

# **ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ**

**Σωτήρης Σωτηρόπουλος**  
Αναπληρωτής Καθηγητής



**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΦΥΣΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ  
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ  
ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ  
54124 ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ**

[eczss@chem.auth.gr](mailto:eczss@chem.auth.gr)

**τηλ. 2310-997742, fax 2310-997709**

## ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

### 1. Γενικά για το ρόλο των ηλεκτροχημικών διεργασιών στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων

Η όλο και μεγαλύτερη συνειδητοποίηση της επικινδυνότητας των αστικών, γεωργικών και βιομηχανικών λυμάτων και η ολοένα αυστηρότερη περιβαλλοντική νομοθεσία, έχουν καταστήσει πια επιτακτική την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων. Απ' την άλλη μεριά, το συχνά υψηλό κόστος των πρώτων υλών μιας βιομηχανικής διεργασίας και μερικές φορές η εξάντληση των αποθεμάτων αυτών, καθιστούν ελκυστική την ανάκτηση και επαναχρησιμοποίηση ορισμένων συστατικών των λυμάτων. Για τους παραπάνω λόγους υπάρχει διαρκής έρευνα για την βελτιστοποίηση της πληθώρας των ήδη χρησιμοποιούμενων μεθόδων καθαρισμού και ανακύκλωσης υγρών αποβλήτων όπως και για την ανάπτυξη νέων μεθόδων.

Οι κυριότερες μέθοδοι καθαρισμού και ανακύκλωσης υγρών αποβλήτων μπορούν να ταξινομηθούν σε 4 μεγάλες κατηγορίες:

- (i) μέθοδοι *φυσικού διαχωρισμού*, βασιζόμενες στο μέγεθος ή τη μάζα των σωματιδίων του λύματος (π.χ. καθίζηση, διήθηση, επίπλευση, καταβύθιση, φυγοκέντριση)
- (ii) μέθοδοι *διαχωρισμού συστατικών*, βασιζόμενες στις διαφορές μεταξύ συγκεκριμένων φυσικοχημικών ιδιοτήτων των διαφόρων συστατικών (π.χ. απόσταξη, εξάτμιση, απαέρωση, ιονανταλλαγή, υπερδιήθηση, αντίστροφη ώσμωση, απορρόφηση, εκχύλιση)
- (iii) *χημικές* μέθοδοι, βασιζόμενες σε χημικές μετατροπές (π.χ. χημική οξείδωση, φωτοχημική οξείδωση, θερμική οξείδωση, ηλεκτροχημική οξείδωση ή αναγωγή)
- (iv) *βιολογικές* μέθοδοι, βασιζόμενες στη μετατροπή διαφόρων συστατικών με τη βοήθεια μικροοργανισμών (π.χ. αερόβια ή αναερόβια βακτηριακή αποικοδόμηση).

Οι ηλεκτροχημικές διεργασίες βασίζονται στη διέλευση ηλεκτρικού ρεύματος μεταξύ των ηλεκτροδίων μιας ηλεκτροχημικής κυψέλης όπου βρίσκεται ή διέρχεται το λύμα και στις χημικές μετατροπές που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων (άμεσος ηλεκτροχημικός καθαρισμός) ή στις επακόλουθες φυσικοχημικές δράσεις στο διάλυμα (έμμεσος καθαρισμός με τη βοήθεια ηλεκτροχημικά παραγόμενων αντιδραστηρίων ή ηλεκτροεπίπλευση μέσω των εκλυόμενων αερίων) ή τέλος, στην διαφορετική κινητικότητα ιόντων διαμέσω κατάλληλων μεμβρανών παρουσία του ηλεκτρικού πεδίου της κυψέλης (ηλεκτροδιάλυση). Κατατάσσονται γενικά στις χημικές μεθόδους καθαρισμού και ανακύκλωσης

(μιας και η διέλευση ρεύματος από την κυψέλη οδηγεί πάντα σε χημικές δράσεις στα ηλεκτρόδια) και αποτελούν ένα μάλλον μικρό τμήμα των μεθόδων αυτών. Παρ'όλα αυτά, υπάρχουν σήμερα αρκετές καθιερωμένες μέθοδοι ηλεκτροχημικής επεξεργασίας υγρών αποβλήτων όπως:

- η απομάκρυνση και/ή ανάκτηση βαρέων, τοξικών ή πολύτιμων μετάλλων (π.χ. Pb, Cd, Hg, Cu, Ni, Ag)
- η επεξεργασία λυμάτων που περιέχουν Cr (π.χ. από μονάδες επιμετάλλωσης όπου τα χρωμικά χρησιμοποιούνται ως αποξυστικά-etchants, από μονάδες οργανικής σύνθεσης όπου χρησιμοποιούνται ως οξειδωτικά κ.λ.π.)
- η ηλεκτροδιάλυση (π.χ. σε μονάδες αφαλάτωσης νερού, ανάκτησης μεταλλοκατιόντων από λύματα επιμετάλλωσης)
- η οξειδωτική επεξεργασία νερού με την *in situ* παραγωγή οξειδωτικών όπως υποχλωρίτη, υπεροξειδίου του υδρογόνου, όζοντος,  $Ag^+$  (π.χ. για τον καθαρισμό πισίνας ή βιομηχανικών λυμάτων από οργανικούς ρύπους)

Για κάποιες από τις παραπάνω εφαρμογές, η ηλεκτροχημική επεξεργασία είτε είναι η πλέον διαδεδομένη μέθοδος είτε συναγωνίζεται τις άλλες μεθόδους.

Για να γίνει μια προσπάθεια γενικής αξιολόγησης μιας κατηγορίας μεθόδων επεξεργασίας λυμάτων ως προς τις άλλες διαθέσιμες μεθόδους είναι χρήσιμο να καθορισθούν κάποια από τα χαρακτηριστικά που πρέπει να έχει μια ιδανική μέθοδος:

- (i) Χαμηλό κόστος (απαιτούμενης ενέργειας και υλικών)
- (ii) Αποτελεσματικότητα στην απομάκρυνση όσο το δυνατόν περισσότερων ρύπων από διαφορετικής σύστασης λύματα
- (iii) Ικανότητα ανάκτησης πολύτιμων ή επαναχρησιμοποιήσιμων συστατικών
- (iv) Ευελιξία στην κατεργασία μεγάλων ή μικρών όγκων λυμάτων και στον καθαρισμό αραιών λυμάτων
- (v) Περιβαλλοντικά φιλικός χαρακτήρας.

Οι ηλεκτροχημικές μέθοδοι παρουσιάζουν σημαντικά πλεονεκτήματα αναφορικά με τα σημεία (iii)-(v) παραπάνω και περιορισμένη ή μικρή αποτελεσματικότητα αναφορικά με τα σημεία (i)-(ii). Πρώτα απ'όλα η άμεση ηλεκτροχημική μετατροπή των ρύπων ή η έμμεση μετατροπή τους από ηλεκτροχημικά παραγόμενα αντιδραστήρια είναι εξ ορισμού φιλική προς το περιβάλλον αφού το ηλεκτρόνιο (το πρωταρχικό προϊόν ή αντιδρόν μιας ηλεκτροχημικής διεργασίας) είναι

ένα κατ'εξοχήν καθαρό προϊόν ή αντιδρών. Ακόμα και στην περίπτωση που ισχυρά αντιδραστήρια παράγονται (π.χ. τα ισχυρά οξειδωτικά χλώριο, υπεροξείδιο του υδρογόνου ή όζον), η ηλεκτροχημική παραγωγή τους *in situ* στο λύμα και στην ποσότητα που απαιτείται κατά περίπτωση, μειώνουν τους περιβαλλοντικούς κινδύνους που ενέχει η παραγωγή τους σε άλλες μονάδες και η συνεπακόλουθη αποθήκευση και μεταφορά τους όταν αυτά χρησιμοποιούνται στον κλασική χημική επεξεργασία των αποβλήτων. Ο ηλεκτροχημικός καθαρισμός μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για απόβλητα που έχουν υποστεί προκατεργασία και περιέχουν πια μικρές συγκεντρώσεις ρύπων (ppm ή και ppb) για περαιτέρω μείωση των επιπέδων τους όπως επίσης και για μικρούς όγκους λυμάτων αφού αφενός η μεγέθυνση/σμίκρυνση των ηλεκτροχημικών κυψελών είναι σχετικά εύκολη αφετέρου στην πράξη συνήθως χρησιμοποιούνται συστοιχίες κυψελών οπότε ανάλογα με τις ανάγκες της επεξεργασίας μπορεί να χρησιμοποιείται ορισμένος αριθμός αυτών. Τέλος, ειδικά για την περίπτωση ανάκτησης μετάλλων σε καθαρή μορφή από λύματα των κατιόντων τους και της αναγέννησης Cr(IV) από λύματα Cr(III), ορισμένες ηλεκτροχημικές διεργασίες είναι οι μόνες που παρέχουν εκλεκτική ανάκτηση ή ανακύκλωση συγκεκριμένων συστατικών των αποβλήτων. Απ' την άλλη μεριά, ο άμεσος ηλεκτροχημικός καθαρισμός υδατικών λυμάτων δεν απομακρύνει συνήθως όλους αδιακρίτως τους ρύπους αλλά μόνον αυτούς που το δυναμικό οξείδωσης ή αναγωγής τους είναι μικρότερα από αυτά της οξείδωσης ή αναγωγής του νερού (έκλυσης οξυγόνου ή υδρογόνου αντίστοιχα) για τις συγκεκριμένες συνθήκες pH και τα συγκεκριμένα ηλεκτροδιακά υλικά, ενώ και ο ρυθμός παραγωγής οξειδωτικών κατά τον έμμεσο ηλεκτροχημικό καθαρισμό περιορίζεται συχνά από την παράλληλη έκλυση οξυγόνου. Το σημαντικότερο όμως μειονέκτημα των ηλεκτροχημικών διεργασιών είναι το σχετικά υψηλό κόστος τους, τόσο λόγω των ειδικών ηλεκτροδιακών υλικών που απαιτούνται (κυρίως των ανόδων) όσο, κυρίως, λόγω της κατανάλωσης ηλεκτρικής ενέργειας που απαιτούν.

Συνοψίζοντας, θα μπορούσε να πει κανείς ότι η ηλεκτροχημική επεξεργασία αποβλήτων αποτελεί μια κατηγορία περιβαλλοντικά φιλικών και αναβαθμισμένων μεθόδων επεξεργασίας λυμάτων που όμως βρίσκουν σχετικά περιορισμένες εφαρμογές, κυρίως για λύματα πολύ συγκεκριμένης σύστασης και σχετικά μικρού όγκου.

## 2. Βασικές έννοιες και αρχές της ηλεκτροχημείας

### 2.α Ηλεκτροχημική κυψέλη και ηλεκτροδιακές δράσεις

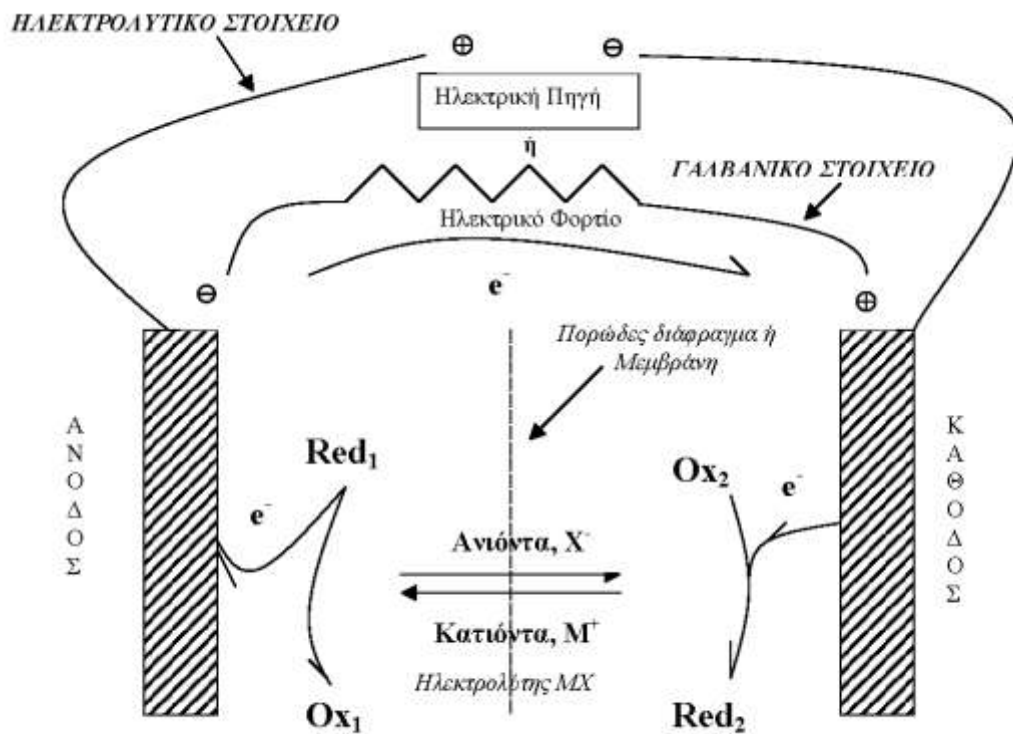
Σε μια απόπειρα ετυμολογικής προσέγγισης της επιστημονικού πεδίου που περιγράφεται με τον όρο *ηλεκτροχημεία*, μπορούμε να πούμε πως στις ηλεκτροχημικές διεργασίες έχουμε είτε χημικές δράσεις που προκαλούνται από τη διέλευση ηλεκτρικού ρεύματος είτε, αντίστροφα, ηλεκτρική ενέργεια παραγόμενη από αυθόρμητες χημικές δράσεις. Ο συνδετικός κρίκος μεταξύ χημείας (οξειδοαναγωγής) και ηλεκτρισμού είναι το ηλεκτρικό φορτίο (ιόντα, ηλεκτρόνια, οπές) που όπως θα δούμε παρακάτω μεταφέρεται ανάμεσα στα διάφορα μέρη ενός ηλεκτροχημικού συστήματος.

Το στοιχειώδες σύστημα μιας ηλεκτροχημικής διεργασίας είναι η *ηλεκτροχημική κυψέλη* ή *ηλεκτροχημικό στοιχείο* (*electrochemical cell*). Στο Σχήμα 1 παρουσιάζεται η σχηματική αναπαράσταση μιας απλής ηλεκτροχημικής κυψέλης όπου διακρίνονται τα βασικά συστατικά της:

- Δύο *ηλεκτρόδια* (άνοδος και κάθοδος), αποτελούμενα από ηλεκτρονικούς αγωγούς (μέταλλα, άνθρακα ή αγώγιμα πολυμερή) ή ημιαγωγούς.
- Δύο οξειδοαναγωγικά ζεύγη ουσιών ( $Ox_1/Red_1$  και  $Ox_2/Red_2$ ) όπου μια ουσία για κάθε ηλεκτρόδιο μεταπίπτει από την οξειδωμένη ( $Ox$ ) στην ανηγμένη ( $Red$ ) μορφή της με ανταλλαγή ηλεκτρονίων ή θετικά φορτισμένων οπών. Τα οξειδοαναγωγικά ζεύγη (*ηλεκτροενεργές ουσίες*) είναι είτε διαλυτά στο ομογενές (*bulk*) ηλεκτρολυτικό μέσο είτε ακινητοποιημένα πάνω στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια (Το κάθε ηλεκτρόδιο μαζί με το οξειδοαναγωγικό του ζεύγος αποτελεί το ένα από τα δύο *ημιστοιχεία* της κυψέλης).
- Ένα *ηλεκτρολυτικό μέσο* (ή δύο αλλά πάντα σε ηλεκτρολυτική-ιονική επαφή μεταξύ τους) όπου η μεταφορά φορτίου γίνεται με ιονική μεταφορά των ευκίνητων ιόντων του ηλεκτρολύτη υπό την επίδραση του εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου που εφαρμόζεται/αναπτύσσεται μεταξύ των ηλεκτροδίων. Το ηλεκτρολυτικό μέσο μπορεί να είναι είτε υγρό (π.χ. διάλυμα οξέος, βάσης ή άλατος ή τήγμα άλατος) είτε, κάποτε, ιονικά αγώγιμο στερεό πολυμερές). Ο ηλεκτρολύτης δεν συμμετέχει στις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις άμεσα και απλά άγει το ρεύμα μέσω ιονικής αγωγής («φέροντας ηλεκτρολύτη»).
- Κάποιου είδους *πορώδες διαχωριστικό* ή *ιονικά αγώγιμη μεμβράνη* (π.χ. πορώδες γυαλί ή πλαστικό, διάφραγμα ασβέστου, μεμβράνη πολυμερούς Nafion<sup>®</sup> ή Gortex

κ.λ.π.) που χρησιμοποιείται στις περισσότερες ηλεκτροχημικές εφαρμογές και παρεμποδίζει την ανάμιξη των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων και των προϊόντων/αντιδρώντων γύρω από τα δύο ηλεκτρόδια.

- *Εξωτερικό κύκλωμα*, απαρτιζόμενο από μεταλλικούς συλλέκτες ρεύματος, επαφές και σύρματα, όπως επίσης και πηγή συνεχούς ρεύματος ή ηλεκτρική συσκευή/συσσωρευτή.



**Σχήμα 1:** Σχηματική απεικόνιση απλής ηλεκτροχημικής κυψέλης

Συνοψίζοντας, η ροή ηλεκτρικού ρεύματος διαμέσω της κυψέλης εξασφαλίζεται με την κίνηση των ιόντων στο ηλεκτρολυτικό μέσο, την ανταλλαγή ηλεκτρονίων (ή οπών) στην επιφάνεια ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη και τη ροή ηλεκτρονίων στο εξωτερικό κύκλωμα. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα (1), υπάρχουν δύο τρόποι λειτουργίας μιας ηλεκτροχημικής κυψέλης: ως *ηλεκτρολυτικό στοιχείο*, όταν με την παροχή ηλεκτρικού ρεύματος επάγονται δράσεις στα ηλεκτρόδια, ή ως *γαλβανικό στοιχείο*, όταν αυθόρμητες χημικές δράσεις που λαμβάνουν χώρα στα ηλεκτρόδια έχουν σαν αποτέλεσμα την παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος. Το ηλεκτρόδιο όπου λαμβάνουν χώρα οξειδώσεις χαρακτηρίζεται ως άνοδος ( $Red_1 \leftrightarrow Ox_1 + ne^-$ ) και είναι ο

θετικός πόλος ηλεκτρολυτικού στοιχείου αλλά ο αρνητικός γαλβανικού στοιχείου. Το ηλεκτρόδιο όπου λαμβάνουν χώρα αναγωγές χαρακτηρίζεται ως κάθοδος ( $Ox_2 + ne^- \leftrightarrow Red_2$ ) και είναι ο αρνητικός πόλος ηλεκτρολυτικού στοιχείου αλλά ο θετικός γαλβανικού στοιχείου. Παραδείγματα εφαρμογών γαλβανικών στοιχείων (παραγωγή ηλεκτρισμού από χημικές δράσεις) αποτελούν:

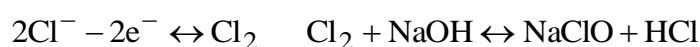
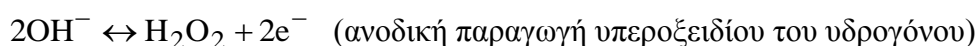
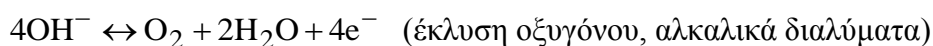
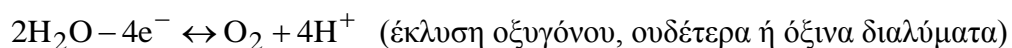
- οι μπαταρίες/συσσωρευτές (π.χ. μπαταρίες μολύβδου-οξέος, λιθίου, νικελίου-καδμίου, μεταλλο-υδριδίων)
- τα στοιχεία καύσης (fuel cells, π.χ. υδρογόνου-οξυγόνου, για μονάδες παραγωγής ενέργειας, αυτοκίνηση κ.α.)

