

*До 150-річчя від дня народження академіка В.І. Вернадського
та 95-річчя Національної академії наук України*

**Виїзна сесія Наукової ради НАН України з проблеми
“Електрохімія”**

ЕЛЕКТРОХІМІЯ ТВЕРДИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

А.О. Омельчук,

*Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського
НАН України, м. Київ*



*м. Івано-Франківськ, Гута,
21-25 січня 2013 р.*



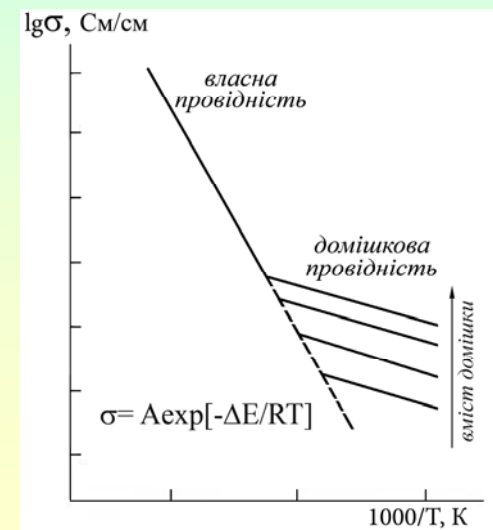
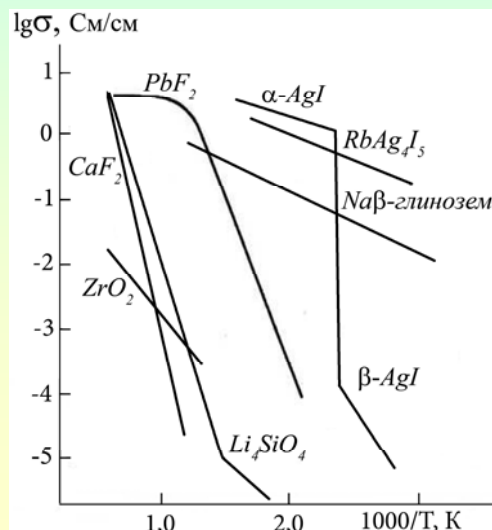
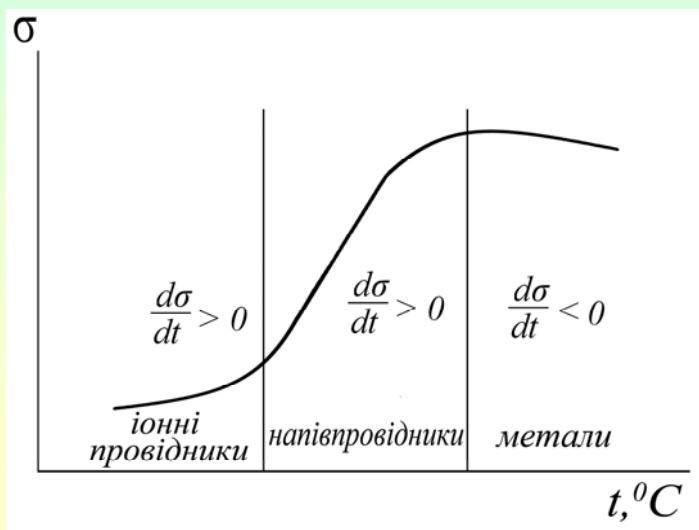
Тверді електроліти

М.Фарадей (1833) – електропровідність Ag_2S ; (1834) – фарадеївський фазовий перехід PbF_2

Тверді електроліти (ТЕ) – це кристалічні, полікристалічні чи аморфні (склоподібні) матеріали, в яких іони певного знаку здатні рухатись під дією зовнішнього електричного поля, що забезпечує їм провідність в інтервалі ($\sim 10^{-3}$ - 10 См/см) в залежності від наданої температури.

Іонна складова загальної провідності **ТЕ** на 5-6 порядків вища за електронну, тобто числа переносу практично дорівнюють 1, а значення коефіцієнтів дифузії за порядком величини співставимі зі значеннями розчинів сильних електролітів чи розплавів (10^{-5} - $10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$).

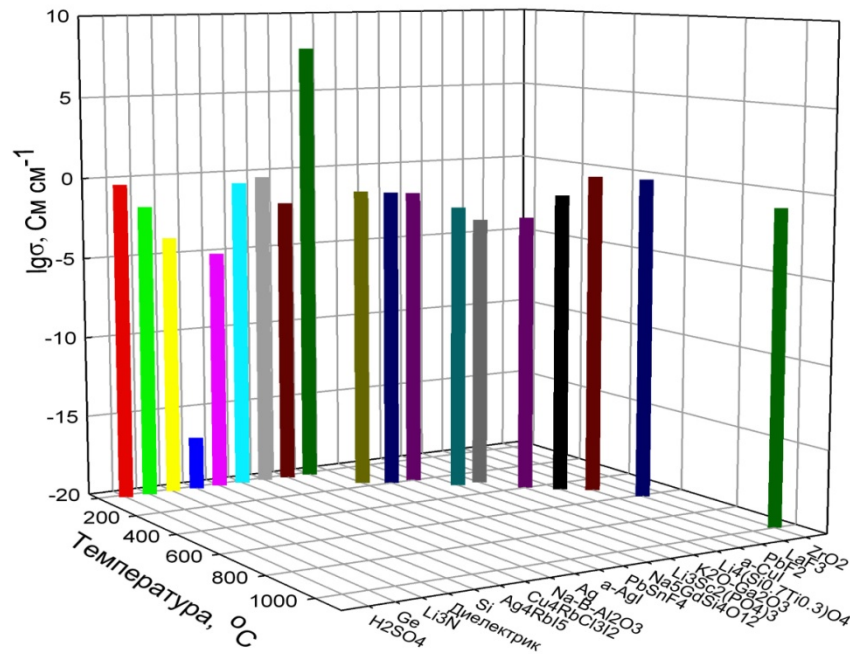
Суперіоніки – тверді електроліти, які при кімнатній температурі мають електропровідність порядку 10^{-3} - 10^{-1} См/см





Електропровідність деяких твердих електролітів

при кімнатній температурі (298 K)



Електроліт	Рухливий іон	σ , См/м	E_a , eВ
RbAg_4I_5	Ag^+	28	0,10
$\text{Ag}_6\text{WO}_4\text{I}_4$	Ag^+	4,2	0,25
$\text{Cs}_2\text{Ag}_3\text{Br}_3\text{I}_2$	Ag^+	0,1	0,38
$\text{Cu}_4\text{RbCl}_3\text{I}_2$	Cu^+	47	0,12
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3$	Na^+	0,5	0,15
$\text{Na}_5\text{DySi}_4\text{O}_{12}$	Na^+	0,50	0,21
$\text{H}_2\text{UO}_2\text{PO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	H^+	0,32	0,32
$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 19\text{H}_2\text{O}$	H^+	1,20	0,43
$\text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	H^+	1,6	0,22
$\alpha\text{-PbSnF}_4$	F^-	0,3	0,20
H_2SO_4 (10 мас.%)		39,2	
H_2SO_4 (83 мас.%)		98,9	



ТВЕРДІ ЕЛЕКТРОЛІТИ

Катіонні

Іонно-електронні

Аніонні

H^+ , Li^+ , Na^+ ,
 Ag^+ , Cu^+ , K^+ , Rb^+ , Tl^+ ,
 Cs^+ , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} ,
 Pb^{2+} , Al^{3+} , Sc^{3+} ,
 Ce^{3+} , Eu^{3+} , Eu^{2+}

O^{2-} , F^- , S^{2-} ,
 Cl^- , Br^-

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ПРИСТРОЇ

Джерела струму

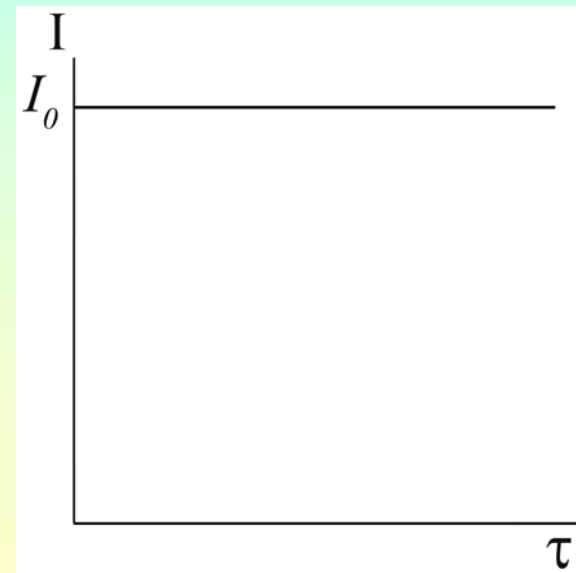
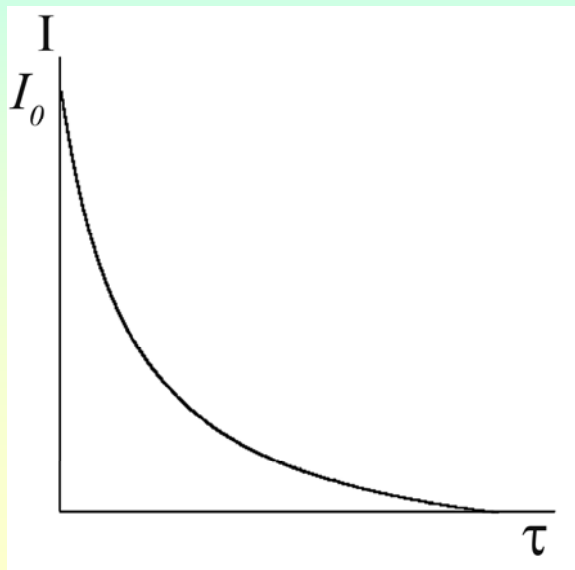
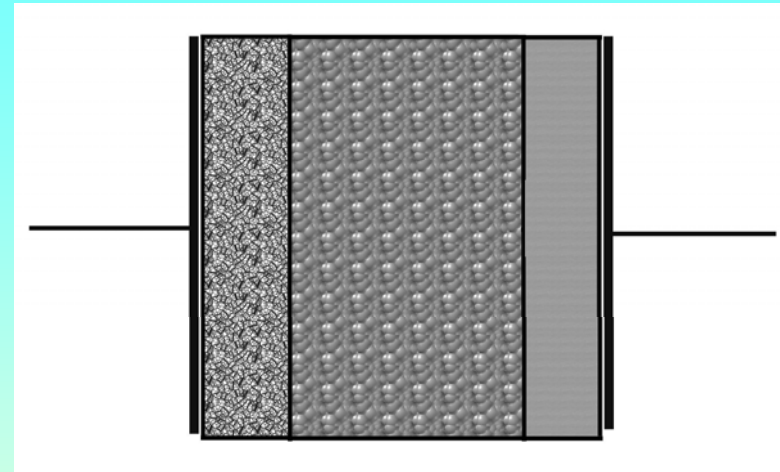
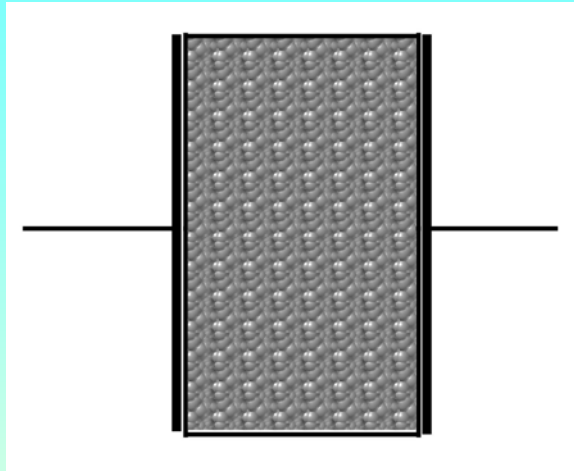
Сенсори

