

Приложение на електрохимията в техниката

I. Приложение на електролизата

Електролизата е в основата на много големи индустрии; използва се в голяма степен за превръщане на Al_2O_3 (съществуващ под формата на боксит) в метален алуминий; електролизата е единствената техника за получаване на газ флуор, както и за рафиниране на урана използван в ядрената индустрия.

1. Получаване на метали със силно отрицателен потенциал и някои техни сплави чрез електролиза в стопилка.
 2. Електроекстракция – електрохимично отделяне на метал от разтвори. Рудата се обработва с подходящ разтвор, при което металните йони от нея преминават в разтвора, който се подлага на електролиза с неразтворими електроди. По този метод се получават Zn, Cu, Cd и др.
- Zn (е-т от цинкови соли и киселина за повишаване на проводимостта) – около половината от метала се получава чрез електроекстракция. Zn се използва за цинкуване на желязо (40%), сух елемент на Лекланше, сплави, прахообразен за лакобояджийската и полимерната промишленост, цементация, прахова металургия и др.
 - Mn (99,7% чистота) – металът с най-отрицателен потенциал, добиван чрез електролиза от водни разтвори, а не от стопилка. 90% за нуждите на черната металургия (специални стомани и сплави – твърди, корозионноустойчиви). Освен това се прилага при ХИТ, електротехническата, хим. и хранителната промишленост. (доив по ток 55-65%)
 - Cr – използва се като легиращ елемент (примес) към специални стомани (висока твърдост, кор. и температурна устойчивост), за хромиране. Добив по ток 35-50%.
 - Ni (рядко чрез електроекстракция) – повече от 100 години се е използвал само в бижутерията. От началото на миналия век става важен за индустрията стратегически метал. До 87% от производството му се използва за специални стомани и сплави (високи механични свойства, корозионноустойчиви, магнитни), както и за ХИТ.
 - благородни метали – от руди или от отпадъци при производство на други метали.

От стопилка се извлича всички метали с потенциал по-отрицателен от този на мангана:

- леки метали (алкални, алкалоземни, Al, Ti и др.)
- тежки метали (скандий, итрий, редкоземни елементи, самарий, европий, гадолиний, актиноидите, цирконий, хафний, ванадий, ниобий, тантал, Mo, волфрам)
- труднотопими метали – титан, цирконий, хафний, ниобий, тантал, Cr, Mo, W, рений.

3. Електрорафинация – за премахване на примесите от технически метали. Анодите в електролизатора са от технически метал и при електролизата металът се разтваря. Примесите се разтварят в разтвора или по-често падат като утайка (аноден шлам).

- Ni – произвежда се от пирометалургичен метод чист (99,6), но 80% се пречиства до 99,9-99,9999%
- Cu – един относително благороден метал и се среща в самородно състояние. Най-масово добивания метал след Fe и Al. Основно (50%) се използва в електротехническата промишленост, 30-40% за сплави и останалото за галванотехника, полупроводници и селско стопанство. От пирометалургия се получава 99% Cu т.н. черна мед, но за производството на кабели и приложение в електрониката това е малко. Така например примес от 0,02% арсен е достатъчен да понижи електропроводимостта с 15%.
- Au – до 99,99% от златен трихлорид, преди рафиниране, златото винаги съдържа голям % Ag (до 20%), Pt, Pd, Cu, Pb и др.

4. Електрохимичен неорганичен и органичен синтез – за производство на неорганични вещества: F_2 , Cl_2 , NaOH, H_2 , H_2O_2 , NaClO, MnO_2 и др.

5. Галваностегия – нанасяне на метални покрития със защитни (антикорозионни), функционални (антифрикционни, магнитни, светопоглъщащи, светоразсейващи, рефлектори и т.н.) и декоративни свойства.
6. Галванопластика – получаване на метални копия на релефни предмети.
7. Обработка на метална повърхност – байцване, електрохимично разтваряне, оксидиране, оразмеряване и т.н.

II. Генериране и съхранение на енергията

Основните източници на енергия на нашата планета са : слънчевата, водната, геотермалната енергия, приливите, валежите и ветровете, ядрената и разбира се изгарянето на различни горива – нефт, газ, въглища. В повечето случаи , първичната енергия – химична, ядрена или друга- се превръщат последователно в топлинна, механична и електрична енергия. По принцип, а и по технически причини, в този случай КПД обикновено не надминава 30%. Само в някои случаи е възможно директно преобразуване на някаква енергия директно в електрическа, като тези преобразуватели могат да имат КПД почти 100%. Един от процесите на такова директно преобразуване е прякото преминаване на химичната енергия в електрична се реализира в електрохимични системи наречени в електрохимичните източници на ток.