Παραδείγματα εφαρμογών ηλεκτρολυτικών στοιχείων (διεξαγωγή χημικών δράσεων με κατανάλωση ηλεκτρισμού) αποτελούν:

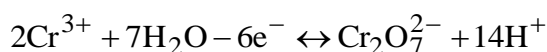
- οι βιομηχανικές ηλεκτρολύσεις (π.χ. παραγωγή χλωρίου-αλκάλεως, υδρογόνου κ.λ.π.)
- οι ηλεκτροσυνθέσεις (π.χ. οξειδωτική σύνθεση αδιπονιτριλίου-πρώτη ύλη του Nylon 66- από ακρυλονιτρίλιο)
- οι επιμεταλλώσεις και η επεξεργασία μετάλλων
- η αντιδιαβρωτική προστασία μεταλλικών υλικών/δομών
- η ηλεκτροανάλυση και οι ηλεκτροχημικοί αισθητήρες
- η επεξεργασία υγρών αποβλήτων (π.χ. ανάκτηση μεταλλοϊόντων, οξείδωση οργανικών ρύπων κ.λ.π.).

Χαρακτηριστικές αντιδράσεις με ιδιαίτερο ενδιαφέρον για ηλεκτροχημικές κυψέλες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων είναι οι ακόλουθες:

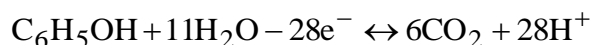
Στην άνοδο:



(παραγωγή χλωρίου-υποχλωρίτη)

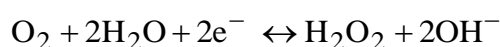
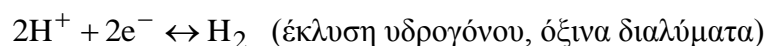


(αναγέννηση διχρωμικών από απόβλητα χρωμικού οξέος)

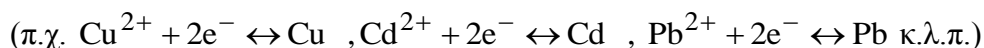
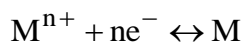


(ολική ανοδική οξείδωση φαινόλης προς διοξείδιο του άνθρακα)

Στην κάθοδο:



(καθοδική παραγωγή υπεροξειδίου του υδρογόνου)



(απομάκρυνση μεταλλοϊόντων με ηλεκτροαπόθεση).

Σε μια ηλεκτροδιακή δράση υπάρχουν συνήθως 4 παράμετροι που μπορούν να μεταβάλλονται: το δυναμικό ηλεκτροδίου (ή κυψέλης),  $E$ , το ρεύμα ή επιφανειακή πυκνότητα ρεύματος,  $I$  ή  $i = I/A$  όπου  $A$  η επιφάνεια του ηλεκτροδίου, ο χρόνος,  $t$ , και η συγκέντρωση ηλεκτροενεργής ουσίας στο ομογενές διάλυμα,  $C_b$ . Σε πολλές περιπτώσεις για τον χαρακτηρισμό της δράσης σχεδιάζονται πειράματα που η συγκέντρωση της ηλεκτροενεργής ουσίας μπορεί να θεωρηθεί αμετάβλητη κατά τη διάρκεια τους και άλλα που η συνολική συμπεριφορά του συστήματος να μη μεταβάλλεται με το χρόνο (πειράματα σταθερής κατάστασης). Στα πειράματα αυτά αναζητούνται σχέσεις που συνδέουν την πυκνότητα ρεύματος (ή το ρεύμα) με το δυναμικό δηλαδή συναρτήσεις της μορφής  $i=f(E)$  (συνήθως για τα ηλεκτρολυτικά στοιχεία) ή  $E=g(i)$  (συνήθως για τα γαλβανικά στοιχεία).

Το δυναμικό  $E_{\text{cell}}$  μιας ηλεκτροχημικής κυψέλης δίνεται από τη σχέση:

$$E_{\text{cell}} = E_C - E_A - IR_{\text{cell}} \quad (1)$$

όπου  $E_C$  και  $E_A$  είναι τα δυναμικά των ημιστοιχείων/ηλεκτροδίων της καθόδου και ανόδου αντίστοιχα και η πτώση τάσης  $IR_{\text{cell}}$  εκφράζει τις ωμικές απώλειες λόγω της διέλευσης ρεύματος μέσα από τα συστατικά της κυψέλης (κυρίως μέσα από τον ηλεκτρολύτη και το διάφραγμα/μεμβράνη). Τα  $E_C$  και  $E_A$  δίνονται με τη σειρά τους από τις:



$$E_C = (E_C)_{eq} - |\eta_C| \quad (2)$$

$$E_A = (E_A)_{eq} - |\eta_A|$$

όπου  $(E_C)_{eq}$  και  $(E_A)_{eq}$  είναι τα *δυναμικά* (θερμοδυναμικής) *ισορροπίας* των ηλεκτροδιακών δράσεων της καθόδου και της ανόδου και  $\eta_C$ ,  $\eta_A$  το επιπλέον δυναμικό (*υπέρταση*) που πρέπει να καταβληθεί για να περάσει ρεύμα από την κυψέλη, δηλαδή για να υπερνικηθούν οι περιορισμοί που οφείλονται κάποτε στην κινητική της μεταφοράς φορτίου (*υπέρταση μεταφοράς φορτίου* σε βραδείες, μη αντιστρεπτές δράσεις) ή στην μη επαρκή μεταφορά του ηλεκτροενεργού συστατικού προς το ηλεκτρόδιο (*υπέρταση μεταφοράς μάζας*).

Τα δυναμικά *ισορροπίας* (*δυναμικά Nernst*) δίνονται για κάθε ηλεκτρόδιο από την εξίσωση:

$$(E_C)_{eq} = E_C^0 + (RT/nF) \ln[(C_{Ox_1})_s / (C_{Red_1})_s] \quad (3)$$

$$(E_A)_{eq} = E_A^0 + (RT/nF) \ln[(C_{Ox_2})_s / (C_{Red_2})_s]$$

όπου  $E_C^0$  και  $E_A^0$  είναι τα *πρότυπα δυναμικά ισορροπίας* των δράσεων, όπως αυτά παρέχονται από θερμοδυναμικούς πίνακες δεδομένων και  $C_s$  οι επιφανειακές συγκεντρώσεις των ηλεκτροενεργών συστατικών. Τέλος, οι υπερτάσεις στην κάθοδο και στην άνοδο εξαρτώνται προφανώς από την πυκνότητα ρεύματος που διαρρέει την κυψέλη (με μια σχέση αιτίου-αποτελέσματος) δηλαδή ισχύει:

$$\begin{aligned} \eta_C &= f(i) \\ \eta_A &= g(i) \end{aligned} \quad (4)$$

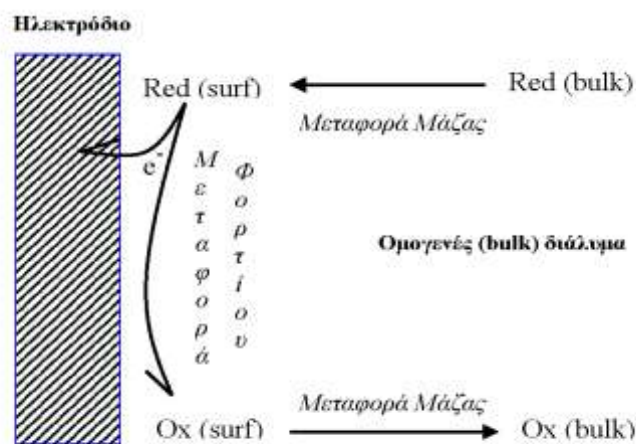
Με την ακριβή μορφή των εξισώσεων (3) και (4) θα ασχοληθούμε ξανά στην ενότητα της θερμοδυναμικής και κινητικής των ηλεκτροδιακών δράσεων.

Τα βασικά στάδια μιας ηλεκτροδιακής δράσης που λαμβάνει χώρα σε ένα ημιστοιχείο της κυψέλης είναι:

- *Μεταφορά μάζας*, του αντιδρώντος ηλεκτροενεργού συστατικού από το ομογενές διάλυμα (ή τις επιφανειακές στιβάδες όπου αυτό βρίσκεται) προς την ηλεκτρόδιακή επιφάνεια, όπως επίσης και των προϊόντων της δράσης μακριά από το ηλεκτρόδιο.
- *Μεταφορά φορτίου*, δηλαδή ετερογενής ανταλλαγή ηλεκτρονίων-ή οπών-μεταξύ του ηλεκτροενεργού συστατικού και του ηλεκτροδίου, πάνω στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια.
- *Επιφανειακές δράσεις*, όπως προσρόφηση, φασικές μεταβολές (π.χ. απόθεση) κ.α.

- *Ομογενείς χημικές δράσεις*, δηλαδή αντιδράσεις των αρχικών αντιδρώντων ή προϊόντων της δράσης με συστατικά του διαλύματος.

Από τα παραπάνω, τα δύο θεμελιώδη στάδια κάθε ηλεκτροδιακής δράσης, ακόμα και της απλούστερης, είναι αυτά της μεταφοράς μάζας και της ετερογενούς μεταφοράς φορτίου. Στο Σχήμα 2 δίνεται η σχηματική απεικόνιση αυτών των σταδίων για την περίπτωση μιας απλής ηλεκτροδιακής δράσης αναγωγής (του συστατικού Red σε Ox, όπου bulk και surf δηλώνουν το ομογενές διάλυμα και την ηλεκτροδιακή επιφάνεια αντίστοιχα).



**Σχήμα 2:** Σχηματική αναπαράσταση των θεμελιωδών σταδίων μιας απλής ηλεκτροδιακής δράσης αναγωγής του συστατικού Red προς Ox.

Το ρεύμα,  $I$  και η πυκνότητα ρεύματος,  $i$  που διαρρέει μια κυψέλη είναι ανάλογο με την ταχύτητα της (βραδύτερης) ηλεκτροδιακής δράσης που λαμβάνει χώρα σε ένα από τα ηλεκτρόδια. Αυτό προκύπτει αβίαστα από το ορισμό του ρεύματος,  $I=dQ/dt$ , και το νόμο ηλεκτρόλυσης του Faraday,  $Q=nNF$  (όπου  $Q$  το ηλεκτρικό φορτίο,  $n$  ο αριθμός των ηλεκτρονίων που ανταλλάσσονται από ένα μόριο της ηλεκτροενεργής ουσίας,  $N$  ο αριθμός των μορίων που έχουν ηλεκτροχημικά μετατραπεί και  $F=96500$  C/mol). Ο συνδυασμός των δύο σχέσεων οδηγεί στην  $I=nFdN/dt$ , αλλά ο ρυθμός μετατροπής της ηλεκτροενεργής ουσίας  $dN/dt$  ισούται εξ ορισμού με την ταχύτητα της ηλεκτροδιακής δράσης. Όπως αναφέραμε όμως μια απλή ηλεκτροδιακή δράση έχει δύο στάδια, αυτό της μεταφοράς μάζας ( $m$ ) και εκείνο της μεταφοράς φορτίου-ηλεκτρονίου ( $e$ ), και επομένως η ταχύτητα της συνολικής δράσης θα εξαρτάται από τις ταχύτητες των επι μέρους σταδίων της και των σταθερών ταχύτητας αυτών,  $k_m$  και  $k_e$ . Η πυκνότητα ρεύματος επομένως θα δίνεται από μια γενική σχέση της μορφής

$$i = f(k_m, k_e, C) \quad (5).$$

Ο συντελεστής μεταφοράς μάζας,  $k_m$ , εξαρτάται από τις συνθήκες ροής, τη γεωμετρία της κυψέλης (και σε ορισμένα πειράματα και από το χρόνο) αλλά είναι ανεξάρτητος του εφαρμοζόμενου δυναμικού. Ο συντελεστής μεταφοράς φορτίου,  $k_e$ , εξαρτάται έντονα από το δυναμικό με μία σχέση που προκύπτει από το ηλεκτροκινητικό πρότυπο που συνδυάζει τις σχέσεις Nernst και Arrhenius:

$$k_e = k_s \frac{\alpha n F |E - E_{eq}^0|}{RT} \quad (6)$$

όπου  $k_s$  είναι η πρότυπη σταθερά ταχύτητας της ηλεκτροχημικής δράσης (δηλαδή για  $E = E_{eq}^0$ ) και  $\alpha$  μια παράμετρος που θα ορίσουμε αργότερα. Συνδυάζοντας τις εξισώσεις μεταφοράς μάζας προς/από την ηλεκτροδιακή επιφάνεια και της κινητικής ετερογενούς δράσης πρώτης τάξης (τέτοια είναι η απλή ανταλλαγή ηλεκτρονίων στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου) προκύπτει πως η πυκνότητα ρεύματος απλής ηλεκτροδιακής δράσης δίνεται ως:

$$i = \frac{nF}{\frac{1}{k_e C_s} + \frac{1}{k_m C_b}} \quad (7)$$

όπου  $C_s$  και  $C_b$  είναι η συγκέντρωση της ηλεκτροενεργής ουσίας στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και στο bulk διάλυμα.

Ο γνωστός κανόνας της κινητικής ότι σε μία πολυσταδιακή δράση σταδίων με πολύ διαφορετικές ταχύτητες η ταχύτητα της συνολικής δράσης καθορίζεται από το βραδύτερο στάδιο (το οποίο χαρακτηρίζεται *στάδιο καθορίζον την ταχύτητα της αντίδρασης-rate determining step, rds*) επιβεβαιώνεται και για τις ηλεκτροδιακές δράσεις με τη βοήθεια της (7). Όταν το δυναμικό  $E$  είναι κοντά στο δυναμικό ισορροπίας  $E_{eq}^0$ , δηλαδή όταν  $|E - E_{eq}^0| \approx 0$ , και για σχετικά βραδεία μεταφορά φορτίου, δηλαδή όταν η  $k_s$  είναι πολύ μικρή, τότε, σύμφωνα με την (6), η  $k_e$  είναι επίσης μικρή και ισχύει:

$$k_e \ll k_m \Rightarrow i = nFC_s k_e \quad (8)$$

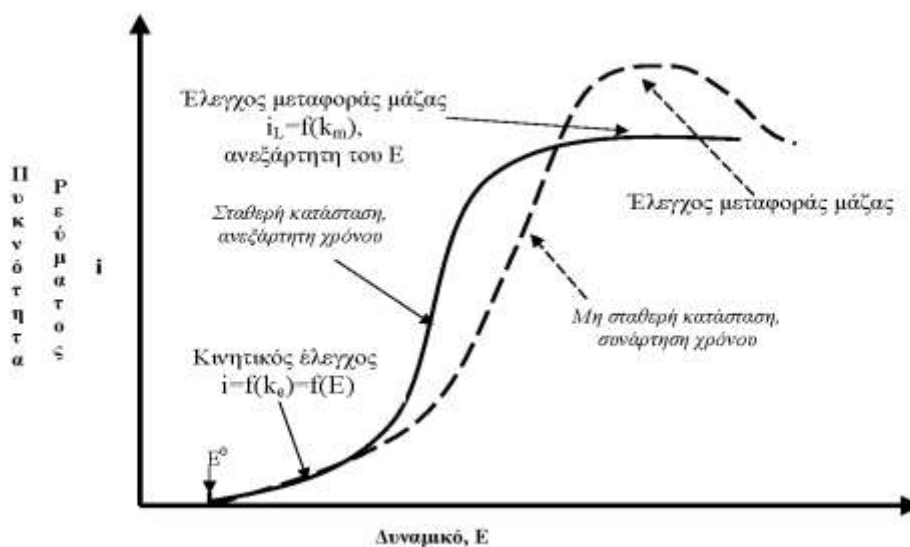
δηλαδή η ταχύτητα-ρεύμα καθορίζεται-ελέγχεται από τη μεταφορά φορτίου που είναι εδώ το βραδύτερο στάδιο (rds). Στην περίπτωση αυτή λέμε ότι επικρατεί *κινητικός έλεγχος ρεύματος*. Αντίθετα, όταν το δυναμικό  $E$  είναι ακραίο και πολύ μακριά από το  $E_{eq}^0$ , δηλαδή όταν  $|E - E_{eq}^0| \gg 0$  ή για *ταχύτατη μεταφορά φορτίου*, δηλαδή όταν η  $k_s$  είναι πολύ μεγάλη, τότε, σύμφωνα με την (6), η  $k_e$  είναι επίσης πολύ μεγάλη και ισχύει:

$$k_e \gg k_m \Rightarrow i = nFk_m C_b \quad (9)$$

δηλαδή η ταχύτητα-ρεύμα καθορίζεται-ελέγχεται από τη μεταφορά μάζας που είναι τώρα το βραδύτερο στάδιο (rds). Στην περίπτωση αυτή λέμε ότι επικρατεί *έλεγχος μεταφοράς μάζας*. Όταν δηλαδή το δυναμικό είναι τόσο ακραίο σε σχέση με το δυναμικό ισορροπίας ώστε όλη η ποσότητα της ηλεκτροενεργής ουσίας που φτάνει στο ηλεκτρόδιο να μετατρέπεται ηλεκτροχημικά, τότε  $C_s=0$  και το ρεύμα παίρνει την ορική του-μέγιστη (ως προς το δυναμικό) τιμή:

$$i_L = nFk_m C_b \quad (10)$$

Για τον χαρακτηρισμό μιας ηλεκτροδιακής δράσης λαμβάνονται ή κατασκευάζονται διαγράμματα ρεύματος-δυναμικού ( $i$  vs.  $E$ ) όπου μετράται το ρεύμα για διάφορες (σταθερές ή μεταβαλλόμενες) τιμές δυναμικού. Σχηματική αναπαράσταση των καμπυλών αυτών που αποτελούν τη γεωμετρική έκφραση των σχέσεων (6)-(10) δίνεται στο Σχήμα 3 για απλή ηλεκτροδιακή δράση με πεπερασμένη ταχύτητα μεταφοράς φορτίου.



