

## Приложение на електрохимията в техниката

### I. Приложение на електролизата

Електролизата е в основата на много големи индустрии. Тя се използва в голяма степен за получаване на метален алуминий чрез превръщане на  $Al_2O_3$  (съществуващ под формата на боксит). Електролизата е единствената техника за получаване на газ флуор, както и за рафиниране на урана използван в ядрената индустрия. В електрониката, електрохимията се използва за създаване на полупроводникови прибори, електролитни кондензатори, сензори, мембрани, електрохимични преобразуватели на информация и други устройства за целите на съобщенията, автоматиката, компютрите, роботиката и т.н.

1. Получаване на метали със силно отрицателен потенциал от стопилка на техни съединения
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 аноди. По този метод се получават Zn, Cu, Cd и др.
  - Zn (от електролит на цинкови соли и киселина за повишаване на проводимостта) – около половината от метала се получава чрез електроекстракция. Zn се използва за поцинковане на желязо (40%), въглерод-цинкови елементи, 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, химическата и хранителната промишленост;
  - Cr – използва се като легиращ елемент към специални стомани (за висока твърдост, корозионна и температурна устойчивост), за хромиране;
  - 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, молибден, волфрам)
  - труднотопими метали – титан, цирконий, хафний, ниобий, тантал, Cr, Mo, W, рений.
  - метали, които могат да се получат от водни разтвори, но поради някои причини се получават и рафинират в стопилка.
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 с чистота 99,6, но 80% от него се пречиства до  $99,9 \div 99,9999\%$
    - 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 с чистота 99% (т.н. черна мед), но за производството на кабели и приложение в електрониката тази чистота не е достатъчна. 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, изходната енергия (химична, ядрена или др.) се превръща последователно в топлинна, механична и електрична енергия. По технически причини в този случай КПД обикновено не надхвърля 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 директно преобразуване на енергията е трансформирането на химичната енергия в електрична, което се реализира в електрохимични системи, наречени химични 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 електрохимичната системата намалява, а 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 :

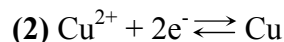
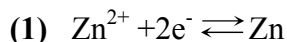
- първични ХИТ или **галванични елементи** – в тях токообразуващите реакции протичат електрохимично необратимо и затова те се използват само еднократно.
- вторични ХИТ или **акумулатори** – употребяват се многократно, тъй като след определен експлоатационен период може да се възстанови тяхното първоначално 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, електрохимичната система не може да върне в изходно състояние.

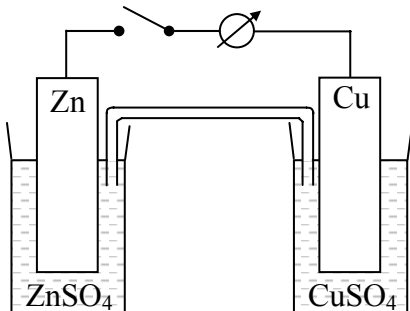
- a) **елементът на Даниел-Якуби** е един от първите галванични елементи. Той включва цинков електрод потопен в разтвор на цинков сулфат и меден електрод потопен в разтвор на меден сулфат. Двата разтвора са свързани чрез порьозна преграда или чрез солеви мост. Двете окислително-редукционни двойки участващи в елемента на Даниел-Якуби 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, от колкото върху медната. Цинковият електрод следователно е по-отрицателен от медния.

### Отворена верига :

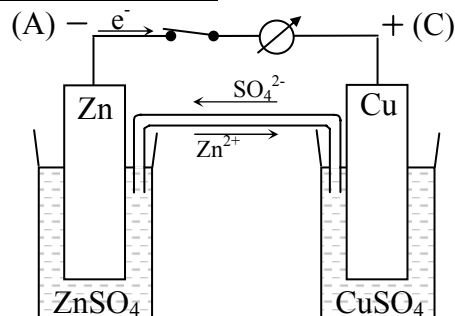


Равновесни потенциали:

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

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

### Затворена верига :



Неравновесни потенциали:

$$E_{i,Zn^{2+}/Zn} \uparrow \quad E_{i,Cu^{2+}/Cu} \downarrow$$

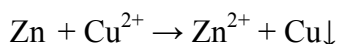
Потенциалната разлика намалява – поляризация на галваничния елемент

При затворена верига : Ако съединим двата електрода чрез външен проводник и силев мост, техните потенциали проявяват тенденция към изравняване – започва преминаване на електрони 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, а равновесие (2) се отмества на дясно, защото медният електрод получава електрони вповече. 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 се изравнят.

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. Тъй като електрохимичната верига е затворена и двата разтвора са свързани чрез йонен проводник, сулфатните йони  $SO_4^{2-}$  се придвижват 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 полуреакции.

**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, електрични, магнитни, физиологични и т.н. От тогава започва и стремежът да се открие химичен генератор на електрична енергия с все по-добри характеристики – напрежение, добиван ток, минимален обем и маса и т.н.

