

AZ ELEKTROKÉMIA VÁLOGATOTT ALKALMAZÁSI TERÜLETEI

Elektrokémiai áramforrások

Csoportosításuk:

- primer elemek: nem tölthetők újra
- szekunder elemek: újabb kisütési-feltöltési ciklus lehetséges
- tüzelőanyag elemek

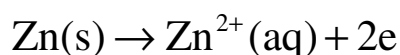
Primer elemek

Ha a cellareakció teljesen végbement az elem nem használható többé.
Példa: laposelem, ceruzaelem, ... Leclanché-típusú galvánelemek.

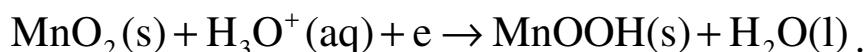
Celladiagramjuk:



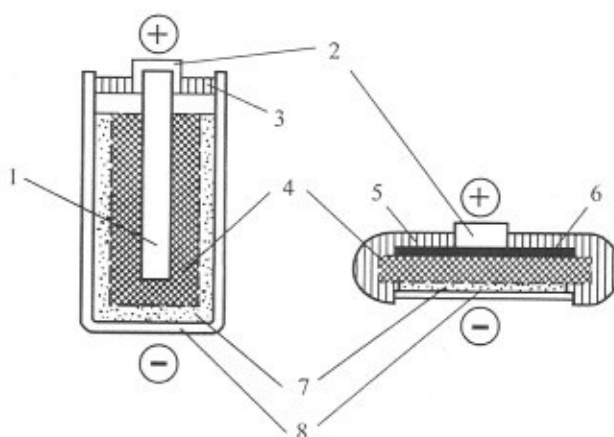
Az anódfolyamat a cink oxidációja:



katódfolyamat a barnakő redukciója:



ÁBRA: Kiss L. 4.9. ábra



4.9. ábra.

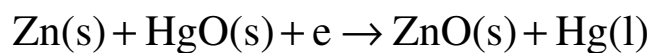
Leclanché-típusú hengeres [a] és lapos [b] szárazelem
1 – szénrúd; 2 – sárgaréz; 3 – szurok; 4 –
 $\text{MnO}_2 + \text{C} + \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{Cl}$; 5 – műanyag; 6 – grafitlemez; 7 –
 NH_4Cl -oldat papírba itatva vagy kocsonyásítva; 8 – cink

A Ruben-Mallory típusú elemek gombelemként használatosak:

Celladiagramjuk:

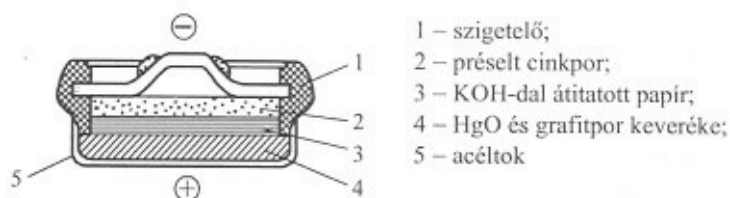


A cellareakcióban a cink oxidálódik, a higany redukálódik:



A higany környezetszennyező!

ÁBRA: Kiss L. 4.9. ábra



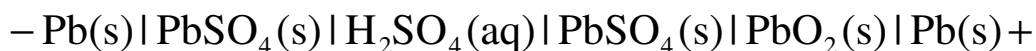
4.10. ábra.

Higany-oxidos Ruben-Mallory-típusú gombelem

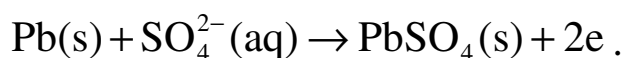
Szekunder elemek

Kisütés-feltöltés ciklus lehetséges! Feltöltéskor elektromos energiát kell befektetni, ilyenkor a galvancia cella elektrolizáló cellaként működik.