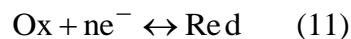
**Σχήμα 3:** Καμπύλες (πυκνότητας) ρεύματος-δυναμικού, σταθερής (πλήρης γραμμή) και μη σταθερής (διακεκομμένη γραμμή) κατάστασης. Στο σχήμα απεικονίζονται οι περιοχές κινητικού ελέγχου και ελέγχου μεταφοράς μάζας για απλή ηλεκτροδιακή δράση.

Η σιγμοειδής πλήρης γραμμή αντιστοιχεί σε πείραμα *σταθερής κατάστασης*, όπου το προφίλ συγκέντρωσης της ουσίας στο χώρο και οι συνθήκες μεταφοράς μάζας παραμένουν αμετάβλητες με το χρόνο (βλ. ενότητα 2.γ παρακάτω), ενώ η κορυφοειδής διακεκομμένη καμπύλη σε πείραμα

μη σταθερής κατάστασης, όπου το προφίλ συγκέντρωσης της ουσίας στο χώρο και οι συνθήκες μεταφοράς μάζας μεταβάλλονται με το χρόνο (όπως επίσης και το ελεγχόμενο δυναμικό). Παρατηρούμε ότι για μικρά σχετικά δυναμικά, όπου το βραδύτερο-rds στάδιο είναι η μεταφορά φορτίου (κινητικός έλεγχος) το οποίο εξαρτάται από το δυναμικό (σχέση (6)), το ρεύμα μεταβάλλεται έντονα με το δυναμικό («ποδαράκι» του «κύματος» ρεύματος-δυναμικού). Αντίθετα, για ακραία δυναμικά όπου η μεταφορά φορτίου είναι ταχεία (σχέση (6)), το βραδύτερο-rds στάδιο είναι η μεταφορά μάζας η οποία είναι ανεξάρτητη του δυναμικού («πλατά» ορικού ρεύματος σταθερής κατάστασης, κορυφή ρεύματος μη σταθερής κατάστασης-η μεταβολή του ρεύματος στην τελευταία περίπτωση οφείλεται στην μεταβολή με το χρόνο και όχι στην παράλληλη μεταβολή του δυναμικού). Τέλος, με αναφορά στο τελευταίο σχήμα πρέπει να σημειώσουμε ότι κατά σύμβαση της IUPAC τα ρεύματα οξείδωσης θεωρούνται θετικά (γι' αυτό κι αυξάνονται όσο μεγαλύτερο είναι το δυναμικό από αυτό της ισορροπίας) ενώ τα ρεύματα αναγωγής θεωρούνται αρνητικά (γι' αυτό κι αυξάνονται κατ' απόλυτη τιμή όσο μικρότερο είναι το δυναμικό από αυτό της ισορροπίας).

## 2.β Θερμοδυναμική και κινητική ηλεκτροδιακών δράσεων

Ας θεωρήσουμε την απλή ηλεκτροδιακή δράση

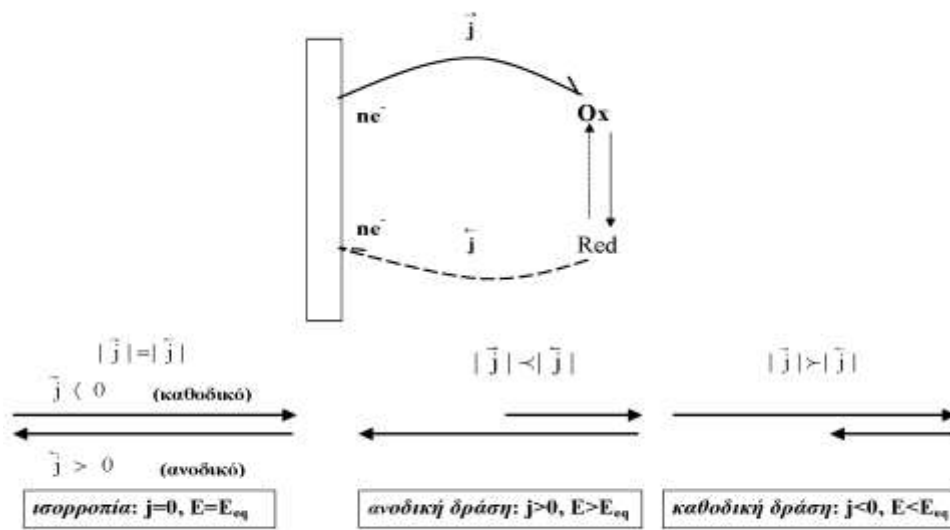


και ας ορίσουμε τη μερική πυκνότητα ρεύματος αναγωγής του Ox προς Red, δηλαδή την καθοδική πυκνότητα ρεύματος, ως  $\vec{j} < 0$  και τη μερική πυκνότητα ρεύματος οξείδωσης του Red προς Ox, δηλαδή την ανοδική πυκνότητα ρεύματος, ως  $\overleftarrow{j} > 0$ . Τότε, η ολική πυκνότητα ρεύματος που διαρρέει το ηλεκτρόδιο θα είναι ίση με το αλγεβρικό άθροισμα των δύο μερικών πυκνοτήτων:

$$i = \vec{j} + \overleftarrow{j} \quad (12)$$

Στην κατάσταση (θερμοδυναμικής) ισορροπίας της δράσης (11) η ταχύτητα της αναγωγής (δράση προς τα δεξιά) είναι ίση μ' αυτήν της οξείδωσης (δράση προς τα αριστερά). Αυτό σημαίνει ότι και οι μερικές πυκνότητες ρεύματος θα είναι ίσες και αντίθετες μεταξύ τους και η συνολική πυκνότητα ρεύματος μηδέν. Το δυναμικό του ηλεκτροδίου στην κατάσταση ισορροπίας ονομάζεται δυναμικό ισορροπίας (ηλεκτροδίου ή ημιστοιχείου),  $E_{\text{eq}}$ .

Όταν το εφαρμοζόμενο ή αναπτυσσόμενο δυναμικό  $E$  είναι μεγαλύτερο του  $E_{eq}$ , τότε η ανοδική πυκνότητα ρεύματος γίνεται μεγαλύτερη της καθοδικής, το συνολικό ρεύμα θετικό και η αντίδραση (11) λαμβάνει χώρα κυρίως προς τα αριστερά δηλαδή ευνοείται η οξειδωση. Αντίθετα, όταν το εφαρμοζόμενο ή αναπτυσσόμενο δυναμικό  $E$  είναι μικρότερο του  $E_{eq}$ , τότε η καθοδική πυκνότητα ρεύματος γίνεται κατ'απόλυτη τιμή μεγαλύτερη της ανοδικής, το συνολικό ρεύμα αρνητικό και η αντίδραση (11) λαμβάνει χώρα κυρίως προς τα δεξιά δηλαδή ευνοείται η αναγωγή. Τα παραπάνω δίνονται παραστατικά στο Σχήμα 4 που ακολουθεί.



**Σχήμα 4:** Μερικές πυκνότητες ρεύματος, ολική πυκνότητα ρεύματος και δυναμικό ηλεκτροδίου στην κατάσταση ισορροπίας, συνολικά ανοδικής-οξειδωτικής δράσης και συνολικά καθοδικής-αναγωγικής δράσης για την απλή ηλεκτροδιακή δράση  $Ox + ne^- \leftrightarrow Red$ .

Το δυναμικό ισορροπίας του ηλεκτροδίου/ημιστοιχείου προκύπτει από απλούς θερμοδυναμικούς συλλογισμούς με τη χρήση της έννοιας του ηλεκτροχημικού δυναμικού όλων των οντοτήτων της ηλεκτροδιακής δράσης  $Ox$ ,  $Red$ ,  $e^-$  (δηλαδή του χημικού δυναμικού και ενός ηλεκτροστατικού όρου). Δίνεται δε από τη σχέση Nernst δυναμικού ισορροπίας ημιστοιχείου:

$$E_{eq} = E_{eq}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(C_{Ox})_s}{(C_{Red})_s} \quad (13)$$

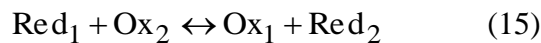
όπου  $E_{eq}^0$  είναι το πρότυπο δυναμικό του ημιστοιχείου και  $(C_{Ox})_s$ ,  $(C_{Red})_s$  οι επιφανειακές συγκεντρώσεις της οξειδωμένης και ανηγμένης μορφής της ηλεκτροενεργής ουσίας. Στην κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας όπου  $i=0$ , καμιά συνολική μεταβολή δεν λαμβάνει χώρα

και άρα οι επιφανειακές συγκεντρώσεις ταυτίζονται με αυτές του ομογενούς (bulk) διαλύματος  $(C_{Ox})_b$ ,  $(C_{Red})_b$  και έτσι η (13) μπορεί να γραφεί και ως:

$$E_{eq} = E_{eq}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(C_{Ox})_b}{(C_{Red})_b} \quad (14)$$

Ας σημειωθεί ότι στην περίπτωση που λαμβάνει συνολικά χώρα μια οξειδωση ή αναγωγή *αντιστρεπτά* δηλαδή κάτω από συνθήκες ισορροπίας του σταδίου μεταφοράς φορτίου (όταν αυτό είναι ταχύτατο), τότε για το δυναμικό ισορροπίας ισχύει αυστηρά μόνον η εξίσωση (13) των επιφανειακών συγκεντρώσεων. Ακόμα, τόσο στην (13) όσο και στην (14) πρέπει αυστηρότερα να χρησιμοποιούνται ενεργότητες αντί συγκεντρώσεων, αλλά συνήθως για αραιά διαλύματα οι bulk συγκεντρώσεις προσεγγίζουν τις bulk ενεργότητες οπότε η (14) ισχύει ικανοποιητικά. Το δυναμικό  $E_{eq}^0$  ονομάζεται *πρότυπο δυναμικό του ηλεκτροδίου/ημιστοιχείου* και είναι το δυναμικό ισορροπίας σε συνθήκες  $P=1 \text{ atm}$ ,  $T=298 \text{ K}$  και συγκεντρώσεις (αυστηρότερα, ενεργότητες) ίσες με  $1 \text{ M}$ , το πρόσημο του δε δίνεται κατά σύμβαση για την αντίδραση αναγωγής στο ηλεκτρόδιο. Θα πρέπει φυσικά να τονισθεί ότι, ενώ το δυναμικό κυψέλης-στοιχείου είναι πειραματικά μετρήσιμο, το δυναμικό ηλεκτροδίου-ημιστοιχείου αναφέρεται πάντα ως προς κάποιο *ηλεκτρόδιο αναφοράς* και μετράται ως το δυναμικό της κυψέλης που σχηματίζεται από το ηλεκτρόδιο αυτό και το ηλεκτρόδιο αναφοράς. Παραδείγματα ευρύτατα χρησιμοποιούμενων ηλεκτροδίων αναφοράς αποτελούν το *Κεκορεσμένο Ηλεκτρόδιο Καλομέλανα (saturated calomel electrode, SCE)*, το ηλεκτρόδιο *Αργύρου/Χλωριούχου Αργύρου (Ag/AgCl)* και το *Πρότυπο Ηλεκτρόδιο Υδρογόνου (Standard Hydrogen Electrode, SHE)* του οποίου το δυναμικό θεωρείται εξ'ορισμού ίσο με 0.

Το δυναμικό ισορροπίας της κυψέλης προκύπτει είτε από την εφαρμογή της σχέσης (14) και για τα δυο ηλεκτρόδια της ανόδου και καθόδου (βλ. Σχήμα 1) είτε με θεώρηση της συνολικής χημικής αντίδρασης:



και είναι:

$$\begin{aligned} (E_{eq})_{\text{cell}} &= (E_{eq})_C - (E_{eq})_A = \\ &= (E_{eq})_C^0 - (E_{eq})_A^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{Ox1} C_{Red2}}{C_{Red1} C_{Ox2}} = \\ &= (E_{eq})_{\text{cell}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{Ox1} C_{Red2}}{C_{Red1} C_{Ox2}} \end{aligned} \quad (16)$$

Η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs της συνολικής αντίδρασης (15) προκύπτει (από τον 1<sup>ο</sup> θερμοδυναμικό νόμο για σύστημα ικανό για παραγωγή ηλεκτρικού έργου ή από τη διατύπωση της χημικής ισορροπίας βάσει των ηλεκτροχημικών δυναμικών) ότι δίνεται από τη *σχέση ισορροπίας του Nernst*:

$$\Delta G = -nF(E_{\text{eq}})_{\text{cell}} \quad (17)$$

Από την (17) προκύπτει πως, αν το δυναμικό της κυψέλης όπως ορίζεται στην (16) είναι θετικό τότε η  $\Delta G$  είναι αρνητική και η χημική αντίδραση (15) λαμβάνει χώρα αυθόρμητα προς τα δεξιά και, παρουσία ηλεκτροδίων, μπορεί να παράγει ηλεκτρικό ρεύμα (γαλβανικό στοιχείο).

Αντίθετα, αν το δυναμικό της κυψέλης είναι αρνητικό τότε η  $\Delta G$  είναι θετική και η χημική αντίδραση (15) δεν λαμβάνει χώρα αυθόρμητα προς τα δεξιά αλλά μπορεί να λάβει χώρα με την εφαρμογή δυναμικού αλγεβρικά μικρότερου του  $(E_{\text{eq}})_{\text{cell}}$  με κατάλληλα ηλεκτρόδια (ηλεκτρολυτικό στοιχείο).

Όπως προαναφέρθηκε, όταν το δυναμικό του ηλεκτροδίου,  $E$ , αποκλίνει θετικά ή αρνητικά από το δυναμικό ισορροπίας,  $E_{\text{eq}}$ , τότε το ολικό ρεύμα που διαρρέει το ηλεκτρόδιο είναι θετικό-ανοδικό-οξειδωσης ή αρνητικό-καθοδικό-αναγωγής. Σύμφωνα με το ηλεκτροκινητικό πρότυπο της μεταφοράς φορτίου, όπου αυτή αντιμετωπίζεται ως ετερογενής καταλυτική αντίδραση πρώτης τάξης με ενέργεια ενεργοποίησης ανάλογη του δυναμικού, για μια απλή ηλεκτροδιακή δράση που ελέγχεται από μεταφορά φορτίου (κινητικός έλεγχος), η πυκνότητα ρεύματος δίνεται από την *εξίσωση Butler-Volmer*:

$$i = i_0 e^{\frac{\alpha_a n \alpha F}{RT} \eta} - i_0 e^{\frac{-\alpha_c n \alpha F}{RT} \eta} \quad (18)$$

όπου

$\eta$ : η εφαρμοζόμενη υπέρταση,  $\eta = E - E_{\text{eq}}$

$n_\alpha$ : ο αριθμός των ηλεκτρονίων που ανταλλάσσονται στο βραδύτερο από τα στάδια μεταφοράς φορτίου, το οποίο και αποτελεί το rds της ηλεκτροδιακής δράσης

$\alpha_a, \alpha_c$ : ο ανοδικός και καθοδικός *συντελεστής μεταφοράς φορτίου* (charge/electron transfer coefficient) που, αν και ορίζεται θεωρητικά και μπορεί να προβλεφθεί με βάση τον μηχανισμό της δράσης, στην πράξη αποτελεί μια πειραματικά ευρισκόμενη παράμετρο που αντανακλάται στο βαθμό συμμετρίας του ανοδικού και καθοδικού τμήματος των καμπυλών ρεύματος –δυναμικού (ισχύει  $\alpha_a + \alpha_c = 1$  και τυπικές τιμές των  $\alpha$  είναι από 0.3 έως 0.7).

$i_0$ : η *πυκνότητα ρεύματος μεταφοράς φορτίου* (exchange current density)



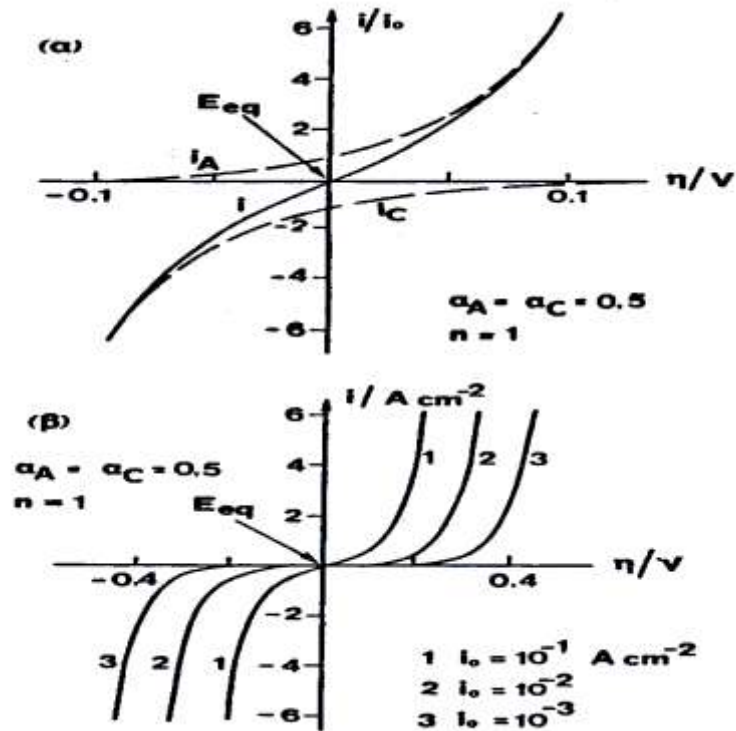
$i_0 = nFk_s(C_{Ox})^{\alpha_a}(C_{Red})^{\alpha_c}$  που εξαρτάται από την πρότυπη σταθερά ταχύτητας της μεταφοράς φορτίου και είναι μέτρο της ταχύτητας αυτής άρα και της ηλεκτροκαταλυτικής ικανότητας του ηλεκτροδίου για τη συγκεκριμένη ηλεκτροδιακή δράση. Είναι η απόλυτη τιμή της ανοδικής και καθοδικής μερικής πυκνότητας ρεύματος όταν αυτές είναι ίσες και αντίθετες μεταξύ τους, δηλαδή στην κατάσταση ισορροπίας (βλ. Σχήμα 4).

