

Elektrokémiai fémleválasztás

Alapok: elektródok és csoportosításuk

Péter László

Elektrokémiai fémleválasztás – Elektródok és csoportosításuk - 1
Péter László, MTA SZFKI

Elektrokémiai reakció, elektród

Mely reakciókat nevezünk elektrokémiai reakcióknak?

Olyan reakciókat, amelyekben töltés átlépése történik. Ha a töltésátlépés fázishatáron történik, heterogén elektrokémiai reakcióról beszélünk.

Az elektrokémiai reakciók fontos jellemzője, hogy oxidációs és redukációs folyamatok térbeli szétválása valósul(hat) meg, még akkor is, ha egyébként a kétféle folyamat ugyanazon a felületen zajlik.

A fázishatár jellegétől függően:

Szilárd-folyadék: Elektrolit oldatban oldódó fém, nedves közegben korrodáló fém, félvezető elektrolitban, galvánfürdő, elektrolízis stb. (a gyakori eset)

Folyadék-folyadék: Nem elegyedő folyadékok határfelülete (pl. víz/nitrobenzol stb.)

Szilárd-szilárd: Szilárd fázisú tüzelőanyag cellák, ionszelektív membránok stb.

Míg a folyadékok mindig bipoláris vezetők, a szilárd fázisok lehetnek unipoláris vagy bipoláris vezetők.

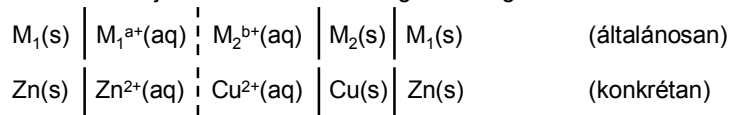
Az **elektród** egy elsőfajú (unipoláris) és másodfajú (bipoláris) vezető határfelülete. (Az elektród maga a fázishatár, nem pedig az egyik önkényesen kiválasztott fázis!)

Elektrokémiai fémleválasztás – Elektródok és csoportosításuk - 2
Péter László, MTA SZFKI

Elektrokémiai cellák

Ha két elektród közös elektrolittal érintkezik (vagy folytonos elektrolit kontaktus áll fenn közöttük), akkor elektrokémiai cellát alkotnak

Az elektrokémiai cella jellemzésére a celladiagram szolgál. Példa:



Jelölések:

- | : fázishatár elvben sem elegyítható fázisok között
- | : fázishatár elegyedni képes fázisok között
- || : fázishatár elegyedni képes fázisok között, ahol a diffúziós potenciált kiküszöböltnek tekintjük.

(A diffúziós potenciál eredete: a különféle ionok eltérő vándorlási sebessége.)

Elektrokémiai fémleválasztás – Elektródok és csoportosításuk - 3
Péter László, MTA SZFKI

Elektrokémiai cellák: Potenciál-különbség

A cella potenciál-különbségét a celladiagram egyértelműen definiálja (!).

A cella potenciál-különbsége: a jobb oldalon feltüntetett elektród potenciáljából vonjuk ki a bal oldalon feltüntetett elektród potenciálját. Ez a definíció minden esetre alkalmazható (egyensúlyi és nem-egyensúlyi, árammentes és áramjárta esetre is stb.).

Ha mindkét elektródon és minden lehetséges fázisban és határfelületen egyensúly áll fenn: a mért potenciál-különbség az elektromotoros erő (E_{MF}). Ebben az esetben az egyensúly előírása garantálja az árammentességet (és annál többet is).

Összefüggés a cellareakció szabadentalpia-változása és a cellareakció potenciálja között (ez utóbbit igen jól közelítheti az elektromotoros erő):

$$\Delta G = -z F E_{CELL}$$

Cellareakció és félcella-reakció

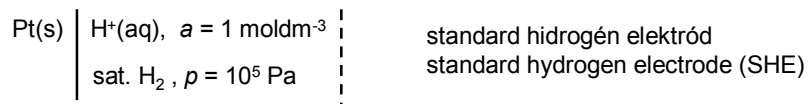
Fontos megkülönböztetés:

Az elektródreakció egyensúlya és a cellareakció egyensúlya

Elektrokémiai fémleválasztás – Elektródok és csoportosításuk - 4
Péter László, MTA SZFKI

Az elektródpotenciál fogalma

Készítsünk olyan elektrokémiai cellát, amelynek bal felében a következő elektród található:



Félcella-reakció: $\frac{1}{2} \text{H}_2 = \text{H}^+ + \text{e}$

A jobb oldali elektród reakciót ennek megfelelően a redukció irányába kell felírni.

