

РОЗДІЛ 1 Предмет та зміст електрохімії

Тема 1.1. Вступ до курсу

Лекція 1. Основні мета, задачі та загальний зміст курсу

Основна мета дисципліни "Вступ до фаху" є розкриття змісту й ознайомлення студентів з суттю їх майбутньої інженерної діяльності, виявлення місця, значення, перспектив розвитку науково-технічної проблематики спеціальності "Технічна електрохімія", визначення провідних форм і шляхів організації безперервної самоосвіти і підготовки до творчої роботи в сучасних умовах. Курс "Вступ до фаху" розкриває і визначає місце і роль електрохімічної науки й електрохімічних виробництв (ЕХВ) у сучасному суспільстві, збагачує студентів відчуттям престижності обраної ними спеціальності, перспектив її подальшого розвитку. Усе це повинно дати студенту інформацію для міркувань, поштовх до самостійного формування інженерної особистості, зробити навчання в університеті більш цілеспрямованою, вдумливою. Це необхідно тому, що вивчення дисциплін спеціальності починається на III курсі, і тому студенти не одержують належного уявлення про свою спеціальність більше половини терміну навчання, а отже, багато хто з них не в змозі органічно зв'язати з нею знання, придбані ними на молодших курсах.

"Вступ до фаху" є вступним, підготовчим спеціалізованим курсом, що викладається в стиснутій й у досить зрозумілій формі. Студент повинний сприймати його як курс, що дає нові систематичні знання, і в той же час тісно погоджує всі дисципліни навчального плану в струнку і ясну для розуміння студента систему.

Навчальні заняття проводяться, об'єднуючи лекції і лабораторні заняття з обов'язковим виконанням кожним студентом індивідуального завдання.

Персональні завдання, видані студенту, і рівень їхнього виконання дозволять викладачу оцінити не тільки суму придбаних студентом знань, але і визначити його здібності, схильності, потенційні можливості й інші якості.

Лабораторні заняття за досліджуванним курсом покликані розкрити глибокий взаємозв'язок між теорією і практикою, виявити направляючу роль науки, теоретичних знань у створенні нових технологій, пристроїв і механізмів.

Загальний обсяг дисципліни складає 180 годин, з них 36 год. лекцій, 9 год. практичні заняття, 36 год. лабораторні роботи і 99 год. відводиться на самостійну роботу студентів. Впродовж семестру студенти виконують 2 модульних контрольних роботи і реферат на обрану тему. Курс закінчується заліком.

Для отримання заліку студент повинен набрати відповідну кількість балів згідно рейтингової системи оцінки по курсу «Вступ до фаху» (додається).

Після вивчення курсу бакалавр повинен знати:

- основні поняття, явища, визначення та закономірності в електрохімії;
- зміст теоретичної та прикладної електрохімії;
- основні напрямки та перспективи розвитку електрохімічних виробництв;
- місце та роль електрохімії в різних галузях народного господарства, в сучасному науково-технічному прогресі, зокрема, у рішенні проблем забезпечення сучасного суспільства матеріально-сировинними ресурсами, енергією.

Після вивчення дисципліни студент повинен вміти:

- визначити кількість електрики, пропущеної через електрохімічну систему;
- розраховувати кількість речовини, час проведення електролізу, товщину покриття;
- визначати концентрацію розчинів електролітів, використовуючи пікнометр, ареометр або проводячи титрування;
- вимірювати електрорушійну силу (ЕРС) гальванічних елементів та потенціали електродів.

До дисциплін, які забезпечують спеціальну теоретичну підготовку інженера хіміка-технолога електрохімічних виробництв належать: Вступ до фаху, Теоретична електрохімія, Матеріалознавство, Теорія корозії, Теоретичні основи електрохімічних методів.

Для успішного вивчення вищевказаних курсів студент повинен мати відповідну підготовку із базових дисциплін: Загальна та неорганічна хімія, Фізика, Вища математика, Органічна хімія, Аналітична хімія тощо.

Основні електричні величини: напруга, сила струму, опір, потужність, ємність одиниці їх вимірювання та прилади для вимірювання.

Сила струму вимірюється в амперах (А), похідні одиниці міліампер (мА) та мікроампер (мкА). Прилад для вимірювання сили струму – амперметр в коло вмикається послідовно із навантаженням.

Напруга вимірюється у вольтах (В), похідні одиниці мілівольт (мВ), прилад для вимірювання напруги – вольтметр, який вмикається в коло паралельно навантаженню і дозволяє визначити напругу на певній ділянці кола.

Опір вимірюється в омах (Ом), похідні величини кілоом (КОм) і мегом (МОм), прилад для вимірювання опору – омметр.

Основні хімічні поняття які використовуються в електрохімії: кількість речовини, концентрація, маса, об'єм, молярна маса, атомна маса, густина і т.д.

[1(3-25)]

На самостійне опрацювання відводяться наступні питання: Загальні уявлення про електрику, Основні фізичні величини, які використовують в електрохімії, їх одиниці виміру. Основні рівняння кола постійного струму. Закон Ома, закон Кірхгофа. Вимірювання електричних величин.

Після опрацювання завдання на самостійну роботу студенти повинні вміти проводити розрахунки за законом Ома і Кірхгофа, складати графічне зображення електричних кіл із ввімкненими приладами – амперметром і вольтметром. Орієнтуватись у співвідношенні основних електричних величин та похідних від них.

Тема 1.2. Основні поняття електрохімії

Лекція 2. Електрохімія як наука. Історія розвитку електрохімії. Предмет і зміст курсу "Теоретична електрохімія".

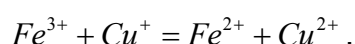
Електрохімія це наука, що досліджує процеси взаємного перетворення хімічної та електричної форм енергії. Перетворення цих форм енергії відбувається в електрохімічних системах. Перетворення хімічної форми енергії в електричну відбувається у гальванічних елементах, а електричної форми енергії в хімічну – в електролізерах. В процесі розвитку електрохімії наведене вище визначення електрохімії як науки стало неповним. Але спільним для різноманітних електрохімічних явищ виявився факт наявності межі поділу електрод-електроліт при взаємному контакті яких відбувається зміна енергетичних характеристик обох поверхонь та встановлення певної рівноваги між кількістю частинок що виходять або входять в структуру електрода. Стан рівноваги на межі поділу характеризується рівністю хімічних потенціалів кожного компонента в обох фазах. У випадку ж електрохімічної рівноваги з'являється ще один важливий фактор рівноваги: стрибок потенціалу на межі поділу фаз, обумовлений наявністю подвійного електричного шару.

У зв'язку з відкриттям все нових і нових сфер прояву електрохімічних закономірностей доцільно дещо змінити визначення електрохімії як науки, що вивчає взаємне перетворення хімічної і електричної форм енергії.

Це класичне визначення, яке бере початок від В.О. Кістяківського, зберігається як основа нового визначення, але доповнюється характеристикою ознак, властивих електрохімічним явищам: електрохімія вивчає взаємне перетворення хімічної і електричної форм енергії, системи в яких ці перетворення відбуваються (в рівновазі та в динаміці), а також усі гетерогенні явища і процеси, рівновага і швидкість яких визначається стрибком потенціалу між суміжними фазами і які пов'язані з перенесенням зарядів через межі фаз у вигляді розчленованих актів окислення і відновлення.

Нове визначення дозволяє додати до електрохімії біоелектрохімію, фотоелектрохімію, радіоелектрохімію, процеси взаємного перетворення електричної і механічної енергії та деякі інші процеси, які або відбуваються в електрохімічних системах, або мають основні ознаки електрохімічних явищ.

Для розгляду відмінностей між хімічними і електрохімічними процесами можна взяти реакцію:



Якщо ця реакція буде відбуватись як хімічний процес, то вона буде характеризуватись рядом особливостей: 1) реакція можлива тільки в результаті зіткнення її учасників один з одним. Чи відбудеться перехід електрона залежить від енергії частинок-реагентів та її співвідношення з енергією активації реакції. Енергія активації є функцією природи хімічної реакції і для іонних реакцій зазвичай невелика. 2) шлях який долає електрон при такому переході дуже малий.

Зіткнення можуть відбуватися в будь-яких точках реакційного простору і при будь-яких взаємних положеннях реагуючих частинок. Отже, 3) хаотичність і неспрямованість електронних переходів теж є ознакою хімічного процесу.

Внаслідок цих трьох ознак енергетичні ефекти хімічних реакцій проявляються у вигляді теплоти.

При електрохімічному ж перебігу вищевказаної реакції необхідною умовою є протікання електричного струму, що в свою чергу означає просторове відокремлення учасників реакції. При електрохімічній реакції безпосередній контакт між частинками замінюється їх контактом з відповідним металом, при цьому реакція і пов'язані з нею енергетичні зміни залишаються тими ж що і при

хімічному перебігу, але кінетичні умови можуть відрізнятися. Енергія активації при електрохімічному механізмі може змінюватись внаслідок каталітичних властивостей металу електрода. Крім того енергія активації залежить від потенціалу. В електрохімічних реакціях крім обов'язкової участі електронів приймають участь катіони та аніони. Енергія таких частинок є функцією електричного поля, яке створюється на межі електрод – електроліт.

Отже, швидкість електрохімічної реакції залежить не тільки від температури, активностей її учасників та каталізатора, а й від потенціалу на межі поділу фаз. Зміна потенціалу, при збереженні концентрації і температури дає змогу в десятки й сотні разів змінювати швидкість перебігу електрохімічної реакції, а у ряді випадків змінювати навіть природу продуктів реакції. Це робить електрохімічні реакції більш керованими та контрольованими ніж хімічні. Тому електрохімічні реакції можна визначити як реакції, швидкість яких є функцією потенціалу.

Взаємне перетворення хімічної й електричної форм енергії відбувається в електрохімічних системах, тому їх вивчення становить зміст електрохімії.

Електрохімічна система складається з таких основних частин:

- 1) реагенти, іонізовані речовини, а також такі що сприяють іонізації – електроліт (провідник II роду);
- 2) два електронопровідних тіла, які контактують з електролітом і забезпечують обмін зарядами між учасниками електрохімічної реакції – електроди;
- 3) металевий провідник (провідник I роду), який сполучає електроди й забезпечує проходження струму між ними – зовнішнє коло.

Електрохімічні системи можуть перебувати в рівноважному та нерівноважному стані.

Електрохімічна система, яка виробляє електричну енергію за рахунок перебігу хімічних реакцій – хімічне джерело струму або гальванічний елемент. В такій електрохімічній системі електрод який віддає електрони в зовнішнє коло – анод («-»), а електрод який приймає електрони – катод («+»).

Електрохімічна система в якій відбувається перетворення електричної енергії, підведеної зовні, в енергію хімічних реакцій називається електролізером, або електролітичною ванною. На катоді відбувається асиміляція електронів із зовнішнього кола («-»), а на аноді віддача електронів у зовнішнє коло («+»).

Незалежно від виду електрохімічної системи на катоді перебігає процес відновлення із асиміляцією електронів, а на аноді процес окислення із віддачею електронів.

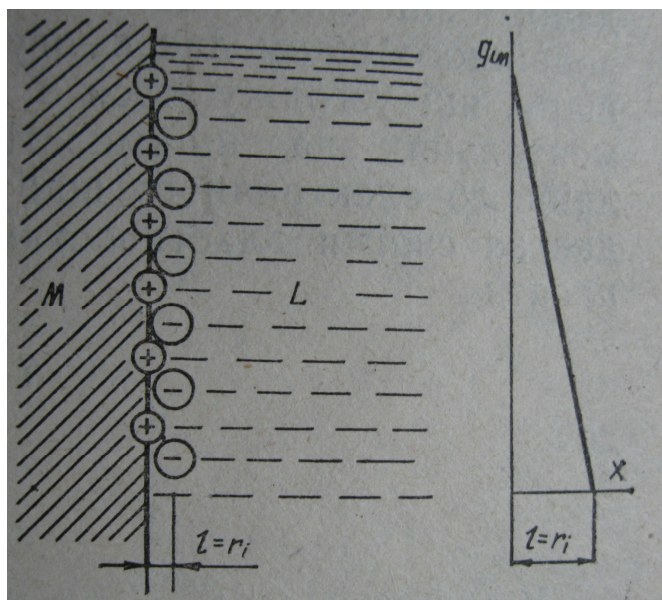
Електрохімічну систему можна визначити також як коло із послідовно сполучених провідників першого і другого роду.

Лекція 3. Подвійний електричний шар. Електродна поляризація. Стадійність електрохімічного процесу.

При контакті двох гетерогенних фаз виникає межа поділу яка має енергетичні характеристики відмінні від обох фаз до їх взаємної взаємодії.

Наприклад, при зануренні металічного електрода в розчин електроліту, внаслідок наявності заряду металічної поверхні та заряджених частинок в розчині утворюються дві обкладинки – одна із катіонів металу на поверхні, інша із аніонів розчину які притягуються із розчину за рахунок електростатичної взаємодії.

Першу кількісну теорію будови подвійного електричного шару запропонував Гельмгольц (1853). Згідно з цією теорією подвійний електричний шар (ПЕШ) можна уподібнити плоскому конденсатору, одна з обкладок якого збігається з площиною, що проходить через поверхневі заряди в металі, друга – з площиною, що з'єднує центри маси зарядів іонів, які містяться в розчині, але притягнуті електростатичними силами до поверхні металу. Товщина подвійного шару порівнюється до радіуса іонів.



а)

б)

Рис. 1 Будова подвійного електричного шару за Гельмгольцем: а) молекулярна картина і б) зміна потенціалу з відстанню від поверхні металу вглиб розчину.

