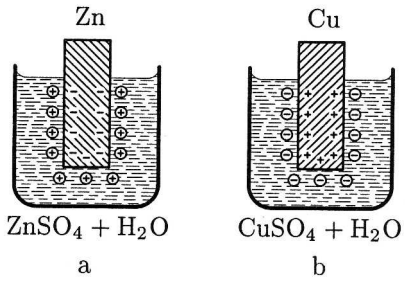
Elektrochemie

1. Poločlánky

Ponoříme-li kov do roztoku jeho solí mohou nastav dva různé děje:

a. Do roztoku se z kovu **uvolňují kationty** (obr. a), na elektrodě vzniká převaha elektronů. Elektroda se tedy nabíjí záporně. Kationty se však v roztoku volně nerozptylují, ale jsou přitahovány zpět k povrchu kovu. Vzniká tzv. elektrická dvojvrstva.
b. Z roztoku se **vylučují kationty** na elektrodu. Elektroda se nabíjí kladně. Opět vzniká elektrická dvojvrstva.



Soustava vzniklá ponořením kovu do roztoku vlastních solí se nazývá **poločlánek**.
Potenciál dvojvrstvy nelze změřit. Je možné změřit pouze potenciální rozdíl dvou dvojvrstev-tedy dvou poločláků.

Elektroda	E° / V
Elektrody prvního druhu	
$Li^+ \mid Li$	−3,040 1
$K^+ \mid K$	−2,931
$Ba^{2+} \mid Ba$	−2,912
$Ca^{2+} \mid Ca$	−2,868
$Na^+ \mid Na$	−2,71
$Mg^{2+} \mid Mg$	−2,372
$Be^{2+} \mid Be$	−1,847
$Al^{3+} \mid Al$	−1,662
$Mn^{2+} \mid Mn$	−1,185
$Cr^{2+} \mid Cr$	−0,913
$Zn^{2+} \mid Zn$	−0,761 8
$Cr^{3+} \mid Cr$	−0,744
$Fe^{2+} \mid Fe$	−0,447
$Cd^{2+} \mid Cd$	−0,403 0
$Co^{2+} \mid Co$	−0,28
$Ni^{2+} \mid Ni$	−0,257
$Sn^{2+} \mid Sn$	−0,137 5
$Pb^{2+} \mid Pb$	−0,126 2
$H^+ \mid H_2$ (g)	0,000 0
$Cu^{2+} \mid Cu$	0,341 9
$OH^- \mid O_2$ (g)	0,401
$I^- \mid I_2$	0,535 5
$Hg_2^{2+} \mid Hg$	0,797 3
$Ag^+ \mid Ag$	0,799 6
$Hg^{2+} \mid Hg$	0,851
$Br^- \mid Br$ (l)	1,066
$Cl^- \mid Cl_2$ (g)	1,358 27
$Au^{3+} \mid Au$	1,498
$F^- \mid F_2$ (g)	2,866

2. Elektrodový potenciál

Každou elektrodu (kov) můžeme charakterizovat tzv. **elektrodovým potenciálem E^0**. Vyjadřuje napětí, které vzniká mezi povrchem kovu a roztokem. Pro každou soustavu - kov a roztok- je tento potenciál jiný.
Na základě naměřených elektrodových potenciálů byly kovy seřazeny do tzv elektrochemické řady napětí (Beketovova řada kovů).
Kov, který je umístěn vlevo před vodíkem, označujeme jako **neušlechtilý**. Hodnota potenciálů je záporná.
Kov, který je umístěn vpravo za vodíkem, označujeme jako **ušlechtilý**. Hodnota potenciálů je kladná.
Čím má kov negativnější hodnotu E^0, tím má větší schopnost uvolňovat elektrony(oxidovat se) a přecházet do roztoku (je tedy **redukční činidlo**).
Kovy s pozitivní hodnotou E^0 mají naopak schopnost přijímat elektrony(redukovat se), čímž působí jako oxidační činidlo.

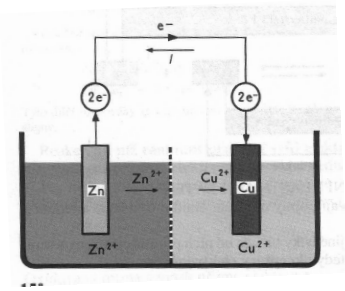
3. Galvanické články

Vodivým propojením dvou poločlánků získáváme článek. Galvanické články jsou zdrojem stejnosměrného elektrického napětí-chemická energie se mění na elektrickou. Hodnota napětí článku je dána rozdílem potenciálů elektrod.

