

Elektrochemia
Wydział SiMR, kierunek IPEiH
II rok I stopnia studiów, semestr IV
dr hab. inż. Leszek Niedzicki

Ogniwa galwaniczne.
Elektrolizery. Rafinacja.
Elektroosadzanie.

Szereg elektrochemiczny (standardowe potencjały półogniw vs SHE)

Li ⁺ /Li	-3,045 V	AgCl/Ag	+0,222 V
Ca ²⁺ /Ca	-2,864 V	Hg ₂ Cl ₂ /2Hg	+0,268 V
Na ⁺ /Na	-2,711 V	Cu ²⁺ /Cu	+0,338 V
Mg ²⁺ /Mg	-2,370 V	I ₂ /2I ⁻	+0,536 V
Al ³⁺ /Al	-1,700 V	MnO ₄ ⁻ /MnO ₄ ²⁻	+0,558 V
SO ₄ ²⁻ /SO ₃ ²⁻	-0,932 V	Fe ³⁺ /Fe ²⁺	+0,771 V
Zn ²⁺ /Zn	-0,763 V	Ag ⁺ /Ag	+0,799 V
Cr ³⁺ /Cr	-0,744 V	Pt ²⁺ /Pt	+0,963 V
Fe ²⁺ /Fe	-0,441 V	Cl ₂ /Cl ⁻	+1,358 V
Ni ²⁺ /Ni	-0,234 V	Au ³⁺ /Au	+1,498 V
Pb ²⁺ /Pb	-0,126 V	MnO ₄ ⁻ /Mn ²⁺	+1,531 V
H ⁺ /H ₂	0,000 V	F ₂ /F ⁻	+2,866 V

Ogniwa galwaniczne

Ogniwa pierwotne i akumulatory to ogniwa galwaniczne, które zostały skonstruowane tak, aby zmaksymalizować różnicę potencjałów między półogniwami. Przy tym jednocześnie elektrody i produkty reakcji nie mogą być gazowe, ani wyniku reakcji zmieniać znacznie objętości.

Ogniwa galwaniczne

Dobiera się także materiały elektrodowe tak, aby przynajmniej jeden był stały w stanie naładowanym, przynajmniej jeden w stanie rozładowanym i w trakcie działania. Materiały elektrodowe powinny także dobrze przewodzić elektronowo lub łatwo mieszać się z materiałami przewodzącymi elektronowo. Współcześnie ważna jest też możliwość rozdrobnienia materiału do poziomu mikro/nano.

Ogniwa galwaniczne

Projekt wymaga także zastosowania materiałów elektrodowych, które będą miały możliwie dużą **gęstość energii i gęstość prądu**.

Wszystkie rodzaje ogniw wymagają też niskiego **samorozładowania** (spadku pojemności w czasie).

Ogniwa galwaniczne

Niezbędne elementy ogniwa:

- Kolektor prądu przy anodzie
- Anoda (lub anolit)
- Elektrolit (lub nie, jeśli użyty anolit/katolit)
- Separator
- Katoda (lub katolit)
- Kolektor prądu przy katodzie
- Obudowa/opakowanie, wyprowadzenia...

Ogniwa pierwotne

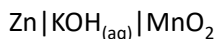
Ogniwa pierwotne mają półogniwa w formie takiej, że nie da się łatwo odwrócić procesów elektrodowych (nie da się ładować).

Ułatwia to projektowanie procesu i dobór materiałów elektrodowych, gdyż nie jest wymagane odbudowanie się struktury elektrodowej w wyniku ładowania (w przeciwieństwie do akumulatorów). Oznacza to większą dowolność przy projektowaniu technologii.

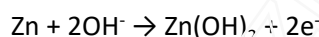
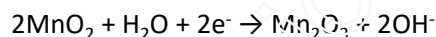
7

Ogniwa pierwotne

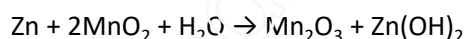
Przykładem może być np. ogniwo alkaliczne (popularnie mówi się o niej bateria alkaliczna).



Reakcje:

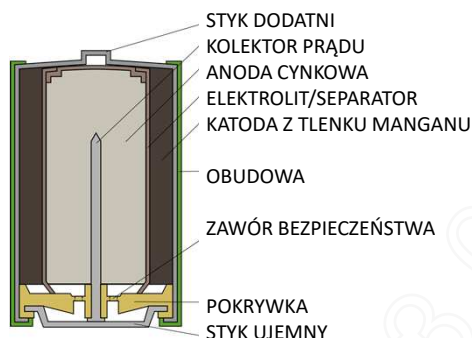


Sumarycznie:



8

Ogniwa pierwotne



9

Akumulatory

Akumulatory to ogniwa skonstruowane tak, że reakcję da się „cofnąć” (nadać jej przeciwny kierunek) przykładając napięcie z zewnątrz i wymuszając przepływ prądu z zewnętrznego źródła.

