

ΤΥΠΟΙ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ

ΔΙΔΙΑΣΤΑΤΑ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑ (2D)

- Λεία επίπεδα: πραγματική επιφάνεια = γεωμετρική επιφάνεια

$$(A_{\Pi})_{2D} = (A_{\Gamma})_{2D}$$

- Μικρο-τραχύτητα: πραγματική επιφάνεια > γεωμετρική επιφάνεια

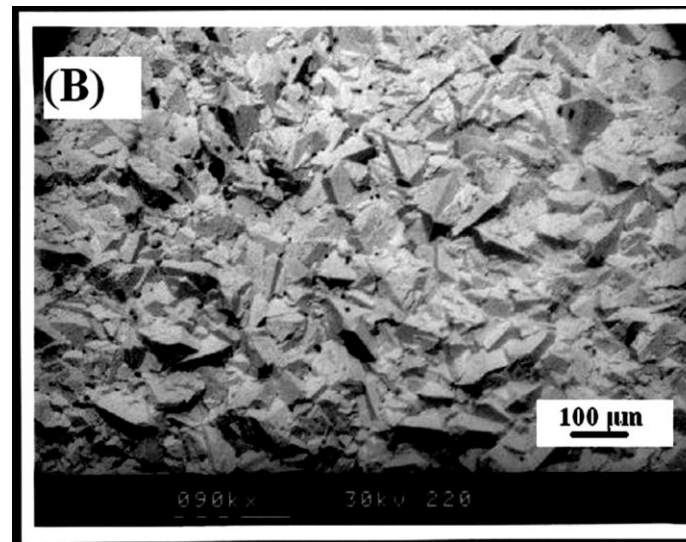
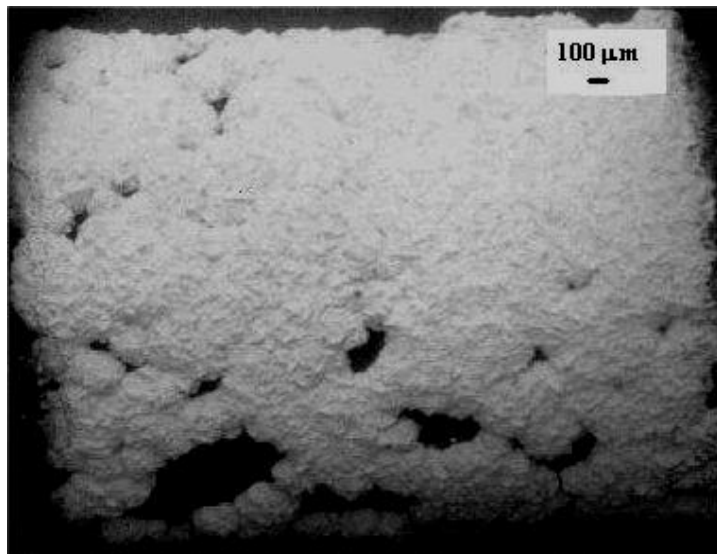
$$(A_{\Pi})_{2D} > (A_{\Gamma})_{2D}$$

$$r = (A_{\Pi})_{2D} / (A_{\Gamma})_{2D} > 1 \text{ (συντελεστής τραχύτητας)}$$

$$(I_k)_{2D} = nFk_e C_b (A_{\Pi})_{2D}$$

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

ΔΙΔΙΑΣΤΑΤΑ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑ (2D)



Φωτογραφίες SEM ηλεκτροκαταλυτικού επιστρώματος PbO_2
πάνω σε ηλεκτροδιακό υπόστρωμα γραφίτη

ΤΡΙΔΙΑΣΤΑΤΑ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑ (3D)

- γεωμετρικές ανωμαλίες > στιβάδας διάχυσης
- ηλεκτροδιάκος όγκος V_e
- ειδική κατ'όγκον επιφάνεια

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

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

$$(I_k)_{3D} = nFk_e C_b (A_{\Pi})_s V_e$$

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

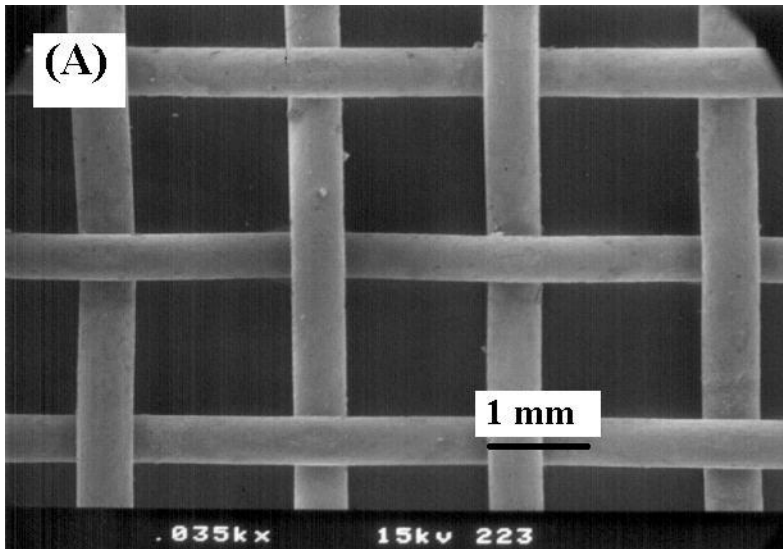
ΤΡΙΔΙΑΣΤΑΤΑ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑ (3D)