$E = E_{katody} - E_{anody}$

- ***Daniellův článek***

Skládá se ze zinkové elektrody ponořené do roztoku $ZnSO_4$ a měděné elektrody ponořené do roztoku $CuSO_4$. Oba roztoky jsou od sebe odděleny polopropustnou membránou, která zabraňuje jejich smíchání, ale umožňuje průchod iontů. Napětí článku je 1,1V.



Děje probíhající na elektrodách:

- Zinková elektroda uvolňuje elektrony do vnějšího obvodu:

$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$$

+ Na měděné elektrodě přijímají elektrony Cu^{2+} z roztoku:

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$$

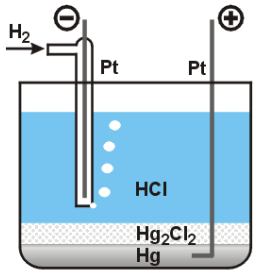
Na katodě se vylučuje měď.

Celková reakce:

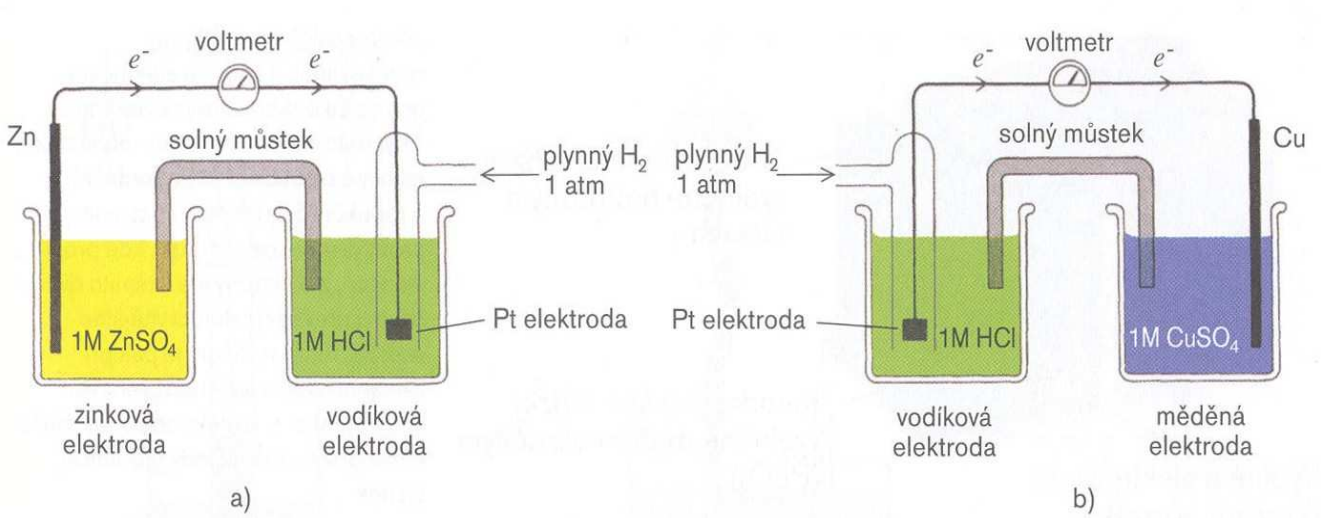
$Zn + CuSO_4 \dashrightarrow Cu + ZnSO_4$

Vytvoříme-li článek, jehož jednou elektrodou je vodíková elektroda a druhá elektroda je libovolný kov – potom napětí tohoto článku odpovídá potenciálu daného kovu.

Vodíková elektroda – srovnávací elektroda. Je tvořena platinovým plíškem pokrytým platinovou černí. Pt-plíšek je zataven do skleněné trubičky, do které je přiváděn plynný vodík. Poločlánek vznikne ponořením této elektrody do roztoku HCl o c=1mol/l.



Ostatní poločlánky se pak vůči vodíkové elektrodě chovají jako anody nebo katody (tedy probíhají na nich ve spojení s vodíkovou elektrodou na některých oxidace, na jiných redukce). Aby bylo možné získané hodnoty uvádět v odborných tabulkách, bylo třeba předem stanovit, za jakých podmínek se budou měřit. Zvolena byla teplota 25°C a koncentrace všech zúčastněných iontů 1 mol/l. Tyto podmínky se u roztoků nazývají standardními podmínkami, proto se také hodnota rovnovážného napětí (potenciálu) článku za těchto podmínek nazývá standardní elektrodový potenciál, označovaný E^0. Standardní elektrodový potenciál vodíkové elektrody byl definován jako roven nule, tedy $E^0 = 0V$.