Іон-селективні
електроди

Мембранні
технології



Сумісність з електродними матеріалами

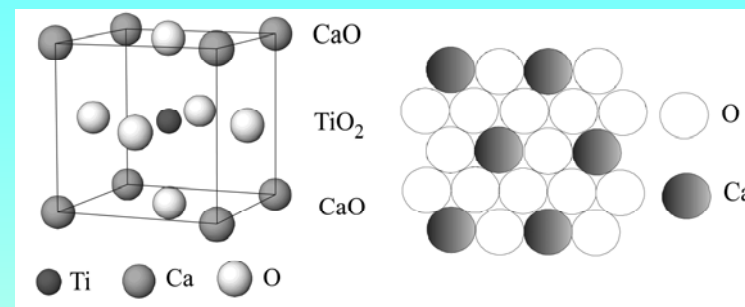




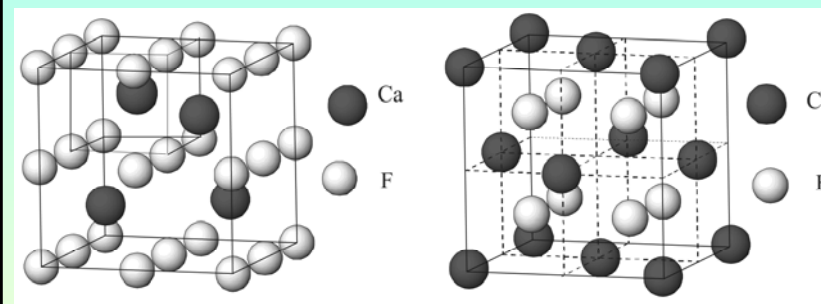
Кисеньпровідні електроліти та електродні матеріалами

Матеріал	Структура
<p>Катод:</p> $(La_{1-x}Ca_x)MnO_3$; $(La_{1-x}Sr_x)(Co_{1-x}Fe_x)O_3$; $(Sm_{1-x}Sr_x)CoO_3$; $(Pr_{1-x}Sr_x)(Co_{1-x}Mn_x)O_3$	перовскіт перовскіт перовскіт перовскіт
<p>Проміжний шар:</p> $La_{1-x}Sr_xCrO_3$	перовскіт
<p>Електроліт:</p> $Zr_{1-x}Y_xO_2$; $Ce_{1-x}R_xO_2$, R = PЗЕ; $Bi_{2-x}R_xO_3$, R = PЗЕ	Флюорит; Флюорит; дефектний флюорит;
$Gd_{1.9}Ca_{0.1}Ti_2O_{6.95}$ $(La,Nd)_{0.9}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.8}$	пірохлор перовскіт
<p>Анод:</p> $Ni/Zr_{1-x}Y_xO_2$	КОМПОЗИТ

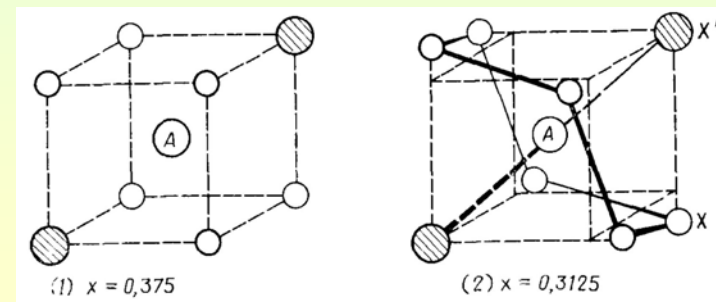
Структура перовскіту



Структура флюориту

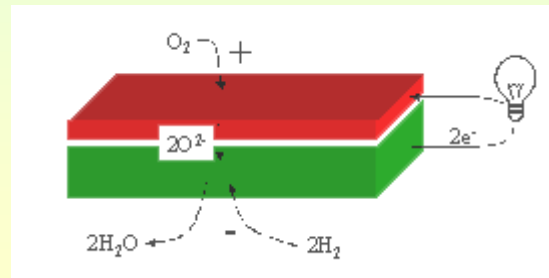
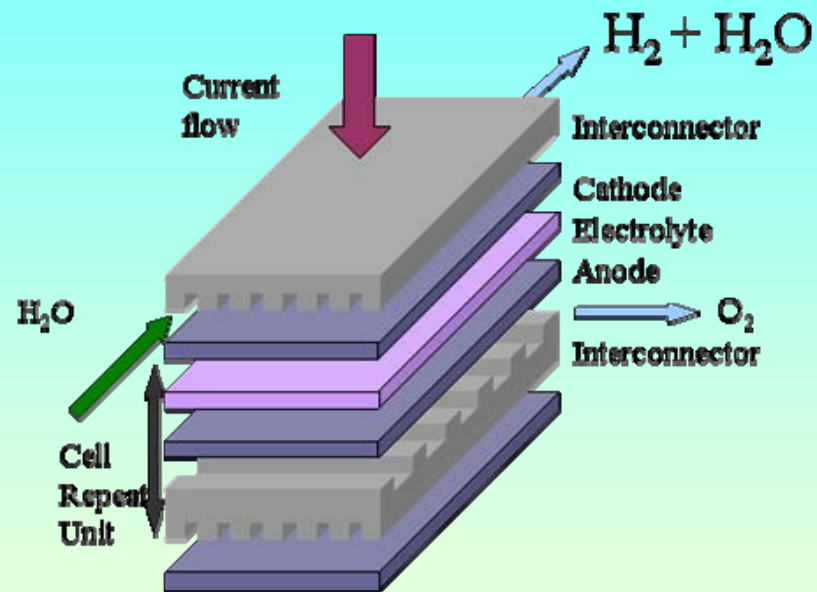
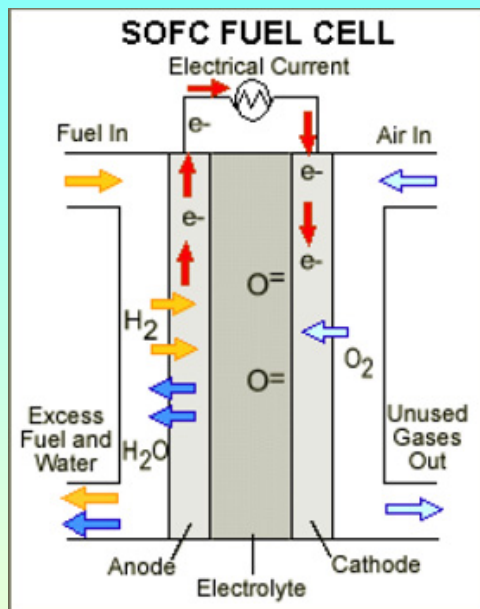


Структура пірохлору





Високотемпературні паливні елементи з використанням твердих кисень провідних електролітів (solid-oxide fuel cell, SOFC)



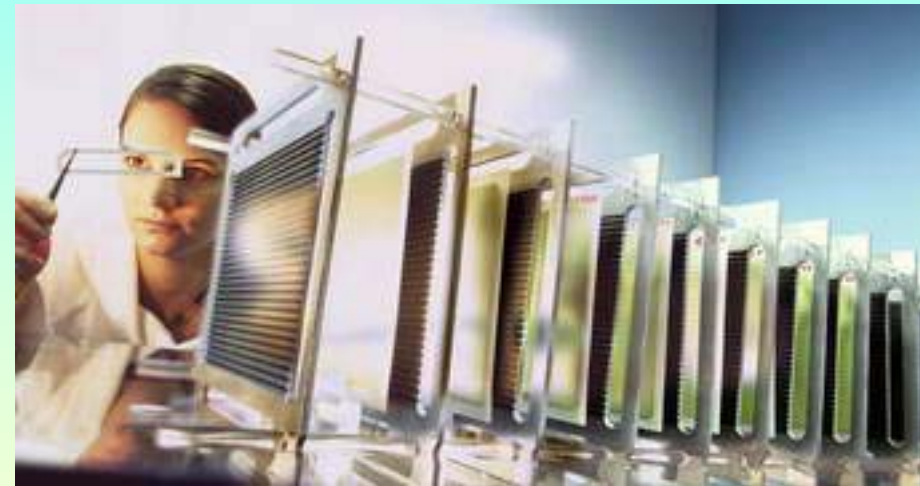
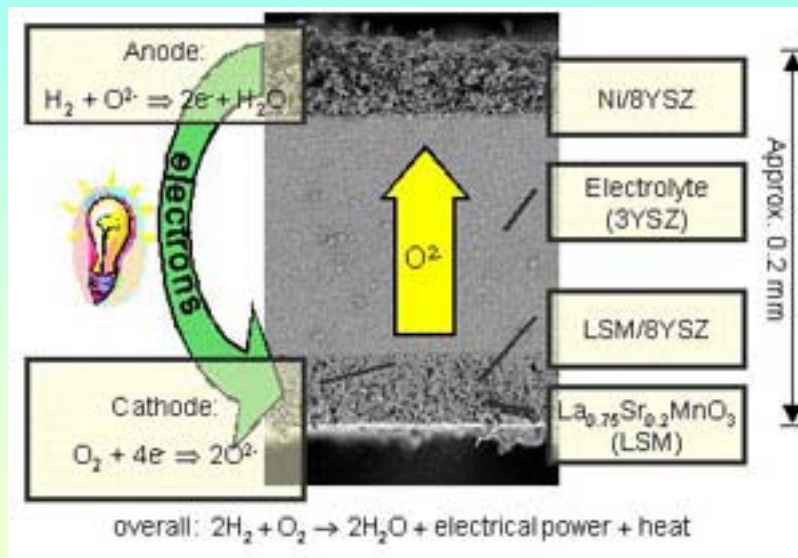


Високотемпературні паливні елементи з використанням твердих кисень провідних електролітів (solid-oxide fuel cell, SOFC)

Німеччина (*Staxera GmbH*).

t від 800°C, W = 20 Вт

<http://elementy.ru/news/164553>



(фото с сайта www.physorg.com © Bayer AG)



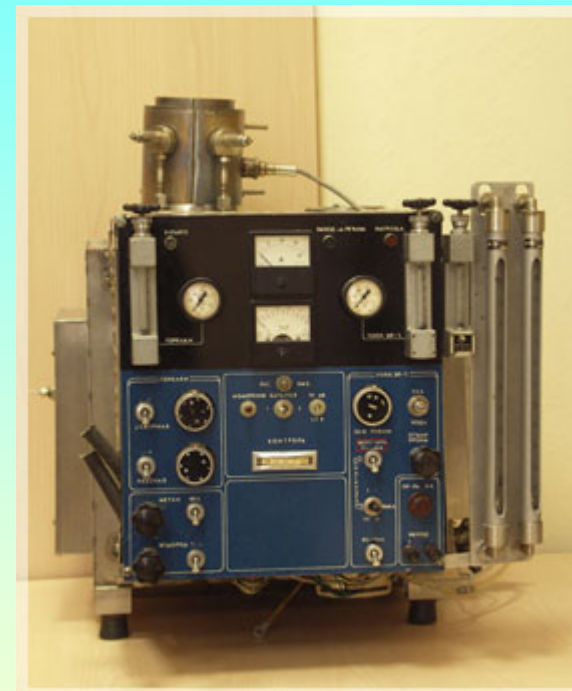
Високотемпературні паливні елементи з використанням твердих кисень провідних електролітів (solid-oxide fuel cell, SOFC)



Нідерланди (Siemens)

20000 год. безперервної
експлуатації

http://latestenergy.ru/index.php?option=com_content&view=article&id=288:2012-03-12-03-40-42&catid=43:toplivnye-jelementy&Itemid=60

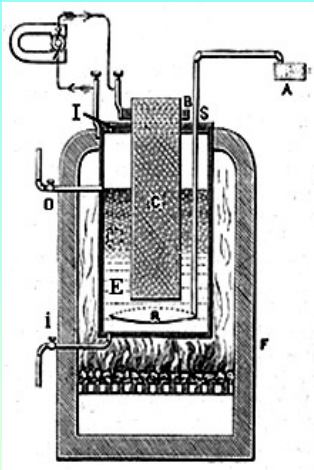


**Дослідний зразок паливного
елементу ІВТЕ УрВ РАН**

http://www.uran.ru/gazetanu/2007/09/nu21/wvmnu_p4_21_092007.htm

Пряме перетворення енергії вугілля в електричну Direct Carbon Fuel Cell (DCFC) - Coal Gasification

