

Συσσωρευτές και
Ηλεκτροχημικοί Υπερπυκνωτές:
Οξειδοαναγωγικά ηλεκτρόδια και
χωρητικότητα ηλεκτροχημικής διεπιφάνειας

Αντώνης Καραντώνης

23 Σεπτεμβρίου 2020

Περιεχόμενα

I	ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΕΣ	7
1	Ηλεκτροδιακά δυναμικά	9
1.1	Το δυναμικό της ηλεκτροχημικής διεπιφάνειας	11
1.2	Το δυναμικό του ηλεκτροδίου	16
2	Το δυναμικό ηλεκτροχημικών κελιών	25
2.1	Προσδιορισμός του δυναμικού γαλβανικών κελιών	25
2.2	Δυναμικό γαλβανικού κελιού, ΔG , K και ΔH	29
3	Κινητική ηλεκτροδιακών δράσεων	33
3.1	Ο ρυθμός της ηλεκτροχημικής αντίδρασης	33
3.2	Εξάρτηση του ρυθμού από το δυναμικό του ηλεκτροδίου	35
3.3	Πρότυπη σταθερά ταχύτητας και πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής	38
3.4	Σύνδεση μεταφοράς μάζας και ρυθμού ηλεκτροχημικής αντίδρασης	41
3.5	Σύστημα διάχυσης - (ηλεκτρο)χημικής αντίδρασης	44
4	Δυναμικό συσσωρευτή υπό λειτουργία	51
4.1	Λειτουργία υπό κινητικό έλεγχο	51
4.2	Λειτουργία υπό διαχυτικό έλεγχο	54
5	Αποφόρτιση συσσωρευτή υπό σταθερό ρεύμα	57
5.1	Αποφόρτιση του ηλεκτροδίου υπό κινητικό έλεγχο	58
5.2	Αποφόρτιση του ηλεκτροδίου υπό διαχυτικό έλεγχο	60
6	Κατηγορίες και είδη συσσωρευτών	65
6.1	Μέρη και χαρακτηριστικά των κελιών	65
6.2	Συσσωρευτές πρώτου είδους	69
6.3	Συσσωρευτές δευτέρου είδους	72

II ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΟΙ ΥΠΕΡΠΥΚΝΩΤΕΣ 79

7 Ηλεκτροχημική διεπιφάνεια	81
7.1 Μοντέλο Gouy-Chapman	81
7.2 Μοντέλο Stern	83
7.3 Προσδιορισμός της χωρητικότητας με εμπίεση	91
8 Λειτουργία υπερπυκνωτών	95
8.1 Φόρτιση ηλεκτροχημικής διεπιφάνειας	95
8.2 Αυτο-εκφόρτιση ηλεκτροχημικής διεπιφάνειας	103
8.3 Φόρτιση ηλεκτροχημικού υπερπυκνωτή	104
8.4 Εκφόρτιση υπερπυκνωτή	108

Πρόλογος

Οι σημειώσεις αυτές αφορούν στο μάθημα ‘Προηγμένες Τεχνολογίες Παραγωγής και Αποθήκευσης Ενέργειας’ που διδάχθηκε για πρώτη φορά στους φοιτητές του 9ου εξαμήνου της Σχολής Μηχανικών του ΕΜΠ, το Φθινόπωρο του 2019. Περιλαμβάνουν στοιχεία για δύο από τις κυριότερες διατάξεις ηλεκτροχημικής παραγωγής και αποθήκευσης ενέργειας, τους συσσωρευτές (batteries) και τους υπερ-πυκνωτές (super capacitors). Έχει αγνοηθεί (προς το παρόν) μία σημαντική οικογένεια διατάξεων, τα κελιά καυσίμου (fuel cells), καθώς και οι μπαταρίες ροής οξειδοαναγωγικών (redox flow batteries).

Σκοπός των σημειώσεων αυτών είναι να εισαγάγει τον αναγνώστη στα φαινόμενα στα οποία οφείλεται η δυνατότητα αυθόρμητης μετατροπής της (ηλεκτρο)χημικής σε ηλεκτρική ενέργεια, τους τρόπους περιγραφής τους, τα όρια των διατάξεων αυτών και τις δυνατότητες βελτίωσης της λειτουργίας τους. Δεν έχει γίνει προσπάθεια περιγραφής υλικών, ειδικών τεχνολογιών, δοκιμών κ.λ.π. Ο αναγνώστης που ενδιαφέρεται για αυτά τα σημαντικά θέματα μπορεί να ανατρέξει στη βιβλιογραφία.

Μέρος Ι
ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΕΣ

Κεφάλαιο 1

Ηλεκτροδιακά δυναμικά

Από την καθημερινή επαφή με τους συσσωρευτές (μπαταρίες) γνωρίζουμε ότι αυτοί αποτελούνται από ένα δοχείο (διαφόρων σχημάτων) και δύο πόλους που φέρουν θετική και αρνητική σήμανση. Επίσης γνωρίζουμε ότι με τη χρήση ενός πολυμέτρου μπορούμε να διαπιστώσουμε ότι μεταξύ των δύο πόλων του συσσωρευτή εμφανίζεται μία διαφορά δυναμικού. Τέλος, γνωρίζουμε ότι αν μεταξύ των δύο πόλων του (κατάλληλου) συσσωρευτή συνδέσουμε μία συσκευή τότε το σύστημα που προκύπτει θα διαρρέεται από ρεύμα και η συσκευή θα λειτουργεί.

Η λειτουργία της συσκευής έχει ως αποτέλεσμα την κατανάλωση ενέργειας. Από που προκύπτει όμως η ενέργεια που καταναλώνει η συσκευή προκειμένου να λειτουργεί; Η ενέργεια που καταναλώνεται είναι *ηλεκτρική ενέργεια*, που στην απλούστερη περίπτωση μπορεί να γραφεί.

$$U_{\text{el}} = qV = IVt$$

όπου V είναι η διαφορά δυναμικού μεταξύ των πόλων του συσσωρευτή, q το φορτίο που κυκλοφόρησε στο σύστημα, I το ηλεκτρικό ρεύμα και t ο χρόνος. Αντίστοιχα, η καταναλισκόμενη ηλεκτρική ισχύς θα είναι,

$$P = \frac{qV}{t} = VI = I^2R = \frac{V^2}{R}$$

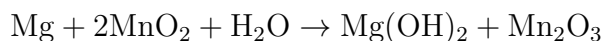
όπου R η αντίσταση του συστήματος.

Όμως, το ερώτημα παραμένει. Πώς προκύπτει η ηλεκτρική ενέργεια στην οποία οφείλεται η λειτουργία της συσκευής; Η ενέργεια αυτή προκύπτει από τη μετατροπή της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική. Εντός του δοχείου του συσσωρευτή, κι εφόσον οι πόλοι του συνδεθούν με τη συσκευή, λαμβάνει χώρα μία *αυθόρμητη χημική αντίδραση*. Με τον κατάλληλο σχεδιασμό (που θα δούμε παρακάτω) επιτυγχάνεται η επιθυμητή μετατροπή και εκφράζεται ως προσανατολισμένη κίνηση φορτίου (ηλεκτρονίων και ιόντων), δηλαδή ηλεκτρικό ρεύμα.

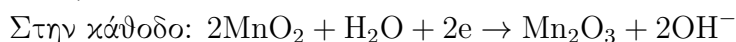
Ο σχεδιασμός του συσσωρευτή αποτελείται, κατ' ελάχιστο από τρία διακριτά μέρη. Το ηλεκτρόδιο της ανόδου (αυτό που αντιστοιχεί στον αρνητικό πόλο του συσσωρευτή), το ηλεκτρόδιο της καθόδου (αυτό που αντιστοιχεί στον θετικό πόλο του συσσωρευτή) και τον ηλεκτρολύτη που βρίσκεται μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων.

Το ηλεκτρόδιο είναι ένα σύστημα που αποτελείται από μία ηλεκτρονιακά αγωγίμη φάση σε επαφή με μία ιοντικά αγωγίμη φάση. Μία συνήθης ιοντικά αγωγίμη φάση είναι ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα, δηλαδή ένα διάλυμα που έχει προκύψει από την ανάμειξη ενός ηλεκτρολύτη με ένα διαλύτη. Από την άλλη μεριά, μία συνήθης ηλεκτρονιακά αγωγίμη φάση είναι ένα έλασμα μετάλλου. Συνεπώς, η εμφάνιση ενός ελάσματος μετάλλου σε ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα οδηγεί στη δημιουργία ενός ηλεκτροδίου.

Η χημική αντίδραση που συμβαίνει εντός του συσσωρευτή είναι μία αντίδραση οξειδοαναγωγής. Για παράδειγμα, σε ένα συσσωρευτή μαγνησίου, η αντίδραση που συμβαίνει είναι,



Η αντίδραση αυτή, όμως, δεν λαμβάνει χώρα εντός της ιοντικά αγωγίμης φάσης (π.χ. του ηλεκτρολυτικού διαλύματος) αλλά στη διεπιφάνεια μεταξύ της ιοντικά αγωγίμης φάσης και της ηλεκτρονιακά αγωγίμης φάσης. Η μισή αντίδραση, η ημιαντίδραση οξείδωσης, συμβαίνει στη διεπιφάνεια της ανόδου ενώ η άλλη μισή, η ημιαντίδραση της αναγωγής συμβαίνει στην διεπιφάνεια της καθόδου. Για τον συσσωρευτή μαγνησίου,



Φαίνεται, λοιπόν, ότι η μετρούμενη διαφορά δυναμικού μεταξύ των πόλων ενός συσσωρευτή οφείλεται στην δημιουργία ενός δυναμικού στην διεπιφάνεια της ανόδου και ενός δυναμικού στην διεπιφάνεια της καθόδου. Για παράδειγμα, στον συσσωρευτή μαγνησίου, για κάποιο λόγο εμφανίζεται ένα δυναμικό στη διεπιφάνεια Mg και του αλκαλικού υδατικού διαλύματος καθώς και ένα δυναμικό στη διεπιφάνεια MnO_2 και του διαλύματος. Ως αποτέλεσμα, αν μετρηθεί η διαφορά δυναμικού μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων, αυτή θα βρεθεί περίπου ίση με 1.6 V.

Η διεπιφάνεια μεταξύ της ηλεκτρονιακά αγωγίμης φάσης με την ιοντικά αγωγίμη φάση (π.χ. μετάλλου / ηλεκτρολυτικού διαλύματος) καλείται πολούμενη και το ηλεκτρόδιο πολούμενο ηλεκτρόδιο αν ισχύουν τα εξής:

1. Η διεπιφάνεια είναι περατή σε συγκεκριμένα χημικά είδη (π.χ. ιόντα ή ηλεκτρόνια)

2. Στην διεπιφάνεια λαμβάνει χώρα (ηλεκτρο)χημική αντίδραση
3. Στην διεπιφάνεια πραγματοποιείται διαχωρισμός φορτίου ο οποίος δεν διατηρείται
4. Η ισορροπία μεταξύ των χημικών ειδών στις δύο φάσεις (μεταλλικό ηλεκτρόδιο και ηλεκτρολυτικό διάλυμα) έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση διαφοράς δυναμικού στα άκρα της διεπιφάνειας
5. Εφαρμογή διαφοράς δυναμικού στα άκρα της διεπιφάνειας δεν διατηρείται μετά την παύση της εφαρμογής του
6. Η ηλεκτροχημική διεπιφάνεια συμπεριφέρεται ως αντίσταση (όχι απαραίτητα ωμική) εν παραλλήλω με πυκνωτή (όχι απαραίτητα ιδανικό)

Οι δύο οριακές περιπτώσεις είναι το *ιδανικά πολούμενο* και το *ιδανικά μη πολούμενο* ηλεκτρόδιο. Στην πρώτη περίπτωση, η διεπιφάνεια δεν είναι περατή σε κανένα χημικό είδος και φέρεται ως πυκνωτής (όχι απαραίτητα ιδανικός) ενώ στη δεύτερη περίπτωση η ηλεκτροχημική αντίδραση είναι ταχύτατη (πρακτικά βρίσκεται σε ισορροπία ακόμα κι αν το σύστημα διαρρέεται από ρεύμα) και η αντίσταση της διεπιφάνειας είναι μηδενική.

Τα πραγματικά ηλεκτρόδια δεν είναι ούτε ιδανικά πολούμενα ούτε ιδανικά μη πολούμενα. Ουσιαστικά φέρονται ως πυκνωτές με διαρροή. Προκειμένου, λοιπόν, να κατανοήσουμε το τρόπο με τον οποίο η χημική ενέργεια μετατρέπεται σε ηλεκτρική, τις αιτίες που οδηγούν στην εμφάνιση διαφοράς δυναμικού μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων (δηλαδή των πόλων του συσσωρευτή) και τους νόμους που διέπουν την ροή ηλεκτρικού ρεύματος, θα πρέπει αρχικά να κατανοήσουμε την λειτουργία των ηλεκτροδίων. Στην ανάλυση που θα ακολουθήσει αμέσως μετά θα θεωρήσουμε ότι η ηλεκτροχημική διεπιφάνεια βρίσκεται σε *ισορροπία*, συνεπώς θα αγνοηθεί η κίνηση των ιόντων μέσα στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα και θα θεωρηθεί ότι όλες οι χημικές αντιδράσεις ανταλλαγής φορτίου βρίσκονται σε ισορροπία. Στη συνέχεια θα θεωρήσουμε ότι το κελί διαρρέεται από ρεύμα και παύει να βρίσκεται σε ισορροπία.

1.1 Το δυναμικό της ηλεκτροχημικής διεπιφάνειας

Έστω ότι η διεπιφάνεια μεταξύ δύο φάσεων α και β είναι περατή σε ένα φορτισμένο χημικό είδος k . Εφόσον το σύστημα βρίσκεται σε ισορροπία, τότε το ηλεκτροχημικό δυναμικό¹ του χημικού είδους k στην φάση α θα πρέπει να είναι

¹Ηλεκτροχημικό δυναμικό είδους k : $\bar{\mu}_k = \mu_k + z_k F \phi = \mu_k^0 + RT \ln a_k + z_k F \phi$, όπου μ_k το χημικό δυναμικό του είδους k .

ίσο με το ηλεκτροχημικό δυναμικό του χημικού είδους k στην φάση β , δηλαδή,

$$\bar{\mu}_k(\alpha) = \bar{\mu}_k(\beta) \quad (1.1)$$

ή, αναλυτικότερα,

$$\mu_k(\alpha) + z_k F \phi(\alpha) = \mu_k(\beta) + z_k F \phi(\beta) \quad (1.2)$$

όπου μ_k το χημικό δυναμικό του είδους k στην αντίστοιχη φάση, $z_k F$ το φορτίων του είδους k ανά γραμμομόριο και ϕ το ηλεκτρικό δυναμικό στην αντίστοιχη φάση. Στην παραπάνω σχέση $F = 96485$ C/mol είναι η σταθερά του Faraday. Από την Εξ. (1.2) προκύπτει ότι στην ισορροπία εμφανίζεται διαφορά δυναμικού στα άκρα της διεπιφάνειας, $\Delta\phi$,

$${}^{\alpha}\Delta^{\beta}\phi = \phi(\alpha) - \phi(\beta) = \frac{\mu_k(\beta) - \mu_k(\alpha)}{z_k F} \quad (1.3)$$

Η διαφορά δυναμικού ${}^{\alpha}\Delta^{\beta}\phi$ είναι μία διεπιφανειακή διαφορά δυναμικού. Μία σχηματική αναπαράσταση για την διεπιφάνεια μεταξύ των ηλεκτρονιακών αγώγων (μετάλλων) όπου το κοινό είδος είναι το ηλεκτρόνιο με αριθμό φορτίου $z_e = -1$ παρουσιάζεται στο Σχ. 1.1.

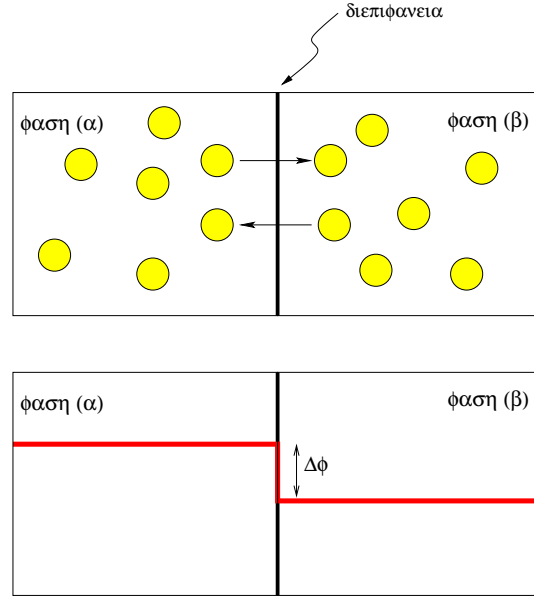
Προκειμένου να προσδιορισθεί η διεπιφανειακή διαφορά δυναμικού παρουσία χημικής αντίδρασης, έστω η περίπτωση όπου ένα αδρανές ηλεκτρόδιο (π.χ. ένα ευγενές μέταλλο) βρίσκεται εμβαπτισμένο σε ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα που περιέχει τα χημικά είδη Ox και Red (το υλικό του μεταλλικού ηλεκτροδίου δεν συμμετέχει σε οξειδοαναγωγική αντίδραση). Έστω ότι η οξειδοαναγωγή των Ox και Red πραγματοποιείται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και βρίσκεται σε ισορροπία,



όπου, προφανώς, $n = z_{\text{Ox}} - z_{\text{Red}}$. Το κοινό είδος στο οποίο είναι περατή η διεπιφάνεια είναι τα ηλεκτρόνια e που ανταλλάσσονται, συνεπώς στην ισορροπία $\bar{\mu}_e(s) = \bar{\mu}_e(m)$. Αν συμβολιστεί με m η φάση του μεταλλικού ηλεκτροδίου και s η φάση του διαλύματος τότε, το ηλεκτροχημικό δυναμικό των ηλεκτρονίων στη φάση m θα είναι,

$$\bar{\mu}_e(m) = \mu_e(m) - F\phi(m) \approx \mu_e^0(m) - F\phi(m) \quad (1.5)$$

Στην παραπάνω σχέση έχει θεωρηθεί ότι το χημικό δυναμικό των ηλεκτρονίων στη μεταλλική φάση είναι σταθερό δεδομένου ότι ο αριθμός των ηλεκτρονίων είναι πρακτικά σταθερός (το φορτίο στη φάση αυτή προκύπτει ως αποτέλεσμα περίσσειας ηλεκτρονίων που είναι πάρα πολύ μικρότερη από το συνολικό πλήθος ηλεκτρονίων στη φάση).



Σχήμα 1.1: Διεπιφάνεια μεταξύ δύο ανόμοιων μεταλλικών αγωγών (φάση α και φάση β). Η διεπιφάνεια είναι περατή σε ηλεκτρόνια (κίτρινες σφαίρες) με αριθμό φορτίου $z_e = -1$. Η διαφορά δυναμικού στη διεπιφάνεια είναι ${}^a\Delta^b\phi = \frac{\mu_e(\alpha) - \mu_e(\beta)}{F}$.