1. Същност и класификация на химичните източници на ток

Химичните източници на ток (ХИТ) са електрохимични системи, които директно преобразуват химичната енергия в електрична (прав ток) в резултат на извършващи се окислително-редукционни процеси. В галваничния елемент се извършва спонтанна реакция – енергията на системата намалява. Отделената в хода на реакцията енергия се превръща в електрична. ХИТ се получава при свързване на два полueleмента (електротда) в обща електрична верига. Ако електролитите на електродите са различни, вътрешната част от ел. верига се затваря чрез солеви мост, с който се осигурява придвижване на йони между електролитите.

В зависимост от токообразуващите реакции, химичните източници на ток се делят на три основни групи :

- първични ХИТ или **галванични елементи** – в тях токообразуващите реакции протичат електрохимично необратимо и затова те се използват само еднократно.
- вторични ХИТ или **акумулатори** – употребяват се многократно, тъй като след определен експлоатационен период може да се възстанови тяхното първоначално състояние чрез пропускане на постоянен ток в обратна посока. В тях токообразуващите реакции са почти напълно електрохимично обратими.
- електрохимични генератори на ел. енергия или **горивни елементи** – по същество те са първични източници на ток, но някои конструктивни особености дават основание на редица автори да ги отделят в самостоятелна група.

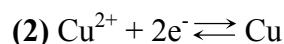
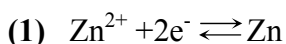
2. Галваничен елемент

В галваничните елементи токообразуващите реакции са напълно или само частично електрохимично необратими. Това означава, че пропускането на електричен ток в обратна посока не може да върне е.х. система в първоначалното ѝ изходно състояние.

а) елементът на Даниел е един от първите галванични елементи. Той включва цинков електрод потопен в разтвор на цинков сулфат и меден електрод потопен в разтвор на меден сулфат. Двата разтвора са свързани чрез порьозна преграда или чрез солеви мост. Двете окислително-редукционни двойки участващи в елемента на Даниел са Zn^{2+}/Zn и Cu^{2+}/Cu .

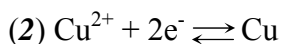
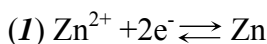
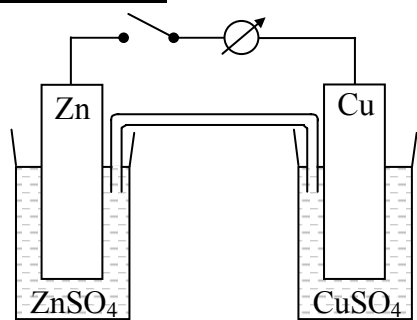
При отворена верига : Когато цинкът се потопи в разтвор на $ZnSO_4$, някои атоми от повърхността преминават в разтвора под форма на йони, изоставяйки своите електрони.

Подобни процеси протичат и при потапянето на медта в разтвора на CuSO_4 . След известно време се установява равновесие между окислените и редуцираните форми.



Потенциалът на цинка е по-отрицателен от този на медта. Това означава, че върху цинковата пластинка ще има повече некомпенсирани електрони, отколкото върху медната. Цинковият електрод следователно е по-отрицателен от медния.

Отворена верига :

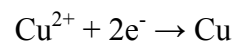
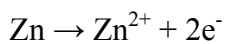
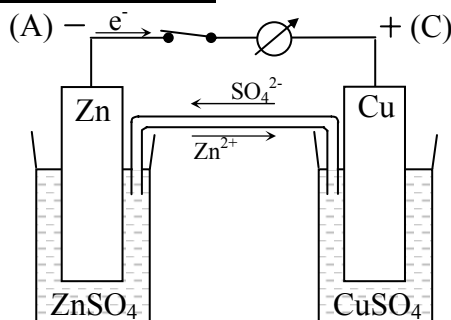


Равновесни потенциали:

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} < E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$$

Потенциалната разлика = ЕДН е максимална $\approx 1,1 \text{ V}$

Затворена верига :