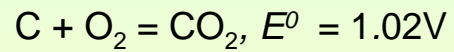
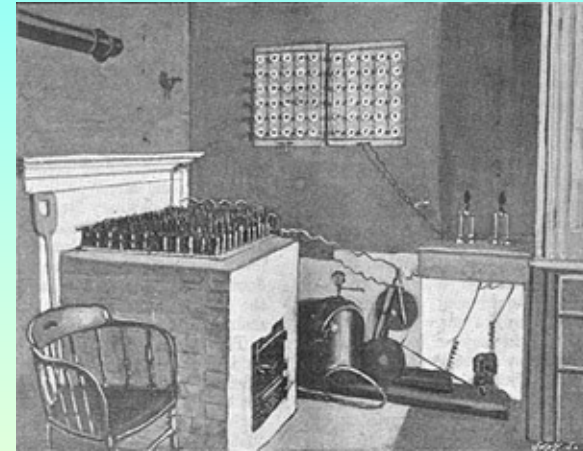
(William W. Jacques) (Патент США № 555511, 1896)



$E_{PC} = 1,0 \text{ В}$

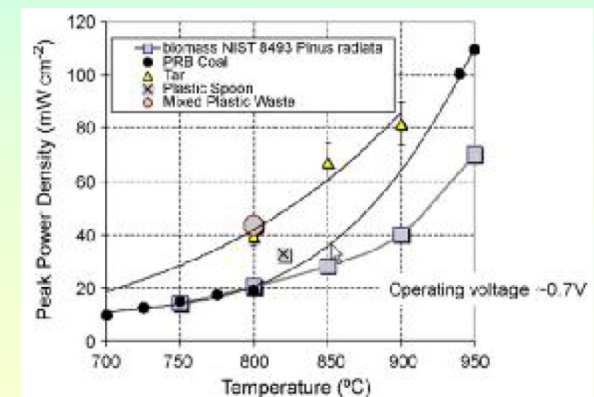
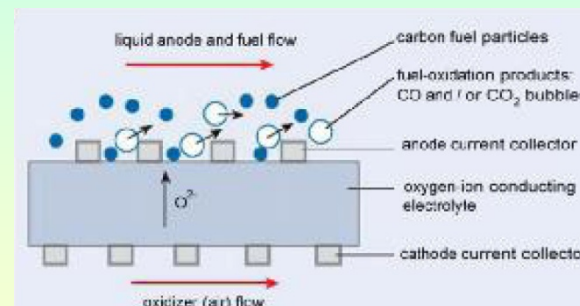
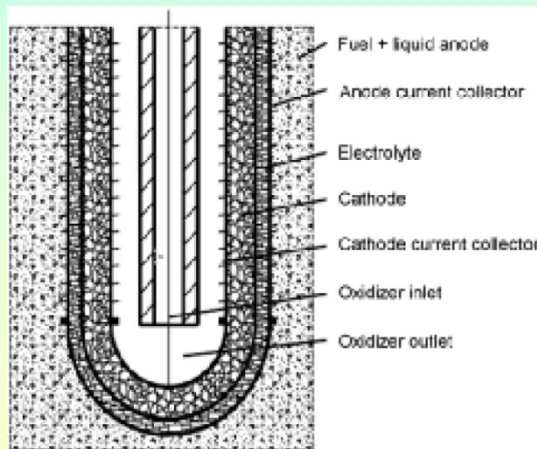
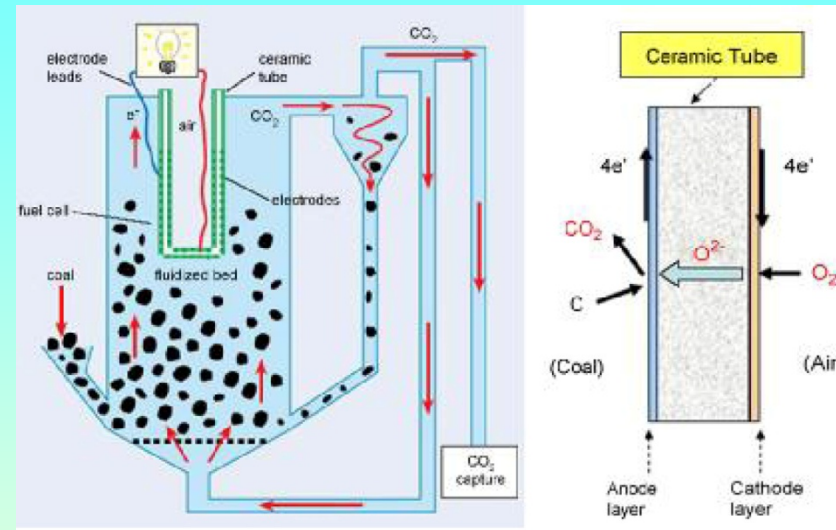
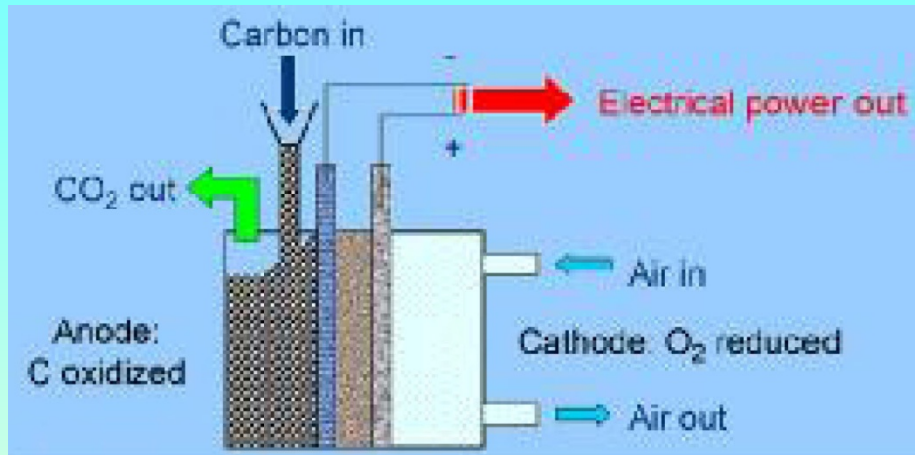
$W = 150 \text{ Вт}$

$\text{Ккд.} = 35\%$





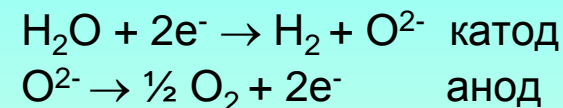
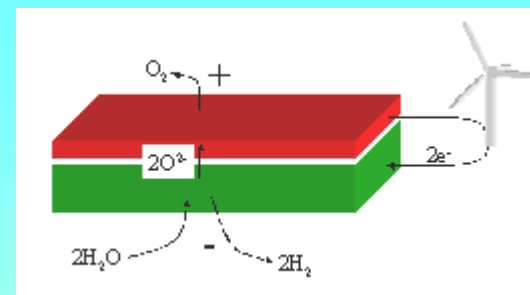
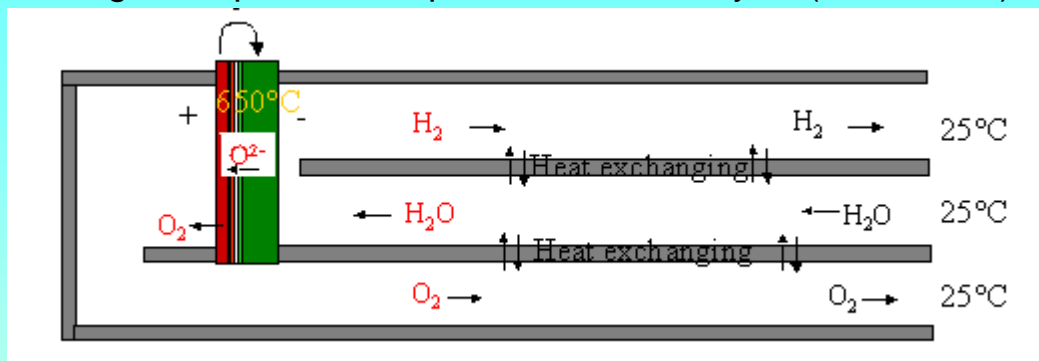
Високотемпературні паливні елементи з використанням твердих кисень провідних електролітів та вугілля як палива (DCFC)





Високотемпературний електроліз води ВТЕВ

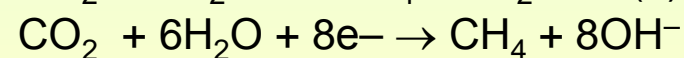
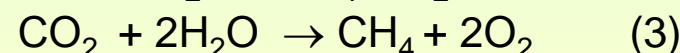
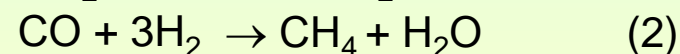
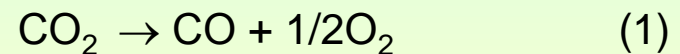
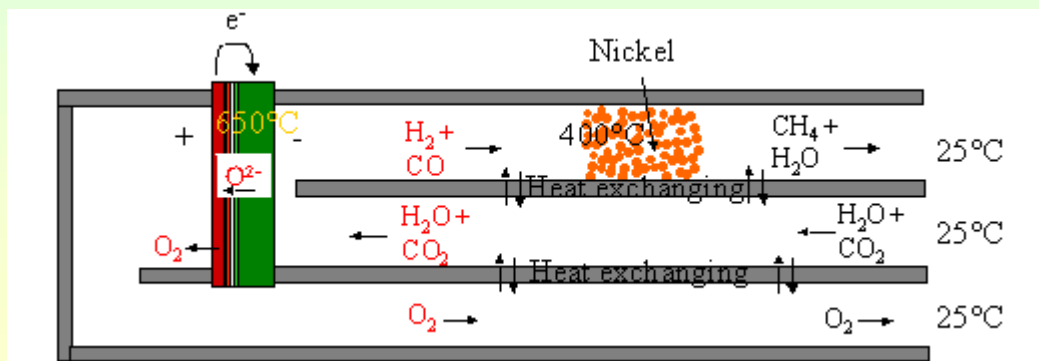
High Temperature Vapor Phase Electrolysis (*HOT ELLY*)



Вартість водню, що отримують ВТВ, приблизно вдвічі вища за вартість водню, отриманого паровою конверсією метану (оцінюється \$ (3,5-4,3) 10^{-2}\$ за 1 м³, при цьому слід взяти до уваги, що 25-40% природного газу витрачається на забезпечення теплового режиму даного процесу.

German HOT ELLY system забезпечують вихід за струмом 92% , в той час, як відомі низькотемпературні – 85%.

$$\Delta E = \frac{\Delta G}{nF} = 1,23 \text{ В}$$

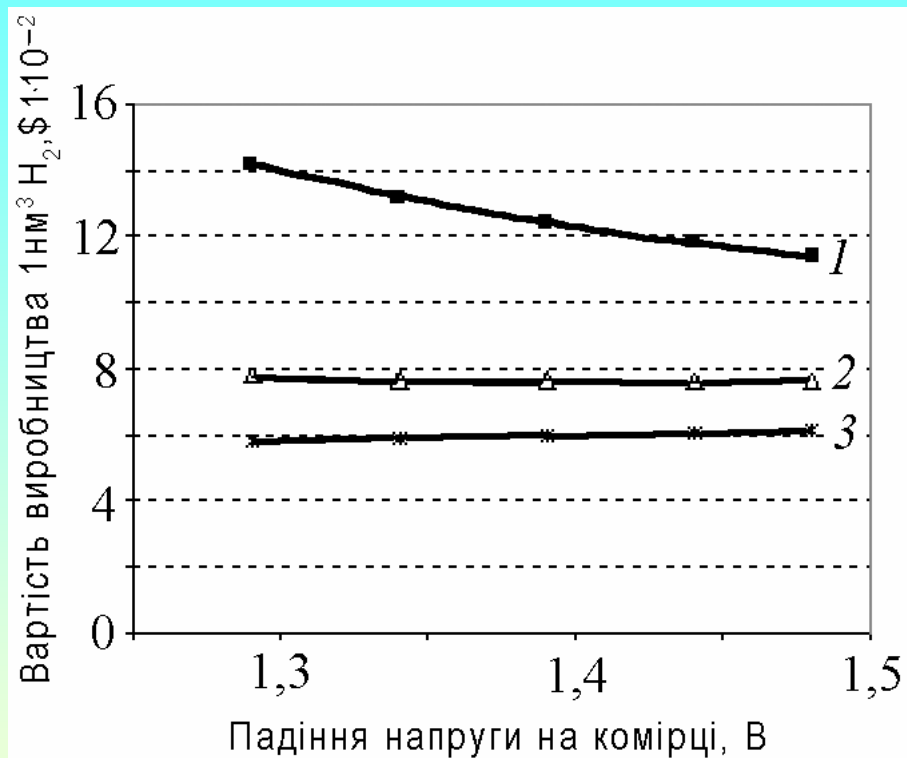


$$\frac{\Delta G_{1000}^0}{nF} = 1,04 \text{ В}$$

Теплотворна здатність метану майже в 3 рази вища, ніж у водню.



