

# ΥΔΡΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΣΤΑΘΕΡΗΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ

- Ηλεκτρόδιο περιστρεφόμενου δίσκου (*Rotating Disc Electrode, RDE*).
- Ηλεκτροχημικές κυψέλες ροής (*flow cells*).

## ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΜΑΖΑΣ ΜΕ ΔΙΑΧΥΣΗ ΥΠΟ ΡΟΗ

- **Ροή υλικού** =  $dN_i / (A dt) = -D_i \text{grad } C_i + \vec{V} C_i$

( $\vec{V}$  : ταχύτητα ροής διαλύματος )

- **Μεταβολή συγκέντρωσης** =  $\partial C_i / \partial t = D_i \nabla^2 C_i - \vec{V} \text{grad } C_i$

$$\underline{C_i = C_i(x, y, z) *}$$

$$\vec{J} = nF \left( -D_i \text{grad } C_i + \vec{V} C_i \right)_{x=0} = j(y, z) \cdot \hat{j} \quad j = \text{μέση τιμή του } j(y, z)$$

\*  $C_i = C_i(x, y, z, t)$  για διάχυση προς ηλεκτρόδιο από στάσιμο διάλυμα

# ΜΟΝΤΕΛΟ ΝΕΡΝΣΤ ΣΤΑΣΙΜΗΣ ΣΤΙΒΑΔΑΣ ΔΙΑΧΥΣΗΣ

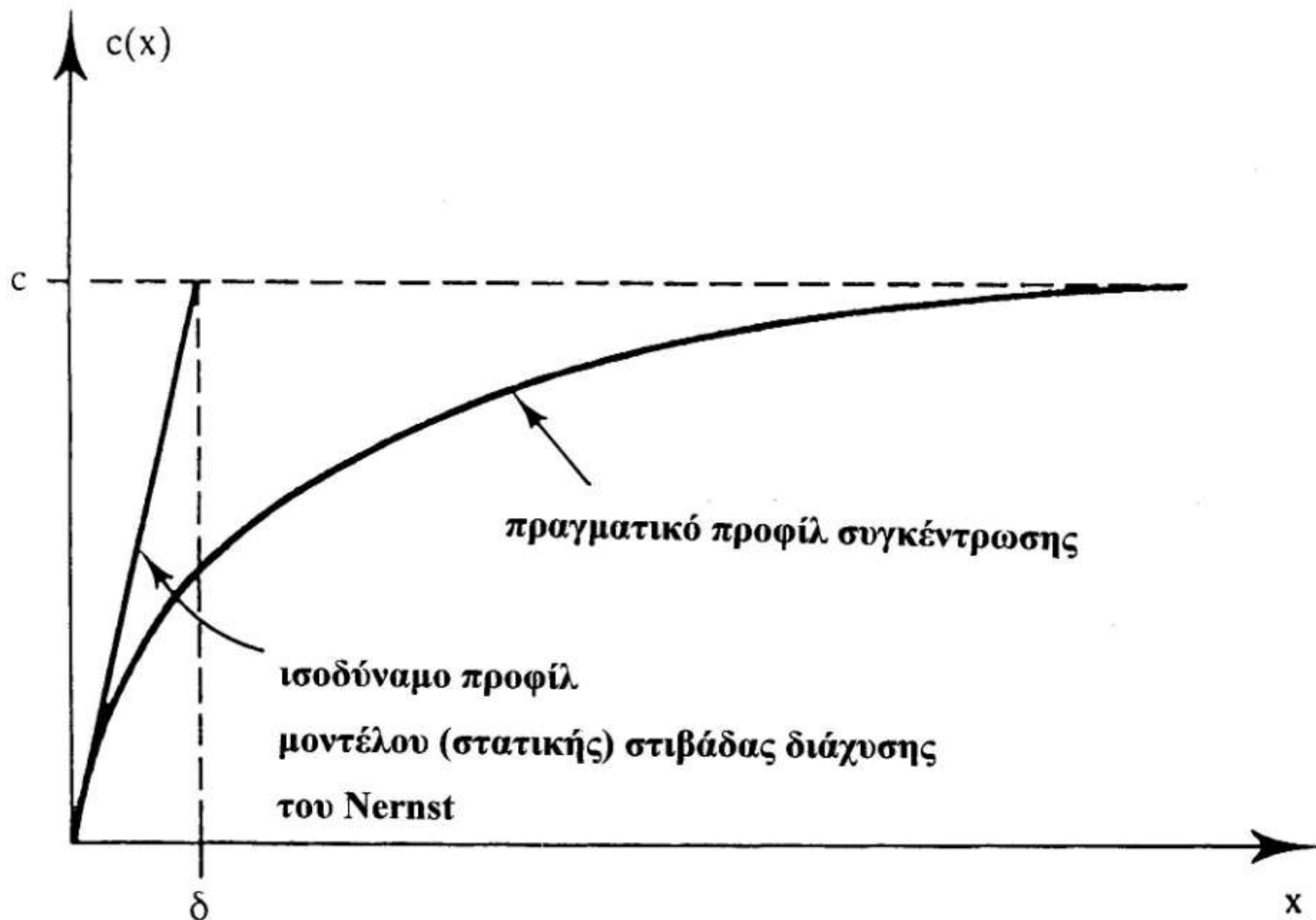
$$\begin{aligned} \mathbf{j} &= -nFD \left( \frac{\partial C_i}{\partial x} \right)_{x=0} = \\ &= nFD \frac{C_i^b - C_i^{x=0}}{\delta} = nF \frac{D}{\delta} (C_i^b - C_i^{x=0}) = \\ &= nFk_m (C_i^b - C_i^{x=0}) \end{aligned}$$

$$k_m = \frac{D}{\delta}$$

- *Πέραν της στιβάδας πάχους  $\delta$*  : συνθήκες εξαναγκασμένης ροής και πλήρης ανάδευση-ομογενοποίηση-ανανέωση της ηλεκτροενεργής ουσίας
- *Μέσα στη στιβάδα πάχους  $\delta$*  : συνθήκες γραμμικής διάχυσης από στάσιμο διάλυμα και ανάπτυξη προφίλ συγκέντρωσης της ηλεκτροενεργής ουσίας

