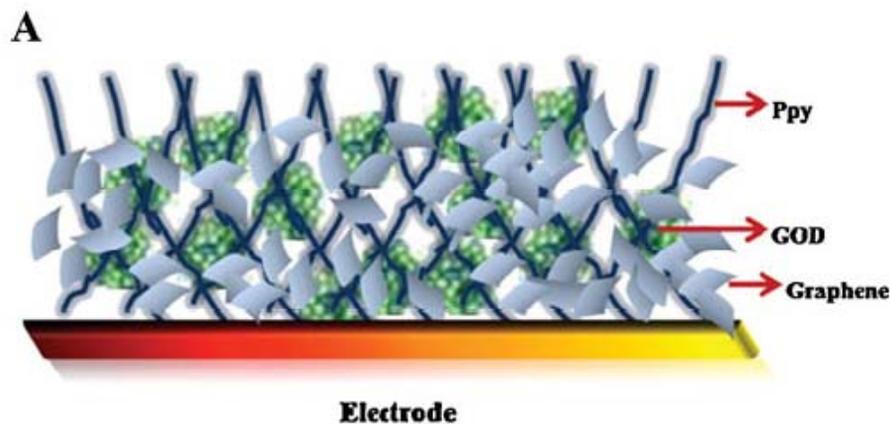
Оптическое детектирование



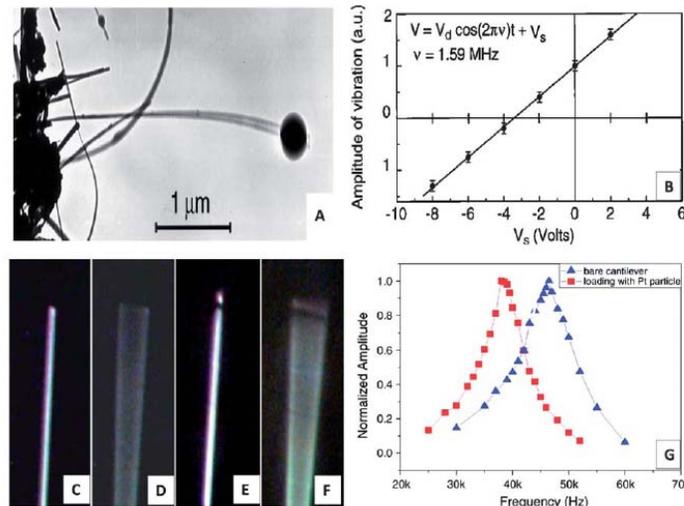
Углеродные материалы

SWNT-транзистор

Графен-GOx-PPy



Механический сигнал



Сенсоры: тринитротолуол

- Выбор системы
- Выбор потенциала при котором есть оптимальный сигнал
- Построение калибровочной зависимости

Электрод: алмаз