Високотемпературний електроліз води



Вартість 1 м³ водню в залежності від падіння напруги на комірці при різних температурах, °С

В розрахунках прийнято, що електроліз відбувається при напрузі розкладу води 1,48 В, ступінь утилізації водяної пари при електролізі складає 71%.

Продуктивність електролітичного виробництва водню при 1000 °С складає 14,7 нм³/год. м², при 850 °С – 6,6, а при 750 °С – лише 2,8.

Тільки при температурах вищих за 850 °С можна отримувати водень з високою (понад 6,6 м³/год.) продуктивністю при падіннях напруги на комірці менших за 1,48 В (1-750; 2-850; 3-1000 °С).



Високотемпературний електроліз води



Дослідні високотемпературні електролізери для розкладу води з отриманням водню (зліва – 100л/год.) та кисню **ИБТЕ УрВ РАН**

http://www.uran.ru/gazetanu/2007/09/nu21/wvmnu_p4_21_092007.htm

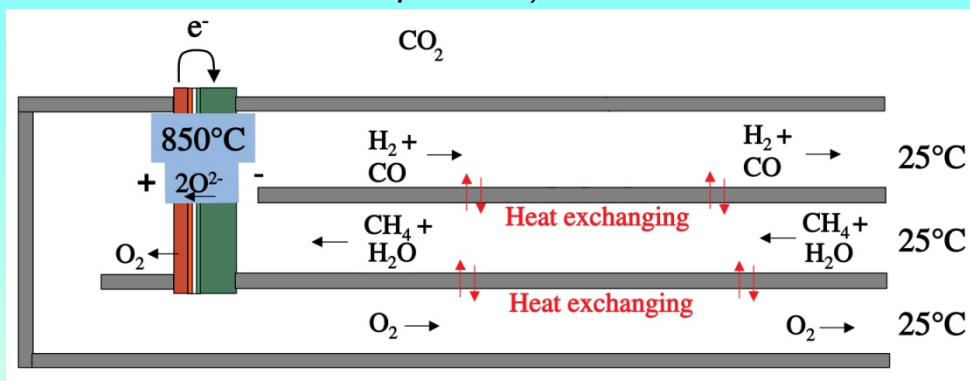


Високотемпературний електроліз води

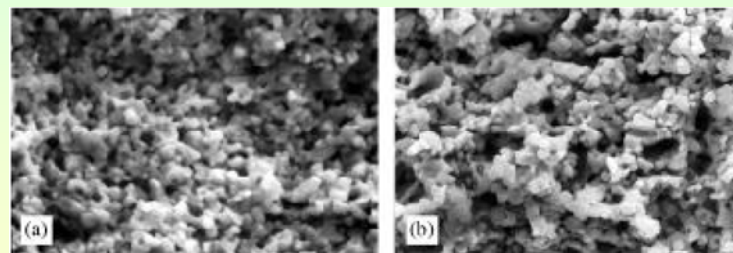
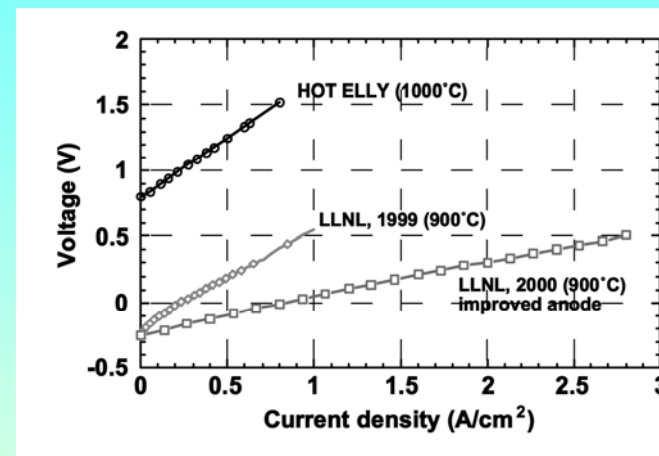
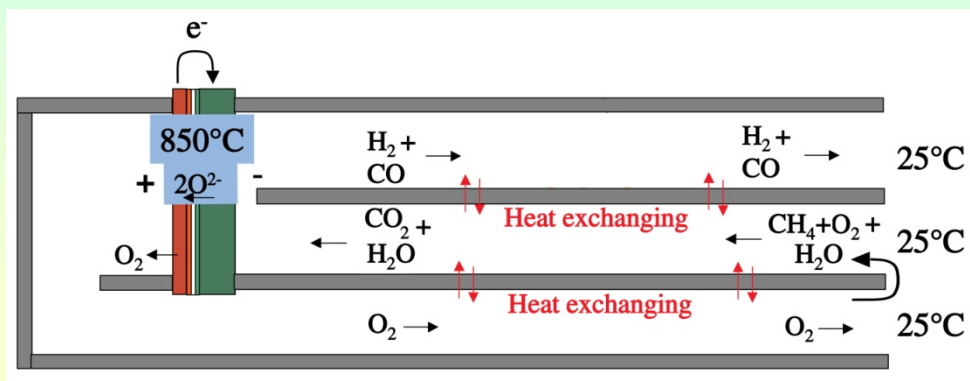
Lawrence Livermore National Laboratory, USA

Natural Gas-Assisted Steam Electrolysis (NGASE)

варіант 1)



варіант 2)



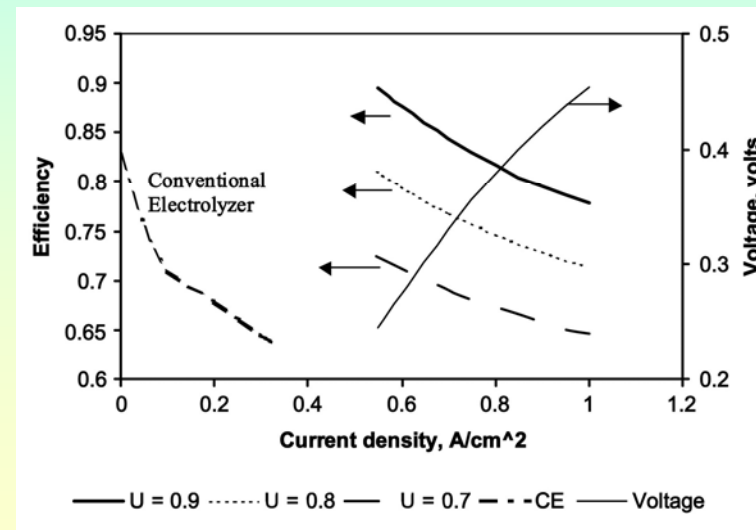
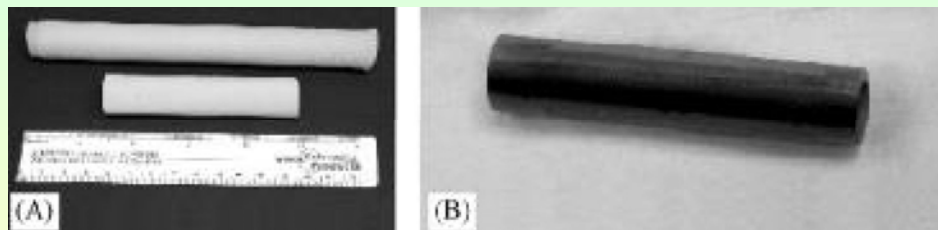
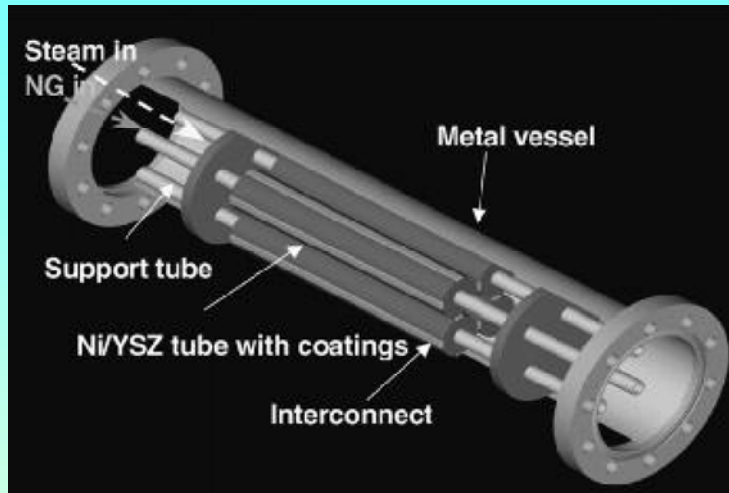
анод: низькопористий (зліва); оптимізований



Високотемпературний електроліз води

Natural Gas-Assisted Steam Electrolysis (NGASE)

Lawrence Livermore National Laboratory, USA





Сенсори на основі твердих кисень провідних матеріалів



$$\Delta E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{(a_{\text{O}_2})_o}{(a_{\text{O}_2})_x}$$



$$\Delta E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{(a_{\text{O}^{2-}})_o}{(a_{\text{O}^{2-}})_x}$$

Сенсор кисню для газових та розплавлених середовищ
ОНПП "Технологія" (РФ)

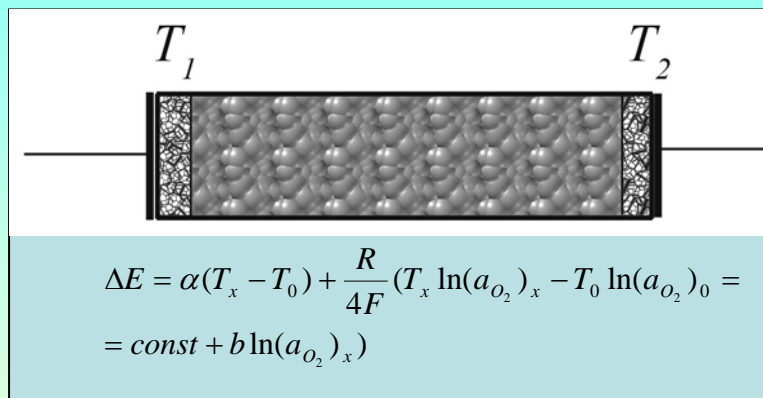
чутливість: 1-20 ppm;

t = 15-1800°C;

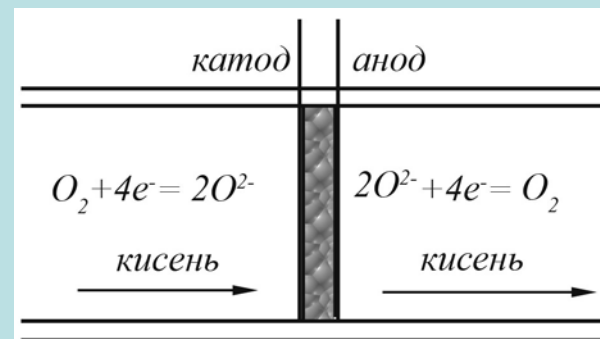
середовище: розплави металів, в т.ч. Pb, (Pb-Bi)_{евт.} до 600°C;
розплави солей, газова атмосфера, викидні гази автомобілей