Στην εξίσωση Butler-Volmer ο πρώτος, θετικός όρος εκφράζει το ανοδικό ρεύμα,  $i_A$ , της οξειδωσης  $Red \rightarrow Ox + ne^-$ , ενώ ο δεύτερος, αρνητικός όρος το καθοδικό ρεύμα,  $i_C$ , της αναγωγής της δράσης κατά την αντίθετη φορά  $Ox + ne^- \rightarrow Red$ , στο ίδιο πάντα ηλεκτρόδιο. Όταν  $E > E_{eq} \Rightarrow \eta > 0$ , ο πρώτος όρος είναι μεγαλύτερος του δεύτερου κατ' απόλυτη τιμή οπότε το ολικό ρεύμα είναι θετικό και λαμβάνει χώρα η ανοδική οξειδωση. Στην αντίθετη περίπτωση που το δυναμικό λάβει τιμές μικρότερες αυτού της ισορροπίας, η υπέρταση  $\eta$  είναι αρνητική, ο δεύτερος όρος επικρατεί και λαμβάνει χώρα η καθοδική αναγωγή. Η γραφική παράσταση της εξίσωσης (18) δίνεται στο Σχήμα 5(α) όπου εκτός από το ολικό ρεύμα παριστάνονται με διακεκομμένες γραμμές και οι επιμέρους συνεισφορές του ανοδικού-πρώτου και καθοδικού-δεύτερου όρου της (18). Στο Σχήμα 5(β) φαίνεται η επίδραση της τιμής της  $i_0$  στη μορφή της καμπύλης πυκνότητας ρεύματος-δυναμικού (υπέρτασης): όσο μεγαλύτερη η  $i_0$ , τόσο μεγαλύτερη και η πυκνότητα ρεύματος  $i$  για την ίδια τιμή εφαρμοζόμενης υπέρτασης  $\eta$ -δυναμικού  $E$  ή, αντίστροφα, τόσο μικρότερο το δυναμικό και η ηλεκτρική ενέργεια που απαιτούνται για την επίτευξη του ίδιου ρυθμού ηλεκτροδιακής δράσης, δηλαδή τόσο μεγαλύτερη η ηλεκτροκαταλυτική ικανότητα του ηλεκτροδίου.

Όπως προκύπτει από την παρατήρηση του Σχήματος 5(α) και επιβεβαιώνεται και από το σύνολο των πειραματικών δεδομένων, όταν η τιμή της υπέρτασης υπερβεί μία τιμή ή πέσει κάτω από μια άλλη, το ρεύμα καθορίζεται πλήρως από τον ανοδικό ή καθοδικό αντίστοιχα όρο της Butler-Volmer. Το ίδιο αποτέλεσμα προκύπτει από τη θεώρηση της σχέσης (18):

- για  $\eta < -0.052V$  είναι  $|i| = |i_c| = j_0 \exp\left(\frac{-\alpha_c nF}{RT} \eta\right)$  (19)  
αναγωγή (καθοδικό ρεύμα, αρνητική  $\eta$ )

- για  $\eta > 0.052V$  είναι  $i = i_a = j_0 \exp\left(\frac{\alpha_a nF}{RT} \eta\right)$  (20)  
οξείδωση (ανοδικό ρεύμα, θετική  $\eta$ )



**Σχήμα 5** (α) Διάγραμμα κανονικοποιημένης πυκνότητας ρεύματος ( $i/i_0$ ) με την υπέρταση όπου παριστάνεται η εξίσωση Butler-Volmer (συνεχής γραμμή) και οι ανοδικοί και καθοδικοί όροι της (διακεκομμένες γραμμές) (β) Διαγράμματα πυκνότητας ρεύματος  $i$  με την υπέρταση, για διάφορες τιμές πυκνότητας ρεύματος ανταλλαγής,  $i_0$  (Αρχές και Μεθοδοι Ηλεκτροδιακών Δράσεων, Γ.Ι.Κοκκινίδη, Εκδόσεις Γιαχούδη-Γιαπούλη, Θεσσαλονίκη, 1992).

Η λογαρίθμιση των σχέσεων των ορικών περιπτώσεων της Butler-Volmer (19) και (20) οδηγεί στις παρακάτω γραμμικές εξισώσεις Tafel των οποίων οι γραφικές παραστάσεις  $\log|i| - \eta$  χρησιμοποιούνται ευρύτατα στην διελεύκανση του μηχανισμού ηλεκτροδιακών δράσεων και στην αξιολόγηση ηλεκτροκαταλυτών:

$$\log|i_c| = \log j_0 - \frac{\alpha_c n F}{RT} \eta = \log j_0 + \frac{\alpha_c n F}{RT} |\eta| \quad (21)$$

$$\log|i_a| = \log j_0 + \frac{\alpha_a n F}{RT} \eta \quad (22)$$

Εδώ πρέπει να τονίσουμε ότι τα ανοδικά και καθοδικά ρεύματα όπως και η υπέρταση  $\eta$  στις σχέσεις (18)-(22) αναφέρονται στο ίδιο ηλεκτρόδιο (ανάλογα με το αν η υπέρταση είναι θετική ή αρνητική) και δεν πρέπει να συγχέονται με την υπέρταση της ανόδου  $\eta_A$  και της καθόδου  $\eta_C$  της

κυψέλης που εμφανίζονται στην σχέση (2) της προηγούμενης ενότητας και οι οποίες αναφέρονται σε ηλεκτρόδια των οποίων η υπέρταση είναι αρκετά μεγάλη ώστε το ένα να συμπεριφέρεται ως κάθοδος (σύμφωνα με την (21)) και το άλλο ως άνοδος (σύμφωνα με την (22)).

## 2.γ Ηλεκτροκατάλυση

Ο όρος ηλεκτροκατάλυση αναφέρεται στην ικανότητα ορισμένων ηλεκτροδίων να αυξάνουν την κινητική της μεταφοράς φορτίου (ή πράγμα το ίδιο, την πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής  $i_0$ ) συγκεκριμένων ηλεκτροδιακών δράσεων. Οι περισσότερες ηλεκτροδιακές δράσεις πρακτικού ενδιαφέροντος είναι πολυσταδιακές και συνήθως ένα ή περισσότερα από τα στάδια της δράσης είναι σχετικά βραδείες μεταφορές φορτίου με αποτέλεσμα να απαιτείται (ή να λαμβάνει χώρα) η καταβολή ή απώλεια υψηλής υπέρτασης (μερικών εκατοντάδων mV) κατά την εξαναγκασμένη ή αυθόρμητη διεξαγωγή τους σε ικανοποιητικό ρυθμό δηλαδή για τη διέλευση σημαντικού ρεύματος. Παραδείγματα τέτοιων αντιδράσεων, που επειδή έχουν βραδύτερη κινητική μεταφοράς φορτίου από το ρυθμό μεταφοράς μάζας βρίσκονται (τουλάχιστον για πρακτικές τιμές εφαρμοζόμενης υπέρτασης) υπό κινητικό έλεγχο, είναι η έκλυση υδρογόνου, η έκλυση οξυγόνου, η αναγωγή οξυγόνου, η παραγωγή χλωρίου, υπεροξειδίου του υδρογόνου και όζοντος, η οξειδωση των ιόντων Cr(III) και των κυανιούχων, η οξειδωση οργανικών καυσίμων ή ρύπων κ.α.

Αν και οι περισσότεροι ηλεκτροκαταλύτες αναπτύσσονται με βάση εμπειρικούς κανόνες και ακριβής ερμηνεία για τη δράση τους συνήθως δεν υπάρχει, κάποιοι παράγοντες που ρυθμίζουν την ηλεκτροκαταλυτική ικανότητα είναι γνωστοί. Οι παράγοντες αυτοί πρέπει να ευνοούν την αλληλεπίδραση του υποστρώματος με τα αντιδρώντα και τη συνεπακόλουθη διάσπαση κάποιων δεσμών τους, αλλά η αλληλεπίδραση αυτή δεν πρέπει να είναι ισχυρότερη από την τάση δημιουργίας νέων δεσμών στα προϊόντα. Οι τρεις κυριότεροι παράγοντες που επηρεάζουν την ηλεκτροκαταλυτική ιδιότητα των ηλεκτροδιακών υλικών είναι:

- Η προσρόφηση των αντιδρώντων και η εκρόφηση των προϊόντων.

Η ισχύς της αλληλεπίδρασης ηλεκτροκαταλύτη-αντιδρώντος είναι κρίσιμη. Συνήθως, δεσμοί ενδιάμεσης ισχύος οδηγούν σε μέγιστη ηλεκτροκαταλυτική ικανότητα. Για τον σχηματισμό τέτοιων δεσμών ο καταλύτης πρέπει να έχει μονήρη ηλεκτρόνια ή/και ασυμπλήρωτα τροχιακά κατάλληλης ενέργειας με τα οποία να σχηματίζει δεσμούς κατάλληλης ισχύος με το αντιδρών. Έχει επίσης αναφερθεί ότι ασθενείς π-δεσμοί μεταξύ αντιδρώντος και επιφάνειας ενισχύουν το φαινόμενο της προσρόφησης. Με βάση τα παραπάνω, δεν είναι παράξενο πως όλοι οι

ηλεκτροκαταλύτες περιέχουν μεταβατικά μέταλλα ή ιόντα τους. Μάλιστα, όταν τα μεταβατικά μέταλλα βρίσκονται με τη μορφή οξειδίων ή συμπλόκων αυτό συμβαίνει απλά για να τροποποιηθούν οι ηλεκτρονικές ιδιότητες του κεντρικού μετάλλου.

- Η προσρόφηση ουσιών που δηλητηριάζουν-μολύνουν τον ηλεκτροκαταλύτη.

Το πρόβλημα είναι ιδιαίτερα έντονο όταν το δηλητήριο δεν είναι απλά μία πρόσμιξη στο μίγμα των αντιδρώντων (οπότε και θα μπορούσε να απομακρυνθεί) αλλά ένα ενδιάμεσο ή προϊόν της ίδιας της ηλεκτροδιακής δράσης. Αυτό συμβαίνει κυρίως στις οξειδώσεις οργανικών ουσιών (όπου π.χ. σχηματίζεται ισχυρά προσροφημένο CO, υμένα πολυμερών κ.α.) και αντιμετωπίζεται με τη χρήση μικτών ή τροποποιημένων καταλυτών που καταστρέφουν το δηλητήριο.

- Γεωμετρικοί παράγοντες της καταλυτικής επιφάνειας.

Η απόσταση μεταξύ των καταλυτικών κέντρων η οποία εξαρτάται από το μέγεθος των σωματιδίων του καταλύτη ή την κρυσταλλική δομή του και καθορίζει την πιθανότητα προσρόφησης μεγάλων μορίων σε πολλαπλά κέντρα, την κινητική αντίδρασης δύο προσροφημένων αντιδρώντων ή αυτή της διάσπασης δεσμών.

Ο Πίνακας 1 παρουσιάζει ορισμένα χαρακτηριστικά παραδείγματα ηλεκτροκαταλυτικών ηλεκτροδίων που χρησιμοποιούνται για συγκεκριμένες ηλεκτροδιακές δράσεις. Γενικά, ηλεκτροκαταλύτες πρακτικών εφαρμογών πρέπει να έχουν τις παρακάτω προδιαγραφές:

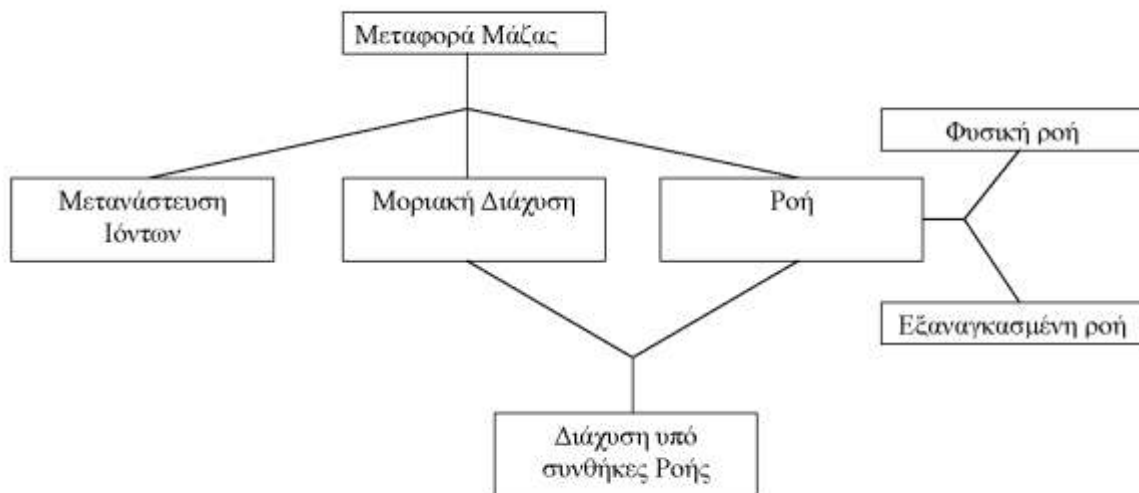
- (i) να καταλύουν-αυξάνουν την κινητική της συγκεκριμένης ηλεκτροδιακής δράσης
- (ii) να παρουσιάζουν καλή εκλεκτικότητα ως προς τη συγκεκριμένη δράση, δηλαδή να μην καταλύουν ανταγωνιστικές δράσεις γιατί τότε τμήμα της καταβαλλόμενης ενέργειας δεν είναι χρήσιμο
- (iii) να μπορούν να μορφοποιηθούν ως λεπτά επιστρώματα μεγάλης επιφάνειας πάνω σε άλλα ηλεκτρόδια, μιας και αρκετοί από τους ηλεκτροκαταλύτες είναι ακριβοί (π.χ. Pt, Ir, Ru, Ni, Ti)
- (iv) να παρουσιάζουν ηλεκτροχημική σταθερότητα στην διάβρωση σε ανοικτό κύκλωμα και (όσοι χρησιμοποιούνται ως άνοδοι) σε υψηλά θετικά δυναμικά
- (v) να παρουσιάζουν υψηλή μηχανική σταθερότητα
- (vi) να διατηρούν την ηλεκτροκαταλυτική τους ικανότητα για μεγάλο χρονικό διάστημα (κατά προτίμηση της τάξης μερικών χρόνων).

**Πίνακας 1:** Παραδείγματα συνηθισμένων ηλεκτροδιακών δράσεων και ηλεκτροκαταλυτών που τις καταλύουν

Ηλεκτροδιακή δράση	Μέσο	Ηλεκτροκαταλύτες	Σχόλια
<i>Έκλυση H<sub>2</sub></i>	ισχυρά αλκαλικό  όξινο	Raney Ni κράματα Ni Pt  Pt/Ti	Επιστρώσεις του καταλύτη πάνω σε ηλεκτρόδια Ni ή ατσαλιού
<i>Έκλυση O<sub>2</sub></i>	αλκαλικό  όξινο	Ni NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> “spinel” IrO <sub>2</sub> /Ti  Pt/Ti PbO <sub>2</sub>	γνωστό ως O <sub>2</sub> DSA (Dimensional Stable Anode-Άνοδος Σταθερών Διαστάσεων) σταθερά ηλεκτρόδια αλλά απαιτούν υψηλά δυναμικά
<i>Αναγωγή O<sub>2</sub>, Οξείδωση H<sub>2</sub></i>	όξινο ή αλκαλικό	λεπτά διαμερισμένος Pt σε C	ηλεκτρόδια στοιχείων καύσης (fuel cells)
<i>Παραγωγή Cl<sub>2</sub></i>	πυκνό διάλυμα NaCl	RuO <sub>2</sub> /Ti	γνωστό ως Cl <sub>2</sub> DSA
<i>Παραγωγή H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></i>	αλκαλικό	C	κοκκώδης άνθρακας
<i>Παραγωγή O<sub>3</sub></i>	όξινο	PbO <sub>2</sub>	μικρή απόδοση
<i>Οξείδωση Cr(III)</i>	όξινο	PbO <sub>2</sub>	
<i>Οξείδωση CN<sup>-</sup></i>	όξινο	PbO <sub>2</sub>	
<i>Οξείδωση μεθανόλης</i>	όξινο	λεπτά διαμερισμένο PtRu σε C	στοιχεία καύσης μεθανόλης
<i>Άμεση προχωρημένη οξείδωση οργανικών ουσιών</i>	μεταβλητό	Pt/Ti PbO <sub>2</sub> SnO <sub>2</sub> /Ti	περιορισμένη απόδοση πλήρους μετατροπής των οργανικών ρύπων προς CO <sub>2</sub>

## 2.δ Μεταφορά μάζας

Μετά την ανάπτυξη της κινητικής του σταδίου μεταφοράς φορτίου και της ηλεκτροκατάλυσης του, στην ενότητα αυτή θα ασχοληθούμε με το άλλο βασικό στάδιο μιας ηλεκτροδιακής δράσης δηλαδή τη μεταφορά μάζας. Τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας προς την ηλεκτροδιακή επιφάνεια παρουσιάζονται παραστατικά στο σχεδιάγραμμα του Σχήματος 6 που ακολουθεί.