(a) Článek tvořený zinkovou elektrodou a vodíkovou elektrodou. (b) Článek tvořený měděnou elektrodou a vodíkovou elektrodou. Oba články pracují za standardních podmínek. V uspořádání (a) se standardní vodíková elektroda chová jako katoda, v uspořádání (b) se standardní vodíková elektroda chová jako anoda.

Galvanické články dělíme:

a) primární
b) sekundární.

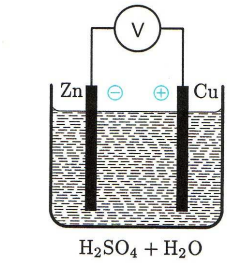
a) Primární galvanické články

Po vybití článku nelze jeho funkci znovu obnovit.

- ***Voltův článek***

Jedná se o nejstarší a nejjednodušší galvanický článek. Je tvořen zinkovou a měděnou elektrodou, které jsou ponořeny do roztoku zředěné kyseliny sírové. Zinková elektroda tvoří záporný pól článku, měděná kladný. Napětí článku je 1,1V.

Děje probíhající na elektrodách:



Zinková elektroda (-) uvolňuje elektrony do vnějšího obvodu:

$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$$

Na zinkové elektrodě tedy dochází k **oxidaci**. Do roztoku se uvolňují Zn^{2+}, které reagují s anionty SO_4^{2-} z roztoku. K elektrodě tedy putují anionty, elektroda se nazývá **anoda**.

Na měděné elektrodě přijímají elektrony ionty H^+ z roztoku:

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$$

Na měděné elektrodě tedy dochází k **redukci**. K elektrodě putují kationty, elektroda se nazývá **katoda**.

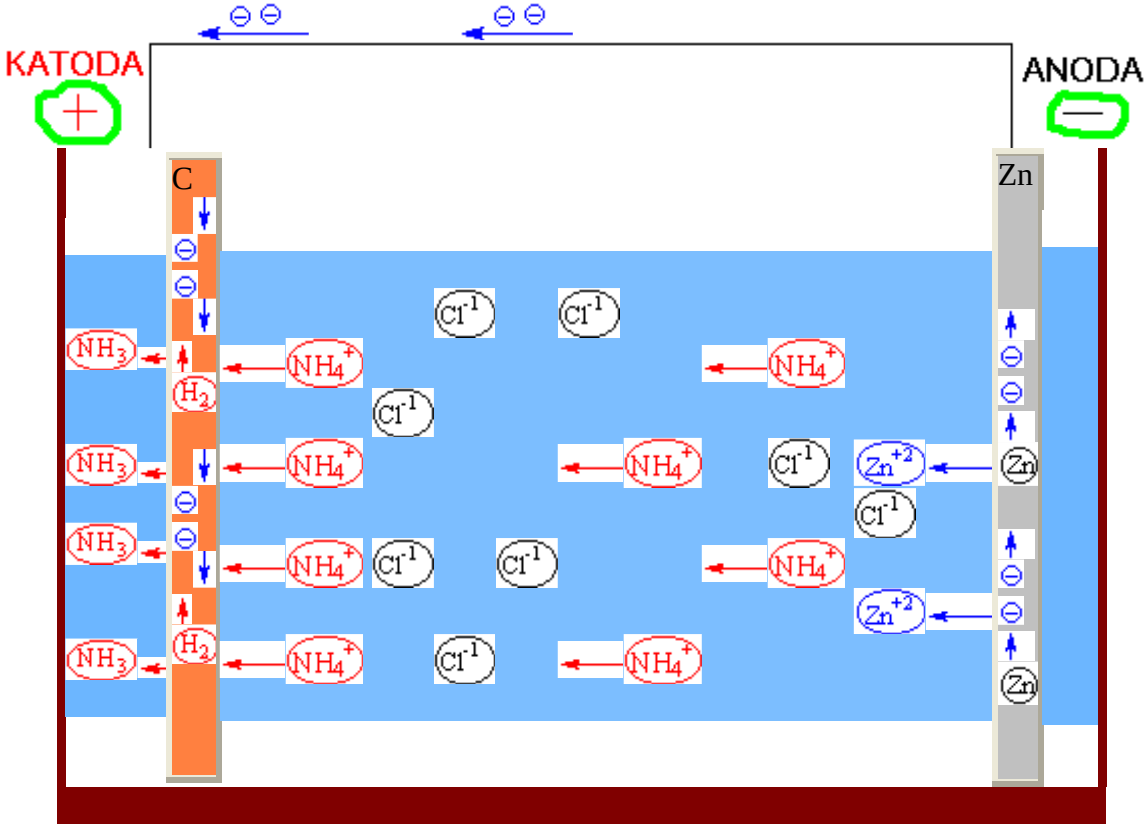
- ***Danielův článek***
- ***Leclancheův článek***