Хоча такі уявлення дають змогу розрахувати товщину ПЕШ, але не пояснюють багатьох експериментальних фактів, та зміну заряду поверхні металу за наявності поверхнево-активних речовин. У теорії Гельмгольца не враховується, що властивості ПЕШ змінюються з концентрацією електроліту та з температурою. Спроба врахувати властивості розчину була зроблена Гуї (1910) і Чапманом (1913). Вони відзначили, що прийняте в теорії конденсованого ПЕШ (Гельмгольца) фіксоване розміщення іонів в реальних розчинах є неможливим, так як окрім електростатичних сил діють ще й сили теплового молекулярного руху. Внаслідок дії цих двох факторів іони дифузно розподіляються із зменшенням концентрації із збільшенням відстані від поверхні електрода. Теорія Гуї-Чапмана справджується у

випадках де теорія Гельмгольца незастосовна, і навпаки дає більшу похибку там де більш точна теорія Гельмгольца. Штерн запропонував об'єднати обидві теорії, припустивши наявність конденсованої і дифузної частин ПЕШ. Згідно його уявлень ПЕШ можна розглядати як два послідовно з'єднаних конденсатори. Теорія Штерна дає якісно правильну картину подвійного електричного шару. Її широко використовують при розгляді тих електрохімічних явищ де структура ПЕШ відіграє істотну роль. Але і ця теорія не вільна від недоліків, вона не дає змоги кількісно описати ємнісні криві, особливо із віддаленням від потенціалу нульового заряду, та ін. В подальшому розвиток теорії Штерна зроблено Гремом, запропонована ним теорія дає змогу пояснити більшість експериментальних фактів.

Проходження електричного струму через електрохімічну систему пов'язане не тільки з відповідними хімічними перетвореннями, а й зі зміною її електричних характеристик, насамперед ЕРС та електродних потенціалів порівняно з їх величинами без проходження електричного струму. При цьому, якщо електрохімічна система є електролізером, то напруга буде більшою від рівноважної ЕРС, а якщо джерелом струму – то напруга буде меншою рівноважної ЕРС системи. Термодинаміка електрохімічних систем не може пояснити таку зміну, тому доводиться приймати деякі припущення. Перше з них – частина електричної енергії витрачається на подолання електричного опору всередині самої системи. Сумарна зміна електродних потенціалів під струмом називається ЕРС поляризації.

Різниця між потенціалом електрода під струмом і його рівноважним потенціалом – електродна поляризація. Якщо електрод знаходиться в нерівноважних умовах то його потенціал називають компромісним або корозійним. Основною електрохімічною характеристикою електродної реакції є Е-І залежність або поляризаційна крива. Отримання поляризаційних кривих є основним методом дослідження кінетики електродних процесів.

Будь-який електродний процес представляє собою складну гетерогенну реакцію, що складається з ряду послідовних стадій. Принаймні на деяких з них вона може перебігати двома або більше паралельними шляхами. З хімічної кінетики відомо, що загальна швидкість реакції визначається швидкістю найповільнішої стадії.

Природа і кількість стадій кожної електрохімічної реакції залежать від її особливостей. Наприклад при відновленні іонів заліза (III) до заліза (II) першою стадією буде доставляння іона заліза (III) до поверхні електрода. Під час контакту з електродом іон заліза (III) дістає електрон і утворюється іон заліза (II). Утворений іон потрібно відвести від поверхні електрода щоб звільнити місце для розряду інших іонів.

Під сумарною, або загальною електродною реакцією розуміють весь процес перетворення вихідних речовин в кінцеві продукти під дією електричного струму. Стадія яка визначає швидкість усього процесу називається сповільненою або лімітуючою. Якщо відома природа сповільненої стадії то замість терміну поляризація використовують термін перенапруга.

Поляризацію зумовлену гальмуванням на стадії транспортування називають дифузійною перенапругою. Якщо всі стадії крім суто хімічного перетворення перебігають оборотно то говорять про хімічну перенапругу. Електродну поляризацію зумовлену сповільненістю стадії переходу електронів називають електрохімічною перенапругою. Для опису цього процесу також використовують поняття сповільнений розряд або перенапруга електронного переходу. Сповільненість стадії побудови або руйнування кристалічної ґратки – фазова

перенапруга. Зазвичай концентраційні зміни біля поверхні електрода мають другорядне значення для виникнення електрохімічної і фазової перенапруги.

Значно більшу роль відіграє тут зміна енергії активації відповідного процесу. Тому електрохімічну і фазову перенапругу об'єднують часто під загальною назвою активаційна поляризація. У загальному випадку зміщення потенціалу електрода під струмом від рівноважного значення є результатом накладання всіх видів перенапруги. Однак слід мати на увазі що електродна поляризація не є простою сумою різних видів перенапруги, оскільки їх не можна розглядати як абсолютно незалежні величини.

Лекція 4. Зв'язок е/х науки з математикою, фізикою, хімією й іншими галузями наук. Е/х виробництва і їхня класифікація.

Електрохімія є міжгалузевою точною наукою, вона має багато спільного з хімією, фізикою та математикою.

Для електрохімії, так як і для хімії є справедливими основні закономірності перебігу реакцій, правила запису хімічних рівнянь, способи вираження концентрацій і проведення розрахунків за хімічними рівняннями, газові закони і. т. ін. Проте для електрохімічних рівнянь на відміну від хімічних характерним є не тільки баланс кількості атомів або молекул, а й баланс зарядів у правій і лівій частині рівняння. Кількість електронів, яку віддають або приймають речовини є однією з основних кількісних характеристик електрохімічної реакції. Так як якості продуктів реакції при електрохімічних перетвореннях можуть також виділятися і гази, то для електрохімії також виправдовуються основні газові закони: закон Авогадро, рівняння Менделєєва-Клапейрона та рівняння стану ідеального газу.

Для електрохімії важливими є такі хімічні поняття як розчинність, електролітична дисоціація та добуток розчинності.

Так як електрохімія вивчає взаємні перетворення електричної та хімічної форм енергії, то для неї характерні всі фізичні закономірності для постійного і змінного струму, напруги, потужності електричного струму і одиниці їх вимірювання.

Електричний струм є впорядкованим рухом заряджених частинок, в металах – електрони, в електролітах – іони. Сила струму вимірюється в амперах (А).

Електрон має негативний заряд, що дорівнює $1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл, для електронів і для інших заряджених частинок справедливими є закони електростатики (закон Кулона). Електрони рухаються під дією електричного поля яке характеризується напруженістю. Енергетичною характеристикою електричного поля є потенціал. Електростатичним потенціалом називають величину, що дорівнює відношенню потенціальної енергії, яку має позитивний заряд, поміщений в дану точку до цього заряду. Потенціал в даній точці простору – робота яку здійснює поле по переміщенню одиничного позитивного заряду із даної точки в нескінченність. Для електрохімії більш характерним є поняття різниці потенціалів або ЕРС. Потенціал та різниця потенціалів вимірюються у вольтях (В).

Так як і фізиці до електрохімії застосовні основні закони електричного кола – закон Ома, закони Кірхгофа і т.д.

Так як електрохімія є точною природничою наукою в розрахунках часто використовують основні математичні поняття – площа фігури, об'єм тіла, логарифмічні та показникові функції.

Для електрохімічних процесів дуже важливим є поняття густини струму, що дорівнює відношенню сили струму, що протікає через електрод до його площі. Тому необхідно вміти оцінювати величину поверхні, а також переходити від одних одиниць до інших.

Площа прямокутника дорівнює добутку його сторін, площа круга $0,785 D^2$, при цьому необхідно враховувати те, що у багатьох випадках деталі покривають іншими металами з обох сторін, тому знайдену величину поверхні необхідно помножити на 2.

Так як електрохімія є міжгалузевою багатогранною дисципліною, то це відображається у великій різноманітності виробництв у яких використовуються електрохімічні закономірності.

До основних електрохімічних виробництв належать: гальванотехніка, гальванопластика, електроліз водних і розплавлених середовищ, прилади і методи захисту металів від корозії, виробництво хімічних джерел струму, новітні матеріали отримані з допомогою електрохімічних методів, аналізатори різних типів і т. ін.

Гальванотехніка - розділ електрохімії, що вивчає способи і методи нанесення металічних і неметалічних покриттів на метали та неметалеві матеріали з метою захисту їх від корозії, надання декоративних або функціональних властивостей.

Гальванопластика вивчає методи отримання точних металічних копій виробів.

До промислових електрохімічних виробництв належать також, крім гідроелектрометалургії – виділення металів із їх руд під дією електричного струму, і виробництва які не пов'язані із виділенням металів: виробництво хлору і лугу, виробництво перекису водню, виробництво інших сполук які неможливо окиснити або відновити іншими методами.

Для добування металів, які неможливо відновити із водних розчинів (алюміній, магній, кальцій, калій, натрій) розроблені розплавлені електроліти.

Корозія є шкідливим самовільним руйнуванням металів та сплавів під впливом навколишнього середовища. Так як в основі механізму руйнування лежать електрохімічні закономірності то до електрохімічних відносять різні методи і способи захисту від корозії: накладання зовнішнього струму, використання інгібіторів та покриттів різних видів, легування металів, використання протекторів і т.д.

Також електрохімічними методами визначається і швидкість корозійного руйнування, як в лабораторних умовах, так і безпосередньо на об'єктах, що дає змогу вести моніторинг швидкості корозійного руйнування і завчасно приймати необхідні заходи захисту.

До електрохімічних також належать розробка і виробництво хімічних джерел струму різних типів. Хімічні джерела струму за способом використання поділяють на первинні і вторинні. У первинних відбувається закладання активних мас, які повністю витрачаються впродовж одного циклу і не можуть бути відновлені, для вторинних (акумуляторів) характерною особливістю є можливість повернення проредагованих речовин у початковий стан при накладанні зовнішнього струму. До окремого виду хімічних джерел струму належать електрохімічні генератори (паливні елементи) у яких відбувається безперервне споживання вихідних речовин і виведення продуктів окислення та відновлення.

Окрім цих основних галузей електрохімічних виробництв, є також багато інших, у яких також використовуються закономірності перебігу електрохімічних реакцій – це і електрохімічні газові сенсори і виробництво нових електронопровідних полімерів і нових високодисперсних матеріалів з наперед заданими властивостями і модулів та деталей електронної техніки, тощо.

Розділ 2 Електрохімія в сфері матеріального виробництва

Тема 2.1 Електрохімія неорганічних речовин

Лекція 5. Електроліз води, електролітичне знесолення води, знезаражування води від бактерій електрохімічним розчиненням Ag і Cu, електрохімічне виробництво хлору і лугів.

Електроліз води є одним з найбільш поширених електролітичних процесів, так як при цьому процесі отримують два цінних продукти – водень та кисень і не залишається побічних продуктів.

Сумарне рівняння електролізу: $2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$. Водень і кисень отримані електрохімічним шляхом містять дуже мало домішок. Отриманий водень використовується у багатьох виробництвах: синтез аміаку, синтез метанолу, процесах гідрування вищих ненасичених кислот, нафтопереробці (гідрокрекінг), в металургії і зварювальному виробництві. Кисень – в металургії для процесів доменної плавки, для різання і зварювання металів, для виробництва азотної, сірчаної і оцтової кислот і т.д.

При електролізі води на катоді утворюється газоподібний водень а на аноді кисень. Механізми виділення водню і кисню залежать від рН середовища. Водень у кислому середовищі виділяється за реакцією: $2H^+ + 2e = H_2$, а з нейтрального та лужного - $2H_2O + 2e = H_2 + 2OH^-$. Кисень із кислого і нейтрального середовища виділяється за реакцією: $2H_2O - 4e = O_2 + 4H^+$, а з лужного - $4OH^- - 4e = O_2 + 2H_2O$. Так як на утворення молекули кисню необхідно у 2 рази більше електронів, то об'єм утвореного кисню буде в два рази менший ніж водню.

Так як електропровідність води є дуже низькою то електроліз проводять у розчинах солей, кислот або лугів. При використанні солей є можливість їх відновлення або окиснення, а кислоти є надзвичайно агресивними до обладнання, тому у промисловості електроліз води проводять у лужних розчинах.

Для того щоб вода із високим вмістом солей стала придатною для споживання проводять її знесолення. Цей процес можна проводити декількома методами: перегонкою, хімічним знесоленням, електродіаліз, зворотній осмос.

При осмосі відбувається переміщення розчину через напівпроникну мембрану в сторону розчину з більшою концентрацією, зворотній осмос полягає в накладанні тиску на частину з більшою концентрацією солей, внаслідок чого відбувається переміщення молекул розчинника через мембрану, а солі залишаються і концентрація їх зростає.

Електродіалізом називають метод зміни концентрації електроліту під дією електричного поля. Електроліт поміщають в посудину розділену напівпроникними мембранами які пропускають розчинник але затримують іони електроліту.

Внаслідок такого процесу поступово зменшується концентрація розчинених речовин. В промисловості зазвичай використовують установки безперервного електродіалізу, в які подається вихідний розчин і виводиться очищена вода.

Відомо, що іони срібла і міді мають високу протимікробну активність, тому за рахунок введення іонів відповідних металів при анодному розчиненні можна знезаражувати воду. Мідь, а особливо срібло руйнуються у воді досить повільно тому для досягнення необхідної бактерицидної концентрації необхідний тривалий час контакту, який можна замінити накладанням анодного потенціалу для прискорення руйнування металу, по вимірюванню сили струму можна оцінювати концентрацію розчиненого металу.

Основним промисловим методом отримання хлору і лугів (гідроксидів натрію і калію) є електроліз водних розчинів хлоридів відповідних металів. При електролізі на аноді виділяється хлор за реакцією: $2Cl^- - 2e = Cl_2$. На катоді відбувається виділення водню із води, так як для цього процесу необхідний менший катодний потенціал ніж для відновлення лужного металу: $2H_2O + 2e = H_2 + 2OH^-$. Як видно з рівняння внаслідок цього процесу відбувається підлучування прикатодного простору. Іони гідроксилу разом з катіонами лужного металу, які підводяться до катода внаслідок електростатичного притягування утворюють луг. Таким чином, при електролізі хлоридів лужноземельних металів утворюється одночасно три цінних продукти – луг, водень і хлор.