Неравновесни потенциали:

$$E_{\text{i,Zn}^{2+}/\text{Zn}} \uparrow$$

$$E_{\text{i,Cu}^{2+}/\text{Cu}} \downarrow$$

Потенциалната разлика намалява – поляризация на галваничния елемент

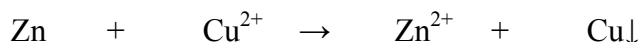
При затворена верига :

Ако съединим двата електрода чрез проводник, техните заряди се изравняват, електрони преминават от цинковата пластинка към медната. Това преминаване предизвиква отместване на равновесията 1 и 2. Цинковият електрод губи електрони - равновесието (1) се измества на ляво – цинкът се разтваря и масата на електрода намалява. На против - равновесие (2) се отмества на дясно, защото медният електрод получава в повече електрони. В следствие на това медните йони (Cu^{2+}) се приближават към електрода вземайки електрони и се отлагат в атомна форма върху металната повърхност – масата на електрода нараства.

В хода на окислително-редукционната реакция, потенциалите на двете ox-red двойки се стремят към изравняване. Поляризацията на електродите води на намаляване на напрежението между двата електрода. Реакцията ще спре, когато двата потенциала станат равни.

Като следствие от изместването на равновесия (1) и (2), се наблюдава натрупване на положителни цинкови йони Zn^{2+} около цинковия електрод и на отрицателни SO_4^{2-} около медния електрод. По условие електрическата верига е затворена, т.е. двата разтвора са свързани чрез проводник на йони. В такъв случай сулфатните йони SO_4^{2-} мигрират от медния електрод към цинковия, а цинковите йони Zn^{2+} в обратна посока – към медния електрод.

Обща реакция в елемента : Електроните се освобождават от цинковия електрод и се консумират от медните йони. Общата химична реакция в елемента на Даниел е една окислително-редукционна реакция представена чрез уравнението :



Това уравнение е сума от предишните двете “полу-уравнения”.

б) елемент на Волта

През 1800г. Volta реализира първия “електричен елемент” (с което въвежда понятието “елемент”), последователно подреждайки дискове Zn, шайби от кече (нетъкан текстил) напоено с оцет и дискове от Cu. Това е първото средство, което доставя електричество в електрична верига и

позволява изследването на редица ефекти свързани с него – химични, магнитни, физиологични и т.н. От тогава започва и стремежът да се открие химичен електричен генератор с все по-добри характеристики – напрежение, добиван ток, минимален обем и маса и т.н.

Галванични елементи в практиката:

в) сух мангано-цинков елемент тип Лекланше

Сухият мангано-цинков елемент на Лекланше е най-старият произвеждан елемент (от 1866г.) и до днес е най-широко разпространения представител на първичните ХИТ. В него участват две окислително-редукционни двойки : Mn^{4+}/Mn^{3+} и Zn^{2+}/Zn .

Схема : $Zn | NH_4Cl, ZnCl_2 | MnO_2, C$

Реакция : $2MnO_2 + Zn + 2NH_4Cl \rightarrow 2MnOOH + [Zn(NH_3)_2]Cl_2$

Работно напрежение : 1,5 V, могат да се свърже в батерии от 3; 4,5; 9V

Мощност (капацитет): 0,1 A.h/cm³

При разряд на сухия елемент, катодното активно вещество се редуцира до неразтворимо съединение на тривалентния манган MnOOH и до двувалентни манганови йони Mn^{2+} , разтворими в електролита. Анодното активно вещество, металния цинк, се окислява до двувалентни цинкови йони, които са разтворими и в последствие образуват комплекси с амониевия хлорид. Ако през един изтощен сух елемент се пропусне ток в обратна посока, електрохимични реакции ще протекат все пак в обратна посока, но изходната структура на активните вещества няма да се възпроизведе напълно в първоначалния си вид. Правени са опити за регенериране на сухи елементи. Известни частични успехи са били постигнати (3-4 цикъла), но изобщо се смята, че регенерирането на първичните ХИТ е неефективно и икономически нецелесъобразно.