Για  $|E| \gg |E_e| \Rightarrow$  ορική πυκνότητα ρεύματος διάχυσης:

$$J_L = nFk_m C_i^b$$



**ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΕΚΦΡΑΣΕΙΣ  $i_L$   $\Leftrightarrow$**   
 **$\Leftrightarrow$  ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΕΚΦΡΑΣΕΙΣ  $k_m$**

Δυνατές μόνον για:

- RDE
- Ηλεκτρόδιο επίπεδης πλάκας σε κυψέλη ροής
- Κυλινδρικό ηλεκτρόδιο
- Σταγονικό ηλεκτρόδιο
- Επίπεδο ηλεκτρόδιο σε στατικό διάλυμα
- Μικροηλεκτρόδια

Στις άλλες περιπτώσεις:

**ΑΔΙΑΣΤΑΤΕΣ ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ**  
**(ΘΕΩΡΙΑ ΤΗΣ ΟΜΟΙΟΤΗΤΑΣ/ΔΙΑΣΤΑΣΙΑΚΗ**  
**ΑΝΑΛΥΣΗ + ΠΕΙΡΑΜΑ)**

# ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΜΑΖΑΣ ΟΜΟΙΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ

↕ (θεωρία ομοιότητας)

## ΑΔΙΑΣΤΑΤΟ ΓΙΝΟΜΕΝΟ ΤΩΝ ΜΕΤΑΒΛΗΤΩΝ ΤΟΥΣ

$$\Pi = k_m^\alpha \cdot L^\beta \cdot D^\gamma \cdot v^\delta \cdot \nu^\epsilon$$

(L: χαρακτηριστικό μήκος κυψέλης, v: ταχύτητα ροής  
διαλύματος, ν: κινηματικό ιξώδες)

↕ (π-θεώρημα)

## ΑΔΙΑΣΤΑΤΟ ΓΙΝΟΜΕΝΟ ΑΔΙΑΣΤΑΤΩΝ ΑΡΙΘΜΩΝ

$$\Pi = S_h^{\alpha'} \cdot S_c^{\beta'} \cdot R_e^{\gamma'}$$

$$\bullet S_h = \frac{k_m \cdot L}{D} = \frac{j_L \cdot L}{n F D C_i^b} \quad (\text{αριθμός Sherwood})$$

$$\bullet R_e = \frac{v \cdot L}{\nu} \quad (\text{αριθμός Reynolds})$$

$$\bullet S_c = \frac{\nu}{D} \quad (\text{αριθμός Schmidt})$$

$$S_h = k R_e^a S_c^b$$

$$\log S_h \text{ vs } \log R_e \Leftrightarrow \log j_L \text{ vs. } \log v$$

- *RDE* :  $Sh = 0.62R_e^{1/2}Sc^{1/3}$

για πλήρως αναπτυσσόμενη νηματώδη ροή (laminar flow)

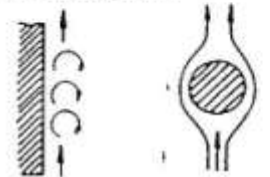
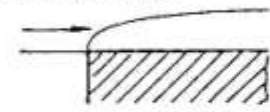
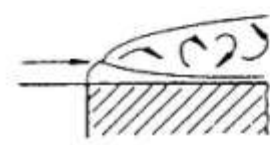
$$\left( R_e = \frac{r \cdot v}{\nu} = \frac{r^2 \cdot \omega}{\nu} \right) \quad (r \rightarrow L, v \rightarrow \omega \cdot r)$$

- Παράλληλη ροή προς επίπεδο ηλεκτρόδιο:

$$Sh = 0.67R_e^{1/2}Sc^{1/3}$$

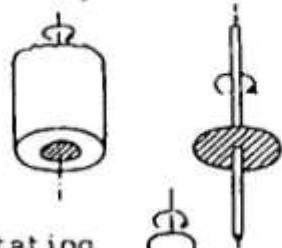
$$\left( R_e = \frac{L \cdot \bar{v}}{\nu} \right)$$

Mass transport correlations for the major flow patterns in electrochemical processes

Flow type	Average Sherwood No. $Sh =$	Validity range	Characteristic values	Source
Free pattern 	<u>vertical plate</u> (turbulent) $0,31 (ScGr)^{0,28}$	$4 \cdot 10^{13} < ScGr < 10^{15}$	$Gr^a)$ height of plate $d$	Ibl <sup>1)</sup>
	<u>horizontal cylinder</u> (laminar) $0,56 (ScGr_m)^{0,25}$	$10^6 < ScGr < 10^9$	$Gr_m^b)$ - diameter of cylinder	Wragg <sup>2)</sup>
Plate with unrestricted parallel flow 	<u>laminar</u> $0,67 Sc^{1/3} Re^{1/2}$	$Re < 3 \cdot 10^5$ to $10^6$	electrode length $L$ $Re = \frac{L u}{\nu}$	Levich <sup>3)</sup>
	$0,8 (Sc Re)^{0,1+fp} \frac{Sc Re}{1+1,30 (Sc Re)^{1/2}}$	$0 < Re < 5 \cdot 10^5$	ditto	Brauer <sup>4)</sup>
	<u>turbulent</u> const. $Sc^{0,33} Re^{0,9}$		electrode length $L$ $Re = \frac{L u}{\nu}$	Vielstich <sup>5)</sup>
Channel flow 	$\frac{0,037 Sc Re^{0,8}}{1+2,44 (Sc^{1/3}-1) Re^{-0,1}}$	$Re > 5 \cdot 10^5$	ditto	Brauer <sup>4)</sup>
	<u>laminar</u> $2,54 Sc^{1/3} \left(\frac{d_e}{L}\right)^{1/3} Re^{1/3}$	$Re < 2300$	hydraulic <sup>c)</sup> diameter $d_e$ $Re = \frac{d_e U}{\nu}$	Pickett <sup>6)</sup>
	<u>turbulent</u> ( $L/d_e > 10$ ) $0,023 Sc^{1/3} Re^{0,8}$	$Re > 2300$	electrode length $L$	Pickett <sup>6)</sup>