<http://www.rusnanonet.ru/products/50098/>

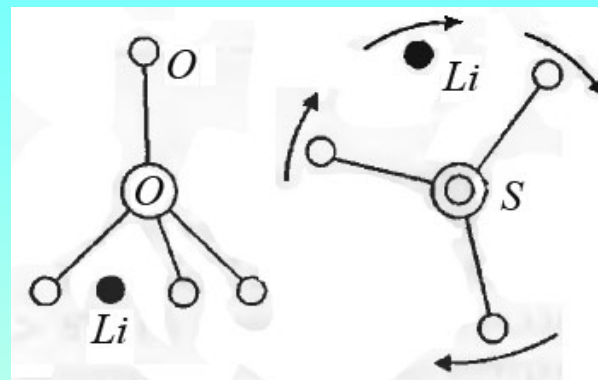
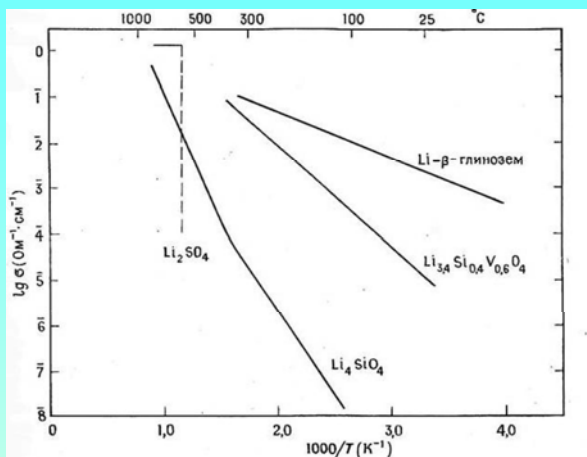


Кисневий насос

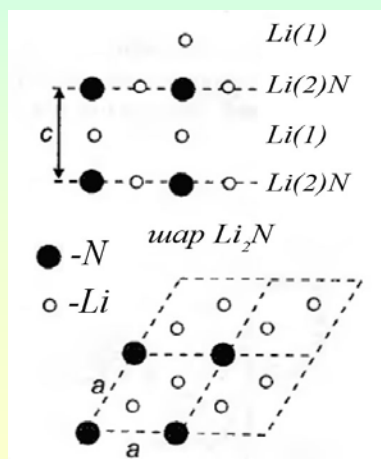




Літійпровідні тверді електроліти та електродні матеріалами



Механізм провідності в сульфаті літію
("гребного колеса")



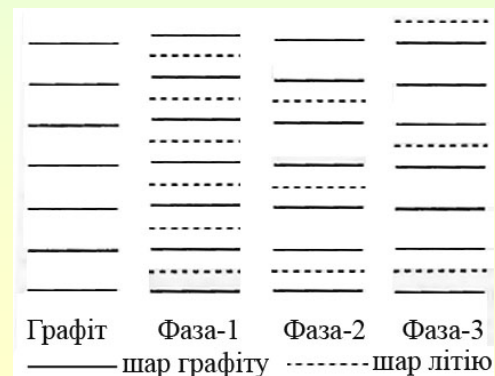
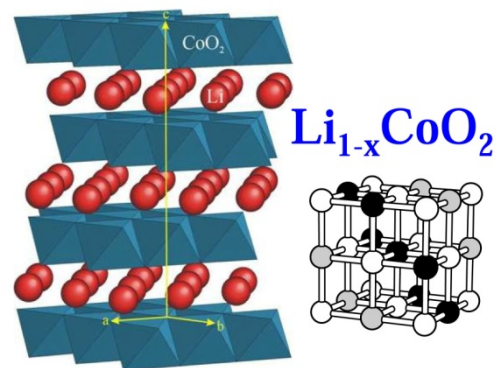
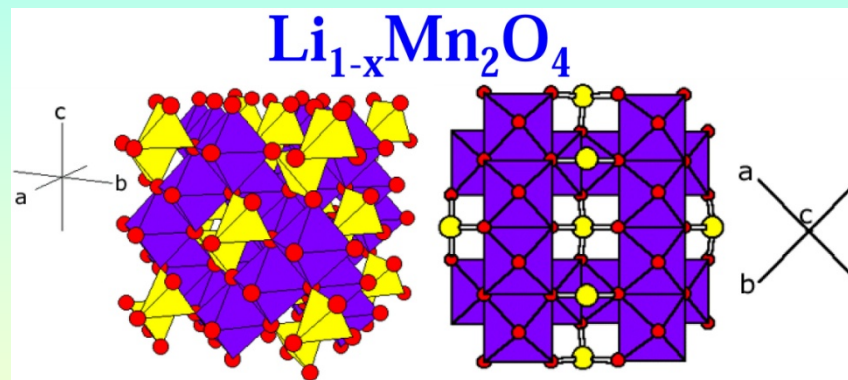
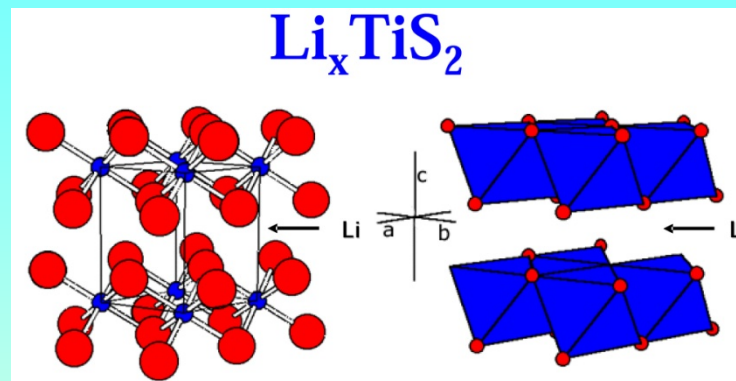
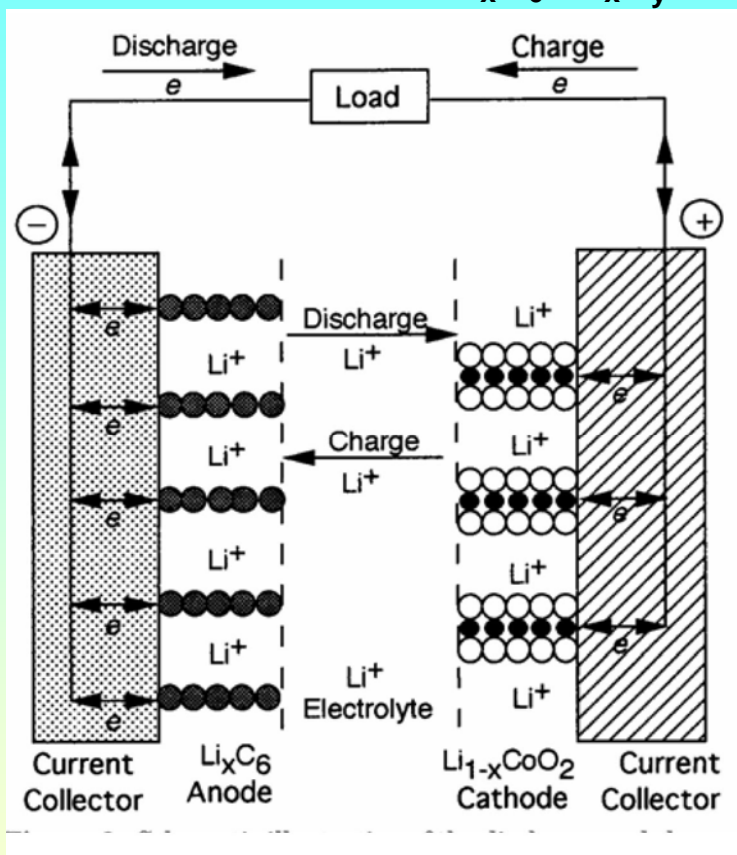
T, K	напрямок руху відносно "С"	σ , См/см
300	паралельно	$1 \cdot 10^{-5}$
	перпендикулярно	$7,5 \cdot 10^{-2}$
400	паралельно	$6 \cdot 10^{-4}$
	перпендикулярно	$8,0 \cdot 10^{-4}$



Електродні матеріали на основі сполук літію з іонно-електронною провідністю для літєвих ХДС

катод: $\text{Li}_{2-x}\text{MX}_2$, де $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$; $\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$

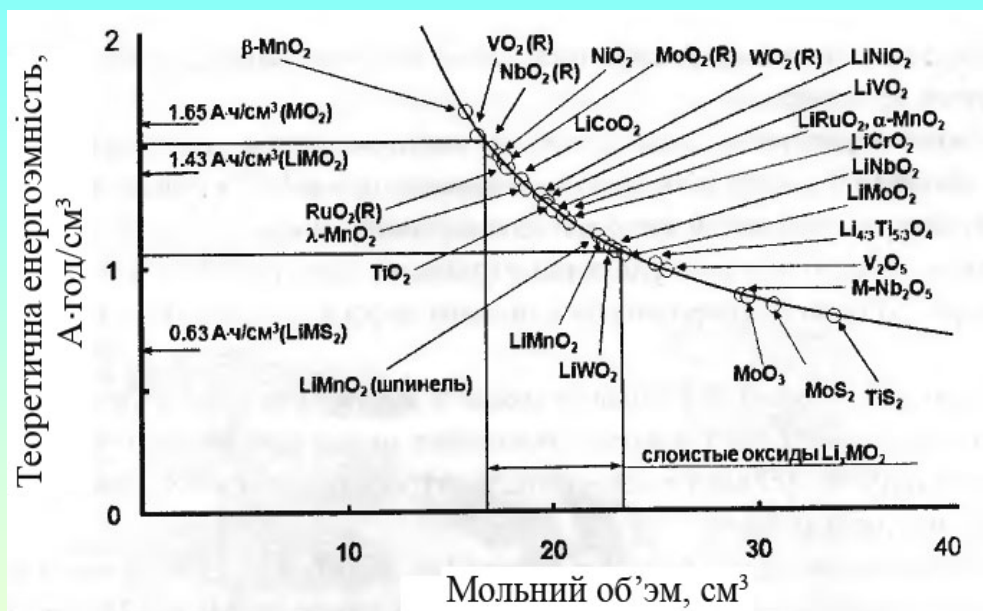
анод: Li_xC_6 (Li_xC_y)





Катодні матеріали на основі сполук літію з іонно-електронною провідністю для літєвих ХДС

питома енергоємність



Сполука	Ємність, А·год/кг	Напруга В	Питома ємність, Вт·год./кг
$\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$	36	3,8	137
$\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$	45	3,7	165
Li_xTiS_2	250	1,9	480

Проблеми:

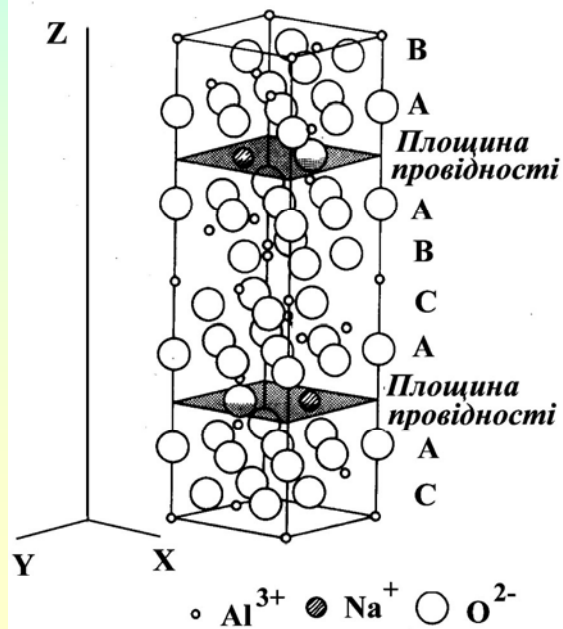
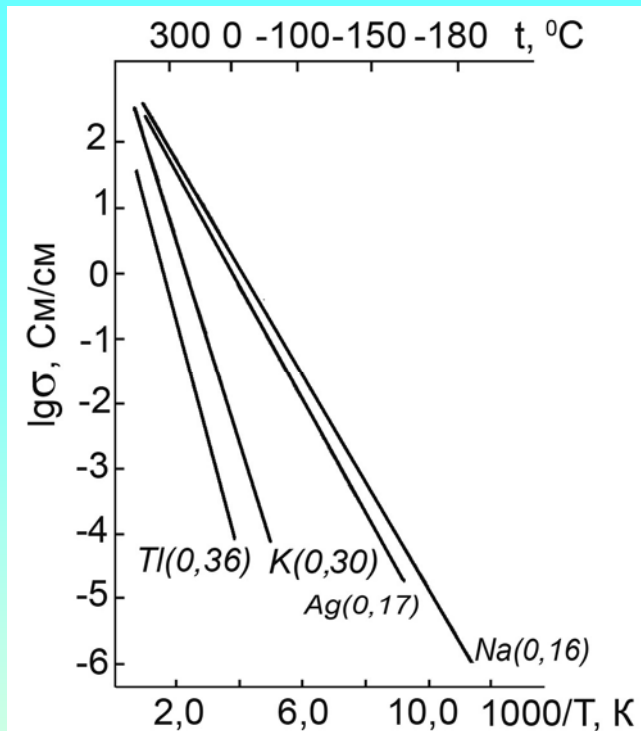
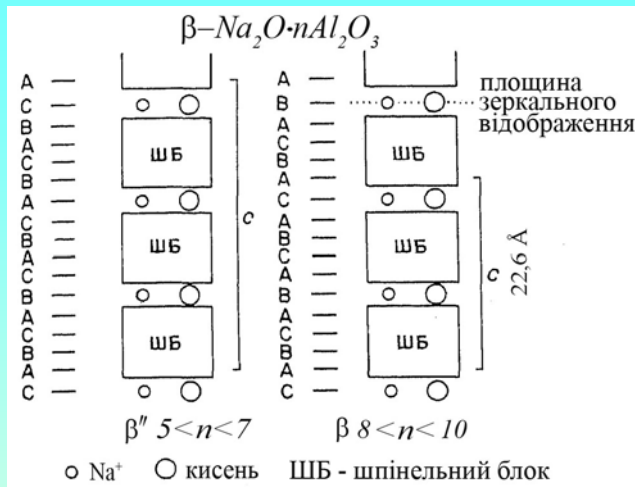
1. відносно невисокий коефіцієнт використання теоретичної ємності ~50% від теоретичної (100-160 мА·год./г). Теоретична ємність – 274 мА·год./г. Обумовлений незворотними фазовими переходами при повному заряджанні та надмірному розряді $x > 0,6-0,7$.
2. висока собівартість та токсичність сполук нікелю, кобальту.
3. дефіцит літію.