г) алкален елемент :

Има същата схема като сухия елемент на Лекланше, но електролитът е заменен с NaOH или KOH

Схема : $Zn | NaOH | MnO_2, C$

Реакция : $2MnO_2 + Zn + 2NaOH + 2H_2O \rightarrow 2MnOOH + Na_2[Zn(OH)_4]$

Работно напрежение : 1,5 V, могат да се свърже в батерии от 3; 4,5; 9V

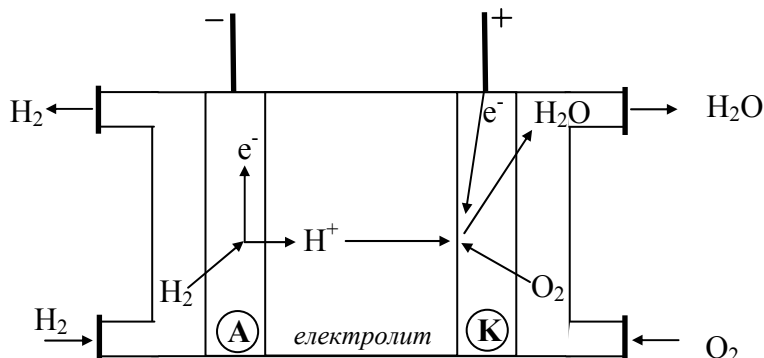
Мощност (капацитет): 0,3 A.h/cm³

д) литиеви елементи :

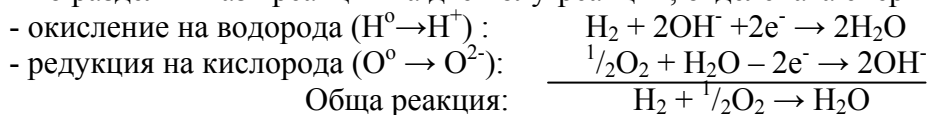
Литият (Li) е метала с най-отрицателния потенциал и следователно ЕДН на тези елементи може да достигне 3 - 3,5V в зависимост от използвания катод – Cu, Pb, Ag. Поради голямата реакционна способност на лития не могат да се използват водни електролити. Те са заменени с органични, които са слаби проводници.

3. Горивни елементи

Горивните елементи са устройства, в които се реализира електрохимично “горене”, чиято химична енергия се преобразува в електрична. Като гориво най-често се използва водород H_2 , но има и с въглерод. Ако директно горим водород по реакцията: $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$, се получава само топлинна енергия.



Ако разделим тази реакция на две полу-реакции, отделената енергия се получава като електрична.



Горивният елемент може да работи непрекъснато, ако притока на H_2 и O_2 е постоянен и се извежда получената вода, т.е. горивният елемент е истински трансформатор на химичната енергия в електрична. ЕДН е 1,23V, работното напрежение е около 1 V, а мощността на такъв горивен елемент може да достига порядъка на kW.

4. Вторични химични източници на електрична енергия – акумулатори. Видове. Процеси при зареждане и работа.

В акумулаторите токообразуващите реакции са почти напълно електрохимично обратими. При разряд те работят като галванични елементи, т.е. преобразуват химичната енергия в електрична, а при заряд – като електролизни клетки.

Някои основни видове акумулатори

а) оловен акумулатор

Положителният полюс на този акумулатор е електрод от PbO_2 , който е под форма на паста, запресована към оловна решетка. Отрицателният полюс е от олово. Като електролит се използва воден разтвор на 25-30% сярна киселина. Общата химична реакция при работа като генератор на електрична енергия (при разряд) е: $\text{Pb} + \text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

На отрицателния полюс: $\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^-$
йоните Pb^{2+} се отлагат върху анода по форма на малко разтворимо съединение PbSO_4 .

На положителния полюс: $\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$
йоните Pb^{2+} се отлагат върху катода под форма на PbSO_4 .

ЕДН на оловния акумулатор нараства с повишаване концентрацията на електролита H_2SO_4 . Ако киселината е 240g H_2SO_4 на литър електролит, неговото ЕДН е 2,0 V.

б) никел-кадмиев акумулатор

Могат да се произведат в различен размер и форма (най-често цилиндрична). Активните материали при заряд и разряд са неразтворими в алкалния електролит, поради което няма материален трансфер между двата електрода.

- електролит: KOH
- положителен електрод ($\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$):
 - активното вещество е NiOOH
 - реакция на разряд: $2\text{NiOOH} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Ni(OH)}_2 + 2\text{OH}^-$
- отрицателен електрод (Cd^{2+}/Cd)
 - активното вещество е Cd
 - реакция на разряд: $\text{Cd} + 2\text{OH}^- - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd(OH)}_2$
- обща токообразуваща реакция: $\text{Cd} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NiOOH} \rightarrow \text{Cd(OH)}_2 + \text{Ni(OH)}_2$
- схема: $\text{Cd, Cd(OH)}_2 \mid \text{KOH} \mid \text{NiOOH, Ni(OH)}_2$
- ЕДН: 1,35 V (работно напрежение от 1,2V);

Основното им предимство се стабилните характеристики при разряд, изключително дълъг живот (цикли на заряд/разряд) и ниска цена.