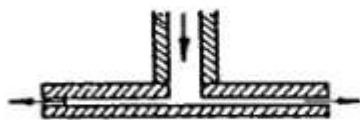
Rotating disc



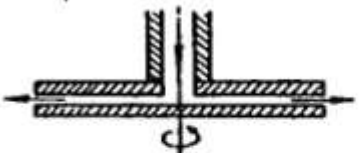
Rotating cylinder



Capillary gap cell



Pump cell



Gas evolving electrodes



laminar

$$0,60 Sc^{1/3} Re^{1/2} \quad d)$$

turbulent

$$0,011 Sc^{1/3} Re^{0,87}$$

turbulent

$$0.079 Sc^{0,356} Re^{0,7}$$

laminar<sup>e)</sup>  $h/r_i < 1$

$$2 \left( \frac{h^2}{R^2 - r_i^2} \right)^{1/3} Sc^{1/3} Re^{1/3}$$

turbulent<sup>f)</sup>  $h/r_i \ll 1$

$$\text{const} \left( \frac{h^2}{R^2 - r_i^2} \right)^{0,8} Re^{0,8}$$

laminar<sup>g)</sup>

$$c \left( \frac{h}{R} \right)^{1/2} \left( \frac{h^2}{R^2 - r_i^2} \right)^{1/2} Re^{1/2} Re_\phi^{1/2}$$

turbulent<sup>h)</sup>

$$a (1-\theta)^{1/2} Sc^{1/2} Re^{1/2}$$

$a = 1.38$  spherical bubbles

$$10^2 < Re < 10^4 - 10^5$$

$$Re > 10^6$$

$$10^2 < Re < 4 \times 10^5$$

$$Re = 2 \times 10^4$$

$$Re > 4 \times 10^5$$

$$Re/Re_\phi < 0,75$$

Radius  $r$

$$Re = \frac{r^2 \omega}{\nu}$$

ditto

Radius  $r$

$$Re = \frac{r^2 \omega}{\nu}$$

width of gap  $h$

$$Re = \frac{J_v}{h \nu}$$

width of gap  $h$

$$Re = \frac{J_v}{h \nu}$$

width of gap  $h$

$$Re = \frac{J_v}{h \nu}$$

$$Re_\phi = \frac{R^2 \omega}{\nu}$$

bubble diameter  $d$

$$Re = \frac{d \nu g}{\nu}$$

Levich<sup>3)</sup>

Riddiford<sup>7)</sup>

Dossenbach<sup>8)</sup>

Gabe<sup>9)</sup>

Wendt<sup>10)</sup>

Jansson<sup>11)</sup>

Jansson<sup>12)</sup>

Ibl<sup>13)</sup>

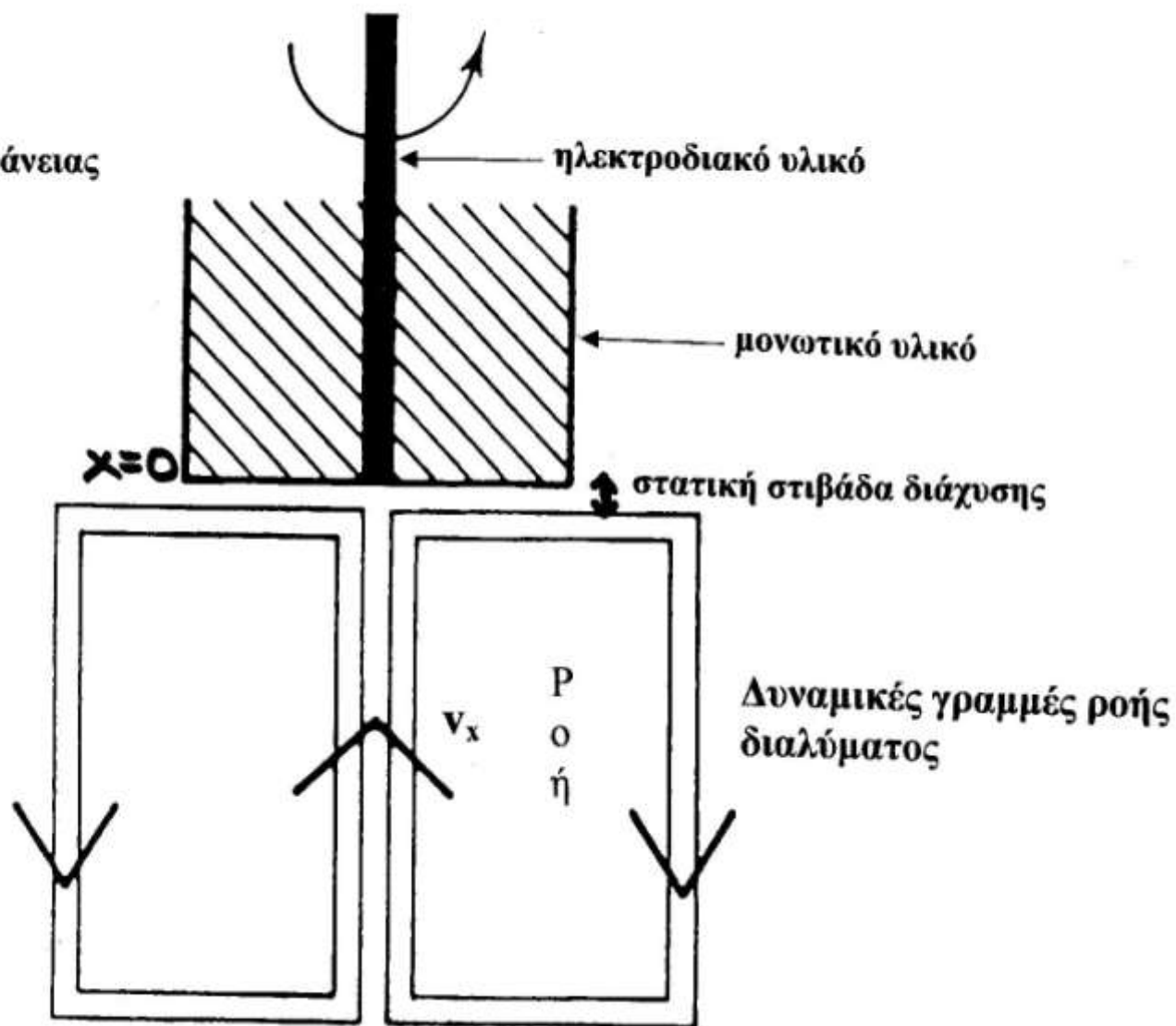
## ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟ ΠΕΡΙΣΤΡΕΦΟΜΕΝΟΥ ΔΙΣΚΟΥ

