

KOVY

Petr Exnar, Jan Grégr, Martin Slavík

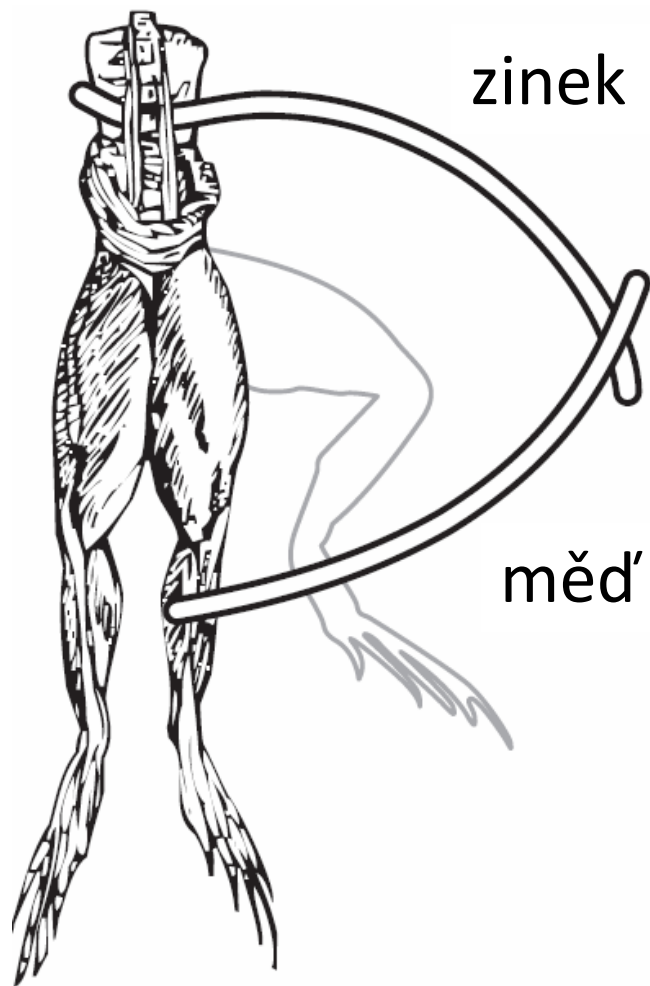


<https://www.youtube.com/watch?v=YGGI9Q2RvVM>

ELEKTROCHEMIE

Jan Grégr & Martin Slavík

Část 2



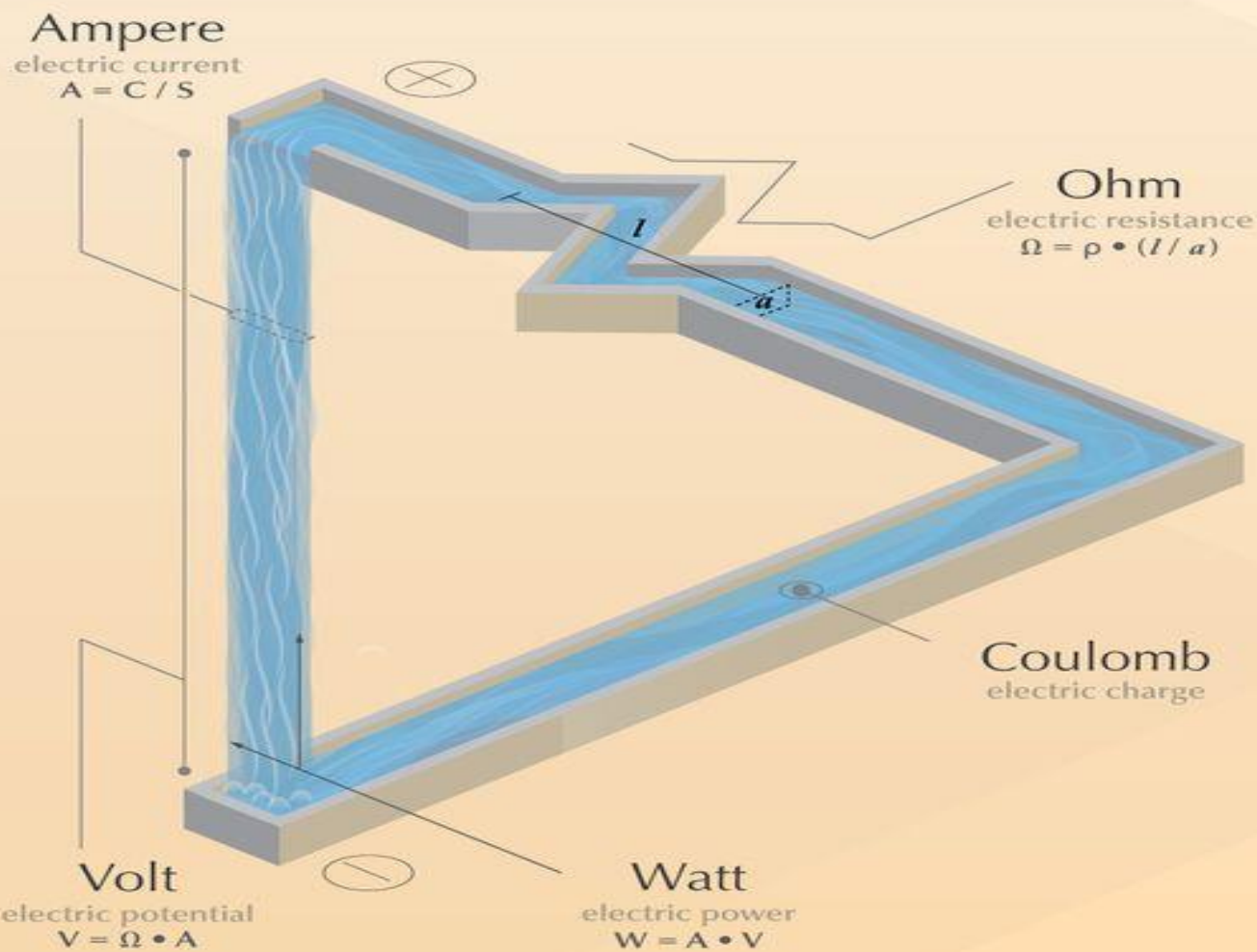
zinek

měď

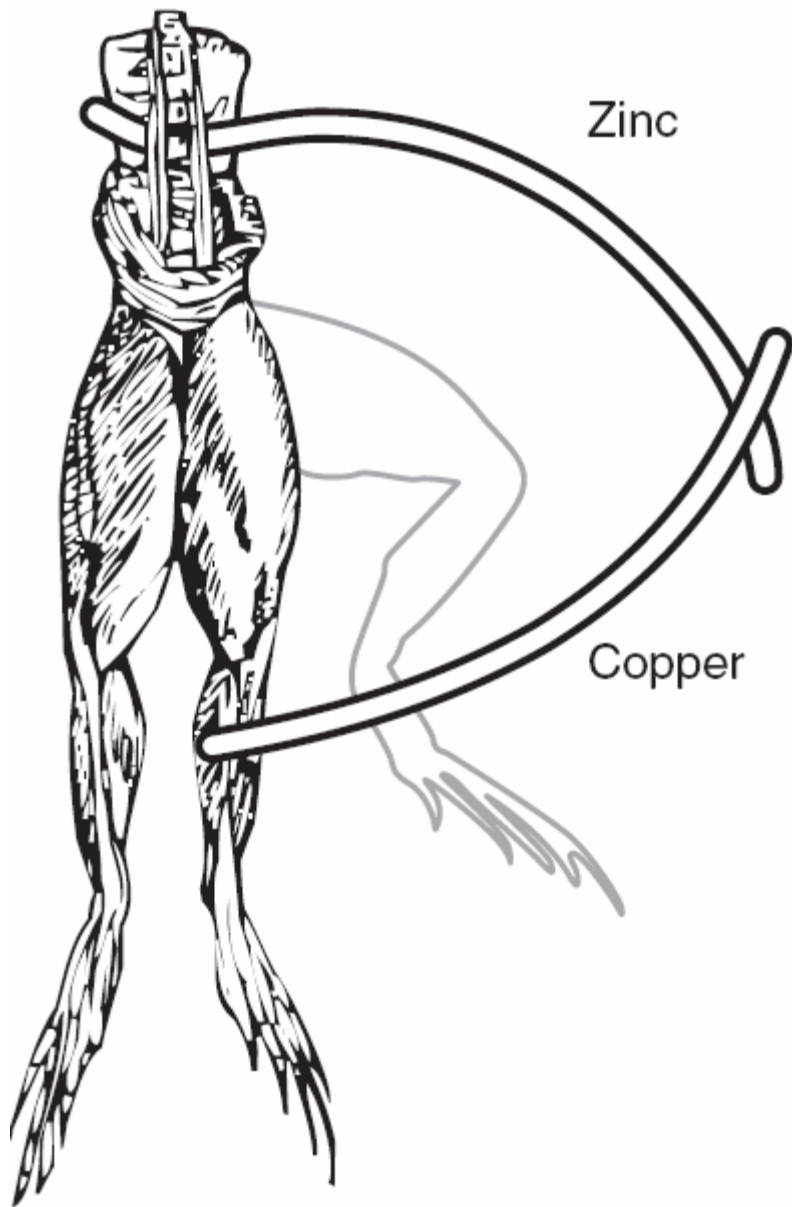
Před pokusy Galvaniho a Volty byla známa jen statická elektřina vyvolaná třením



- ELECTRICITY -



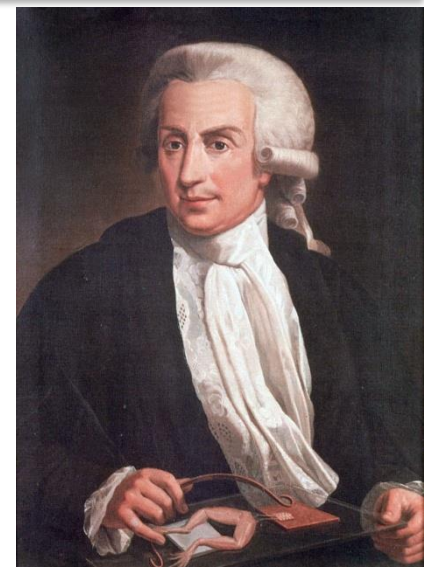
Elektrochemie



Luigi Galvani (1737
– 1798)

Italský lékař a anatom

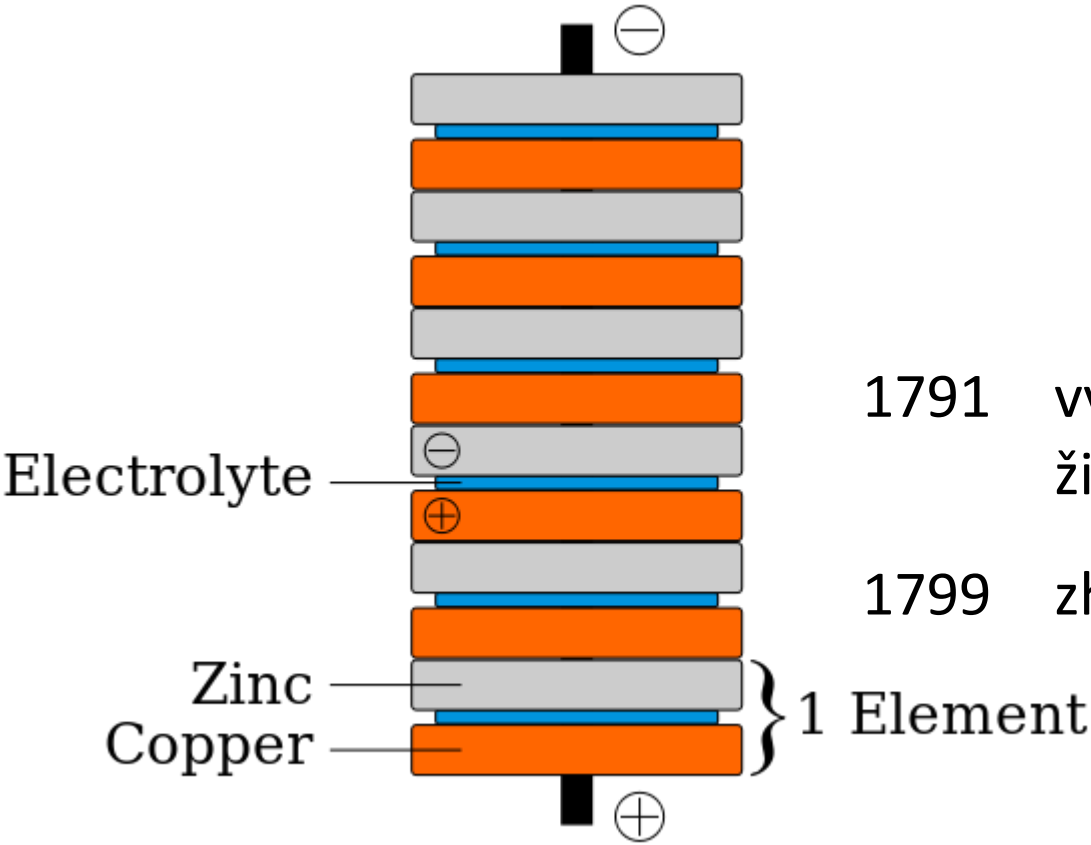
1780



objevil, že svaly mrtvých žab se po zásahu jiskry statické elektřiny stahují. Později zjistil, že svaly se stahují i tehdy, když se jich dotýká dvojicí vodivě spojených kovů. Tento fyziologický jev dostal název „galvanismus“. Galvani se domníval, že objevil zvláštní druh elektřiny – „živočišnou elektřinu“,

Elektrochemie

Alessandro Volta
(1745 – 1827)



1791 vyvrátil Galvaniho teorii živočišné elektriny

1799 zhotovil galvanický sloup

Elektrochemické reakce

Při reakcích v elektrochemických soustavách vzniká nebo se spotřebovává elektrická energie.