A. Στατικά ηλεκτρόδια

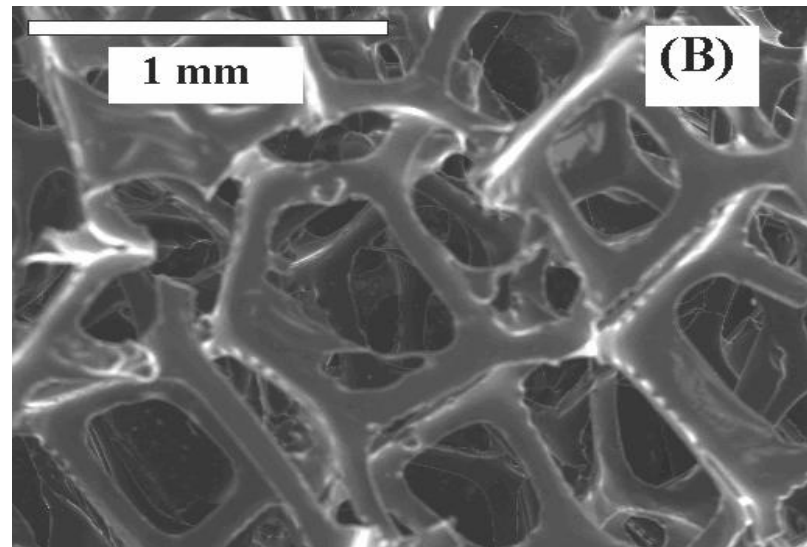
α.1 Πορώδη ηλεκτρόδια (*porous electrodes*)

- ηλεκτρόδια πλέγματος , 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), πορώδους Ni ή ατσαλιού κ.α.

ΤΡΙΔΙΑΣΤΑΤΑ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑ (3D)



Πλέγμα Ni



RVC

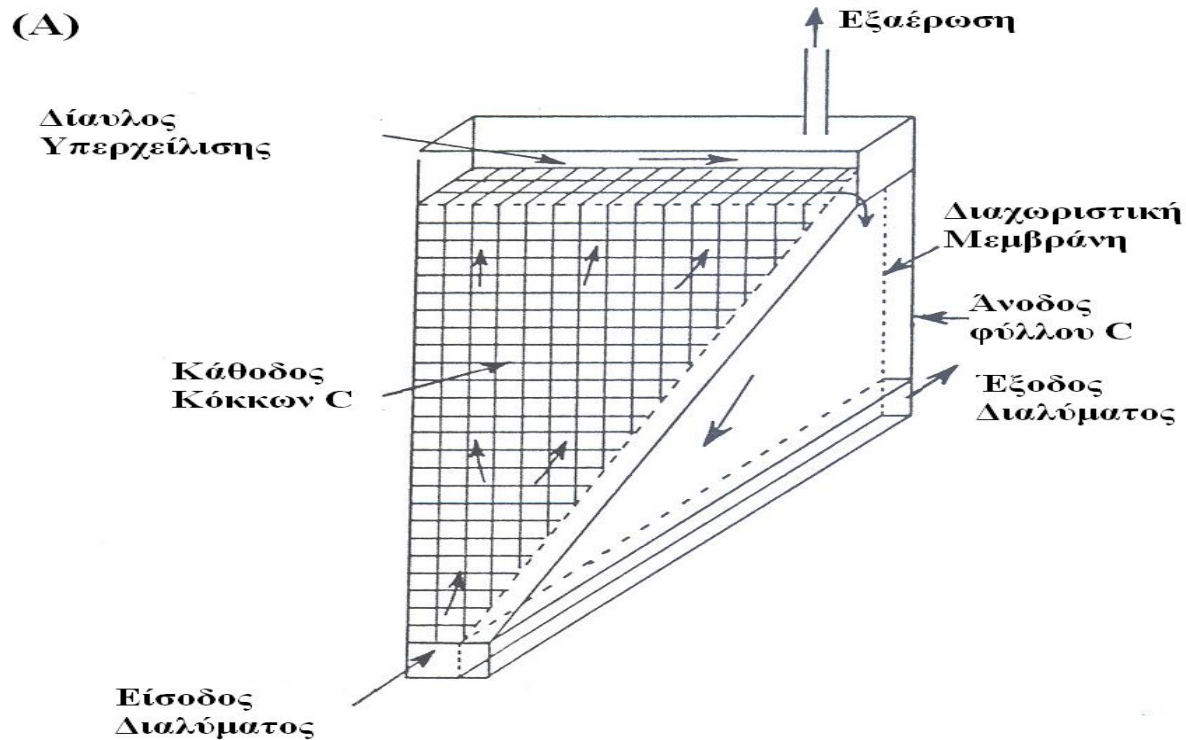
ΤΡΙΔΙΑΣΤΑΤΑ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑ (3D)

A. Στατικά ηλεκτρόδια

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

- κόκκωδης C
- μικροσφαίρες (π.χ. επιμεταλλωμένα σφαιρίδια γυαλιού ή πολυμερούς)
- ίνες ή ράβδοι (άνθρακα ή μετάλλου)

ΤΡΙΔΙΑΣΤΑΤΑ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑ (3D)



Ηλεκτρόδιο σταθερής κλίνης (packed bed electrode) κόκκων C

ΤΡΙΔΙΑΣΤΑΤΑ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑ (3D)