β-глинозем

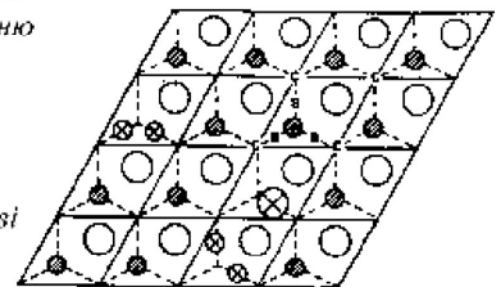
1966 р., США "Форд"

здатність до
ізоморфного заміщення
Na⁺ на
Li⁺, K⁺, Cs⁺, Ag⁺, Tl⁺,
NH₄⁺, Fe²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺,
Ga³⁺ і т.д.



- ПОЗИЦІЇ**
- А - Біверса-Росса
 - В - тО
 - С - Анти Біверса-Росса
 - - Зв'язуючі іони кисню
 - - Неспарені іони натрію
 - ⊗ - Міжвузлові іони кисню
 - ⊗ - Спарені міжвузлові іони натрію
 - - Шляхи дифузії іонів натрію

Структура провідної
площини
β-глинозему





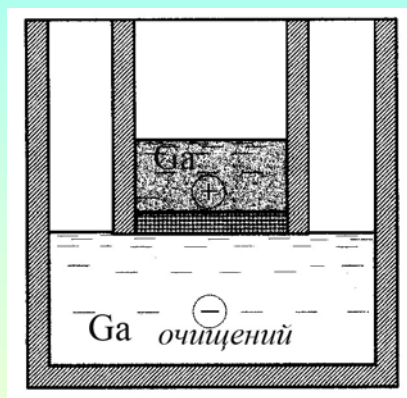
β -глинозем: практичне використання

✓ дослідження термодинаміки хімічних реакцій:



✓ хімічні джерела струму (Na | β -глинозем | Na, Na₂S_n)

✓ електрохімічне рафінування



Патент України №45105 пріоритет від
20.01.1999. (ІЗХ НАН України)

вихід за струмом: 95-98%;

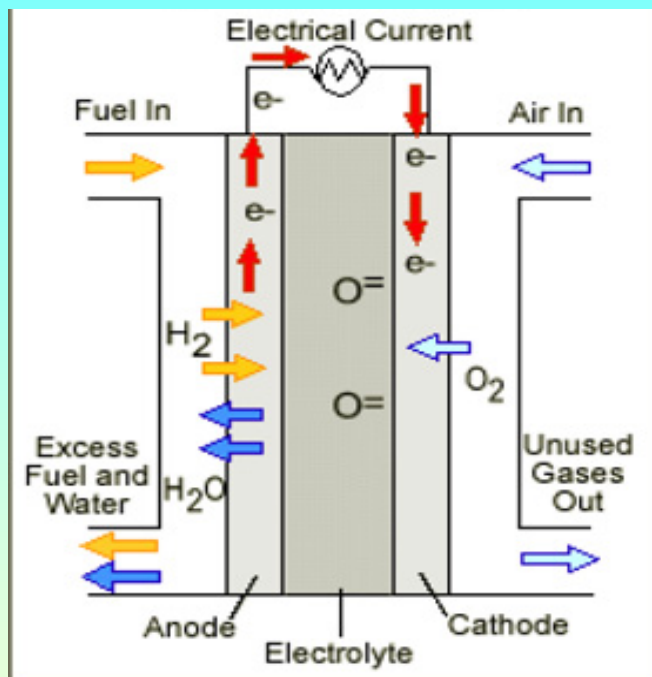
чистота 99,99%



Протонпровідні електроліти в паливних елементах

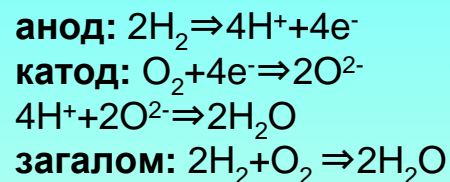
Proton-exchange membrane fuel cell — PEMFC

Уільям Роберт Грове, William Robert Grove, 1839 р.



Собівартість:

тепер 2-3 тис. \$/кВт.
для широкого використання
необхідно 50-100 \$/кВт.



ККД. реалізованих
ПЕ 53-80%

- Паливний елемент з протонпровідною мембраною (*Proton-exchange membrane fuel cell — PEMFC*);
- Метанольний паливний елемент (*Direct-methanol fuel cell — DMFC*);
- Лужний паливний елемент (*Alkaline fuel cells — AFC*);
- Твердооксидний паливний елемент. (*Solid-oxide fuel cells — SOFC*);
- Розплавлено-карбонатний паливний елемент (*Molten-carbonate fuel cells — MCFC*);
- Фосфорнокислий паливний елемент (*Phosphoric-acid fuel cells — PAFC*); .

нафіон (перфтороктанова кислота $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{COOH}$); полібензімідазол і т.д.

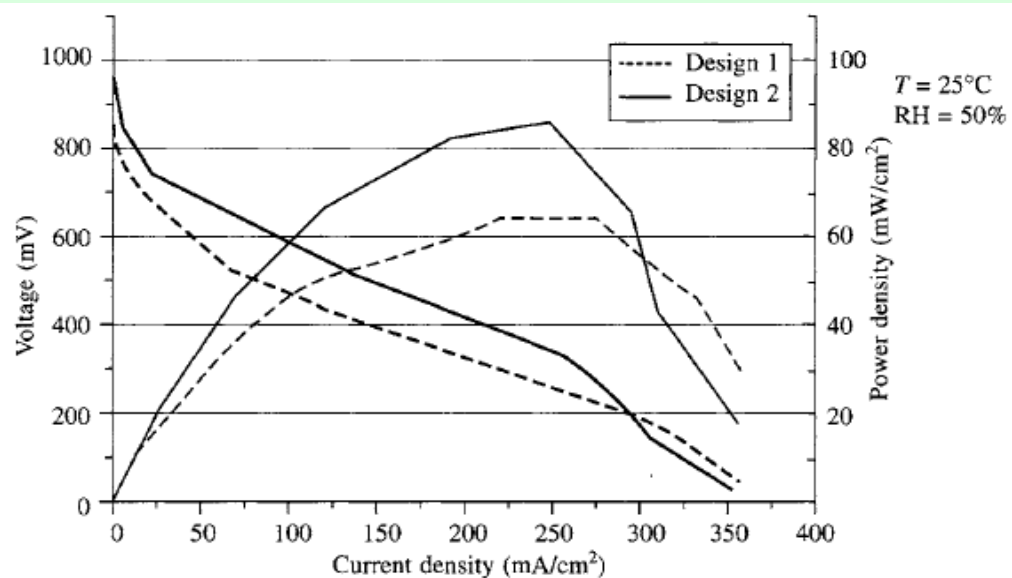


Паливні елементи

Окрім класифікації за типом електролітних та електродних матеріалів паливні елементи класифікують за призначенням:

- малогабаритні (1-10 Вт) для електронних пристроїв;
- транспортні (від 100 кВт);
- побутові стаціонарні (3-10кВт);
- промислові стаціонарні (до 2 МВт)

Toshiba's мікро **DMFC** для побутової техніки



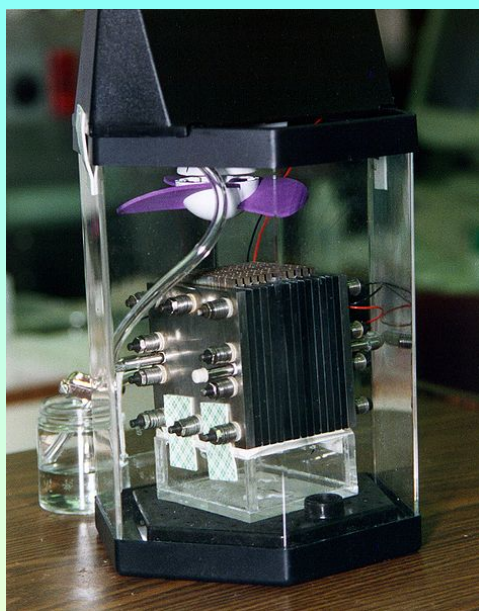
Характеристики деяких мікро **DMFC**
(*Manhattan Scient. Inc.*, Recent Trends in Fuel Cell Science and Technology, Ed. by S. BASU New Delhi-110 016, India, Springer, 2005)



Протонпровідні електроліти в метанольних паливних елементах

Direct-methanol fuel cell — DMFC

Метанольний паливний елемент в автомобілях Honda FCX (зліва) та Mercedes Benz Ncar 2



На аноді: $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$

На катоді: $1.5\text{O}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 3\text{H}_2\text{O}$