További eszmefuttatás a potenciál fogalmáról:

Összevetés a fizikában használatos más potenciál fogalmakkal

Elektrokémiai fémleválasztás – Elektródok és csoportosításuk - 5
Péter László, MTA SZFKI

További barangolás az elektródpotenciál körül: Nernst-egyenlet

Ha a vizsgált elektródon nem halad át áram: nyugalmi potenciál
(bármely elektród típusra, egyensúlyi és nem-egyensúlyi esetre egyaránt)

Ha az elektródon fennállnak az egyensúly feltételei:

Az egyensúlyt megvalósító reakcióra levezethetjük a Nernst-egyenletet

$$E = E^o - \frac{RT}{zF} \sum_i \ln a_i^{v_i} = E^o - \frac{RT}{zF} \ln \prod_i a_i^{v_i} \quad \text{ahol}$$

$$0 = \sum v_i B_i \quad \text{a megfelelő elektródreakció egyenlete.}$$

A referencia elektród kiválasztásának szabálya és a mérési utasítás szerint
($E_{\text{jobb}} - E_{\text{bal}}$), az elsőfajú elektródra vonatkozó Nernst egyenlet (formális potenciállal):

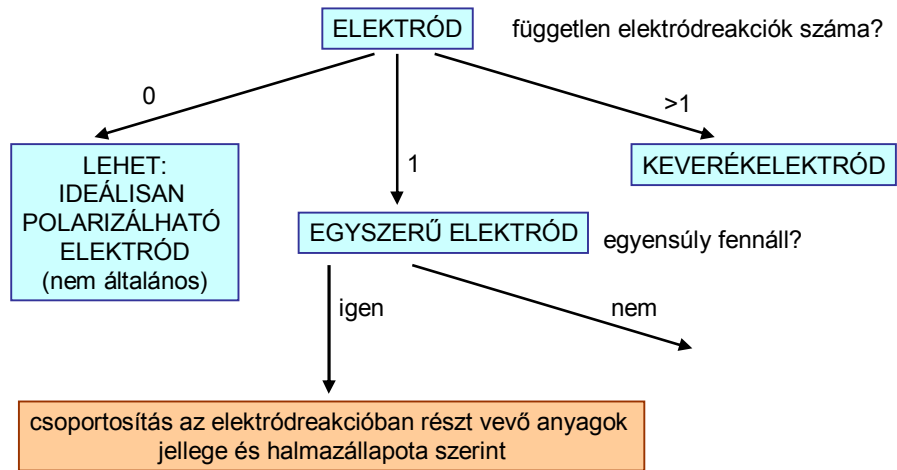
$$\varepsilon = \varepsilon^o + \frac{RT}{zF} \ln c_{M^{z+}}$$

A standard potenciál skála gyakran használatos annak megítélésére, hogy az adott fém mennyire „nemes”.

(A standard potenciálokból adódó és a gyakorlati skáláról lásd: potenciál-pH diagramok és értelmezésük.)

Elektrokémiai fémleválasztás – Elektródok és csoportosításuk - 6
Péter László, MTA SZFKI

Elektrodok csoportosítása: Független elektródreakciók száma és típusa



Elektrokémiai fémleválasztás – Elektrodok és csoportosításuk - 7
Péter László, MTA SZFKI

Egyszerű egyensúlyi elektródok: Elsőfajú elektródok

1. Elsőfajú elektródok (= electrodes of the first kind):

Az elektródreakció egyensúlyát egyetlen elem és az abból képződő ion határozza meg.