για ηλεκτρόδιο << μονωτικής επιφάνειας

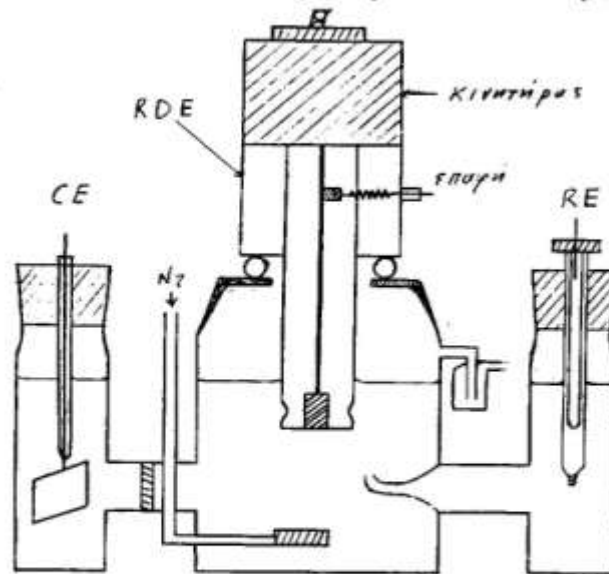
$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial C}{\partial x}$$

και

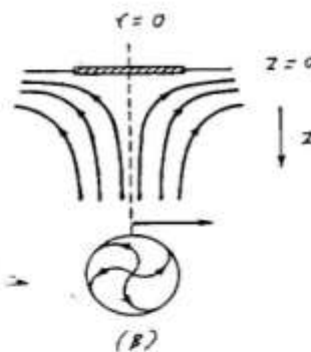
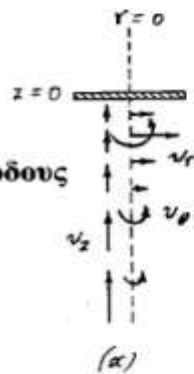
$$v_x = f(\omega^{3/2}) \quad (\text{Levich})$$



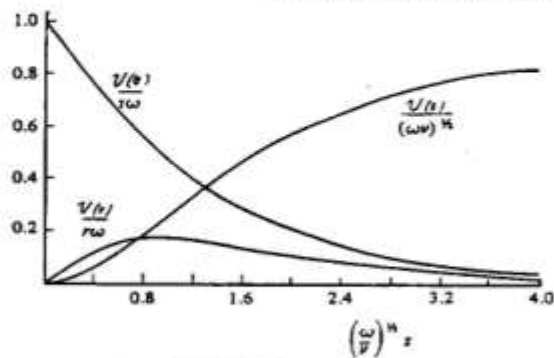
### Κυψέλη περιστρεφόμενου ηλεκτροδίου δίσκου (RDE)



Ταχύτητες ροής στοιχειώδους όγκου διαλύματος



Δυναμικές γραμμές ροής



Μεταβολή αδιάστατων μεγεθών ταχυτήτων με την απόσταση από την ηλεκτροδιακή επιφάνεια

**Πυκνότητα ορικού ρεύματος μεταφοράς μάζας  
σε ηλεκτρόδιο περιστρεφόμενου δίσκου**

$$i_L = \frac{nF\sqrt{2\pi}D^{2/3}Cf^{1/2}}{1.61\nu^{1/6}}$$

**(εξίσωση Levich)**

**f:** συχνότητα περιστροφής σε  $s^{-1}$  ή Hz (~4-64 Hz)

( $\omega=2\pi f$  : γωνιακή ταχύτητα περιστροφής σε  $rad\ s^{-1}$ ,

$f'=60f$  : περιστροφές ανά λεπτό σε rpm)

**$\nu$ :** κινηματικό ιξώδες ( $\sim 0.011\ cm^2s^{-1}$ )

**D:**  $cm^2s^{-1}$  ( $\sim 10^{-7} - 10^{-5}\ cm^2s^{-1}$ )

**$i_L$  vs.  $f^{1/2}$**  (ή  $\omega^{1/2}$  ή  $(f')^{1/2}$ ) : **Levich plot**

κλίση  $\rightarrow$  **n** ή **D**

## Ρεύμα στην περιοχή μικτού ελέγχου

Γενικά (για  $R \rightarrow O + ne^-$ , με μόνον το  $R$  παρόν στο διάλυμα):

$$\mathbf{i} = nFk_m(C_R^b - C_R^s) \quad (1) \quad (\text{μεταφορά μάζας})$$

$$\mathbf{i} = nFk_e C_R^s \quad (2) \quad (\text{μεταφορά φορτίου})$$

$$(1) \wedge (2) \Rightarrow nFk_m(C_R^b - C_R^s) = nFk_e C_R^s \Rightarrow$$
$$C_R^s = \frac{k_m}{k_m + k_e} C_R^b \quad (3)$$

$$(2) \wedge (3) \Rightarrow$$

$$\mathbf{i} = nF \frac{k_e k_m}{k_m + k_e} C_R^b =$$
$$\frac{nF}{\frac{1}{k_e C_R^b} + \frac{1}{k_m C_R^b}} = \frac{1}{\frac{1}{nFk_e C_R^b} + \frac{1}{nFk_m C_R^b}} = \frac{1}{\frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_L}} \Rightarrow$$