При виділенні хлору він частково розчиняється у воді з утворенням соляної і хлорноватистої кислот $Cl_2 + H_2O \leftrightarrow HCl + HClO$. Такий процес називають гідролізом хлору. Цей процес оборотний, але розчинений хлор зменшує чистоту утвореного луку. Для запобігання цьому катодний та анодний простір електролізера розділяють мембраною – мембранний електролізер. Другий тип промислових електролізерів – ртутні електролізери. В яких катодом слугує рідка донна ртуть, перенапряга виділення водню на ртуті велика і це дає змогу отримувати металічний натрій, який взаємодіючи із ртуттю утворює амальгаму.

Утворена амальгама перетікає в розкладач із слабким водним розчином луку, де при взаємодії з водою розкладається на ртуть, гідроксид відповідного металу і водень. Анодний процес у ртутних електролізерах такий же як і в діафрагмових. Так як хлор є досить агресивним газом, то важливим є вибір матеріалу анода. У промислових електролізерах зазвичай використовують графіт як найбільш дешевий матеріал. Але при їх роботі можливе утворення кисню на аноді і наступного вигорання анодів з утворенням вуглекислого і чадного газів які забруднюють хлор. Аноди з покриттям із оксиду рутенію (ОРТА) є новим кроком в розвитку електролізерів хлору. Конструкційною основою таких анодів є титан. На титан наноситься суміш оксидів рутенію і титану.

Важливим при електролізі хлоридів є їх попереднє очищення від важких металів; так як вони можуть відновлюватись із водних розчинів, забруднювати утворений луг і призводити до короткого замикання. Очищення необхідно також проводити від сульфатів, які призводять до зниження виходу за струмом і прискореного зношування анодів. Іони кальцію і магнію в лужному середовищі утворюють малорозчинні гідроксиди, які призводять до забивання мембрани. Також в розсолі обмежується вміст нерозчинних домішок – мілко дисперсних зважених шламів.

Утворений луг має низьку концентрацію, тому необхідне його подальше упарювання і кристалізація з утворенням насиченого 40% розчину або сухого плавленого луку. Упарювання проводять в спеціальних випарних апаратах.

Хлор та водень очищають від води і домішок інших газів, та з допомогою компресорів закачують в балони для подальшого використання.

Тема 2.2. Електрохімія органічних речовин

Лекція 6. Електрохімічний синтез себацінової кислоти, основного матеріалу виробництва тканини типу нейлон.

Себацінова кислота знаходить різноманітне використання в хімічній промисловості. Її ефіри є найкращими пластифікаторами полівінілхлориду; поліамідні смоли на основі себацінової кислоти і гексаметилендіаміну мають гарні електроізоляційні властивості. Але широкому використанню заважає висока вартість сировини. До останнього часу основною сировиною була касторова олія, яку виділяють із насіння рицини, яка росте лише в районах з теплим і вологим кліматом.

Одним із можливих методів отримання себацінової кислоти є електрохімічна конденсація монометилового ефіру адипінової кислоти за реакцією:



Промислове виробництво складається із трьох послідовних стадій: отримання монометилового ефіру адипінової кислоти, електрохімічного синтезу диметилсебацінату за описаною вище реакцією і омилення отриманого при електролізі диметилсебацінату.

Реакція катодного сполучення монометилового ефіру себацінової кислоти (реакція Брауна-Уолкера) є частковим випадком добре вивченої реакції Кольбе, що перебігає при електролізі карбонових кислот: $2\text{RCOOH} \rightarrow \text{R}-\text{R} + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^-$. Типова поляризаційна крива платинового анода у водному розчині представлена на рис. 1.

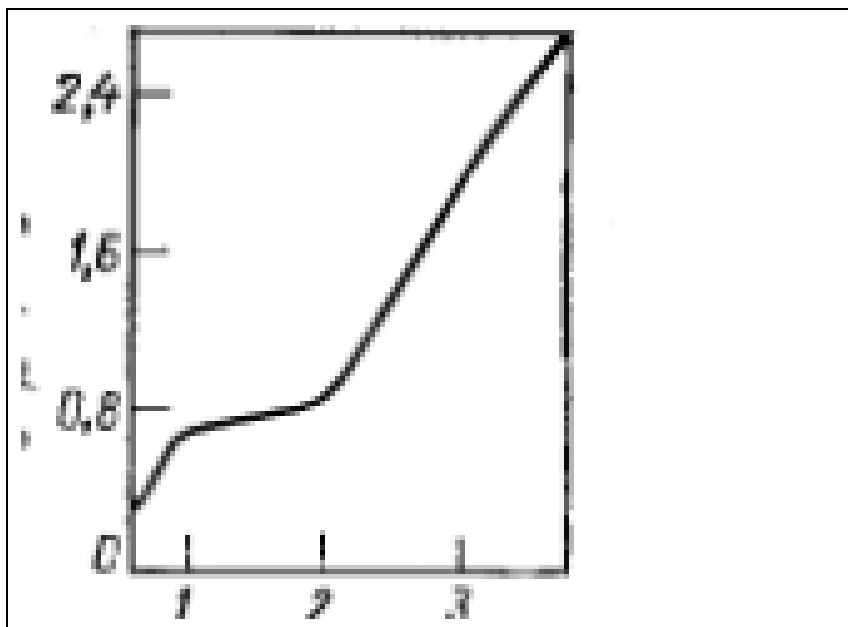


Рис. 1. поляризаційна крива платинового анода у водному розчині монометилового ефіру адипінової кислоти на фоні ацетату калію.

В області потенціалів +0,8-1,0 В спостерігається зростання струму, що відповідає виділенню кисню при розкладанні води. При подальшому зміщенні потенціалу в позитивному напрямку спостерігається сповільнення виділення кисню, і при потенціалах +1,9-2,2 В відбувається новий підйом струму, що відповідає перебігу реакції Кольбе. Вважається, що при високих позитивних потенціалах внаслідок перебудови подвійного електричного шару, на

окисленій поверхні анода відбувається сорбція карбоксилат-іонів з витісненням молекул води, внаслідок чого розряд молекул води замінюється розрядом карбоксилат-іонів: $\text{RCOO}^- \rightarrow \text{RCOO}^\bullet + e^-$.

Утворені карбоксилат-іони, знаходячись в адсорбованому стані на поверхні електрода декарбоксилуються $RCOO^{\bullet} \rightarrow R^{\bullet} + CO_2$ з наступною димеризацією вивільнених радикалів $2R^{\bullet} \rightarrow R-R$.

У середовищі органічних розчинників, наприклад, в метанолі, вихід продукту анодного сполучення вище, ніж у воді, так як в цьому випадку на окислення розчинника використовується менша доля струму.

Оскільки процес розряду іонів карбоксилату розпочинається в області високих позитивних потенціалів, то до останнього часу єдиним електродним матеріалом, на якому можна здійснити даний процес, була платина. Відносно недавно було показано, що синтез Кольбе із задовільним виходом можна проводити на склографіті, але цей матеріал не набув широкого практичного використання. Густина струму визначається необхідністю досягнення високого позитивного потенціалу. Найбільш економічно вигідною вважають густину струму 2-3 кА/м².

Електрохімічний синтез себацинової кислоти здійснюють в метанольному розчині, що містить 46% монометиладипінату. Такий розчин має низьку електропровідність, тому його частково (10%) нейтралізують содою. Утворена натрієва сіль монометиладипінату добре дисоційована $CH_3OOC(CH_2)_4COONa \leftrightarrow CH_3OOC(CH_2)_4COO^- + Na^+$ і надає розчину електропровідність, виконуючи роль фонового електроліту. Підвищення температури не знижує виходу диметилсебацинату, але істотно підвищує електропровідність розчину, тому електроліз ведуть при максимально можливій температурі, значення якої обмежено температурою кипіння метанолу (64,7 °C). За таких умов вихід диметилсебацинату складає 75% за струмом і 82% за речовиною.

Для синтезу диметилсебацинату використовують електролізер ящичного типу. Який представляє собою прямокутний корпус із нержавіючої сталі, в якому закріплений електродний пакет, що складається з анодних і катодних перфорованих пластин. Катодні пластини виготовлені з нержавіючої сталі, анодні – із титану, на який наварена платинова фольга. В кришці корпусу є штуцер для виведення водно-газової емульсії, яка по вертикальному трубопроводу поступає у виносний холодильник. В холодильнику конденсуються пари метанолу і гази відділяються від рідкої фази. Гази викидаються в атмосферу, а рідина по трубопроводу повертається назад в електролізер. Таким чином перемішування розчину в електролізері відбувається шляхом створення ерліфта. Промисловий електроліз проводять при струмовому навантаженні 12-25 кА.

Згідно технологічної схеми виробництва себацинової кислоти суміш адипінової кислоти, метанолу і диметилового ефіру адипінової кислоти поступає в етерифікатор, де під тиском 9-15 атм і температурі 200-220 °C утворюється монометиловий естер адипінової кислоти. Суміш естерів адипінової кислоти і адипінової кислоти, що не вступила в реакцію передають у вакуумні колони для розгонки.

Монометиловий ефір адипінової кислоти направляється в каскад електролізерів, в яких відбувається синтез диметилового естеру себацинової кислоти на платиновому аноді в розчині метанолу у присутності натрієвої солі.

Диметилсебацинат після ректифікації піддають гідролізу, який здійснюють в автоклаві безперервної дії при температурі 220-250 °C і тиску 59 атм. Для підігріву суміші диметилсебацинату і води встановлюють підігрівачі. Після дроселювання і відгонки метанолу розчин себацинової кислоти обробляють 0,1-0,2% розчином

азотної кислоти для повного гідролізу моно- і диметилсебацинату і побічних продуктів в апаратах безперервної дії. Потім отриманий розчин себацинової кислоти направляють на очищення активованим вугіллям і кристалізацію у вакуум-кристалізаторі. Кристали себацинової кислоти виділяють на вакуум-фільтрах і сушать в сушарці киплячого шару.

Тема 2.3. Електрохімічні виробництва в металургії і машинобудуванні

Лекція 7. Гідроелектрометалургійні способи вилучення й очищення металів. Масштаби виробництва. Гальванотехніка - одна з головних галузей прикладної електрохімії. Області застосування гальванопокрыттів металами та сплавами.

Велику кількість металів, таких як, мідь, цинк, марганець, нікель, кобальт, хром, залізо, срібло, золото і ін. отримують електролізом водних розчинів. Для отримання цих металів у вигляді катодних осадів необхідні очищенні від шкідливих домішок розчини електролітів. Приготування електроліту складається із наступних стадій: підготовка руди або концентрату з метою переведення металу в розчинну форму; розчинення руди (вилужування); очищення отриманого розчину від шкідливих домішок; корегування електроліту. Всі ці процеси складають основу поняття гідроелектрометалургія на відміну від пірометалургії в якій використовуються високотемпературні процеси. Для окремих процесів використовують поєднання піро- та гідрометалургії. Використовують пірометалургійно отриманий метал в якості анодів, або осадження із розчину електроліту з нерозчинними анодами.

В залежності від природи руди або концентрату вона піддається різним прийомам переробки. Концентрати, які легко розкладаються кислотами, наприклад карбонатні, відразу піддаються вилужуванню кислотами, інші концентрати піддають попередньому випалюванню. В гідрометалургії використовують наступні види випалювання: окислювальне, сульфатизуюче, відновлювальне, хлору вальне. Окислювальному відпалюванню як правило піддають сульфідні руди, які при цьому переходять у добре розчинний в кислоті оксид металу, асірка виділяється у вигляді двоокису сірки. В окремих випадках використовують сульфатизуюче випалювання з отриманням сульфату. Якщо метал представлений в рудах окислами, що погано розчинні в кислотах використовують відновлювальне випалювання. Хлоруючи випалювання проводять з використанням газоподібного хлору або хлориду натрію. Утворені при цьому хлориди піддають електролізу з отриманням металу на катоді і хлору на аноді.

Вилужування металів із руд і концентратів проводять з допомогою кислот в перколяторах або агітаторах з механічним перемішуванням. Очищення отриманих розчинів від домішок проводять з допомогою осадження останніх у вигляді важкорозчинних осадів. Основне очищення проводять у вигляді малорозчинних гідроксидів. Домішки, що залишились після гідроксидної очистки піддають осадженню з допомогою сульфідів. Інколи домішки видаляють з допомогою цементації. При роботі електролізерів, наприклад при рафінуванні міді або нікелю, внаслідок різниці між катодним і анодним виходом за струмом відбувається зміна складу електроліту в таких випадках здійснюють його корегування.

При використанні електрорафінування з розчинними анодами необхідно мати на увазі наступне: якщо на аноді може відбуватись декілька процесів, то в першу чергу будуть відбуватись ті, які мають найменш позитивний потенціал. Тому при анодному розчиненні в розчин будуть переходити домішки більш електронегативних металів. А більш електропозитивні метали, або будуть переходити в розчин в невеликих кількостях, або осипатись в шлам. На катоді будуть відбуватись процеси, для яких необхідний найменш негативний потенціал.

Метод електролітичного рафінування широко використовується для отримання чистої міді із чорної міді, що містить срібла і золота, для отримання чистого нікелю із чорного нікелю з метою його очищення від міді, заліза і платинових металів. Електрорафінуванням отримують срібло і золото, а також свинець, вісмут, олово і сурму. Як правило електрорафінування здійснюють в бездіафрагмених електролізерах. У випадках можливості забруднення шламом кінцевого продукту використовують діафрагми. Більшість процесів проводять із твердими електродами, хоча є також електролізери з рідкими катодами із ртуті. В них отримують амальгаму з наступним її розкладом і виділенням кінцевого продукту. Такі електролізери використовують для отримання невеликих кількостей надчистих металів. Електролізери виготовляють дерев'яними або залізобетонними, футерованими зсередини свинцем, пластмасами або кислотостійкими плитками.