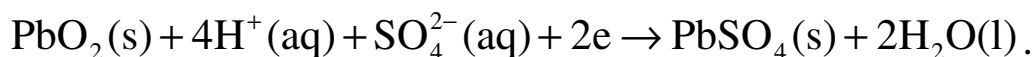
Az ólomakkumulátor (gépkocsik akkumulátora) celladiagramja:



A cellareakció egy szinproporciós folyamat. Áramtermeléskor az anódon oxidálódik az ólom, +2-es oxidációs állapotba



A katódon az ólom redukálódik +4-es oxidációs állapotból +2-es oxidációs állapotba:



Az ólomakkumulátor cellareakciójának potenciálja:

$$E_{\text{cell}} = \frac{RT}{2F} \ln K_a + \frac{RT}{F} \ln \frac{a(\text{H}_2\text{SO}_4)}{a(\text{H}_2\text{O})}$$

- A cellareakció potenciál nő a kénsav töménységével.
- Túl tömény sav azonban nem használható, mert csökken az elektromos vezetés.
- A pozitív elektródon képződő víz csökkenti az akkumulátor elektromotoros erejét.
- A kénsav oldat koncentrációjának méréséből következtetni lehet az akkumulátor töltöttségének fokára.
- Elektromotoros ereje 2,1 V.

Tüzelőanyag-elemek

Olyan folyamatosan működő galvánelemek, melyekben valamely szokásos energiahordozó (kőolaj, földgáz, szén, hidrogén, metanol) levegő általi oxidációja az áramtermelő folyamat.

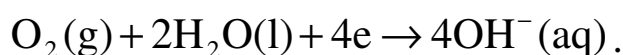
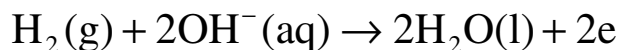
- Szükséges az energiahordozók folyamatos betáplálása és a termékek elvezetése.
- Szükséges, hogy az elektródfolyamatok elég nagy áramot biztosítsanak, mégis megközelítve a termodinamikai reverzibilitást.
- Szükséges, hogy a képződő termékek ne szennyezzék az elektródokat, amik legtöbb esetben katalizátorként is működnek.

Példa: Bacon-elem, mely hidrogénnel működik.

A celladiagram:

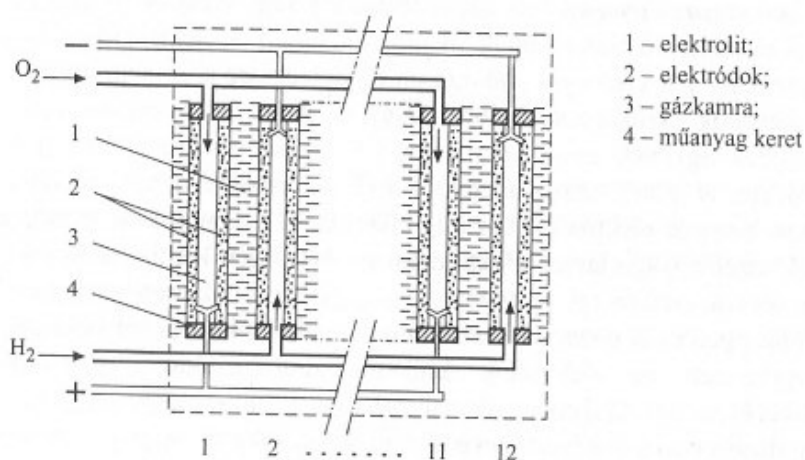


Az anódon a hidrogén oxidálódik, a katódon az oxigén redukálódik:



Az elem működése során csak víz keletkezik!

ÁBRA: Kiss L. 4.12.
ábra



4.12. ábra.
Hidrogénnel működő tüzelőanyag-elem

Elektrolízis

A galváncellában áram áthaladása következtében kémiai változás történik.

Katód: negatív elektród

Anód: pozitív elektród

Bomlásfeszültség: az a legkisebb feszültség, amely mellett az elektrolízis folyamatosan zajlik.

Elektrolízis esetén az elektródok polarizálódnak, az áram és az alkalmazott feszültség viszonyát a korábban látott kvantitatív összefüggések határozzák meg.