Praktické aplikace elektrochemie:

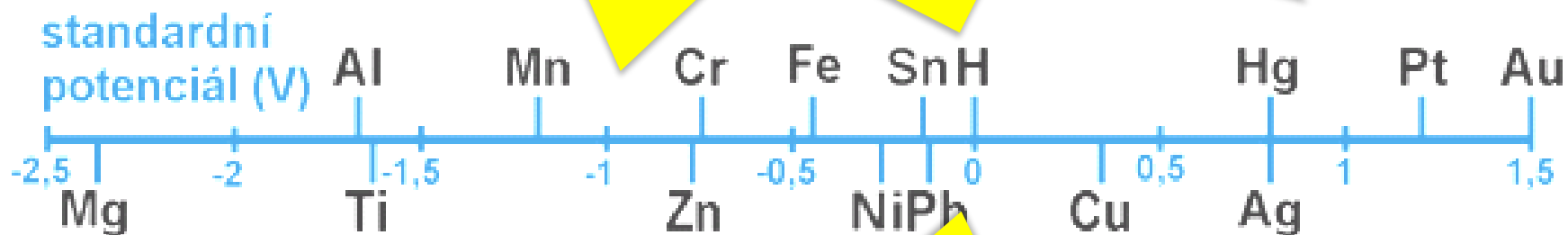
1. **Využití elektrochemických soustav jako zdroje elektrické energie**
2. **Elektrochemické a elektrotermické výroby**
3. **Analytické metody založené na elektrochemických principech**
4. **Ochrana proti korozi**

<https://vimeo.com/106807484>

Elektrochemie

Opakování

Co je elektrochemická řada napětí ?



Která dvojice kovů dá článek s největším napětím ?

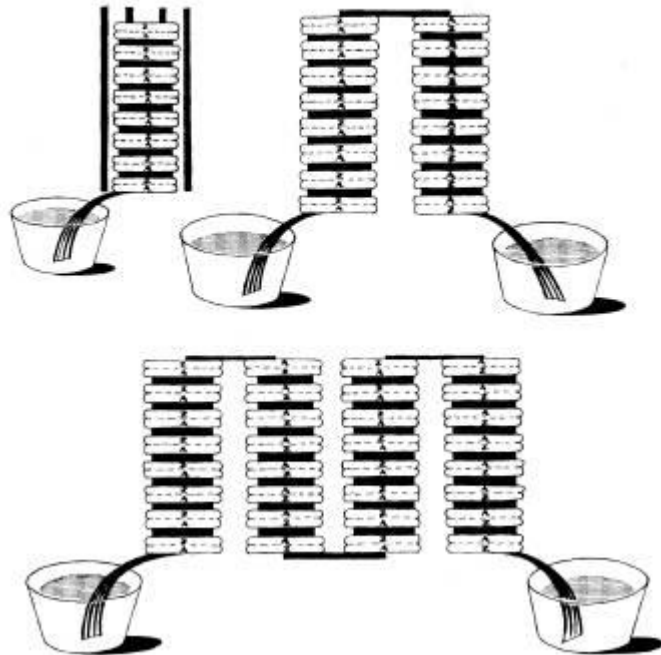
Galvanické články

- Chemická energie se mění v energii elektrickou. **Galvanické články produkují elektrickou energii.**
- Máme-li minimálně dvě elektrody ponořené do elektrolytu, potom **na záporné elektrodě probíhá oxidace, na kladné elektrodě probíhá redukce**, při jejich spojení do okruhu prochází soustavou elektrický proud.
- Elektrické napětí článku je dáno rozdílem elektrodových potenciálů kovů tvořících elektrody.

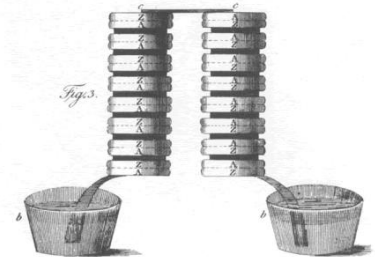
Voltův článek



Kolem roku 1800 poskládal Volta střídavě měděné a zinkové kotoučky, proložené plstí zvlhčenou zředěnou kyselinou sírovou. První baterie zvaná Voltův sloup byla na světě ...

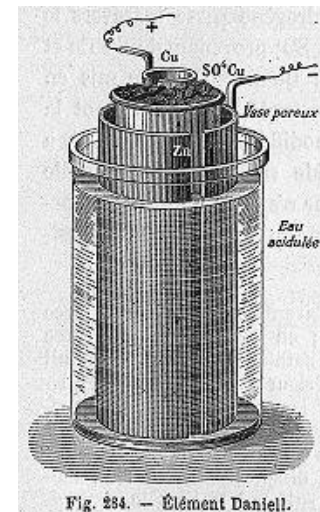
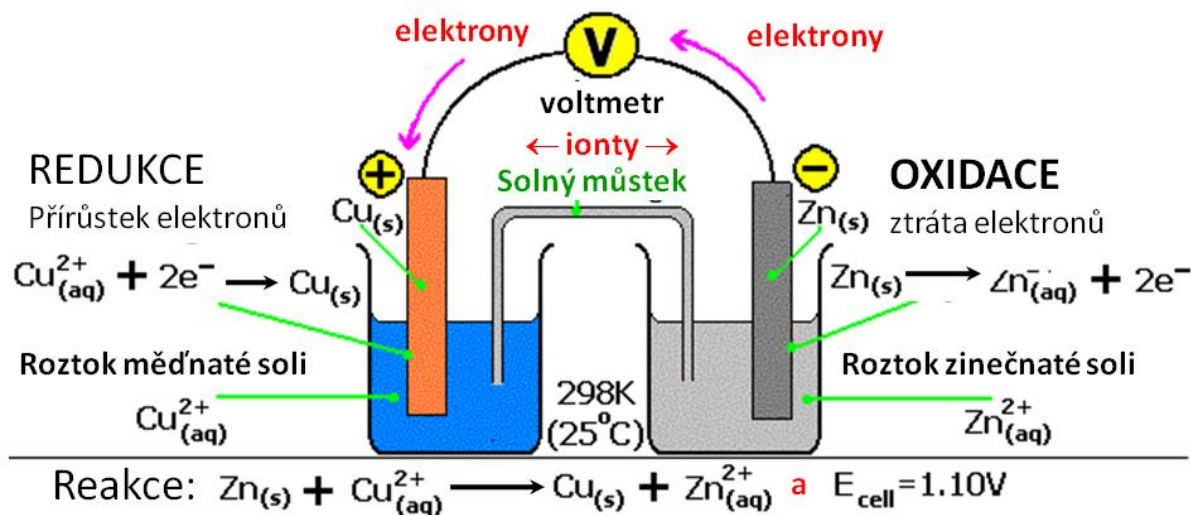


ALESSANDRO VOLTA
and the
electric generating cell



Volta's bi-metallic pile. From Trans. Royal Soc., 1800.

Daniellův článek



Na zinkové elektrodě probíhá reakce: $\text{Zn}_{(\text{s})} \rightarrow \text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+} + 2\text{e}^-$

Na měděné elektrodě probíhá reakce: $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}_{(\text{s})}$

Výsledný chemický děj lze zapsat rovnicí:



Chemická energie se mění na elektrickou. Výsledný elektrochemický potenciál článku je dán rozdílem potenciálu obou poločlánků, tedy:

$$E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) \quad +0,337 - (-0,763) = 1,100 \text{ V}$$

Koncentrační článek

Klasické galvanické články využívají rozdílných standardních potenciálů různých kovových elektrod. Pokud si vzpomeneme na Nernstovu rovnici:

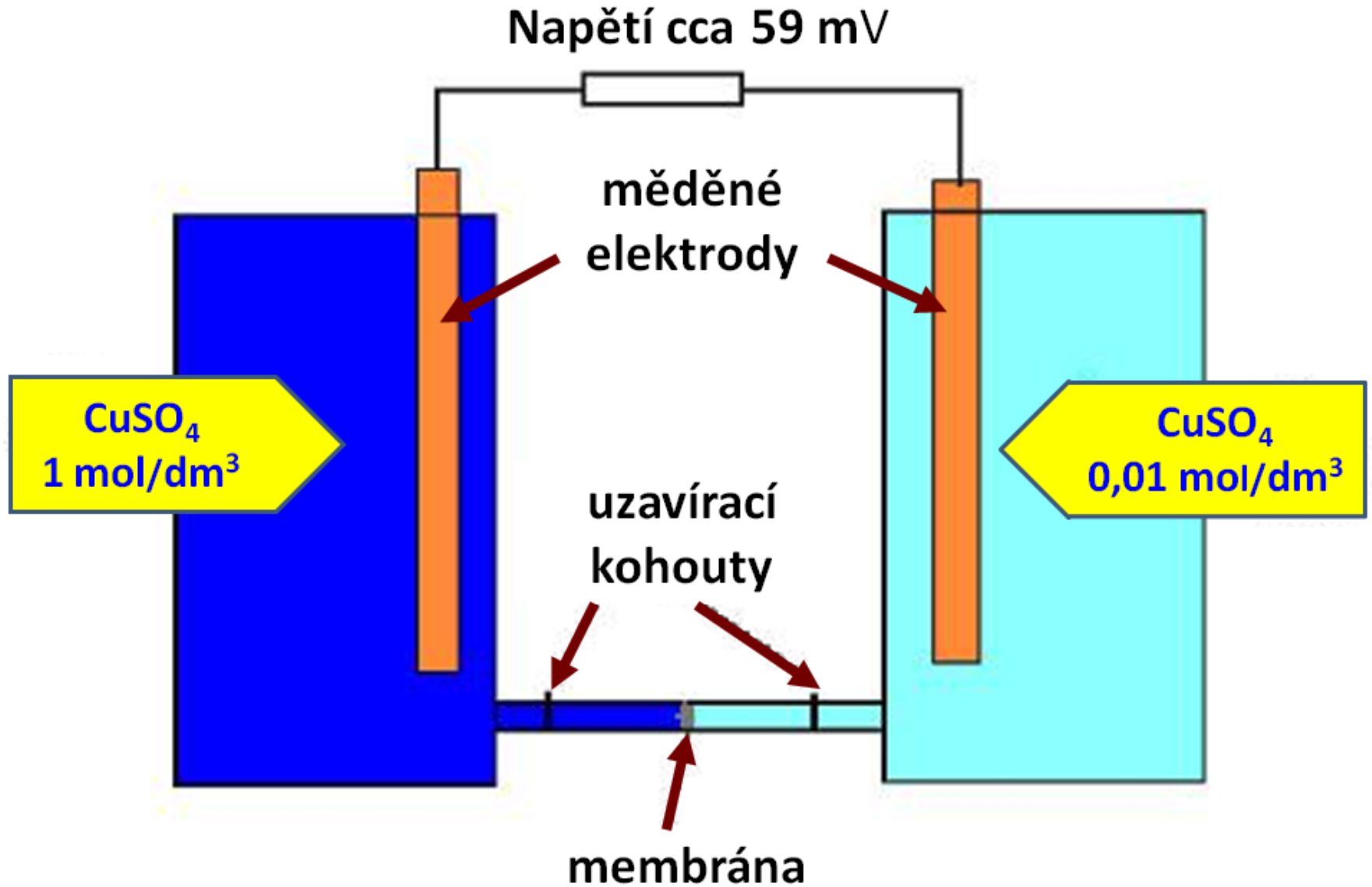
Potenciál kovové elektrody ponořené do roztoku svých iontů je dán Nernstovou rovnicí

$$E = E^{\circ} + \frac{R.T}{n.F} \cdot \ln[Me^{n+}]$$



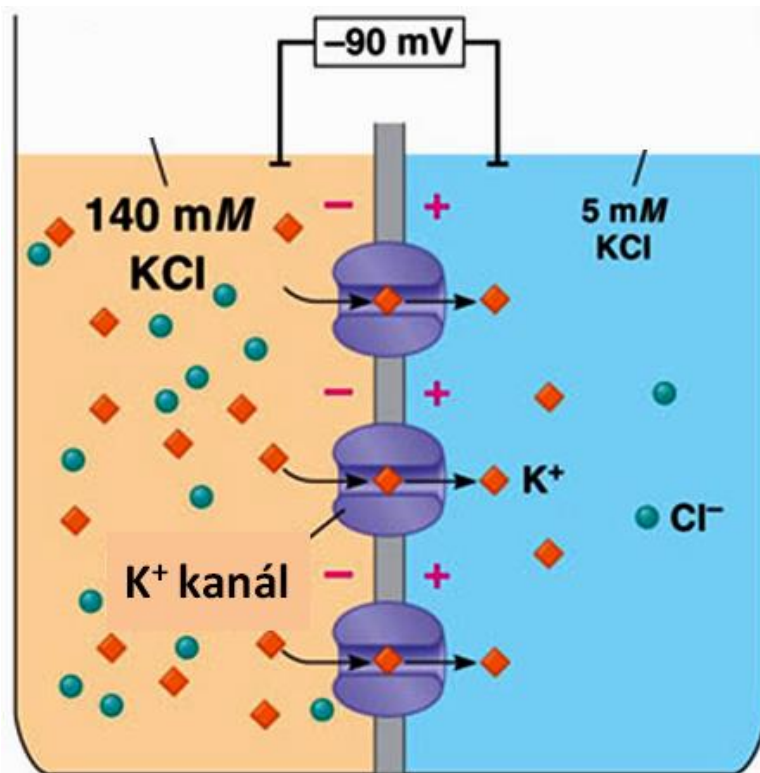
Potom vidíme, že potenciál elektrody závisí logaritmicky na koncentraci daného iontu v roztoku a spojením dvou systémů o různé koncentraci iontů vytvoříme článek