Στο διάλυμα (φάση s) η οξειδοαναγωγική αντίδραση βρίσκεται σε ισορροπία, συνεπώς,

$$\bar{\mu}_{\text{Ox}}(s) + n\bar{\mu}_e(s) = \bar{\mu}_{\text{Red}}(s) \quad (1.6)$$

ή, αναλυτικότερα,

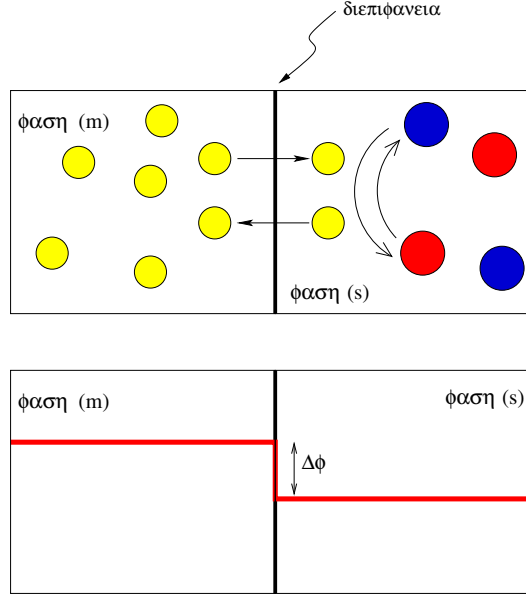
$$\bar{\mu}_{\text{Ox}}^0(s) + RT \ln a_{\text{Ox}} + z_{\text{Ox}}F\phi(s) + n\bar{\mu}_e(s) = \bar{\mu}_{\text{Red}}^0(s) + RT \ln a_{\text{Red}} + z_{\text{Red}}F\phi(s) \quad (1.7)$$

όπου a_{Ox} και a_{Red} οι ενεργότητες των Ox και Red, αντίστοιχα. Συνεπώς, για το ηλεκτροχημικό δυναμικό των ηλεκτρονίων στη φάση s ισχύει,

$$\bar{\mu}_e(s) = \frac{\mu_{\text{Red}}^0(s) - \mu_{\text{Ox}}^0(s)}{n} + \frac{RT}{n} \ln \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}}} - F\phi(s) \quad (1.8)$$

Συνδυάζοντας τις Εξ. (1.5) και (1.8) προκύπτει ότι η διεπιφανειακή διαφορά δυναμικού μετάλλου / διαλύματος θα είναι,

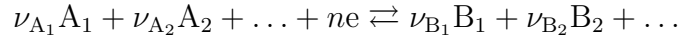
$${}^m\Delta^s\phi = \phi(m) - \phi(s) = \frac{\mu_{\text{Ox}}^0(s) - \mu_{\text{Red}}^0(s) + n\mu_e^0(m)}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \quad (1.9)$$



Σχήμα 1.2: Διεπιφάνεια μεταξύ ενός μεταλλικού αγωγού (φάση m) και ενός ηλεκτρολυτικού διαλύματος (φάση s) όπου υπάρχουν σωματίδια Ox (μπλε σφαίρες) και Red (κόκκινες σφαίρες). Η διεπιφάνεια είναι περατή σε ηλεκτρόνια (κίτρινες σφαίρες) με αριθμό φορτίου $z_e = -1$. Η διαφορά δυναμικού στη διεπιφάνεια είναι ${}^m\Delta^s\phi = \frac{\mu_{\text{Ox}}^0(s) - \mu_{\text{Red}}^0(s) + n\mu_e^0(m)}{F} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}$.

Στην περίπτωση που το ηλεκτρολυτικό διάλυμα είναι πολύ αραιό, τότε οι ενεργότητες μπορούν να αντικατασταθούν με τις συγκεντρώσεις των ειδών Ox και Red. Μία σχηματική αναπαράσταση των παραπάνω παρουσιάζεται στο Σχ. 1.2.

Είναι προφανές ότι στην γενικότερη περίπτωση όπου η αντίδραση το ηλεκτρόδιο περιλαμβάνει παραπάνω είδη,

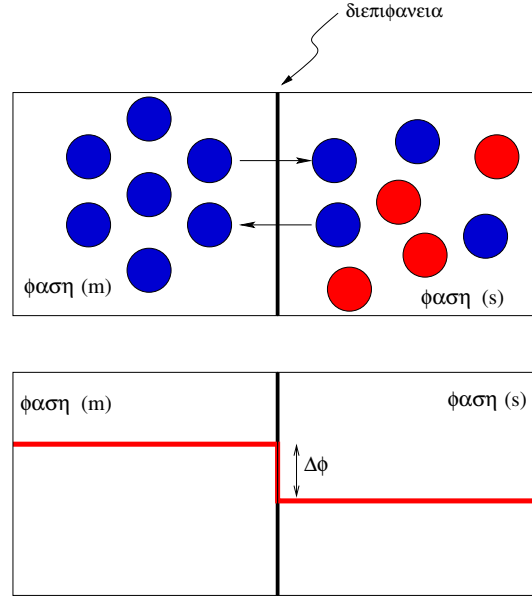


η διαφορά δυναμικού στην διεπιφάνεια γράφεται,

$${}^m\Delta^s\phi = \frac{\sum \nu_{B_k}\mu_{B_k}^0 - \sum \nu_{A_k}\mu_{A_k}^0 + n\mu_e^0(m)}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{B_1}^{\nu_{B_1}} a_{B_2}^{\nu_{B_2}} \dots}{a_{A_1}^{\nu_{A_1}} a_{A_2}^{\nu_{A_2}} \dots}$$

Ας θεωρηθεί η περίπτωση που το μεταλλικό ηλεκτρόδιο M συμμετέχει την οξειδοαναγωγική αντίδραση και ειδικότερα έστω ότι η παρακάτω αντίδραση βρίσκεται σε ισορροπία,





Σχήμα 1.3: Διεπιφάνεια μεταξύ ενός μεταλλικού αγωγού (φάση m) και ενός ηλεκτρολυτικού διαλύματος (φάση s) όπου υπάρχουν μεταλλικά κατιόντα M^{z+} (μπλε σφαίρες) και ανιόντα A^{z-} (κόκκινες σφαίρες). Η διεπιφάνεια είναι περατή στα μεταλλικά κατιόντα με αριθμό φορτίου z_+ . Η διαφορά δυναμικού στη διεπιφάνεια είναι ${}^m\Delta^s\phi = \frac{\mu_{M^{z+}}^0(s) - \mu_M^0(m) + n\mu_e^0(m)}{F} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{M^{z+}}}{a_{\text{Red}}}$.

όπου M^{z+} τα ιόντα του μετάλλου στο διάλυμα. Προφανώς, στην περίπτωση αυτή $n = z_+$. Η αντίδραση αυτή λαμβάνει χώρα στην μεταλλική φάση m, συνεπώς το κοινό είδος μεταξύ της φάσης m και s είναι τα ιόντα του μετάλλου M^{z+} . Συνεπώς, στην ισορροπία $\bar{\mu}_{M^{z+}}(s) = \bar{\mu}_{M^{z+}}(m)$. Στο διάλυμα (φάση s), το ηλεκτροχημικό δυναμικό των ιόντων είναι,

$$\bar{\mu}_{M^{z+}}(s) = \mu_{M^{z+}}^0(s) + RT \ln a_{M^{z+}} + z_+ F \phi(s) \quad (1.11)$$

Λόγω της ισορροπίας στην μεταλλική φάση m,

$$\bar{\mu}_{M^{z+}}(m) + n\bar{\mu}_e(m) = \bar{\mu}_M(m) \quad (1.12)$$

ή, αναλυτικότερα,

$$\bar{\mu}_{M^{z+}}(m) = \mu_M^0(m) - n\mu_e^0(m) + nF\phi(m) \quad (1.13)$$

Συνδυάζοντας τις Εξ. (1.11) και (1.13), προκύπτει ότι η διαφορά δυναμικού της διεπιφάνειας θα είναι,

$${}^m\Delta^s\phi = \phi(m) - \phi(s) = \frac{\mu_{M^{z+}}^0(s) - \mu_M^0(m) + n\mu_e^0(m)}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{z+}} \quad (1.14)$$

Η ενεργότητα των ιόντων του μετάλλου μπορεί να αντικατασταθεί με την συγκέντρωση των ιόντων στην περίπτωση πολύ αραιών διαλυμάτων. Μία σχηματική αναπαράσταση της περίπτωσης αυτής παρουσιάζεται στο Σχ. 1.3.

Διαπιστώνεται, λοιπόν, ότι εφόσον μία διεπιφάνεια είναι περατή σε ένα ή περισσότερα φορτισμένα χημικά είδη (ηλεκτρόνια ή ιόντα), τότε στη διεπιφάνεια αυτή θα εμφανισθεί διαφορά δυναμικού. Εφόσον, η μετακίνηση φορτισμένων χημικών ειδών γίνεται λόγω χημικής αντίδρασης, τότε η τιμή της διαφοράς δυναμικού καθορίζεται από την φύση των φάσεων καθώς και την ενεργότητα αυτών των χημικών ειδών που συμμετέχουν στην αντίδραση.

1.2 Το δυναμικό του ηλεκτροδίου

Η διαφορά δυναμικού που εμφανίζεται στην διεπιφάνεια ενός ηλεκτροδίου M_1 δεν μπορεί να μετρηθεί. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι προκειμένου να προσδιορισθεί η διαφορά δυναμικού ${}^{m_1}\Delta^s\phi = \phi(m_1) - \phi(s)$ θα πρέπει να εμβαπτιστεί στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα ένα δεύτερο ηλεκτρόδιο M_2 . Συνεπώς, η διαφορά δυναμικού E_{eq} που θα μετρούσε ένα ποτενσιόμετρο μεταξύ του ηλεκτροδίου M_1 και του ηλεκτροδίου M_2 θα αποτελούνταν από (τουλάχιστον) δύο όρους,

$$\Delta E_{eq} = [\phi(m_1) - \phi(s)] + [\phi(s) - \phi(m_2)] = {}^{m_1}\Delta^s\phi_1 - {}^{m_2}\Delta^s\phi_2 = \phi(m_1) - \phi(m_2) \quad (1.15)$$

όπου ${}^{m_1}\Delta^s\phi_1$ και ${}^{m_2}\Delta^s\phi_2$ η διαφορά δυναμικού σε κάθε διεπιφάνεια.

Είναι φανερό, πως για να προσδιορισθεί το δυναμικό θα πρέπει να ορισθεί μία σύμβαση, δηλαδή να θεωρηθεί ότι κάποιο ηλεκτρόδιο έχει δυναμικό μηδέν. Ως τέτοιο ηλεκτρόδιο, δηλαδή ηλεκτρόδιο αναφοράς έχει ορισθεί ένα ηλεκτρόδιο λευκοχρύσου, Pt, εμβαπτισμένο σε διάλυμα υδρογονοκατιόντων, H^+ . Η δράση που βρίσκεται σε ισορροπία σε ένα τέτοιο ηλεκτρόδιο είναι η εξής,



όπου H_2 είναι το αέριο υδρογόνο. Το δυναμικό της διεπιφάνειας για το ηλεκτρόδιο αυτό είναι,

$${}^{Pt}\Delta^s\phi = \frac{2\mu_{H^+}^0(s) - \mu_{H_2}^0(s) + 2\mu_e^0(Pt)}{2F} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H^+}^2}{p_{H_2}} \quad (1.17)$$

όπου p_{H_2} η μερική πίεση του αερίου υδρογόνου. Το ηλεκτρόδιο αυτό ονομάζεται *ηλεκτρόδιο υδρογόνου*.

Έστω ότι μετράται η διαφορά δυναμικού μεταξύ ενός ηλεκτροδίου στο οποίο πραγματοποιείται η αντίδραση που περιγράφεται με την Εξ. (1.4) και ενός ηλεκτροδίου υδρογόνου. Έστω ότι η μέτρηση γίνεται συνδέοντας τον θετικό πόλο

του ποτενσιομέτρου με το ηλεκτρόδιο του δυναμικού που επιθυμούμε να προσδιορίσουμε και τον αρνητικό πόλο του ποτενσιομέτρου με το ηλεκτρόδιο υδρογόνου. Δηλαδή, συνδέουμε θεωρώντας το ηλεκτρόδιο υδρογόνου ως άνοδο (το αρνητικό ηλεκτρόδιο) και το μέταλλο M ως την κάθοδο (το θετικό ηλεκτρόδιο). Κατά σύμβαση, μία τέτοια διάταξη συμβολίζεται ως εξής,

$$(-)\text{Pt}|\text{H}_2(p_{\text{H}_2})|\text{H}^+(a_{\text{H}^+})||\text{Ox}(a_{\text{Ox}}), \text{Red}(a_{\text{Red}})|\text{M}(+) \quad (1.18)$$

όπου το αριστερό ημιστοιχείο παριστά την άνοδο και το δεξί την κάθοδο, ενώ απλές κάθετες γραμμές παριστούν διεπιφάνειες και διπλές κάθετες γραμμές παριστούν ηλεκτρολυτικούς συνδέσμους.

Έστω, επίσης, ότι τα καλώδια του ποτενσιομέτρου είναι κατασκευασμένα από μέταλλο X (π.χ. χαλκό). Η μετρούμενη διαφορά δυναμικού θα είναι,

$$\Delta E_{\text{eq}} = [\phi(x) - \phi(m)] + [\phi(m) - \phi(s)] + [\phi(s) - \phi(\text{Pt})] + [\phi(\text{Pt}) - \phi(x)] \quad (1.19)$$

όπου η πρώτη διαφορά δυναμικού παριστάνει το δυναμικό Galvani στη διεπιφάνεια του μετάλλου X (φάση x) και του μετάλλου M του ηλεκτροδίου (φάση m),

$$\phi(x) - \phi(m) = \frac{\mu_e^0(x) - \mu_e^0(m)}{F} \quad (1.20)$$

Η δεύτερη διαφορά παριστάνει το δυναμικό Galvani στο ηλεκτρόδιο του οποίου το δυναμικό θέλουμε να προσδιορίσουμε,

$$\phi(m) - \phi(s) = \frac{\mu_{\text{Ox}}^0(s) - \mu_{\text{Red}}^0(s) + n\mu_e(m)}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \quad (1.21)$$

Η τρίτη διαφορά είναι το δυναμικό Galvani στο ηλεκτρόδιο υδρογόνου,

$$\phi(\text{Pt}) - \phi(s) = \frac{\mu_{\text{H}^+}^0(s) - \frac{1}{2}\mu_{\text{H}_2}^0(s) + \mu_e^0(\text{Pt})}{F} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{p_{\text{H}_2}^{1/2}} \quad (1.22)$$

Τέλος, η τέταρτη διαφορά είναι το δυναμικό Galvani στη διεπιφάνεια λευκοχρύσου και μετάλλου X.

$$\phi(\text{Pt}) - \phi(x) = \frac{\mu_e^0(\text{Pt}) - \mu_e^0(x)}{F} \quad (1.23)$$

Συνδυάζοντας τις παραπάνω σχέσεις παρατηρούμε ότι η μετρούμενη διαφορά δυναμικού είναι,

$$\Delta E_{\text{eq}} = \frac{\mu_{\text{Ox}}^0 - \mu_{\text{Red}}^0}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} - \left(\frac{\mu_{\text{H}^+}^0 - \frac{1}{2}\mu_{\text{H}_2}^0}{F} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{p_{\text{H}_2}^{1/2}} \right) \quad (1.24)$$

Η Εξ. (1.24) μπορεί να συμβολιστεί και ως εξής,

$$\Delta E_{\text{eq}} = E_{\text{Ox/Red}} - E_{\text{H}^+/\text{H}_2} \quad (1.25)$$

ή, λαμβάνοντας υπόψη το συμβολισμό του συστήματος σύμφωνα με την Εξ. (1.18),

$$\Delta E_{\text{eq}} = E_{\text{δεξιό}} - E_{\text{αριστερό}} = E_+ - E_- = E_C - E_A \quad (1.26)$$

Στο σημείο αυτό μπορούμε να επισημάνουμε ότι

- Η μετρούμενη διαφορά δυναμικού δεν εξαρτάται από το υλικό των καλωδίων του ποτενσιομέτρου.
- Η μετρούμενη διαφορά δυναμικού δεν εξαρτάται από το υλικό των ηλεκτροδίων, εφόσον αυτά δεν συμμετέχουν σε καμία ηλεκτροχημική αντίδραση.

Προκειμένου να θεωρήσουμε το ηλεκτρόδιο υδρογόνου ως ηλεκτρόδιο αναφοράς εισάγουμε την *σύμβαση*,

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = \frac{\mu_{\text{H}^+}^0 - \frac{1}{2}\mu_{\text{H}_2}^0}{F} = 0 \quad (1.27)$$

Έστω ότι ο ηλεκτρόδιο υδρογόνου βρίσκεται σε πρότυπες συνθήκες, δηλαδή $a_{\text{H}^+} = 1$ και $p_{\text{H}_2} = 1$. Τότε, το μετρούμενο δυναμικό, σύμφωνα με την Εξ. (1.24) θα είναι,

$$E_{\text{eq}} = E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \quad (1.28)$$

όπου, $E_{\text{Ox/Red}}^0 = \frac{\mu_{\text{Ox}}^0 - \mu_{\text{Red}}^0}{nF}$. Το δυναμικό $E_{\text{Ox/Red}}$ ονομάζεται *δυναμικό του ηλεκτροδίου Ox/Red* ή *δυναμικό του ημιστοιχείου Ox/Red* και $E_{\text{Ox/Red}}^0$ το *πρότυπο δυναμικό του ηλεκτροδίου ή του ημιστοιχείου*. Η Εξ. (1.28) είναι γνωστή και ως *εξίσωση Nernst*.

Έστω ότι μετράται το δυναμικό ενός ηλεκτροδίου που περιγράφεται από την Εξ. (1.10), ως προς το ηλεκτρόδιο του υδρογόνου συνδέοντας πάντα το θετικό πόλο του ποτενσιομέτρου με το μέταλλο M και τον αρνητικό με το Pt. Τότε, η μόνη διαφορά δυναμικού που αλλάζει σε σχέση με την προηγούμενη περίπτωση είναι η $[\phi(\text{m}) - \phi(\text{s})]$ και δίνεται από την Εξ. (1.14). Συνεπώς, το δυναμικό του ηλεκτροδίου θα είναι,

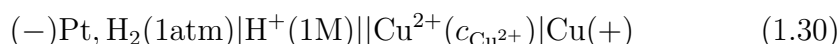
$$E_{\text{M}^{z+}/\text{M}} = E_{\text{M}^{z+}/\text{M}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{M}^{z+}} \quad (1.29)$$

όπου $E_{\text{M}^{z+}/\text{M}}^0 = \frac{\mu_{\text{M}^{z+}}^0 - \mu_{\text{M}}^0}{nF}$. Το δυναμικό $E_{\text{M}^{z+}/\text{M}}$ ονομάζεται *δυναμικό του ηλεκτροδίου M^{z+}/M* ή *δυναμικό του ημιστοιχείου M^{z+}/M*. Η εξίσωση αυτή είναι μία μορφή της εξίσωσης Nernst. Από τη μελέτη αυτής της περίπτωσης σημειώνουμε ότι,

- Η μετρούμενη διαφορά δυναμικού δεν εξαρτάται από το υλικό των καλωδίων του ποτενσιομέτρου.
- Η μετρούμενη διαφορά δυναμικού εξαρτάται από το υλικό του ηλεκτροδίου, εφόσον αυτό συμμετέχει σε κάποια ηλεκτροχημική αντίδραση.