Гальванотехніка – один з великих розділів прикладної електрохімії, який включає два основних напрямки: гальваностегію і гальванопластику. Гальваностегія – процес осадження покриттів металами і сплавами з метою надання поверхні металів різних фізико-хімічних властивостей і для захисту їх від корозії. Гальванопластика – процес електроосадження товстих металічних осадів для виготовлення і розмноження точних копій з різних предметів.

Завдяки використанню цінних властивостей індивідуальних металів покриттям можна надавати різноманітних властивостей при осадженні сплавів із металами які зазвичай не осаджуються із водних розчинів – вольфрам-залізо, вольфрам – нікель, і т.д.

В гальванотехніці основною реакцією є катодне відновлення металу із його іонів $Me^{z+} + ze = Me^0$. У більшості випадків вона супроводжується виділенням водню. На катоді може також відбуватись неповне відновлення або відновлення оксидних плівок. Електроосадження проводять як із водних розчинів так і з розплавлених середовищ. При електроосадженні необхідно враховувати багато факторів, які впливають на хід процесу і властивості отриманого осаду. При використанні розчинних анодів основною є реакція переходу металу з анода в розчин у вигляді іонів. При використанні нерозчинних анодів – виділення кисню.

На структуру утвореного катодного осаду впливає природа металу, так свинець, олово, вісмут, кадмій, мідь, срібло і ряд інших відновлюються на катоді із розчинів простих солей з малою поляризацією. Утворені осади мають крупнозернисту структуру або ростуть у вигляді дендритів. Для зміни структури використовують поверхнево-активні речовини, ціанідні та інші комплексні електроліти.

Процес електроосадження і структура гальванічних осадів також залежить і від зовнішніх факторів – густини струму, температури і перемішування електроліту. З підвищенням густини струму зростає кількість центрів кристалізації, осади отримують мілко зернисті, суцільні, з покращеною структурою. Від густини струму і виходу за струмом залежить швидкість виділення металу на катоді.

Використання нестаціонарного струму, перемішування і нагрівання дає змогу також впливати на швидкість осадження і якість отриманих покриттів.

Для сумісного розряду двох і більше металів з метою отримання сплаву є рівність потенціалів їх відновлення в даних умовах. Одним із ефективних методів зближення потенціалів відновлення іонів є вибіркова дія на перенапругу виділення металів комплексоутворювачів або поверхнево-активних речовин.

Лекція 8. Електрохімічна обробка металів. Особливості, види ЕХО, переваги і недоліки. Області застосування.

Сутність процесу електрохімічної розмірної обробки полягає в тому, що метал піддається локальному анодному розчиненню при високих густинах струму в проточному електроліті з метою надання поверхні потрібного рельєфу або форми (формування), прошивання отворів, створення фасонних пазів і щілин, зміни розмірів, шліфування, видалення заусенців, різання металу і т.д. при цьому інструмент – катод відповідної форми – встановлюють на мінімально можливій відстані (0,05-0,1 мм) від деталі – анода. Простір між ними заповнюється електролітом.

Електрохімічний спосіб обробки має ряд переваг перед механічним. Технологічні показники електрохімічної розмірної обробки мало залежать від фізико-механічних властивостей матеріалу, що обробляється (твердість, в'язкість та ін.), що дозволяє обробляти різноманітні матеріали, тверді високолеговані метали і сплави, в тому числі заготовки в загартованому стані. Електрохімічна обробка не супроводжується зношуванням робочого інструмента (катода), а також виключаються механічні деформації поверхні в процесі обробки. В процесі електрохімічної розмірної обробки можуть бути виготовлені складні конструкційні форми (тривимірні порожнини і виступи, глибокі отвори складного профілю і ін.).

До недоліків методу можна віднести високу витрату електроенергії, складність обладнання, необхідність утилізації відпрацьованого електроліту.

Склад електроліту залежить від природи оброблюваного матеріалу і характеру обробки. Найчастіше використовують розчини хлориду і сульфату натрію, нітрати натрію, калію та ін. при виборі електроліту необхідно враховувати корозійну дію розчину на матеріал, що обробляється. В залежності від характеру обробки катод може бути нерухомим, обертатись або рухатись поступально.

Завдяки високій анодній густині струму (2 кА/м^2) і відповідно великій швидкості знімання металу між електродний простір швидко заповнюється продуктами анодного розчинення. Які можуть за пасивувати робочу поверхню. Тому їх необхідно своєчасно видаляти із робочої зони шляхом безперервного прокачування електроліту через міжелектродний простір під тиском.

Для електрохімічної розмірної обробки випускають станки різних типів: копіювально-прошивальні, шліфувальні і заточувальні, станки для заточування пера лопаток турбін, маркірування.

При абразивно-електрохімічній обробці анодне розчинення металу поєднується з механічною дією на оброблювану поверхню; продукти реакції видаляють з поверхні що обробляється механічним шляхом і виводять з робочої зони з потоком електроліту. До цього виду обробки відносять електроабразивну або електроалмазну обробку, електрохімічне шліфування, хонгування і полірування з використанням електронейтрального абразивного інструменту, анодно-механічне полірування з використанням дисперсного абразивного порошку (оксиди хрому або алюмінію), що знаходяться в електроліті у вигляді завислих частинок.

Для електроабразивного і електроалмазного шліфування в якості катода використовують спеціально виготовлені круги із абразивів (карбід кремнію, білий електрокорунд, алмаз і ін.). При цьому знімання металу відбувається не тільки за рахунок анодного розчинення, але також за рахунок зерен абразиву.

Електроабразивне і електроалмазне шліфування використовують головним чином для обробки деталей із твердих сплавів (профільне шліфування, загострення інструментів і т.д.). Перевагами цього процесу шліфування в порівнянні зі звичайним абразивним шліфуванням є швидке знімання металу, висока точність обробки, відсутність заусениць, шліфувальних тріщин і інших дефектів.

Існують також комбіновані методи електрофізичної і електрохімічної обробки, коли анодне розчинення металу поєднується з ерозійним або ультразвуковим руйнуванням, а продукти видаляються з поверхні механічним шляхом і виносяться з робочої зони з потоком електроліту.

Електрохімічне полірування використовується для збільшення блиску металічної поверхні, а також в деяких випадках для зменшення коефіцієнта тертя і електронної емісії, підвищення корозійної стійкості і ін. Особливість електрохімічного і хімічного полірування полягає в тому, що згладжування проходить на мікрорівнях.

Разом з тим для деяких металів, наприклад алюмінієвих сплавів, електрохімічне полірування більш ефективне ніж механічне. При електрохімічному поліруванні не відбувається деформації поверхні виробу в процесі обробки, воно менш трудозатратне. До недоліків електрохімічного полірування слід віднести різноманітність розчинів для проведення процесу. Так, для електрохімічного полірування кожного металу або сплаву (в ряді випадків і для металів певної чистоти) існують спеціальні розчини. Наприклад розчини які використовують для полірування низьковуглецевих сталей, не можна використовувати для якісного полірування високовуглецевих сталей.

Існує декілька пояснень механізму процесу, які в загальному випадку зводяться до неоднакового енергетичного стану поверхні виступів і впадин в процесі електролізу, що і обумовлює різні швидкості їх розчинення. Вважається, що пасивна плівка в заглибинах більш стійка і товста ніж на виступах, внаслідок чого останні розчиняються швидше. Менша міра пасивування виступів пояснюється їх підвищеною хімічною активністю і більш інтенсивним розчиненням утвореної на них оксидної плівки за рахунок більшої швидкості дифузії вглиб електроліту продуктів анодного розчинення – на виступах шар тонший і градієнт концентрації вище, ніж в заглибинах. Підвищена розчинність оксидних плівок на виступах пов'язана також з більшою пористістю плівок на гострих виступах.

Електрохімічне полірування використовують головним чином для опорядження поверхні нескладних по формі виробів із алюмінію, срібла, нержавіючої сталі, а також для виробів після покриття їх іншими металами (нікелем, міддю).

Тема 2.4. Прикладне мистецтво та електрохімія

Лекція 9. Гальванопластика, анодне окислювання алюмінію й інші приклади декоративної обробки матеріалів.

Гальванопластика – як метод отримання точних металічних копій був відкритий академіком Б.С. Якобі в 1837 р. і найшов всебічне визнання і подальший розвиток. В наш час гальванопластика використовується в різноманітних галузях промисловості для виготовлення виробів, інструменту, а також матриць для відтворення і розмноження оригінальних предметів мистецтва, копіювання художніх цінностей.

Гальванопластичний спосіб виготовлення виробів дозволяє економити метали, знизити вагу виробів, покращити фізико-хімічні властивості; з допомогою гальванопластики можна вирішувати проблеми удосконалення конструкцій приладів і апаратів, що використовуються в авіації і мікроелектроніці.

В гальванопластиці використовуються поняття «форма» і «копія».

Форма – це спеціально виготовлений зразок або оригінал, предмет, з якого знімається копія, наприклад: скульптура, модель, гравюра і т.д. Копія – зразок, отриманий електроформуванням, що відтворює поверхню і рельєф форми і відділений від неї.

Технологія гальванопластики складається з наступних операцій: виготовлення форм (металічних, неметалічних і комбінованих); підготовка і нанесення електропровідного шару на неметалічні форми і нанесення роздільного шару на металічні форми; електроосадження металу або сплаву (електроформування), відділення готового виробу від форми.

Форма визначає конфігурацію, розмір, точність і чистоту поверхні виробу. Для виготовлення форм використовують різні матеріали: метали (сталь, мідь, алюміній, титан, цирконій, свинець і ін.); неметали (пластмаси, гіпс, віск, пінопласт і т.д.). В залежності від матеріалу форми розділяють на металічні, неметалічні і комбіновані. Форми можуть бути багатократного використання (неруйнівні) і однократного використання (видаєлювальні, розчинні, видаєлювальні). Форми не повинні руйнуватись і змінювати розмір при тривалому перебуванні в електроліті, зміні температури або невеликій механічній дії. Форми бувають суцільні і з декількох частин; їх конструкція повинна надавати змогу відділення копії без пошкодження форми.

Незалежно від природи матеріалу форми її поверхня повинна бути електропровідною. На неметалічні поверхні наносять електропровідний шар одним із наступних способів: 1) напилення графіту або металічного порошку; 2) хімічний спосіб – сріблення, міднення, нікелювання, нанесення електропровідних сульфідів або оксидів; 3) термічний розклад металоорганічних сполук в паровій фазі; 4) вакуумне напилення різних металів.

Для відділення форми від копії на її поверхню наносять електропровідний шар який вибирають в залежності від матеріалу форми і складу електроліту. Самовільне утворення оксидних розділювальних шарів відбувається на формах із титану, нікелю, ренію, нержавіючої сталі, хромонікелевих сплавів, сплавів алюмінію. В якості розділювальних шарів використовують дисульфід вольфраму, тонкі плівки силіконової олії, оливної емульсії, спиртовий розчин нігрозину, розчин

альбуміну курячого яйця. Для утворення стійкого оксидного шару на сталі або нікелі ці матеріали обробляють 1-2% розчином біхромату калію.

Матеріали для виготовлення копій вибирають з урахуванням технічної і економічної доцільності і вимог до фізичних, хімічних і механічних властивостей матеріалу. Копії зазвичай виготовляють з нікелю, міді, сплавів заліза, кобальту і вольфраму. При виборі електроліту і режиму електролізу необхідно враховувати швидкість процесу, а також можливість утворення мілкозернистих осадів з малими внутрішніми напруженнями, рівномірним по товщині розподілом осаду. В промисловій гальванопластичі найчастіше використовують сульфатний електроліт міднення, сульфатно-хлоридний або сульфаміновий електроліти нікелювання.

Після нарощування металу проводять розділення копії і форми з допомогою механічних зусиль, гідравлічного тиску, нагрівання, охолодження, вакуумування або подачі стиснутого повітря. Алюмінієві форми розчиняють в кислотах або лугах, легкоплавкі метали виплавляють в гарячому піску.

Оксидування – один із методів отримання протикорозійних захисних шарів. Оксидуванню піддають чорні метали, мідь і її сплави але найбільшого поширення набуло оксидування алюмінію і його сплавів.

Пасивність алюмінію і його стійкість в атмосферних умовах, не дивлячись на сильно негативне значення стандартного окисно-відновного потенціалу (-1,67В), пояснюється наявністю на його поверхні природної плівки оксидів. Ця плівка захищає алюміній від руйнування в багатьох нейтральних і слабокислих розчинах.

Оксидування алюмінію дозволяє збільшити корозійну стійкість і зносостійкість його поверхні, надати їй декоративного вигляду і високі електроізоляційні властивості і т.д.

Існують методи електрохімічного і хімічного оксидування, електрохімічний метод, не дивлячись на його складність використовують частіше, так як плівки, отримані з допомогою цього методу мають самі різноманітні властивості.

Анодне окислення алюмінію можна вести з допомогою постійного і змінного струму. Є багато електролітів для анодного оксидування алюмінію, але їх можна умовно розбити на дві групи: електроліти в яких оксид алюмінію практично нерозчинний і ті, в яких він достатньо добре розчиняється. Електроліти першого типу – розчини слабких кислот – борної, винної, лимонної і їх солей. З таких електролітів отримують тонкі щільні плівки, які використовують головним чином в електролітичних конденсаторах. До другої групи електролітів відносять розчини сірчаної, фосфорної, хромової, щавлевої і інших кислот. В цих електролітах можна отримати товсті плівки (до 500 мкм).