Koncentrační článek



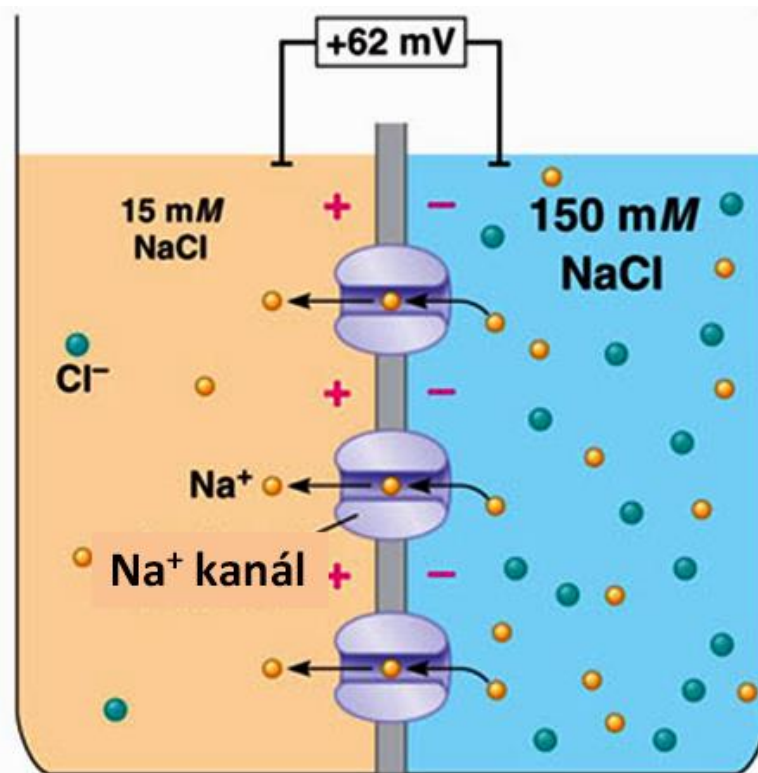
Koncentrační článek

Koncentrační články se vytváří i v lidském těle a zajišťují přenos podnětů v nervových buňkách



Membrána průchozí pro K^+ ionty

$$E_K = 62 \text{ mV} \left(\log \frac{5 \text{ mM}}{140 \text{ mM}} \right) = -90 \text{ mV}$$



Membrána průchozí pro Na^+ ionty

$$E_{Na} = 62 \text{ mV} \left(\log \frac{150 \text{ mM}}{15 \text{ mM}} \right) = +62 \text{ mV}$$

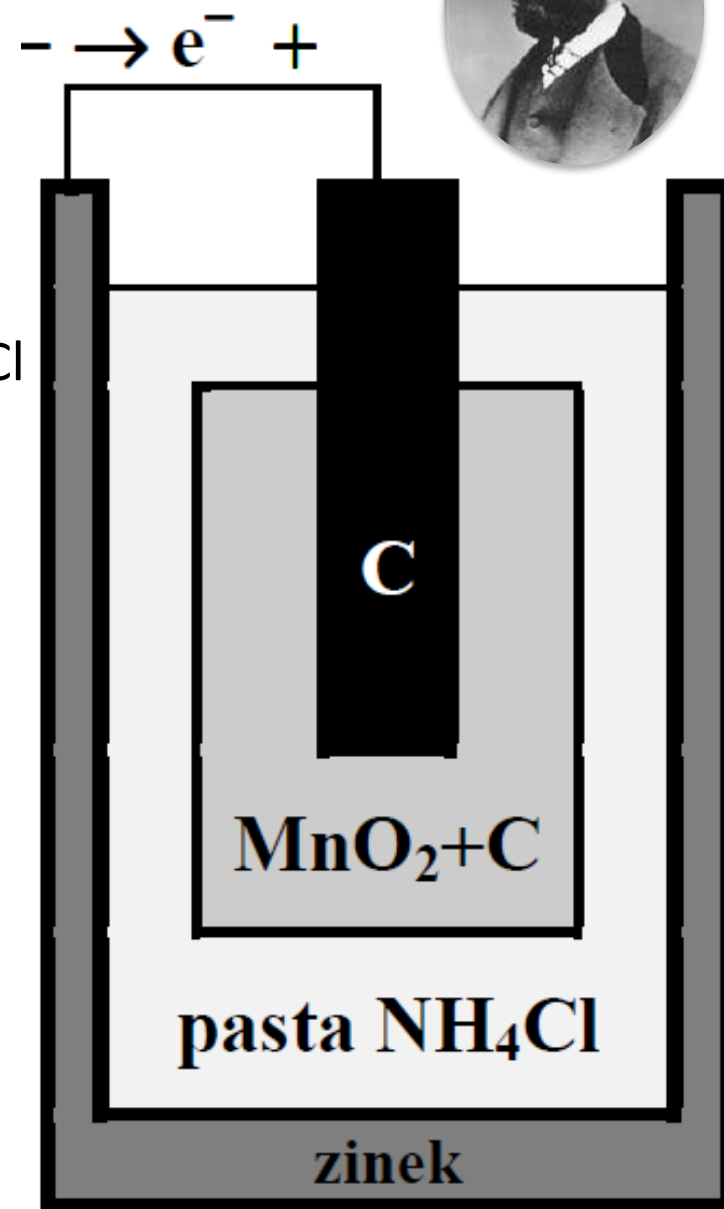
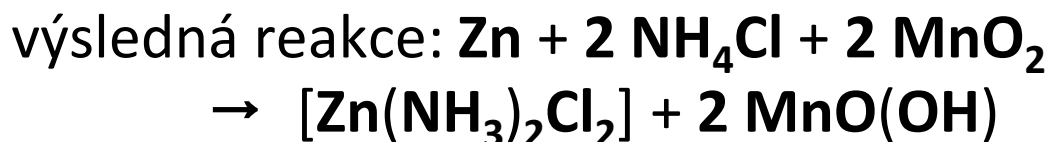
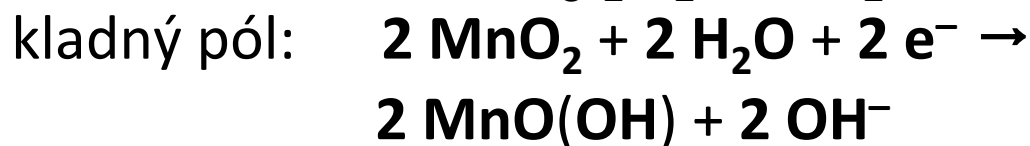
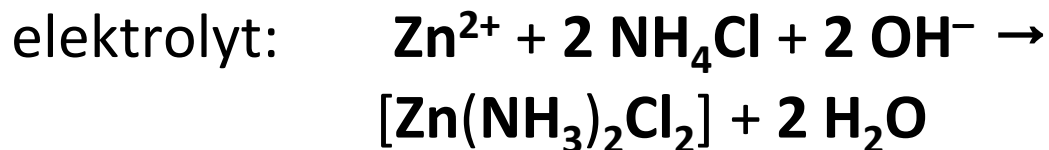
Suchý článek



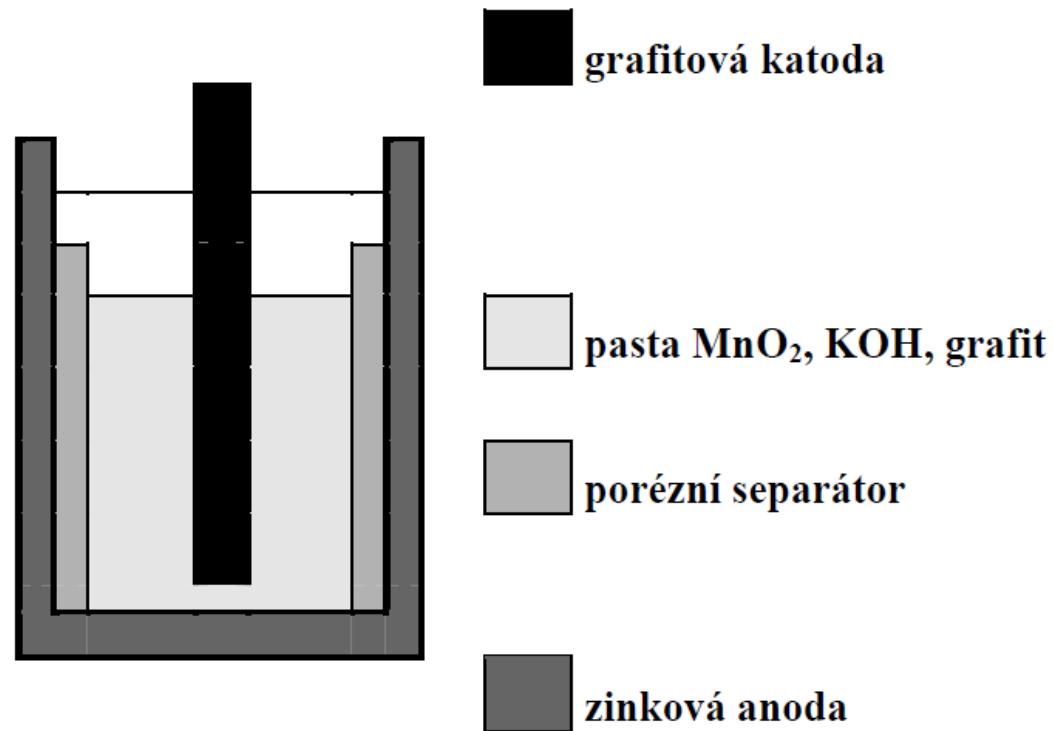
1866 Francouz G. Leclanché

Kladný pól je uhlíková (grafitová) tyčinka obalená pastou z MnO_2 a práškového grafitu, elektrolytem je pasta obsahující NH_4Cl . Záporný pól tvoří nádobka z kovového zinku. Napětí jednoho článku je cca **1,5 V**.

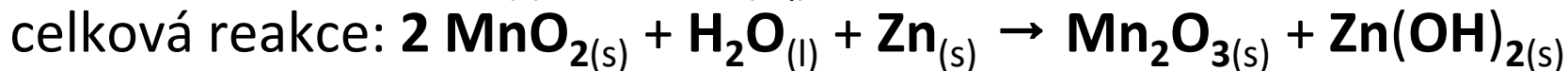
V článku dochází k následným reakcím:



Alkalický suchý článek

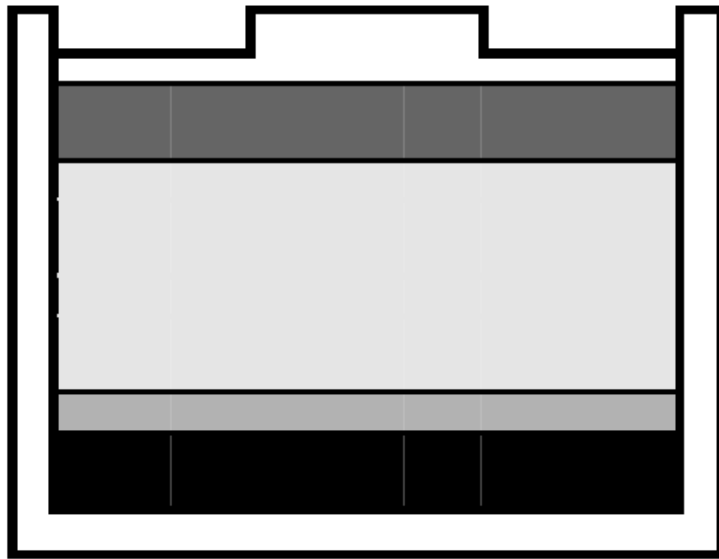






reakce na katodě:



nominální napětí článků s anodou Zn a reakcí MnO₂ je 1,5 V

Rtuťová baterie



-  Zn-Hg amalgam - anoda
-  KOH + H₂O + sorbent
-  porézní separátor
-  HgO, grafit, H₂O - katoda

reakce na katodě: $\text{HgO}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} + 2 e^- \rightarrow \text{Hg}_{(l)} + 2 \text{OH}^-_{(aq)}$

reakce na anodě: $\text{Zn}_{(s)} + 2 \text{OH}^-_{(aq)} \rightarrow \text{ZnO}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} + 2 e^-$

celková reakce: $\text{Zn}_{(s)} + \text{HgO}_{(s)} \rightarrow \text{ZnO}_{(s)} + \text{Hg}_{(l)}$



Moderní lithiové baterie

Mají poměrně vysoké napětí a jsou schopné akumulovat velké množství energie na jednotku hmotnosti. Dřívější typy však bývaly nepraktické, protože musely být hermeticky uzavřené a vyžadovaly nevodné elektrolyty, neboť lithium prudce reaguje s vodou. Dnes už se jako elektrolyt používá vodný roztok s vysokou koncentrací lithiových iontů, neboť lithium přítomné jako LiMn_2O_4 nereaguje v tomto médiu, dokud nedojde k vnějšímu spojení s druhou elektrodou.