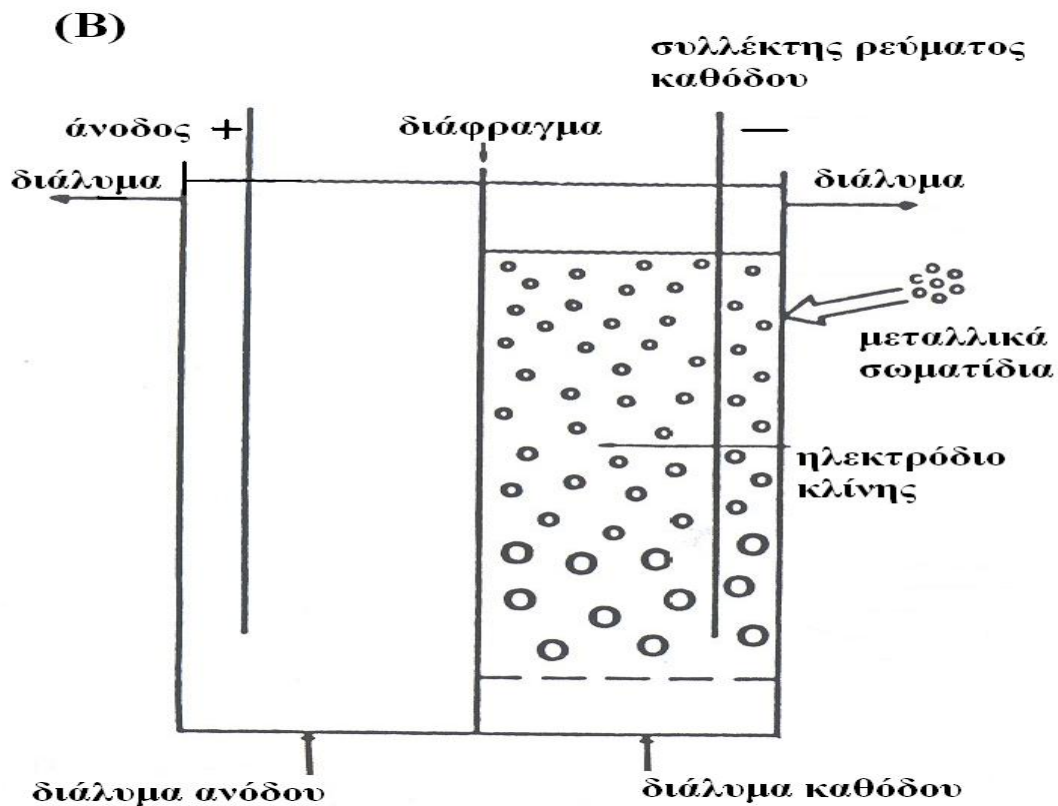
B. Κινούμενα (ή δυναμικά) ηλεκτρόδια (dynamic electrodes)

β.1 Ηλεκτρόδια ρευσταιωρούμενης κλίνης (fluidised bed electrodes)

- *σωματίδια C*
- *μικροσφαίρες μετάλλου*

β.2 Ηλεκτρόδια κινούμενης κλίνης (moving bed electrodes)

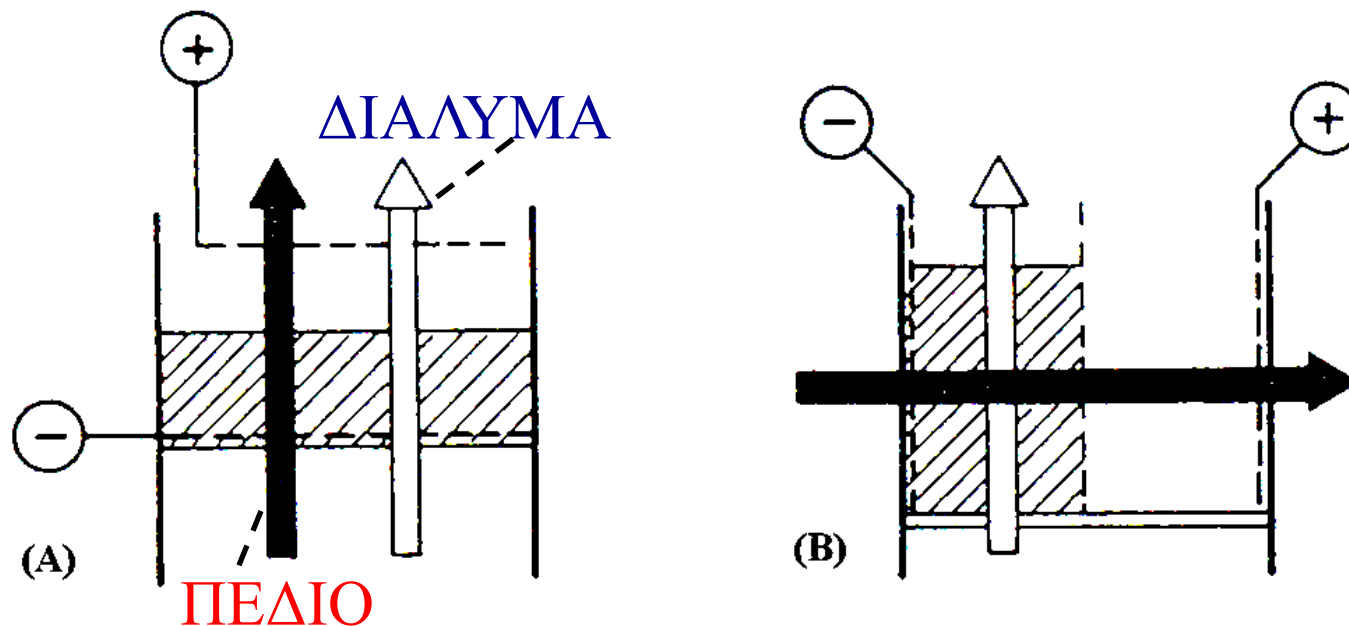
ΤΡΙΔΙΑΣΤΑΤΑ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑ (3D)



Ηλεκτρόδιο ρευσταιωρούμενης κλίνης (fluidised bed electrode)

ΤΡΟΠΟΙ ΔΙΑΤΑΞΗΣ

ΤΡΙΔΙΑΣΤΑΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ



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

ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΗ ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΗ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ
ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΚΑΙ ΡΕΥΜΑΤΟΣ

Κατανομή δυναμικού (γαλβανικό στοιχείο)

αναπτυσσόμενη
διαφορά δυναμικού

$$R = \rho \frac{l}{A} = \frac{l}{\kappa A}$$

$$E_{\text{cell}} = E_e^C - E_e^A - (|\eta^A| + |\eta^C|) - IR_{\text{cell}} =$$

IR_{cell} : “*IR-drop*”,
ωμικές απώλειες κυψέλης

$$= E_e^C - |\eta_c| - I \cdot R_{\text{electrode}}^C$$

$$- IR_{\text{sln}} - IR_{\text{membrane}}$$

$$- E_e^A - |\eta_A| - IR_{\text{electrode}}^A$$

ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΗ ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΗ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ

Κατανομή δυναμικού (ηλεκτρολυτικό στοιχείο)

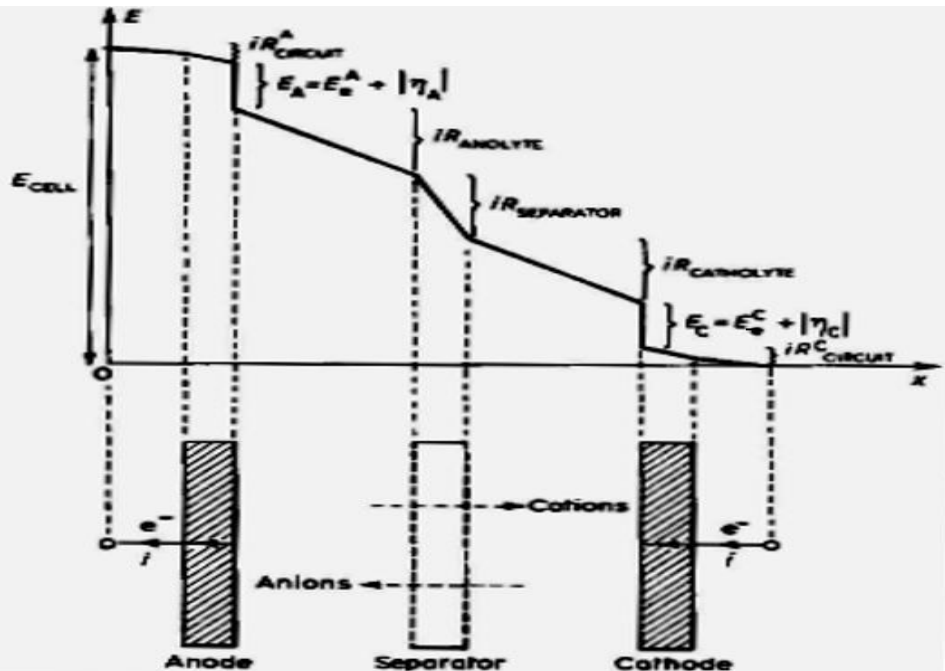
εφαρμοζόμενη διαφορά δυναμικού

$$|E_{\text{cell}}^{\text{applied}}| = - \left\{ E_e^{\text{C}} - E_e^{\text{A}} - (|\eta^{\text{A}}| + |\eta^{\text{C}}|) - IR_{\text{cell}} \right\} =$$

$$(E_e^{\text{A}} - E_e^{\text{C}}) + (|\eta^{\text{A}}| + |\eta^{\text{C}}|) + IR_{\text{cell}} = E_e^{\text{A}} + |\eta_{\text{A}}| + IR_{\text{electrode}}^{\text{A}}$$

$$+ IR_{\text{sln(A)}} + IR_{\text{membrane}} + IR_{\text{sln(C)}}$$

$$- E_e^{\text{C}} + |\eta_{\text{C}}| + I \cdot R_{\text{electrode}}^{\text{C}}$$



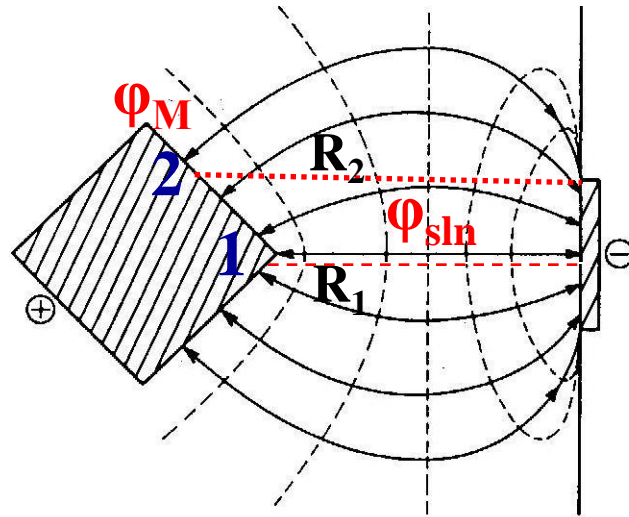
IR_{cell} : “*IR-drop*”,
ωμικές απώλειες κυψέλης

$$R = \rho \frac{l}{A} = \frac{1}{\kappa} \frac{l}{A}$$

Κατανομή ρεύματος (γαλβανικό στοιχείο)

$$E_{\text{cell}} = E_C - E_A - IR_{\text{sln}} - IR_{\text{...}} \approx \underbrace{(E_e^C - E_e^A)}_{E_e} - (|\eta^A| + |\eta^C|) - IR_{\text{sln}}$$

$$f(x, y, z) = (\varphi_M)^C - (\varphi_{\text{sln}})^C \quad \text{and} \quad (\varphi_M)^A - (\varphi_{\text{sln}})^A$$



Πρωτεύουσα
κατανομή

$$|\eta| \approx 0$$

μικρό I

σημείο-1

$$E_{\text{cell}} \approx E_e - I_1 R_1$$

σημείο-2

$$E_{\text{cell}} \approx E_e - I_2 R_2$$

$$\Rightarrow I_1 R_1 = I_2 R_2 \Rightarrow$$

$$(R_1 \ll R_2)$$

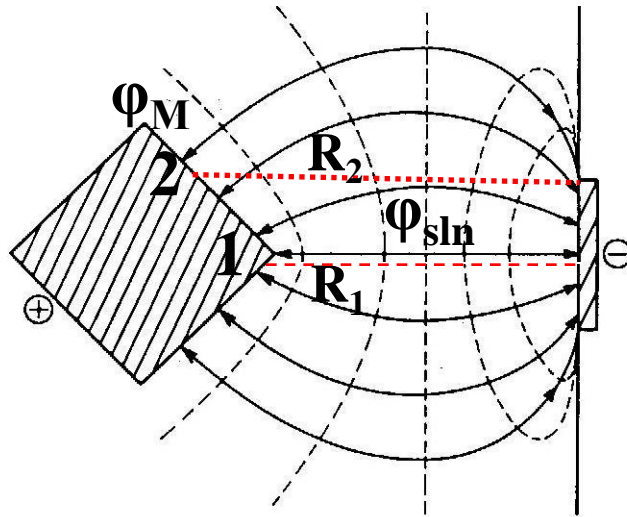
$$I_1 \gg I_2 \Rightarrow$$

$$(|\eta_1| > |\eta_2|)$$

Κατανομή ρεύματος (ηλεκτρολυτικό στοιχείο)