**Σχήμα 6:** Φαινόμενα μεταφοράς μάζας προς ηλεκτροδιακή επιφάνεια

Η κινητήρια δύναμη της μετανάστευσης ιόντων (*ionic migration*) είναι η διαφορά δυναμικού μεταξύ των ηλεκτροδίων, της μοριακής διάχυσης (*molecular diffusion*) η διαφορά συγκέντρωσης της ηλεκτροενεργής ουσίας ανάμεσα στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου (όπου είναι μικρότερη λόγω της μετατροπής της) και στο ομογενές διάλυμα, και της ροής (*convection*) η κίνηση του διαλύματος (λόγω ροής ή ανάδευσης του διαλύματος ή κίνησης του ηλεκτροδίου στην περίπτωση εξαναγκασμένης ροής-forced convection και λόγω τυχαίων αναταράξεων ή διαφορών θερμοκρασίας του μέσου στην περίπτωση της φυσικής ροής-natural convection). Είναι φανερό ότι στην περίπτωση ηλεκτροδιακής δράσης υπάρχει πάντα βαθμίδα συγκέντρωσης οπότε αν επικρατούν και συνθήκες ροής, λέμε ότι η μεταφορά μάζας προς το ηλεκτρόδιο χαρακτηρίζεται ως *διάχυση υπό ροή (convective diffusion)*. Η ροή μάζας ανά μονάδα χρόνου και επιφάνειας,  $(dN/dt)/A$ , και η μεταβολή συγκέντρωσης,  $dC/dt$ , της ηλεκτροενεργής ουσίας δίνονται σε τρεις διαστάσεις από τις παρακάτω γενικές σχέσεις:

$$\frac{d\vec{N}}{Adt} = -D\text{grad}C - uC\text{grad}\Psi + C\vec{u} \quad (23)$$

$$\frac{dC}{dt} = D\nabla^2 C - u \text{grad} \Psi \text{grad} C + \bar{u} \text{grad} C \quad (24)$$

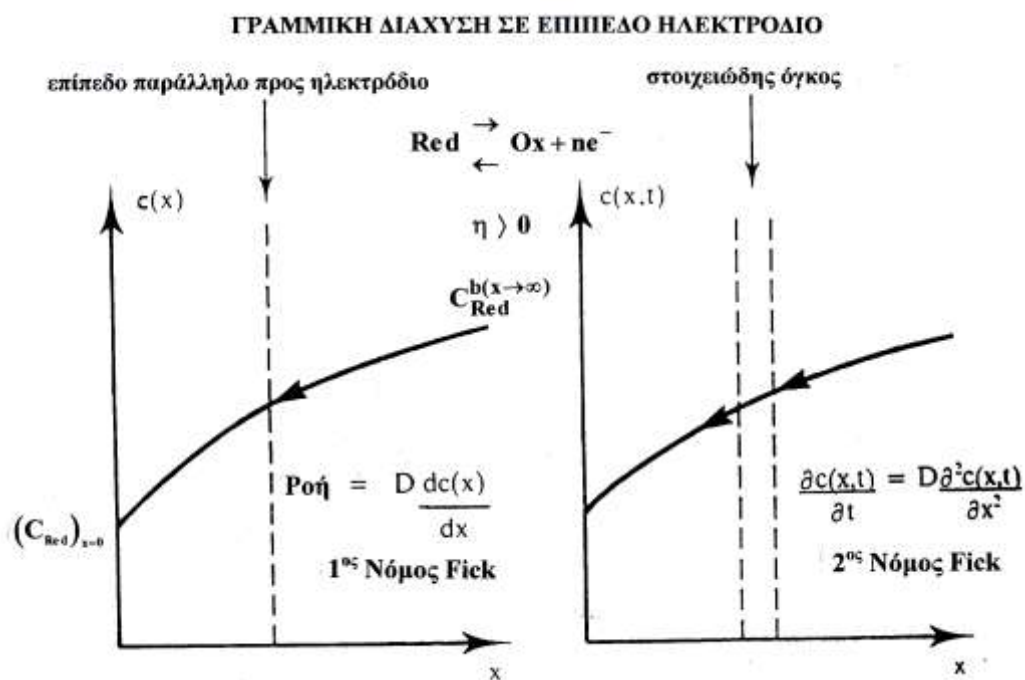
όπου  $\bar{N}$  ο αριθμός των moles της ουσίας που μεταφέρονται προς το ηλεκτρόδιο,  $D$  ο συντελεστής διάχυσης,  $\Psi$  το ηλεκτρικό πεδίο,  $u$  η ευκινησία των ιόντων της ουσίας αν αυτή είναι φορτισμένη και  $\bar{u}$  η ταχύτητα ροής του διαλύματος. Υπενθυμίζεται επίσης ότι

$$\text{grad} = \frac{\partial}{\partial x} \bar{x} + \frac{\partial}{\partial y} \bar{y} + \frac{\partial}{\partial z} \bar{z} \text{ και } \nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}. \text{ Στις εξισώσεις (23), (24), ο πρώτος}$$

όρος αφορά τη διάχυση, ο δεύτερος την ιονική μετανάστευση και ο τρίτος την ροή. Στην περίπτωση που η ηλεκτροενεργή ουσία δεν είναι φορτισμένη ή υπάρχει περίσσεια άλλων, αδρανών ηλεκτροχημικά, ιόντων τότε ο δεύτερος όρος μηδενίζεται. Για στατικά διαλύματα και στατικά ηλεκτρόδια και ο τρίτος όρος γίνεται μηδέν και τότε, αν επιπλέον θεωρήσουμε ότι το ηλεκτρόδιο είναι επίπεδο με επιφάνεια πολύ μεγαλύτερη των διαστάσεων της στιβάδας όπου λαμβάνει χώρα η μεταβολή συγκέντρωσης (στιβάδα διάχυσης) οπότε και έχουμε γραμμική διάχυση σε κατεύθυνση κάθετη προς την επιφάνεια του ηλεκτροδίου έστω  $x$ , οι σχέσεις (23) και (24) εκπίπτουν στον 1<sup>ο</sup> και 2<sup>ο</sup> νόμο διάχυσης του Fick (Σχήμα 7):

$$\frac{dN_x}{A dt} = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (25)$$

$$\frac{dC}{dt} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (26)$$



**Σχήμα 7:** Γραμμική διάχυση προς επίπεδο ηλεκτρόδιο και νόμοι του Fick.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί στην ενότητα 2.α, όταν το ρεύμα ελέγχεται μερικώς ή πλήρως από τη μεταφορά μάζας (δηλ. για μεγάλα δυναμικά-μεγάλες υπερτάσεις ή ταχύτατη κινητική της μεταφοράς φορτίου) τότε δίνεται από τη σχέση  $i = nF(C_b - C_s)k_m$  (9) ή, για πιο ακραία δυναμικά, από την  $i_L = nFC_b k_m$  (10). Το ζητούμενο λοιπόν είναι η εύρεση μιας αναλυτικής ή εμπειρικής έκφρασης ή τιμής για το συντελεστή μεταφοράς μάζας  $k_m$  για τα τις συνθήκες ροής, τα ηλεκτρόδια και τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της συγκεκριμένης κυψέλης.

Η αναλυτική εύρεση του  $k_m$  βασίζεται στο ότι η πυκνότητα ρεύματος ελεγχόμενου μερικώς ή πλήρως από μεταφορά μάζας ισούται, π.χ. για επίπεδο ηλεκτρόδιο μεγάλης επιφάνειας, με:

$$i = nFD\left(\frac{dC}{dx}\right)_{x=0(s)} + v_x C \quad (27)$$

για τη γενική περίπτωση διάχυσης υπό ροή :

$$i = nFD\left(\frac{dC}{dx}\right)_{x=0(s)} \quad (28)$$

για απλή διάχυση. Οι παραπάνω σχέσεις προκύπτουν από τις (23) και (25) αν λάβουμε υπ' όψη ότι  $i = (dQ/dt)/A$  και πως  $dQ = nFdN_{x=0}$  (νόμος Faraday) και δείχνουν ότι η αναλυτική έκφραση του ρεύματος και του  $k_m$  απαιτεί την εύρεση αναλυτικής έκφρασης της μεταβολής της συγκέντρωσης στο χώρο και στον χρόνο,  $C(x,t)$ , δηλαδή την επίλυση των διαφορικών εξισώσεων (23)-(24) ή (25)-(26) για τα τις συνθήκες ροής, τα ηλεκτρόδια και τη συγκεκριμένη κυψέλη. Αυτό είναι όμως δυνατόν για λίγες περιπτώσεις ηλεκτροδίων/κυψελών, με περισσότερο ερευνητικό παρά πρακτικό ενδιαφέρον, όπως το στατικό επίπεδο ηλεκτρόδιο σε στατικό διάλυμα, το στατικό επίπεδο ηλεκτρόδιο πλάκας με ροή διαλύματος παράλληλα προς την επιφάνεια του και το αντίθετο ηλεκτρόδιο σε μεγάλη (ιδανικά άπειρη) απόσταση, το κυλινδρικό ηλεκτρόδιο, το περιστρεφόμενο ηλεκτρόδιο δίσκου (rotating disc electrode, RDE) και το σταγονικό ηλεκτρόδιο υδραργύρου. Στις περισσότερες περιπτώσεις ηλεκτροδίων και κυψελών που χρησιμοποιούνται σε πρακτικές ηλεκτροχημικές εφαρμογές, η πολυπλοκότητα του συστήματος είναι τέτοια που δεν επιτρέπει την αναλυτική έκφραση του  $k_m$ . Στις περιπτώσεις αυτές γίνεται χρήση της *θεωρίας της ομοιότητας* και της *διαστασιακής ανάλυσης (π-θεώρημα)* για να διατυπωθούν εξισώσεις που συνδέουν αδιάστατες παραμέτρους-αριθμούς που χαρακτηρίζουν τη μεταφορά μάζας. Οι συντελεστές των αριθμών αυτών στις σχέσεις αυτές είναι εμπειρικές παράμετροι που προκύπτουν από πειραματικά δεδομένα ρεύματος-συνθηκών ροής για τη συγκεκριμένη κυψέλη. Η σχέση που συνήθως χρησιμοποιείται για ηλεκτροχημικές διεργασίες είναι:



$$Sh = c Re^a Sc^b \quad (29)$$

όπου:

- $Sh = \frac{k_m l^{(10)}}{D} = \frac{i_L l}{nFDC_b}$  ο αριθμός *Sherwood*, με  $l$  το μήκος μιας κρίσιμης διάστασης του ηλεκτροδίου (π.χ. το μήκος επίπεδου ηλεκτροδίου παράλληλα προς τη ροή, η ακτίνα ηλεκτροδίου δίσκου κ.λ.π.)
- $Re = \frac{vl}{\mu}$  ο αριθμός *Reynolds*, με  $v$  την ταχύτητα ροής του διαλύματος ή την ταχύτητα κίνησης του ηλεκτροδίου και  $\mu$  το κινηματικό ιξώδες
- $Sc = \frac{\mu}{D}$  ο αριθμός *Schmidt*

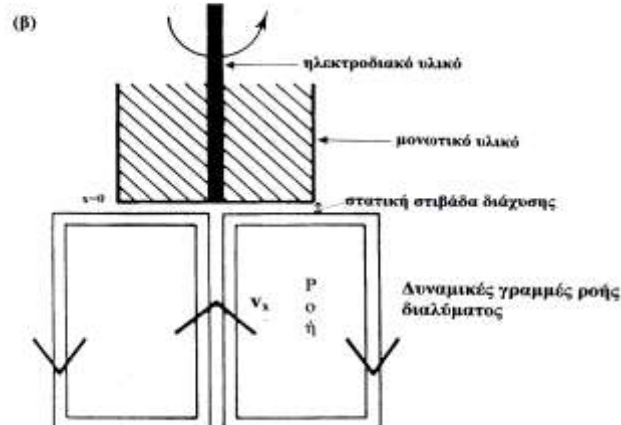
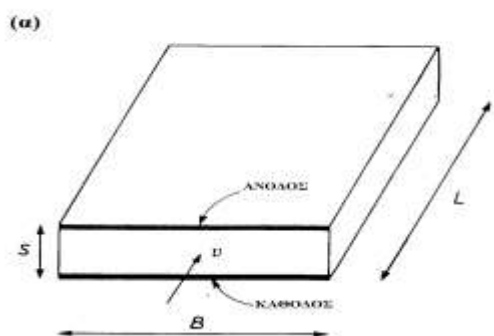
Γνωρίζοντας το χαρακτηριστικό  $l$  της κυψέλης και τις ιδιότητες  $\mu$  και  $D$  του διαλύματος και της ηλεκτροενεργής ουσίας και μετρώντας πειραματικά την ορική πυκνότητα ρεύματος  $i_L$  μιας πρότυπης ηλεκτροενεργής ουσίας (γνωστής συγκέντρωσης) σε διάφορες συνθήκες ροής, μπορούμε να κατασκευάσουμε διαγράμματα  $\log Sh - \log Re$  ή ισοδύναμα  $\log i_L - \log v$  ή ισοδύναμα  $\log k_m - \log v$  και από την κλίση και τεταγμένη τους επί την αρχή να βρούμε (βάσει της (29) τις σταθερές  $a$ ,  $b$  και  $c$ .

Ενδεικτικά παραδείγματα αποτελούν:

- η περίπτωση πλήρους αναπτυγμένης νηματώδους ροής ( $Re < 2000$ ) σε *κυψέλη παράλληλων ηλεκτροδίων πλάκας* (Σχήμα 8(α)) για την οποία προκύπτει πειραματικά ότι ισχύει  $Sh = [1.85(S/L)^{1/3}] Re^{1/3} Sc^{1/3}$ , με  $l = d_e = 2BS/(B+S)$  την υδραυλική διάμετρο ως χαρακτηριστικό μήκος της κυψέλης στις εκφράσεις των αριθμών  $Sh$  και  $Re$  που δόθηκαν παραπάνω,  $S$  και  $B$  το πάχος και πλάτος της κυψέλης και  $L$  το μήκος του ηλεκτροδίου παράλληλα προς τη ροή
- η περίπτωση ροής προς περιστρεφόμενο ηλεκτρόδιο δίσκου (όπου το περιστρεφόμενο ηλεκτρόδιο δρα ως «αντλία» του διαλύματος προς την επιφάνεια του όπως δείχνει το Σχήμα 8(β)) και για το οποίο προκύπτει τόσο αναλυτικά όσο και πειραματικά ότι ισχύει  $Sh = 0.62 Re^{1/2} Sc^{1/3}$ , με  $l = r$  την ακτίνα του δίσκου και  $v = \omega r$ , όπου  $\omega$  η γωνιακή ταχύτητα περιστροφής του ηλεκτροδίου.

## ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟ ΠΕΡΙΣΤΡΕΦΟΜΕΝΟΥ ΔΙΣΚΟΥ

Κυψέλη παραλλήλων ηλεκτροδίων πλάκας



**Σχήμα 8:** Γεωμετρία ηλεκτροδίων και πεδία ροής για (α) κυψέλη παράλληλων ηλεκτροδίων πλάκας και (β) περιστρεφόμενο ηλεκτρόδιο δίσκου

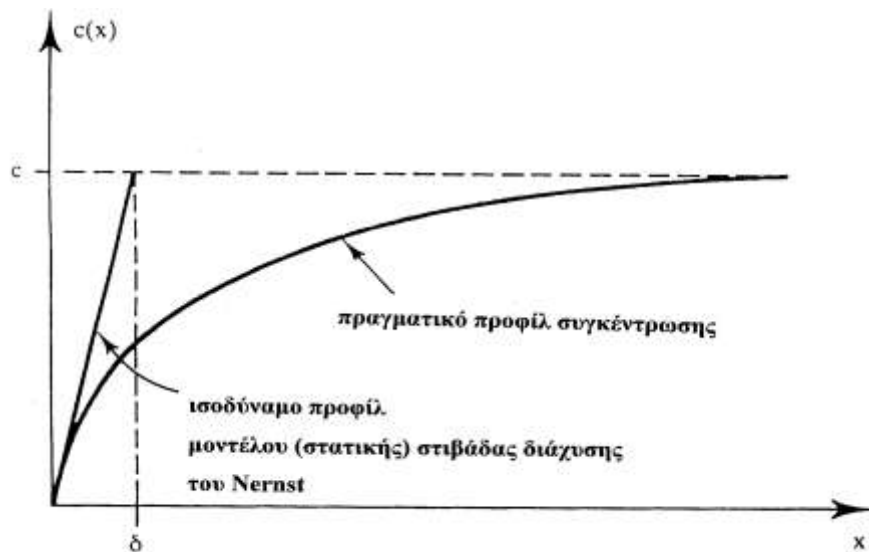
Ανεξάρτητα από το αν ο μηχανισμός μεταφοράς μάζας προς το ηλεκτρόδιο είναι απλής διάχυσης ή διάχυσης υπό ροή και ανεξάρτητα από την ύπαρξη αναλυτικής ή εμπειρικής έκφρασης του  $k_m$ , ένα πολύ χρήσιμο μοντέλο της μεταβολής της συγκέντρωσης της ηλεκτροενεργής ουσίας από την ηλεκτροδιακή επιφάνεια προς το bulk διάλυμα που απλοποιεί τις μαθηματικές σχέσεις αλλά και την αισθητοποίηση του φαινομένου, είναι αυτό της *στατικής στιβάδας διάχυσης του Nernst*. Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό που παρουσιάζεται στο Σχήμα 9, το πραγματικό προφίλ συγκέντρωσης στο χώρο (που συνήθως είναι παραβολικό) αντικαθίσταται από ένα ισοδύναμο ιδεατό γραμμικό προφίλ που οδηγεί σε συντελεστή και ρεύμα μεταφοράς μάζας ίσο μ' αυτό του πραγματικού. Στην περίπτωση που το πραγματικό προφίλ έχει την παραβολική μορφή του Σχήματος 9, τότε το ισοδύναμο γραμμικό προφίλ ορίζεται από τις εφαπτόμενες στην καμπύλη στα σημεία  $x \rightarrow \infty$  και  $x \rightarrow 0$  από το ηλεκτρόδιο. Σύμφωνα με το μοντέλο όλη η μεταβολή της συγκέντρωσης περιορίζεται μεταξύ του ηλεκτροδίου και της απόστασης που αντιστοιχεί στην τομή των δύο αυτών εφαπτομένων η οποία και ορίζεται ως *πάχος της στιβάδας διάχυσης Nernst*,  $\delta$ . Μέσα στη στιβάδα διάχυσης επικρατούν συνθήκες απλής διάχυσης, δηλαδή αυτή θεωρείται στατική, ενώ εκτός των ορίων της η εξαναγκασμένη ή φυσική ροή ή ανάδευση διατηρούν τη συγκέντρωση σταθερή και ίση μ' αυτήν του ομογενούς διαλύματος. Με άλλα λόγια το μοντέλο αντικαθιστά οποιεσδήποτε συνθήκες μεταφοράς μάζας μ' αυτές ισοδύναμης (ίσου  $k_m$  και  $i$ ) απλής

γραμμικής διάχυσης. Στην περίπτωση αυτή η  $i = nFD\left(\frac{dC}{dx}\right)_{x=0(s)}$  (28) γίνεται

$i = nFD\frac{C_{x \rightarrow \infty(b)} - C_{x \rightarrow 0(s)}}{\delta}$  η οποία σε συνδυασμό με την  $i = nF(C_b - C_s)k_m$  (9) δίνει:

$$k_m = \frac{D}{\delta} \quad (30)$$

η οποία συνδέει το συντελεστή μεταφοράς μάζας μιας ηλεκτροδιακής δράσης με το πάχος της στιβάδας διάχυσης Nernst.



**Σχήμα 9:** Πραγματική μεταβολή συγκέντρωσης ηλεκτροενεργής ουσίας με την απόσταση από την ηλεκτροδιακή επιφάνεια και μοντέλο στατικής στιβάδας διάχυσης του Nernst

Αν το προφίλ συγκέντρωσης,  $C$  και  $\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x=0}$ , της ηλεκτροενεργής ουσίας άρα και η πυκνότητα

ρεύματος,  $i = nFD\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x=0}$ , και η στιβάδα διάχυσης  $\delta$ , παραμένουν σταθερά με το χρόνο μετά

την έλευση ικανού χρονικού διαστήματος, τότε επικρατούν συνθήκες σταθερής κατάστασης (*steady state*). Στις τεχνικές σταθερής κατάστασης κατατάσσονται πειράματα σε συστήματα εξαναγκασμένης ροής (περιστρεφόμενα ηλεκτρόδια, ρέοντα διαλύματα κ.λ.π.), πειράματα σε ηλεκτρόδια μεμβράνης (ενζυμικά ηλεκτρόδια, ανιχνευτές αερίων κ.λ.π.), πειράματα σε κυψέλες λεπτής στιβάδας και πειράματα αργής μεταβολής του δυναμικού σε μικροηλεκτρόδια (διαμέτρου  $< 50 \mu\text{m}$ ). Στην περίπτωση που το ρεύμα μετράται πάντα σε συγκεκριμένη χρονική στιγμή (πειράματα πολαρογραφίας ή δειγματοληπτικής μέτρησης του ρεύματος), ο χρόνος παύει να είναι μεταβλητή αλλά γίνεται σταθερά και οι τεχνικές χαρακτηρίζονται ως *ψευδοσταθερής κατάστασης*.