Для підвищення захисних і протикорозійних властивостей оксидної плівки вироби після оксидування і промивання обробляють паром або гарячою водою, занурюють в гарячі розчини хроматів і біхроматів. При цьому відбувається гідратація оксидів алюмінію і пори закриваються, а при обробці хроматами утворюються хромати алюмінію.

Для забарвлення оксидованої поверхні алюмінію використовують органічні і неорганічні барвники. Останні представляють собою нерозчинні сполуки, що утворюються в порах плівки в результаті перебігу хімічних реакцій. Так, при зануренні в розчини заліzosинеродистого калію і хлориду заліза поверхня алюмінію забарвлюється в синій колір.

РОЗДІЛ 3. Хімічний опір матеріалів

Тема 3.1. Хімічний опір матеріалів

Лекція 10. Значення науки про хімічний опір матеріалів і курсів «Матеріалознавство», «Теоретичні основи корозії», «Захист металів від корозії» для фахівців різних галузей науки і техніки. Електрохімічний аспект корозії металів.

Економічні та екологічні збитки від корозії металевих виробів, обладнання і конструкцій є надзвичайно великими. В останні роки, наприклад, у США щорічні збитки від корозії складають 300 млрд. дол., що відповідає 6% національного прибутку держави. В Україні, як і в інших індустріально розвинених країнах, прямі та непрямі збитки від корозії металоконструкцій, обладнання, машин та механізмів в енергетиці, нафтогазодобувній, хімічній, нафтопереробній, харчовій та інших галузях промисловості також досягають значної частки національного прибутку. Прямі збитки пов'язані з втратою металу, виходом з ладу трубопроводів, резервуарів, хімічних апаратів унаслідок їх корозії. Непрямі збитки обумовлені простоем виробництва, втратою продукції, забрудненням навколишнього середовища тощо. Аналіз причин відмов трубопроводів, резервуарів та хімічних апаратів показує, що саме корозія часто є причиною екологічних аварій та катастроф.

Корозією називають процес самовільного руйнування металевих виробів під дією навколишнього середовища. Цей процес має термодинамічні причини і можливість руйнування визначається значенням стандартного окисно-відновного потенціалу. За цією ознакою метали поділяють на стійкі або благородні (золото, срібло, платина), відносно стійкі (мідь, хром), і нестійкі (лужні, лужноземельні метали). Але з цього правила існують виключення обумовлені наявністю на поверхні стійких оксидних шарів – алюміній, нікель, титан, що додатково захищають метал від впливу навколишнього середовища і забезпечують стійкість у відповідних середовищах.

Розділяють два основних механізми корозії – хімічний і електрохімічний. Хімічна корозія перебігає у не електропровідних газах при високих температурах і органічних неелектропровідних розчинниках за відсутності води і електролітів.

Для хімічної корозії характерним є пряма взаємодія металу з окисником, процес окислення відбувається в одному акті при безпосередньому контакті реагуючих частинок. Така корозія характерна для взаємодії металів з киснем (повітрям) при температурах вище 150 °С, що виключає наявність на поверхні води.

Більшість корозійних руйнувань перебігає за електрохімічним механізмом, який передбачає наявність двох просторово розділених процесів: окислення металу із віддаванням електронів з утворенням катіонів металу і відновлення деполяризатора (окисника), який приймає утворені електрони. Такий механізм корозії реалізується при наявності плівки електроліту на поверхні металу.

В залежності від характеру середовища деполяризатором можуть виступати іони гідроксонію (кисле середовище) або розчинений кисень і молекули води (нейтральне і лужне середовище).

Залежно від характеру руйнувань корозію поділяють на суцільну і місцеву (плямиста, пітінгова, вибіркова, транскристалітна, інтеркристалітна і т.д.).

Для оцінки корозійної стійкості металів і агресивності середовища запропоновано різні умовні шкали. Швидкість корозії виражають декількома способами. Найчастіше користуються ваговим, глибинним і струмовим показниками корозії.

Залежно від характеру корозії та умов її перебігу застосовуються різні методи захисту. Вибір того чи іншого способу визначається його ефективністю та економічною доцільністю. Будь який метод захисту змінює хід корозійного процесу, зменшуючи його швидкість або припиняючи зовсім.

Ефективність того чи іншого методу захисту виражають через коефіцієнт гальмування або ступінь захисту. Коефіцієнт гальмування показує, у скільки разів зменшується швидкість корозії в результаті застосування даного способу захисту. Ступінь захисту показує, наскільки повно вдалося припинити корозію завдяки використанню даного методу.

Усі методи захисту умовно поділяють на чотири групи: 1) електричні методи; 2) методи пов'язані зі зміною властивостей металу, що кородує; 3) методи пов'язані зі зміною властивостей корозійного середовища; 4) комбіновані методи.

Електричні методи захисту ґрунтуються на зміні електрохімічних властивостей металу під дією поляризуючого струму. Найбільшого методу набув метод катодного захисту, який полягає в накладанні на метал катодної поляризації, при цьому швидкість руйнування металу знижується. Густина струму, яка забезпечує повний катодний захист називається захисним струмом. Катодна поляризація забезпечується накладанням поляризації від зовнішнього джерела струму або використанням протекторів із більш електронегативного металу. Також використовується анодний захист для металів схильних до пасивації.

Захист металів, що ґрунтується на зміні їхніх властивостей полягає в спеціальній обробці поверхні (оксидування, фосфатування і т. ін.; покриття лаками фарбами, емалями) або легуванні.

Швидкість корозії можна також знизити змінюючи властивості корозійного середовища. Це досягається або відповідною обробкою середовища. Це досягається або відповідною обробкою середовища, в результаті чого зменшується його агресивність, або введенням у корозійне середовище невеликих добавок спеціальних речовин – інгібіторів. Для обробки середовища використовують усі способи, що призводять до зменшення концентрації компонентів. Наприклад, у нейтральних і сольових середовищах основним агресивним компонентом є розчинений кисень, його видаляють деаерацією (кип'ятінням, дистиляцією, барботажем інертного газу) або зв'язують за допомогою відповідних реагентів (сульфітів, гідразину тощо).

Інгібітори корозії залежно від умов застосування поділяють на рідкофазні і парофазні. Рідкофазні поділяють на інгібітори корозії в кислих нейтральних і лужних середовищах. Як інгібітори для нейтральних середовищ найчастіше використовують неорганічні речовини аніонного типу. У кислих середовищах використовуються переважно органічні інгібітори які містять азот, сірку або кисень. Згідно з найпоширенішою думкою їхня дія пов'язана з адсорбцією. Немає ефективних інгібіторів для лужних середовищ. Гальмуючу дію проявляють лише деякі високомолекулярні сполуки.

Часто для запобігання корозії використовують комбінування вище перерахованих методів. Так використовують катодний захист в поєднанні з бітумною ізоляцією газових труб. При фарбуванні до складу фарб вводять інгібітори і т.д.

РОЗДІЛ 4. Перспективи розвитку електрохімії

Тема 4.1. Електрохімічні перетворювачі інформації

Лекція 11. Обчислювальна і вимірювальна техніка, автоматика - нова перспективна область застосування електрохімії. Електрохімічні елементи електричного ланцюга. Електрохімічні перетворювачі інформації. Хемотронні елементи в автоматичі, телемеханіці, інформаційній і обчислювальній техніці. Перспективи подальшого взаємопроникнення електрохімії, автоматики, телемеханіки й в обчислювальній і приладобудівній техніці.

Вивчення явищ і ефектів пов'язаних з межею поділу між електродом і іонопровідним середовищем і насамперед кінетикою електродних процесів поклало початок розробці не тільки методів хімічного аналізу, нових типів хімічних джерел струму, а і створенню нових галузей науки і техніки. До них можна віднести і хемотроніку, зародження якої припадає на кінець 50-х років 19 століття. Хемотроніка розробляє електрохімічні системи, здатні відігравати роль окремих елементів або навіть блоків в ЕОМ і в системах автоматичного контролю і керування. Порівняно прості електрохімічні комірки можуть виконувати функції діодів, датчиків тиску, інтеграторів, помножувачів, запам'ятовуючих пристроїв або мемісторів тощо. Специфічною особливістю хімотронних пристроїв є те, що вони найзручніші для вимірювання або контролю ходу процесів з порівняно низькими частотами (менше 1000 Гц) де електронні чи напівпровідникові прилади майже незастосовні. Така особливість зумовлена тим, що перенос зарядів, на відміну від електронних приладів у хімотронних пристроях відбувається іонами, які мають значно більшу масу ніж електрони. Другою особливістю є можливість керування потоком не тільки з допомогою електричного поля а і в результаті масопередачі. Третя особливість використання електроліту, в якості якого можуть слугувати різноманітні матеріали.

Найпростіши хемітроном є оборотна система із I_2/I_3^- або фері-феро система. Причому концентрація окисленої форми набагато (500 разів) більша за концентрацію відновленої. Розчин, що містить таку систему поміщують в замкнуту ємність із струмонепровідного матеріалу. В ємність впаюють два інертних електроди (платина). Залежно від конструктивних особливостей такий діод може виконувати функцію випрямляча або інтегратора. У випадку випрямляча площа одного електрода набагато більша. При накладанні змінного струму електроди перемінно виконують роль катода і анода. Коли катодом є великий електрод, то сила катодного струму досить значна. При зворотньому струмі сила струму незначна. При однаковій площі електродів дану систему можна використовувати як електрохімічний інтегратор. За зміною потенціалу двох камер можна визначити кількість пропущеної через систему електрики. При введенні допоміжного третього електрода можна реалізувати електрохімічний тріод, який дає змогу зчитувати інформацію без вимикання пристрою з кола. Якщо бокові стінки пристрою виконати із пружинного матеріалу, а весь простір поділити на дві камери

приблизно рівного об'єму перегородками з отвором або порами то такий хемітрон можна використати як датчик тиску.

Класифікація електрокінетичних хемотронів впливає з класифікації електрокінетичних явищ. Одним із найпростіших є електрокінетичний датчик тиску або лінійного прискорення. У якому прикладений тиск діє на пружну мембрану, яка проштовхує рідину крізь пористу перегородку, з обох боків якої виникає різниця потенціалів – потенціал течії, який може бути виміряний сітчастими електродами.

При використанні круглої форми електрохімічної комірки перетікання рідини крізь пористу перегородку і виникнення потенціалу течії можна використати для вимірювання кутового прискорення.

Процес анодного розчинення використовують в ртутному кулонометрі, під час проходження струму через кулонометричний інтегратор на одному з електродів буде відбуватись розчинення, а на другому осадження ртуті і плівка електроліту буде переміщуватись.

Різноманітні прилади для інтегрування струму, підрахунку імпульсів, пристрої для задавання проміжків часу створені на основі електрохімічних інтеграторів з дискретним зчитуванням інформації – дискретних інтеграторів. В найпростішому випадку ДІ це герметична комірка, заповнена розчином хлориду натрію, в яку поміщені два срібних електрода. Один із них попередньо покривається тонким шаром хлориду срібла і підключається до катода – електрод-склад, а другий до анода – робочий електрод. При пропусканні струму на робочому електроді утворюється хлорид срібла а на електроді-складі відновлення хлориду срібла до металчного срібла. Кількість речовини пропорційна інтегралу за струмом по часу. При зміні полярності відбуваються зворотні процеси, після повного відновлення хлориду срібла на робочому електроді напруга стрибкоподібно змінюється, цю зміну можна використати для ввімкнення різних пристроїв.

Електрохімічні перетворювачі інформації використовують в якості датчиків сейсмічних коливань Землі. Концентраційний електрохімічний сейсмоприймач, що використовується для вимірювання сейсмічних шумів в океані, має чутливість 10 мкВ/мкм зміщення ґрунту на частоті 0,1 Гц.

Електрохімічні керовані опори, оптичні модулятори, підсилювачі, випрямлячі, реле часу, нелінійні ємності, генератори коливань струму і напруги, запминаючі і інтегруючі елементи відрізняються малими розмірами, невеликою потужністю, високою надійністю роботи, простотою ввімкнення схем, вібро- і ударостійкістю.

Мемістор – електрохімічний компонент електронної техніки, що представляє собою змінний опір, величина якого регулюється струмом управляючого ланцюга за інтегруючим принципом. Був винайдений в 1960 році американськими дослідниками B.Widrow и M.E. Hoff в процесі роботи по створенню штучного нейрона.

Приріст опору вихідного ланцюга мемістора пропорційний інтегралу струму в керуючому ланцюзі, при зміні напрямку струму опір змінюється в зворотньому напрямку, при відсутності керуючого струму зберігається значення, що встановилось.

Один електрод зроблено з металу, що здатний розчинятись, а другий інертний метал на високоомній підкладці. При протіканні управляючого струму відбувається осадження металу на електрод зчитування в результаті чого опір

зчитування змінюється від долей ома до сотень ом. Потужність управляючого струму декілька міліват, об'єм вимірюється кубічними сантиметрами. Конструктивно їх виконують у вигляді групи на одній платі.

Існують також мемістори на твердому електроліті (йодистому сріблі).

Тема 4.2. Інструментальні методи аналізу в експериментальній техніці

Лекція 12. Класифікація електрохімічних методів аналізу. Потенціометрія (редоксометрія, іонометрія, потенціометричне титрування). Стандартні електроди порівняння (водневий, каломельний, хлорсрібний, хінгідроний). Склоаний електрод.

Електрохімічні методи аналізу – сукупність методів якісного і кількісного аналізу, оснований на електрохімічних явищах, що перебігають в досліджуваному середовищі або на межі поділу фаз і пов'язаних із зміною структури, хімічного складу або концентрації досліджуваної речовин. Електрохімічні методи аналізу поділяють на п'ять основних груп: потенціометрію, вольтамперометрію, кулонометрію, кондуктометрію і діелектрометрію.