$$|E_{\text{cell}}| = -\{E_C - E_A - IR_{\text{sln}} - IR_{\dots}\} \approx \underbrace{-(E_e^C - E_e^A)}_{-E_e} + (|\eta^A| + |\eta^c|) + IR_{\text{sln}}$$

$$f(x, y, z) = (\varphi_M)^C - (\varphi_{\text{sln}})^C \quad \text{and} \quad (\varphi_M)^A - (\varphi_{\text{sln}})^A$$



**Πρωτεύουσα
κατανομή**

$$|\eta| \approx 0$$

μικρό I

σημείο-1

$$E_{\text{cell}} \approx -E_e + I_1 R_1$$

σημείο-2

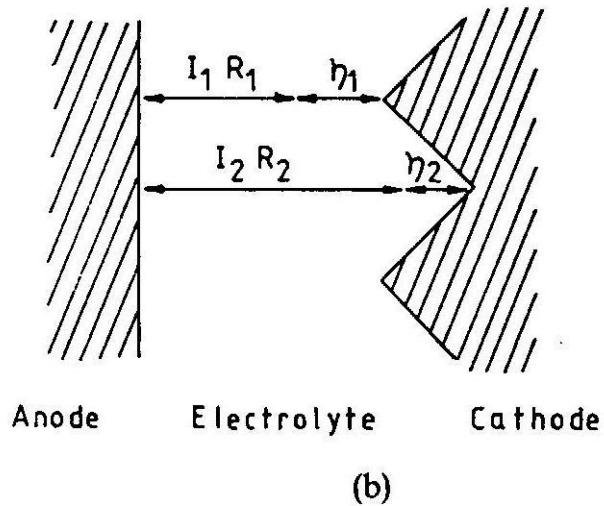
$$E_{\text{cell}} \approx -E_e + I_2 R_2$$

$$\Rightarrow I_1 R_1 = I_2 R_2 \Rightarrow (R_1 \ll R_2) \Rightarrow I_1 \gg I_2 \Rightarrow (|\eta_1| > |\eta_2|)$$

Δευτερεύουσα κατανομή ρεύματος

$$|\eta| \gg 0$$

μεγάλα
I



γαλβανικό
στοιχείο

σημείο-1

ηλεκτρολυτικό
στοιχείο

$$E_{\text{cell}} \approx E_e - |\eta_1| - I_1 R_1 \quad |E_{\text{cell}}| \approx -E_e + |\eta_1| + I_1 R_1$$

σημείο-2

$$E_{\text{cell}} \approx E_e - |\eta_2| - I_2 R_2 \quad |E_{\text{cell}}| \approx -E_e + |\eta_2| + I_2 R_2$$

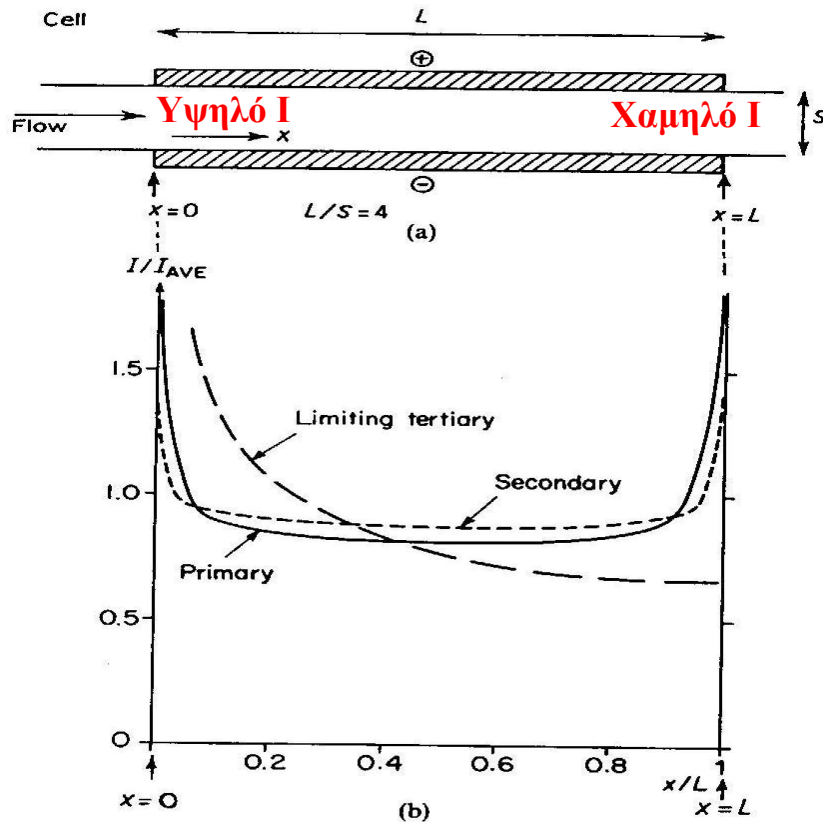
$$\Rightarrow |\eta_1| + I_1 R_1 = |\eta_2| + I_2 R_2 \Rightarrow$$