$$E = \varepsilon_{e,1} - \varepsilon_{e,2} + \eta_1 - \eta_2 + IR_c$$

Az elektrolízis során átalakuló anyagmennyiséget a Faraday törvény adja meg:

$$Q_i = z_i F n_i$$

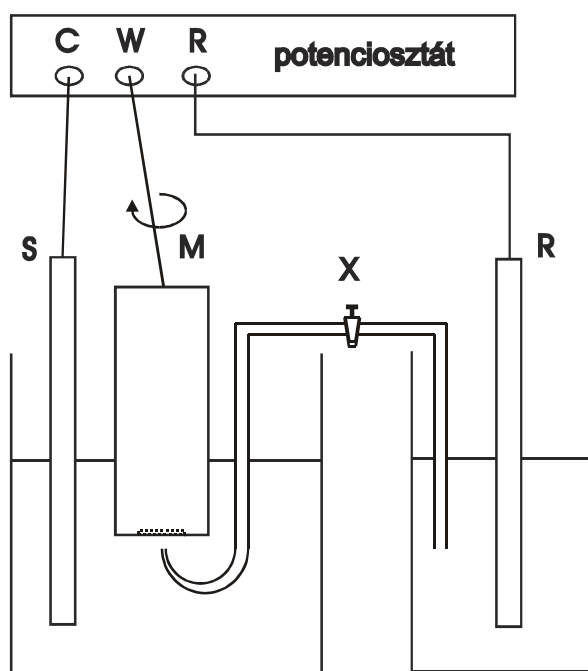
vagy

$$n_i = \frac{I_i t}{z_i F}$$

Elektrolízis ipari alkalmazásai (részletek ld. RM és Kiss L. jegyzetek):

- Galvanizálás
- Galvanoplasztika
- Raffinálás
- Elektropolírozás
- Anódizálás
- Különböző anyagok előállítása

Elektrolízis laboratóriumi alkalmazása: polarizációs görbék felvétele.



Háromelektrodos cella rajza

Korrózió

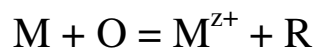
Folyamata:

- víz kondenzál a fémfelületre
- légkör anyagai feloldódnak a vízben, elektrolitoldat jön létre
- az elektrolitban jelen vannak olyan anyagok, oxidálószer, depolarizátorok, melyek a fém feloldódásával egyidejűleg képesek redukálódni
- ha a fém/létrejött elektrolitoldat elektród elektródpotenciálja pozitívabb a fém egyensúlyi potenciáljánál, és negatívabb az oxidálószerénél, akkor a fém feloldódik, az oxidálószer redukálódik.

A fém anódos oldódása: elektrokémiai korrózió

Oxidálószer: oldott oxigén, hidroxónium ion

Sematikusan:



Részfolyamataiban:

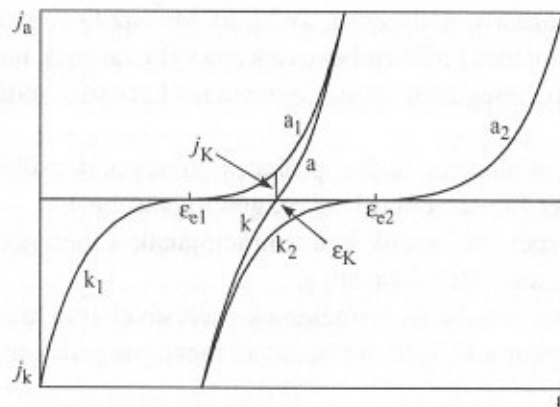


Minimálisan két elektródreakció megy végbe!

A polarizációs görbe egyenlete egy ilyen egyszerű modellre levezethető.

Szemléltetés polarizációs görbékkel.

ÁBRA: Kiss L. 4.1. ábra



4.1. ábra.

Fémkorróziókor lejátszódó folyamatok polarizációs görbéi
 a_1 – a fém ionizációjának, k_1 – a fémionok semlegesítésének, a_2 – az oxidálószer redukált formája oxidációjának, k_2 – az oxidálószer redukációjának parciális polarizációs görbéje; a és k – az elektródon külső áramforrásból átbocsátott anódos és katódos áramsűrűség és az E elektródpotenciál közötti összefüggés. ϵ_{e1} és ϵ_{e2} – a fémelektrod, illetve az oxidálószer elektródreakciójának egyensúlyi potenciálja, ϵ_k – a korróziós potenciál, j_k – a korróziós áramsűrűség (a korróziósebesség).