Τιμές των πρότυπων δυναμικών ημιστοιχείων υπάρχουν σε πίνακες. Ένας πίνακας με ορισμένες μόνο τιμές πρότυπων δυναμικών είναι ο Πιν. 1.1. Σύμφωνα με τα όσα αναφέρθηκαν προηγουμένως, η κατάταξη των (ημι)αντιδράσεων στον πίνακα των πρότυπων δυναμικών επιτρέπει την ποιοτική αξιολόγηση της οξειδωτικής και αναγωγικής δράσεις των διαφόρων ενώσεων ή στοιχείων. Αναγωγικές ενώσεις Red που αντιστοιχούν σε ημιστοιχεία με θετικό δυναμικό οξειδώνονται δυσκολότερα από το υδρογόνο και αντίστοιχα οι οξειδωτικές ενώσεις Ox ενώσεις που αντιστοιχούν σε ημιστοιχεία με θετικό δυναμικό ανάγονται ευκολότερα από τα κατιόντα υδρογόνου. Αντίθετα, αναγωγικές ενώσεις Red που αντιστοιχούν σε ημιστοιχεία με αρνητικό δυναμικό οξειδώνονται ευκολότερα από το υδρογόνο και αντίστοιχα οι οξειδωτικές ενώσεις Ox που αντιστοιχούν σε ημιστοιχεία με αρνητικό δυναμικό ανάγονται δυσκολότερα από τα κατιόντα υδρογόνου. Ειδικότερα για τα μέταλλα M (που είναι αναγωγικά), όσο θετικότερο το δυναμικό της αντίστοιχης ημιαντίδρασης τόσο πιο ευγενή είναι (τόσο πιο δύσκολα οξειδώνονται προς M^{z+}).

Ας συμβολίσουμε το σύστημα ως εξής για την περίπτωση ενός ηλεκτροδίου χαλκού εμβεπτισμένου σε ένα διάλυμα θειικού χαλκού,



Ουσιαστικά, η γραφή αυτή συμβολίζει τις παρακάτω δράσεις (διαβάζοντας τον συμβολισμό από αριστερά προς τα δεξιά),



Η μέτρηση της διαφοράς δυναμικού μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων θα επιτρέψει τον προσδιορισμό του δυναμικού του ημιστοιχείου που αποτελείται από χαλκό βυθισμένο σε ένα διάλυμα θειικού χαλκού, συνδέοντας τον θετικό πόλο του ποτενσιομέτρου στο ηλεκτρόδιο του χαλκού και τον αρνητικό στο ηλεκτρόδιο υδρογόνου (στον λευκόχρυσο). Η ένδειξη του ποτενσιομέτρου θα ισούται με το δυναμικό του ηλεκτροδίου του χαλκού γιατί,

$$E_{eq} = E_{Cu^{2+}/Cu} - E_{H^+/H_2} = E_{Cu^{2+}/Cu} \quad (1.33)$$

Στην περίπτωση που η ενεργότητα των ιόντων χαλκού είναι μονάδα τότε το δυναμικό που προκύπτει είναι ίσο με 0.337 V, και ταυτίζεται με το πρότυπο

Πίνακας 1.1: Επιλεγμένα πρότυπα δυναμικά

Αντίδραση	E^0 (V vs. SHE)
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Al}$	-1.662
$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Mn}$	-1.185
$\text{V}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{V}$	-1.13
$\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Fe} + \text{OH}^-$	-0.89
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0.7628
$\text{PbO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Pb} + 2\text{OH}^-$	-0.58
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0.44
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Cd}$	-0.4
$\text{PbSO}_4 + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$	-0.3588
$\text{Co}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Co}$	-0.28
$\text{V}^{3+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{V}^{2+}$	-0.26
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0.25
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0.126
$2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2$	0
$\text{AgCl} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$	+0.22233
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0.337
$\text{VO}^{2+} + 2\text{H}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{V}^+ + \text{H}_2\text{O}$	+0.34
$\text{I}_3^- + 2\text{e} \rightleftharpoons 3\text{I}^-$	+0.53
$\text{I}_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	+0.54
$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0.595
$\text{Ag}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{Ag}$	+0.7996
$\text{Ag}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Ag}$	+1.17
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+1.229
$\beta - \text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Pb}^{+2} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.460
$\alpha - \text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Pb}^{+2} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.468

δυναμικό, $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0$, δηλαδή το ηλεκτρόδιο χαλκού είναι θετικό (δρα ως κάθοδος και ηλεκτρικό ρεύμα ρέει από δεξιά προς αριστερά). Εφόσον, σύμφωνα με τη σύμβαση, το δυναμικό του ηλεκτροδίου αφορά την αναγωγή, η εξάρτηση του δυναμικού από τη συγκέντρωση θα είναι,

$$E_{\text{eq}} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \quad (1.34)$$

ή, ειδικότερα για την περίπτωση που μελετάται,

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Cu}^{2+}} \quad (1.35)$$

δεδομένου ότι η ενεργότητα του στερεού χαλκού, είναι μονάδα.

Τα ηλεκτρόδια χωρίζονται σε διάφορα είδη, ανάλογα με τη φύση των αντιδράσεων που συμβαίνουν σε αυτά. Ειδικότερα:

- **Ηλεκτρόδια 1ου είδους:** Τα ηλεκτρόδια πρώτου είδους είναι μέταλλα M ή μεταλλοειδή Me σε ισορροπία με διάλυμα των ιδίων ιόντων. Το ημιστοιχείο, δηλαδή, παρίσταται ως εξής,



Οι αναγωγικές αντιδράσεις που αντιστοιχούν τα ηλεκτρόδια πρώτου είδους είναι,



Συνεπώς, η εξάρτηση του δυναμικού των ηλεκτροδίων πρώτου είδους από τις συγκεντρώσεις είναι,

$$E_{M^{z+}/M} = E_{M^{z+}/M}^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}} \quad (1.40)$$

$$E_{Me^{z-}/Me} = E_{Me^{z-}/Me}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{1}{a_{Me^{z-}}} \quad (1.41)$$

όπου, κατά τα γνωστά, οι συγκεντρώσεις των στερεών έχουν θεωρηθεί ίσες με τη μονάδα.

Ένα σύρμα χαλκού εμβαπτισμένο σε διάλυμα θειικού χαλκού αποτελεί ηλεκτρόδιο πρώτου είδους και το δυναμικό του εξαρτάται μόνο από τη συγκέντρωση των ιόντων χαλκού στο διάλυμα. Ανάλογα, για τα μεταλλοειδή, ένα ηλεκτρόδιο σεληνίου (μεταλλοειδές) εμβαπτισμένο σε διάλυμα άλατος του σεληνίου αποτελεί κι αυτό ηλεκτρόδιο πρώτου είδους.

- **Ηλεκτρόδια 2ου είδους:** Τα ηλεκτρόδια δευτέρου είδους αποτελούνται από μέταλλο καλυμμένο με δυσδιάλυτη ένωση του μετάλλου (άλας, οξείδιο ή υδροξείδιο του μετάλλου) εμβαπτισμένο σε διάλυμα που περιέχει κοινό ανιόν με την αδιάλυτη ένωση. Ένα ηλεκτρόδιο δευτέρου είδους παρίσταται ως εξής,



Η αναγωγή που αντιστοιχεί ένα ηλεκτρόδιο δευτέρου είδους είναι,



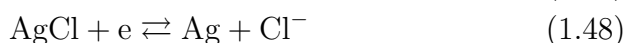
Η εξάρτηση του δυναμικού ηλεκτροδίου πρώτου είδους από τη συγκεντρωσή είναι,

$$E_{A^{z-}/MA,M} = E_{A^{z-}/MA,M}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{1}{a_{A^{z-}}} \quad (1.44)$$

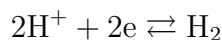
όπου, κατά τα γνωστά, οι συγκεντρώσεις των στερεών έχουν θεωρηθεί ίσες με τη μονάδα. Παραδείγματα ηλεκτροδίων δευτέρου είδους είναι το ηλεκτρόδιο καλομέλανα και το ηλεκτρόδιο αργύρου - χλωριούχου αργύρου που παρίστανται ως εξής,



και αντιστοιχούν στις παρακάτω αναγωγικές δράσεις,



- **Ηλεκτρόδια αερίων:** Τα ηλεκτρόδια αερίων είναι ηλεκτρόδια όπου ένας μεταλλικός αγωγός βρίσκεται σε επαφή με αέριο και διάλυμα που περιέχει τα αντίστοιχα με το αέριο ιόντα. Ένα κλασσικό παράδειγμα είναι το ηλεκτρόδιο υδρογόνου,



για το οποίο, η εξίσωση Nernst γράφεται,

$$E_{H^+/H_2} = E_{H^+/H_2}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H^+}^2}{p_{H_2}} \quad (1.49)$$

όπου p_{H_2} η πίεση του αερίου υδρογόνου.

Ένα άλλο παράδειγμα είναι το ηλεκτρόδιο οξυγόνου,



για το οποίο, η εξίσωση Nernst γράφεται,

$$E_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = E_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^0 + \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{\text{O}_2}}{a_{\text{OH}^-}^4} \quad (1.50)$$

όπου p_{O_2} η πίεση του αερίου οξυγόνου.

- **Οξειδοαναγωγικά ηλεκτρόδια:** Τα οξειδοαναγωγικά ηλεκτρόδια είναι ηλεκτρόδια στα οποία ο μεταλλικός αγωγός δεν συμμετέχει στην οξειδοαναγωγική αντίδραση αλλά δρα ως φορέας των ηλεκτρονίων. Στην απλούστερη περίπτωση, παρίστανται ως εξής,



και η αναγωγική αντίδραση είναι η Εξ. (1.4) και η εξάρτηση από τη συγκέντρωση δίνεται από την Εξ. (1.34).

Εκτός από τα απλά οξειδοαναγωγικά ηλεκτρόδια υπάρχουν τα πολλαπλά οξειδοαναγωγικά ηλεκτρόδια καθώς και τα ηλεκτρόδια αμαλγάματος και το ηλεκτρόδιο υάλου, τα οποία δεν θα αναλύσουμε παραπάνω.

Κεφάλαιο 2

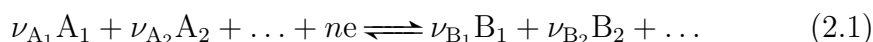
Το δυναμικό ηλεκτροχημικών κελίων

Στο Κεφ. 1 είδαμε ότι κάθε πολούμενο ηλεκτρόδιο εμφανίζει ένα δυναμικό, η τιμή του οποίου εξαρτάται από την φύση των φάσεων που το αποτελούν και καθορίζεται από τη συγκέντρωση ή την πίεση των χημικών ειδών που συμμετέχουν στην αντίδραση οξειδοαναγωγής που συμβαίνει σε αυτό. Κατά σύμβαση, η τιμή του δυναμικού κάθε ηλεκτροδίου καθορίζεται ως προς πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου.

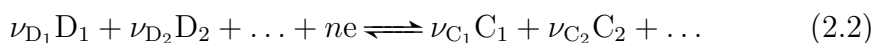
Εν γένει, ένας συσσωρευτής αποτελείται από δύο τουλάχιστον ηλεκτρόδια που είναι εμβαπισμένα σε κοινό διάλυμα ηλεκτρολύτη ή σε διαφορετικά ηλεκτρολυτικά διαλύματα που είναι διαχωρισμένα, πχ με μία μεμβράνη περατή σε ιόντα. Ένα τέτοιο σύστημα είναι ένα γαλβανικό κελί που εμφανίζει μία διαφορά δυναμικού μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων.

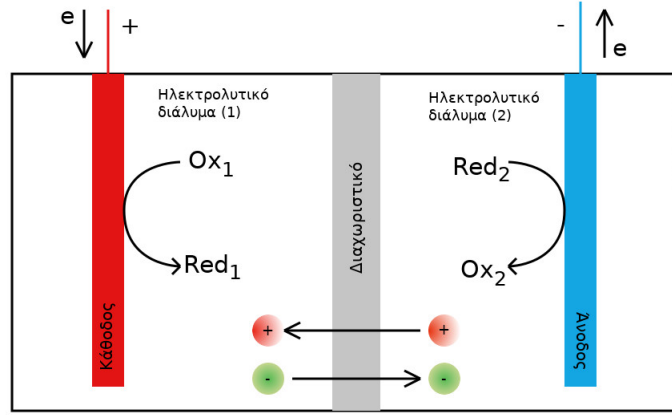
2.1 Προσδιορισμός του δυναμικού γαλβανικών κελίων

Έχοντας υπόψη όσα αναφέρθηκαν στο Κεφ. 1, ας θεωρήσουμε ότι σε ένα ηλεκτροχημικό κελί, Σχ. 2.1, λαμβάνει χώρα μία οξειδοαναγωγική αντίδραση (που βρίσκεται σε ισορροπία), στο ηλεκτρόδιο (1),



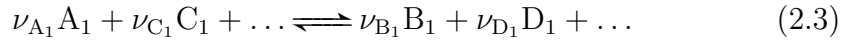
ενώ στο ηλεκτρόδιο (2) βρίσκεται σε ισορροπία συμβαίνει η παρακάτω αντίδραση,





Σχήμα 2.1: Σχηματική αναπαράσταση γαλβανικού κελιού.

Προφανώς, η συνολική αντίδραση που βρίσκεται σε ισορροπία στο ηλεκτροχημικό σύστημα θα είναι,

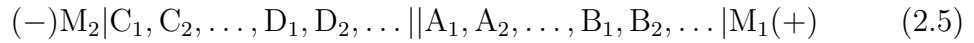


κατά την διάρκεια της οποίας λαμβάνει χώρα ανταλλαγή z γραμμομορίων ηλεκτρονίων, δηλαδή ανταλλαγή φορτίου ίσο με $ne_0 N_A = nF$, όπου e_0 το στοιχειώδες φορτίο, N_A ο αριθμός του Avogadro και F η σταθερά του Faraday.

Υπό συνθήκες σταθερής πίεσης και θερμοκρασίας, η μεταβολή της ενέργειας Gibbs θα είναι ίση με το ηλεκτρικό έργο, δηλαδή,

$$\Delta G = -nF \Delta E_{eq} \quad (2.4)$$

όπου ΔE_{eq} η διαφορά δυναμικού μεταξύ του ηλεκτροδίου (1) και (2), η οποία μπορεί να μετρηθεί εύκολα με τη χρήση ενός ποτενσιομέτρου. Αν η μέτρηση έγινε συνδέοντας τον θετικό πόλο του ποτενσιομέτρου με το ηλεκτρόδιο (1) και τον αρνητικό πόλο του ποτενσιομέτρου με το ηλεκτρόδιο (2), τότε το ηλεκτροχημικό κελί μπορεί να συμβολιστεί ως εξής,



και το δυναμικό του κελιού θα είναι,

$$\Delta E_{eq} = E_1 - E_2 = E_{\text{δεξιό}} - E_{\text{αριστερό}} \quad (2.6)$$

ή, χρησιμοποιώντας την εξίσωση Nernst,

$$\Delta E_{eq} = E_1^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{A_1}^{\nu_{A_1}} a_{A_2}^{\nu_{A_2}} \dots}{a_{B_1}^{\nu_{B_1}} a_{B_2}^{\nu_{B_2}} \dots} - \left(E_2^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{D_1}^{\nu_{D_1}} a_{D_2}^{\nu_{D_2}} \dots}{a_{C_1}^{\nu_{C_1}} a_{C_2}^{\nu_{C_2}} \dots} \right) \quad (2.7)$$

όπου,

$$E_1^0 = \frac{\nu_{A_1}\mu_{A_1}^0 + \nu_{A_2}\mu_{A_2}^0 + \dots - \nu_{B_1}\mu_{B_1}^0 - \nu_{B_2}\mu_{B_2}^0 - \dots}{nF} \quad (2.8)$$

$$E_2^0 = \frac{\nu_{D_1}\mu_{D_1}^0 + \nu_{D_2}\mu_{D_2}^0 + \dots - s_{C_1}\mu_{C_1}^0 - s_{C_2}\mu_{C_2}^0 - \dots}{nF} \quad (2.9)$$

Συνεπώς, το δυναμικό του ηλεκτροχημικού κελιού στην ισορροπία θα είναι,

$$\Delta E_{eq} = \Delta E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{A_1}^{\nu_{A_1}} \dots a_{C_1}^{\nu_{C_1}} \dots}{a_{B_1}^{\nu_{B_1}} \dots a_{D_1}^{\nu_{D_1}} \dots} \quad (2.10)$$

όπου,

$$\Delta E^0 = \frac{\nu_{A_1}\mu_{A_1}^0 + \dots + \nu_{C_1}\mu_{C_1}^0 + \dots - \nu_{B_1}\mu_{B_1}^0 - \dots - \nu_{D_1}\mu_{D_1}^0 - \dots}{nF} \quad (2.11)$$

το πρότυπο δυναμικό ισορροπίας της αντίδρασης.

Λαμβάνοντας υπόψη την Εξ. (2.4), παρατηρούμε τα εξής:

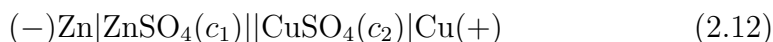
- Εφόσον το δυναμικό του κελιού είναι θετικό, $\Delta E_{eq} > 0$, η μεταβολή της ενέργειας Gibbs της αντίδρασης Εξ. (2.3) θα είναι αρνητική, $\Delta G < 0$.
- Εφόσον η ενέργεια Gibbs της αντίδρασης Εξ. (2.3) είναι αρνητική, $\Delta G < 0$, τότε το ηλεκτρόδιο (1) θα δρα αυθόρμητως ως *κάθοδος* (είναι το θετικό ηλεκτρόδιο) και το ηλεκτρόδιο (2) θα δρα αυθόρμητως ως *άνοδος* (είναι το αρνητικό ηλεκτρόδιο).
- Εφόσον το ηλεκτρόδιο (1) είναι η *κάθοδος*, τότε σε αυτό λαμβάνουν χώρα *αναγωγές*, δηλαδή η αντίδραση που θα συμβαίνει αυθόρμητα θα είναι η Εξ. (2.1) με φορά από αριστερά προς τα δεξιά.
- Εφόσον το ηλεκτρόδιο (2) είναι η *άνοδος*, τότε σε αυτό λαμβάνουν χώρα *οξειδώσεις*, δηλαδή η αντίδραση που θα συμβαίνει αυθόρμητα θα είναι η Εξ. (2.2) με φορά από δεξιά προς τα αριστερά.
- Η συνολική αντίδραση, Εξ. (2.3) είναι αυθόρμητη από τα αριστερά προς τα δεξιά, δηλαδή τα χημικά είδη A_k ανάγονται προς B_k ενώ τα χημικά είδη C_k οξειδώνονται προς D_k .
- Η ΔG που προσδιορίζεται από τη μέτρηση του δυναμικού του κελιού είναι η μεταβολή της ενέργειας Gibbs της αντίδρασης Εξ. (2.3) που θα λάμβανε χώρα και εκτός κελιού (π.χ. κατά την ανάμειξη των A_k και C_k σε ένα ομογενές διάλυμα).