Αν τα  $C, \left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x=0}$ ,  $i$  και  $\delta$ , μεταβάλλονται με το χρόνο (το  $\delta$  αυξάνεται, η  $i$  μειώνεται για

σταθερό δυναμικό), τότε επικρατούν συνθήκες *μη σταθερής κατάστασης* (*non-steady state*). Στις τεχνικές μη σταθερής κατάστασης κατατάσσονται πειράματα παλμών σε σταθερό δυναμικό και μεταβολής του δυναμικού σε μεγάλα ηλεκτρόδια (διαμέτρου  $> 50 \mu\text{m}$ ).

Τέλος, θα πρέπει να σημειωθεί ότι ηλεκτροδιακές δράσεις πλήρως ελεγχόμενες από μεταφοράς μάζας στην περίπτωση της κατεργασίας λυμάτων είναι κυρίως αυτές της απομάκρυνσης /ανάκτησης μεταλλοϊόντων/μετάλλων. Η σχετικά ταχεία μεταφορά φορτίου-σχετικά μικρή υπέρταση αναγωγικής απόθεσης των ιόντων αυτών σε ηλεκτρόδια άνθρακα παρέχει τη δυνατότητα ελέγχου από μεταφορά μάζας και επιτρέπει (για όχι πολύ όξινα pH) την εμφάνιση οριστικού ρεύματος,  $I_L$ , στις καμπύλες  $i$ - $E$  (Σχήμα 3), πριν την εκτεταμένη αναγωγή του υδατικού μέσου προς  $\text{H}_2$  που θα μείωνε την απόδοση της απόθεσης με την παράλληλη διεξαγωγή της. Στις διεργασίες αυτές επιλέγονται πάντοτε τιμές δυναμικού στην περιοχή οριστικού ρεύματος έτσι ώστε το ρεύμα άρα και ο ρυθμός ηλεκτροαπόθεσης των ιόντων να είναι μέγιστα. Για τον ίδιο λόγο, επιδιώκεται η αύξηση του ρυθμού μεταφοράς μάζας δηλαδή του  $k_m$ , είτε αυξάνοντας τον ρυθμό μηχανικής ανάδευσης, είτε αυξάνοντας τη ροή του διαλύματος ή την ταχύτητα περιστροφής του ηλεκτροδίου, είτε αυξάνοντας τον τυρβώδη χαρακτήρα της ροής (χρησιμοποιώντας τραχεία ή πορώδη ηλεκτρόδια ή αδρανή υλικά που ενισχύουν την τυρβώδη ροή).

### **3. Βασικά χαρακτηριστικά ηλεκτροχημικών εφαρμογών**

#### **3.α. Τύποι ηλεκτροδίων**

Μια γενική διάκριση των ηλεκτροδίων με βάση τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά τους είναι αυτή ανάμεσα σε «*διδιάστατα*» (2D) και *τριδιάστατα* (3D) ηλεκτρόδια.

Ο όρος «*διδιάστατα*» ηλεκτρόδια δεν αναφέρεται μόνον στην απλή περίπτωση επίπεδων ηλεκτροδίων με λεία ή μικρής τραχύτητας επιφάνεια όπου η *γεωμετρική επιφάνεια* τους,  $(A_T)_{2D}$ , (που για 2D ηλεκτρόδια ορίζεται ως η προβολή της επιφάνειας τους σε επίπεδο κάθετο προς τη διεύθυνση της μεταφοράς μάζας) ταυτίζεται με την *πραγματική επιφάνεια*,  $(A_{\Pi})_{2D}$ . Τέτοια ηλεκτρόδια απαντώνται σε λίγες ηλεκτροχημικές εφαρμογές (π.χ. ως υποστρώματα επιμεταλλώσεων) μιας και η μάλλον περιορισμένη επιφάνεια τους συνεπάγεται περιορισμένα ρεύματα τόσο στην περιοχή κινητικού ελέγχου όσο και σ' αυτήν μεταφοράς μάζας. Ως «*διδιάστατα*» χαρακτηρίζονται επίσης εκείνα τα ηλεκτρόδια που οι ανωμαλίες της επιφάνειας

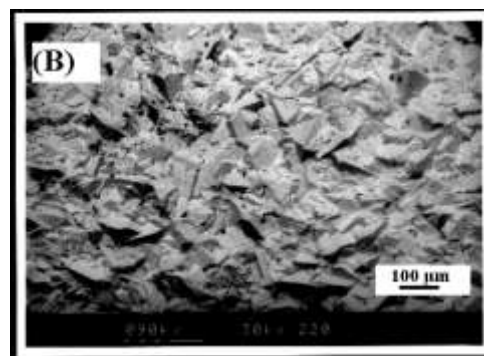
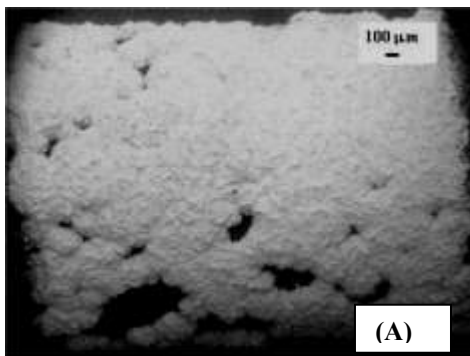
τους (τραχύτητα), είτε οφείλονται σε σημαντική τραχύτητα του υποστρώματος είτε στην ύπαρξη καταλυτικής επίστρωσης μεγάλης ειδικής επιφάνειας, είναι μικρότερες (και πάντως όχι πολύ μεγαλύτερες) της ισοδύναμης στιβάδας διάχυσης Nernst. Στα ηλεκτρόδια αυτά η πραγματική επιφάνεια είναι μεγαλύτερη της γεωμετρικής κατά ένα συντελεστή  $r=(A_{\Pi})_{2D}/(A_{\Gamma})_{2D} > 1$  (και κάποτε  $\gg 1$ ) που ονομάζεται *συντελεστής τραχύτητας*,  $r$ . Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα, στις περιπτώσεις που η δράση ελέγχεται κινητικά το *κινητικό ρεύμα*,  $I_k$  να αυξάνεται σημαντικά μιας και δίνεται από την:

$$\begin{aligned} (I_k)_{2D} &= nFk_e C_b (A_{\Pi})_{2D} \\ &= nFk_e C_b r (A_{\Gamma})_{2D} \end{aligned} \quad (31)$$

Για το λόγο αυτό όλα τα ηλεκτρόδια που χρησιμοποιούνται σε ηλεκτροκαταλυτικές δράσεις είναι επιθυμητό να έχουν όσο το δυνατόν μεγαλύτερη πραγματική επιφάνεια (συχνά αναφερόμενη και ως *ηλεκτροενεργή επιφάνεια*). Το ορικό ρεύμα,  $I_L$ , μεταφοράς μάζας όμως, και σ' αυτά του τύπου «διδιάστατα» ηλεκτρόδια δίνεται (όπως και στα λεία ηλεκτρόδια) από την:

$$(I_L)_{2D} = nF(k_m)_{2D} C_b (A_{\Gamma})_{2D} \quad (32)$$

δηλαδή δεν ενισχύεται από την αύξηση της τραχύτητας. Το Σχήμα 10 που ακολουθεί παρέχει φωτογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (Scanning Electron Microscope, SEM) ενός παραδείγματος «διδιάστατου» ηλεκτροδίου με τραχεία επίστρωση καταλύτη ( $PbO_2$ ) πάνω σε λείο ηλεκτροδιακό υπόστρωμα (γραφίτη).



**Σχήμα 10:** Φωτογραφίες SEM ηλεκτροκαταλυτικού επιστρώματος  $PbO_2$  πάνω σε ηλεκτροδιακό υπόστρωμα γραφίτη, σε δύο διαφορετικές μεγενθύσεις (P.J.Blood, I.J.Brown, S.Sotiropoulos, *J.Appl.Electrochem.*, 2004, *in press*)

Με τον όρο τρισδιάστατα ηλεκτρόδια χαρακτηρίζονται τα ηλεκτρόδια εκείνα που είτε οι ανωμαλίες της επιφάνειας τους είτε οι κοιλότητες/πόροι που υπάρχουν στον όγκο τους έχουν διαστάσεις πολύ μεγαλύτερες της ισοδύναμης στιβάδας διάχυσης. Στα ηλεκτρόδια αυτά, αποκτά νόημα η έννοια του *ηλεκτροδιακού όγκου*,  $V_e$ , και τόσο η γεωμετρική τους επιφάνεια,  $(A_{\Gamma})_{3D}$ ,

όσο και η πραγματική τους,  $(A_{\Pi})_{3D}$ , είναι πολύ μεγαλύτερες αυτών ανάλογων διδιάστατων ηλεκτροδίων, μιας και τώρα στην εξωτερική επιφάνεια πρέπει να προστεθεί κι αυτή του εσωτερικού του όγκου του 3D ηλεκτροδίου. Μια πολύ σημαντική παράμετρος των τριδιάστατων ηλεκτροδίων είναι η *ειδική (κατ'όγκον) επιφάνεια* τους:

$$(A_{\Pi})_s = \frac{(A_{\Pi})_{3D}}{V_e} \quad (33)$$

και

$$(A_{\Gamma})_s = \frac{(A_{\Gamma})_{3D}}{V_e} \quad (34)$$

ανάλογα αν αναφέρεται στην πραγματική ή γεωμετρική επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Έτσι, το κινητικό και το ορικό ρεύμα σε 3D ηλεκτρόδια δίνεται με τροποποίηση των (31) και (32) σε

$$\begin{aligned} (I_k)_{3D} &= nFk_e C_b (A_{\Pi})_s V_e \\ &= nFk_e C_b r (A_{\Gamma})_s V_e \end{aligned} \quad (35)$$

και

$$(I_L)_{3D} = nF(k_m)_{3D} C_b (A_{\Gamma})_s V_e \quad (36).$$

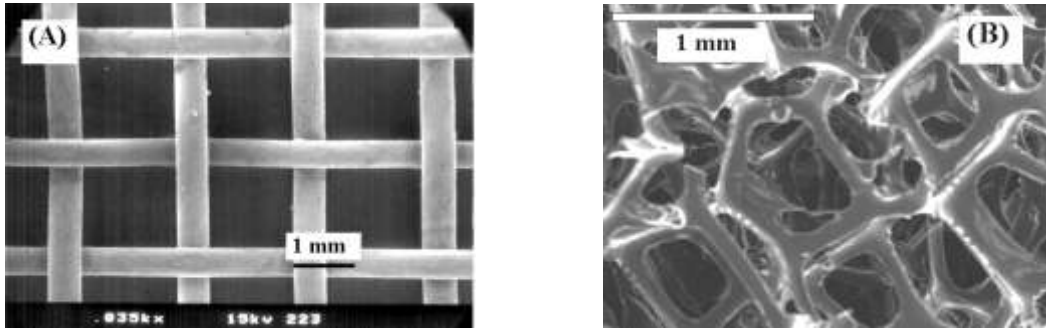
Σύγκριση των ρευμάτων των 2D ηλεκτροδίων (Σχέσεις (31) και (32)) και αυτών των 3D (Σχέσεις (35) και (36)) δείχνει οτι τα τελευταία είναι ενισχυμένα κατά τον λόγο  $(A_s V_e)/A$  (ο δείκτης  $\Pi$  ή  $\Gamma$  παραλείπεται) ο οποίος υπερβαίνει κάποτε και την τιμή 100. Το ορικό ρεύμα στα 3D ηλεκτρόδια είναι επιπλέον ενισχυμένο αφού, λόγω των σημαντικών ηλεκτροδιακών ανωμαλιών, ενισχύεται ο τυρβώδης χαρακτήρας της ροής άρα αυξάνεται και ο συντελεστής μεταφοράς  $k_m$ . Η *ειδική (κατ'όγκον) επιφάνεια*  $(A_{\Pi})_s$  ή  $(A_{\Gamma})_s$  μετράται σε  $\text{cm}^2/\text{cm}^3$  ή  $\text{m}^2/\text{m}^3$ . Η πραγματική ειδική επιφάνεια μετράται με μετρήσεις προσρόφησης BET, ενώ η γεωμετρική ηλεκτροχημικά μέσω ορικού ρεύματος.

Τα τριδιάστατα ηλεκτρόδια μπορούν να ταξινομηθούν στους ακόλουθους τύπους:

α. *Στατικά ηλεκτρόδια*

α.1 *Πορώδη ηλεκτρόδια (porous electrodes)*

- ηλεκτρόδια πλέγματος (Σχήμα 11(A)) ή διάτρητες πλάκες (απλές ή πολλαπλές σε στίβαξη)
- ηλεκτρόδια υφασμένων ινών (π.χ. C, Fe κ.α.)
- ηλεκτρόδια αφρού (π.χ. πορώδους υαλώδη άνθρακα-reticulated vitreous carbon, RVC (Σχήμα 11 (B)), πορώδους Ni ή ατσαλιού κ.α.



**Σχήμα 11** SEM φωτογραφίες τριδιάστατων (3D) ηλεκτροδίων: Πλέγμα Ni (A) και Πορώδης Υαλώδης Άνθρακας (RVC)

α.2 Ηλεκτρόδια σταθερής κλίνης (*racked bed electrodes*)

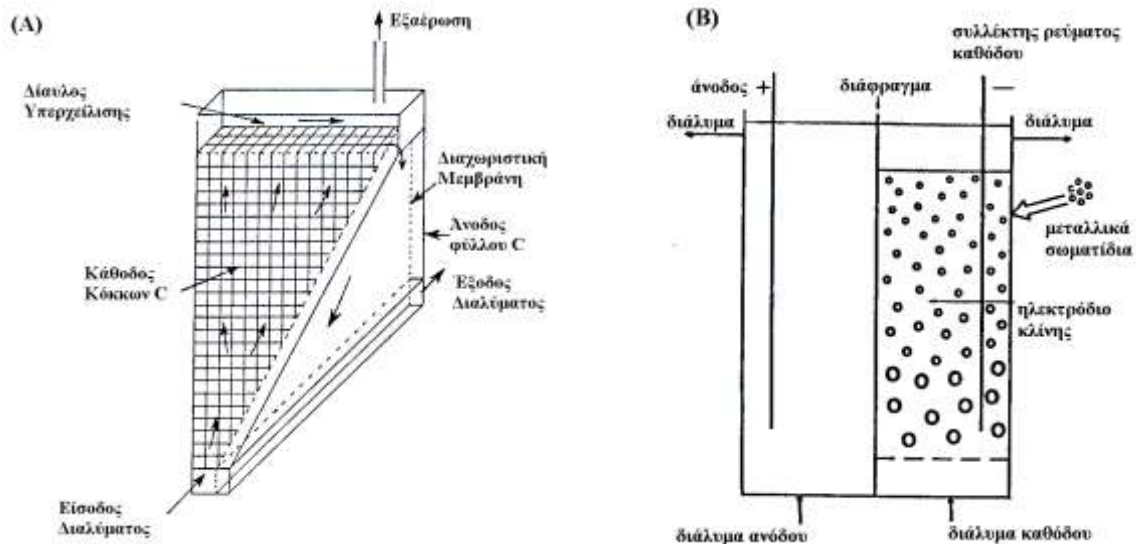
- κόκκωδης C ((βλ. Σχήμα 12 (A))
- μικροσφαίρες (π.χ. επιμεταλλωμένα σφαιρίδια γαλιού ή πολυμερούς)
- ίνες ή ράβδοι (άνθρακα ή μετάλλου)

β. Κινούμενα (ή δυναμικά) ηλεκτρόδια (*dynamic electrodes*)

β.1 Ηλεκτρόδια ρευστοποιούμενης κλίνης (*fluidised bed electrodes*)

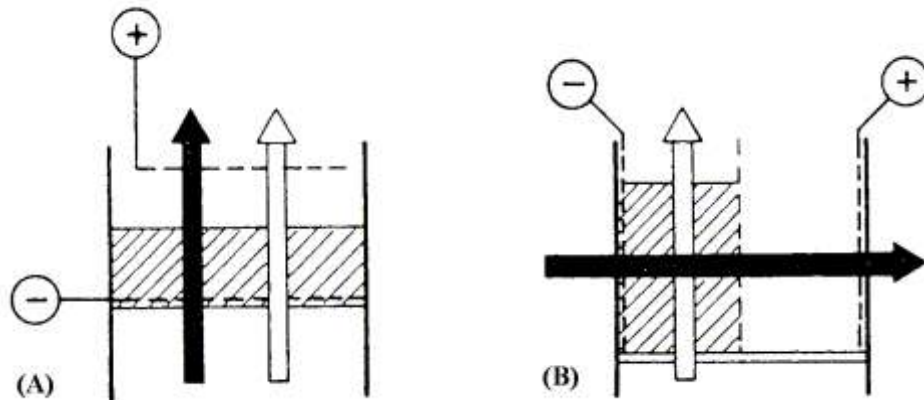
- σωματίδια C
- μικροσφαίρες μετάλλου ((βλ. Σχήμα 12 (B))

β.2 Ηλεκτρόδια κινούμενης κλίνης (*moving bed electrodes*)



**Σχήμα 12:** Σχηματική αναπαράσταση κυψελών με ηλεκτρόδια σταθερής κλίνης στιβαγμένων κόκκων C (A), και ρευστοποιούμενης κλίνης μεταλλικών σωματιδίων (B)

Τέλος, υπάρχουν δύο τρόποι διάταξης των τριδιάστατων ηλεκτροδίων σε κυψέλες ροής (Σχήμα 13): είτε η ροή του διαλύματος είναι παράλληλη προς το ηλεκτρικό πεδίο (ροή διαμέσω του ηλεκτροδίου - *flow-through*), είτε είναι κάθετη προς αυτό (ροή υπεράνω ηλεκτροδίου - *flow-by*). Η δεύτερη διάταξη επιτρέπει τον πλήρη διαχωρισμό των συστατικών των διαμερισμάτων της ανόδου και της καθόδου όπως επίσης και υψηλούς βαθμούς μετατροπής (conversion) γι' αυτό και είναι η συνηθέστερα χρησιμοποιούμενη.