Jedná se o suchý článek. **Anoda** je **zinková** elektroda, **katodou** je vrstva **MnO_2**, která je nanesena tyčince z **uhlíku**. **Elektrolytem je NH_4Cl** ve formě škrobové pasty. Při reakci se zinková elektroda rozpouští, na uhlíku se vylučuje vodík, který reaguje s MnO_2 za vzniku vody.

Celkový zápis: $Zn + 2\ NH_4Cl \dashrightarrow 2\ NH_3 + H_2 + ZnCl_2$

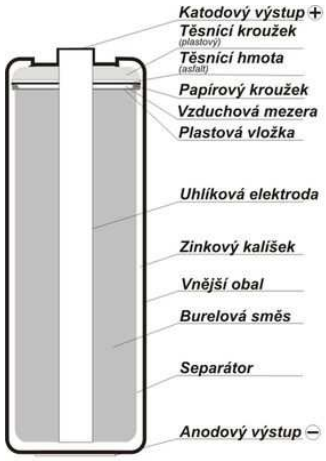
Děj na kladné katodě: $2\ NH_4^+ + 2e^- \dashrightarrow 2\ NH_3 + H_2$

Děj na záporné anodě: $Zn - 2e^- \dashrightarrow Zn^{+2}$



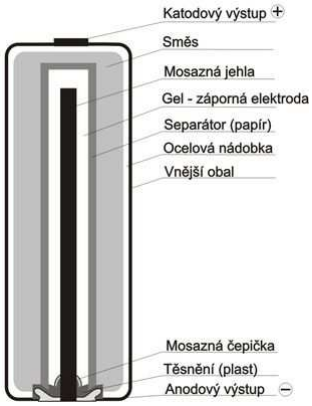
Články z praxe

- ***zinkochloridová baterie***



Zinková nádobka zastává funkci **záporné** elektrody. Do této nádobky je vložen svitek separačního papíru. Do svitku je nalisována směs **burelu a sazí** (uhlík). Jako výstupní **kladná elektroda** je v této směsi zaražen **uhlíkový roubík**, na který je nalisována kovová čepička, jako kladný pól baterie. Funkci elektrolytu zde zastává roztok chloridu zinečnatého . Směs kladné elektrody je použita o poměrně vysoké vlhkosti. Tato navlhčí separační papír a reaguje se zápornou zinkovou elektrodou. V průběhu vybíjení se spotřebovává vlhkost obsažená v článku, takže na konci vybíjení je vnitřek článku suchý. Proto je nutné u nových článků zajištění dokonalé hermetičnosti - pokud by došlo k porušení hermetičnosti, článek by vyschl a k reakci by nemohlo dojít. V dřívějších systémech těchto suchých článků se jako elektrolyt používal pastovitý roztok salmiaku. U této technologie docházelo při vybíjení ke vzniku volné vody a tím bylo zapříčiněno vytékání elektrolytu.
Zinkochloridové články je vhodné používat v rozhlasových přijímačích, v hračkách bez elektrických motorků, klasických svítilnách a v jiných spotřebičích jež mají malou spotřebu elektrické energie.