- Το ηλεκτροχημικό κελί στο οποίο πραγματοποιείται η αντίδραση της Εξ. (2.3) μετατρέπει αυθόρμητα την χημική ενέργεια σε ηλεκτρική ενέργεια (αποτελεί πηγή ηλεκτρικού ρεύματος) κατά την αναγωγή των A_k και την οξείδωση των C_k .

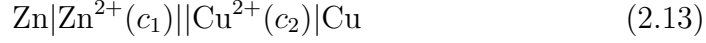
Τα αντίστροφα συμπεράσματα προκύπτουν αν $\Delta E_{eq} < 0$. Αναλυτικότερα,

- Εφόσον το δυναμικό του κελιού είναι αρνητικό, $\Delta E_{eq} < 0$, η μεταβολή της ενέργειας Gibbs της αντίδρασης Εξ. (2.3) θα είναι θετική, $\Delta G > 0$.
- Εφόσον η ενέργεια Gibbs της αντίδρασης Εξ. (2.3) είναι θετική, $\Delta G > 0$, τότε το ηλεκτρόδιο (2) θα δρα αυθορμήτως ως *κάθοδος* (είναι το θετικό ηλεκτρόδιο) και το ηλεκτρόδιο (1) θα δρα αυθορμήτως ως *άνοδος* (είναι το αρνητικό ηλεκτρόδιο).
- Εφόσον το ηλεκτρόδιο (2) είναι η *κάθοδος*, τότε σε αυτό λαμβάνουν χώρα *αναγωγές*, δηλαδή η αντίδραση που θα συμβαίνει αυθόρμητα θα είναι η Εξ. (2.1) με φορά από δεξιά προς τα αριστερά.
- Εφόσον το ηλεκτρόδιο (1) είναι η *άνοδος*, τότε σε αυτό λαμβάνουν χώρα *οξειδώσεις*, δηλαδή η αντίδραση που θα συμβαίνει αυθόρμητα θα είναι η Εξ. (2.2) με φορά από αριστερά προς τα δεξιά.
- Η συνολική αντίδραση, Εξ. (2.3) είναι αυθόρμητη από τα δεξιά προς τα αριστερά, δηλαδή τα χημικά είδη B_k οξειδώνονται προς A_k ενώ τα χημικά είδη D_k ανάγονται προς C_k .
- Η $-\Delta G$ που προσδιορίζεται από τη μέτρηση του δυναμικού του κελιού είναι η μεταβολή της ενέργειας Gibbs της αντίθετης αντίδρασης Εξ. (2.3) (από τα δεξιά προς τα αριστερά) που θα λάμβανε χώρα και εκτός κελιού (π.χ. κατά την ανάμειξη των B_k και D_k σε ένα ομογενές διάλυμα).
- Το ηλεκτροχημικό κελί μετατρέπει αυθόρμητα την χημική ενέργεια σε ηλεκτρική ενέργεια (αποτελεί πηγή ηλεκτρικού ρεύματος) κατά την αναγωγή των D_k και την οξείδωση των B_k .

Ως παράδειγμα, έστω το ηλεκτροχημικό σύστημα (κελί Daniell) που αποτελείται από ένα ηλεκτρόδιο χαλκού εμβαπτισμένο σε διάλυμα θειικού χαλκού και ένα ηλεκτρόδιο ψευδαργύρου εμβαπτισμένο σε διάλυμα θειικού ψευδαργύρου συνδεδεμένα με έναν ηλεκτρολυτικό σύνδεσμο θα γράφεται:



όπου c_1 και c_2 οι συγκεντρώσεις των αντίστοιχων διαλυμάτων. Το παραπάνω σύστημα μπορεί να γραφεί και με τη μορφή,



δεδομένου ότι τα θειικά ιόντα δεν συμμετέχουν σε κάποια ηλεκτροδιακή αντίδραση. Όπως διαβάζεται το παραπάνω σύστημα (από τα αριστερά προς τα δεξιά), παριστάνει τις παρακάτω αντιδράσεις στο κάθε ένα από τα ηλεκτρόδια,



Έστω ότι μετράμε το δυναμικό του ηλεκτροχημικού αυτού συστήματος συνδέοντας το θετικό πόλο του ποτενσιομέτρου στο ηλεκτρόδιο χαλκού. Η τιμή της διαφοράς δυναμικού στα άκρα των δύο ηλεκτροδίων (εφόσον οι συγκεντρώσεις των ιόντων είναι ίσες με τη μονάδα) θα είναι $\Delta E_{\text{eq}} = 1.0998 \text{ V}$ με θετικό πόλο το ηλεκτρόδιο του Cu και αρνητικό το ηλεκτρόδιο του Zn. Δηλαδή το ηλεκτρόδιο Cu δρα ως κάθοδος και το ηλεκτρόδιο Zn ως άνοδος. Με άλλα λόγια, ηλεκτρόνια ρέουν από τον Zn (άνοδος) προς τον Cu (κάθοδος) ή αλλιώς ηλεκτρικό ρεύμα (συμβατική φορά) ρέει από τον Cu προς τον Zn. Στην περίπτωση, λοιπόν, αυτή και με τις συμβάσεις που έχουμε εισάγει, η ενέργεια Gibbs του συστήματος θα είναι,

$$\Delta G = -nF\Delta E_{\text{eq}} = -2F(1.0998) < 0 \quad (2.16)$$

συνεπώς οι αντιδράσεις Εξ. (2.14) και Εξ. (2.15) θα συμβούν αυθόρμητα.

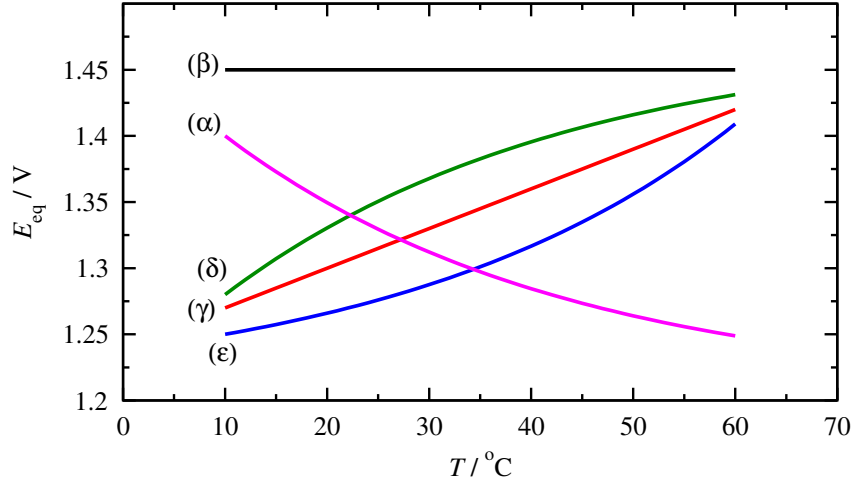
Το δυναμικό που μετρήθηκε για το παραπάνω σύστημα είναι στην ουσία το άθροισμα των δυναμικών των δύο ημιστοιχείων θεωρώντας ότι στο αριστερό γίνεται η οξείδωση και στο δεξί η αναγωγή ή αλλιώς η διαφορά του δυναμικού του δεξιού ημιστοιχείου μείον το δυναμικό του αριστερού ημιστοιχείου θεωρώντας ότι και στα δύο ηλεκτρόδια γίνονται αναγωγές, δηλαδή,

$$\Delta E_{\text{eq}} = E_{\text{eq},1} - E_{\text{eq},2} = 1.0988\text{V} \quad (2.17)$$

2.2 Δυναμικό γαλβανικού κελιού, ΔG , K και ΔH

Συνδυάζοντας τις Εξ. (2.4), (2.10) και (2.11), προκύπτει η γνωστή σχέση για την ενέργεια Gibbs,

$$\Delta G = \Delta G^0 - RT \ln \frac{a_{\text{A}_1}^{\nu_{\text{A}_1}} \cdots a_{\text{C}_1}^{\nu_{\text{C}_1}} \cdots}{a_{\text{B}_1}^{\nu_{\text{B}_1}} \cdots a_{\text{D}_1}^{\nu_{\text{D}_1}} \cdots} \quad (2.18)$$



Σχήμα 2.2: Επίδραση της θερμοκρασίας T στο δυναμικό του ηλεκτροχημικού κελιού, E_{eq} για θερμοκρασιακό συντελεστή (α) αρνητικός, (β) μηδέν, (γ) - (ε) θετικός.

όπου,

$$\Delta G^0 = -\nu_{A_1}\mu_{A_1}^0 - \dots - \nu_{C_1}\mu_{C_1}^0 - \dots + \nu_{B_1}\mu_{B_1}^0 - \dots + \nu_{D_1}\mu_{D_1}^0 - \dots \quad (2.19)$$

η πρότυπη (κανονική) ενέργεια Gibbs της αντίδρασης. Λαμβάνοντας υπόψη ότι,

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (2.20)$$

προκύπτει ότι,

$$\Delta E^0 = \frac{RT}{zF} \ln K \quad (2.21)$$

όπου K η σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης Εξ. (2.3) υπό δεδομένες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης. Συνεπώς, η σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης μπορεί να προκύψει από τον προσδιορισμό του πρότυπου δυναμικού του κελιού όπου λαμβάνει χώρα η αντίδραση και το αντίστροφο.

Πέραν της ενέργειας Gibbs και της σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης, η μέτρηση του δυναμικού του κελιού επιτρέπει και τον προσδιορισμό της μεταβολής της ενθαλπίας ΔH της αντίδρασης. Από την εξίσωση Gibbs - Helmholtz,

$$\Delta G = \Delta H + T \left. \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right|_{p, \text{σύσταση}} \quad (2.22)$$

και την Εξ. (2.4) προκύπτει,

$$nFE_{\text{eq}} = -\Delta H + nFT \left. \frac{\partial \Delta E_{\text{eq}}}{\partial T} \right|_{p, \text{σύσταση}} \quad (2.23)$$

Συνεπώς, αν η εξάρτηση του δυναμικού του κελιού από την θερμοκρασία είναι γνωστή τότε μπορεί να προσδιορισθεί η μεταβολή της ενθαλπίας ΔH της αντίδρασης. Επίσης, από την Εξ. (2.23) προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα, όταν $\Delta E_{\text{eq}} > 0$:

- Αν ο θερμοκρασιακός συντελεστής είναι αρνητικός $\left. \frac{\partial \Delta E_{\text{eq}}}{\partial T} \right|_{p, \text{σύσταση}} < 0$, τότε το ηλεκτρικό έργο είναι μικρότερο από το θερμικό αποτέλεσμα $-\Delta H$ της αντίδρασης. Η περίσσεια ενέργειας αποδίδεται στο περιβάλλον ως θερμότητα (το ηλεκτροχημικό κελί θερμαίνεται), Σχ. 2.2(α)
- Αν ο θερμοκρασιακός συντελεστής είναι μηδέν $\left. \frac{\partial \Delta E_{\text{eq}}}{\partial T} \right|_{p, \text{σύσταση}} = 0$, τότε το ηλεκτρικό έργο είναι ίσο με το θερμικό αποτέλεσμα $-\Delta H$ της αντίδρασης. Το ηλεκτροχημικό κελί δεν ανταλλάσσει θερμότητα με το περιβάλλον, Σχ. 2.2(β).
- Αν ο θερμοκρασιακός συντελεστής είναι θετικός $\left. \frac{\partial \Delta E_{\text{eq}}}{\partial T} \right|_{p, \text{σύσταση}} > 0$, τότε το ηλεκτρικό έργο είναι μεγαλύτερο από το θερμικό αποτέλεσμα $-\Delta H$ της αντίδρασης. Συνεπώς, το σύστημα μετατρέπει σε ηλεκτρική ενέργεια όχι μόνο το θερμικό αποτέλεσμα της αντίδρασης αλλά μία επιπλέον ποσότητα θερμότητας $nFT(\partial \Delta E_{\text{eq}}/\partial T) = T\Delta S$, από το περιβάλλον. Δηλαδή, απορροφάται θερμότητα από το περιβάλλον και το ηλεκτροχημικό κελί ψύχεται. Η περίπτωση αυτή χρίζει περαιτέρω διερεύνησης:
 - Αν η εξάρτηση του δυναμικού του κελιού από την θερμοκρασία είναι γραμμική, δηλαδή $(\partial \Delta E_{\text{eq}}/\partial T) = \text{const.}$ τότε $(\partial \Delta E_{\text{eq}}/\partial T) = \Delta E_{\text{eq}}/T$. Συνεπώς, από την εξίσωση Gibbs - Helmholtz προκύπτει,

$$nF\Delta E_{\text{eq}} = -\Delta H + nF\Delta E_{\text{eq}} \Rightarrow -\Delta H = 0$$

Δηλαδή, το θερμικό αποτέλεσμα της αντίδρασης είναι μηδέν και το σύστημα μετατρέπει αποκλειστικά την θερμότητα που απορροφά από το περιβάλλον σε ηλεκτρική ενέργεια, Σχ. 2.2(γ).

- Αν ο (θετικός) θερμοκρασιακός συντελεστής μειώνεται με την θερμοκρασία, δηλαδή $(\partial \Delta E_{\text{eq}}/\partial T) < \Delta E_{\text{eq}}/T$, τότε,

$$nF\Delta E_{\text{eq}} > nFT \left. \frac{\partial \Delta E_{\text{eq}}}{\partial T} \right|_{p, \text{σύσταση}}$$

συνεπώς, για να ικανοποιείται η εξίσωση Gibbs - Helmholtz θα ισχύει $-\Delta H > 0$. Το σύστημα παράγει ηλεκτρικό έργο μετατρέποντας το θερμικό αποτέλεσμα της αντίδρασης και απορροφώντας θερμότητα από το περιβάλλον, Σχ. 2.2(δ)

- Αν ο (θετικός) θερμοκρασιακός συντελεστής αυξάνεται με την θερμοκρασία, δηλαδή $(\partial \Delta E_{\text{eq}} / \partial T) > \Delta E_{\text{eq}} / T$, τότε,

$$nF\Delta E_{\text{eq}} < nFT \left. \frac{\partial \Delta E_{\text{eq}}}{\partial T} \right|_{p, \text{σύσταση}}$$

συνεπώς, για να ικανοποιείται η εξίσωση Gibbs - Helmholtz θα ισχύει $-\Delta H < 0$. Το σύστημα απορροφά θερμότητα από το περιβάλλον μέρος της οποίας μετατρέπεται σε ηλεκτρικό έργο και το υπόλοιπο αυξάνει την ενθαλπία του συστήματος, Σχ. 2.2(ε). Στην περίπτωση αυτή θα πρέπει, φυσικά, ο δεύτερος όρος του δεξιού σκέλους της Εξ. (2.23) να είναι μεγαλύτερος από την απόλυτη τιμή του πρώτου όρου του δεξιού σκέλους (μικρές τιμές του ΔH , μεγάλες τιμές του T) ώστε $E_{\text{cell,eq}} > 0$.

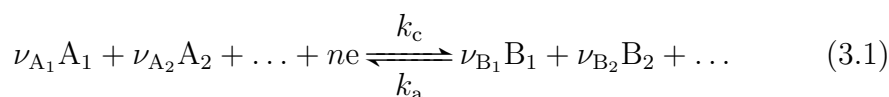
Κεφάλαιο 3

Κινητική ηλεκτροδιακών δράσεων

Όταν απαιτηθεί ρεύμα από το συσσωρευτή, αυτός θα διαρέεται από το απαιτούμενο ρεύμα. Στα μέρη του συσσωρευτή που αποτελούνται από αγωγούς ηλεκτρονίων, το ρεύμα εμφανίζεται με τη μορφή προσανατολισμένης ροής ηλεκτροδίων. Στην υγρή φάση (ηλεκτρολυτικό διάλυμα), το ρεύμα εμφανίζεται ως ροή ανιόντων και κατιόντων. Στην διεπιφάνεια των ηλεκτροδίων θα πρέπει να συμβαίνει τουλάχιστον μία ηλεκτροχημική αντίδραση ώστε το ηλεκτρονιακό ρεύμα να μετατρέπεται σε ιοντικό. Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα με ορισμένο ρυθμό, οπότε ο ρυθμός τους θα επιρρεάσει τη λειτουργία του συσσωρευτή.

3.1 Ο ρυθμός της ηλεκτροχημικής αντίδρασης

Ο ρυθμός μίας (ηλεκτρο)χημικής αντίδρασης με την παρακάτω στοιχειομετρία,



θα είναι,

$$\begin{aligned} r = r_c - r_a &= \frac{V}{\nu_{A_1}A} \frac{dc_{A_1}}{dt} = \frac{V}{\nu_{A_2}A} \frac{dc_{A_2}}{dt} = \dots = \frac{V}{\nu_{B_1}A} \frac{dc_{B_1}}{dt} = \frac{V}{\nu_{B_2}A} \frac{dc_{A_2}}{dt} \\ &= k_c(E)c_{A_1}^{\alpha_1}c_{A_2}^{\alpha_2} \dots - k_a(E)c_{B_1}^{\beta_1}c_{B_2}^{\beta_2} \dots \end{aligned} \quad (3.2)$$

όπου E το δυναμικό του ηλεκτροδίου, V ο όγκος του διαλύματος, A η επιφάνεια του ηλεκτροδίου και c_k οι συγκεντρώσεις (γραμμομόρια ανά μονάδα όγκου). Οι εκθέτες α_k , β_k εκφράζουν την τάξη της αντίδρασης ως προς τα συστατικά A_k και B_k , αντίστοιχα. Δεδομένου ότι η ηλεκτροχημική αντίδραση είναι μία ετερογενής αντίδραση, ο ρυθμός είναι εκφραζόμενος σε γραμμομόρια ανά μονάδα επιφάνειας (ηλεκτροδίου) ανά μονάδα χρόνου. Στην παραπάνω σχέση, οι στοιχειομετρικοί συντελεστές είναι *προσημασμένοι* (δηλαδή, αρνητικοί αριθμοί για τα 'αντιδρώντα', $\nu_{A_1}, \nu_{A_2} \dots < 0$ και θετικοί αριθμοί για τα 'προϊόντα', $\nu_{B_1}, \nu_{B_2} \dots > 0$).