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_L} \quad (4)$$

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{I_k} + \frac{1}{I_L} \quad (5)$$

- Ανάλυση ολικού ρεύματος σε *κινητικό ρεύμα*  $I_k$  και *ρεύμα μεταφοράς μάζας*  $I_L$ .
- «Διόρθωση» του  $I$  για το  $I_L$ .
- «Διορθωμένα» διαγράμματα *Tafel*,  $\log I_k$  vs.  $E$ .

- Αν η πραγματική,  $A_{\Pi}$ , και η γεωμετρική επιφάνεια του ηλεκτροδίου  $A_{\Gamma}$ , διαφέρουν τότε οι (1)-(5) ισχύουν αν αντί του  $i$  βάλουμε  $I$  και αντί των  $k_e$  και  $k_m$  βάλουμε  $k_e A_{\Pi}$  και  $k_m A_{\Gamma}$ . (Ισχύει τότε  $I_k = nFk_e A_{\Pi}$ ,  $I_L = nFk_m A_{\Gamma}$  και  $i_k = I_k / A_{\Pi}$ ,  $i_L = I_L / A_{\Gamma}$ .)

Ειδικά για το RDE:

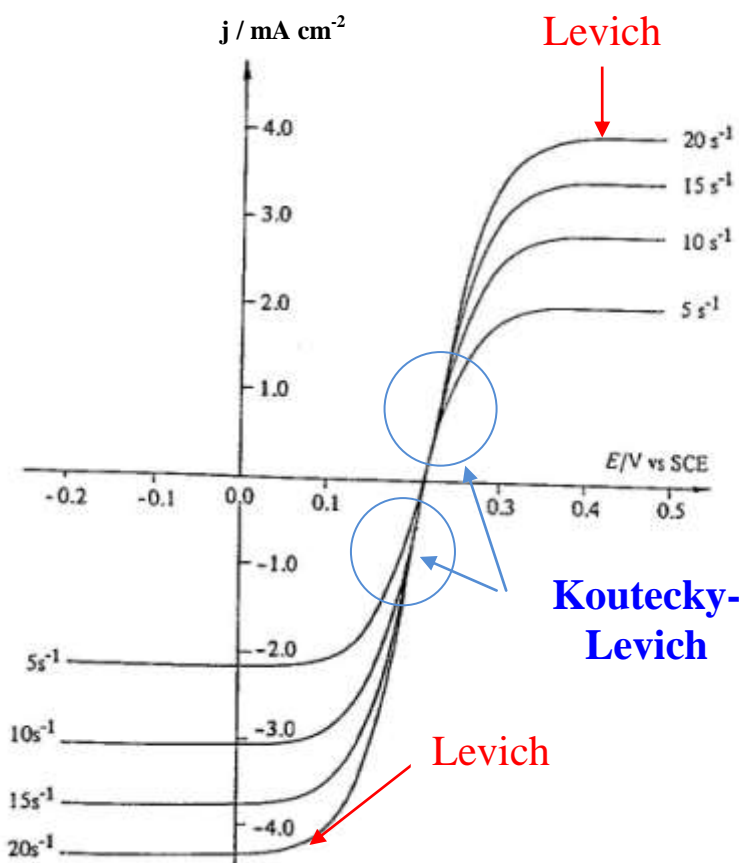
$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_L} = \frac{1}{nFk_e C} + \frac{1.61\nu^{1/6}}{nF\sqrt{2\pi D}^{2/3} C} \frac{1}{f^{1/2}}$$