Palivové články

jsou články, ve kterých jsou reaktanty kontinuálně dodávány do reakčního prostoru.

Reaktanty v palivovém článku jsou obvykle označovány jako palivo a oxidovadlo.

Pro jednotlivá paliva jsou používány různé potřebné pracovní teploty: mírně zvýšená teplota O_2-NH_3 , kolem $200\text{ }^\circ\text{C}$ O_2-H_2 , $500-800\text{ }^\circ\text{C}$ O_2 – vodní plyn.

Nejvýznamnější typ je palivový článek vodík-kyslík, používající vodík jako palivo a kyslík jako oxidovadlo, produktem reakce je voda.

Energie získaná reakcí je konvertována na elektrický proud.

V běžných palivových člancích je účinnost konverze 50 % až 75 %.

Palivové články

Výhody palivových článků: nezatěžují životní prostředí v článku vodík-kyslík vzniká jako odpad čistá voda

Problémy: manipulace s vodíkem – řeší se způsoby skladování většího množství vodíku

- klasika: vodík stlačený v bombách na 150 až 200 atm,
- účinnější: zkapalněný (ale dražší)
- moderní způsoby: vytváření kovových hydridů (největší efekt Mg_2FeH_6 nebo BaReH_9 , nejvíce používaná slitina LaNi_5 – poutá více než 5 atomů vodíku),
- nejnovější pokusy: využití uhlíkových nanotrubic (jsou lehčí než kovové slitiny).

Elektrolýza

Aby mohla reakce proběhnout musíme dodat elektrickou energii.

Na katodě probíhá redukce, na anodě oxidace.

K elektrolýze dochází při průchodu stejnosměrného elektrického proudu roztokem elektrolytu nebo taveninami solí nebo oxidů kovů.

Mezi množstvím zreagované látky a množstvím přeneseného elektrického náboje existuje přímá úměrnost a je formulována

Faradayovými zákony:

$$m = M \cdot Q / z \cdot F$$

m vyloučené množství kovu v **g**

Q přenesený elektrický náboj v **C** (intenzita **I** . čas **t**) intenzita v **A**,
čas v **sec**

F Faradayova konstanta (96 500 C/mol)

M molární hmotnost kovu

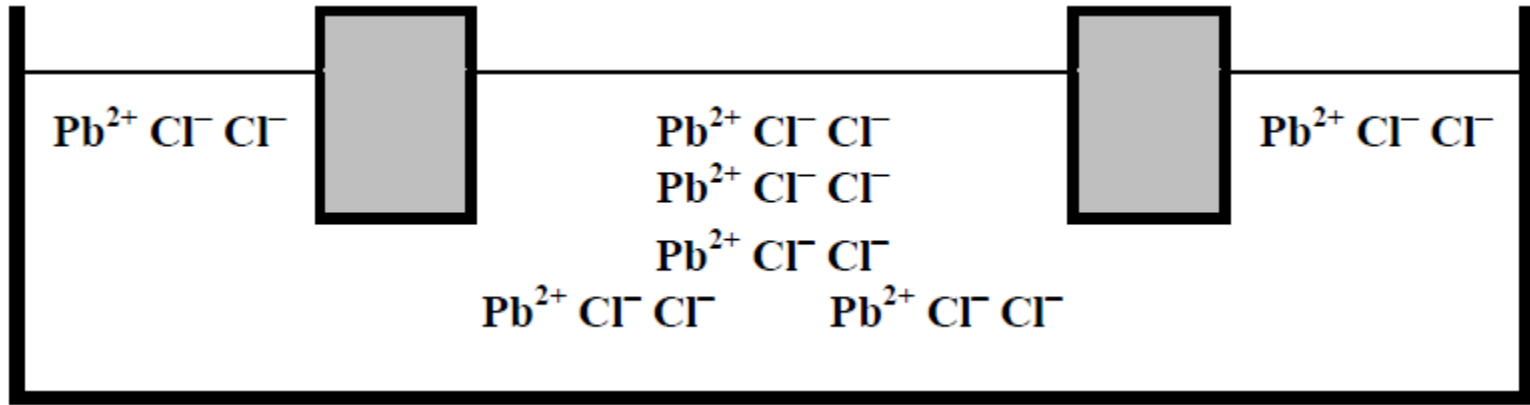
z počet převáděných elektronů

$$m = M \cdot I \cdot t / z \cdot F$$

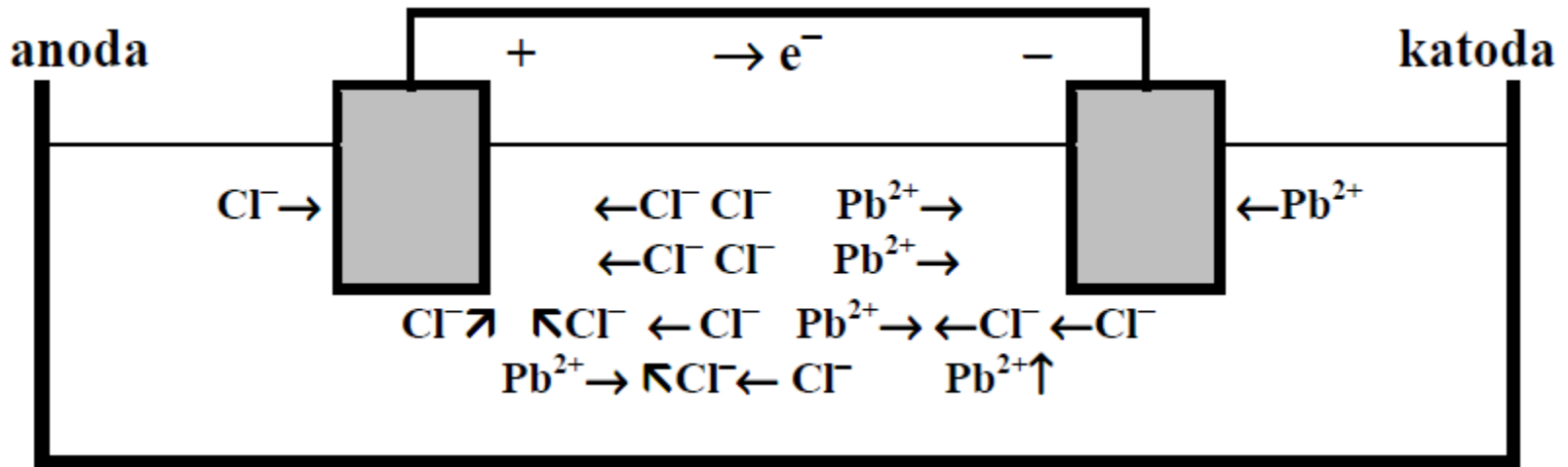


Elektrolýza

Elektrolýzér s kovovou solí bez elektrického napětí

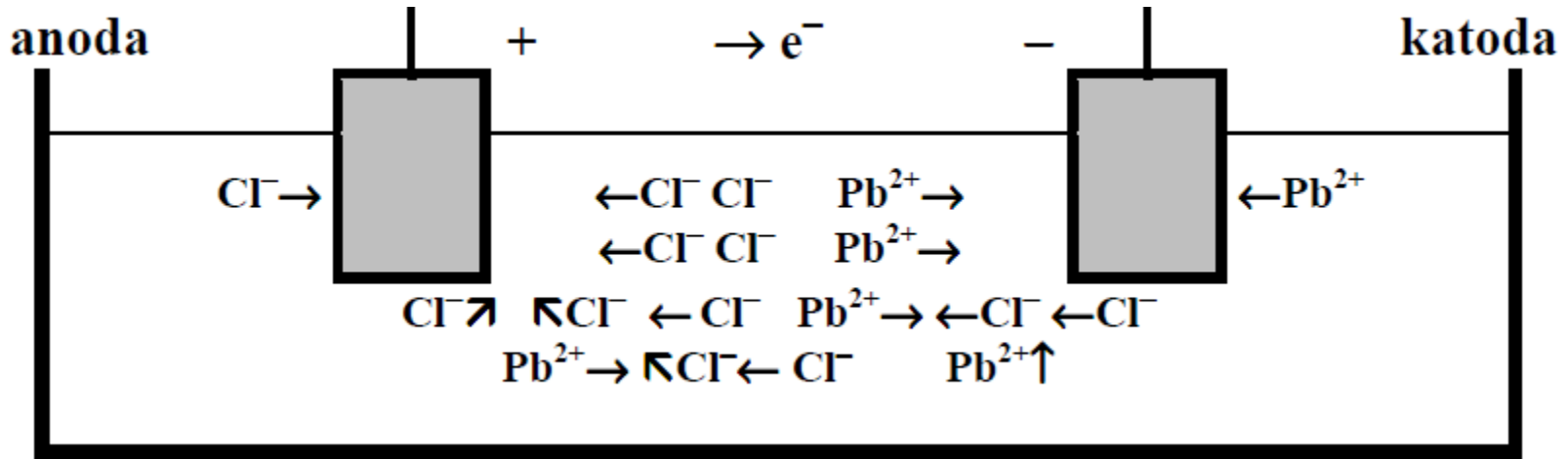


elektrolýzér s taveninou po zapojení elektrického napětí

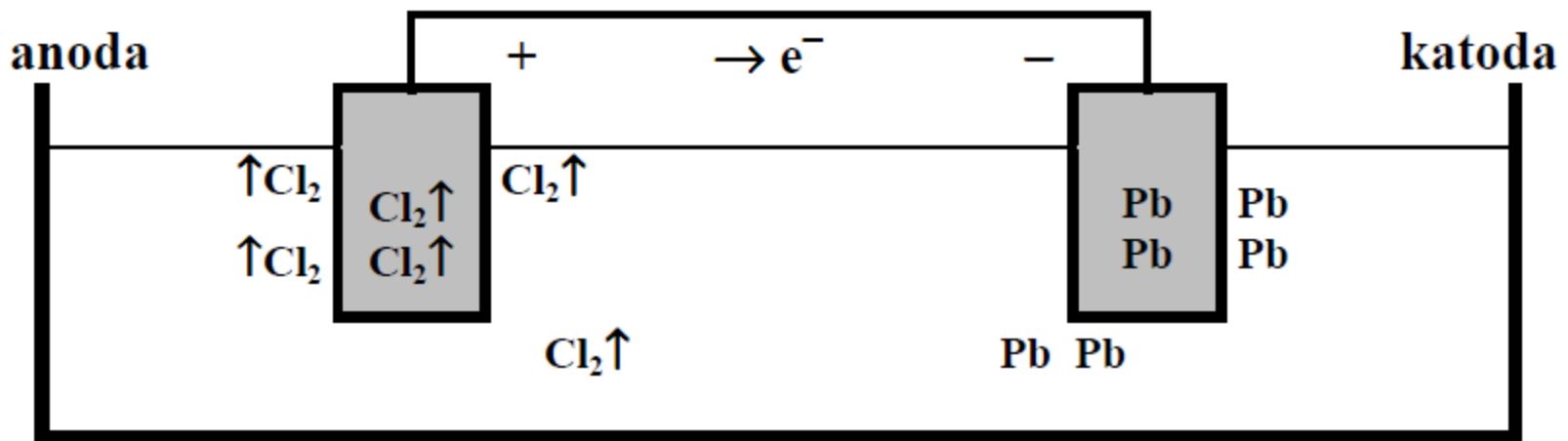


Elektrolýza

elektrolýzér s taveninou po zapojení elektrického napětí



elektrolýzér s taveninou po elektrolýze



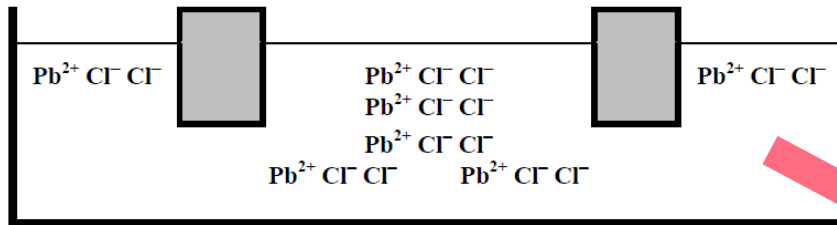
Elektrolýza

reakce na katodě: $\text{Pb}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Pb}$