Ο ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης του συστατικού k συνδέεται με την πυκνότητα ρεύματος $i = I/A$ που διέρχεται από το ηλεκτρολυτικό κελί κατά την πορεία της αντίδρασης, μέσω του νόμου του Faraday,

$$\frac{dc_k}{dt} = -\frac{A}{V} \frac{\nu_k}{nF} i \quad (3.3)$$

όπου ο στοιχειομετρικός συντελεστής παραμένει προσημασμένος. Να σημειωθεί και πάλι ότι η συγκέντρωση στο αριστερό σκέλος είναι εκφραζόμενη σε γραμμομόρια ανά μονάδα όγκου, A είναι η επιφάνεια του ηλεκτροδίου και V ο όγκος του διαλύματος.

Παρατηρούμε σε ότι αφορά τα είδη A_k , η συγκέντρωσή τους θα μειώνεται όταν η πυκνότητα ρεύματος i είναι αρνητική (δηλαδή όταν το ρεύμα είναι *αναγωγικό ρεύμα*), ενώ θα αυξάνεται όταν η πυκνότητα ρεύματος είναι θετική (δηλαδή όταν το ρεύμα είναι *οξειδωτικό ρεύμα*). Αντίθετα, σε ότι αφορά τα είδη B_k , η συγκέντρωσή τους θα μειώνεται όταν η πυκνότητα ρεύματος i είναι θετική (δηλαδή όταν το ρεύμα είναι *οξειδωτικό ρεύμα*), ενώ θα αυξάνεται όταν η πυκνότητα ρεύματος είναι αρνητική (δηλαδή όταν το ρεύμα είναι *αναγωγικό ρεύμα*).

Από τις Εξ. (3.2) και (3.3) διαπιστώνουμε ότι, ο ρυθμός της αντίδρασης είναι,

$$r = r_c - r_a = -\frac{i}{nF} \quad (3.4)$$

δηλαδή, η πυκνότητα ρεύματος είναι ευθέως ανάλογη του ρυθμού. Η παραπάνω σχέση γράφεται και ως εξής,

$$i = nF(r_a - r_c) = i_a - i_b \quad (3.5)$$

όπου i_a αντιστοιχεί στο ρυθμό της αντίδρασης από τα δεξιά προς τα αριστερά και i_c στο ρυθμό της αντίδρασης από τα αριστερά προς τα δεξιά.

Τέλος, από την Εξ. (3.3) προκύπτει ότι ο ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης του συστατικού k θα είναι,

$$r_k = \nu_k r = -\frac{\nu_k i}{nF} \quad (3.6)$$

Από τα παραπάνω γίνεται φανερό ότι όταν απαιτείται ρεύμα I από το συσσωρευτή, τότε ισοδύναμα, απαιτείται να εκτελείται η αναγωγή στην κάθοδο με ρυθμό $r_c = I/nA_cF$ και η οξείδωση στην άνοδο με ρυθμό $r_a = I/nA_cF$.

3.2 Εξάρτηση του ρυθμού από το δυναμικό του ηλεκτροδίου

Αν θεωρήσουμε την περίπτωση που η αντίδραση είναι πρώτης τάξης ως προς όλα τα χημικά είδη που συμμετέχουν σε αυτήν (δηλαδή $\alpha_k = \beta_k = 1$ για κάθε k), τότε, συνδυάζοντας τις Εξ. (3.2) και (3.3), προκύπτει η εξάρτηση της πυκνότητας ρεύματος από το δυναμικό του ηλεκτροδίου,

$$i = nF[k_a(E)c_{B_1}c_{B_2}\dots - k_c(E)c_{A_1}c_{A_2}\dots] \quad (3.7)$$

Για να είναι πλήρης η περιγραφή της εξάρτησης αυτή, θα πρέπει να εκφρασθεί αναλυτικά η εξάρτηση των κινητικών σταθερών από το δυναμικό του ηλεκτροδίου, δηλαδή,

$$i = nF\left[c_B k_a^0 e^{\frac{(1-a)nF}{RT}E} - c_A k_c^0 e^{-\frac{anF}{RT}E}\right] \quad (3.8)$$

όπου περιορίσαμε την έκφραση σε ένα χημικό είδος που ανάγεται, το είδος A, και ένα χημικό είδος που οξειδώνεται, το είδος B. Οι συγκεντρώσεις των ειδών A και B είναι αυτές στην *επιφάνεια του ηλεκτροδίου* (εκφραζόμενες σε γραμμομόρια ανά μονάδα όγκου) και όχι αυτές στον κύριο όγκο του διαλύματος. Οι σταθερές k_a^0 και k_c^0 είναι εκφραζόμενες σε μονάδες μήκους ανά μονάδα χρόνου, πχ cm/s.

Η Εξ. (3.8) γράφεται και με τη μορφή,

$$i = nFk^0\left[c_B e^{\frac{(1-a)nF}{RT}(E-E^0)} - c_A e^{-\frac{anF}{RT}(E-E^0)}\right] \quad (3.9)$$

όπου,

$$k^0 = k_a^0 e^{\frac{(1-a)nF}{RT}(E^0)} = k_c^0 e^{-\frac{anF}{RT}(E^0)} \quad (3.10)$$

η *πρότυπη σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης* και E^0 το *πρότυπο δυναμικό της αντίδρασης*. Η σταθερά a ονομάζεται *παράγοντας συμμετρίας* και συχνά έχει τιμή σχεδόν 0.5.

Παρατηρώντας την Εξ. (3.9) διαπιστώνουμε ότι αν απαιτήσουμε από το συσσωρευτή ρεύμα I , δηλαδή μία δεδομένη πυκνότητα ρεύματος i στο ηλεκτρόδιο, τότε η επιφανειακές συγκεντρώσεις c_A και c_B καθώς και το δυναμικό του ηλεκτροδίου E θα μεταβληθούν από αυτές της ισορροπίας.

Για πολύ μεγάλες τιμές της πρότυπης σταθεράς ταχύτητας, η Εξ. (3.9) γίνεται,

$$\frac{i}{nFk^0} = c_B e^{\frac{(1-a)nF}{RT}(E-E^0)} - c_A e^{-\frac{anF}{RT}(E-E^0)} \approx 0 \quad (3.11)$$

εκ της οποίας προκύπτει ότι, όταν η k^0 είναι πολύ μεγάλη (ταχύτατη αντίδραση) τότε το δυναμικό του ηλεκτροδίου θα διέπεται από την εξίσωση Nernst,

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_A}{c_B} \quad (3.12)$$

όπου και πάλι, οι συγκεντρώσεις είναι αυτές στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Στην περίπτωση αυτή καλούμε την αντίδραση *αντιστρεπτή* ή *νεκροστιανή*. Η παραπάνω σχέση μπορεί να γραφεί και με τη μορφή,

$$c_A = c_B e^{\frac{nF}{RT}(E-E^0)}$$

Αν η αντίδραση είναι *αναντίστρεπτη* (δηλαδή αν η k^0 έχει πολύ μικρή τιμή, ή ισοδύναμα, η αντίδραση είναι αργή) για τα καθοδικά (αρνητικά) ρεύματα ισχύει,

$$i = -nFk^0 c_A e^{-\frac{anF}{RT}(E-E^0)} \quad (3.13)$$

δηλαδή τα καθοδικά ρεύματα εκφράζουν *αποκλειστικά* αναγωγές. Επίσης, αν η αντίδραση είναι *αναντίστρεπτη*, για τα ανοδικά (θετικά) ρεύματα ισχύει,

$$i = nFk^0 c_B e^{\frac{(1-a)nF}{RT}(E-E^0)} \quad (3.14)$$

δηλαδή τα ανοδικά ρεύμα εκφράζουν *αποκλειστικά* οξειδώσεις.

Παρατηρούμε ότι τόσο στην οιονεί-αντιστρεπτή αντίδραση, Εξ. (3.9), όσο και στην αντιστρεπτή Εξ. (3.12) και στην αναντίστρεπτη, Εξ.(3.13), (3.14), προκύπτει να ανάγκη προσδιορισμού των συγκεντρώσεων των Α και Β στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, c_A και c_B , οι οποίες δεν είναι κατ' ανάγκη ίδιες με αυτές στον κύριο όγκο του διαλύματος, c_A^* και c_B^* .

Στην ειδική περίπτωση που ο ρυθμός της αντίδρασης είναι τόσο μικρός ώστε, πρακτικά, να μην μεταβάλλεται οι συγκεντρώση των Α και Β κοντά στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια, τότε μπορεί να υποτεθεί ότι $c_A = c_A^*$ και $c_B = c_B^*$. Η Εξ. (3.9) μετατρέπεται στην *εξίσωση Butler-Volmer*,

$$i = nFk^0 \left[c_B^* e^{\frac{(1-a)nF}{RT}(E-E^0)} - c_A^* e^{-\frac{anF}{RT}(E-E^0)} \right] \quad (3.15)$$

Στην περίπτωση αυτή, δεν απαιτείται η γνώση των επιφανειακών συγκεντρώσεων των Α και Β.

Όλες οι παραπάνω σχέσεις μπορούν να μετατραπούν σε κινητικές σχέσεις με κινητική σταθερά την *πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής*, αν αυτή ορισθεί ως εξής,

$$i^0 = nFk^0 c_B^0 e^{-\frac{anF}{RT}(E_{eq}-E^0)} = nFk^0 c_A^0 e^{\frac{(1-a)nF}{RT}(E_{eq}-E^0)} \quad (3.16)$$

όπου c_A^0 και c_B^0 κάποιες συγκεντρώσεις αναφοράς και E_{eq} το δυναμικό ισορροπίας της αντίδρασης για αυτές τις συγκεντρώσεις αναφοράς. Έτσι, η Εξ. (3.9) γράφεται,

$$i = i^0 \left[\frac{c_B}{c_B^0} e^{\frac{(1-a)nF}{RT}\eta} - \frac{c_A}{c_A^0} e^{-\frac{anF}{RT}\eta} \right] \quad (3.17)$$

όπου,

$$\eta = E - E_{eq} \quad (3.18)$$

η υπέρταση μεταφοράς φορτίου. Αντίστοιχα, η εξίσωση Butler-Volmer γράφεται,

$$i = i^0 \left[\frac{c_B^*}{c_B^0} e^{\frac{(1-a)nF}{RT}\eta} - \frac{c_A^*}{c_A^0} e^{-\frac{anF}{RT}\eta} \right] \quad (3.19)$$

Προφανώς, αν η συγκέντρωση αναφοράς ταυτίζεται με τη συγκέντρωση στο διάλυμα, τότε η εξίσωση Butler-Volmer γράφεται,

$$i = i^0 \left[e^{\frac{(1-a)nF}{RT}\eta} - e^{-\frac{anF}{RT}\eta} \right] \quad (3.20)$$

όπου τώρα τόσο το i^0 και το E_{eq} είναι τα αντίστοιχα μεγέθη για συγκεντρώσεις αναφοράς c_A^* και c_B^* . Η παραπάνω σχέση μπορεί να γραφεί και ως εξής,

$$i = i^0 \left(10^{\frac{\eta}{\beta_a}} - 10^{-\frac{\eta}{\beta_c}} \right) \quad (3.21)$$

όπου,

$$\beta_a = \frac{2.303RT}{(1-a)nF} \quad (3.22)$$

$$\beta_c = \frac{2.303RT}{anF} \quad (3.23)$$

ο *ανοδικός και καθοδικός συντελεστής Tafel*. Για πολύ θετικές και πολύ αρνητικές υπερτάσεις έχουμε,

$$\eta = \begin{cases} -\beta_a \log i^0 + \beta_a \log i & \text{για } \eta \gg 0 \\ \beta_c \log i^0 - \beta_c \log |i| & \text{για } \eta \ll 0 \end{cases} \quad (3.24)$$

δηλαδή την *ανοδική και καθοδική εξίσωση Tafel*, αντίστοιχα. Από τη Εξ. (3.24) γίνεται φανερό ότι αν απαιτηθεί ρεύμα I από τον συσσωρευτή τότε θα εμφανισθεί *αρνητική υπέρταση στην κάθοδο και θετική υπέρταση στην άνοδο*.

3.3 Πρότυπη σταθερά ταχύτητας και πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής

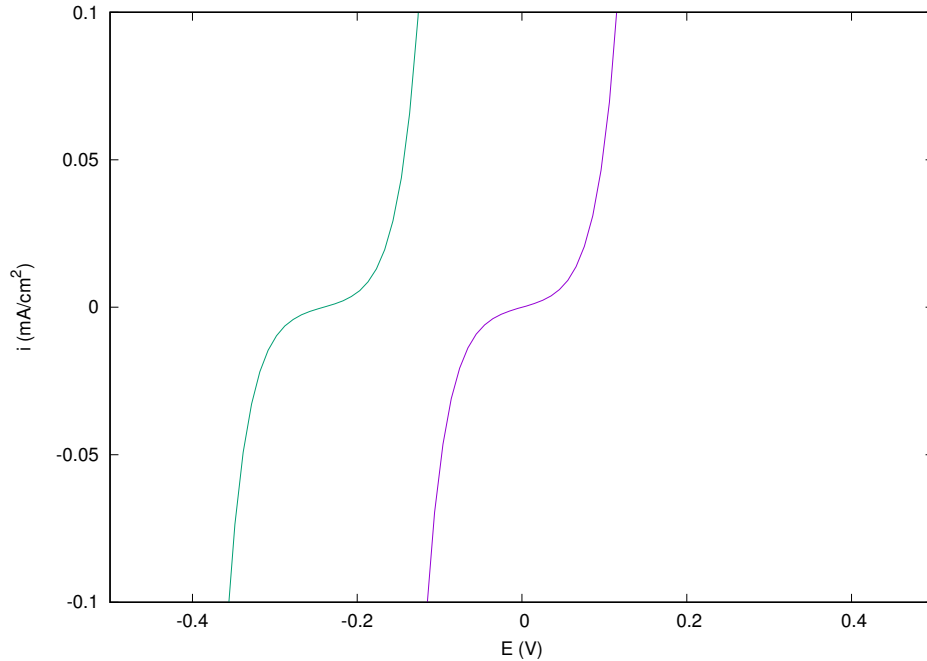
Στο σημείο αυτό θα συζητήσουμε τις διάφορες κινητικές εκφράσεις που παρουστήθηκαν παραπάνω. Ας θεωρήσουμε, λοιπόν, μία αντίδραση ενός ηλεκτρονίου, $n = 1$,



Για αντίδραση αυτή ισχύει,

$$i_F = F[k_a c_B e^{\frac{aF}{RT}(E+E_{\text{ref}})} - k_c c_A e^{-\frac{(1-a)F}{RT}(E+E_{\text{ref}})}] \quad (3.26)$$

όπου έχει γραφεί αναλυτική η επίδραση του δυναμικού του ηλεκτροδίου αναφοράς στην καταγραφή της πυκνότητας ρεύματος. Ένα παράδειγμα της επίδρασης της τιμής E_{ref} στην εξάρτηση του i από το E παρουσιάζεται στο Σχ. (3.1), για σταθερές συγκεντρώσεις των A και B στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου.



Σχήμα 3.1: Εξάρτηση της πυκνότητας ρεύματος από το δυναμικό του ηλεκτροδίου για σταθερές k_a και k_c διαφορετικό δυναμικό ηλεκτροδίου αναφοράς. Δεξιά καμπύλη: $E_{\text{ref}} = 0$ V, αριστερή καμπύλη: $E_{\text{ref}} = +0.241$ V.

Από τη θερμοδυναμική ανάλυση γνωρίζουμε ότι το πρότυπο δυναμικό της αντίδρασης Εξ. (3.25) είναι,

$$E^0 = \frac{RT}{F} \frac{k_c}{k_a} \quad (3.27)$$

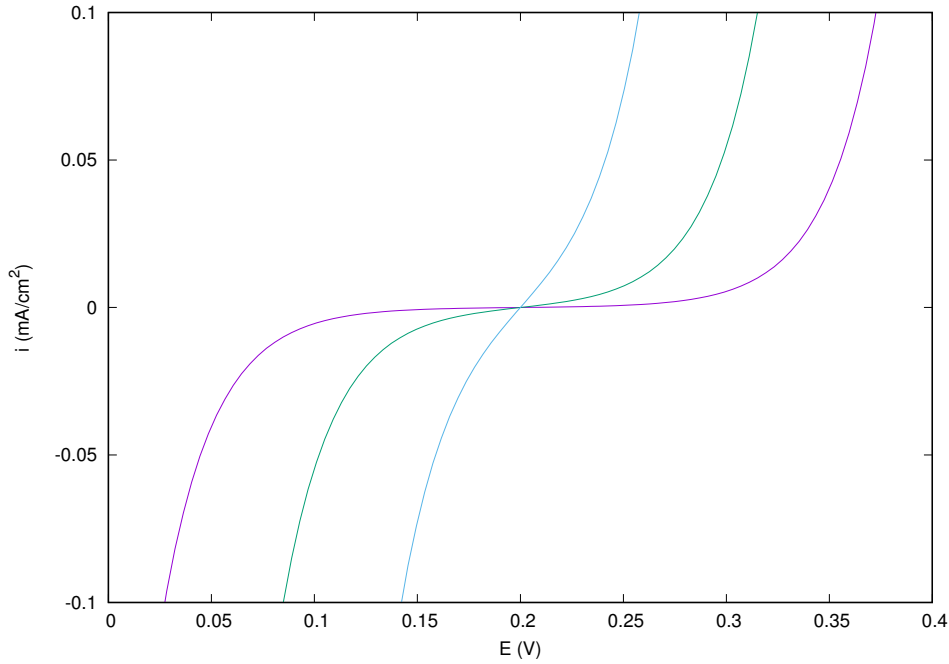
δηλαδή, υπάρχει μία σχέση μεταξύ των σταθερών ταχύτητας $k_c = k_a e^{\frac{F}{RT} E^0}$. Αντικαθιστώντας στην Εξ. (3.26) και θέτοντας $E_{\text{ref}} = 0$ έχουμε,

$$i_F = Fk^0 (c_B e^{\frac{aF}{RT}(E-E^0)} - c_A e^{-\frac{(1-a)F}{RT}(E-E^0)}) \quad (3.28)$$

όπου,

$$k^0 = k_a e^{\frac{aF}{RT} E^0} = k_c e^{-\frac{(1-a)F}{RT} E^0} \quad (3.29)$$

η πρότυπη σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης. Η επίδραση της k^0 παρουσιάζεται στο Σχ. (3.2).



Σχήμα 3.2: Εξάρτηση της πυκνότητας ρεύματος από το δυναμικό για διαφορετικές της k^0 . Η γαλάζια καμπύλη αντιστοιχεί σε μεγάλη τιμή της k^0 ενώ η μωβ σε μικρή.