*(εξίσωση Koutecky-Levich)*

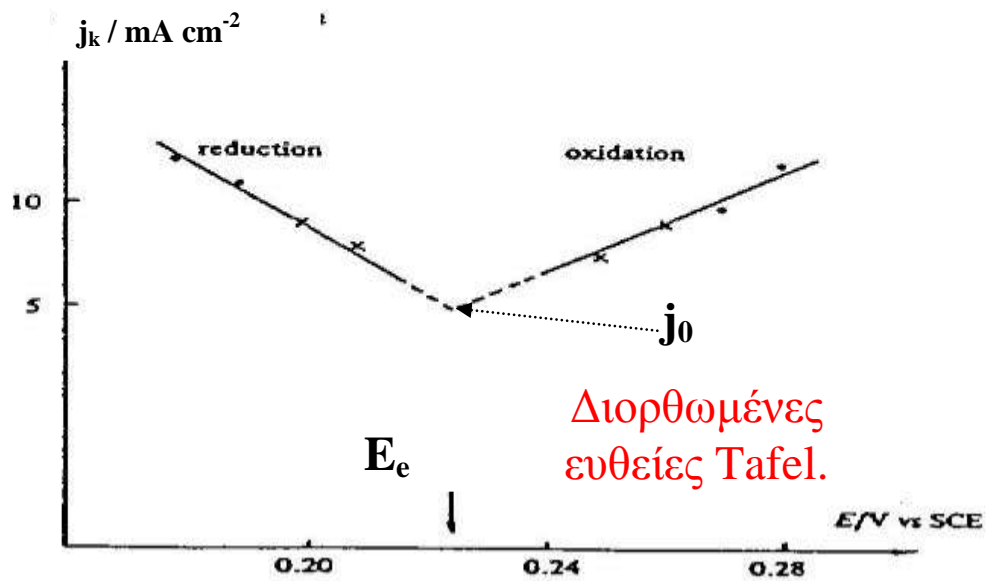
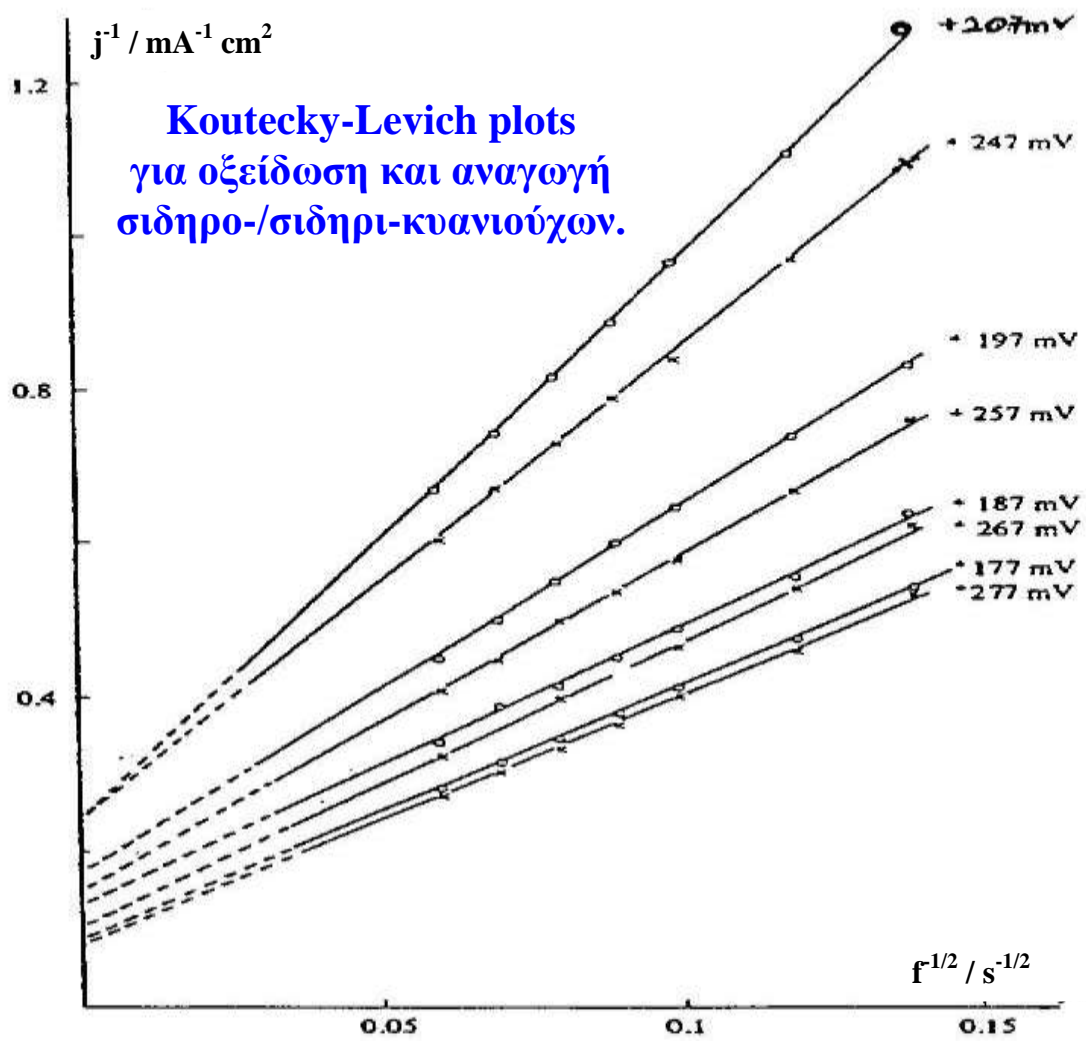
$1/i$  (ή  $1/I$ ) vs.  $1/f^{1/2}$  (ή  $\omega^{1/2}$  ή  $(f')^{1/2}$ ):

*Koutecky-Levich plot*

κλίση  $\rightarrow n$  ή  $D$ , τεταγμένη επί την αρχή  $\rightarrow k_e$  (για διάφορα  $E$ )

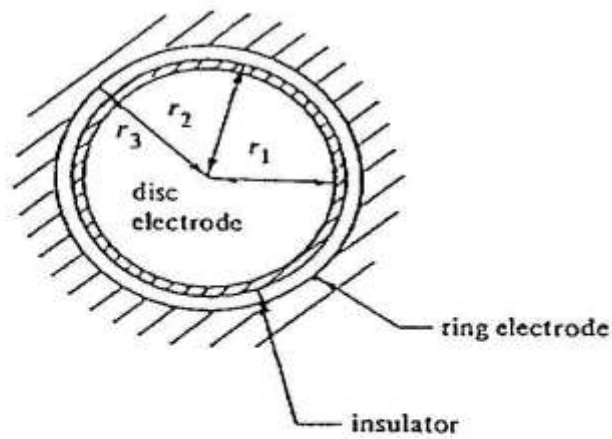


Οξείδωση και αναγωγή  
ισομοριακού μίγματος  
 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$