Altípusok:

- a, Fémelektrodok: $M^{z+}(\text{solv}) + ze = M(\text{s})$ / tiszta fém /
 $Ag^+(\text{aq}) + e = Ag(\text{s}); Cu^{2+}(\text{aq}) + 2e = Cu(\text{s})$
- b, Amalgám elektródok: $M^{z+} + ze = M(\text{Hg})(\text{l})$ / Hg-ban oldott fém /
 $Cd^{2+}(\text{aq}) + 2e = Cd(\text{Hg})(\text{l})$
Nernst egyenlet: az M(Hg) aktivitás is szerepel!
- c, Komplex fémelektrod: $ML_v^{(z-vn)+} + ze = M(\text{s}) + vL^{n-}(\text{aq})$ / L : nem H₂O /
 $Cu(\text{CN})_2^- + 2e = Cu(\text{s}) + 2CN^-$
Nernst egyenlet: különbözik a fémelektrodokétól!
Fémleválasztás: változás a mechanizmusban!
- d, Gázelektrod : az elemi gáz lehet az oxidált v. redukált forma is
 $H^+(\text{aq}) + e = \frac{1}{2} H_2; \frac{1}{2} Cl_2 + e = Cl^-$
a Nernst egyenletben: +/- kitevő!

Elektrokémiai fémleválasztás – Elektrodok és csoportosításuk - 8
Péter László, MTA SZFKI

Kiegészítő megjegyzések a komplex fémelektrodokról

Az elsőfajú fémelektrodra vonatkozó Nernst-egyenlet (formális potenciál):

$$\varepsilon = \varepsilon_{M^{z+}/M}^o + \frac{RT}{zF} \ln[M^{z+}]$$

Komplekképződés egyensúlyi folyamata: $M^{z+} + \nu L^{n-} = ML_{\nu}^{(z-\nu n)+}$

A hidrtatált („szabad”) fémion-koncentráció kifejezése a komplex stabilitási állandójával: $[M^{z+}] = \frac{[ML_{\nu}^{(z-\nu n)+}]}{K[L^{n-}]^{\nu}}$

Ezt behelyettesítve a Nernst-egyenletbe:

$$\varepsilon = \left(\varepsilon_{M^{z+}/M}^o - \frac{RT}{zF} \ln K \right) + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[ML_{\nu}^{(z-\nu n)+}]}{[L^{n-}]^{\nu}}$$

A fémion-redukció folyamatát a komplex ionnal felírva: $ML_{\nu}^{(z-\nu n)+} + ze = M + \nu L^{n-}$

A Nernst-egyenlet a fenti reakcióra felírva (formális potenciállal):

$$\varepsilon = \varepsilon_{ML_{\nu}^{(z-\nu n)+}/M}^o + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[ML_{\nu}^{(z-\nu n)+}]}{[L^{n-}]^{\nu}}$$

A termodinamika 0. főtétele a két felírást összekapcsolja, de nem ad számot a folyamat mechanizmusáról és kinetikájáról!

Elektrokémiai fémleválasztás – Elektrodok és csoportosításuk - 9
Péter László, MTA SZFKI

Egyszerű elektrodok: Másodfajú elektrodok

2. Másodfajú elektrodok (= electrodes of the second kind):

Az egyensúlyt egyetlen fém, valamint annak egy kis oldhatóságú sója, a só (telített) oldata és a só alkotó anion koncentrációja határozza meg.

Példák:

- Kalomel: $\frac{1}{2} Hg_2Cl_2(s) + e = Hg(l) + Cl^-(aq)$
- Ezüst/ezüst-klorid: $AgCl(s) + e = Ag(s) + Cl^-(aq)$
- Higany/higany-oxid: $\frac{1}{2} Hg_2O + e + \frac{1}{2} H_2O = Hg(l) + OH^-(aq)$

A leggyakrabban használt referencia elektrodok másodfajú elektrodok.