- ***alkalická baterie***



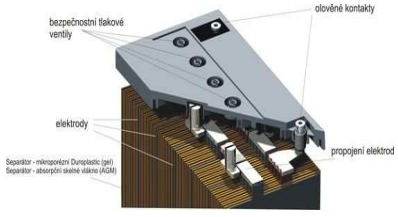
Ocelová nádobka zastává funkci **kladného** pólu baterie. Do této nádobky jsou nalisovány buď kroužky nebo trubka ze směsi **burelu a uhlíku** (sazí) - kladná elektroda. Doprostřed kladné elektrody je vložen separátor nasycený louhem. V tomto separátoru je vložen váleček **záporné elektrody** - emulze **zikového prášku**. Do této záporné elektrody je zaražena jehla (obvykle mosazná) jako záporný sběrač a vývod. Funkce - je založena na stejném principu jako u zinkochloridových článků, t.j. reakce zinku a uhlíku. Rozdíly mezi těmito dvěma druhy primárních článků -v alkalických bateriích se používají suroviny s vyšší elektrickou vodivostí (saze), dále je v nich podstatně vyšší podíl elektrolytického burelu. Díky použití zinkového prachu jako záporné elektrody má tato větší reakční plochu. Tím je dáno, že tyto baterie mají vyšší kapacitu a proto je z něj možné odebírat větší proud než z běžného zinkochloridového článku.

b) Sekundární galvanické články - akumulátory

Akumulátor - je technické zařízení na opakované uchovávání energie.
-je sekundární článek, který je potřeba nejdříve nabít (využití elektrolýzy) a teprve potom je možné jej použít jako zdroj energie.

- ***Olověný akumulátor***

- jsou nejpoužívanějším sekundárním elektrochemickým zdrojem energie. Vyrábějí se v kapacitách řádově od 1 do 10 000 Ah.
- **Katoda** je olověná elektroda pokrytá vrstvou **PbO_2. Anodou** je čisté **olovo**. Elektrolytem je zředěná kyselina sírová (35%)
- je nutné je skladovat vždy v nabitém stavu. Pokud by došlo k vybití a následnému uskladnění, dojde k nenávratné ztrátě kapacity až ke zničení akumulátoru - sulfatace elektrod. Doporučuje se proto při skladování minimálně 1x ročně tyto akumulátory nabít.
- vybíjení akumulátoru probíhá také samovolně Rychlost samovybíjení je 3-30% kapacity za měsíc.



- Děje probíhající na elektrodách při **vybíjení:**

A (-) – Olovo se rozpouští a do roztoku přechází Pb^{2+}, které reagují s anionty SO_4^{2-} a vytváří vrstvu $PbSO_4$:

$Pb \rightarrow Pb^{2+} + 2e^-$ $\quad (Pb + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4 + 2e^-)$

K (+) – Na katodě dochází k redukci na Pb^{2+}, které opět reagují s anionty SO_4^{2-} a vytváří vrstvu $PbSO_4$:
$Pb^{4+} + 2e^- \rightarrow Pb^{2+}$ $(PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e^- \rightarrow PbSO_4 + 2H_2O)$

Celková rovnice vybíjení: $Pb + 2H_2SO_4 + PbO_2 \rightarrow 2PbSO_4 + 2H_2O$

Připojením na vnější zdroj lze po vybití článku akumulátor znovu nabít (elektrolýza). Směr reakce se obrátí:
A (+) – odevzdávají SO_4^{2-} elektrony a přetváří $PbSO_4$ na PbO_2:
$Pb^{2+} \rightarrow Pb^{4+} + 2e^-$
K (-) – ke katodě se pohybují ionty H^+, kde přebírají elektrony a redukuji $PbSO_4$ na Pb:
$Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb$
Celková rovnice nabíjení: $2PbSO_4 + 2H_2O$ --› $Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4$

Sumárně lze oba děje popsat rovnicí:
$PbO_2 + Pb + 2H_2SO_4 \leftrightarrow 2PbSO_4 + 2H_2O$.

Jednotlivé články olověných akumulátorů se spojují za sebou do akumulátorových baterií 6V, 12V, 24V.

- ***niklkadmiový akumulátor (NiCd)***

- výhody - velmi příznivé vlastnosti s ohledem na poměr hmotnosti ke kapacitě
  - schopnost funkce i v extrémních klimatických podmínkách (do -40C°)
  - je možné skladovat ve vybitém stavu bez újmy na elektrických vlastnostech libovolnou dobu.
- nevýhodou - obsahují těžké kovy.
- složení: Kladná elektroda - nikl
  Záporná elektroda - kadmium
  Elektrolyt - draselný louh
- celková rovnice :Cd + 2NiO(OH) + 2H2O → Cd(OH)2 + 2Ni(OH)2