Потенціометрія об'єднує методи, оснований на зміні ЕРС оборотних електрохімічних систем, коли потенціал робочого електрода близький до рівноважного. Потенціометрія включає редоксиметрію, іонометрію і потенціометричне титрування.

Вольтамперометрія оснований на дослідженні струму поляризації від напруги, коли потенціал робочого електрода значно відрізняється від рівноважного до вольтамперометричних методів аналізу відносять полярографію, амперметрію, полярографічні методи з різними швидкостями накладання потенціалу і т.д.

Кулонометрія об'єднує методи аналізу оснований на вимірюванні кількості речовини, що виділяється на електроді при електрохімічній реакції згідно із законом Фарадея. Розрізняють потенціостатичну і гальваностатичну кулонометрію, причому остання включає прямий і зворотній методи, електроаналіз і кулонометричне титрування.

До кондуктометрії відносять методи в яких вимірюють електропровідність електроліту. Кондуктометрія оснований на зміні концентрації речовин в міжелектродному просторі, не залежить від потенціалу електрода. Кондуктометрія включає прямі і непрямі методи з використанням постійного і змінного струму, хронокондуктометрію, низькочастотне і високочастотне титрування.

Діелектрометрія об'єднує методи аналізу оснований на вимірюванні діелектричної проникності речовини, обумовленої орієнтацією в електричному полі частинок, що мають дипольний момент. Методи діелектрометрії використовують для контролю чистоти діелектриків, наприклад для вимірювання невеликих кількостей вологи. Діелектрометричне титрування використовують для аналізу розчинів.

Для потенціометричних і вольтамперометричних методів аналізу важливим є точне визначення потенціалу електрода в певний момент часу в конкретному середовищі. Всі методи вимірювання електродного потенціалу оснований на вимірюванні ЕРС кола з двох електродів, потенціал одного з них точно відомий, а потенціал досліджуваного можна розрахувати прийнявши до уваги, що ЕРС є алгебраїчною сумою двох потенціалів.

В електрохімії прийнята умовна шкала потенціалів, в якій потенціал водневого електрода при всіх температурах прийнятий рівним нулю. Відносно

нього вимірюють потенціали всіх інших електродів. Але так як водневий електрод досить складний в апаратурному виконанні і нестабільний в роботі на практиці для вимірювання електродних потенціалів використовують інші типи електродів. Найбільш стабільне значення потенціалу характерне для електродів другого роду.

Електроди другого роду є напівелементами, що складаються з металу вкритого шаром його важкорозчинної сполуки (солі, оксиду або гідроксиду), і зануреного в розчин, який має той самий аніон, що й важкорозчинна сполука металу електрода. Схематично електрод другого роду можна записати як $A^{z-} | MA | M$, а реакцію, що в ньому перебігає $MA + ze = M + A^{z-}$. Рівняння для

електродного потенціалу $E_{A^{z-} | MA | M} = E_{A^{z-} | MA | M}^0 + \frac{b_0}{z} \lg \frac{a_{MA}}{a_{A^{z-}} - a_M}$, так як активність

металу і нерозчинної сполуки постійні, то $E_{A^{z-} | MA | M} = E_{A^{z-} | MA | M}^0 + \frac{b_0}{z} \lg a_{A^{z-}}$.

Потенціали електродів другого роду легко відтворювані і стійкі. Ці електроди застосовуються як стандартні напівелементи або електроди порівняння. Найважливіші в практичному використанні каломельні, ртутно-сульфатні, хлор срібні, ртутно-оксидні й сурм'яні електроди.

Каломельний електрод представляє собою ртуть, вкриту пастою із суміші каломелі зі ртуттю, що перебуває в контакті з розчином хлориду калію. Найчастіше використовують каломельні напівелементи в яких концентрація хлориду калію відповідає насиченню, 1,0 або 0,1 моль/л. каломельні електроди особливо зручні тим, що дифузійний потенціал, який виникає в електрохімічній системі на межі насичений розчин хлориду калію – досліджуваній розчин незначний, і для багатьох випадків його можна не приймати до уваги.

Хлор срібний електрод представляє собою срібну дротину вкриту хлоридом срібла і занурену в розчин хлориду калію. Щоб зменшити вплив дифузійного потенціалу концентрацію хлориду в напівелементі вибирають близькою до концентрації досліджуваного розчину.

Водневий електрод представляє собою платинову пластинку вкриту шаром платинової черні занурену в розчин кислоти із активністю іонів водню 1 моль/л, яка омивається потоком газоподібного водню з парціальним тиском 1 атм.

Хігдронний електрод відноситься до складних окисно-відновних електродів. Він представляє собою еквімолярну суміш хінону і гідрохінону яка занурена в розчин кислоти з певною концентрацією, в якості струмовідводу використовується інертний матеріал – платина. Потенціал такого електрода буде визначатись значенням рН розчину кислоти.

Скляний електрод, оборотний щодо іонів водню, широко використовується в рН метрії і потенціометричному титруванні. При контакті скляної мембрани із розчином відбувається обмін іонами між контактуючими фазами. Псевдо рівноважний стан характеризується константою рівноваги. Потенціал скляного, як і будь-якого іон селективного електрода, не можна виміряти, просто поєднуючи його з електродом порівняння. Проте можна виміряти різницю потенціалів між сторонами мембрани, включивши її в електрохімічну систему з двома однаковими електродами і вживши заходів для усунення дифузійного потенціалу:

$Cu | Ag | AgCl | 0,1M NaCl | мембрана | досліджуваний _ розчин | KCl насич | 0,1M | NaCl | AgCl | Ag | Cu$.

Потенціал з обох боків мембрани називають потенціалом асиметрії буде залежати

від співвідношення концентрацій катіонів з обох сторін мембрани. Так як рухливість катіонів найбільша то основна частка потенціалу буде створена ними.

Лекція 13. Циклічна вольтамперометрія. Кулонометрія. Кондуктометрія. Метод електрохімічного імпедансу. Переваги та недоліки методів. Метрологічні властивості методів. Електрохімічні пристрої і прилади в експериментальній техніці (кулонометри, потенціостати, електронні амперметри).

При циклічній вольтамперометрії на електрод накладають повторювальні імпульси напруги трикутної форми. Речовини які утворюються на висхідній ділянці циклу, досліджуються на нисхідній його частині. Такий метод є особливо ефективним для вивчення механізму реакцій шляхом отримання поляризаційних кривих при різних швидкостях розгортки і різних концентраціях розчину.

В кулонометрії при контрольованому потенціалі проводять повний електроліз розчину, при інтенсивному перемішуванні в електролізері з відносно великим робочим електродом (донна ртуть або платинова сітка). Повна кількість електрики пов'язана з кількістю утвореної речовини законом Фарадея. Кулонометричне титрування полягає в тому, що при постійному значенні струму електролітично генерують реактив, який вступає у взаємодію з визначуваною речовиною. Хід титрування контролюють потенціометрично або амперометрично. Кулонометричні методи зручні тим, що вони по своїй природі є абсолютними (дозволяють пряму розрахувати кількість речовини без використання калібрувальних кривих) і нечутливі до зміни умов електролізу і параметрів електролізера.

Електрохімічний імпеданс це опір електрохімічної системи змінному струму, що протікає через неї. Якщо до системи прикласти змінну напругу, що змінюється за гармонічним законом і має малу амплітуду, то через систему проходить струм синусоїдальної форми. Електричний імпеданс системи Z представляє собою коефіцієнт в алгебраїчному рівнянні, яке пов'язує струм і напругу; ця величина виражається комплексним числом.

Найбільш часто електрохімічний імпеданс системи моделюється пасивним електрохімічним ланцюгом у вигляді послідовно з'єднаних опору і ємності. Активний опір відображає вплив електричного пору електроліту, сповільненість переносу заряду через межу електрод-розчин, сповільненість дифузії електрохімічно активних речовин. Ємнісний опір відображає ємність подвійного електричного шару, дифузії присутніх у розчині ПАР, їх адсорбцію на електроді. При цьому $Z = R_s + (i\omega C_s)^{-1}$. Уявлення про імпеданс як про коефіцієнт зв'язку між двома величинами, що гармонічно змінюються в часі з частотою є загальноприйнятим в науці і техніці.

Вимірювання електрохімічного імпедансу і його залежність від частоти змінного струму дозволяють досліджувати різні властивості електрохімічної системи. Один із способів полягає в тому, що процес в системі моделюють еквівалентними електричними схемами. Наприклад, окисно-відновний процес на електроді за відсутності помітної адсорбції електрохімічно-активних речовин моделюється схемою Рендлса-Ешлера. Чисто активний опір описує сповільненість електрохімічної стадії. Ємність подвійного електричного шару моделюється шунтуючою ємністю, величина якої не залежить від частоти струму. Дифузія реагуючих речовин до електрода і відведення продуктів реакції імітується

імпедансом Варбурга W – електричним ланцюгом із зсувом фаз між струмом і напругою в 45° . $W = RT / (nF)^2 c_0 \sqrt{i\omega D} /$

За умови присутності ПАР процес у системі моделюється схемою Флумкіна-Мелик-Гайказяна. Адсорбційна ємність C_a доповнює високочастотну ємність електродного процесу, активний опір описує сповільненість власне адсорбційного процесу, імпеданс Варбурга відповідає дифузії ПАР до електрода. Якщо електродний процес ускладнений попередньою або наступною хімічною реакцією в приелектродних шарах електроліту, в еквівалентних схемах з'являється так званий імпеданс Герішера. Нелінійні властивості електрохімічної системи, що призводять до виникнення сигналів другого порядку малості, враховуються в методі фарадеевського випрямлення.

Практично вимірювання електрохімічного імпедансу здійснюють з допомогою мостів змінного струму або приладів з фазочутливою системою.

Для визначення кількості електрики пропущеної через електрохімічну систему використовують кулонометри. Розрахунок кількості електрики ведеться за законом Фарадея. Кулонометри вмикають в досліджувану систему послідовно, таким чином кількість електрики, що пройшла через досліджувану систему і кулонометр однакова. В залежності від методу визначення кількості електрики кулонометри поділяють на вагові, об'ємні і титраційні.

У вагових кількість електрики визначають за приростом або зменшенням маси електрода під час проведення електролізу. Вони є одними з найбільш точних. В об'ємних кількість електрики визначають за об'ємом газу, що виділяється на електродах, вони дозволяють визначати кількість електрики і вихід за струмом в цільовому електролізері без вимкнення струму. У титраційних проводять аналіз розчину після певного часу пропускання через них струму. Вони дають змогу проводити титрування таку кількість разів, яка необхідна для отримання заданої точності визначення.

Потенціостати – це електронні пристрої які дають змогу вивчати електрохімічні системи в рівноважному і нерівноважному стані шляхом зміни потенціалу або сили струму на робочому електроді за певним законом і відслідковуванням відповідної зміни другої величини. Сучасні потенціостати є складними електронними приладами, повністю автоматизованими із можливістю задавання програми зміни електричних величин і їх реєстрації на ЕОМ.

Дослідження електрохімічних систем проводять зазвичай у трьохелектродних комірках. В ній є досліджуваний (робочий) електрод, допоміжний електрод і електрод порівняння. Потенціал (або сила струму) задаються між робочим і допоміжним електродами, а потенціал робочого електрода визначається шляхом вимірювання ЕРС між робочим і електродом порівняння. Допоміжний електрод зазвичай виготовляють із платини і при необхідності відділяють від робочого з допомогою діафрагми.

Залежності струму від потенціалу носять назву поляризаційних кривих і широко використовуються для вивчення кінетики різноманітних електрохімічних реакцій.

В наш час великого поширення набули цифрові засоби вимірювання, які на відміну від магнітоелектричних і інших систем не мають рухомих деталей і видають на табло результат у вигляді цифр. Цифровий вольтметр створено на основі аналого-цифрового перетворювача для перетворення величини ЕРС у певний рівень сигналу, який сприймається електронною схемою. Електронний

амперметр можна реалізувати на базі електронного вольтметра з використанням шунтуючого опору точно відомої величини.

Тема 4.3. Тверді електроліти

Лекція 14. Особливості побудови твердих електролітів. Види і типи твердих електролітів. Тверді електроліти і проблеми енергетики.

Тверді електроліти або іонні суперпровідники – речовини, які у твердому стані мають високу іонну провідність, яка співвимірна із провідністю рідких електролітів і розплавів солей (10^{-1} - 10^{-3} Ом $^{-1}$ *См $^{-1}$). До них відносять сульфід, бромід і йодид срібла, хлорид одновалентної міді, RbAg $_4$ I $_5$ і деякі тверді розчини.

Тверді електроліти це кристалічні речовини з високою електропровідністю, яка обумовлена рухом іонів одного типу. Їх використовують в хімічних джерелах струму, датчиках концентрації, паливних елементах.

Іони в твердому електроліті переміщуються по вільним позиціям в структурі речовини, що розділена невисокими потенційними бар'єрами (0,1-0,5 еВ). Кількість позицій, які можуть займати іони провідності, набагато більша кількості самих іонів. Наприклад в елементарній комірці йодиду срібла на 42 позиції приходить всього два іони срібла, причому 12 тетраедричних позицій є більш енергетично вигідними.

Іонна складова загальної провідності твердих електролітів, як правило, на 5-6 порядків більша електронної, тобто числа переносу іонів провідності близькі до 1, а коефіцієнти дифузії співмірні з концентрованими водними розчинами 10^{-5} - 10^{-6} см 2 /с.

Тверді електроліти розподіляють на електроліти з власною структурною розупорядкованістю в одній із підґраток і з домішковою. До перших відносять речовини, структура яких або вже має шляхи провідності для іонів певного типу, (Na-β-глинозем або поліалюмінат натрію), або набуває їх внаслідок фазового переходу – йодид срібла при 420 К.

Шляхи провідності можуть мати вигляд каналів, щілин або тривимірних сіток.