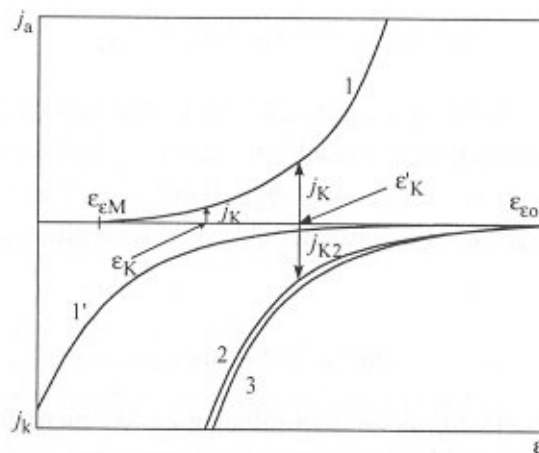
- a fém polarizációs görbéje negatívabb egyensúlyi potenciálnál, az oxidálószeré nagyobb egyensúlyi potenciálnál található.
- létrejön a fém/fémion/oxidálószer/redukálószer keverékelektrod, melynek polarizációs görbéje a két görbe eredője
- kialakul egy stacionárius állapot, ahol $j=0$, azonban a rendszer nem-egyensúlyi. Ez a spontán korrózió.
- $j=0$ esetén beálló potenciál a korróziós potenciál.
- $j=0$ esetén fém anódos folyamata, a fémoldódás, és az oxidálószer katódos folyamata, a redukálódás megy végbe.

A korrózióval szemben kevésbé ellenálló fémek oldódását gyorsíthatja, ha olyan korrózióval szemben ellenállóbb fémmel szennyeződnek, melyen az oxidálószer nagy sebességgel képes redukálódni.

Korrózióval szemben ellenállóbb?

Példa: cink gyorsabb oldódása kis mennyiségű réz jelenlétében.

ÁBRA: Kiss L. 4.3. ábra



4.3. ábra.

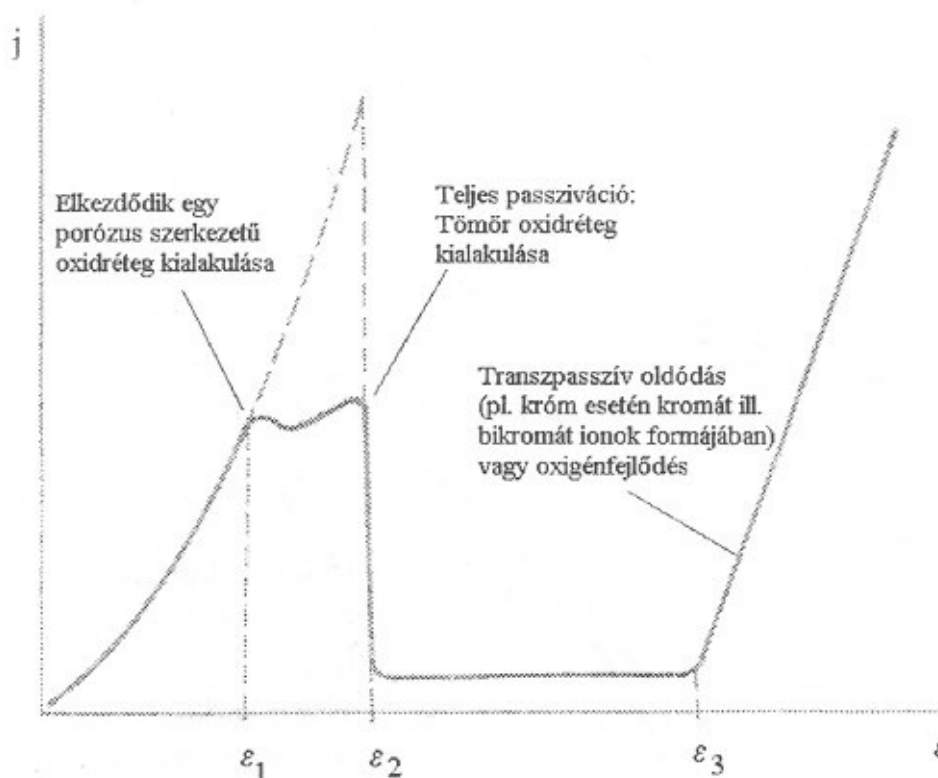
A fémszennyezés hatása a korróziósebességre, ha a szennyező fémen kicsi az oxidálószer redukciójának a túlfeszültsége

1 és 1' – az anódos és katódos parciális polarizációs görbe, ha nincs fémszennyezés; 2 – az oxidálószer redukciójának polarizációs görbéje a fémszennyezésen; 3 – az 1' és 2 görbék összege

- 1: a fém anódos polarizációs görbéje
- 1': az oxidálószer katódos polarizációs görbéje.
- 1 és 1' eredője mutatja a korrózió polarizációs görbét, fémszennyezés nélkül.
- Ha veszünk egy olyan fémet, melynek egyensúlyi potenciálja pozitívabb az előző fémnél, és ezzel szennyezzük az előző fémet, akkor a szennyező fémen az oxidálószer nagy sebességgel redukálódik.
- Az oxidálószer redukciójának sebességét az 1' és a 2 görbe összege adja
- A beálló stacionárius állapotban a kevésbé ellenálló fém oldódási sebessége jelentősen megnőtt!