$$(R_1 \ll R_2 \text{ αλλά και } |\eta_1| > |\eta_2|)$$

$$\Rightarrow$$

$$I_1 > I_2$$

Τριτοταγής κατανομή ρεύματος



$$|\eta| \gg 0$$

έλεγχος μεταφοράς μάζας

επίδραση
γεωμετρίας

ελάττωση
συγκέντρωσης

τριτοταγής κατανομή
ρεύματος

Τριτοταγής κατανομή ρεύματος

Επίδραση γεωμετρίας

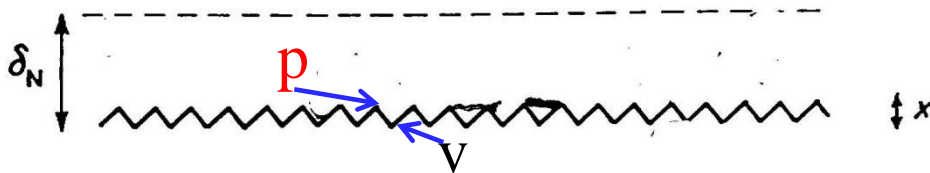
Μακρο-τραχύτητα $x > \delta_N$



$$\delta_N = \text{σταθ} \Rightarrow i_L = nF(D/\delta_N)C = \text{σταθ.}$$

$$\Rightarrow (i_L)_p \approx (i_L)_v$$

Μικρο-τραχύτητα $x < \delta_N$



$$\delta_N = \text{μτβλ} : \delta_p < \delta_v \Rightarrow (i_L)_p > (i_L)_v$$

Μεγάλη και ασύμμετρη τραχύτητα $x \gg \delta_N$

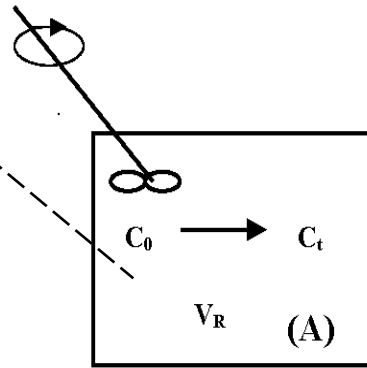


$$\delta_N = \text{μτβλ} : \delta_p \ll \delta_v \Rightarrow (i_L)_p \gg (i_L)_v$$

ΤΥΠΟΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΩΝ

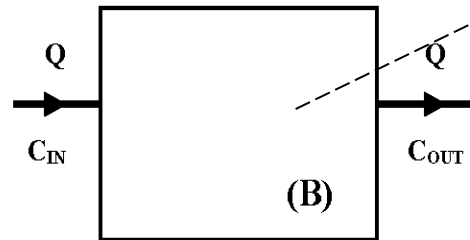
ασυνεχής
αντιδραστήρας
(*batch reactor*)

$$C_t = C_0 e^{-\frac{k_m A \Gamma}{V_R} t}$$



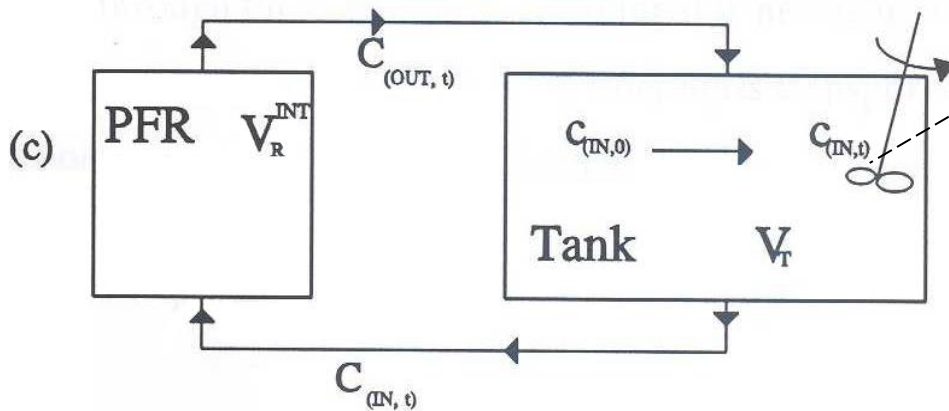
αντιδραστήρας
εμβολικής ροής
(*plug-flow reactor*)

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



αντιδραστήρας ασυνεχούς
λειτουργίας με ανακύκλωση
(*batch recirculation mode*)

$$C_{IN}(t) = C_{IN}(0) e^{-\frac{t}{\tau}} e^{-\frac{k_m A \Gamma}{Q}}$$

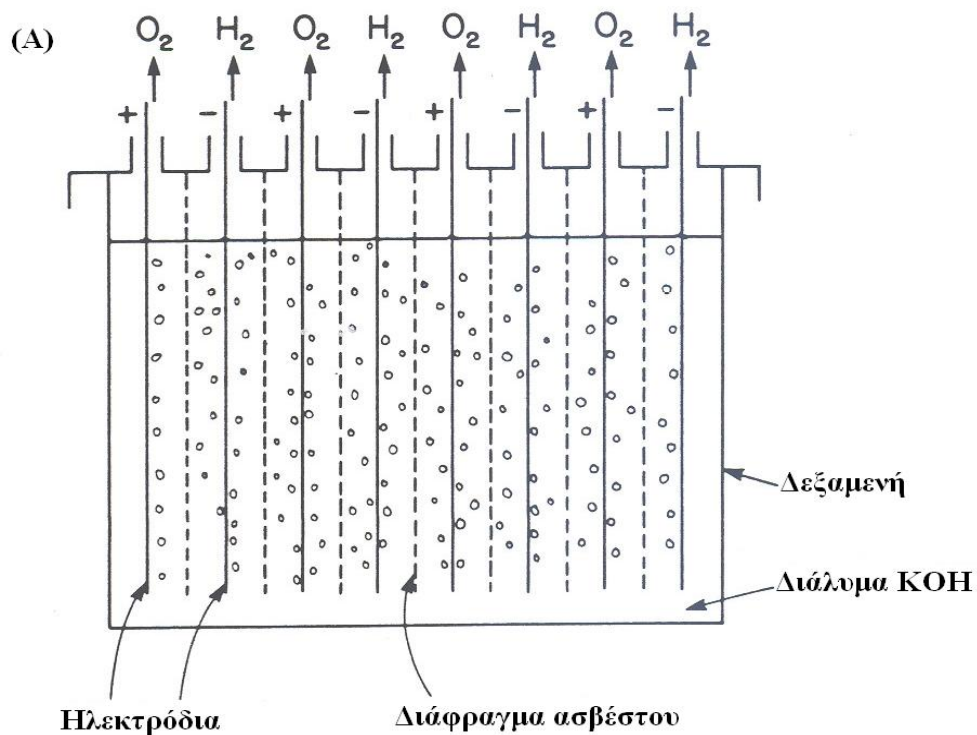


ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΗ ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΗ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΩΝ ΚΥΨΕΛΩΝ

ΑΣΥΝΕΧΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ (*batch reactor*)

ΚΥΨΕΛΗΣ ΔΕΞΑΜΕΝΗΣ ΜΕ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑ ΠΛΑΚΑΣ (*plate-in-tank cell*)

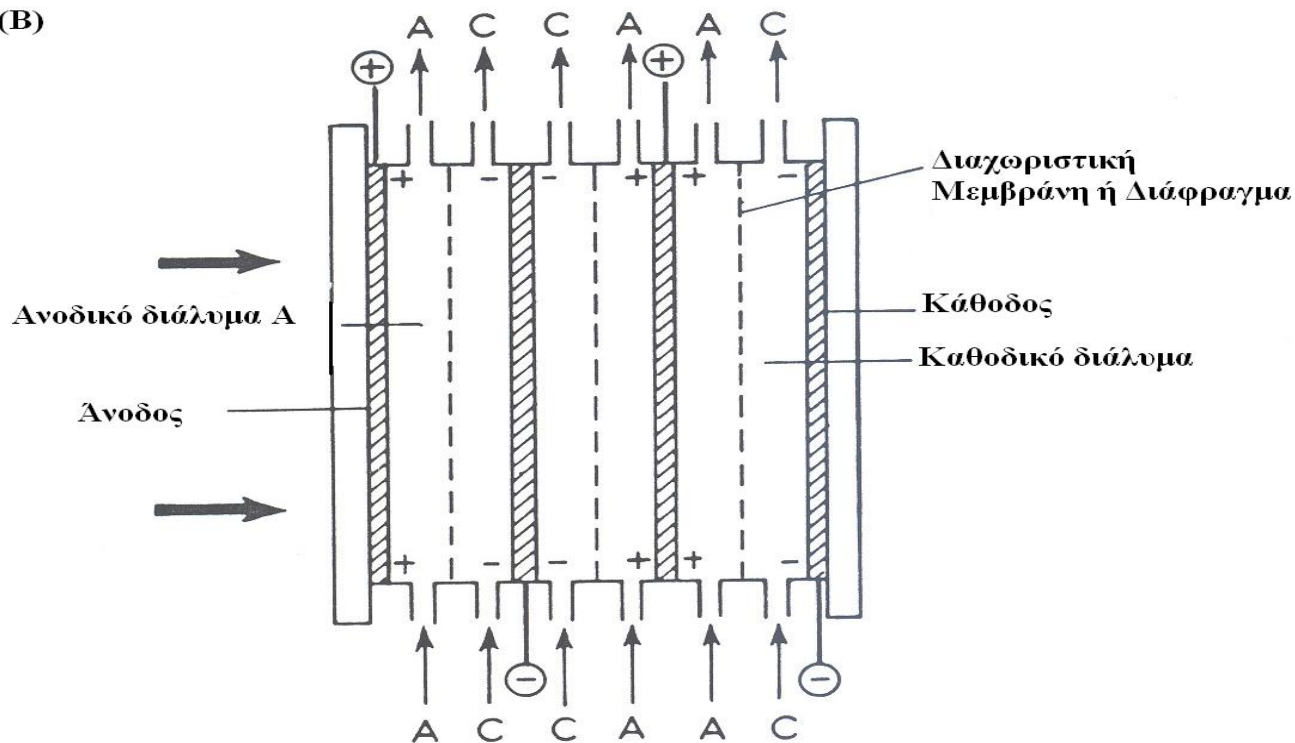


κυψέλη ηλεκτρολύσης νερού

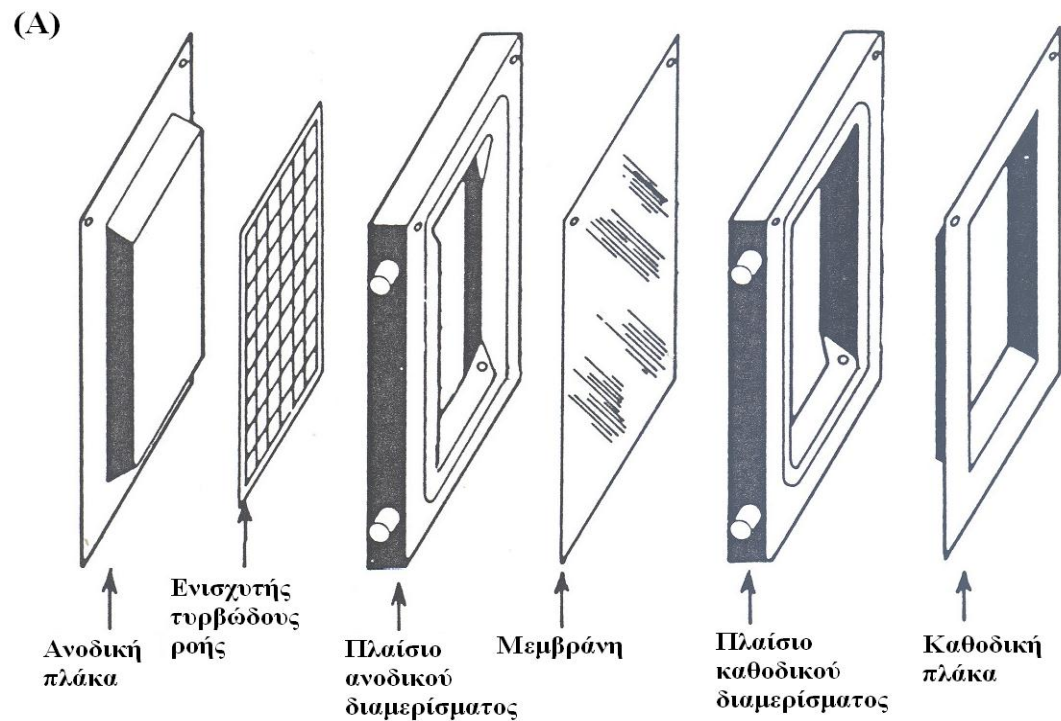
ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΗ ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΗ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ

ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ ΕΜΒΟΛΙΚΗΣ ΡΟΗΣ (*plug-flow reactor*) ΚΥΨΕΛΩΝ ΜΕ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑ ΠΛΑΚΑΣ ΚΑΙ ΠΛΑΙΣΙΑ (*plate-and-frame cells*)

(B)

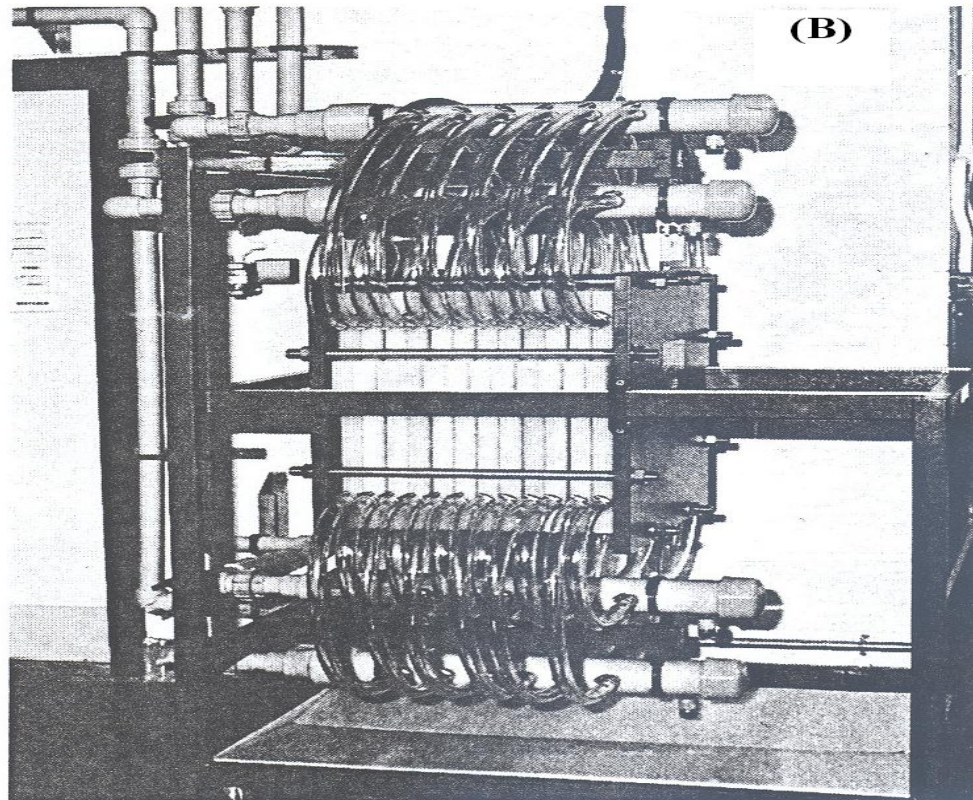


ΚΥΨΕΛΗ ΜΕ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑ ΠΛΑΚΑΣ ΚΑΙ ΠΛΑΙΣΙΟ
(plate-and-frame cell)



ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΗ ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΗ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ

ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ 6 ΚΥΨΕΛΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ ΠΛΑΚΑΣ ΚΑΙ ΠΛΑΙΣΙΟΥ



ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ

Αποδοτικότητα ρεύματος (Current Efficiency):

$$\varphi = \frac{Q_{\text{product}}}{Q_{\text{total}}}$$

$\varphi < 100\%$ οφείλεται σε:

- μη αμελητέα διεξαγωγή της δράσης προς την αντίθετη φορά
ωω(μικρές υπερτάσεις και ταχείες δράσεις)
- μετατροπή αντιδρώντος σε παραπροϊόντα
- παράλληλες-ανταγωνιστικές δράσεις
(π.χ. έκλυση οξυγόνου, χλωρίου ή υδρογόνου)

$\varphi \rightarrow 100\%$ επιτυγχάνεται με:

- κατάλληλη επιλογή μέσου
- κατάλληλη επιλογή δυναμικού
- κατάλληλη επιλογή ηλεκτροδίου

ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΗ ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΗ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ

*Κατανάλωση Ηλεκτρικής Ενέργειας
ανά mol επιθυμητού προϊόντος
(Electrical Energy Consumption):*

$$e_c = \frac{-nFE_{\text{cell}}}{\varphi}$$

$E_{\text{cell}} < 0$,
ηλεκτρολυτικό
στοιχείο

χαμηλές τιμές e_c επιτυγχάνονται με :

- ελάττωση $|E_{\text{cell}}| = -E_{\text{cell}}$: $|E_{\text{cell}}| = -[(E_C)_{\text{eq}} - (E_A)_{\text{eq}}] + |\eta_C| + |\eta_A| + IR_{\text{cell}}$

-ελάττωση υπερτάσεων με χρήση κατάλληλων ηλεκτροδίων

-ελάττωση αντίστασης με χρήση κατάλληλων μεμβρανών

και μείωση δι-ηλεκτροδιακής απόστασης

- αύξηση αποδοτικότητας ρεύματος φ