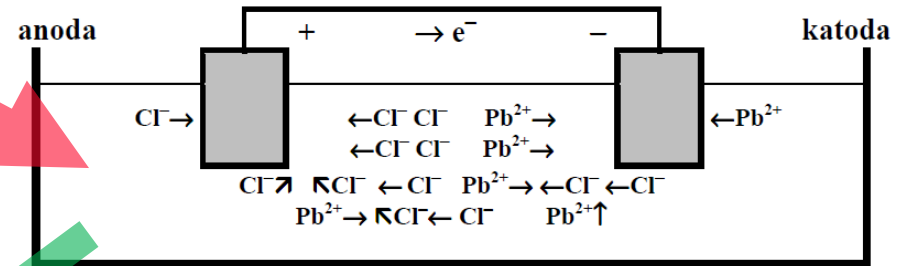
reakce na anodě: $2 \text{Cl}^- \rightarrow 2 \text{Cl} + 2 \text{e}^-$

následná reakce na anodě: $2 \text{Cl} \rightarrow \text{Cl}_2 \uparrow$

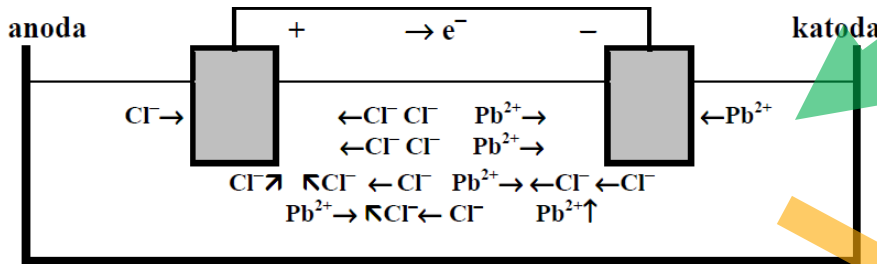
Elektrolýzér bez napětí



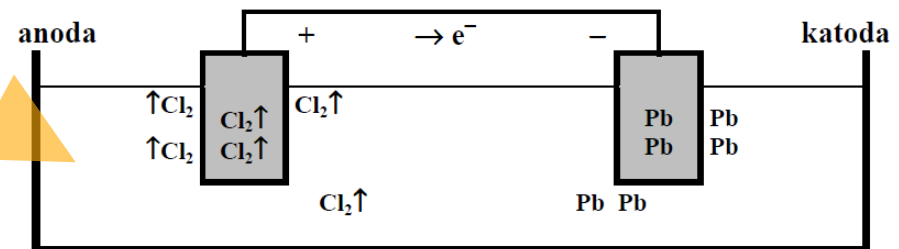
Elektrolýzér po zapojení napětí



Průběh elektrolýzy

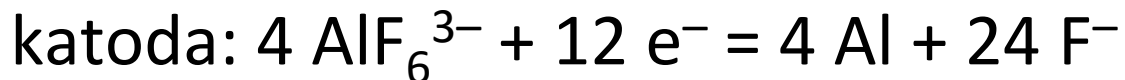
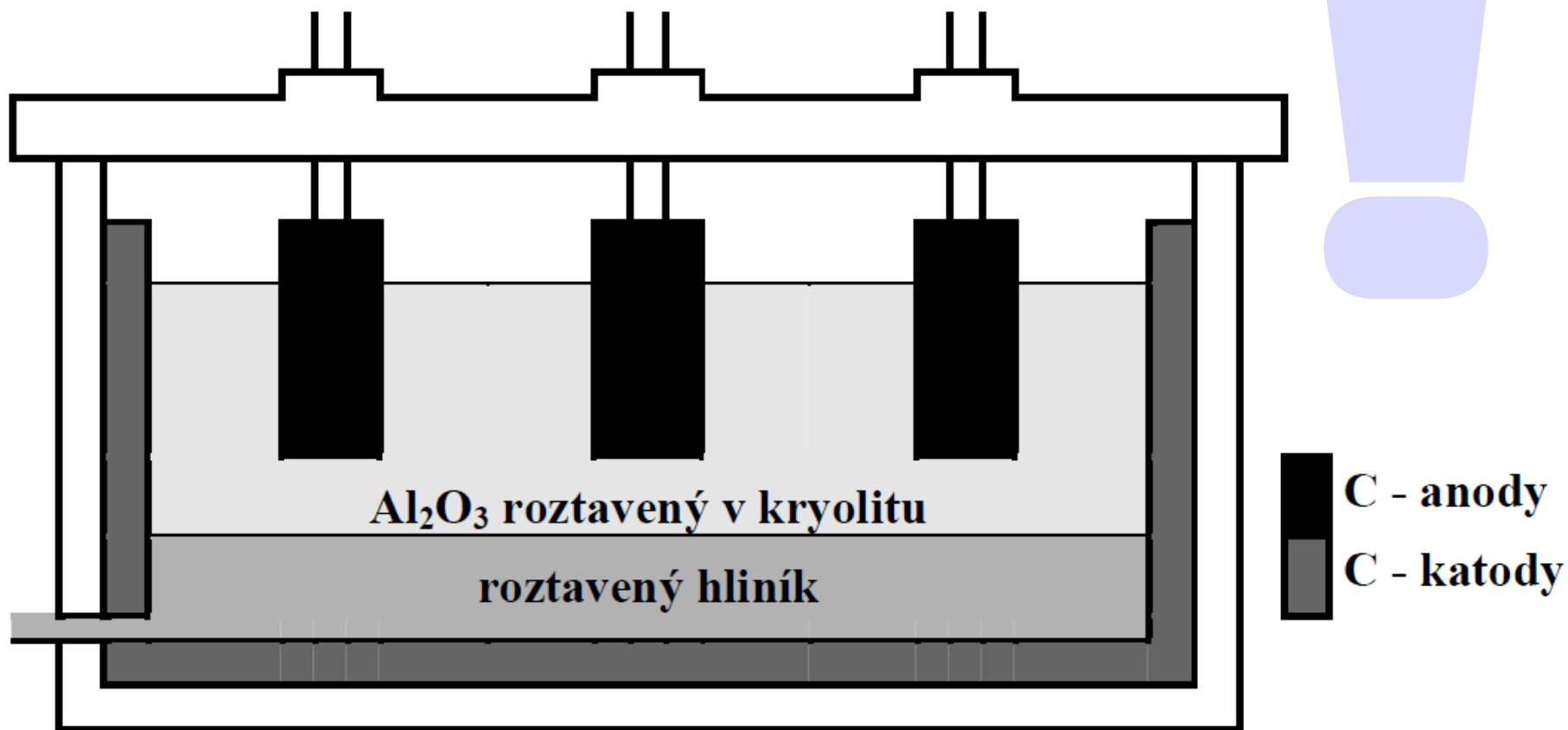


Elektrolýzér po elektrolýze



Elektrolýza

Výroba kovového hliníku



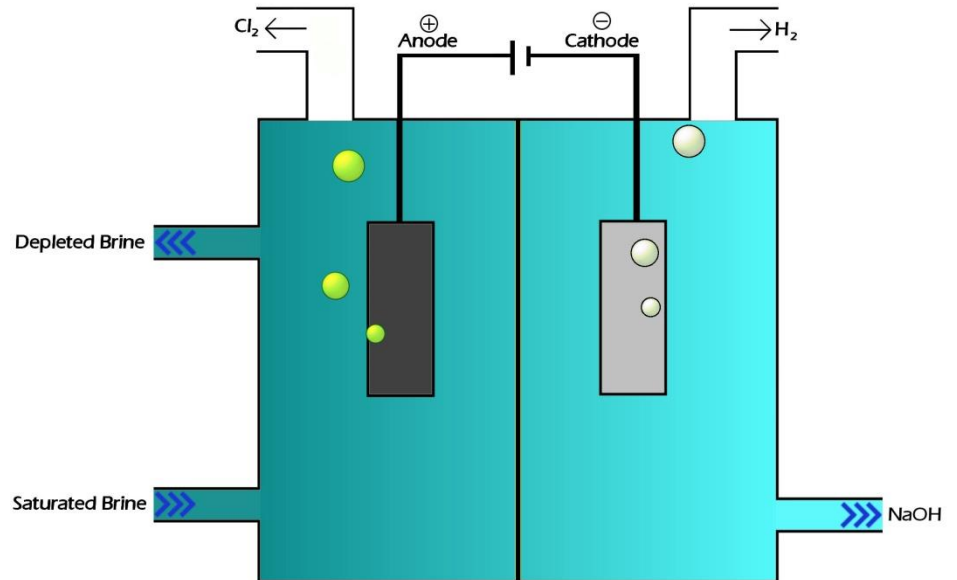
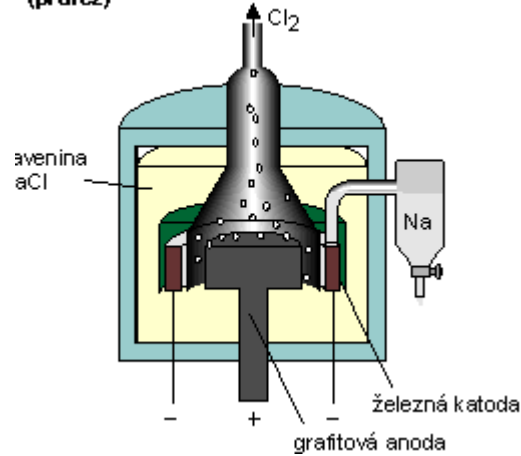
Elektrolýza

Další elektrolytické výroby:

výroba chlóru

výroba hydroxidu sodného

Průmyslový elektrolyzátor pro výrobu sodíku (průřez)

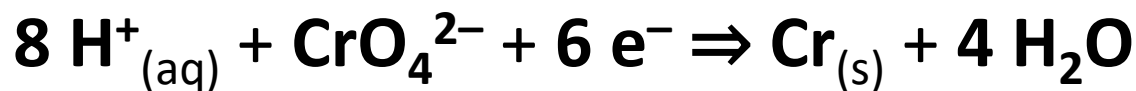


Galvanické pokovování

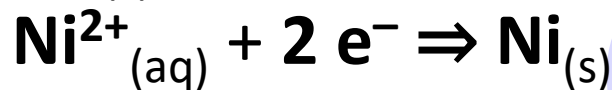
(galvanostegie) - provádí se v roztoku toho kovu, kterým se má předmět pokovovat.

Anodou je deska z kovu, kterým se pokovuje, katodou je pokovovaný předmět.

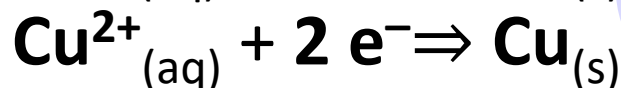
Elektrolytické pokrývání chromem:



Elektrolytické niklování:



Elektrolytické poměďování:



Elektrolytické postříbřování:



Elektrolytické pozlacování:



Elektrolytická pasivace povrchu kovů

Eloxování: anodická oxidace povrchu hliníku za vzniku tvrdé a odolné vrstvy oxidu hlinitého, často spojená s vybarvováním vznikající oxidové vrstvy:

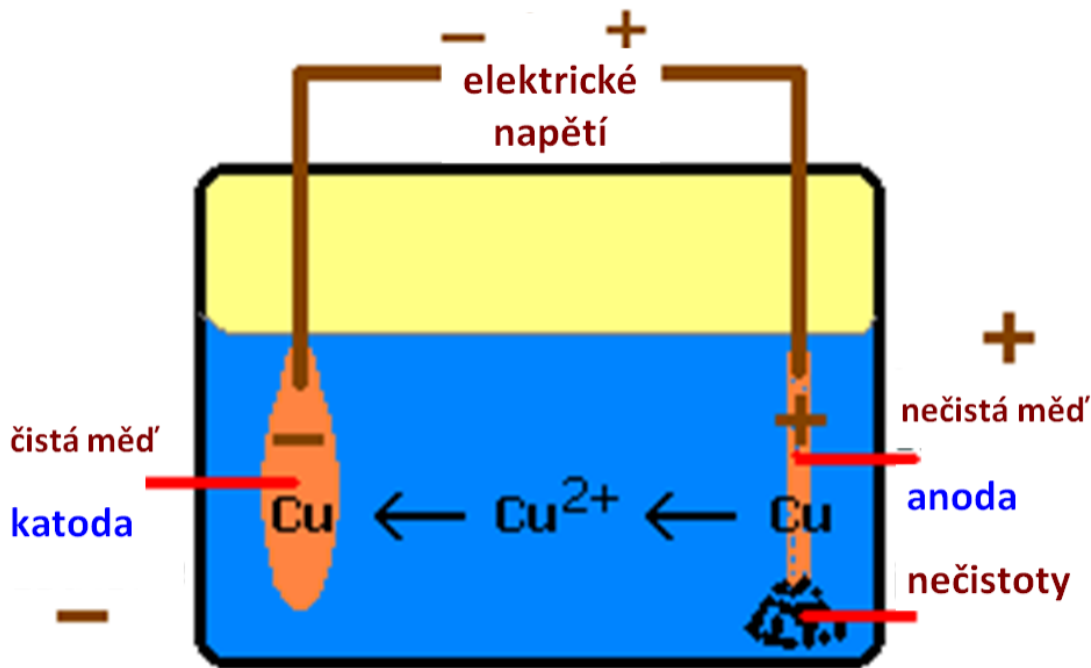


Povrchová vrstva oxidu hlinitého je pórovitá a lze ji snadno vybarvovat.