Rozwiązanie takie jest oszczędniejsze ze względu na wielorazowe zastosowanie ogniwa, ale tworzy nowe wymagania na etapie projektowania ogniwa. Wymagane jest np. odbudowanie się struktur obu elektrod w wyniku ładowania (wymuszonego procesu odwrotnego do spontanicznego).

10

Akumulatory

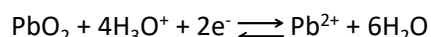
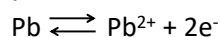
Oprócz samego faktu odbudowywania struktur początkowych (w stanie naładowanym), materiały elektrodowe muszą zapewnić w pełni powtarzalną strukturę krystaliczną w kolejnych cyklach ładowania rozładowania. Bardzo ważna jest także struktura makroskopowa (wielkość ziaren odtworzonych, itd.).

11

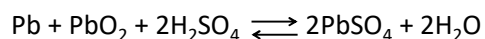
Akumulatory

Przykładem może być popularny akumulator ołowiowy – $\text{Pb} | \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})} | \text{PbO}_2, \text{Pb}$

Reakcje:



Sumarycznie:



12

Dodatki funkcjonalne/modyfikacje

W prawidłowym działaniu, zwłaszcza akumulatora, pomaga obecność dodatków zarówno do elektrod jak i elektrolitu. W zależności od specyfiki typu ogniwa, mogą to być dodatki:

- Do elektrod: zwiększające przewodnictwo elektronowe, usprawniające odbudowę struktury, dające lepszą warstwę międzyfazową, lepszcza, zmieniające właściwości mechaniczne elektrody, utrudniające tworzenie się produktów ubocznych reakcji elektrodowej.

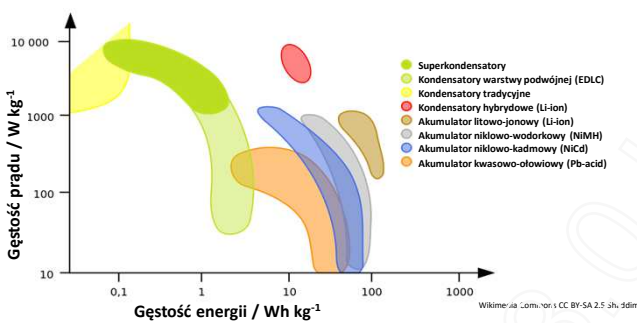
13

Dodatki funkcjonalne/modyfikacje

- Do elektrolitów: zwiększające przewodnictwo jonowe, zmniejszające lepkość, tworzących lepszą warstwę międzyfazową, pochłaniające tworzące się produkty gazowe, utrudniające tworzenie się produktów ubocznych reakcji, pasywujące/zapobiegające korozji. Zapobiegające aglomeracji, zmieniające pojedyncze parametry (np. liczba przenoszenia, temperatura topnienia, itd.).

14

Ogniwa galwaniczne i kondensatory



15

Pojemność ogniw

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

- Oblicz, ile ołowiu jest potrzebne w jednym ogniwie akumulatora kwasowo-ołowiowego, aby jego pojemność wynosiła 50 Ah.
- Oblicz, ile czystego litu znajduje się w akumulatorze litowo-jonowym o napięciu 14,4 V i pojemności 103,7 Wh?

16

Pojemność ogniw

- Oblicz, ile tlenku ołowiu potrzeba w płytach katodowych akumulatora kwasowo-ołowiowego, żeby wyprodukować 12 V akumulator o pojemności 60 Ah.
- Oblicz, ile żelazofosforanu litu (LiFePO_4) potrzeba do produkcji katody ogniwa litowo-jonowego (3,7 V) o pojemności 4000mAh?

17

Elektroliza

- **Elektroliza** to proces, w którym prąd przepływający przez układ elektroda | elektrolit | elektroda (w tym przypadku nazywany elektrolizerem) wynika z przyłożonego z zewnątrz napięcia w taki sposób, żeby proces biegł przeciwnie do spontanicznego.
- Umożliwia rozpad związków w taki sposób, by produkt elektrolizy dał się łatwo oddzielić - w formie gazu lub stałej (np. w formie osadzających się warstw na elektrodzie).