Τέλος, αν ορίσουμε το μέγεθος,

$$i^0 = nFk_a c_B^0 e^{\frac{aF}{RT} E_{\text{eq}}} = nFk_c c_A^0 e^{-\frac{(1-a)F}{RT} E_{\text{eq}}} \quad (3.30)$$

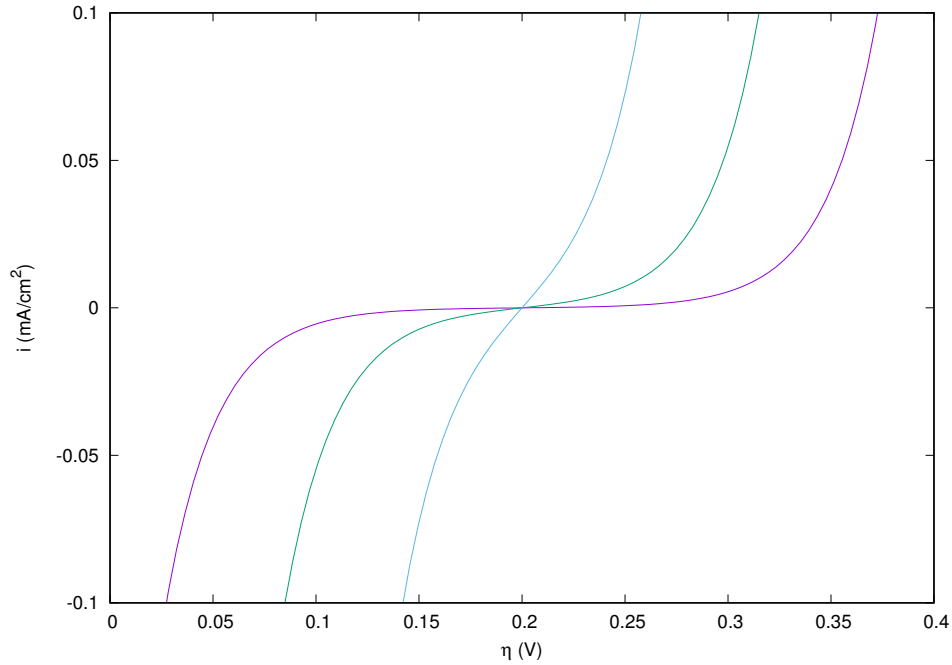
ως την πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής τότε,¹

$$i_F = i_0 \left(\frac{c_B}{c_B^0} e^{\frac{aF}{RT}\eta} - \frac{c_A}{c_A^0} e^{-\frac{(1-a)F}{RT}\eta} \right) \quad (3.31)$$

όπου c_A^0 και c_B^0 είναι κάποιες (οποιοσδήποτε) συγκεντρώσεις αναφοράς και

$$\eta = E - E_{eq} \quad (3.32)$$

η υπέρταση.² Ένα παράδειγμα παρουσιάζεται στο Σχ. 3.3. Πρέπει να σημειωθεί ότι η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής εξαρτάται από τις συγκεντρώσεις αναφοράς που έχουν επιλεγεί.



Σχήμα 3.3: Εξάρτηση της πυκνότητας ρεύματος από το δυναμικό για διαφορετικές τιμές της i^0 . Η γαλάζια καμπύλη αντιστοιχεί σε υψηλές τιμές της i^0 ενώ η μωβ σε χαμηλές.

¹ Από την εξίσωση Nernst γνωρίζουμε ότι $E_{eq} = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{c_A^0}{c_B^0}$. Αντικαθιστώντας στην Εξ. (3.30) έχουμε,

$$i^0 = F k_a^a k_c^{(1-a)} c_A^0{}^a c_B^0{}^{(1-a)}$$

² Να σημειωθεί ότι E_{eq} είναι το δυναμικό ισορροπίας για $c_A = c_A^0$ και $c_B = c_B^0$, δηλαδή για τις συγκεντρώσεις αναφοράς που έχουν επιλεγεί.

Για να διαπιστώσουμε πως σχετίζονται τα διαφορετικά κινητικά μεγέθη ως θεωρήσουμε μία αντίδραση ενός ηλεκτρονίου με $k_a = 0.1$ m/s και $k_c = 2 \times 10^{-4}$ m/s. Για αυτή την αντίδραση, το πρότυπο δυναμικό είναι,

$$E^0 = \frac{RT}{nF} \ln \frac{k_c}{k_a} = -0.159 \text{ V}$$

όπου $R = 8.314$ J/K·mol, $T = 298$ K, $F = 96500$ C/mol και $n = 1$.

Η πρότυπη σταθερά ταχύτητας προσδιορίζεται από τις παραπάνω τιμές, δηλαδή,

$$k^0 = k_a e^{\frac{aF}{RT} E^0} = k_c e^{-\frac{(1-a)F}{RT} E^0} = 0.00447 \text{ m/s}$$

όπου χρησιμοποιήθηκε η τιμή $a = 0.5$ για τον παράγοντα συμμετρίας.

Ας θεωρήσουμε δύο αυθαίρετες συγκεντρώσεις αναφοράς, $c_A^0 = 0.1$ mol/m³ και $c_B^0 = 1 \times 10^{-6}$ mol/m³. Το δυναμικό ισορροπίας για αυτές τις συγκεντρώσεις θα είναι,

$$E_{eq} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_A}{c_B} = 0.136 \text{ V}$$

Άρα η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής είναι,

$$i^0 = nF k_a c_B^0 e^{\frac{aF}{RT} E_{eq}} = nF k_c c_A^0 e^{-\frac{(1-a)F}{RT} E_{eq}} = 0.136 \text{ A/m}^2$$

3.4 Σύνδεση μεταφοράς μάζας και ρυθμού ηλεκτροχημικής αντίδρασης

Στην προηγούμενη παράγραφο είδαμε ότι ο ρυθμός κατανάλωσης ή παραγωγής ενός χημικού είδους k θα δίνεται από την Εξ. (3.6), ανεξάρτητα αν η αντίδραση είναι αντιστρεπτή, αναντίστρεπτη ή οιονεί αντιστρεπτή. Συνεπώς, σε κάθε περίπτωση, η πυκνότητα ρεύματος εκφράζει το ρυθμό με τον οποίο συμβαίνει η αντίδραση. Η Εξ. (3.6) εκφράζει επίσης το γεγονός ότι η πυκνότητα ρεύματος σχετίζεται την ροή των σωματιδίων στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου (ο ρυθμός στο αριστερό σκέλος της εξίσωσης είναι εκφραζόμενος σε γραμμομόρια ανά μονάδα επιφάνειας ανά μονάδα χρόνου, δηλαδή ροή σωματιδίων). Είδαμε, τέλος, ότι ο πυκνότητα ρεύματος εξαρτάται από την τιμή της πρότυπης σταθεράς ταχύτητας της αντίδρασης, το δυναμικό του ηλεκτροδίου και τις συγκεντρώσεις των χημικών ειδών στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου.

Ο πρώτος παράγοντας, δηλαδή η k^0 , εξαρτάται από την φύση των Α και Β καθώς και από τη φύση του υλικού του ηλεκτροδίου, καθώς και από τη θερμοκρασία. Συνεπώς, είναι δύσκολο να μεταβληθεί πειραματικά, για δεδομένο

(ηλεκτρο)χημικό σύστημα. Ο δεύτερος παράγοντας, δηλαδή το δυναμικό του ηλεκτροδίου E ελέγχεται εύκολα πειραματικά, καθορίζοντας το (ως προς ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς) με έναν ποτενσιοστάτη.

Οι συγκεντρώσεις των χημικών ειδών στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου καθορίζονται από τους μηχανισμούς μεταφοράς μάζας προς και από την ηλεκτροδιακή επιφάνεια. Η ροή των σωματιδίων (ιόντων ή μορίων) προς και από την ηλεκτροδιακή επιφάνεια μπορεί να γίνει με τρεις μηχανισμούς: (α) τη ροή λόγω διάχυσης, (β) τη ροή λόγω ηλεκτρομεταφοράς και (γ) τη ροή λόγω συναγωγής. Δηλαδή,

$$\mathbf{j}_k(\mathbf{x}) = -D_k \nabla c_k(\mathbf{x}) - F z_k u_k c_k(\mathbf{x}) \nabla \Phi(\mathbf{x}) + c_k(\mathbf{x}) \mathbf{v}(\mathbf{x}) \quad (3.33)$$

όπου τόσο η ροή $\mathbf{j}_k$, όσο και η συγκέντρωση c_k , το ηλεκτρικό δυναμικό Φ και η ταχύτητα του ρευστού $\mathbf{v}$ είναι συναρτήσεις της θέσης $\mathbf{x} = (x, y, z)$ στο διάλυμα. Η παραπάνω σχέση είναι γνωστή και ως εξίσωση *Nernst-Planck*.

Πάνω στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια, η κάθετη συνιστώσα της ροής του συστατικού k θα πρέπει να είναι ίση με το ρυθμό μεταβολής του συστατικού ανά μονάδα επιφάνειας, λόγω της χημικής αντίδρασης, δηλαδή,

$$\frac{\nu_k i}{nF} = -\mathbf{n} \cdot \mathbf{j}_k$$

όπου $\mathbf{n}$ το διάνυσμα που είναι κάθετο στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια, με διεύθυνση προς το εσωτερικό του διαλύματος και μέτρο μονάδα. Η παραπάνω σχέση είναι συνεπής αν θεωρήσουμε τη σύμβαση ότι *πυκνότητα ρεύματος που έχει διεύθυνση από το ηλεκτρόδιο προς το διάλυμα είναι θετική (ανοδική πυκνότητα ρεύματος) ενώ πυκνότητα ρεύματος που έχει διεύθυνση από το διάλυμα προς το ηλεκτρόδιο είναι αρνητική (καθοδική πυκνότητα ρεύματος)* και γράφοντας την αντίδραση της Εξ. (3.1) πάντα με τον τρόπο που εμφανίζεται εδώ, δηλαδή θεωρώντας ως αντιδρώντα τα A_1, A_2 κλπ με αρνητικούς στοιχειομετρικούς συντελεστές και ως προϊόντα τα B_1, B_2 κλπ με θετικούς στοιχειομετρικούς συντελεστές.

Στην ειδική περίπτωση που η επιφάνεια του ηλεκτροδίου είναι ένα επίπεδο στο $x = 0$, η παραπάνω ισότητα μπορεί να γραφεί,

$$\frac{\nu_k i}{nF} = D_k \left. \frac{\partial c_k}{\partial x} \right|_{x=0} + F z_k u_k c_k(0) \left. \frac{\partial \Phi}{\partial x} \right|_{x=0}$$

Προφανώς, ο όρος της συναγωγής $c_k(0) v_x(0) = 0$, καθώς η κάθετη συνιστώσα της ταχύτητας σε μία επιφάνεια στερεού είναι μηδέν. Για παράδειγμα, αν το χημικό είδος k που πλησιάζει στην επιφάνεια για να αντιδράσει (η ροή του είναι αρνητική) και το συστατικό αυτό ανάγεται (ο στοιχειομετρικός του συντελεστής είναι αρνητικός, πχ. $\nu_k = -1$), τότε η παραπάνω σχέση γράφεται,

$$\frac{i}{nF} = -D_k \left. \frac{\partial c_k}{\partial x} \right|_{x=0} - F z_k u_k c_k(0) \left. \frac{\partial \Phi}{\partial x} \right|_{x=0}$$

η οποία είναι συνεπής καθώς το δεξιός όρος είναι αρνητικός (ροή προς το ηλεκτρόδιο, άρα αρνητική) και ο αριστερός όρος είναι αρνητικός (αναγωγική πυκνότητας ρεύματος, άρα αρνητική). Να σημειωθεί ότι αν το χημικό είδος που ανάγεται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου είναι ανιόν (δηλαδή $z_k < 0$) τότε η φορά της ροής λόγω ηλεκτρομεταφοράς είναι θετική (η βαθμίδα δυναμικού στην κάθοδο είναι θετική), άρα για να κινηθεί το ιόν προς το ηλεκτρόδιο θα πρέπει η ροή λόγω διάχυσης να είναι μεγαλύτερη από τη ροή λόγω ηλεκτρομεταφοράς κατά απόλυτη τιμή.

Προφανώς, αν το χημικό είδος k πλησιάζει στην επιφάνεια για να αντιδράσει (η ροή του είναι αρνητική) και το συστατικό αυτό οξειδώνεται (ο στοιχειομετρικός του συντελεστής είναι θετικός, πχ. $\nu_k = 1$), τότε η παραπάνω σχέση γράφεται,

$$\frac{i}{nF} = D_k \frac{\partial c_k}{\partial x} \Big|_{x=0} + F z_k u_k c_k(0) \frac{\partial \Phi}{\partial x} \Big|_{x=0}$$

η οποία είναι συνεπής καθώς το δεξιός όρος είναι θετικός (το πρόσημο της ροής είναι τώρα θετικό) και ο αριστερός όρος είναι θετικός (οξειδωτική πυκνότητας ρεύματος, άρα θετική). Να σημειωθεί ότι αν το χημικό είδος που οξειδώνεται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου είναι κατιόν (δηλαδή $z_k > 0$) τότε η φορά της ροής λόγω ηλεκτρομεταφοράς είναι αρνητική (η βαθμίδα δυναμικού στην άνοδο είναι αρνητική), άρα για να κινηθεί το ιόν προς το ηλεκτρόδιο θα πρέπει η ροή λόγω διάχυσης να είναι μεγαλύτερη από τη ροή λόγω ηλεκτρομεταφοράς κατά απόλυτη τιμή.

Στην περίπτωση που ο όρος της ηλεκτρομεταφοράς μπορεί να αγνοηθεί (πχ παρουσία φέροντος ηλεκτρολύτη) η οριακή συνθήκη στο ηλεκτρόδιο είναι,

$$\frac{\nu_k i}{nF} = D_k \frac{\partial c_k}{\partial x} \Big|_{x=0}$$

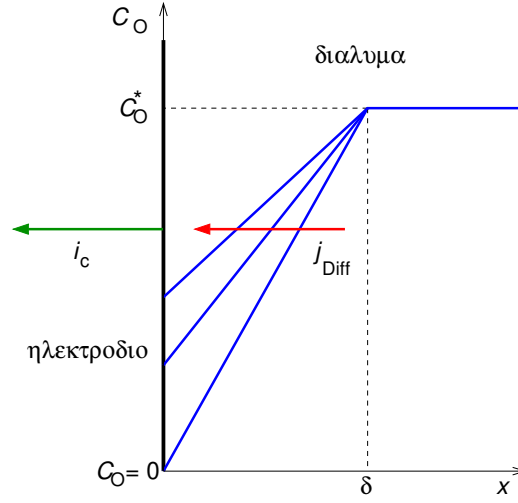
Τέλος στην περίπτωση που η συγκέντρωση στο διάλυμα μπορεί να θεωρηθεί πρακτικά αμετάβλητη (δευτεροταγής κατανομή ρεύματος), το πρόβλημα μετατρέπεται σε ηλεκτρικό. Στην περίπτωση αυτή δεν υφίσταται σύνδεση των φαινομένων μεταφοράς μάζας και του ρυθμού της αντίδρασης. Η πυκνότητα ρεύματος λόγω της αντίδρασης θα πρέπει να είναι ίση με την συνολική πυκνότητα (ιοντικού) ρεύματος στο διάλυμα, που διέπεται από το νόμο του Ohm. Η οριακή συνθήκη είναι,

$$i = -\sigma \frac{\partial \Phi}{\partial x} \Big|_{x=0}$$

όπου,

$$\sigma = F^2 \sum_k z_k^2 c_k^* u_k$$

η ειδική αγωγιμότητα του διαλύματος. Η πυκνότητα ρεύματος i θα δίνεται από την εξίσωση Butler-Volmer, Εξ. (3.15). Εφόσον το ηλεκτρόδιο δρα ως άνοδος,



Σχήμα 3.4: Μοντέλο Nernst-Brunner για ένα χημικό είδος που ανάγεται στην κάθοδο.

η βαθμίδα δυναμικού θα είναι αρνητική και συνεπώς η πυκνότητα ρεύματος θετική. Αντίθετα, αν το ηλεκτρόδιο δρα ως κάθοδος, η βαθμίδα δυναμικό θα είναι θετική και η πυκνότητα ρεύματος αρνητική. Ο ρυθμός παραγωγής ή κατανάλωσης των συστατικών δίνεται και πάλι από την Εξ. (3.6).

3.5 Σύστημα διάχυσης - (ηλεκτρο)χημικής αντίδρασης

Στην περίπτωση που μπορεί να αγνοηθεί η ηλεκτρομεταφορά, η μεταφορά μάζας προς και από το ηλεκτρόδιο γίνεται αποκλειστικά λόγω διάχυσης. Από το ισοζύγιο της ροής στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου θα έχουμε,

$$\begin{aligned} i &= nFk^0 \left(c_B e^{\frac{(1-a)nF}{RT}(E-E^0)} - c_A e^{-\frac{anF}{RT}(E-E^0)} \right) \\ &= -nFD_A \frac{\partial c_A}{\partial x} \Big|_{x=0} = nFD_B \frac{\partial c_B}{\partial x} \Big|_{x=0} \end{aligned} \quad (3.34)$$

Για τις βαθμίδες συγκέντρωσης θα χρησιμοποιηθεί το μοντέλο των Nernst-Brunner, όπως παρουσιάζεται στο Σχ. 3.4. Θα θεωρηθεί, λοιπόν, ότι η κατανομή των συγκεντρώσεων είναι γνωστή και δίνεται από τις σχέσεις,

$$c_A(x) = \begin{cases} c_A(0) + \frac{c_A^* - c_A(0)}{\delta_A} x, & x \leq \delta_A \\ c_A^*, & x > \delta_A \end{cases} \quad (3.35)$$

και,

$$c_B(x) = \begin{cases} c_B(0) + \frac{c_B^* - c_B(0)}{\delta_B} x, & x \leq \delta_B \\ c_B^*, & x > \delta_B \end{cases} \quad (3.36)$$

όπου c_A^* και c_B^* οι συγκεντρώσεις στον κύριο όγκο του διαλύματος (δηλαδή μακρύτερα από απόσταση δ_A και δ_B) και $c_A(0)$ και $c_B(0)$ οι συγκεντρώσεις στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου.

Υπό τη θεώρηση αυτή, η πυκνότητα ρεύματος θα είναι,

$$i = -nFD_A \frac{c_A^* - c_A}{\delta_A} \quad (3.37)$$

$$i = nFD_B \frac{c_B^* - c_B}{\delta_B} \quad (3.38)$$

Παρατηρούμε ότι υπάρχουν δύο οριακές τιμές για την πυκνότητα ρεύματος. Μία είναι αρνητική και ίση με,

$$i_{L,c} = -\frac{nFD_A}{\delta_A} c_A^* \quad (3.39)$$

και θετική,

$$i_{L,a} = \frac{nFD_B}{\delta_B} c_B^* \quad (3.40)$$

οι οποίες είναι σταθερές του συστήματος. Διαιρώντας την Εξ. (3.37) με την (3.39) και τη Εξ. (3.38) με την (3.40) προκύπτει,

$$c_A = c_A^* \left(1 - \frac{i}{i_{L,c}}\right) \quad (3.41)$$

$$c_B = c_B^* \left(1 - \frac{i}{i_{L,a}}\right) \quad (3.42)$$

Αντικαθιστώντας στην Εξ. (3.34), έχουμε,

$$i = nFk^0 \left[c_B^* \left(1 - \frac{i}{i_{L,a}}\right) e^{\frac{(1-a)nF}{RT}(E-E^0)} - c_A^* \left(1 - \frac{i}{i_{L,c}}\right) e^{-\frac{anF}{RT}(E-E^0)} \right] \quad (3.43)$$

Ας διερευνήσουμε την Εξ. (3.43).