Elektrolytické čištění kovů

Kov vyrobený v hutích obsahuje mnoho příměsí. Tento kov se připojí ke kladnému pólu (anoda), elektrolytem je roztok soli tohoto kovu a na katodě se elektrolýzou vylučuje čistý kov bez příměsí. Takto se rafinuje především měď, zinek, nikl

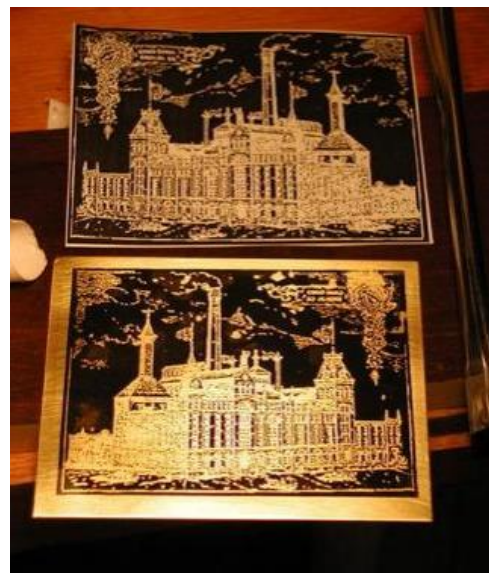
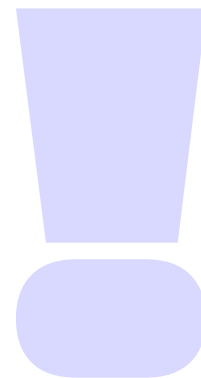


Galvanické leptání

Kovová deska se pokryje nevodivou vrstvičkou, do které se vyryje požadovaný obrazec.

Deska se pak použije jako elektroda ponořená do vhodného elektrolytu.

Průchodem proudu dojde k odstranění (vyleptání) kovu jen na nepokrytých místech.



Galvanoplastika

– výrobky se zhotovují na nevodivé matrici pokryté vrstvou vodivého grafitu.

Elektrolýzou se na matrici vytvoří tenká vrstva kovu jako její dokonalý kovový "obtisk".

V muzejnictví se galvanoplastika používá pro zhotovení kopií zejména drobnějších předmětů např. nábytkového kování, knižní spony, medaile apod.



Výpočty z Faradayových zákonů

$$m = \frac{M \cdot Q}{z \cdot F}$$

m vyloučené množství kovu v **g**

Q přenesený elektrický náboj v **C** (intenzita **I** · čas **t**) intenzita v **A**,
čas v **sec**

F Faradayova konstanta (96 500 C/mol)

M molární hmotnost kovu

z počet převáděných elektronů

$$m = \frac{M \cdot I \cdot t}{z \cdot F}$$



Rychlost elektrolýzy

$$\text{Rychlost} = m/t = M \cdot I / z \cdot F$$

Tloušťka vyloučené vrstvy

Hmotnost převedeme na objem krát hustota:

$$m = V \cdot \rho = d \cdot S \cdot \rho$$

$$\text{Tloušťka vrstvy} = d = \frac{M \cdot I \cdot t}{z \cdot F \cdot S \cdot \rho}$$

S ... plocha průřezu, **ρ** ... hustota

Výpočty z Faradayových zákonů

Přepočty výsledků korozních zkoušek:

Hustota korozního proudu v mA na jednotku plochy:

$$I/S = d.z.F.\rho/t.M$$

Tloušťka poškozené vrstvy za jednotku času:

$$d/t = I.M/S.z.F.\rho$$



Výpočty z Faradayových zákonů

Definice Ampéru

Ampér je stálý elektrický proud, který při průchodu dvěma přímými rovnoběžnými nekonečně dlouhými vodiči zanedbatelného kruhového průřezu umístěnými ve vakuu ve vzájemné vzdálenosti 1 metr vyvolá mezi nimi stálou sílu o velikosti $2 \cdot 10^{-7}$ newtonu na 1 metr délky vodiče.

Původní definice z Faradayova zákona

Ampér je definován jako elektrický proud, který vyloučí z roztoku dusičnanu stříbrného 1,11804 mg stříbra za 1 sekundu.



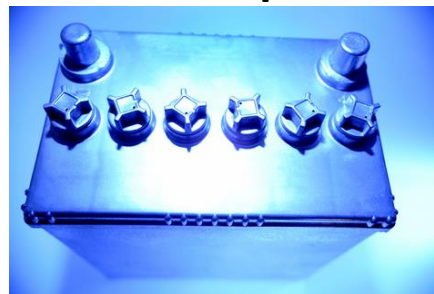
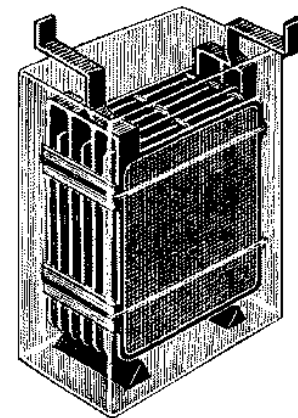
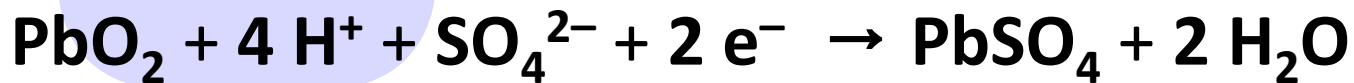
A. M. Ampér

Akumulátory

při nabíjení fungují jako elektrolyzéry, při vybíjení pracují jako galvanické články.

Olověný akumulátor

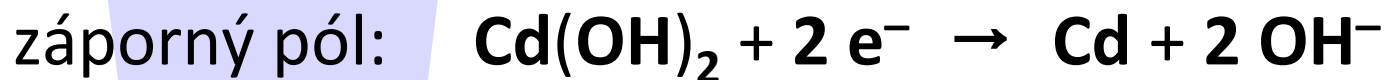
má olověné elektrody a jako elektrolyt H_2SO_4 , při nabíjení se na anodě vylučuje vrstva PbO_2 , na katodě se vylučuje čisté Pb , při vybíjení probíhají reakce:



Nikl – kadmiový akumulátor

má na elektrodách z mikroporézního niklu naneseny vrstvy hydroxidu nikelnatého a hydroxidu kademnatého.

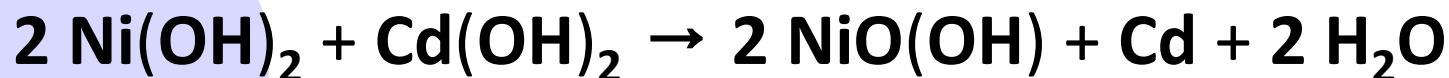
Při nabíjení probíhají reakce:



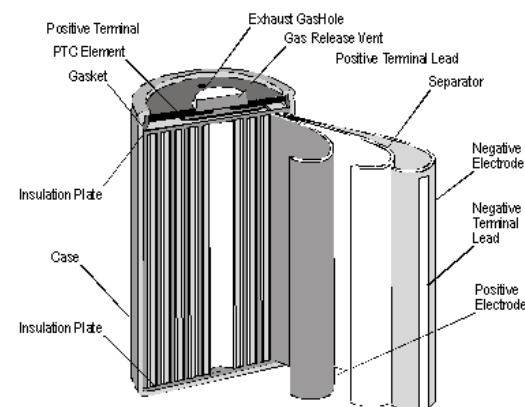
kladný pól:



výsledná reakce:



při vybíjení probíhají reakce obráceně.



Nikl – metalhydridové akumulátory

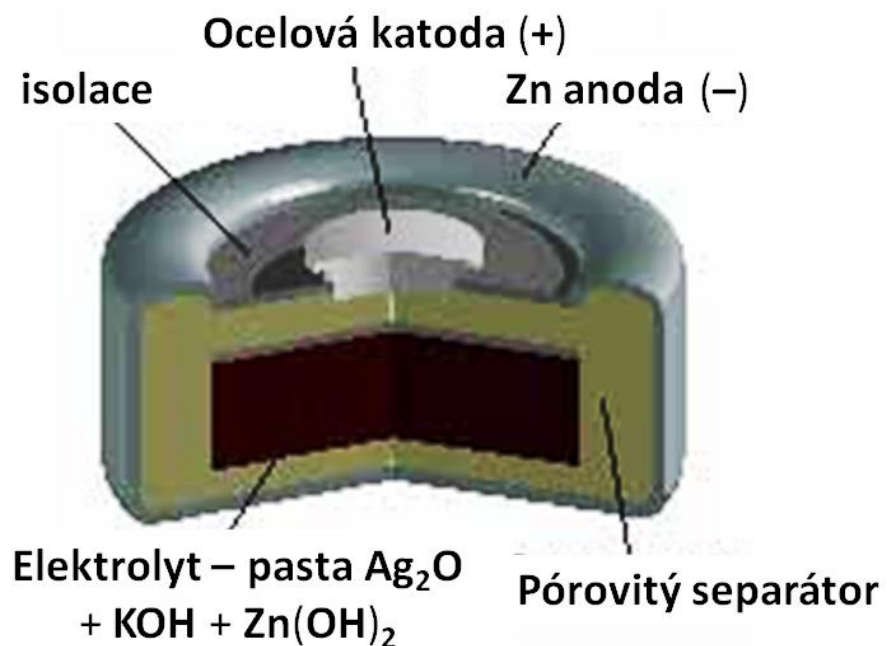
Vzhledem k enormní jedovatosti kadmia jsou tyto akumulátory postupně nahrazovány systémy nikl – kovový hydrid (Ni-MH), kladnou elektrodou zůstává nikl s vrstvou hydroxidu nikelnatého, zápornou je slitina lanthanu a niklu (LaNi_5), při nabíjení se vytvoří hydrid LaNi_5H_5 .



Další moderní akumulátory

Moderní akumulátory (v anglické literatuře nazývané sekundární články) využívají např. reakcí Ag_2O se zinkem, alkalických kovů se sírou a polysulfidy a dalších.

Tato oblast je v současné době dosti studována vzhledem k ekologickému tlaku na snížení využívání těžkých kovů - olova a rtuti také k náhradě paliv z ropy za elektrickou energii k pohonu automobilů.



Analytické metody založené na elektrochemických principech



bez průchodu proudu

POTENCIOMETRIE je založena na Nernstově rovnici, kdy výsledný potenciál

(napětí mezi elektrodami) závisí na koncentraci látek v roztoku
můžeme měřit

přímo koncentraci iontu, nebo sledovat chemické reakce,
při nichž se koncentrace iontů mění

K měření používáme milivoltmetr a dvojici elektrod, měrné
a srovnávací (indikační a referentní) pro acidobazické děje –

koncentrace H_3O^+ iontu, elektrody na měření pH

pro **redukčně oxidační děje** – jsou měrné elektrody
z ušlechtilého kovu Au, Pt

Analytické metody založené na elektrochemických principech



bez průchodu proudu

POTENCIOMETRIE

pro další ionty – jsou měrné elektrody ISE – **iontově selektivní elektrody citlivé na určitý ion** (Li^+ , Na^+ , K^+ , Ag^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , NO_3^- , NO_2^- , ClO_4^- , BF_4^- , CNS^- , S^{2-} ...)

jako srovnávací elektrody jsou používány: kalomelová elektroda $\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{KCl}$, argentchloridová $\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{KCl}$ a další

Analytické metody založené na elektrochemických principech

s průchodem proudu

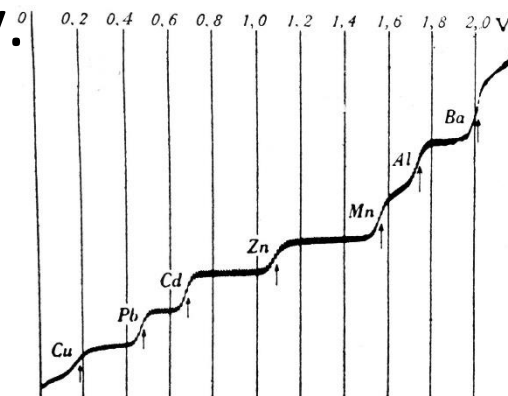
ELEKTROGRAVIMETRIE

- vychází z Faradayových zákonů
- vážíme elektrolýzou vzniklé produkty (třeba vyloučený kov) na inertních elektrodách (Pt, C...), a tak zjistíme, kolik bylo původně v roztoku kovových iontů



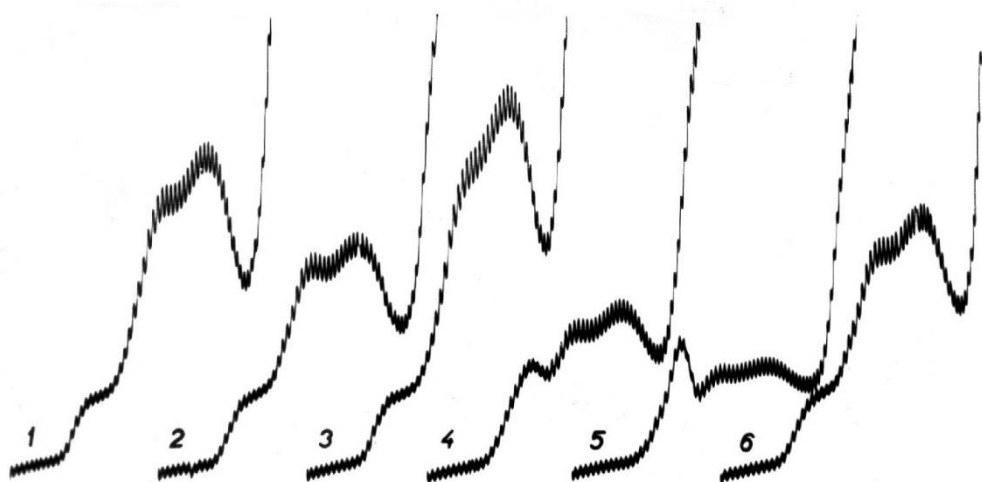
Analytické metody založené na elektrochemických principech

POLAROGRAFIE je vlastně elektrolýza se rtuťovou kapkovou elektrodou – zjišťujeme závislost proudu a potenciálu, t.zv. půlvlnový potenciál je potom charakteristický (tabelován) pro různé látky, intenzita proudu určuje množství látky. Akademik **Jaroslav Heyrovský** získal v roce 1959 Nobelovu cenu za chemii za rozpracování této metody.