18

Elektroliza-elektrorefinacja

Elektroliza jest powszechnie stosowanym w przemyśle procesem pozwalającym na oczyszczanie rud metali i uzyskiwanie metali w czystej formie - tzw. **elektrorefinacja**.

Tak uzyskuje się aluminium, miedź, srebro, ołów, itd. a także gazy w bardzo czystej postaci, np. wodór lub tlen.

19

Elektroliza-elektrorefinacja

- Tylko w Polsce produkuje się 1 000 ton srebra metodą elektrorefinacji rocznie.
- Tylko w Polsce produkuje się 500 000 ton miedzi metodą elektrorefinacji rocznie.
- Na świecie produkuje się dwa miliony ton wodoru rocznie metodą elektrolizy (4% światowej produkcji wodoru).

20

Elektroliza-elektrorefinacja

- Przykładowo elektroliza wody to inaczej wydzielanie się wodoru na jednej elektrodzie i tlenu na drugiej. Oczywiście muszą być spełnione odpowiednie warunki, aby zaszła elektroliza (materiał elektrod, nadpotencjał 1,5 vs 1,23 V).
- Elektrodami w tych procesach jest zwykle grafit lub platyna. W przypadku elektrorefinacji jest to elektroda z bardzo czystego metalu, który ma być oczyszczany (produkowany).

21

Elektrorefinacja

- W przypadku uzyskiwania metali tą metodą, wymagana jest bardzo czysta elektroda z danego metalu. Proces należy prowadzić powoli, umożliwiając redukcję na elektrodzie bez procesów ubocznych lub redukcji innych metali (zanieczyszczeń).
- Elektrorefinacja pozwala pozbyć się nawet 99% zanieczyszczeń (czyli uzyskać czystości nawet ponad 99.96%).

22

Elektroliza

- Elektroliza stopionych soli (jak pamiętamy, to także elektrolity) wydzielą metal na katodzie i niemetal na anodzie – jest to przemysłowa metoda otrzymywania czystego aluminium (z mieszaniny stopionej soli – kriolitu – Na_3AlF_6 i tlenku glinu Al_2O_3).
- Podobnie obecność cięższych metali i/lub anionu kwasu beztlenowego powoduje odpowiednio wydzielanie się metalu lub niemetalu (także gazu).

23

Elektroliza

- Elektroliza wody może nastąpić, gdy w roztworze są tylko metale lekkie (o potencjałach półogniwa poniżej -1,7V vs SHE) i aniony kwasów tlenowych.
- Ilość uzyskanego materiału w wyniku elektrolizy wynika z przepuszczonego przez elektrolit ładunku oraz ilości elektronów w jednostkowej reakcji półokwowej. Ładunek przepuszczony przez elektrolit jest równy iloczynowi natężenia prądu i czasu.

24

Elektroliza

Masa wydzielonej substancji w czasie elektrolizy:

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

gdzie:

M – masa molowa

pierwiastka/substancji;

I – natężenie prądu; t – czas; F – stała Faradaya (96484);

z – ilość elektronów wymienianych w reakcji półówkowej.

Choć we wzorze nie ma uwzględnionego potencjału, to jest wymagany minimalny potencjał, żeby dana reakcja w ogóle zaszła!

25

Elektroliza

Przykładowo uzyskanie grama miedzi za pomocą prądu o natężeniu 10 A potrwa:

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

$$1 \text{ g} = 64 \text{ g/mol} \cdot 10 \text{ A} \cdot t / (96484 \text{ A} \cdot \text{s} / \text{mol})$$

$$t \approx 300 \text{ s (ok. 5 minut)}$$

W uzyskiwaniu przemysłowych gazów używa się prądu o natężeniu setek czy tysięcy amperów na cm^2 i powierzchni w metrach kwadratowych (w sumie dziesiątki MW). W rafinacji metali używa się setek amperów na m^2 .

26

Elektroliza

Ile gramów miedzi można wyprodukować za pomocą odpowiedniego napięcia, natężeniu prądu 200 A i czasie 24h?

Ile gramów wodoru można wyprodukować w tych samych warunkach (zakładając dostosowanie do wymaganego napięcia i odpowiednią elektrodę)?

27

Elektroliza

- Jaką objętość wodoru można uzyskać za pomocą odpowiedniego napięcia (1,5 V), mocy elektrolizera 15 MW w czasie 24h?
- Jaką objętość chloru można uzyskać w tym samym elektrolizerze (zakładając zmianę elektrody i napięcia na odpowiednie)? Jaka to będzie masa?

28