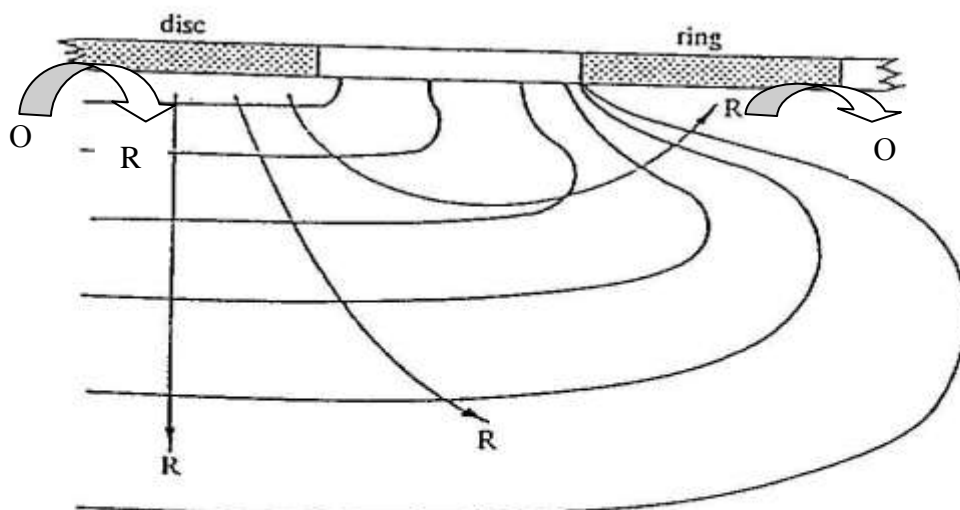


# ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟ ΠΕΡΙΣΤΡΕΦΟΜΕΝΟΥ ΔΑΚΤΥΛΙΟΥ-ΔΙΣΚΟΥ

(*Rotating Ring-Disk Electrode, RRDE*)

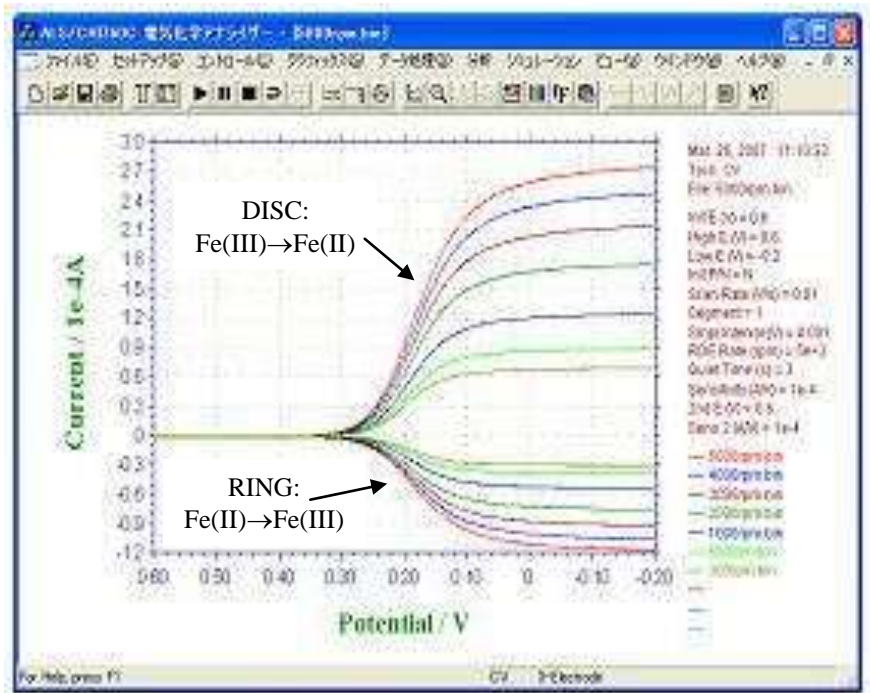


Σχέδιο άνω όψης RRDE, όπου απεικονίζονται τα βασικά στοιχεία του και οι διαστάσεις τους.



Προφίλ συγκεντρώσεων του προϊόντος R της δράσης  $O + ne^- \rightarrow R$  του δίσκου, το οποίο επαναοξειδώνεται προς O στον δακτύλιο.





1 mmol/l  $K_3Fe(CN)_6$  I-V curves under rotation rates: 5000, 4000, 3000, 2000, 1000, 500, 300 rpm, Pt ring - Pt disk electrode.

Συντελεστής συλλογής (*collection efficiency*):