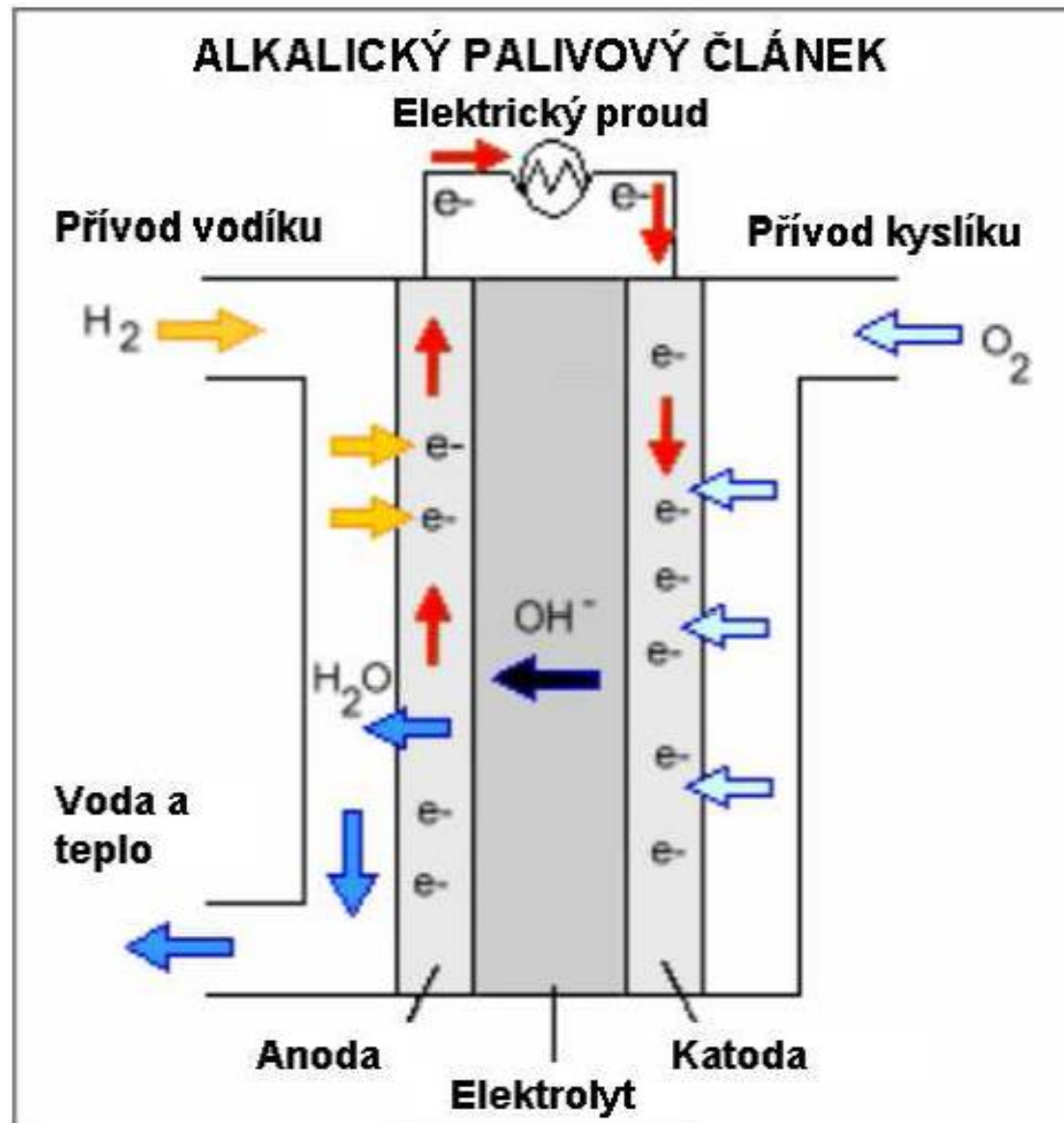
Analytické metody založené na elektrochemických principech

Další metody využívají kombinace potenciometrie a elektrogravimetrie, měří se např. časové závislosti elektrochemických dějů (**chronopotenciometrie**) nebo přenesený elektrický náboj při elektrochemickém ději (**coulometrie**) atp.



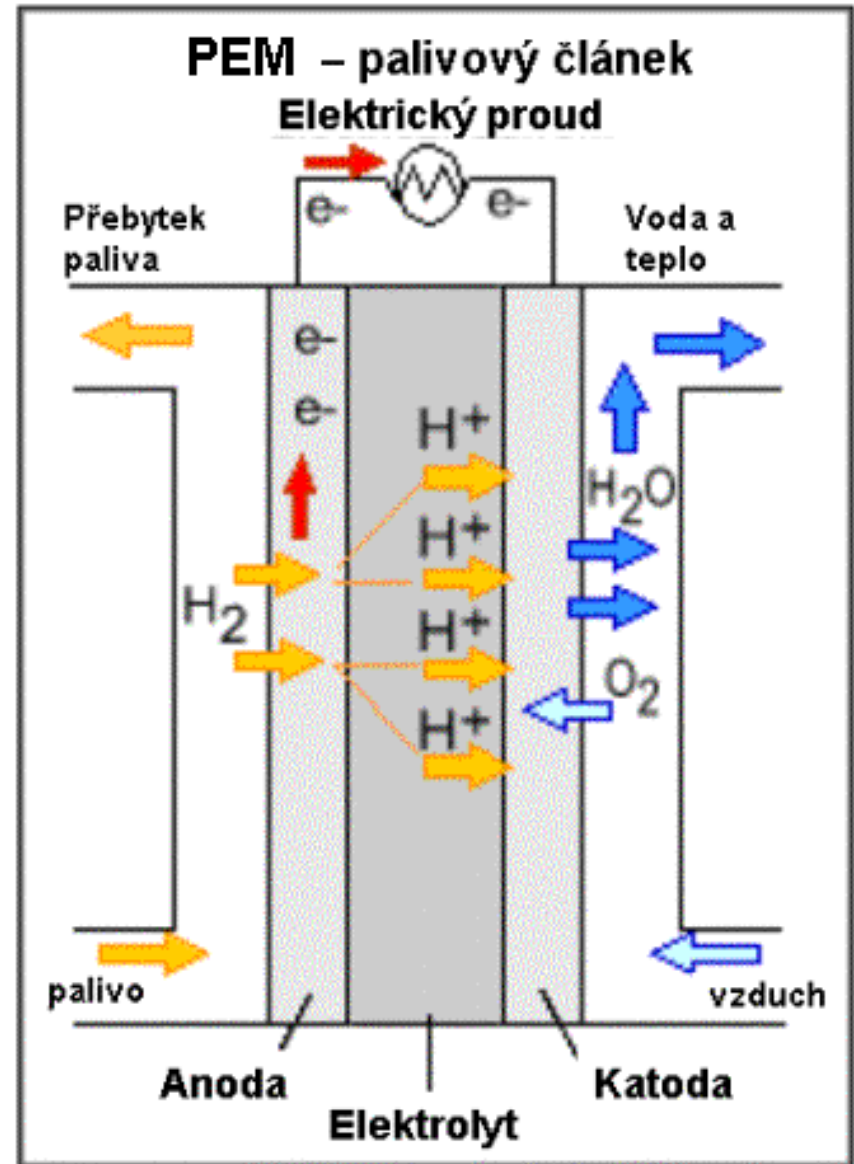
Palivové články

Alkalické články
(AFC's – alkaline fuel
cells), v nich je
elektrolytem zpravidla
zředěný
hydroxid draselný
KOH



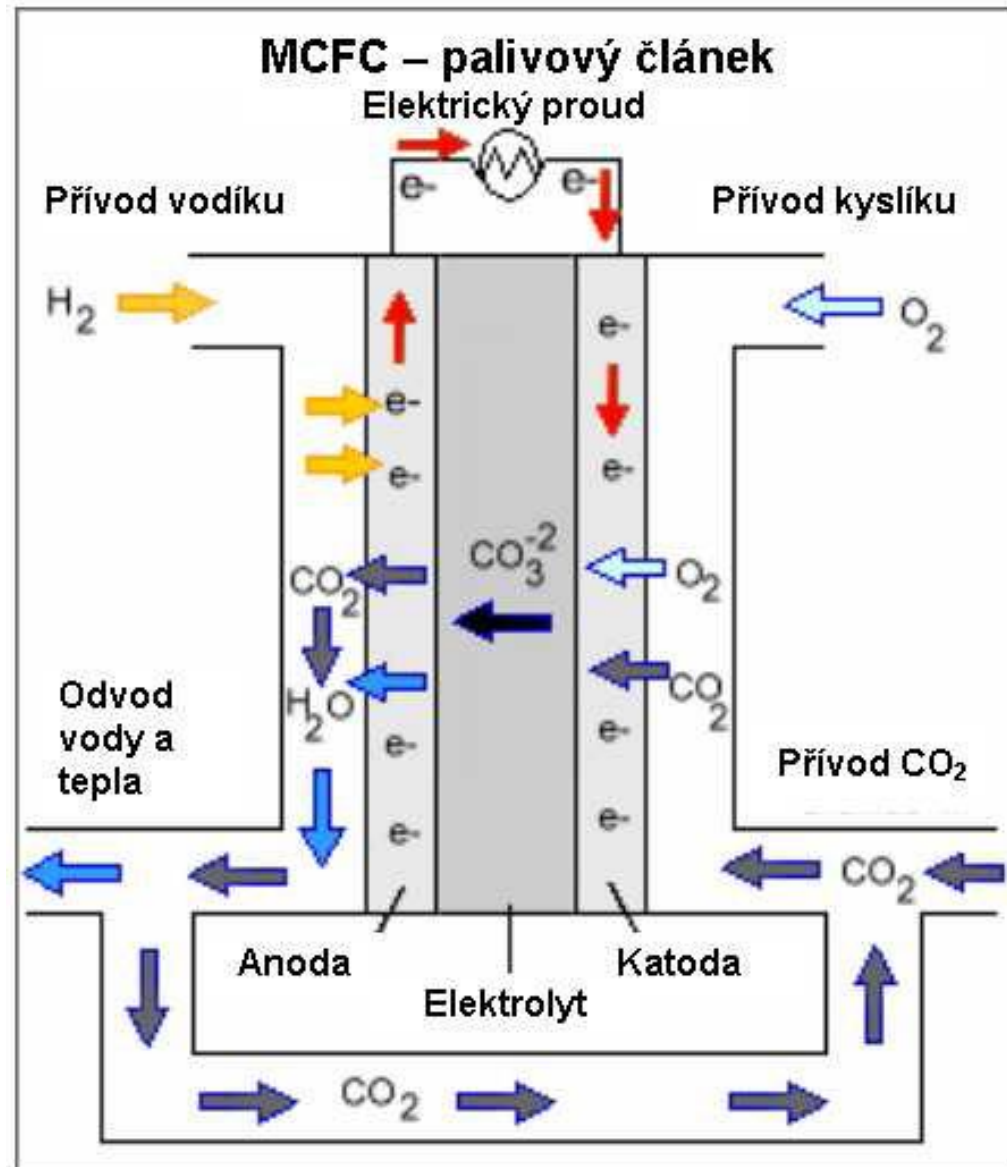
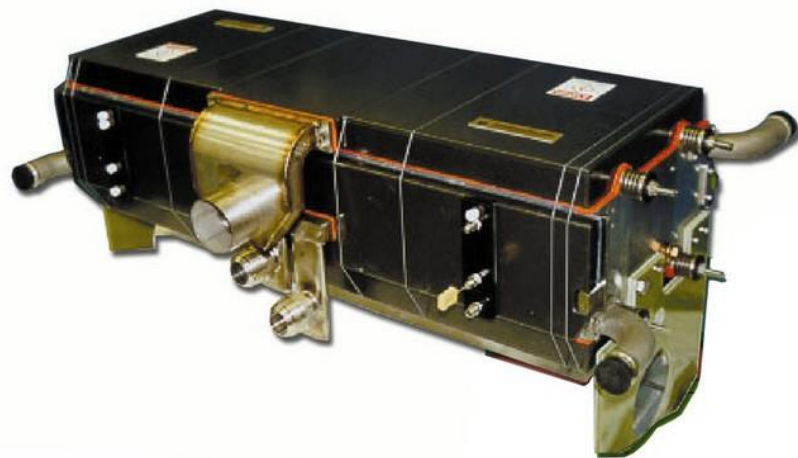
Palivové články