- **Χαμηλές πυκνότητες ρεύματος.**

Όταν $i \ll i_{L,a}$ και $|i| \ll |i_{L,c}|$, δηλαδή όταν η πυκνότητα ρεύματος είναι πολύ μικρότερη από τις οριακές τιμές της³ τότε οι λόγοι εντός των παρενθέσεων είναι πολύ μικρότεροι από την μονάδα. Η σχέση γράφεται,

$$i = nFk^0 \left(c_B^* e^{\frac{(1-a)nF}{RT}(E-E^0)} - c_A^* e^{-\frac{anF}{RT}(E-E^0)} \right) \quad (3.44)$$

³ Δηλαδή όταν η διαφορά $|E - E^0|$ είναι σχετικά μικρή.

Διαπιστώνουμε ότι στην περίπτωση αυτή, το ρεύμα δεν εξαρτάται από τη διάχυση, δηλαδή καθορίζεται μόνο από το ρυθμό μεταφοράς φορτίου λόγω της αντίδρασης (κινητικός έλεγχος).

- **Καθοδική (αναντίστρεπτη) αντίδραση.**

Όταν $E \ll E^0$, ο πρώτος όρος της εξίσωσης είναι πρακτικά μηδέν, και η σχέση γράφεται,

$$i = -nFk^0c_A^* \left(1 - \frac{i}{i_{L,c}}\right) e^{-\frac{anF}{RT}(E-E^0)} \quad (3.45)$$

δηλαδή,

$$i = -nFk^0c_A^* \left(1 - \frac{nFk^0c_A^*}{i_{L,c}} e^{-\frac{anF}{RT}(E-E^0)}\right)^{-1} e^{-\frac{anF}{RT}(E-E^0)} \quad (3.46)$$

Δεδομένου ότι $E \ll E^0$, ο δεύτερος όρος εντός της παρένθεσης είναι πολύ μεγαλύτερος από τη μονάδα, οπότε έχουμε,

$$i = i_{L,c}$$

Παρατηρούμε ότι το ρεύμα δεν καθορίζεται από καμία κινητική σταθερά αλλά μόνο από τη μεταφορά μάζας (έλεγχος από διάχυση).

Η Εξ. (3.46) μπορεί να γραφεί και στην μορφή,

$$\frac{1}{i(E)} = \frac{1}{i_K(E)} + \frac{1}{i_{L,c}} \quad (3.47)$$

όπου,

$$i_K(E) = -nFc_A^*k^0 e^{-\frac{anF}{RT}(E-E^0)}$$

- **Ανοδική (αναντίστρεπτη) αντίδραση.**

Όταν $E \gg E^0$, ο δεύτερος όρος της εξίσωσης είναι πρακτικά μηδέν, και η σχέση γράφεται,

$$i = nFk^0c_B^* \left(1 - \frac{i}{i_{L,a}}\right) e^{\frac{(1-a)nF}{RT}(E-E^0)} \quad (3.48)$$

δηλαδή,

$$i = nFk^0c_B^* \left(1 - \frac{nFk^0c_B^*}{i_{L,a}} e^{\frac{(1-a)nF}{RT}(E-E^0)}\right)^{-1} e^{\frac{(1-a)nF}{RT}(E-E^0)} \quad (3.49)$$

Δεδομένου ότι $E \gg E^0$, ο δευτερος όρος εντός της παρένθεσης είναι πολύ μεγαλύτερος από τη μονάδα, οπότε έχουμε,

$$i = i_{L,a} \quad (3.50)$$

Παρατηρούμε ότι το ρεύμα δεν καθορίζεται από καμία κινητική σταθερά αλλά μόνο από τη μεταφορά μάζας (έλεγχος από διάχυση).

• **Ταχύτατη (αντιστρεπτή) κινητική.**

Όταν $k^0 \rightarrow \infty$, δηλαδή όταν η κινητική είναι ταχύτατη, η σχέση γράφεται,

$$\frac{i}{nFk^0} = c_B^* \left(1 - \frac{i}{i_{L,a}}\right) e^{\frac{(1-a)nF}{RT}(E-E^0)} - c_A^* \left(1 - \frac{i}{i_{L,c}}\right) e^{-\frac{anF}{RT}(E-E^0)} \approx 0 \quad (3.51)$$

Συνεπώς,

$$e^{\frac{nF}{RT}(E-E^0)} = \frac{c_A^* i_{L,a} (i_{L,c} - i)}{c_B^* i_{L,c} (i_{L,a} - i)} \quad (3.52)$$

Αλλά, από τον ορισμό των οριακών ρευμάτων,

$$\frac{i_{L,a}}{i_{L,c}} = -\frac{D_B \delta_A c_B^*}{D_A \delta_B c_A^*}$$

συνεπώς,

$$e^{\frac{nF}{RT}(E-E^0)} = \frac{D_B \delta_A (i - i_{L,c})}{D_A \delta_B (i_{L,a} - i)} \quad (3.53)$$

Λογαριθμώντας έχουμε,

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{D_B \delta_A}{D_A \delta_B} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(i - i_{L,c})}{(i_{L,a} - i)} \quad (3.54)$$

Η Εξ. (3.54) μπορεί να γραφεί και ως εξής,

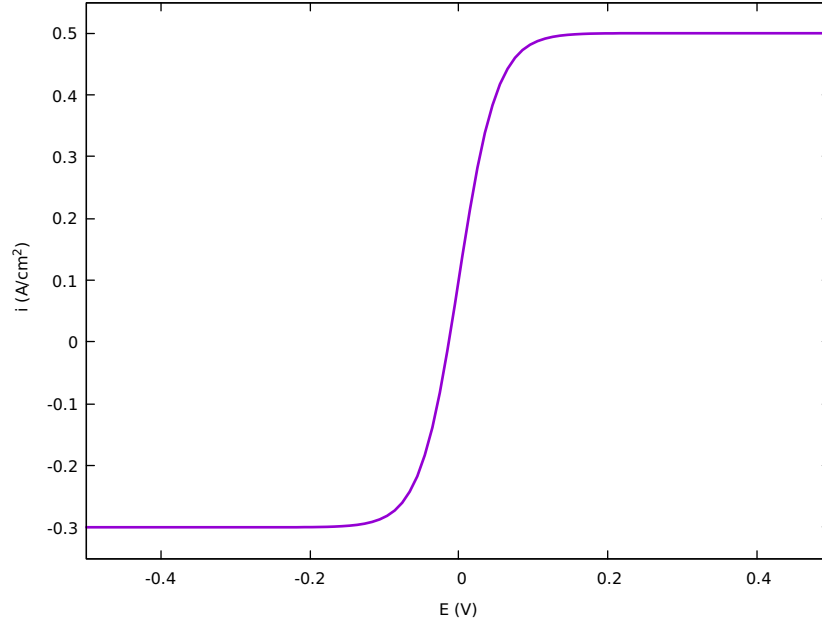
$$i = \left(1 + e^{\frac{nF}{RT}(E-E^0)}\right)^{-1} (i_{L,a} e^{\frac{nF}{RT}(E-E^0)} + i_{L,c})$$

Αν αρχικά το είδος Α δεν υπάρχει στο διάλυμα, ισχύει $i_{L,a} = 0$ και η τελευταία σχέση γράφεται,

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{D_B \delta_A}{D_A \delta_B} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(i_{L,c} - i)}{i} \quad (3.55)$$

Παρατηρούμε ότι όταν $i = i_{L,c}/2$ τότε, το δυναμικό έχει τιμή,

$$E_{1/2} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{D_B \delta_A}{D_A \delta_B} \quad (3.56)$$



Σχήμα 3.5: Εξάρτηση της πυκνότητας ρεύματος από το δυναμικό για $k^0 \rightarrow \infty$, $i_{L,a} = 0.5 \text{ A/cm}^2$ και $i_{L,c} = -0.3 \text{ A/cm}^2$.

Στην περίπτωση που $D_A \approx D_B$ και $\delta_A \approx \delta_B$, τότε,

$$E_{1/2} \approx E^0 \quad (3.57)$$

δηλαδή, το δυναμικό που αντιστοιχεί στην τιμή $i_{L,c}/2$ είναι το πρότυπο δυναμικό της αντίδρασης.

Στις παραπάνω αναλύσεις, όλες οι εκφράσεις αφορούσαν σχέσεις πυκνότητας ρεύματος με το δυναμικό του ηλεκτροδίου. Συχνά, είναι χρήσιμο να εκφραστεί η πυκνότητα ρεύματος ως προς την υπέρταση. Με όρους υπέρτασης, η Εξ. (3.43) γράφεται,

$$i = i^0 \left[\frac{c_B^*}{c_B^0} \left(1 - \frac{i}{i_{L,a}} \right) e^{\frac{(1-a)nF}{RT}\eta} - \frac{c_A^*}{c_A^0} \left(1 - \frac{i}{i_{L,c}} \right) e^{-\frac{anF}{RT}\eta} \right] \quad (3.58)$$

Όταν $\eta \ll 0$, ο ανοδικός όρος μπορεί να αγνοηθεί, οπότε,

$$i = -i^0 \left(1 - \frac{i}{i_{L,c}} \right) e^{-\frac{anF}{RT}\eta} \quad (3.59)$$

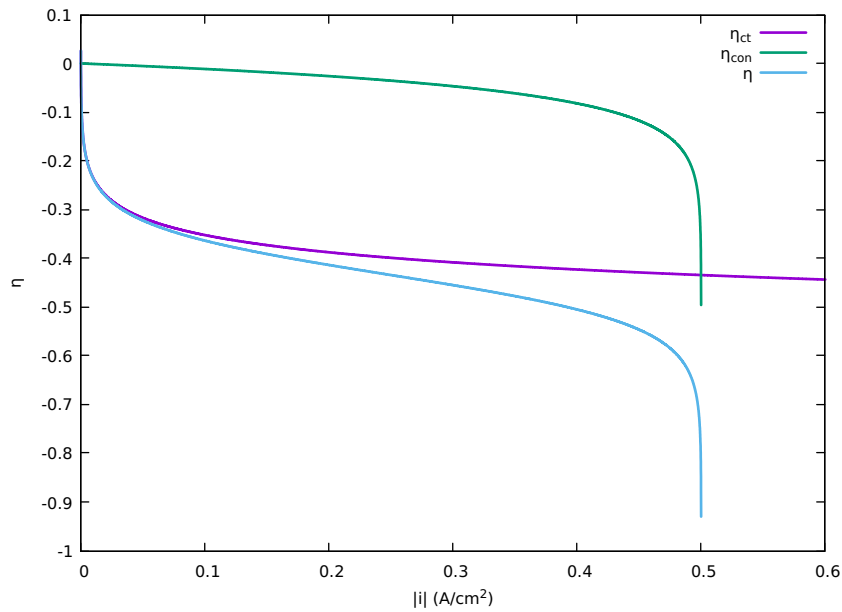
όπου έχουμε θεωρήσει ότι οι συγκεντρώσεις αναφοράς είναι αυτές του κυρίου όγκου το διαλύματος. Συνεπώς,

$$\eta = \frac{RT}{anF} \ln i^0 - \frac{RT}{anF} \ln |i| + \frac{RT}{anF} \ln \left(1 + \frac{|i|}{i_{L,c}} \right) \quad (3.60)$$

Παρατηρούμε ότι η υπέρταση σε ένα σύστημα, υπό την επίδραση της διάχυσης, γράφεται,

$$\eta = \eta_{ct} + \eta_{con} \quad (3.61)$$

όπου ο πρώτος όρος εκφράζει την υπέρταση μεταφοράς φορτίου (υπέρταση λόγω της κινητικής), ενώ ο δεύτερος την υπέρταση συγκέντρωσης (υπέρταση λόγω της διάχυσης). Και οι δύο αυτές υπερτάσεις είναι αρνητικές για καθοδική αντίδραση. Ένα παράδειγμα παρουσιάζεται στο Σχ. 3.6.



Σχήμα 3.6: Εξάρτηση της καθοδικής υπέρτασης από την πυκνότητα ρεύματος για $i^0 = 10^{-4} \text{ A/cm}^2$, $i_{L,c} = -0.5 \text{ A/cm}^2$, $a = 0.5$ και $n = 1$.

Κεφάλαιο 4

Δυναμικό συσσωρευτή υπό λειτουργία

Ας θεωρήσουμε τώρα ότι από το γαλβανικό καλί απαιτείται ρεύμα έντασης I . Θα διακρίνουμε δύο περιπτώσεις: (α) Τη λειτουργία υπό κινητικό έλεγχο και (β) τη λειτουργία υπό διαχυτικό έλεγχο.

4.1 Λειτουργία υπό κινητικό έλεγχο

Στην περίπτωση που το κελί λειτουργεί υπό κινητικό έλεγχο και απαιτείται ρεύμα I , τότε το δυναμικό του κελιού θα είναι,

$$E_{\text{cell}} = E_c - E_a - IR_s \quad (4.1)$$

όπου το δυναμικό της καθόδου και της ανόδου, E_c και E_a εξαρτώνται από το απαιτούμενο ρεύμα και διαφέρουν από αυτά της ισορροπίας. Ο τελευταίος όρος εκφράζει την ωμική πτώση τάσης στο διάλυμα μεταξύ των ηλεκτροδίων που έχει αντίσταση R_s . Η διαφορά των τιμών των δυναμικών των ηλεκτροδίων από αυτά τις ισορροπίας ονομάζεται υπέρταση και καθορίζεται από την πυκνότητα ρεύματος σε κάθε ηλεκτρόδιο,

$$\eta_c(i_c) = (E_c - E_+) < 0 \quad (4.2)$$

$$\eta_a(i_a) = (E_a - E_-) > 0 \quad (4.3)$$

Συνεπώς, το δυναμικό του κελιού, υπό λειτουργία, θα είναι,

$$E_{\text{cell}} = \eta_c(i_c) + E_+ - \eta_a(i_a) - E_- - IR_s$$

δηλαδή,

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell,eq}} + \eta_c(i_c) - \eta_a(i_a) - IR_s \quad (4.4)$$

Παρατηρούμε ότι το δυναμικό λειτουργίας θα είναι πάντα μικρότερο από το δυναμικό ισορροπίας καθώς οι δύο υπερτάσεις και η ωμική πτώση τάσης στο διάλυμα έχουν αρνητικό πρόσημο.

Αν θεωρήσουμε, για λόγους απλότητας, ότι η εξάρτηση της υπέρτασης από την πυκνότητα ρεύματος εκφράζεται από εξισώσεις τύπου Butler - Volmer, δηλαδή,

$$i_c = i_c^0 (e^{\frac{2.303}{\beta_c} \eta_c} - e^{-\frac{2.303}{\beta_c} \eta_c}) \quad (4.5)$$

$$i_a = i_a^0 (e^{\frac{2.303}{\beta_a} \eta_a} - e^{-\frac{2.303}{\beta_a} \eta_a}) \quad (4.6)$$

τότε, οι υπερτάσεις σε κάθοδο και άνοδο μπορούν να γραφούν,

$$\eta_c = -\frac{\beta_c}{2.303} \operatorname{asinh}\left(\frac{I}{2A_c i_c^0}\right) \quad (4.7)$$

$$\eta_a = \frac{\beta_a}{2.303} \operatorname{asinh}\left(\frac{I}{2A_a i_a^0}\right) \quad (4.8)$$

και η εξάρτηση του δυναμικού του κελιού από το ρεύμα,

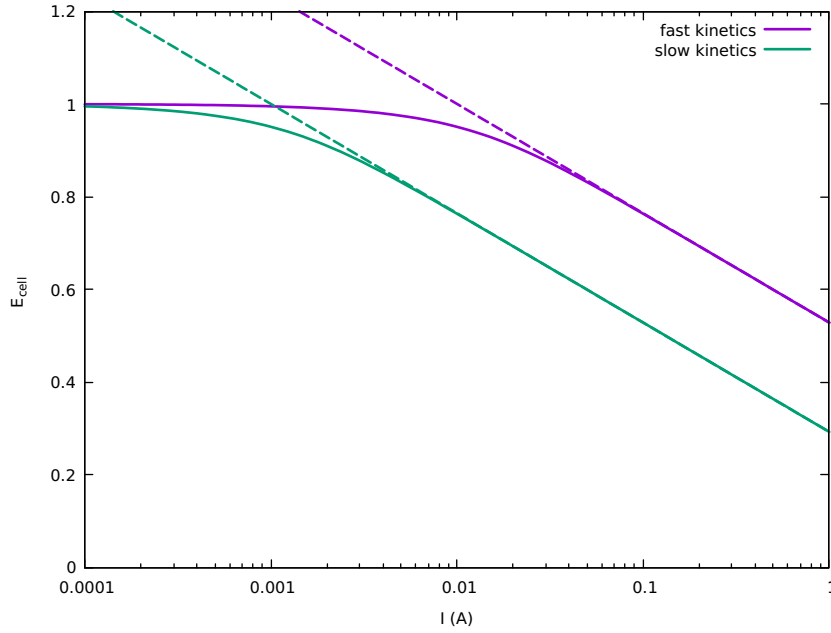
$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell,eq}} - \frac{\beta_c}{2.303} \operatorname{asinh}\left(\frac{I}{2A_c i_c^0}\right) - \frac{\beta_a}{2.303} \operatorname{asinh}\left(\frac{I}{2A_a i_a^0}\right) - IR_s \quad (4.9)$$

Παρατηρούμε ότι η εξάρτηση του δυναμικού του κελιού από το απαιτούμενο ρεύμα καθορίζεται από τους συντελεστές Tafel, τις πυκνότητες ρεύματος ανταλλαγής, τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά και την αντίσταση (το αντίστροφο της αγωγιμότητας) το διαλύματος.

Στο Σχ. 4.1 παρουσιάζεται η εξάρτηση του δυναμικού του κελιού από το απαιτούμενο ρεύμα για γρήγορες (μωβ καμπύλη) και αργές (πράσινη καμπύλη) κινητικές σε άνοδο και κάθοδο. Γρήγορες κινητικές αντιστοιχούν σε μεγάλες τιμές πυκνότητας ρεύματος ανταλλαγής ενώ το αντίθετο συμβαίνει σε αργές κινητικές. Είναι φανερό ότι όταν οι κινητικές σε άνοδο και κάθοδο είναι γρήγορες, τότε το δυναμικό του κελιού παραμένει σχεδόν ίσο με το μέγιστο δυναμικό (το δυναμικό ισορροπίας) για ένα σχετικά μεγάλο εύρος τιμών απαιτούμενου ρεύματος. Αντίθετα, όταν οι κινητικές είναι αργές, το δυναμικό του κελιού μειώνεται δραστικά ακόμα και για χαμηλές τιμές απαιτούμενου ρεύματος.