Основен недостатък – замърсяват околната среда с Cd. Това се избягва с въвеждането на NiMH (никел-металхидридните) акумулатори.

в) Ni-Metal Hydride акумулатори

Първите успешни опити са реализирани 1984г. от Willems, произвеждат си от 1990г.

- електролит : KOH
- положителен електрод ($\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$):
 - активното вещество е NiOOH
 - реакция на разряд : $\text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$
- отрицателен електрод :
 - активно вещество е AB_5 метал-хидридни сплави, които образуват хидрид чрез абсорбция на водород, който е получен от електролиза на вода. AB_5 са интерметални съединения с хексагонална кристална решетка : LaNi_5 , Ti-Zr-Ni, Zn-Mn-Ni
 - реакция на разряд : $\text{MH} + x\text{H}_2\text{O} + xe^- \rightarrow \text{MH}_x + x\text{OH}^-$
- ЕДН : 1,35 V (работно напрежение от 1,2V);

За да не се повишава налягането в батерията от H_2 и O_2 трябва точни пропорции и дозиране на активните маси.

Схема: $\text{MH} | \text{KOH} | \text{NiOOH}$

Основните положителни качества на тези акумулатори са по-високия ток с около 30-50% в сравнение с никел-кадмиевите и това че те не са токсични.

г) Li-Ion (литиево - йонни) и Li-polymer акумулатори

- електролит : литиева сол LiPF_6 разтворена в смес от органични разтворители (напр. пропилен карбонат и етилен карбонат)
- положителен електрод :
 - активното вещество е $\text{Li}_{1-x}\text{MO}_2$ – литинирано съединение на преходен метал ($\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$)
 - реакция на разряд : $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2 + x\text{Li}^+ + xe^- \rightarrow \text{LiCoO}_2$
- отрицателен електрод :
 - активно вещество е Li_xC_6 - литиниран въглерод ($x=0,5$ за Co и Ni и 0,85 за Mn)
 - реакция на разряд : $\text{Li}_x\text{C}_6 - xe^- \rightarrow x\text{Li}^+ + \text{C}$
- обща токообразуваща реакция: $\text{Li}_x\text{C}_6 + \text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2 \rightarrow \text{C} + \text{LiCoO}_2$
- ЕДН : 3,6 V .

Li-Ion акумулаторите демонстрират много добър живот (брой цикли) и висока вътрешна сигурност.

III. Електрохимия в електрониката

1. Производство на печатни платки;
2. Производство на електронни компоненти:
 - полупроводникови прибори;
 - електролитни кондензатори;
 - сензори;
 - мембрани и др.
3. Електрохимични преобразуватели на информация – Химията дава определена възможност за построяване на информационни системи въз основа на законите на химичното превръщане на веществата. В практиката се използват някои електрохимични преобразуватели. Те позволяват създаването на аналози на електронни прибори, с тази разлика, че носители на тока не са електрони във вакуум, твърдо тяло или газ, а йони в разтвор. Съществува серия от нискочестотни електрични преобразуватели, наречени хемотрони. Те се използват за преобразуване на неелектрични въздействия в електрични сигнали и на електрични величини едни в други. Успешно се използват като изправителни елементи, датчици на механични величини, елементи на електронни схеми и др. Хемотронните прибори имат различно предназначение, различен електрохимичен принцип и т.н., но всички те по същество представляват миниатюрна електрохимична клетка, конструктивно изпълнена като херметично затворена капсула.

Предимства: конструктивна простота, надежност, компактност, миниатюрност и нисък разход на енергия. Недостатъци: по-ниска точност.

Електрохимични интегратори с приложение в измервателната техника – работят на основа промяна в концентрацията на електролита или на масата на електродите. Пример за интегратор по време е медният кулонометър – пренася мед от анода към катода, разположен в тясната част на уреда, която е градуирана в кулони или направо в часове.

Подобен вид клетки могат да се използват и като управляеми резистори, които под действие на електричен сигнал се изменя големината на съпротивлението на един от електродите (чрез промяна размера му - сечението), като тя остава непроменена и след подаване на сигнала.