Polymerní membránové články
(PEM FC's – proton exchange fuel cells),
v nich je elektrolytem tuhý organický polymer



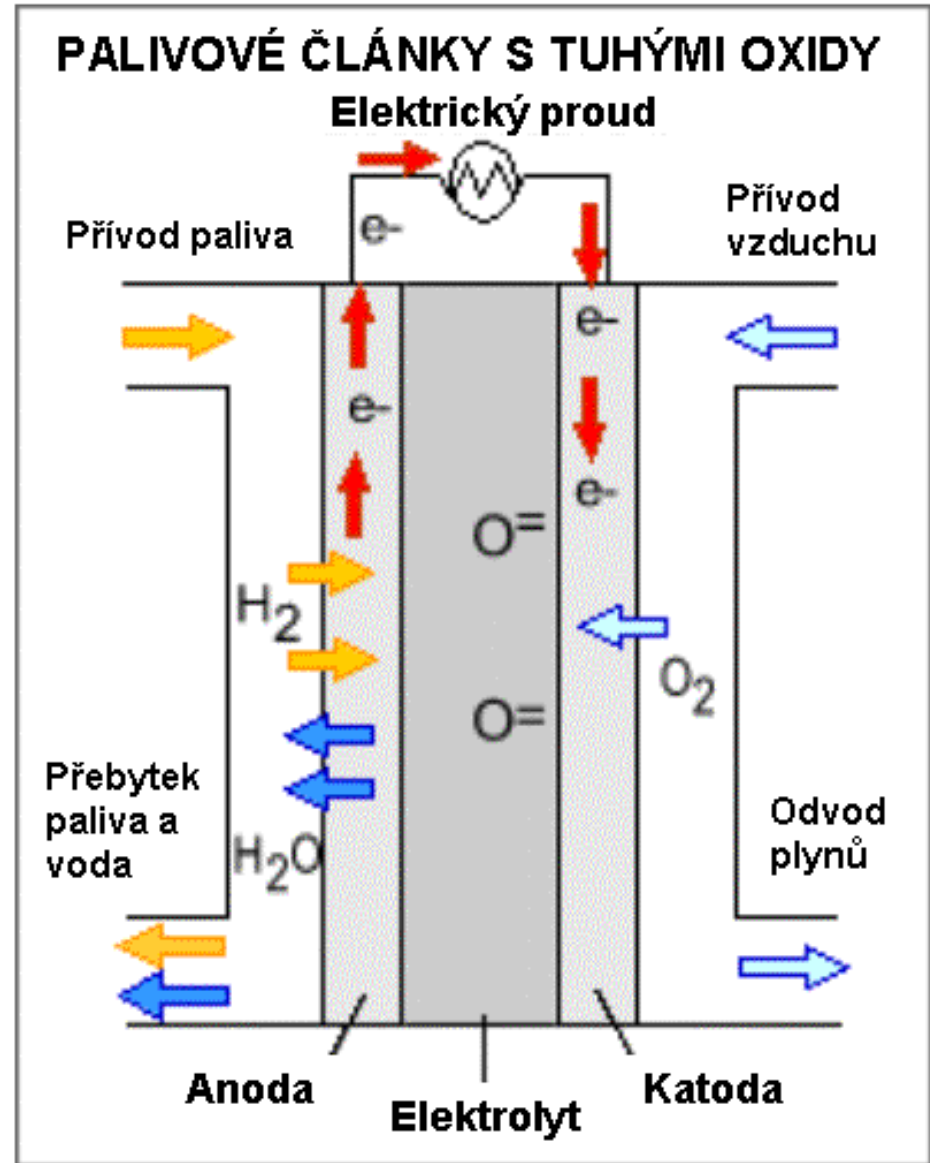
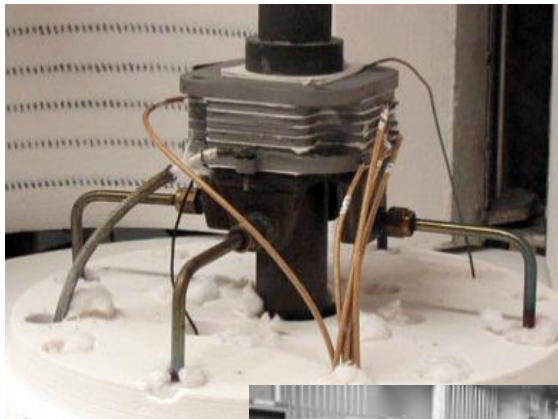
Palivové články

Články s roztavenými uhličitany (MCFC's – molten carbonate fuel cells), v nich je elektrolyt tvořen směsí roztavených uhličitánů



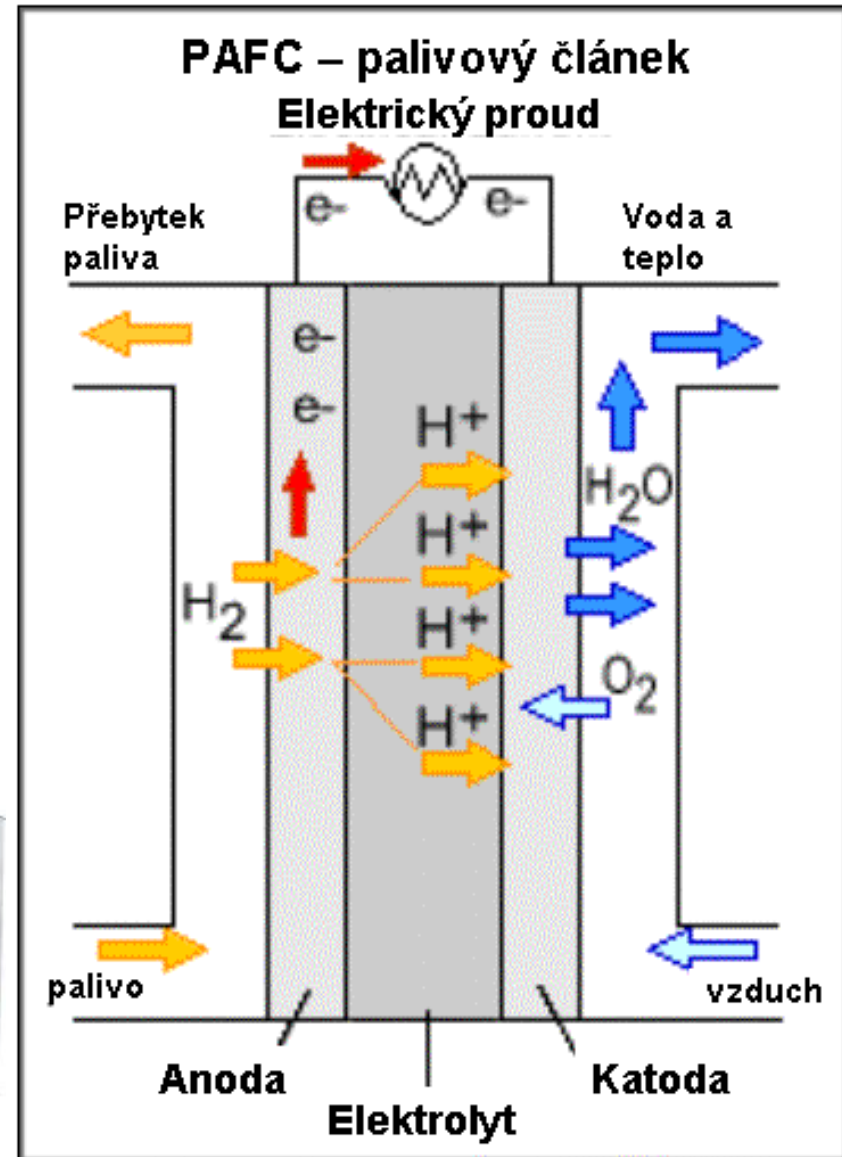
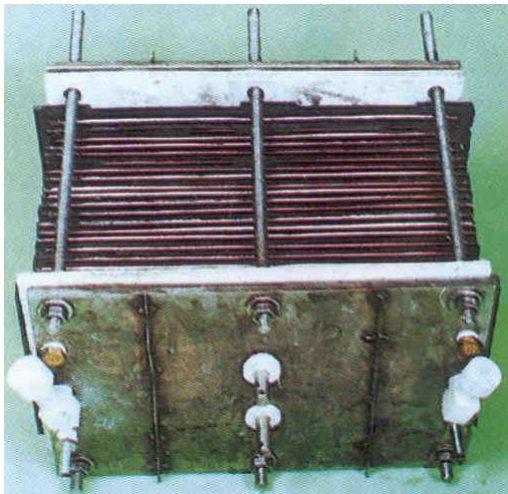
Palivové články

Články s tuhými oxidy (SOFC's – solid oxide fuel cells), kde elektrolytem jsou oxidy vybraných kovů



Palivové články

Články s kyselinou fosforečnou (PAFC's – phosphoric acid fuel cells), jejichž elektrolytem je jmenovaná kyselina (H_3PO_4)



Palivové články

Přenosné palivové články

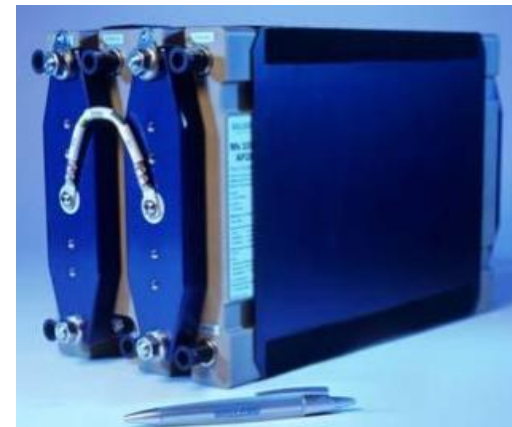
Zdroje elektrické energie pro elektronické přístroje, např. pro notebooky, digitální fotoaparáty, záložní zdroje energie (UPS) pro stolní počítače, zdroje energie pro přenosné vysílače atp. Typický jmenovitý výkon těchto zařízení je v řádu desítek wattů a povětšinou se jedná o tzv. nízkoteplotní palivové články – membránové či přímé etanolové palivové články (PEM FC, DMFC)



Palivové články

Mobilní palivové články

Zdroje elektrické energie v nejrůznějších dopravních prostředcích. Vývoj těchto článků je zaměřen zejména na pohonné jednotky pro osobní automobily s typickými výkony v řádu desítek kilowattů na bázi iontoměničových membrán (PEM FC), které jako palivo využívají především plynný či zkapalněný vodík, popř. metanol. Ostatní aplikace mobilní palivových článků pokrývají široké spektrum využití i výkonů: jízdní kola, malé nákladní automobily a vozítka, autobusy; či speciální aplikace – výzkumné ponorky, čluny atp.



Palivové články

Stacionární palivové články

Zdroje elektrické a tepelné energie s širokým rozsahem instalovaných výkonů v závislosti na předpokládaném využití a dané specifikaci.

Pro stacionární články se využívají všechny typy článků s výjimkou alkalických a přímých metanolových.

Články s rozsahem jednotek kilowatt jsou určeny jako výhradní zdroj energie pro zajištění dodávek elektřiny a tepla do ucelených systémů (např.: pro byty a rodinné domy) nebo jako záložní zdroj většího rozsahu s využitím odpadního tepla produkovaného palivovým článkem.

Články s výkonem v řádu desítek až stovek kilowattů se využívají jako zdroje energie (většinou jako součást bivalentního systému) pro větší celky (např.: administrativní budovy, telekomunikační budovy, hotely, nemocnice).

Typickým primárním palivem je zemní, popř. degazační, plyn, který je nutné na vstupu do palivového článku tzv. reformovat na vodík.

Palivové články

Speciální palivové články

Zařízení určené zejména jako zdroje elektřiny pro kosmický výzkum, kde se využívají jedině alkalické palivové články (AFC) spotřebující velmi čistý vodík.

Důvodem je extrémně vysoká cena těchto článků (USD/kW), neboť elektrody jsou vyráběny ze zlata či platiny.

Výhodou je stabilita a jejich vysoká provozní spolehlivost. Například vesmírný program SKYLAB americké vesmírné agentury NASA využíval alkalických článků v extrémních podmínkách kosmického prostoru po dobu delší než patnáct let bez jediné poruchy.