**Σχήμα 13:** Σχηματική αναπαράσταση κυψελών με τριδιάστατα ηλεκτρόδια σε διατάξεις ροής διαμέσω του ηλεκτροδίου - *flow-through* (A) και ροής υπεράνω ηλεκτροδίου - *flow-by* (B)

### 3.β Τύποι ηλεκτροχημικών κυψελών

Οι πιο συνηθισμένοι τρόποι λειτουργίας μιας ηλεκτροχημικής κυψέλης, σύμφωνα με την ταξινόμηση που ισχύει γενικά για όλους τους χημικούς αντιδραστήρες, είναι ως:

- *Ασυνεχής ή διαλείπωντος έργου αντιδραστήρας (batch reactor)*, όπου τα αντιδρώντα εισάγονται αρχικά στον αντιδραστήρα και αφού αναμιχθούν (η ανάμιξη-ανάδευση μπορεί να είναι και συνεχής) αφήνονται να αντιδράσουν (Σχήμα 14(A)), ενώ μόνον στο τέλος της αντίδρασης απομακρύνεται το μίγμα της αντίδρασης και ο κύκλος επαναλαμβάνεται.

Η μεταβολή της συγκέντρωσης,  $C_t$ , του αντιδρώντος μιας ηλεκτροχημικής διεργασίας που λαμβάνει χώρα κάτω από συνθήκες μεταφοράς μάζας, σε batch reactor υπό συνεχή ανάδευση δίνεται από:

$$C_t = C_0 e^{\frac{-k_m A_{\Gamma}}{V_R} t} \quad (37)$$

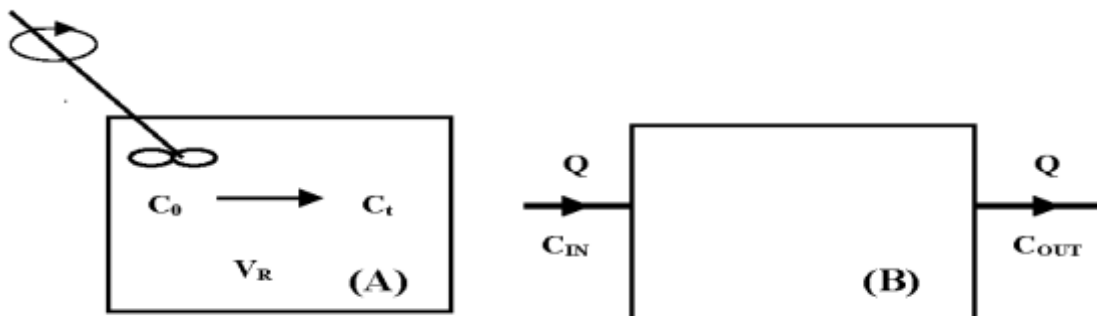
όπου  $C_0$  η αρχική συγκέντρωση του αντιδρώντος,  $k_m$  ο αριθμός μεταφοράς μάζας,  $A_{\Gamma}$  η γεωμετρική επιφάνεια του ηλεκτροδίου και  $V_R$  ο όγκος της κυψέλης.



- Συνεχής αντιδραστήρας εμβολικής ροής (*plug flow reactor*), όπου το ρεύμα του μίγματος αντιδρώντων/προϊόντων ρέει συνεχώς με σχετικά μεγάλη ταχύτητα μέσα από μικρή σχετικά διατομή αντιδραστήρα ανοικτού τύπου (Σχήμα 14(B)). Στους αντιδραστήρες αυτού του τύπου η μεταβολή της συγκέντρωσης των μίγματος γίνεται σταδιακά από την είσοδο στην έξοδο της συσκευής χωρίς να υπάρχει ανάμιξη κατά τη διεύθυνση της ροής. Η μεταβολή της συγκέντρωσης του αντιδρώντος στην έξοδο,  $C_{OUT}$ , κάτω από συνθήκες μεταφοράς μάζας της ηλεκτροδιακής δράσης, δίνεται από:

$$C_{OUT} = C_{IN} e^{\frac{-k_m A \Gamma}{Q}} \quad (38)$$

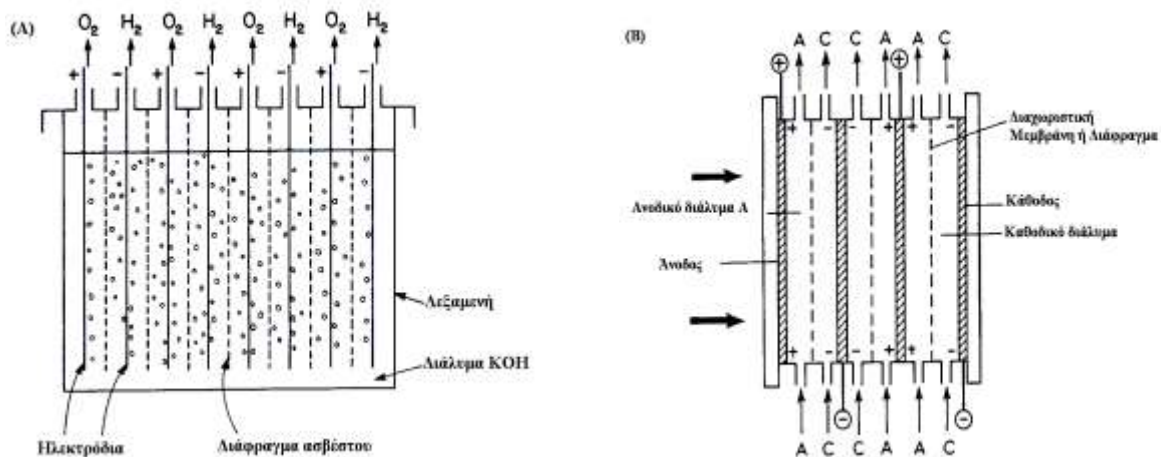
όπου  $C_{IN}$  η συγκέντρωση του αντιδρώντος στην είσοδο του αντιδραστήρα και  $Q$  η ογκομετρική ροή του διαλύματος.



**Σχήμα 14:** Σχηματική αναπαράσταση αντιδραστήρων τύπου *batch* (A) και *plug-flow* (B)

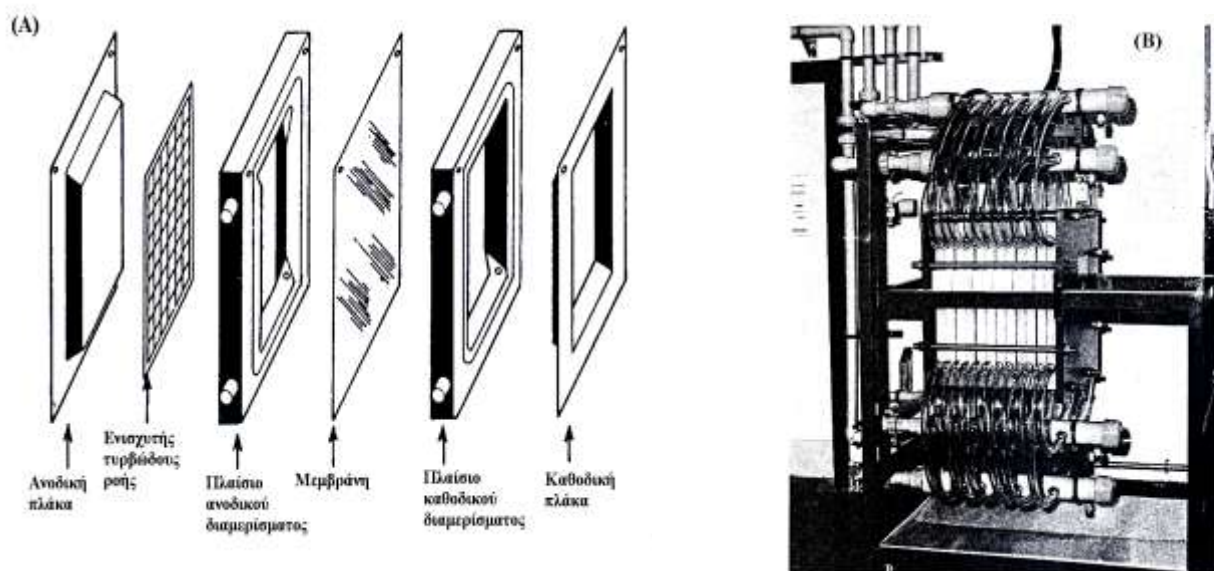
Ένας από τους απλούστερους τύπους ασυνεχούς (*batch*) αντιδραστήρα αποτελεί ο αντιδραστήρας ηλεκτροδίων πλάκας-σε-δεξαμενή (*plate-in-tank reactor*) παράδειγμα του οποίου αποτελεί ο αντιδραστήρας ηλεκτρόλυσης νερού που δίνεται στο Σχήμα 15(A).

Το Σχήμα 15(B) αποτελεί αναπαράσταση συνηθισμένου τύπου αντιδραστήρα εμβολικής ροής (*plug flow reactor*), με πολλές κυψέλες ηλεκτροδίων πλάκας-και-πλαισίου (*plate-and-frame cells*).



**Σχήμα 15:** Σχηματική αναπαράσταση αντιδραστήρα ηλεκτροδίων πλάκας-σε-δεξαμενή (A) και ηλεκτροδίων πλάκας-και-πλασιού (B)

Πιο λεπτομερής ανάλυση των συστατικών της κάθε κυψέλης του παραπάνω αντιδραστήρα δίνεται στο Σχήμα 16(A) ενώ η φωτογραφία του Σχήματος 16(B) δείχνει τον αντιδραστήρα που προκύπτει από την στίβαξη 6 τέτοιων κυψελών.



**Σχήμα 16:** Σχηματική αναπαράσταση κυψέλης ηλεκτροδίων πλάκας-και-πλασιού (A) και φωτογραφία αντιδραστήρα αποτελούμενου από 6 τέτοιες κυψέλες (B).

### 3.γ Παράμετροι χαρακτηρισμού ηλεκτροχημικής διεργασίας

Οι ηλεκτροχημικές διεργασίες, ως χημικές διεργασίες, χαρακτηρίζονται από όλες εκείνες τις παραμέτρους που περιγράφουν έναν χημικό αντιδραστήρα: μερική μετατροπή (fractional conversion), απόδοση (yield), εκλεκτικότητα (selectivity), χωροχρονική απόδοση (space-time yield). Οι παράμετροι αυτοί αποτελούν κλαστικό αντικείμενο της χημικής μηχανικής των χημικών αντιδραστήρων (chemical reactor engineering) και δεν θα αναπτυχθούν στις σημειώσεις αυτές. Εδώ θα περιγράψουμε μόνον κάποιες χαρακτηριστικές επιπλέον παραμέτρους των ηλεκτροχημικών αντιδραστήρων.

#### α. Αποδοτικότητα Ρεύματος (Current Efficiency)

Η αποδοτικότητα ρεύματος,  $\phi$ , ως προς ένα προϊόν ορίζεται ως:

$$\phi = \frac{Q_{\text{product}}}{Q_{\text{total}}} \quad (39)$$

όπου  $Q_{\text{product}}$  είναι το φορτίο που καταναλώνεται για την ηλεκτροχημική μετατροπή του αντιδρώντος στο επιθυμητό προϊόν και  $Q_{\text{total}}$  το ολικό φορτίο που δαπανάται-διαρρέει την ηλεκτροχημική κυψέλη κατά την διάρκεια της ηλεκτροχημικής διεργασίας.

Τιμές της  $\phi$  μικρότερες του 100% μπορούν να οφείλονται:

- Στην μη αμελητέα διεξαγωγή της δράσης κατά την αντίθετη φορά. Αν το εφαρμοζόμενο δυναμικό είναι αρκετά κοντά στο δυναμικό ισορροπίας και η αλληλομετατροπή αντιδρώντος/προϊόντος είναι σχετικά ταχεία, τότε το σχηματιζόμενο προϊόν π.χ. μιας οξειδωσης μετατρέπεται μερικώς με αναγωγή στο αντιδρών.
- Στην μετατροπή του αντιδρώντος σε προϊόντα διαφορετικά του επιθυμητού (παραπροϊόντα-byproducts)
- Στην ταυτόχρονη διεξαγωγή παράλληλων-ανταγωνιστικών ηλεκτροχημικών δράσεων (π.χ. η έκλυση οξυγόνου ή χλωρίου από τον ηλεκτρολύτη στα ακραία θετικά δυναμικά όπου οξειδώνονται πολλοί οργανικοί ρύποι και η έκλυση υδρογόνου κατά την απόθεση μεταλλοϊόντων από πολύ όξινα διαλύματα).

Είναι προφανές ότι μικρές τιμές του  $\phi$  οδηγούν σε μη επιθυμητά προϊόντα και, κυρίως, σε ενεργειακές απώλειες (μιας και ένα τμήμα μόνον του φορτίου που δαπανάται καταναλώνεται για τη μετατροπή της ηλεκτροενεργής ουσίας στο επιθυμητό προϊόν). Υψηλές τιμές αποδοτικότητας ρεύματος επιτυγχάνονται με προσεκτική επιλογή του δυναμικού και του ηλεκτρολυτικού μέσου της διεργασίας όπως επίσης και με τη χρήση κατάλληλου ηλεκτροκαταλυτικού ηλεκτροδίου (Πίνακας 1) που να ευνοεί την επιθυμητή δράση αλλά όχι τις παρασιτικές αυτής.

β. Κατανάλωση (Ηλεκτρικής) Ενέργειας ((Electrical) Energy Consumption)

Η κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας,  $e_c$ , είναι η ενέργεια που απαιτείται για την ηλεκτροχημική μετατροπή ενός mol (J/mol), ή της μονάδας μάζας ή όγκου (J/kg ή J/m<sup>3</sup>), του αντιδρώντος στο επιθυμητό προϊόν και, στην περίπτωση της ενέργειας ανά mol, ορίζεται ως:

$$e_c = \frac{-nFE_{\text{cell}}}{\phi} \quad (40)$$

όπου  $E_{\text{cell}}$  το δυναμικό της κυψέλης, όπως δίνεται από την  $E_{\text{cell}} = E_C - E_A - IR_{\text{cell}}$  (1), με αρνητική τιμή για ηλεκτρολυτικό στοιχείο (ώστε η  $e_c$  να είναι θετική-καταναλισκόμενη) και  $\phi$  η αποδοτικότητα ρεύματος. Η μείωση της κατανάλωσης ηλεκτρικής ενέργειας ανά mol προϊόντος επιτυγχάνεται είτε με αύξηση του  $\phi$  (όπως αναφέρθηκε προηγουμένως), είτε με ελάττωση του δυναμικού κυψέλης  $E_{\text{cell}}$ . Σύμφωνα με τις Σχέσεις (1) και (2), για συγκεκριμένες ηλεκτροδιακές δράσεις και συγκεντρώσεις ηλεκτροενεργών ουσιών (άρα και δυναμικών ισορροπίας  $(E_C)_{\text{eq}}$  και  $(E_A)_{\text{eq}}$  αυτών) και συγκεκριμένο ρεύμα-ρυθμό αντίδρασης  $I$ , η μείωση του δυναμικού κυψέλης επιτυγχάνεται είτε με μείωση των υπερτάσεων  $\eta_C$  και  $\eta_A$ , είτε με μείωση της αντίστασης  $R$  και των ωμικών απωλειών. Η πρώτη επιτυγχάνεται και πάλι με επιλογή κατάλληλων ηλεκτροκαταλυτικών ηλεκτροδίων ενώ η δεύτερη με χρήση διαλυμάτων και διαφραγμάτων υψηλής ιονικής αγωγιμότητας και ελαχιστοποίηση της δι-ηλεκτροδιακής απόστασης.

γ. Θερμοδυναμική αποδοτικότητα ενέργειας (thermodynamic energy efficiency) και ενεργειακή απόδοση (energy yield)

Η θερμοδυναμική αποδοτικότητα ενέργειας (thermodynamic energy efficiency),  $\gamma_{\text{th}}$ , δίνει το λόγο της ελεύθερης ενέργειας της συνολικής ηλεκτροχημικής δράσης που λαμβάνει χώρα στην κυψέλη προς την καταναλισκόμενη ηλεκτρική ενέργεια για να διαρρέεται αυτή από ρεύμα  $I$ . Δηλαδή, δίνει το λόγο του δυναμικού ισορροπίας της κυψέλης (όταν δεν διαρρέεται αυτή από ρεύμα) προς το εφαρμοζόμενο δυναμικό (για να διαρρέεται από ρεύμα  $I$ ):

$$\gamma_{\text{th}} = \frac{\Delta G}{-nFE_{\text{cell}}} \stackrel{(17)}{=} \frac{(E_{\text{cell}})_{\text{eq}}}{E_{\text{cell}}} \stackrel{(1),(2)}{=} \frac{(E_C)_{\text{eq}} - (E_A)_{\text{eq}}}{(E_C)_{\text{eq}} - (E_A)_{\text{eq}} - |\eta_C| - |\eta_A| - IR} \quad (41)$$

Να σημειωθεί πως στην περίπτωση ηλεκτρολυτικού στοιχείου είναι  $\Delta G > 0$  (μη αυθόρμητη-επαγόμενη δράση) και  $E_{\text{cell}} < 0$ , ώστε η  $\gamma_{\text{th}}$  να είναι πάντα θετική. Είναι προφανές επίσης ότι, η θερμοδυναμική αποδοτικότητα ενέργειας είναι  $< 100\%$  και για να αυξηθεί (για συγκεκριμένες δράσεις και σύσταση) πρέπει και πάλι να μειωθεί το δυναμικό κυψέλης όπως αναφέρθηκε και παραπάνω.

Η απόδοση ενέργειας (*energy yield*),  $\gamma$ , δίνει το λόγο της ελεύθερης ενέργειας της συνολικής ηλεκτροχημικής δράσης που λαμβάνει χώρα στην κυψέλη προς την καταναλισκόμενη ηλεκτρική ενέργεια για την μετατροπή ενός mol του αντιδρώντος με διέλευση ρεύματος:

$$\gamma = \frac{\Delta G}{-nFE_{\text{cell}}} = \frac{(17) (E_{\text{cell}})_{\text{eq}}}{E_{\text{cell}}} \varphi = \gamma_{\text{th}} \varphi \quad (42).$$

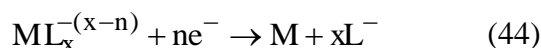
Και η  $\gamma$  είναι μικρότερη από 100% (και μικρότερη της  $\gamma^{\text{th}}$  όπως προκύπτει από την (42)) αλλά τώρα αύξηση της μπορεί να επιτευχθεί και με αύξηση της  $\varphi$ .