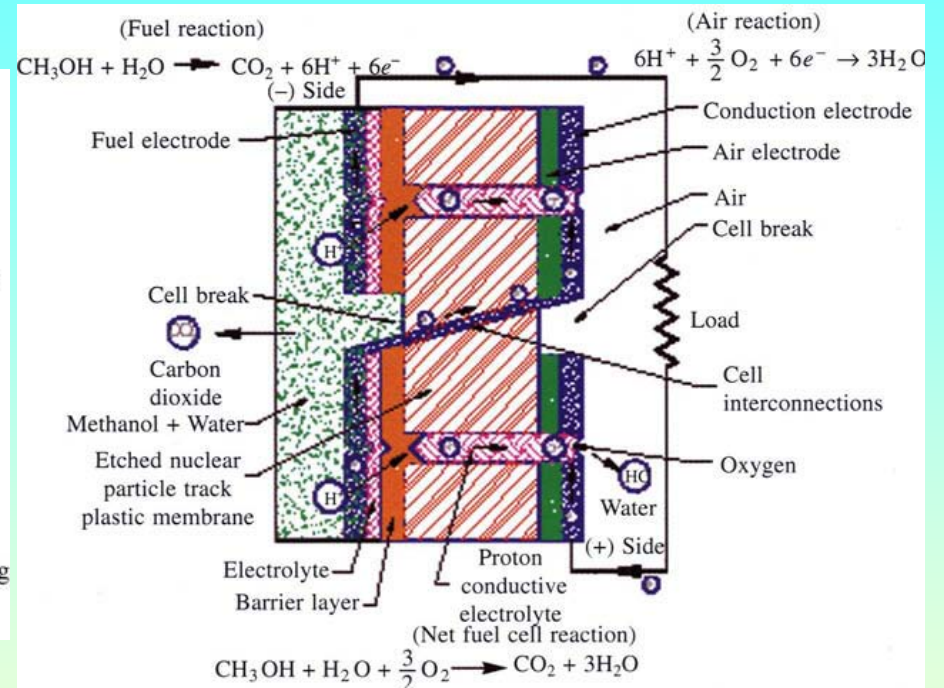
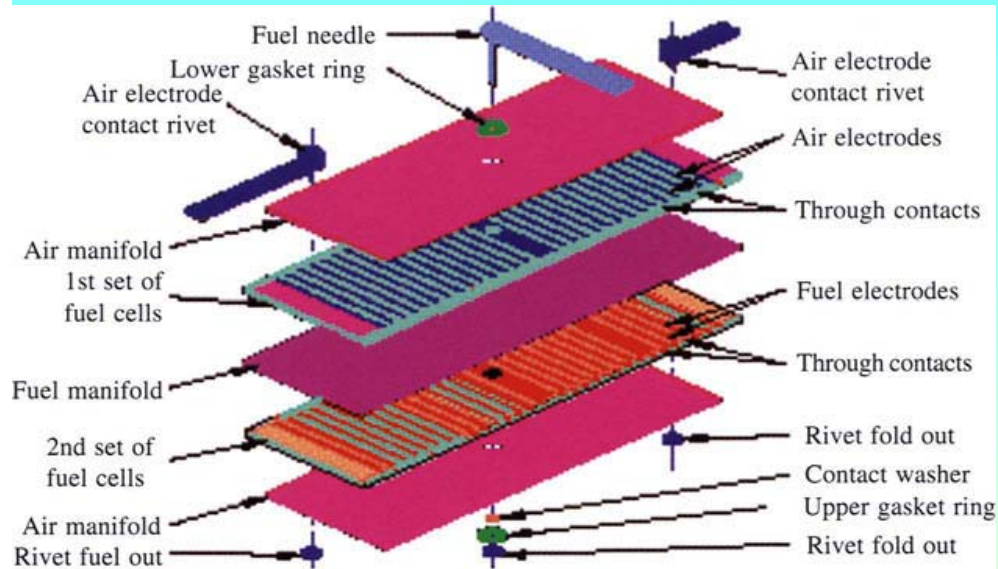
Загалом: $\text{CH}_3\text{OH} + 1.5\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$



<http://www2.jpl.nasa.gov/files//images/hi-res/p48600ac.tif>



Паливні елементи



Проблеми:

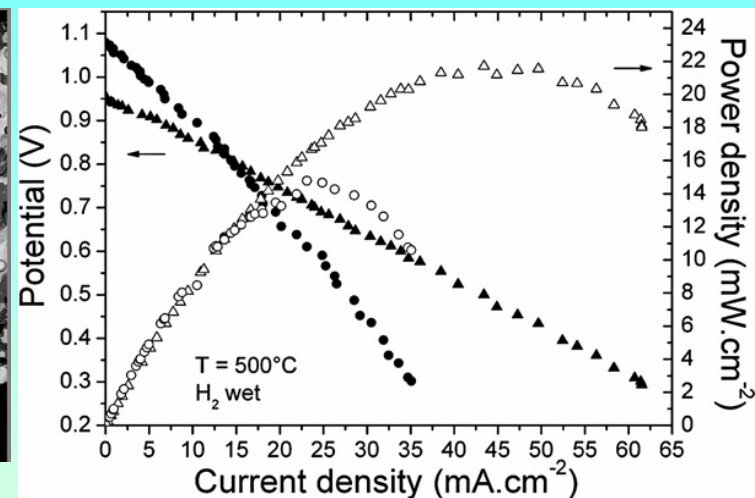
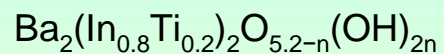
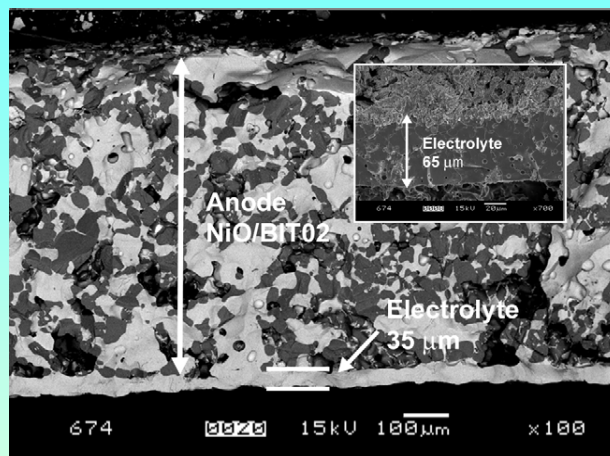
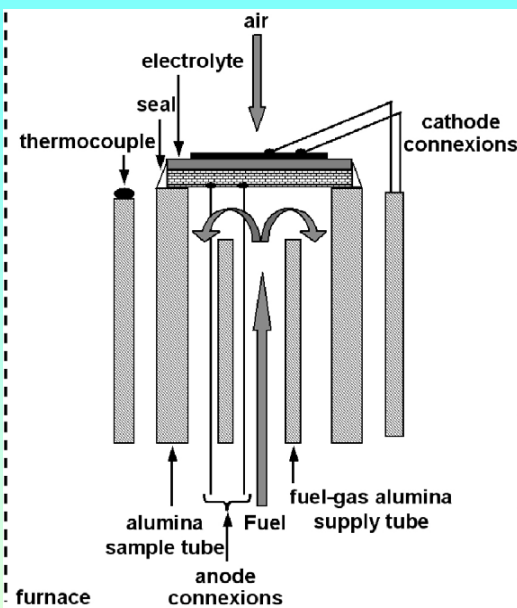
- отруєння та регенерація каталізатора;
- інертність;
- утилізація CO_2 ;
- паливо та паливна інфраструктура

Дослідження процесів в паливних комірках надзвичайно актуальний напрямок наукових досліджень як з точки зору фундаментальної науки, так і для вирішення прикладних аспектів



Твердооксидний паливний елемент. (Solid-oxide fuel cells — SOFC)

Journal of Power Sources 195 (2010) 4923–4927

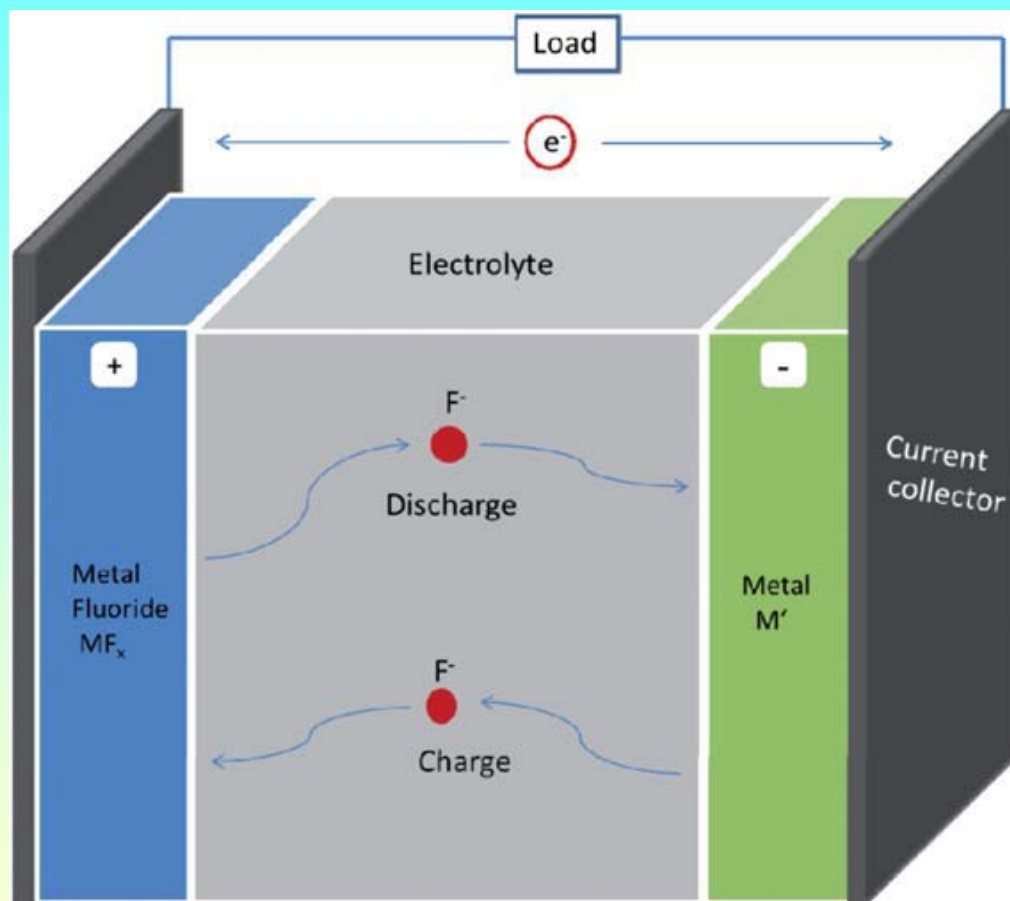


Характеристики елемента при 500°C
($p_{\text{H}_2}=0,023$ атм). Товщина електроліту
“трикутник” – 35 мкм, “кружальце”- 65
мкм



Електрохімічні пристрої на основі твердих фторпровідних електролітів

J. Mater. Chem., 2011, 21, 17059–17062; Кристаллохимия, 2007, Т.52, №5, С.870



Електрохімічні пристрої:

- хімічні джерела струму;
- іон-селективні електроди;
- газові сенсори (кисень, фтор, сірководень);
- генератори високочистого фтору.

Сполуки фтору приблизно в 5 разів дешевші за сполуки літію. Робота ХДС не супроводжується утворенням шкідливих сполук

Провідні структури:

флюрит;
тісоніт;
гагариніт

на катоді: $x e^- + MF_x \rightarrow M + x F^-$
на аноді: $x F^- + M_1 \rightarrow M_1 F_x + x e^-$



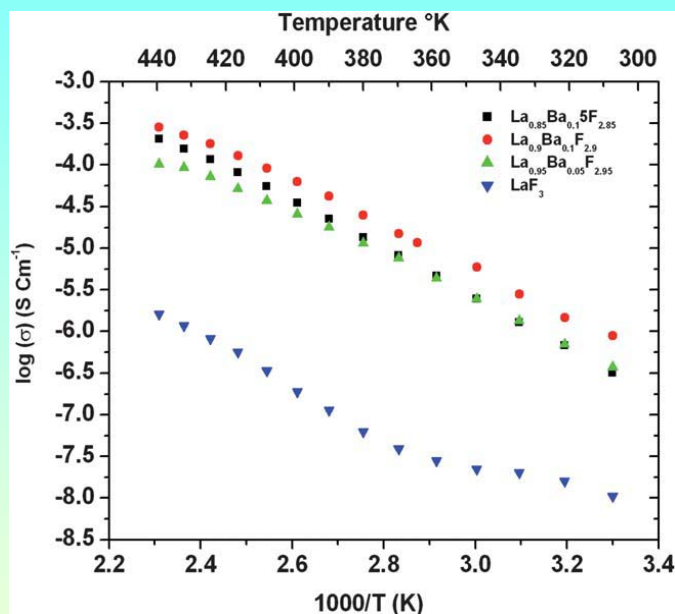
Характеристика деяких фторпровідних композицій (t=300 К)

Склад	Питома провідність, См/см		Енергія активації, еВ
	іонна	електронна	
α -PbSnF ₄	0,3	$1 \cdot 10^{-8}$	0,20
PbF ₂ -KF(6 мол.%)	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-8}$	0,19
LaF ₃ -BaF ₂ (6 мол.%)	$6,0 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-8}$	0,28
CeF ₃ -SrF ₂ (6 мол.%)	$1,0 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-8}$	0,35
La _{0,95} Sr _{0,05} F _{2,95}	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	-
Ce _{0,97} Sr _{0,03} F _{2,97}	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	-
PbF ₂	$1,8 \cdot 10^{-8}$	$1,8 \cdot 10^{-8}$	

