

Elektrokémiai fémleválasztás

Potenciál-pH diagramok

Péter László

Elektrokémiai fémleválasztás – Potenciál-pH diagramok - 1
Péter László, MTA SZFKI

A diagramokon látható tartományok határának számításáról általában

Elektrokémiai reakcióegyenlet felírása általában:



(Nernst-egyenlet; mintha olyan cella elektromotoros erejét mérnénk, aminek jobb oldali elektródja a vizsgált elektród, a bal oldali pedig: $\frac{1}{2} H_2 = H^+ + e$)

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln[H^+]^m + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[A]^a}{[B]^b} \qquad E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln[H^+]^m + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[A]^a}{[B]^b}$$

$$E = E^0 + \frac{m \cdot 59 \text{ mV}}{n} pH + \frac{59 \text{ mV}}{n} \log \frac{[A]^a}{[B]^b} \qquad E = E^0 - \frac{m \cdot 59 \text{ mV}}{n} pH + \frac{59 \text{ mV}}{n} \log \frac{[A]^a}{[B]^b}$$

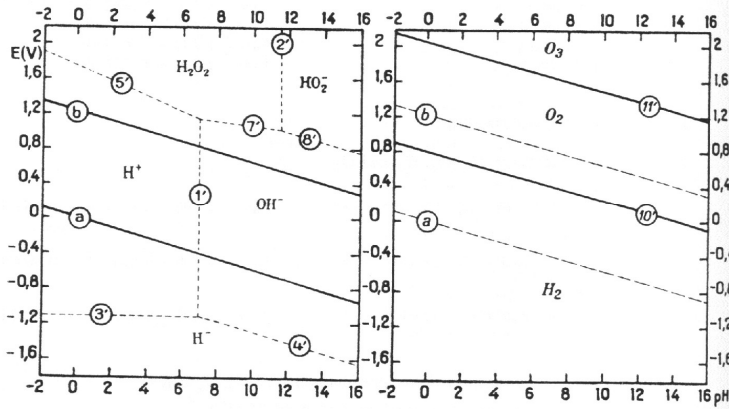
Ha a reakcióban a pH nem játszik szerepet ($m=0$):
meredekség nulla (pH tengellyel párhuzamos vonal)

Ha a reakcióban nincs töltésátlépés ($n=0$):
meredekség végtelen (E tengellyel párhuzamos vonal; nem is a Nernst-egyenletet vesszük figyelembe a határ kiszámításához)

Elektrokémiai fémleválasztás – Potenciál-pH diagramok - 2
Péter László, MTA SZFKI

A víz stabilitási tartománya

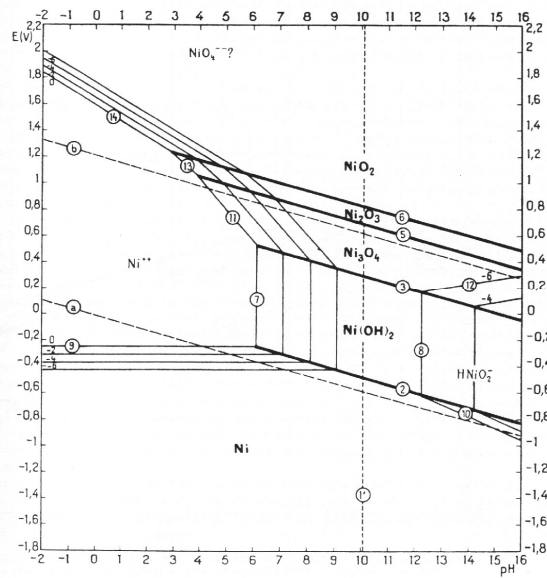
Egyéb, csak H és/vagy O atomok alkotta anyagok
Az örök kérdés: mit veszünk figyelembe? Hogyan viszonyul ez a kémiai realitáshoz?



A diagramok forrása, ahol nincs külön említve:
Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions,
ed. M. Pourbaix, National Association of Corrosion Engineers, Houston, Texas, USA, 1974.