**Галванични елементи в практиката:****в) сух въглерод-цинков елемент тип Лекланше**

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

Номинално напрежение : 1,5 V; елементите се свързват в батерии от 3; 4,5 и 9 V

Мощност (специфичен токов капацитет): 0,1 A.h/cm<sup>3</sup>

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 впоследствие образуват комплекси с амониевия хлорид. Ако през един изтощен сух елемент се пропусне ток в обратна посока, все пак електрохимични реакции ще протекат 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 или в батерии от 3; 4,5 и 9 V

Мощност (капацитет): 0,3 A.h/cm<sup>3</sup>

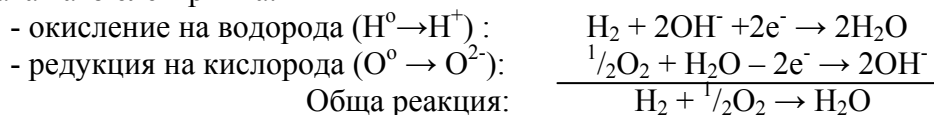
**д) литиеви елементи :**

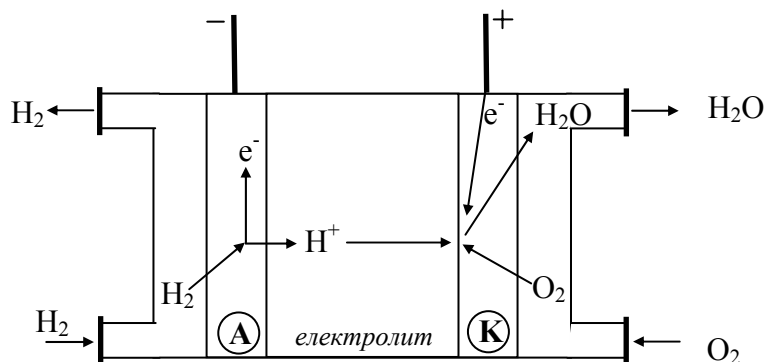
Литият (Li) е метала с най-отрицателния потенциал и следователно ЕДН на тези елементи може да достигне  $3 \div 3,5$  V в зависимост от използвания катод – Cu, Pb, Ag. Поради голямата реакционна способност на лития не могат да се използват водни електролити. Те са заменени с органични, които са слаби 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 въглеводороди,  $NH_3$  и др.

При директното горене на водород по реакцията:  $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$ , се получава само топлинна енергия. Ако разделим обаче тази реакция на две полу-реакции, отделената енергия се получава като електрична.





Горивният елемент може да работи непрекъснато, ако притока на гориво (H<sub>2</sub>) и O<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>, който е под форма на паста с добавки, запресована към оловна решетка. Активното вещество на отрицателния полюс е 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 :



На отрицателния полюс :  $\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^-$

йоните Pb<sup>2+</sup> се отлагат върху анода по форма на малко разтворимо съединение PbSO<sub>4</sub>.

На положителния полюс :  $\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$

йоните Pb<sup>2+</sup> се отлагат върху катода под форма на PbSO<sub>4</sub>.

ЕДН на оловния акумулатор нараства с повишаване концентрацията на електролита H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Ако киселината е 240g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на литър електролит, неговото напрежение е 2,0 V.

###### б) никел-кадмиев акумулатор

Могат да се произвеждат 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 (Ni<sup>3+</sup>/Ni<sup>2+</sup>):
  - 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<sup>2+</sup>/Cd)
  - активното вещество е Cd
  - реакция на разряд :  $\text{Cd} + 2\text{OH}^- - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd(OH)}_2$

- обща токообразуваща реакция:  $\text{Cd} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NiOOH} \rightarrow \text{Cd}(\text{OH})_2 + \text{Ni}(\text{OH})_2$
- схема :  $\text{Cd}, \text{Cd}(\text{OH})_2 \mid \text{KOH} \mid \text{NiOOH}, \text{Ni}(\text{OH})_2$
- ЕДН : 1,35 V (работно напрежение от 1,2V);

Основното им предимство са 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 се 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  $\text{AB}_5$  метал-хидридни сплави, които образуват хидрид чрез абсорбция на водород, който е получен от електролиза на вода.  $\text{AB}_5$  са интерметални съединения с хексагонална кристална решетка :  $\text{LaNi}_5$  ,  $\text{Ti-Zr-Ni}$ ,  $\text{Zn-Mn-Ni}$
  - реакция на разряд :  $\text{MH} + x\text{H}_2\text{O} + x\text{e}^- \rightarrow \text{MH}_x + x\text{OH}^-$
- Схема:  $\text{MH} \mid \text{KOH} \mid \text{NiOOH}$
- ЕДН : 1,35 V (номинално напрежение от 1,2V);

За да не се повишава налягането в батерията от  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$  трябва точни пропорции и дозиране на активните маси. 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-polimer акумулатори

- електролит : литиева сол  $\text{LiPF}_6$  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 :  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2 + x\text{Li}^+ + x\text{e}^- \rightarrow \text{LiCoO}_2$
- отрицателен електрод :
  - активно вещество е  $\text{Li}_x\text{C}_6$  - литиниран въглерод ( $x=0,5$  за Co и Ni и 0,85 за Mn)
  - реакция на разряд :  $\text{Li}_x\text{C}_6 - x\text{e}^- \rightarrow x\text{Li}^+ + \text{C}$
- 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.