A Nernst egyenlet másodfajú elektrodra, formálisan: mintha az anionra nézve reverzibilis elektrodunk lenne:

$$E = E^o + \frac{RT}{zF} \ln c_{Ag^+} \quad L_{AgCl} = c_{Ag^+} c_{Cl^-} \quad (\text{oldhatósági szorzat})$$

$$\Downarrow$$

$$E = E^{o'} - \frac{RT}{zF} \ln c_{Cl^-}$$

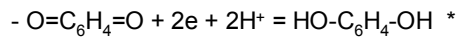
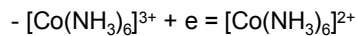
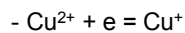
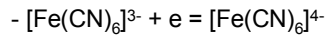
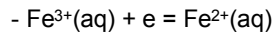
Elektrokémiai fémleválasztás – Elektrodok és csoportosításuk - 10
Péter László, MTA SZFKI

Egyszerű elektródok: Redoxielektródok

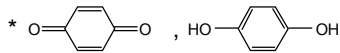
3. Redoxi elektródok

Az elektrokémiai egyensúlyt egyetlen redoxirendszer határozza meg, melynek redukált és oxidált formája is oldott komponensként van jelen, és az egyensúlyi reakció az elsőfajú (inert) vezető felületén megy végbe.

Példák:



A redoxirendszer lehet szerves vagy szervetlen, egyszerű vagy komplex fémion is.



Elektrokémiai fémválasztás – Elektródok és csoportosításuk - 11
Péter László, MTA SZFKI

Elektródok osztályozása: Több elektródreakció

Több elektródreakció egyetlen elektródon

Alapelv: Egyetlen elektródnak csak egyféle elektródpotenciálját lehet megmérni.

A legtöbb esetben több elektródreakció szimultán egyensúlya a komponensek koncentrációjának csak extrém értékei mellett valósul meg. 60 mV különbség a rendszerek redoxipotenciáljában egy nagyságrendnyi koncentráció-különbségnek felel meg.

FONTOS MEGKÜLÖNBÖZTETÉS:
egyensúly és állandósult állapot

Elektrokémiai fémválasztás – Elektródok és csoportosításuk - 12
Péter László, MTA SZFKI

Elektródok osztályozása: Cellában betöltött szerep

Munkaelektrod (Working electrode, W):

Az az elektrod, amelyen zajló folyamatok számunkra érdekesek, és amelyek tulajdonságait a cella többi elektrodjától függetlenül szeretnénk tanulmányozni.

Referencia elektrod (Reference electrode, R):

Az az elektrod, amelyhez a cella összes többi elektrodjának potenciálját viszonyítjuk. Rendszerint nem halad át rajta áram, és gyakran egyensúlyi elektrod.
(Kibővítés: kvázireferencia fogalma)

Segédelektrod (Counter electrode vagy auxiliary electrode, C vagy A):

A munkaelektrodon áthaladó áram vezetésére szolgáló másik áramjárta elektrod. A segédelektrod tulajdonságaival nem kívánunk foglalkozni, ennek ellenére ügyelni kell a helyes megválasztásra és elhelyezésre (inert, oldódó /sacrificial/ stb.).

Elektródok osztályozása: Áram iránya

ANÓD:

Olyan elektrod, amin pozitív áram folyik át.

(Pozitív áram: a pozitív töltések áramlási iránya az elsőfajú vezetőtől a másodfajú vezető felé mutat, azaz a fémből az oldat felé. Példa: fémek elektrokémiai oldódása.)

KATÓD:

Olyan elektrod, amin negatív áram folyik át.

(Példa: fémionok redukciója szilárd vezető felületén, hidrogén fejlődés)

Figyelem: egy elektrokémiai cellában az adott elektrod potenciáljának előjele nem hozható közvetlen kapcsolatba az átfolyó áram irányával! Egyazon cellát elektrolizáló cellaként és galváncellaként üzemeltetve is más-más lesz a katód és az anód. (Ugyanakkor vannak a szakirodalomban meggyökeresedett nevek, amik a fenti szabállyal ellentétesek. Sajnos, a formális szabályok mellett olykor a tolvajnyelvet is muszáj megismerni.)