#### 4. Περιληπτική επισκόπηση εφαρμογών ηλεκτροχημικής επεξεργασίας υγρών αποβλήτων

Κλείνοντας τις σημειώσεις της διάλεξης αυτής θα θέλαμε να αναφερθούμε πολύ περιληπτικά (σχεδόν επιγραμματικά) στις κυριότερες ηλεκτροχημικές διεργασίες επεξεργασίας υγρών λυμάτων που είναι ανταγωνιστικές σε σχέση με άλλες διεργασίες καθαρισμού και ως αποτέλεσμα απαντούν σε αρκετές περιπτώσεις.

##### 4.α Απομάκρυνση και/ή ανάκτηση τοξικών ή βαρέων μετάλλων

Η μέθοδος στηρίζεται στην άμεση ηλεκτροχημική αναγωγή των μεταλλοϊόντων ( $M^{n+}$ ) ή συμπλόκων τους ( $ML_x^{-(x-n)}$ ) και στην ηλεκτροαπόθεση τους σε μεταλλική μορφή (M) πάνω στην κάθοδο κατάλληλης κυψέλης, βάσει των καθοδικών δράσεων



Συνηθισμένα παραδείγματα τέτοιων λυμάτων είναι αυτά που προέρχονται από μονάδες επιμετάλλωσης, χημικής επεξεργασίας μετάλλων, χημικής προκατεργασίας ορυκτών, επεξεργασίας παλαιών μπαταριών, φωτογραφεία κ.α. Μέταλλα που απομακρύνονται συνήθως με ηλεκτροαπόθεση είναι τα Cu, Zn, Cd, Pb, Hg, Ag κ.α. από λύματα που, μετά από μια αρχική κατεργασία, έχουν αραιωθεί και περιέχουν 1-1000 ppm ιόντων τα οποία και μειώνονται ηλεκτροχημικά σε επίπεδα 0.1-1 ppm. Διάφοροι τύποι κυψελών για αυτή τη διεργασία είναι εμπορικά διαθέσιμοι (βλ. Σημειώσεις της αντίστοιχης διάλεξης) και ως κάθοδοι χρησιμοποιούνται τρισδιάστατα ηλεκτρόδια μεγάλης ηλεκτροδιακής επιφάνειας όπως:

- πλέγματα ατσαλιού ή Ni ή Cu
- πορώδη ηλεκτρόδια (αφροί-foams) C ή Ni
- ηλεκτρόδια σωματιδίων C στατικής ή ρευσταιωρούμενης κλίνης.

Η άνοδος είναι από τυπικά ανοδικά υλικά όπως  $PbO_2$ , Ti ή DSA  $O_2$  (βλ. Πίνακα 1).

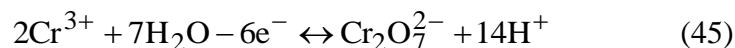
## 4.β Άμεσες ηλεκτροοξειδώσεις

### 4.β.1 Οξείδωση Cr(III) προς Cr(VI)

Όξινα διαλύματα Cr(VI), όπου το χρώμιο βρίσκεται με τη μορφή  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , απαντώνται σε αρκετές βιομηχανικές διεργασίες όπως:

- επιμεταλλώσεις μεταλλικών υποστρωμάτων, όπου το Cr(VI) χρησιμοποιείται ως καθαριστικό-οξειδωτικό αποξυστικό του υποστρώματος που απομακρύνει τις ακαθαρσίες και αυξάνει την τραχύτητα του, βελτιώνοντας την πρόσφυση και ομοιομορφία του μεταλλικού ηλεκτροαποθέματος
- επιμεταλλώσεις πλαστικών και βάσεων ηλεκτρονικών κυκλωμάτων (electronic circuit boards) με τη μέθοδο της μη ηλεκτρολυτικής απόθεσης (electroless plating), όπου και πάλι το Cr(VI) χρησιμοποιείται για αύξηση της τραχύτητας και, κυρίως, ανάπτυξη υδρόφιλου χαρακτήρα στην επιφάνεια του υποστρώματος
- οργανικές συνθέσεις όπου το Cr(VI) χρησιμοποιείται ως οξειδωτικό
- ψυκτικά υγρά όπου τα χρωμικά ή διχρωμικά ιόντα χρησιμοποιούνται ως παρεμποδιστές διάβρωσης λόγω της προσρόφησης τους στα μεταλλικά τμήματα της διάταξης

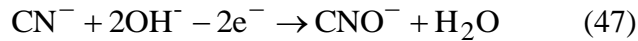
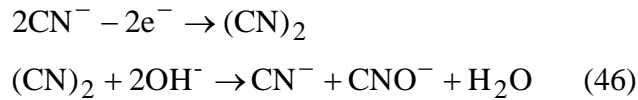
Στις περιπτώσεις που το Cr(VI) χρησιμοποιείται ως αντιδραστήριο, τα απόβλητα των διεργασιών περιέχουν μεγάλες ποσότητες Cr(III) (που είναι το προϊόν της δράσης τους) και ποσότητας Cr(VI) που δεν έχει αντιδράσει. Μιας και τα ιόντα Cr(VI) είναι τοξικά και υπάρχει πίεση για μείωση των επιπέδων τους στο περιβάλλον, είναι ιδιαίτερα ελκυστική η ανακύκλωση και επαναχρησιμοποίηση τους. Αυτό επιτυγχάνεται με την ηλεκτροχημική οξείδωση των Cr(III) των απόνερων της διεργασίας:



Η άνοδος όπου λαμβάνει χώρα η παραπάνω δράση είναι συνήθως στρώμα  $\text{PbO}_2$  σε κράμα Pb, ενώ η κάθοδος (όπου λαμβάνει χώρα έκλυση υδρογόνου) είναι συνήθως Ni.

### 4.β.2 Οξείδωση $\text{CN}^-$

Η κύρια πηγή λυμάτων που περιέχουν κυανιούχα σε υψηλά επίπεδα είναι αυτή των επιμεταλλώσεων Au μιας και τα διαλύματα-«μπάνια» συμπλόκων κυανιούχου χρυσού εξακολουθούν να είναι ευρύτατα διαδεδομένα. Μια από τις μεθόδους καταστροφής του ρύπου αυτού είναι η ηλεκτροχημική οξείδωση τους προς κυάνιο (που σε αλκαλικό περιβάλλον μετατρέπεται σε οξυκυανιούχα) ή απευθείας προς οξυκυανιούχα:

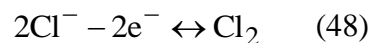


Τα οξυκυανιούχα μετατρέπονται γρήγορα σε αλκαλικό περιβάλλον προς  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  και  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . Χρησιμοποιώντας άνοδο  $\text{PbO}_2$  η συγκέντρωση των κυανιούχων μπορεί να μειωθεί από επίπεδα της τάξης των 20000-10000 ppm σε επίπεδα κάτω του 1 ppm.

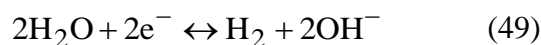
#### 4.γ Έμμεσες ηλεκτροοξειδώσεις

##### 4.γ.1 Παραγωγή $\text{NaClO}$

Μικρές μονάδες ή αντιδραστήρες παραγωγής υποχλωριωδών βρίσκουν εφαρμογές στον περιορισμό της ανάπτυξης χλωρίδας σε συστήματα ψύξης, στον καθαρισμό πισινών, στην επεξεργασία αστικών λυμάτων, στην αποστείρωση του πόσιμου νερού, στην απολύμανση μηχανημάτων της βιομηχανίας τροφίμων κ.α. Η ηλεκτροχημεία των κυψελών αυτών είναι όμοια μ' αυτήν της βιομηχανίας παραγωγής χλωρίου-αλκάλεως (αν και μάλλον λιγότερο απαιτητική). Στην άνοδο, που μπορεί να είναι  $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$  (DSA, βλ. Πίνακα 1) όπως και στη βιομηχανία χλωρίου-αλκάλεως ή και C,  $\text{PbO}_2$ , λαμβάνει αρχικά χώρα έκλυση  $\text{Cl}_2$  στην άνοδο:



και υδρογόνου-αλκάλεως στην κάθοδο (που είναι είτε Ni μεγάλης ενεργούς επιφάνειας, είτε ατσάλι):



Σε μία κυψέλη χωρίς διαχωριστικό μεταξύ ανόδου και καθόδου, το χλώριο της (36) αντιδρά με τα υδροξύλια της (37) για να δώσει υποχλωριώδη:

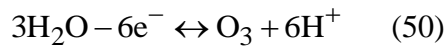


Τυπικές συγκεντρώσεις  $\text{NaClO}$  που παράγεται στην κυψέλη είναι 0.1-1% αν και είναι δυνατή η παραγωγή μεγαλύτερων συγκεντρώσεων αν απαιτούνται από την διεργασία καθαρισμού.

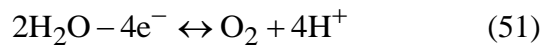
##### 4.γ.2 Παραγωγή $\text{O}_3$

Η βασική εφαρμογή κυψελών παραγωγής όζοντος είναι η αποστείρωση του νερού και η οξείδωση ανθεκτικών ρύπων όπως φαινόλες, χρώματα, φυτοφάρμακα και κυανιούχα που γίνεται

με την επεξεργασία του λύματος με όζον (κάποτε και με τη συνεργιστική δράση ακτινοβολίας UV) που έχει παραχθεί σε αντιδραστήρα στη γειτονία του χώρου επεξεργασίας των αποβλήτων. Η ηλεκτροχημική παραγωγή  $O_3$  έχει το πλεονέκτημα της σύνθεσης του από καθαρό νερό (χωρίς δηλαδή την χρήση άλλων αντιδρώντων χημικών, βάσει της ανοδικής οξειδωσης:



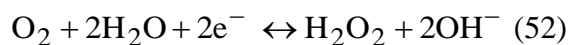
Βασικές προϋποθέσεις της διεργασίας είναι η υψηλή καθαρότητα του αντιδρώντος νερού στον οξονιστήρα (γι' αυτό και χρησιμοποιείται απιονισμένο νερό) ώστε να μην περιέχει ανιόντα που να οξειδώνονται στα υψηλά δυναμικά που απαιτούνται για την ηλεκτροκαταλυτική παραγωγή του όζοντος και η χρήση κατάλληλης ανόδου ώστε να περιορίζεται κάπως η παράλληλη έκλυση  $O_2$ :



Έτσι, ως άνοδος χρησιμοποιείται αποκλειστικά  $PbO_2$  (ενώ ως κάθοδος και πάλι ατσάλι, Ni ή Pt) ενώ ως ηλεκτρολύτης είτε διάλυμα  $HBF_4$  είτε στερεός ηλεκτρολύτης μεμβράνης ιονικά αγώγιμου πολυμερούς. Στην δεύτερη περίπτωση η κυψέλη είναι τύπου «στοιχείου καύσης στερεού ηλεκτρολύτη» με την άνοδο και την κάθοδο σε επαφή με τις δυο όψεις της μεμβράνης (“sandwich-type”) η οποία διυγρύνεται με τη ροή υμενίου νερού μέσα από τους πόρους των ηλεκτροδίων. Με τέτοιες κυψέλες (π.χ. το Membrel cell), πολύ πυκνά διαλύματα  $O_3$  (>100mg/l) παράγονται.

#### 4.γ.3 Παραγωγή $H_2O_2$

Πέρα από την ευρύτατη χρήση του υπεροξειδίου του υδρογόνου στις βιομηχανικές διεργασίες χαρτιού και χαρτοπολτού, χρησιμοποιείται επίσης και ως οξειδωτικό υγρών λυμάτων. Η ηλεκτροχημική παραγωγή του βασίζεται στην καθοδική αναγωγή του οξυγόνου από αλκαλικά διαλύματα:



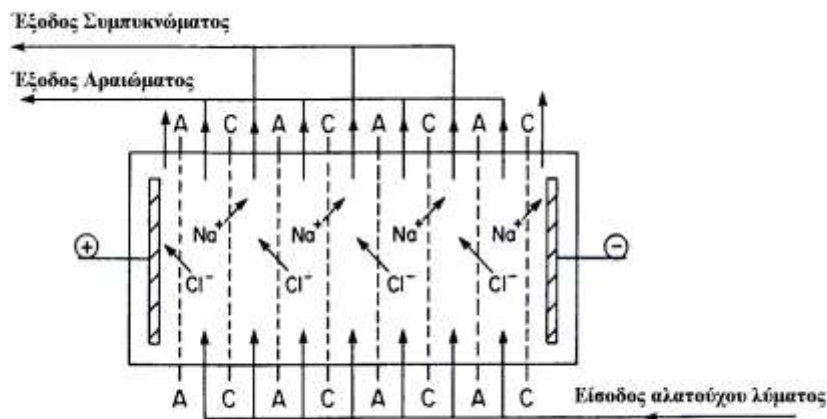
Το ηλεκτρολυτικό μέσο είναι αλκαλικό διάλυμα νερού σχετικά υψηλής καθαρότητας (γιατί πολλά μεταλλοϊόντα διασπούν το  $H_2O_2$ ) και το ηλεκτροδιακό υλικό της καθόδου γραφίτης μεγάλης επιφάνειας (μικροσωματίδια γραφίτη σε ηλεκτρόδιο κλίνης) έτσι ώστε να ενισχύεται το ρεύμα που αλλιώς θα ήταν σχετικά μικρό λόγω της μικρής διαλυτότητας του αντιδρώντος  $O_2$  στο νερό. Αξίζει να σημειωθεί εδώ και η δυνατότητα ηλεκτροχημικής παραγωγής αντιδραστηρίου Fenton ( $H_2O_2 / Fe^{++}$  στην κάθοδο) με ταυτόχρονη αναγωγή  $O_2$  προς  $H_2O_2$  και προστιθέμενου  $Fe^{+++}$  προς  $Fe^{++}$ .



#### 4.δ Ηλεκτροδιάλυση

Αν και η πιο διαδεδομένη εφαρμογή της ηλεκτροδιάλυσης είναι η αφαλάτωση θαλασσινού ή γενικότερα φυσικού νερού για τη μετατροπή του σε πόσιμο, η ίδια διεργασία χρησιμοποιείται και για τη συμπύκνωση άλλων λυμάτων που περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις ιόντων. Έτσι, χρησιμοποιείται για συμπύκνωση και ανακύκλωση π.χ. ιόντων Ni λυμάτων επινικελίωσης, ιόντων Cr(VI) κ.α. ή για την αφαλάτωση του νερού βιομηχανικών διεργασιών και την ανακύκλωση του αραιώματος (π.χ. για αποφυγή διάβρωσης ή μη επιθυμητών αντιδράσεων των ιόντων).

Η ηλεκτροδιάλυση βασίζεται στην ιονική μεταφορά των κατιόντων και ανιόντων του λύματος παρουσία ηλεκτρικού πεδίου και στη διαφορετική διαπερατότητα *ιονικά αγώγιμων μεμβρανών* σε αυτά. Παρ'όλο που και στη διεργασία αυτή υπάρχουν ηλεκτρόδια όπου λαμβάνουν χώρα ηλεκτροδιακές δράσεις (έκλυση υδρογόνου σε καθόδους ατσαλιού και έκλυση οξυγόνου/χλωρίου σε ανόδους Pt/Ti ή DSA (βλ. Πίνακα 1)) ο μεγάλος αριθμός διαμερισμάτων και μεμβρανών της κυψέλης κάνουν την ωμική αντίσταση αρκετά μεγάλη έτσι ώστε στη Σχέση 1 ο ωμικός όρος  $IR_{cell}$  να υπερισχύει και η σχέση ρεύματος-δυναμικού να είναι πρακτικά γραμμική. Οι ιονικά αγώγιμες πολυμερείς μεμβράνες είναι οργανικά πολυμερή (π.χ. με τετραφθοροαιθυλένικη βάση ή συμπολυμερή στυρενίου-διβινυλοβενζολίου) που έχουν τροποποιηθεί με καρβοξυλικές ή σουλφονικές ομάδες (μεμβράνες ιονανταλλαγής κατιόντων – cation exchange membranes) ή αμινομάδες (μεμβράνες ιονανταλλαγής ανιόντων – anion exchange membranes). Αποτελούνται από έναν υδρόφοβο κορμό με διάσπαρτες υδρόφιλες κοιλότητες-πόρους όπου βρίσκονται τα καρβοξυλικά ή σουλφονικά ανιόντα ή τα κατιόντα πρωτονιωμένων αμινομάδων και μόρια νερού (επιδιαλύτωσης και ελεύθερα). Με τα ακινητοποιημένα αυτά ανιόντα ή κατιόντα του πολυμερούς αλληλεπιδρούν τα κατιόντα ή ανιόντα του διαλύματος αντίστοιχα με μηχανισμό *ιονανταλλαγής* και διέρχονται από τις υδρόφιλες κοιλότητες. Ιόντα αντίθετου φορτίου αυτού των ιόντων του πολυμερούς διέρχονται από τη μεμβράνη ενώ ομώνυμα προς αυτά ιόντα δεν μπορούν να περάσουν. Στο Σχήμα 17 που ακολουθεί δίνεται η σχηματική αναπαράσταση μιας κυψέλης ηλεκτροδιάλυσης.



**Σχήμα 17:** Σχηματική αναπαράσταση κυψέλης αφαλάτωσης με ηλεκτροδιάλυση. Τα C και A συμβολίζουν τις ιονανταλλακτικές μεμβράνες κατιοντων και ανιόντων αντίστοιχα

Οι μεμβράνες ιονανταλλαγής κατιόντων (C) τοποθετούνται εναλλάξ με αυτές των ανιόντων (A) σχηματίζοντας απομονωμένους παράλληλους διαύλους με τοιχώματα διαφορετικού τύπου μεμβράνης ο καθένας. Το ρεύμα εισόδου του προς αφαλάτωση λύματος διανέμεται στους διαύλους και, κατά την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου και την επακόλουθη τάση των ιόντων να μεταναστεύσουν προς το αντίθετα φορτισμένο ηλεκτρόδιο, μόνον τα ιόντα διαύλων των οποίων η A μεμβράνη βρίσκεται πιο κοντά στον θετικό πόλο (και η C στον αρνητικό πόλο) μπορούν να διέλθουν των μεμβρανών και να περάσουν στους γειτονικούς διαύλους. Από τους τελευταίους αντίθετα, επειδή δεν ισχύει η παραπάνω προϋπόθεση, κανενός είδους ιόν δεν μπορεί να βγει. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα η έξοδος των διαύλων να περιέχει εναλλάξ αραιωμένο και συμπυκνωμένο διάλυμα. Τυπικές τιμές παραδειγμάτων αφαλάτωσης νερού είναι η μείωση των επιπέδων άλατος από 3000-1000 mg/l σε <500 mg/l ενώ της ανακύκλωσης Ni από λύματα επινικελίωσης είναι η συμπύκνωση λύματος 1 g/l θειϊκού νικελίου σε 60 g/l.