До твердих електролітів відносять також тверді розчини заміщення, які утворюються в іонних кристалах при легуванні їх іонами з валентністю відміною від валентності основного іона. При цьому виникає надлишок або дефіцит заряду який компенсується утворенням дефектів протилежного заряду. Так в оксидах цирконію, гафнію, церію і торію легованих оксидами дво- і тривалентних металів (кальцій, індій, скандій і ін.), компенсація заряду домішки здійснюється кисневими вакансіями. Флюорит – фтори кальцію і ізоморфний йому фтори стронцію утворюють тверді розчини заміщення з фторидами тривалентних рідкоземельних елементів, що мають високу рухливість іонів фтору. Останні легко обмінюються на O $^{2-}$.

Характерною особливістю твердих електролітів є здатність до заміщення одних іонів провідності на інші. Наприклад при витримуванні Na-β-глинозему в розплаві нітрату срібла, іони натрію повністю заміщуються на іони срібла. Якщо ж утворений глинозем помістити в розчин кислоти, то можна отримати протонований глинозем з високою провідністю за протонами.

Протон провідні тверді електроліти – це в основному кристалогідрати твердих органічних і неорганічних кислот і їх солей, в яких перенос протонів здійснюється або по сітці водневих зв'язків молекул води (механізм тунельного переходу), або переміщенням іону гідроксонію (стрибковий механізм), або по

молекулам адсорбованим на між зернових межах полікристалічного матеріалу. Виключення складають безводні гідросульфати і гідроселенати лужних металів, які мають високу іонну провідність вище структурного фазового переходу, коли кількість місць вільної локалізації протонів виявляється вдвічі більше кількості самих протонів. Мають іонну провідність і багато полімерних структур.

Більшість твердих електропровідних електролітів, з провідністю за іонами срібла отримують або вирощуванням монокристалів або твердо фазним синтезом. Для виготовлення літій-, натрій- і кисень провідних твердих електролітів використовуються технології виробництва кераміки.

Існують полімерні тверді електроліти, які пластичні і з них можна виготовляти тонкі плівки (0,5-250 мкм). Вони як правило є аморфними комплексами полімер-сіль або полімер-кислота. Їх отримують на основі поліетиленоксиду і інших подібних за будовою полімерів. Іон провідності визначається природою другого компонента. При цьому іон мігрує вздовж полімерного ланцюга завдяки сегментним рухам полімерної матриці.

В системі поліетиленоксид-фосфорна кислота утворюється комплекс з протоном провідністю близько 10^{-3} См/см. В комплексі поліетиленоксид – сульфат амонію аніони практично нерухомі і протон переноситься катіонами амонію. В комплексі поліетиленоксид – хлорат літію струм переноситься як катіонма літію так і аніонами хлорату.

Існують аморфні структури із властивостями твердих електролітів і серед неорганічних сполук. Це склоподібні речовини, які представляють собою тривимірні сітки, що не мають строгої періодичності, але зберігають ближній порядок в розміщенні іонів.

Відмінністю твердих електролітів від розчинених є те, що при проходженні крізь них електричного струму вони не змінюються. На твердих електродах можна реалізовувати воднево-кисневий паливний елемент. Такі електроліти крім іонної провідності повинні не перешкоджати вільному проходженню газів, і витримувати високу температуру (1000°C). конструктивною особливістю такого паливного елемента є те, що газ окислювач і газ відновник не повинні змішуватись а то процес перейде в звичайне горіння. Тому найкращою формою такого електрохімічного паливного елемента буде циліндр з іонного провідника, вкритий ззовні платиною, а зсередини нікелем. Всередину такої трубки підводиться газ відновник, а зовні вона омивається киснем або повітрям. Паливні елементи дозволяють спалювати вуглеводневе паливо отримуючи одразу електричну енергію.

Ще однією областю використання твердих електролітів є газові твердотілі сенсори. В сенсорах з твердим електролітом перебігають гетеро фазні електрохімічні реакції в результаті яких генерується струмів сигнал пропорційний концентрації електрохімічно-активного газу. Перевагою використання твердих електролітів є можливість виготовлення датчиків малих розмірів, покази яких мало залежать від зовнішніх факторів та дозволяють використовувати датчик в різних положеннях.

На основі таких твердих електролітів створено електрохімічні сенсори кисню, чадного газу, водню і інших газів.

Тема 4.4.Проблеми енергетики та електрохімія

Лекція 15. Особливість і масштаб «енергетичного голоду». Розробка способів прямого перетворення хімічної енергії в електричну і використання сонячної енергії.

Хімічні джерела струму. Місце і роль ХДС у розвитку сучасної техніки. Перший гальванічний елемент Вольта, елементи Бунзена, Грене, Лекланше, Якобі-Даніеля.

Вторинні елементи (акумулятори). Перший винахід Планте - свинцевий акумулятор. Ni-Cd, Fe-Ni, Ag-Zn акумулятори з лужним електролітом. Акумулятори на твердих електролітах. Загальні зведення про паливні елементи. Области застосування.

Хімічні джерела струму – це пристрої в яких енергія хімічних реакцій перетворюється в енергію електричного струму. Вони знаходять найширше використання в техніці промисловості і повсякденному житті.

Хімічні джерела струму бувають однократної і багаторазової дії. Одноразові джерела струму називають гальванічними елементами, а багаторазового використання – акумуляторами.

Основними частинами хімічних джерел струму є негативні і позитивні електроди, що містять активні маси, електроліт, сепаратори, розділювачі і струмовідводи.

При розряді ХДС на позитивному електроді відбуваються реакції відновлення, а на негативному – окислення.

Перші хімічні джерела струму з'явилися в 1800 р. коли А.Вольта запропонував свій вольтов стовп – батарею з мідних і цинкових кружечків перекладених картоном змоченим розчином гідроксиду калію. В 1835 р. Фарадей опублікував практичний посібник по створенню гальванічної батареї. В 1936 р. з'явився елемент Даніеля-Якобі. І після цього кількість запропонованих конструкцій первинних елементів продовжувало швидко рости.

У 1959 р. Гастон Планте запропонував накопичувати електричну енергію з допомогою двох свинцевих пластин занурених в розчин сірчаної кислоти. Подальше удосконалення свинцевих акумуляторів пов'язане з роботами Фора, який розпочав у 1881 р. наносити на свинцеві пластини пасту з оксидів свинцю, і Фолькнера, який у 1884 р. замінив гладенькі свинцеві пластини свинцеві пластини свинцевими решітками.

Основними характеристиками ХДС є кількість енергії яку можна від них взяти – ємність і напруга. Напруга при розряді залежить від електрохімічної системи.

На теперішній час найбільшого поширення набули марганцево-цинкові елементи із сольовим і лужним електролітом. Анодом елемента слугує металічний цинк, а катодом діоксид марганцю – електролітом загущений хлорид амонію або гідроксид калію.

До первинних джерел належать також-мідно-оксидні елементи із катодною масою із оксиду міді і лужним електролітом.

Велику ємність і малу масу мають ртутно цинкові елементи із катодом із оксиду ртуті і цинковим анодом в лужному електроліті.

До первинних відносять також резервні елементи, які зберігаються без електроліту і заповнюються ним в міру потреби. Найбільшу цікавість представляють елементи які можуть бути активовані водою (найчастіше морською). Це в основному елементи з магнієвими негативними електродами із позитивними електродами із солей металів із звязуючими, напресованими на металічний струмовідвід. Найбільш поширеними є елементи з катодами із хлориду міді, хлориду свинцю і хлориду срібла. Активування водою основане на тому, що при розряді утворюється добре розчинний хлорид магнію, який збагачує електроліт і підвищує його електропровідність.

Використання кисню повітря в якості активного матеріалу дозволяє зменшити масу елемента, і використовується в повітряно-цинкових елементах.

Недоліком всіх гальванічних елементів є мала напруга, так як при використанні електродних матеріалів з більш високими потенціалами відбувається розклад води. Використання неводних електролітів дозволяє використовувати в якості анодного матеріалу літій, який має високу питому ємність і велике значення електродного потенціалу.

Найбільш поширеними акумуляторами є системи свинець-двоокис свинцю в сірчаноокислому електроліті. При заряді свинцевого акумулятора на анодних пластинах утворюється двоокис свинцю, а на катоді свинець із сульфату свинцю. При розряді реакції перебігають в зворотному напрямку. Електроди свинцевого акумулятора представляють собою свинцеві решітки намазані пастою із сульфату свинцю. Електролітом слугує розчин сірчаної кислоти.

Крім свинцевого кислотного акумулятора використовують також лужні нікель-залізни і нікель-кадмієві акумулятори. В яких анодом слугують кадмій або залізо, а катодом гідроксиди нікелю

До окремого виду хімічних джерел струму відносять паливні елементи. Спробу реалізувати перший паливний елемент здійснив ще у 1895 р. П.М.Яблочков. на даний час паливними елементами прийнято називати всі елементи, в яких активні матеріали не знаходяться в самому елементі, а подаються в нього безперервно. Системи з паливних елементів і допоміжних пристроїв називають електрохімічними генераторами. В якості окисника на позитивному електроді в паливних елементах найчастіше використовують кисень. На негативному електроліті в якості палива використовують водень, метанол, гідразин і деякі тверді речовини. Для прискорення реакції використовують каталітично-активні матеріали і підвищені температури. Крім того, для збільшення поглинання електродами газових матеріалів використовують підвищений тиск.

Паливні елементи з робочою температурою до 100 °C, можуть працювати з рідким електролітом і з іонопровідними мембранами.

Підвищення температури в паливних елементах прискорює струмоутворення але в них не можна використовувати рідкі водні електроліти. В таких елементах використовують тверді електроліти з оксидів тугоплавких металів і високі температури. В основному в них проводять процес електрохімічного спалювання водню в кисні з генерацією парів води.

Тема 4.5. Біоелектрохімія та медицина

Лекція 16. Досліди Гальвані. Загальність біоелектрохімічних процесів у живих організмах і рослинах. Сучасні погляди на механізм біоелектрохімічних процесів. Ліпідні мембрани. Будова нейрона. Мембранний потенціал і механізм його порушення. Біоелектрохімічний механізм сприйняття світла, звуку, запаху органами чуттів. Біоелектрохімічні процеси в м'язах. Іонселективні біоелектрохімічні (ферментні) електроди, іонітові мембрани.

Здатність тварин і рослин генерувати електричні потенціали – одна з найбільш унікальних властивостей біологічних систем. Кожна частина організму або клітини має електричний заряд. Тривалий час цей феномен вважали побічним ефектом основних фізіолого-біохімічних і біофізичних процесів. Але останнім часом стало зрозуміло що ця здатність є важливою функцією яка відіграє універсальну роль в життєдіяльності організмів.

Хоча з електричними властивостями живих об'єктів людство познайомилось на прикладі розрядів електричних риб ще у древньому Римі, початок їх вивчення зазвичай пов'язують з іменем італійського вченого Луїджі Гальвані. У 1971 році проводячи досліди відпрепарованими жаб'ячими лапками, він виявив, що підвішені на мідному гачкові на балконі, вони скорочувались кожного разу коли під поривом вітру торкались чавунної решітки. Це явище він трактував як свідчення існування тваринної електрики. Вольта мав протилежну думку і їх суперечка тривала близько 30 років. Ці роботи і суперечки стимулювали більш детальне вивчення цих явищ. Проте перша достатньо строга гіпотеза біоелектронних потенціалів була висунута Чаговцем, який запропонував розглядати їх як дифузійні потенціали, пов'язані з нерівномірним розподілом іонів. Основи сучасних уявлень про механізм виникнення були запропоновані Бернштейном (1902-1912), який пов'язав їх із властивостями поверхневої мембрани клітини. Мембрана теорія отримала розвиток в роботах Ходжикіна і сприймається в даний час майже всіма електрофізіологами.

На сьогоднішній час є багато типів експериментальних установок для реалізації біоелектричних потенціалів. Вони включають три основні складові: електроди, підсилювач і пристрій для реєстрації. Для вивчення біоелектричних потенціалів вирішальне значення мала розробка Ходжикінім і Хакслі (1939), а також Колом і Кертрисом (1939) мікроелектродної техніки. Останні відрізняються від звичайних тим, що електроди мають діаметр кінчика, що контактує з біологічним об'єктом, всього 0,5-1 мкм. Це дозволяє з допомогою спеціальних мікроманіпуляторів вводити такі електроди всередину клітини і вивчати електричну активність на клітинному рівні.

Накопичений фактичний матеріал дозволяє говорити про велику різноманітність БЕП. В основному вони відрізняються за двома параметрами амплітудою і частотними характеристиками. Що стосується амплітуди, то діапазон дуже великий від 800 вольт в електричних скатів до декількох мікрвольт сигналів головного мозку людини.

За частотними характеристиками поділяють на майже постійні (потенціали від поверхні рослин, або шкіри). З іншої сторони мають більш високі коливання БЕП, так в серії нервових імпульсів хребетних тривалість кожного з них може тривати всього декілька мілісекунд.

Така різноманітність побудила створити класифікацію БЕР. У відповідності з цим можна розрізнити два типи проявів електричної активності: 1) потенціали спокою; 2) потенціали дії.

Під біологічним електрогенезом розуміють комплекс механізмів, що призводять до генерації БЕР. В основі концепції генерації БЕР лежать такі основні положення: 1) місцем електрогенезу є поверхнева мембрана; 2) різниця потенціалів на поверхні має іонну природу; 3) генерація різниці потенціалів на поверхневій мембрані обумовлена виникненням іонної асиметрії, тобто неоднаковим розподілом по обидві сторони катіонів і аніонів.