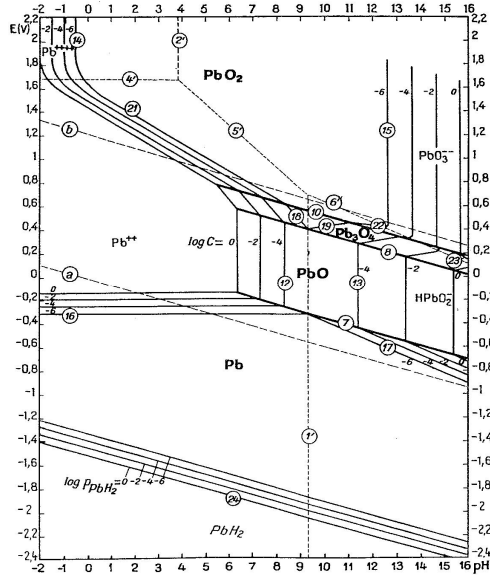
Elektrokémiai fémleválasztás – Potenciál-pH diagramok - 3
Péter László, MTA SZFKI

Példák: A Ni potenciál-pH diagramja



Elektrokémiai fémleválasztás – Potenciál-pH diagramok - 4
Péter László, MTA SZFKI

Példák: A Pb potenciál-pH diagramja

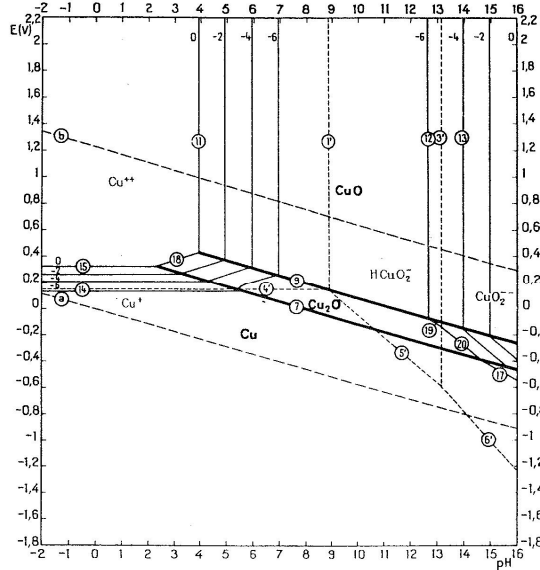


„Ökölszabály”:
Fémleválásra csak akkor számíthatunk, ha a fém stabilitási tartománya legfeljebb 0,5 V-tal nyúlik túl a víz stabilitási tartományán.

(Kivétel: amalgámok képződése, ahol a hidrogén fejlődése a higany felületén extrém nagy túlfeszültséggel megy végbe.)

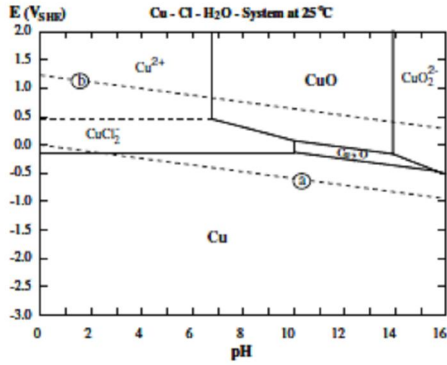
Elektrokémiai fémleválasztás – Potenciál-pH diagramok - 5
Péter László, MTA SZFKI

Példák: A Cu potenciál-pH diagramja

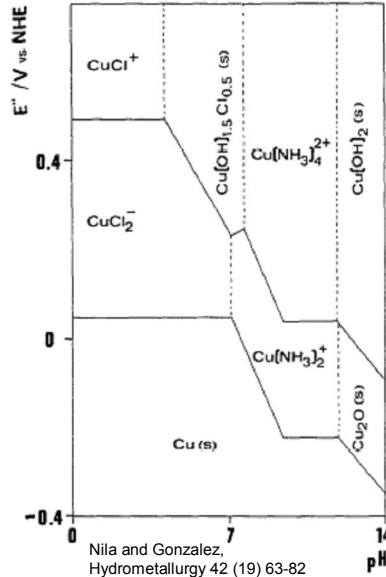


Elektrokémiai fémleválasztás – Potenciál-pH diagramok - 6
Péter László, MTA SZFKI

