ELEKTROKÉMIA – ELEKTROLÍZIS

Elektrolízissel kapcsolatos mérések alapelvei

Galvánelemek:

- nincs külső áramforrás
- amire koncentrálunk:

  elektródreakció potenciálja vagy cellareakció potenciálja, amelyből a cellareakció TD-i mennyiségei kinyerhetők. Ezt viszont csak akkor kaphatjuk meg, ha nincs áram (árammentes potenciál mérése), az elektródokon a katódos és anódos áramok egyensúlyban vannak!

Elektrolízis:

- van külső áramforrás:

  mégpedig azért, hogy az elektródreakciók kinetikáját tanulmányozhassuk.

  ↓

  megváltoztatjuk az elektród potenciálját

  ↓

  elektromos áram hatására változik az elektród potenciálja. Ez a polarizáció.

  ↓

  Jellemzése: $\varepsilon_p - \varepsilon_e = \eta$ túlfeszültséggel: az elektród potenciáljának (ε_p) az az eltérése egyensúlyi értékétől, amely ahhoz szükséges, hogy az elektródon adott nagyságú áram haladjon át.

  ↓

  Ekkor $j_k \neq j_a$ (katódos – anódos áramsűrűség)

- kémiai változás történik elektromos áram hatására

Az elektródfolyamatok részlépései:

- anyagszállítás az elektródhoz
  - diffúzió (kémiai potenciál)
  - konvekció (közeg makroszkopikus áramlása)
  - migráció (elektromos érerősség)
- adszorpció az elektródon
- töltésátlépés
- deszorpció
- termékek távozása az elektród felületétől
- kémiai reakció

Miért tér el a polarizációs potenciál az egyensúlyi potenciáltól?

Tipikusan:

1) anyagutánpótlás nehézsége, lassúsága az elektróddal közvetlenül érintkező oldatrétegben
2) töltéscsere aktiválási energiája nagy.

Általában polarizációs fajták (a részlépések gátoltsága alapján)

1) diffúziós tf.
2) reakció tf.
3) átlépési tf.
4) kristályosodási tf.
5) gócképződési tf.

Elektrolízis: méréstechnikai szempontú csoportosítás

→ elektródpotenciál szabályozásán alapuló módszerek
→ a cellán átfolyó áram szabályozásán alapuló módszerek

Legegyszerűbb esetek:

galvanosztatikus, illetve potenciosztatikus körülmények közötti mérések

Előre meghatározott program alapján galvanodinamikus vagy potenciodinamikus módszerek

Végrehajtása: potenciosztátokkal ↓
Mi potenciodinamikus módszerrel csináljuk!
↓
Ún. háromelektródos cellában

Cellák csoportosítása

Elektródok típusai:

- munkaelektród
- segédelektród (áramvezető elektród)
- referenciaelektród

Cellák típusai:

→ kételektródos
→ háromelektródos cellák

Kételektródos cella:

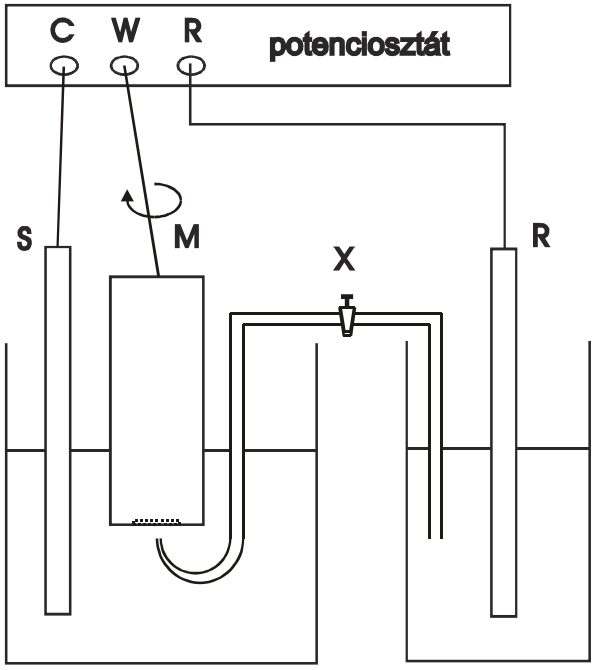
→ munka és segédelektród

Háromelektródos cella:

→ mindhárom elektród
→ segéd- és munkaelektród térbeli elválasztása a segédelektród környezetében felhalmozódó zavaró reakciótermékek miatt (porózus üvegbetét)
→ munkaelektród minden részén azonos legyen áramsűrűség (nehéz feltétel, keverés segít!). Legjobb megoldás a forgó korongelektród.
→ ne legyen ohmos potenciálesés a referencia és a munkaelektród között: Luggin kapilláris alkalmazása

Elektrolízis vizsgálata a gyakorlaton

Háromelektródos cellában:



S: segédelektród
M: munkaelektród (forgó korongelektród)
R: referencia elektród

S és M közötti *I* erősségű áram mérése
M és R közötti potenciálkülönbség mérése gyakorlatilag árammentesen - nagy belső ellenállású P műszerrel!)