Passzivitás az a jelenség, amikor a fém nem lép reakcióba a vele érintkező komponensekkel, annak ellenére, hogy ez termodinamikailag lehetséges lenne.

ÁBRA: RM 10.16. ábra



- Kezdeti emelkedő szakasz: a fém oldatba megy.
- A töréspontnál sókiválás vagy oxidképződés megy végbe
- Rosszul vezető réteg keletkezik, az átlagos áramsűrűség közel állandó marad.
- Tömör oxidréteg kialakulása vezet a teljes passzivációhoz.

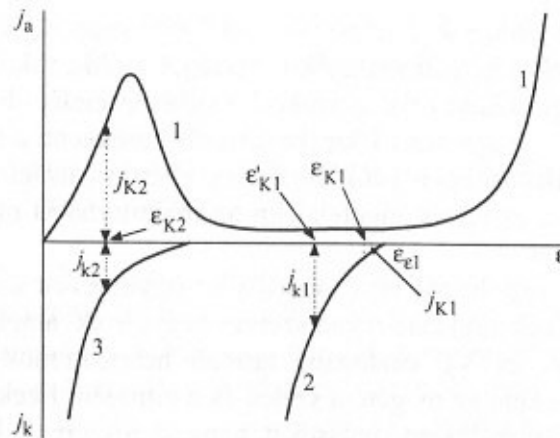
Passziválódás (alternatív): az a jelenség, amikor az elektródpotenciál növekedésével, melynek során a fémionizáció termodinamikai hajtóereje is nő, a korrózió sebessége lecsökken.

Cr, Mo, W: transzpasszív oldódás

Al, Ti, Zr: vastag ionvezető fedőréteg

Aktív-passzív helyi cellák szerepe a korrózióban:

ÁBRA Kiss L. 4.5. ábra



4.5. ábra.

Passzív-aktív helyi cellák hatását szemléltető sematikus ábra

1 – a fém anódos polarizációs görbéje, 2 és 3 az oxidálószer katódos polarizációs görbéje, 2 – az oldat fő-tömegével érintkező fémfelületen, 3 – a lyukban vagy résben

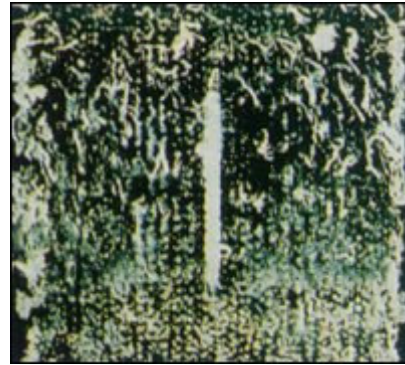
- a korrózió gyakran nem egyenletes
- az elektrolit fő tömegétől elzárt helyi cellák jöhetnek létre
- a helyi cellákban csökken az oxidálószer koncentrációja, ezáltal viszont eltolódik az oxidálószer redukációjához tartozó egyensúlyi potenciál.
- Az eltolódott egyensúlyi potenciál eredménye a helyi cellákban a passziváció megszűnése lesz.
- A lyukakban folyó intenzív fémoldódásnak megfelelő redukció a passzív felületen megy majd végbe.
- Anód a lyukakban, katód a passzív felületen lesz.

Korrózió megakadályozásának lehetőségei

- korróziós inhibitorok
- katódos védelem védőanóddal
- katódos védelem áramforrás felhasználásával
- katódos védelem bevonattal

Példa: horganyozás

<http://www.purator.hu/content.php?maintopic=4&topic=147>



- passziválás ötvözéssel
- passziválás kémiai ágenssekkel
- anódos védelem áramforrás felhasználásával
- anódos védelem védőkatóddal