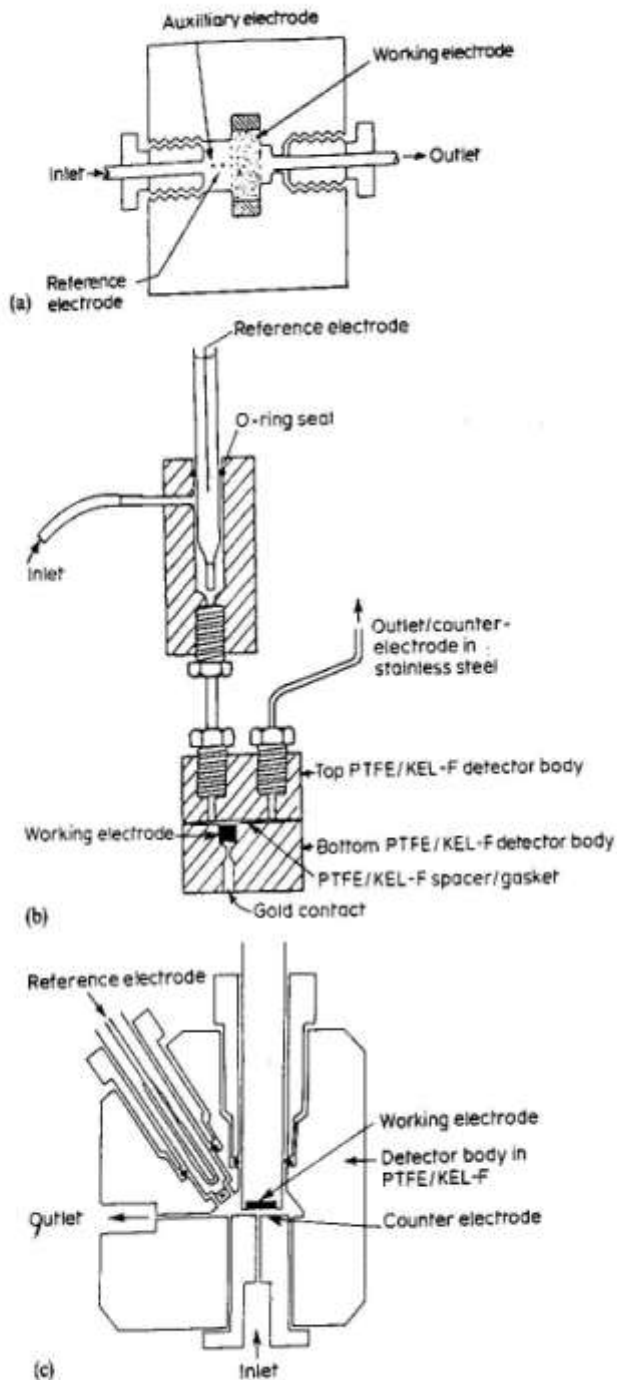
$$N = -j_R/j_D$$

Electrode	A	B	C	D	E
$r_1$ /mm	3.869	4.769	3.480	3.672	3.635
$r_2$ /mm	3.981	4.869	3.860	3.763	3.779
$r_3$ /mm	4.051	5.221	4.375	4.369	4.839
$N$ calculated	0.090	0.214	0.261	0.318	0.402
$N$ determined	0.097	0.215	0.263	0.328	0.404

Τιμές του  $N$  για διάφορες διαστάσεις των στοιχείων του RRDE.

# ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΚΥΨΕΛΕΣ ΡΟΗΣ

## Τύποι Ηλεκτροχημικών Κυψελών Ροής

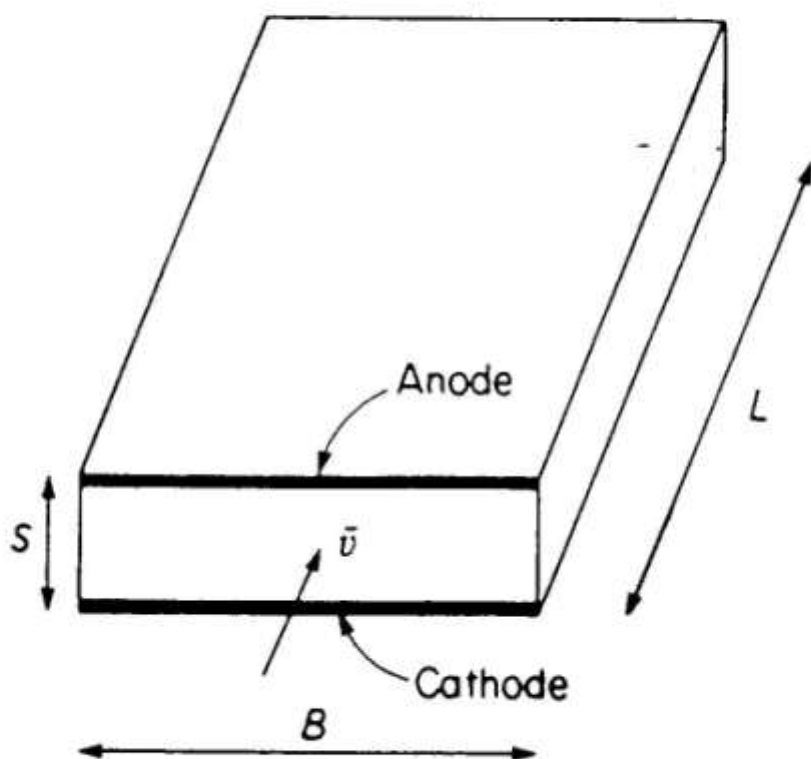


κυψέλη ροής μέσα από  
πορώδες ηλεκτρόδιο  
(π.χ. κουλομετρικός  
ανιχνευτής-  
*coulometric detector*)

κυψέλη ροής λεπτής στιβάδας  
(*thin layer cell*)

κυψέλη καταβροχής τοιχώματος  
(*wall jet cell*)

## Κυψέλη παραλλήλων ηλεκτροδίων πλάκας



Για νηματώδη ροή ( $Re < 2000$ ):

$$Sh = 1.85 Re^{1/3} Sc^{1/3} \left(\frac{S}{L}\right)^{1/3}$$

$$Re = \frac{l \cdot \bar{v}}{\nu} \quad Sc = \frac{\nu}{D} \quad Sh = \frac{k_m l}{D} = \frac{\left(\frac{I_L}{nFDAC}\right)l}{D}$$

$$l = d_e = \frac{2BS}{B+S}$$

Για μη αναπτυγμένη νηματώδη ροή ( $Re < 2000$ ) και κυψέλη λεπτής στιβάδας ( $L \gg d_e$ ):

$$I_L = 0.83 n F C D B R_e^{1/3} S c^{1/3}$$

$$R_e = \frac{l \cdot \bar{v}}{\nu} \quad S c = \frac{\nu}{D} \quad S h = \frac{k_m l}{D} = \frac{\left(\frac{I_L}{n F D A C}\right) l}{D}$$

$$l = L \quad A = B L$$

### Βέλτιστες διαστάσεις κυψέλης:

- *Μεγάλο εύρος κυψέλης B*  $\Rightarrow$  υψηλό σήμα  $I_L$
- *Μικρό μήκος κυψέλης L*  $\Rightarrow$ 
  - ✓ Υψηλός λόγος σήματος-“θορύβου” (signal-to-noise ratio,  $S/N$ ) ( $S = I_L$  (φαρανταϊκό)  $\propto L^{1/2}$ , αλλά  $N = I_C$  (χωρητικό)  $\propto A = B L$  οπότε  $S/N \propto L^{-1/2}$ )
  - ✓ Υψηλή πιστότητα αναπαραγωγής χρωματογραφικής κορυφής λόγω βραχύχρονης παραμονής ουσιών στην περιοχή ανίχνευσης.
- *Μικρό πάχος κυψέλης S*  $\Rightarrow$  υψηλή γραμμική ταχύτητα ροής  $v = Q/(BS) \Rightarrow$  υψηλός  $Re$  και τυρβώδης ροή  $\Rightarrow$  υψηλό σήμα  $I_L$ .