Forgó korongelektród

Ha az elektródfém olyan fémkorong, amely középpontján átmenő és síkjára merőleges tengely körül forog, akkor a felülethez közeli folyadékréteget a centrifugális erő a korong kerülete felé hajtja.
Konvekció is részt vesz az anyagtranszportban!

↓

A diffúziós réteg δ_i vastagsága laminális áramláskor a forgó korong egész felületén állandónak adódik.

↓

A diffúzió által megszabott áramsűrűség is azonos a forgó korongelektród minden részén.

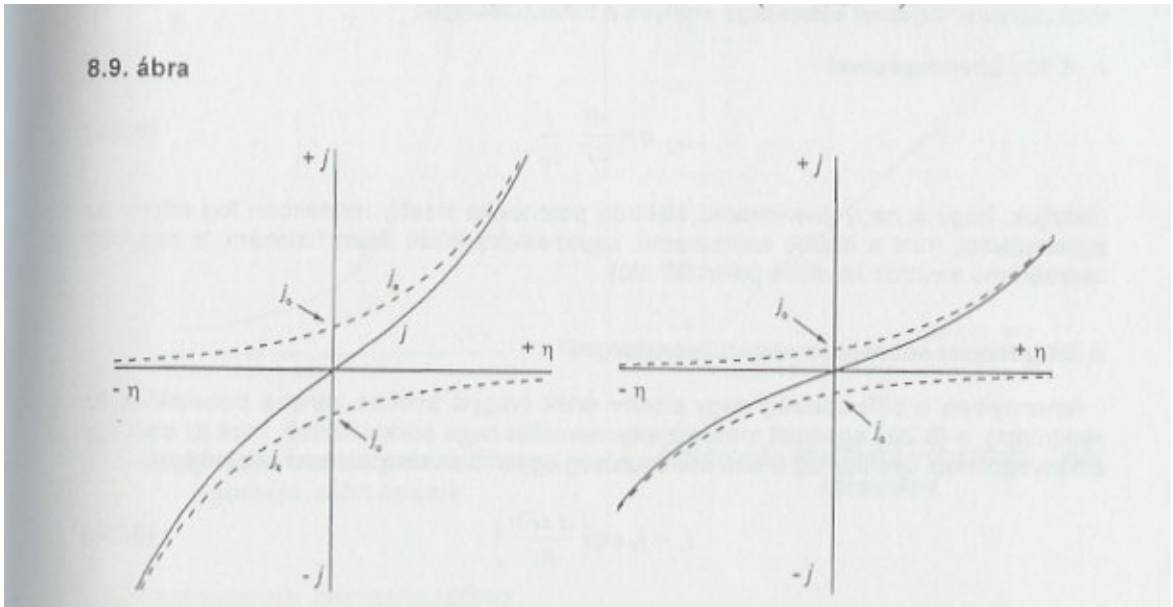
A diffúziós réteg vastagsága a forgó korongon:
$\delta_i = 1{,}61 D_i^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2}$, ahol D_i az i-edik diffundáló részecske diffúziós együtthatója, ν az oldat kinematikai viszkozitása, ω a korong forgásának szögsebessége.

A diffúzió által fenntartott áramsűrűség (Levich egyenlet)

$$j = 0{,}62 \frac{z}{\nu_i} F D_i^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/6} \left(c_{i,0} - c_{i,\infty} \right)$$

A vizsgálatok

→ túlfeszültségi görbék ($j(\varepsilon)$ vagy $j(\eta)$) katódos és anódos polarizáció esetén is



Két különböző csereáram-sűrűségű elektródfolyamat polarizációs görbéje a (8.28.) egyenletek alapján számítva

Katódos polarizáció: M katód → redukció → ez meghatározza az áram folyásának irányát → negatív

→ Tafel egyenlet $\left(\eta = a + b\log\frac{|j|}{j^{\circ}}\right)$ vizsgálata, paramétereinek meghatározása.

→ ionok leválásának megfigyelése