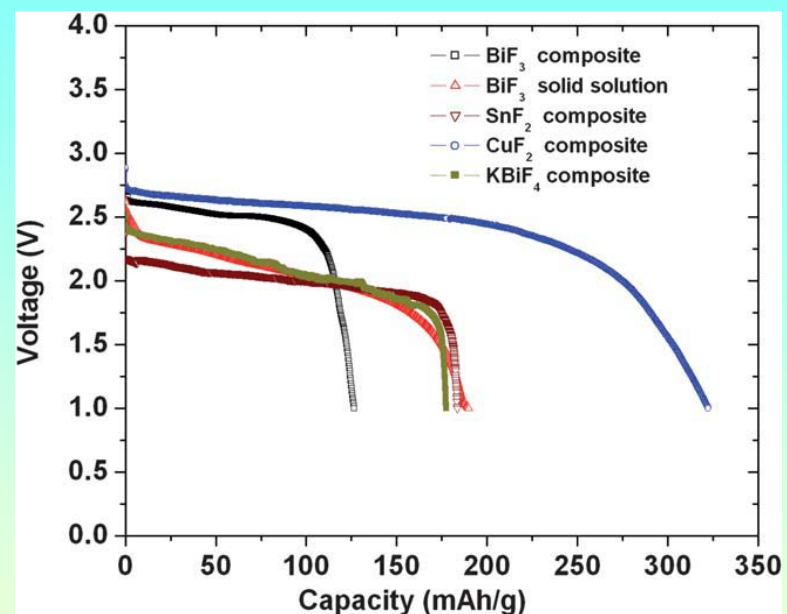


Електрохімічне перезаряджуване джерело струму з твердим фторпровідним електролітом

J. Mater. Chem., 2011, 21, 17059–17062



Залежність досліджених електролітів від температури



Розрядні характеристики комірки з електролітом $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{F}_{2.9}$ (тісонітова структура) при 150°C з Ce анодом та різними катодними матеріалами (10 mA/cm^2).



Електрохімічне перезаряджуване джерело струму з твердим фторпровідним електролітом

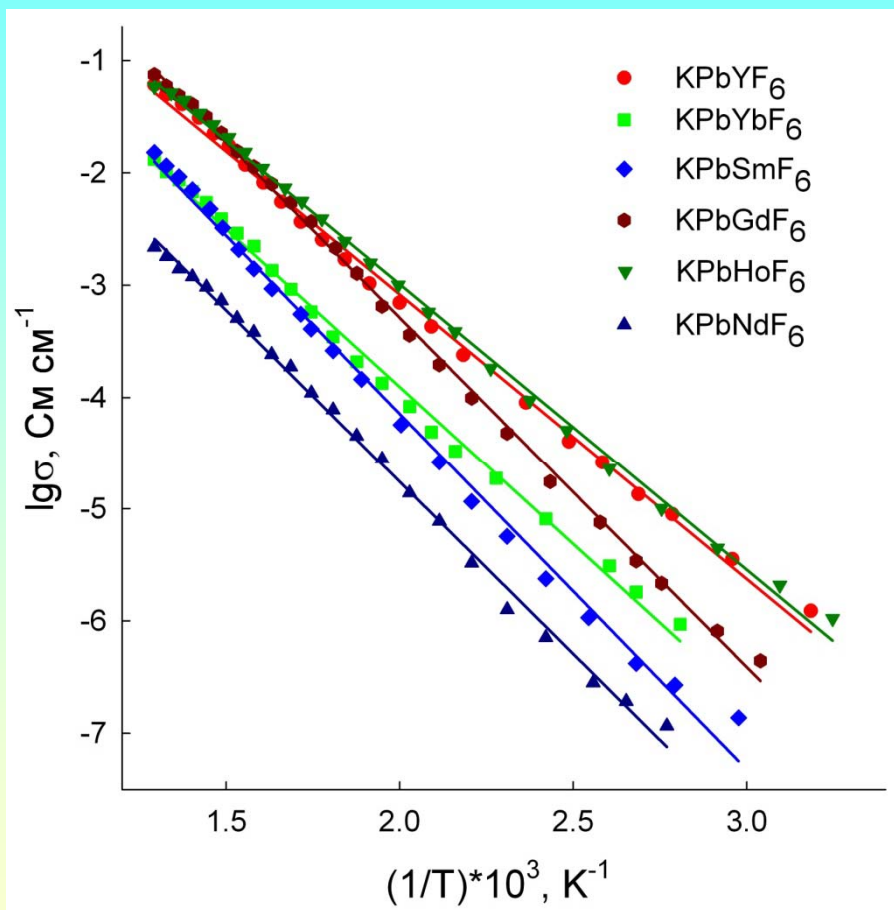
Ж.Рос.хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. 2001. Т.45, №5-6, С.58-63.

Енергетичні характеристики хімічного джерела струму $\text{La/LaF}_3\text{-BaF}_2\text{/BiF}_3\text{-KF}$ с введеним в катод CuO (Температура раоряду 550°C , $i=100\text{ mA/cm}^2$, робоча напруга до 2 В)

Вміст в катоді CuO , % (мас.)	Питома ємність хімічного джерела струму		Питома енергія ХДС	
	А·год./кг	А·год./дм ³	Вт·год./кг	Вт·год./дм ³
0	57	323	125	710
1	85	464	197	1120
10	65	366	155	878
20	38	210	91	569
30	33	185	80	449



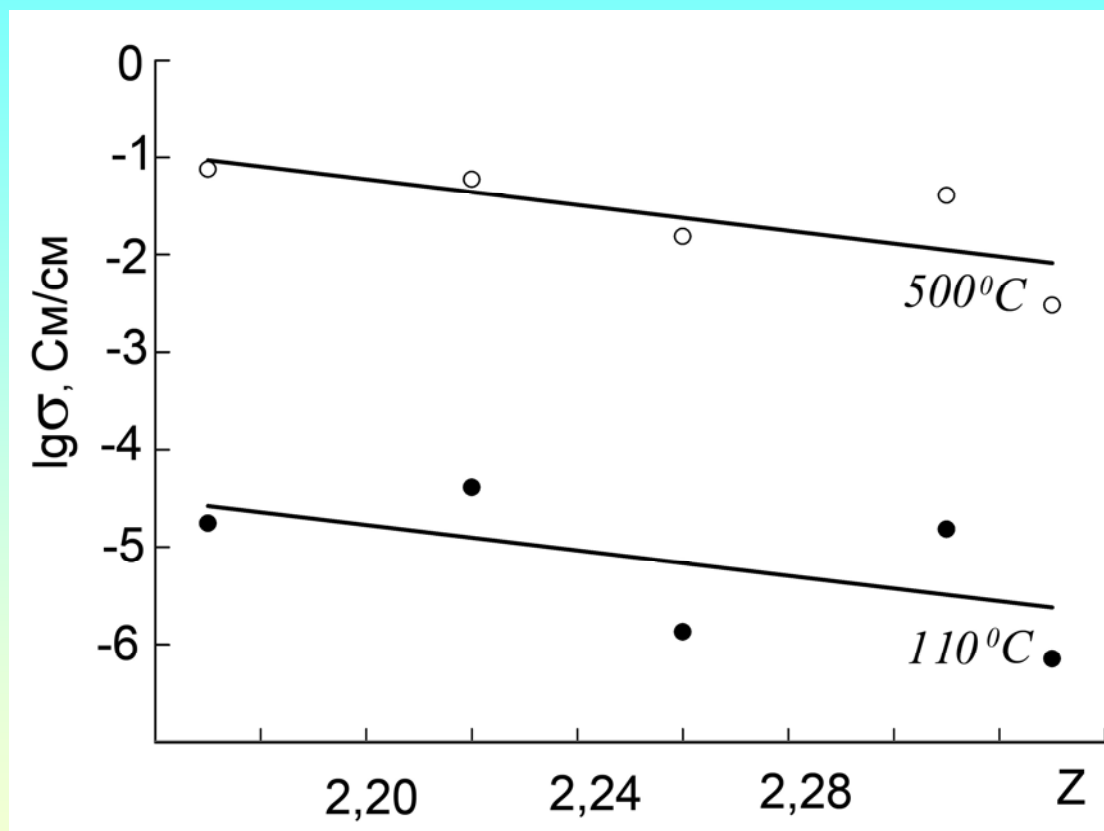
Залежність електропровідності від температури



Сполука	Енергія активації, еВ
KPbYF ₆	0,55
KPbYbF ₆	0,61
KPbSmF ₆	0,67
KPbGdF ₆	0,70
KPbHoF ₆	0,55
KPbndF ₆	0,65



Залежність електропровідності від кислотної сили катіону РЗЕ



$$Zh = P - 7,7\chi + 8$$

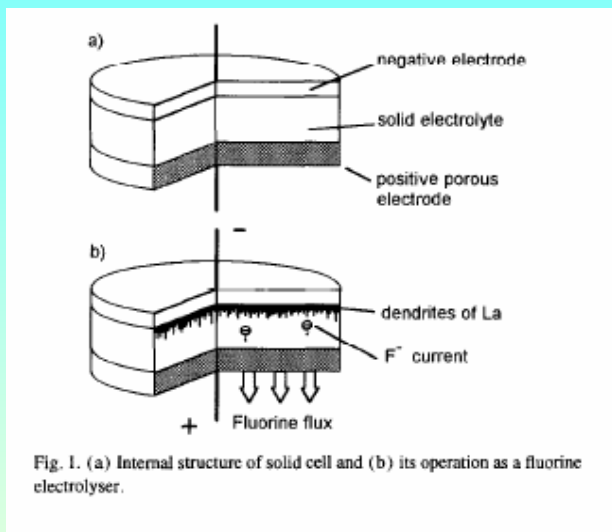
Zhang Y (1982) *Inorg. Chem.*, **21**, 3889

$$P = \frac{z}{r^2}$$



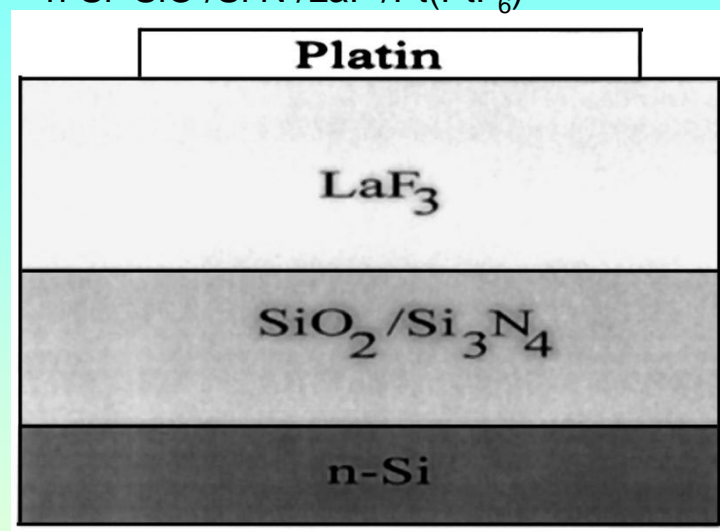
Електрохімічні пристрої на основі твердих фторпровідних електролітів

електроліт $\text{LaF}_3\text{-BaF}_2$



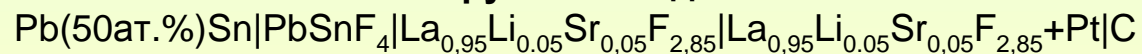
Journal of Fluorine Chemistry 77
(1996) 9-12

Надчутливий газовий сенсор на фтор
 $n\text{-Si-SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{LaF}_3/\text{Pt}(\text{PtF}_6)$



Solid State Ionics 132 (2000) 31 –37

Фторування водню:



Intern. Sc. Journ. for Altern. Energy & Ecology #8(16) (2004).P.6.

ЗАМІСТЬ ВИСНОВКІВ

Незважаючи на те, що немало вже зроблено та досліджено в області електрохімії твердих електролітів і вчені мають солідний багаж знань про процеси, що в них відбуваються, - досягнуте - лиш невелика частина велетенських можливостей, які можуть найближчим часом забезпечити суттєвий успіх в реалізації найактуальніших проблем сучасності.