Példák: A Cu potenciál-pH diagramja más komponensek jelenlétében



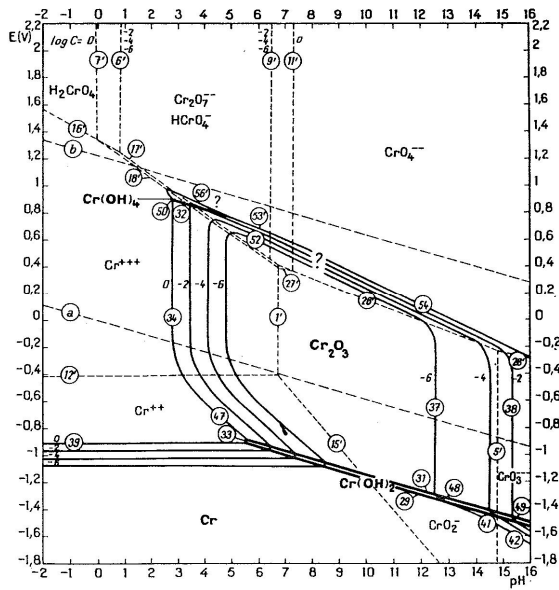
Alfantazi et al.
Materials and Design 30 (2009) 2425–2430.



Nila and Gonzalez,
Hydrometallurgy 42 (19) 63-82

Elektrokémiai fémleválasztás – Potenciál-pH diagramok - 7
Péter László, MTA SZFKI

Példák: A Cr potenciál-pH diagramja

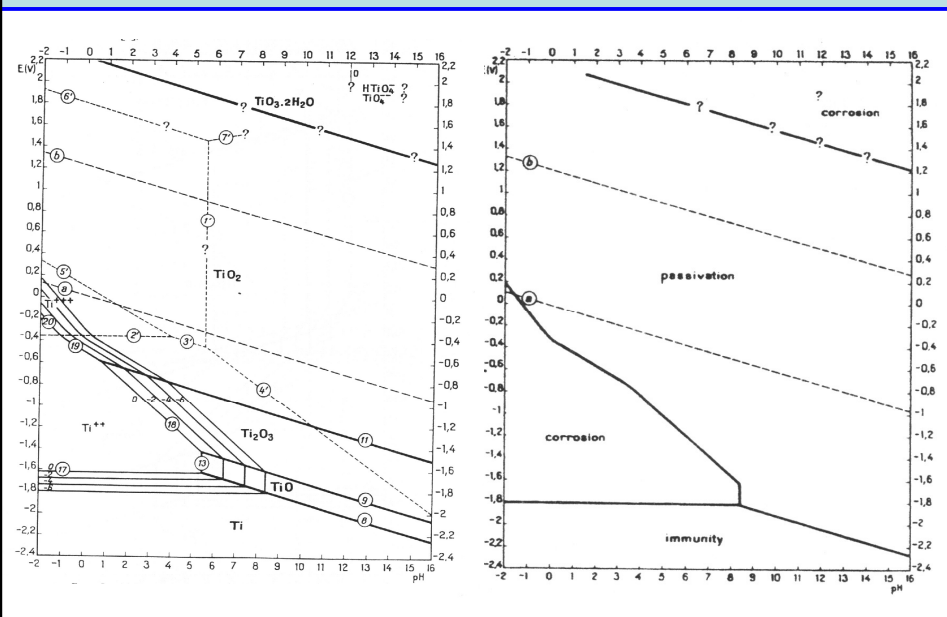


Cr leválasztás Cr³⁺ oldatból:
Nemigen megy, túl nagy a távolság a víz stabilitási tartományától.

Cr leválasztás Cr⁶⁺ oldatból:
Ez a szokásos technológiai folyamat, de nem könnyű magyarázni a potenciál-pH diagram alapján.