- ***Ni-MH akumulátory***

- jsou v podstatě obdobou niklkadmiových akumulátorů.
- využití- mobilní telefony a přenosné počítače.
- výhody -vzhledem k náhradě těžkého kovu (kadmia) za směs jiných kovů, mají tyto akumulátory některé vlastnosti rozdílné od svých předchůdců. Jejich kapacita je oproti klasickým NiCd akumulátorům vyšší cca o 40% při stejné velikosti.
- nevýhody - použitelnost v mezních klimatických podmínkách je horší - zaručená funkce jen do -10C°
- skladování- je možné v nabitém i vybitém stavu. Je ale nutné minimálně 3x za rok články několikrát nabít a vybít. Jinak dochází k obdobnému jevu jako při skladování vybitých olověných akumulátorů. Vlivem chemických reakcí dojde k znehodnocení elektrod akumulátoru a k nevratné ztrátě kapacity.
- složení: Kladná elektroda - nikl
  Záporná elektroda - hydrid směsi kovů - každý výrobce si své složení chrání
  Elektrolyt - draselný louh

- ***lithium - ionový akumulátor (Li-Ion)***

- využití - v mobilních telekomunikacích (telefony) a v přenosných počítačích
-výhody - napětí 3,6V oproti klasickým NiCd a NiMH akumulátorům (1,2V)
  - při stejné velikosti je jejich poměr akumulované energie v porovnání s váhou velmi příznivý.

- nevýhodou - nutnost elektronické ochrany jednotlivých článků při nabíjení a vybíjení - nesmí být překročeno konečné napětí při nabíjení, ani vybití pod těsně stanovenou mez. Toto je zajištěno ochrannými obvody na každém jednotlivém článku. Není možné zatím provádět záměnu článků jednotlivých výrobců,protože tyto konečné parametry jsou u každého rozdílné.
- skladování - je nutné tyto články minimálně jedenkrát ročně nabít, aby vlastním samovybíjením nedošlo k vybití pod stanovenou mez.
- složení: Kladná elektroda - směs oxidů lithia s dalším kovem
  Záporná elektroda - uhlík se směsí dalších chemikálií
  Elektrolyt - směs esterů - každý výrobce si chrání své složení

- ***lithium-polymerový akumulátor (Li-Pol)***

- jsou nové druhy elektrochemických článků, které se úspěšně používají v mobilních telefonech, kamerách, fotoaparátech, noteboocích a dalších přenosných zařízeních. Tato technologie byla vyvinuta z Lithium ionových článků a tudíž jmenovité napětí jednoho článku je také 3,6V. Funkčnost těchto akumulátorů je, co se týče provozních teplot, množství cyklů, vybíjecích a nabíjecích napětí, obdobná jako u akumulátorů Li–Ion.
- výhodou - malá hmotnost, vysoká kapacita, velká výkonnost a velmi malé samovybíjení.
- nevýhodou- je nutnost používání elektronické ochrany jednotlivých článků při nabíjení a vybíjení. Při jejich nabíjení a vybíjení nesmí být překročeny výrobcem stanovené hodnoty, v opačném případě dojde k poškození článků. Toto poškození je ve většině případů nevratné a proto je při nabíjení třeba používat pouze nabíječe, které jsou pro tyto články určené.
  -křehkost a „zranitelnost“. Obal článku je tvořen kovovou fólií, která je minimálně mechanicky odolná a při jejím poškození hrozí nebezpečí požáru a poškození zdraví.

Historie baterií

Všechno začalo v 18. století, kdy se objevitelé pokoušeli najít přenosný, použitelný zdroj energie. Těžkopádné elektrizační stroje ani leydenské lahve se jimi stát nemohly - jejich energetický obsah byl totiž nepatrný.
Až boloňský profesor medicíny Luigi Galvani experimentoval s žabími nožkami na měděných drátcích a železném zábradlí. Stal se tak neuvědomělým objevitelem elektřiny po něm nazvané. Na počátku 19. století hrabě Alessandro Volta na základě Galvaniho "žabích" pokusů sestavil proslulý Voltův elektrochemický článek. Po Galvanim a Voltovi následovaly další bádavé hlavy, které se snažily zdokonalovat elektrochemický postup.
Ať už to byl Francouz Laclanché, který odstranil původní těžkopádnost a vysokou cenu galvanických článků při zlepšení elektrických parametrů. Němec Gessner byl tvůrce prvního suchého článku, který byl přenosný, fungující v každé poloze a to tak, že elektrolyt zahustil v kašovitou hmotu. Do Čech přišly první suché články kolem roku 1898 z Vídně.