Виникнення асиметрії може відбуватись за пасивним і активним механізмом. Пасивний механізм працює без затрат енергії. В його основі лежить два фактори: 1) різниця концентрації іонів по обидві сторони мембрани; 2) різна проникність мембрани для різних іонів. Це призводить до того, що одні іони проникають через мембрану краще, а інші гірше. Найбільш легко проникають іони калію.

Крім пасивного механізму генерація потенціалу може відбуватись також за активним механізмом. Цей механізм працює із споживанням енергії і пов'язаний з роботою особливих ферментів – транспортних аденозинтрифосфатаз. Гідролізуючи АТФ, ці ферменти одночасно використовують енергію для переносу іонів через мембрану. В результаті такого транспорту створюється активна компонента мембранного потенціалу.

При збудженні нервового волокна збільшується його проникність для іонів натрію. Оскільки натрію завжди більше зовні і менше всередині волокна то вони починають переходити всередину і викликають деполяризацію мембрани, тобто зменшення її мембранного потенціалу. Процес деполяризації мембрани іонами натрію відбувається до рівноважного стану, після чого різко збільшується проникність мембрани для іонів калію. На відміну від натрію, іонів калію більше всередині волокна, чим зовні, то вони починають виходити назовні. Це призводить до реполяризації мембрани, тобто відновлення її початкового потенціалу. Таким чином генерація нервового сигналу не пов'язана з затратами енергії і відбувається з використанням іонних інгредієнтів, що вже є в мембрані.

Процес збудження, пов'язаний з генерацією імпульсу, спостерігається не тільки в нервових волокнах, а й в інших клітинах, в тому числі і тканинах рослин. При цьому механізми генерації імпульсу відрізняється лише деякими особливостями. Так коли в нервових клітинах реполяризуючим іоном є калій, а деполяризуючим іоном може бути різним. В нервових волокнах це натрій, в деяких гладких м'язах кальцій, а в клітинах вищих рослин – аніон хлору.

Таким чином БЕР є досить цікавим об'єктом для подальшого вивчення і вдосконалення розуміння електрохімічних явищ, що відбуваються в живих організмах.

Тема 4.6. Проблеми екології та електрохімія

Лекція 17. Причини виникнення екологічного конфлікту. Можливості оптимальної взаємодії людини з природою. Місце і роль електрохімії в подоланні екологічного конфлікту.

Екологічний конфлікт – один з найбільш частих різновидностей соціальних конфліктів, що виникають на протязі всієї історії існування людства. Констатація існування екологічних конфліктів породжує необхідність специфічного втручання зі сторони зацікавлених сил (держави, соціальних груп), ґрунтованого на праві і використовуючи його можливості.

Першою специфічною рисою екологічних конфліктів, що визначають як методику їх розпізнавання, так і способи правового і іншого регулювання. Екологічні конфлікти, будучи в принципі породжені взаємодією суспільства і природи відображають зміст процесів життя людей в існуючих природних умовах, специфіку утворених екологічних ніш.

Взаємодія суспільства і природи здійснюється на принципово обмеженій базі і пов'язано з витратою об'єктивно обмежених, важко відновлюваних або зовсім не відновлюваних ресурсів.

Друга специфічна риса екологічних конфліктів полягає в їх соціальності, суспільній природі і значимості. В сутності, екологічні конфлікти в принципі неможливо уявити собі як стикання людей і навколишнього середовища. Це завжди сутичка між людьми. Будь-який виграш одного з учасників взаємодії з навколишнім середовищем, може стати програшем для іншого.

Іншою рисою екологічного конфлікту є ґносеологічний пошук їх оптимального вирішення. Це пояснюється тим, що вибір в сфері взаємодії з природою обмежений рівнем людських знань, які в принципі недостатні. Намагання до усвідомлення і вирішення екологічних конфліктів повинно поєднуватись із розумінням обмеженості людських можливостей.

Ознаками реального екологічного конфлікту є: а) міра протистояння сторін в вирішенні питання про долю природних об'єктів; б) характер значимих для сторін цілей, які в даному конфлікті співвідносяться з раціональним використанням і більш ефективною охороною навколишнього середовища. Реальність конфлікту – це його соціальна, істотна і фінальна якість, яка остаточно встановлюється в кожному конкретному випадку. При реальному конфлікті домінантою його вирішення прийняття рішення про зміну долі природного об'єкта, навколишнього природного середовища, методів дії на неї. Але необхідно підкреслити, що реальність екологічного конфлікту визначається до природи як його об'єкта. Для багатьох учасників конфлікту його екологічна складова може бути тільки фоном, засобом, аргументом. Часто конфлікт відбувається між учасниками, зацікавленими в охороні природи, і суб'єктами що нехтують ними.

Псевдоекологічний конфлікт – це завідомо фальсифіковане, штучне використання екологічних аргументів для досягнення політичних, економічних або інших цілей, наприклад захвату політичної влади, набуття права розпоряджатись економічно значимими природними ресурсами, дискредитації політичних противників і т.п.

Науковий підхід полягає як мінімум в трьох аспектах висвітлення причин, на основі яких можуть прийматись рішення про конфлікти і їх попередження.

По-перше, наукове дослідження, визначає системи, на які чиниться вплив, вказує, де існують встановлені або можуть бути встановлені відносини між різними компонентами. По-друге наука може описувати параметри різних компонентів, включаючи екосистеми і фізичні системи, наприклад системи циркуляції атмосфери і соціальні угруповання що піддаються їх дії. По-третє наука пропонує методи оцінок важливості впливі, виходячи не тільки з фізичних або біологічних характеристик, але і на основі того, як вони сприймаються людьми і організмами, що піддаються їх дії.

Слід відмітити, що науковий аналіз, описаний вище не підпадає під чіткий напрямок, який часто називають системним аналізом, головна мета якого – опис компонентів, що входять в систему, і їх взаємодії. На це направлено основну увагу сучасного наукового дослідження. Але до цих пір воно не здатне виконати достатньо акуратний всебічний опис системи, щоб отримати впевнений наслідків окремих вторгнень. Але це бажано, і скоро буде досягнуто в багатьох галузях екологічних досліджень, хоча в даний час це скоріше за все сильне бажання ніж практичний механізм.

Науковий підхід можна використати до будь-якого із трьох згаданих вище аспектів, але з метою запобігання конфлікту він рідко сприймається в будь-якому раціональному вигляді. З допомогою наукових досліджень можна встановити наслідки дії на екосистему ще до їх початку.

При прогнозуванні розвитку екологічного конфлікту необхідно враховувати накопичений досвід з цього питання. Наприклад, існують відносно детально розроблені проекти по сільськогосподарському розвитку або по використанню міжнаціональних річкових басейнів. Наука може визначити компоненти системи в яких можуть мати місце важливі взаємодії, але вона не може спрогнозувати в довготривалій перспективі, коли загроза стане реальною або близькою.

Приклади технологічних експертиз які розроблені в даний момент включають оцінку дії на клімат надзвукових літаків, аналіз нових джерел сонячної і геотермальної енергії і їх впливу на соціальні і біологічні системи. Одне із найбільш розроблених досліджень направлено на вивчення наслідків добування нафти і газу з глибинних шарів континентального шельфу.

Велика роль у вирішенні і попередженні екологічних конфліктів належить також електрохімії. Електрохімічні методи очищення води від шкідливих забруднень і опріснення води знаходять широке використання. Електрохімічний метод переведення високотоксичного хрому із шестивалентного в тривалентний стан із наступним його осадження у вигляді безпечного гідроксиду в одну стадію – один із яскравих прикладів використання електрохімічних технологій. Електрохімічне вилучення важких металів при електролізі з нерозчинними анодами і використання процесу цементації також належать до електрохімічних методів зменшення екологічного навантаження на навколишнє середовище. Методи очищення і опріснення води також належать до електрохімічних.

Електрохімічні принципи використовуються також у багатьох сенсорах токсичних газів, які використовуються у приладах контролю і сигналізації про стан повітряного і водного середовища.

Тема 4.7. Моніторинг навколишнього середовища

Лекція 18. Типи хімічних сенсорів. Потенціометричні хімічні сенсори (твердофазні та з полімерними мембранами). Амперометричні хімічні сенсори. Оптичні сенсори. Мас-чутливі сенсори. Практичні аспекти застосування сенсорів. Біосенсори. Майбутнє сенсорів.

Вирішення проблем екологічної безпеки навколишнього середовища нерозривно пов'язано з надійністю і оперативністю поточної інформації про зміни хімічного складу природних об'єктів (води, ґрунту, повітря, біологічних організмів), що відбуваються під дією антропогенних факторів. Для моніторингу в реальному часі навколишнього і техногенного середовищ використовують контрольнo-вимірювальну апаратуру на основі хімічних сенсорів – первинні датчики, що селективно реагують на зміну хімічного складу оточуючого середовища з нормуванням відгуку у вигляді електричного, оптичного чи іншого сигналу.

Зазвичай хімічні сенсори складаються з первинного і вторинного перетворювачів. За типом первинного перетворювача хімічні сенсори поділяють на оптичні, малочутливі, теплочутливі та електрохімічні.

Оптичні сенсори вимірюють поглинання або відбивання світла обумовлені хімічною реакцією. Малочутливі засновані на використанні п'єзоелектричного ефекту. Принцип дії теплочутливих або калориметричних сенсорів засновано на реєстрації вторинним перетворювачем теплового ефекту хімічної реакції за участі визначуваного компонента. Дія електрохімічних сенсорів заснована на переносі електричних зарядів. В них аналітичним сигналом може бути рівноважний або нерівноважний електродний потенціал, потенціал окисно-відновної реакції, струм електролізу або кількість електрики при електролізі, електропровідність тощо. Електрохімічні сенсори за типом електроліту можна розділити на дві групи – рідинні і твердотільні.

В електрохімічних сенсорах (ЕС) потенціометричного типу визначають ЕРС при рівноважних потенціалах електродів. Розповсюдженим типом потенціометричних сенсорів є іонселективні електроди, потенціали яких лінійно залежать від логарифму активності визначуваного іона в розчині. Для них характерним є використання твердих або полімерних мембран, у складі яких міститься агент який селективно взаємодіє з визначуваним іоном.

Газочутливі іонселективні електроди – це різновид мембранних електродів, в яких використовують проміжні реакції за участю визначуваних газів. Застосовують гомогенні або мікропористі полімерні мембрани товщиною 25-100мкм. Кондуктометричні сенсори основані на вимірюванні зміни електропровідності системи при зміні загальної концентрації компонентів.

Кулонометричні сенсори застосовують для контролю промислових викидів у вигляді проточних систем. Потік проби з постійною швидкістю вводять у електролізер, у якому створюють умови для повного перетворення визначуваної речовини. При цьому концентрація речовини визначається струмом електролізу і швидкістю потоку проби. В кулонометричних сенсорах використовують електроди з великою площею поверхні, що сприяє повному перетворенню електроактивної речовини.

Для екологічного моніторингу повітря та техногенних газових середовищ застосовують вольтамперометричні сенсори, які генерують струмові сигнали при

постійному потенціалі робочого електрода. Вони відрізняються від інших пристроїв заснованих на вольтамперометрії автономністю, мініатюрністю, довгостроковою експлуатацією без обслуговування.

Відгук амперометричного сенсора виникає в результаті перебігу електрохімічної реакції на робочому електроді за участю визначуваної речовини. Потенціал робочого електрода у часі підтримується постійним як у відсутності визначуваної речовини, так і за її наявності. В амперометричному сенсорі на робочому електроді встановлюється компромісний потенціал за якого у відсутності визначуваної речовини через сенсор протікає незначний струм – шумовий або фоновий.

Масоперенос реагуючих речовин в умовах електрохімічних реакцій відбувається за трьома механізмами – молекулярної дифузії, конвекції та міграції. Конвекційною та міграційною складовими масопереносу в амперметричних сенсорах можна знехтувати, оскільки реакції перебігають в тонких шарах фонових електролітів з високою електропровідністю. Для незаряджених реагуючих речовин, наприклад розчинених газів, міграційна складова взагалі відсутня.

Таким чином основним механізмом переносу в газових амперметричних сенсорах є дифузія, і для нього характерне виконання всіх законів дифузійної кінетики.

Газові амперметричні сенсори займають панівне становище серед сенсорів для моніторингу повітряного середовища. За конструктивними особливостями їх поділяють на дво- та триелектродні. Більш поширеним є триелектродний варіант. В якому визначуваний газ із навколишнього середовища через отвір у корпусі, пористий фільтр та гідрофобну мембрану дифундує на газо дифузійний робочий електрод, який представляє собою платинову чернь закріплену на фторопластовій мембрані. Аналогічно виконані електрод порівняння і допоміжний електрод, між якими містяться просочені електролітом сепаратори.

Зовнішнім потенціостатуючим пристроєм на робочому електроді підтримується потенціал електрода порівняння, і оскільки ці електроди ідентичні за складом та структурою, то за відсутності електрохімічно активних газів електродні реакції на робочому електроді не перебігають.

Найпоширенішим електролітом для амперметричних сенсорів є кисневмісні кислоти або солі. При масопереносі з оточуючого газового середовища визначуваних газів, на робочому електроді перебігає процес їх анодного окислення або відновлення. Під дією визначуваного газу струм змінюється в часі за експоненціальною залежністю від фонового значення до певної сталої величини. Час до встановлення 90% сталої струму встановлюється як час відгуку, номінальний час показів чи перехідний час процесу.

Селективність амперметричного сенсора встановлюється типом робочого електрода та його потенціалом, природою електроліту, а також спеціальними фільтрами.

Останнім часом найбільшого поширення набули амперметричні сенсори на основі твердих протонпровідних електролітів. В якості основи використовується порошок титану активований оксидами благородних металів.

Також використовуються сенсори на основі твердих матричних електролітів. Вони дозволяють використовувати однакову технологію для виготовлення сенсорів на різноманітні гази змінюючи тільки характер електроліту, каталітичне наповнення та тип дифузійної мембрани.