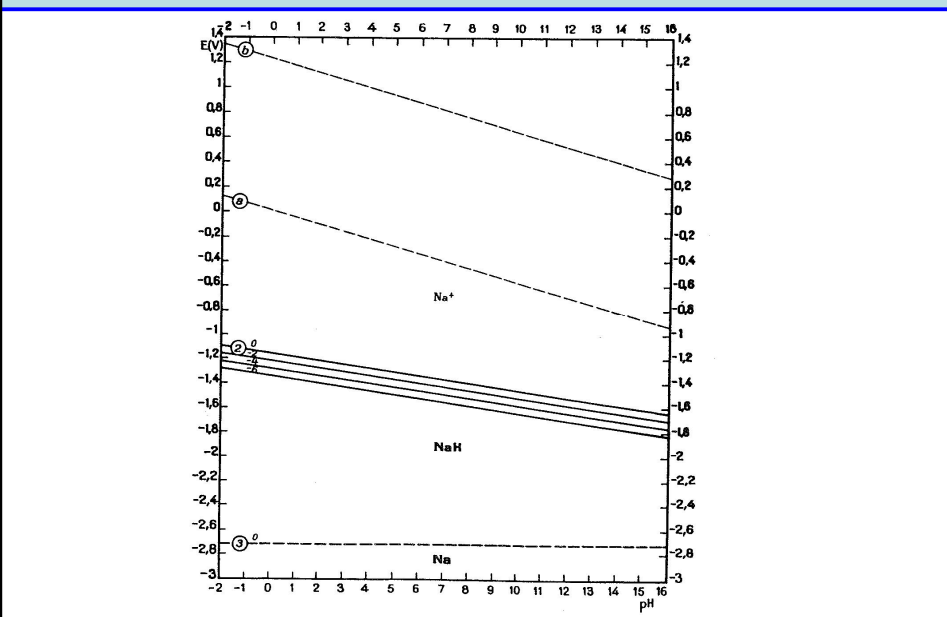
Elektrokémiai fémleválasztás – Potenciál-pH diagramok - 8
Péter László, MTA SZFKI

Példák: A Ti potenciál-pH diagramja



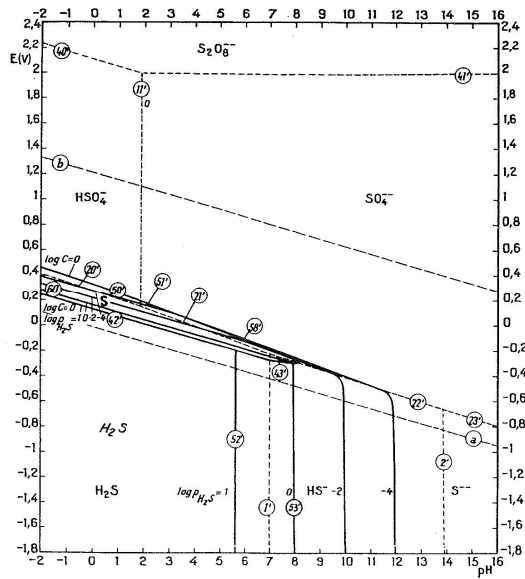
Elektrokémiai fémválasztás – Potenciál-pH diagramok - 9
Péter László, MTA SZFKI

Példák: A Na számított potenciál-pH diagramja



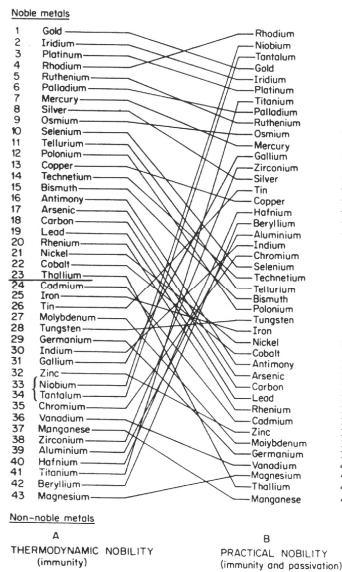
Elektrokémiai fémválasztás – Potenciál-pH diagramok - 10
Péter László, MTA SZFKI

Meglepetések az anionok stabilitásával kapcsolatban



Elektrokémiai fémleválasztás – Potenciál-pH diagramok - 11
Péter László, MTA SZFKI

A fémek „nemessége”: termodinamikai és gyakorlati skála



Elektrokémiai fémleválasztás – Potenciál-pH diagramok - 12
Péter László, MTA SZFKI