Η εξάρτηση του δυναμικού του κελιού από τους συντελεστές Tafel για γρήγορη κινητική στα ηλεκτρόδια, παρουσιάζεται στο Σχ. 4.2. Είναι φανερό ότι η μείωση του δυναμικού του συσσωρευτή είναι πιο δραστική για μεγάλους συντελεστές Tafel ενώ είναι λιγότερο δραστική όταν οι συντελεστές αυτοί είναι μικροί.

Η περιοχή των καμπυλών που αντιστοιχούν σε μεγάλο απαιτούμενο ρεύμα μπορεί να αναλυθεί περαιτέρω λαμβάνοντας υπόψη ότι για μεγάλες πυκνότητες



Σχήμα 4.1: Εξάρτηση του δυναμικού συσσωρευτή για διαφορετικές πυκνότητες ρεύματος ανταλλαγής, $i_c^0 = i_a^0 = 10^{-2}$ A/cm² (μωβ καμπύλη) και $i_c^0 = i_a^0 = 10^{-3}$ A/cm² (πράσινη καμπύλη). Τιμές παραμέτρων: $\beta_a = \beta_c = 0.118$ V, $A_a = A_c = 1$ cm², $E_{\text{cell,eq}} = 1$ V, $R_s = 0$.

ρεύματος οι εξισώσεις Butler-Volmer μετατρέπονται με ικανοποιητική ακρίβεια στις αντίστοιχες εξισώσεις Tafel, δηλαδή,

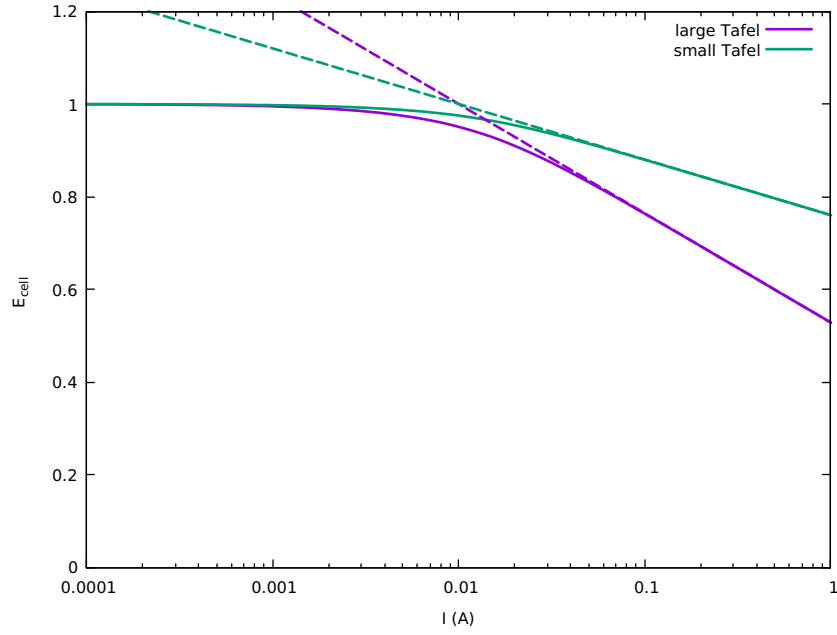
$$\eta_c = \beta_c \log i_c^0 - \beta_c \log \frac{I}{A_c} \quad (4.10)$$

$$\eta_a = -\beta_a \log i_a^0 + \beta_a \log \frac{I}{A_a} \quad (4.11)$$

Συνεπώς, για σχετικά υψηλό απαιτούμενο ρεύμα, το δυναμικό του κελιού θα είναι,

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell,eq}} + \log(i_c^0)^{\beta_c} (i_a^0)^{\beta_a} + \log A_c^{\beta_c} A_a^{\beta_a} - \log I^{\beta_c + \beta_a} - IR_s \quad (4.12)$$

Στο Σχ. 4.1 και 4.2, οι προσέγγιση Tafel παρουσιάζεται με τις αντίστοιχες διακεκομμένες καμπύλες. Να σημειωθεί ότι για όλες τις καμπύλες που παρουσιάζονται στα σχήματα αυτά έχει θεωρηθεί $R_s = 0$, δηλαδή έχει αγνοηθεί η πτώση τάσης στο διάλυμα.



Σχήμα 4.2: Εξάρτηση του δυναμικού συσσωρευτή για διαφορετικές τιμές συντελεστών Tafel, $\beta_c = \beta_a = 0.118$ V (μωβ καμπύλη) και $\beta_c = \beta_a = 0.06$ V (πράσινη καμπύλη). Τιμές παραμέτρων: $i_a^0 = i_c^0 = 10^{-2}$ A/cm², $A_a = A_c = 1$ cm², $E_{\text{cell,eq}} = 1$ V, $R_s = 0$.

4.2 Λειτουργία υπό διαχυτικό έλεγχο

Στην περίπτωση που οι οξειδοαναγωγές σε άνοδο και κάθοδο καθορίζονται τόσο από την κινητική των αντίστοιχων αντιδράσεων όσο κι από τη διάχυση των σωματιδίων προς και από την ηλεκτροδιακή επιφάνεια, τότε η εξάρτηση της υπέρτασης από το ρεύμα θα είναι,

$$i_c = i_c^0 \left[\left(1 - \frac{i_c}{i_{L,a1}} \right) 10^{\frac{\eta_c}{\beta_c}} - \left(1 - \frac{i_c}{i_{L,c1}} \right) 10^{-\frac{\eta_c}{\beta_c}} \right] \quad (4.13)$$

$$i_a = i_a^0 \left[\left(1 - \frac{i_a}{i_{L,a2}} \right) 10^{\frac{\eta_a}{\beta_a}} - \left(1 - \frac{i_a}{i_{L,c2}} \right) 10^{-\frac{\eta_a}{\beta_a}} \right] \quad (4.14)$$

Αν η πυκνότητα ρεύματος στην κάθοδο και στην άνοδο είναι μεγάλες (αρνητική στην κάθοδο, θετική στην άνοδο) τότε οι παραπάνω σχέσεις γράφονται,

$$i_c = -i_c^0 \left(1 - \frac{i_c}{i_{L,c,1}}\right) 10^{-\frac{\eta_c}{\beta_c}} \quad (4.15)$$

$$i_a = i_a^0 \left(1 - \frac{i_a}{i_{L,a,2}}\right) 10^{\frac{\eta_a}{\beta_a}} \quad (4.16)$$

Παρατηρούμε ότι οι υπερτάσεις σε άνοδο και κάθοδο γράφονται,

$$\eta_c = \beta_c \log i_c^0 - \beta_c \log \frac{I}{A_c} + \beta_c \log \left(1 - \frac{I}{A_c |i_{L,c,1}|}\right) \quad (4.17)$$

$$\eta_a = -\beta_a \log i_a^0 + \beta_a \log \frac{I}{A_a} - \beta_a \log \left(1 - \frac{I}{A_a i_{L,a,2}}\right) \quad (4.18)$$

Ο πρώτος όρος και των δύο σχέσεων παριστάνει την υπέρταση μεταφοράς φορτίου (όπως την έχουμε δει ως τώρα) ενώ ο δεύτερος την υπέρταση λόγω διάχυσης.

Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω, το δυναμικό του κελιού υπό λειτουργία θα είναι,

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell,eq}} + \eta_{c,ct} - \eta_{a,ct} + \beta_c \log \left(1 - \frac{I}{A_c |i_{L,c,1}|}\right) + \beta_a \log \left(1 - \frac{I}{A_a i_{L,a,2}}\right) \quad (4.19)$$

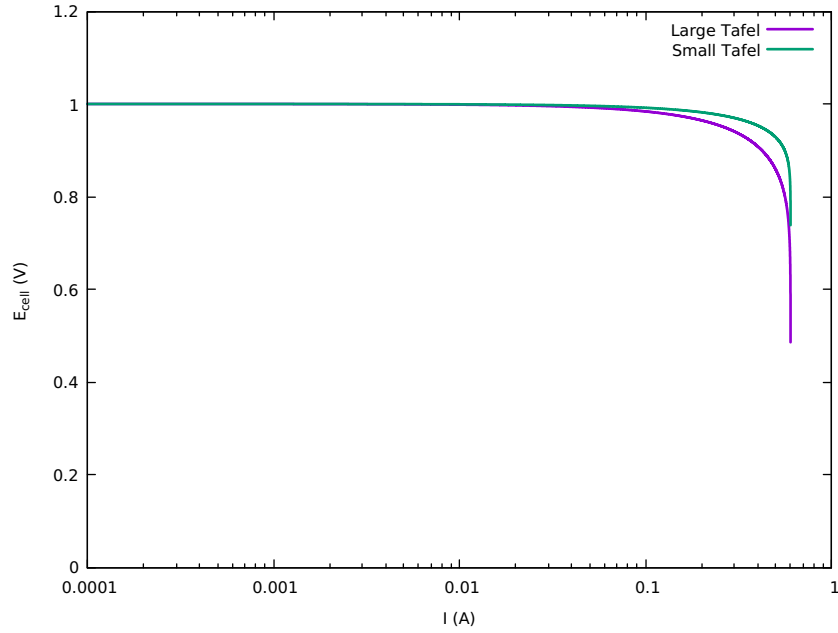
όπου έχει αγνοηθεί η πτώση τάσης στο διάλυμα. Για ταχύτατες κινητικές, οι υπερτάσεις μεταφοράς φορτίου μπορούν να αγνοηθούν, οπότε το δυναμικό του κελιού είναι,

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell,eq}} + \beta_c \log \left(1 - \frac{I}{A_c |i_{L,c,1}|}\right) + \beta_a \log \left(1 - \frac{I}{A_a i_{L,a,2}}\right) \quad (4.20)$$

Από την παραπάνω σχέση προκύπτει μία σημαντική παρατήρηση. Όταν το κελί λειτουργεί σε συνθήκες ελέγχου από τη διάχυση, το ρεύμα που μπορεί να απαιτηθεί από το κελί θα είναι,

$$I \leq \min(A_c |i_{L,c,1}|, A_a i_{L,a,2}) \quad (4.21)$$

Στο Σχ. 4.3 παρουσιάζεται η εξάρτηση του δυναμικού συσσωρευτή για διαφορετικές τιμές συντελεστών Tafel, $\beta_c = \beta_a = 0.118$ V (μωβ καμπύλη) και $\beta_c = \beta_a = 0.06$ V (πράσινη καμπύλη), υπό διαχυτικό έλεγχο. Ο οριακό ρεύμα στην άνοδο είναι $i_{L,a,2} = 0.8$ A/cm², ενώ το οριακό ρεύμα στην κάθοδο είναι $i_{L,c,1} = -0.6$ A/cm². Οι επιφάνειες ανόδου και καθόδου είναι $A_a = A_c = 1$ cm² ενώ το δυναμικό του κελιού στην ισορροπία $E_{\text{cell,eq}} = 1$ V. Επίσης, στο σχήμα



Σχήμα 4.3: Εξάρτηση του δυναμικού συσσωρευτή για διαφορετικές τιμές συντελεστών Tafel, $\beta_c = \beta_a = 0.118$ V (μωβ καμπύλη) και $\beta_c = \beta_a = 0.06$ V (πράσινη καμπύλη), υπό διαχυτικό έλεγχο. Τιμές παραμέτρων: $i_{L,a,2} = 0.8$ A/cm², $i_{L,c,1} = -0.6$ A/cm², $A_a = A_c = 1$ cm², $E_{\text{cell,eq}} = 1$ V, $R_s = 0$.

αυτό έχει θεωρηθεί $R_s = 0$. Παρατηρούμε ότι το απαιτούμενο ρεύμα δεν μπορεί να υπερβεί την τιμή 0.6 A, η οποία καθορίζεται από το οριακό ρεύμα της καθόδου, που είναι και το μικρότερο μεταξύ των οριακών ρευμάτων.

Στην παραπάνω ανάλυση έχουμε θεωρήσει (σιωπηλά) ότι το μήκος της στοιβάδας διάχυσης παραμένει αμετάβλητο στο χρόνο, συνεπώς η διάχυση προς και από τα ηλεκτρόδια καθορίζεται πλήρως από τη βαθμίδα συγκέντρωσης στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων, δηλαδή, το απαιτούμενο ρεύμα. Παρακάτω θα δούμε ότι τα πράγματα είναι πολύ πιο πολύπλοκα.

Κεφάλαιο 5

Αποφόρτιση συσσωρευτή υπό σταθερό ρεύμα

Στις προηγούμενες παραγράφους είδαμε την εξάρτηση του δυναμικού του κελιού από το απαιτούμενο ρεύμα. Διαπιστώσαμε ότι το δυναμικό λειτουργίας εξαρτάται από το απαιτούμενο ρεύμα και ότι το δυναμικό μπορεί να είναι σχετικά κοντά στο δυναμικό ισορροπίας αν οι υπερτάσεις μεταφοράς φορτίου είναι μικρές, αν τα οριακά ρεύμα είναι μεγάλα κι αν η αντίσταση του ηλεκτρολυτικού διαλύματος είναι μικρή. Σε όσα ακολουθούν θα μελετήσουμε τη μεταβολή του δυναμικού λειτουργίας στο χρόνο, για σταθερό απαιτούμενο ρεύμα, δηλαδή την αποφόρτιση του συσσωρευτή.

Στο σημείο αυτό θα πρέπει να ορίσουμε ορισμένα χρήσιμα μεγέθη. Ένα από αυτά τα μεγέθη είναι η χωρητικότητα ενός ηλεκτροδίου. Να τονίσουμε ότι η χωρητικότητα ενός οξειδοαναγωγικού ηλεκτροδίου (εκφρασμένη πχ σε C/g) δεν πρέπει να συγχέεται με την χωρητικότητα της διεπιφάνειας ενός ηλεκτροδίου (εκφρασμένη σε F/g). Η (θεωρητική) χωρητικότητα ενός ηλεκτροδίου μπορεί να υπολογιστεί από το νόμο του Faraday. Έτσι, έστω $m_{\text{Ox}_1}^*$ η συνολική (αρχική) μάζα του ηλεκτροενεργού υλικού που συμμετέχει στην καθοδική αντίδραση. Από το νόμο του Faraday, για να καταναλωθεί η μάζα αυτή θα πρέπει να διέλθει φορτίο, q^* ,

$$m_{\text{Ox}_1}^* = -\frac{\nu_{\text{Ox}_1} M_{\text{r}, \text{Ox}_1}}{nF} q^* \quad (5.1)$$

όπου $\nu_{\text{Ox}_1} < 0$ ο στοιχειομετρικός συντελεστής του ηλεκτροενεργού είδους. Αν θεωρήσουμε το ισοδύναμο βάρος του υλικού $M_{\text{eq}, \text{Ox}_1} = -\nu_{\text{Ox}_1} M_{\text{r}, \text{Ox}_1}/n$, τότε η χωρητικότητα της καθόδου, $C_c = q^*/m_{\text{Ox}_1}^*$ είναι,

$$C_c = \frac{F}{M_{\text{eq}, \text{Ox}_1}} \quad (5.2)$$

εκφρασμένη σε φορτίο ανά μονάδα μάζας (π.χ. C/g). Συχνά, η χωρητικότητα του ηλεκτροδίου γράφεται,

$$C_c = \frac{F[\text{A}\cdot\text{s/mol}]}{3600 \times M_{\text{eq, O}_{x1}}[\text{g/mol}]} = \frac{26.8}{M_{\text{eq, O}_{x1}}}$$

με μονάδες μέτρησης Ah/g. Προφανώς η χωρητικότητα της καθόδου καθορίζει το μέγιστο (θεωρητικό) φορτίο που μπορεί να αποδώσει η κάθοδος. Είναι επίσης προφανές ότι η χωρητικότητα της ανόδου θα είναι,

$$C_a = \frac{F}{M_{\text{eq, Red}_2}} \quad (5.3)$$

και ότι η χωρητικότητα του συσσωρευτή θα ταυτίζεται με την μικρότερη των δύο χωρητικότητων. Συνεπώς, από το σημείο αυτό, αντί να μελετήσουμε την εκφόρτιση του συνολικού κελιού θα μελετήσουμε την αποφόρτιση του ηλεκτροδίου με τη μικρότερη χωρητικότητα.

5.1 Αποφόρτιση του ηλεκτροδίου υπό κινητικό έλεγχο

Έστω ότι το ηλεκτρόδιο με τη μικρότερη χωρητικότητα είναι η κάθοδος. Από το νόμο του Faraday μπορούμε να βρούμε τη μάζα του ηλεκτροενεργού υλικού της καθόδου, εφόσον το κελί διαρρέεται από σταθερό απαιτούμενο ρεύμα $I > 0$,

$$m_{\text{O}_{x1}}(t) = m_{\text{O}_{x1}}^* - \frac{I}{C_c} t \quad (5.4)$$

Η εξάρτηση υπέρτασης και ρεύματος μπορεί να γραφεί,

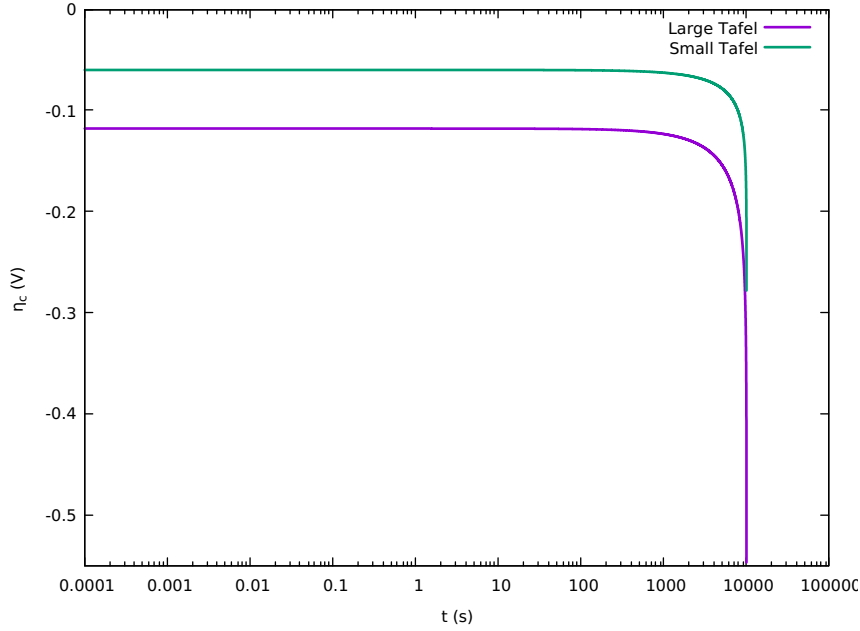
$$I = -A_c i_c^0 \frac{c_{\text{O}_{x1}}(t)}{c_{\text{O}_{x1}}^*} 10^{-\frac{\eta_c(t)}{\beta_c}} \quad (5.5)$$

όπου ο αστερίσχος υποδηλώνει την αρχική συγκέντρωση του ηλεκτροενεργού είδους στην κάθοδο. Απουσία διάχυσης, ο λόγος των συγκεντρώσεων είναι ίσος με τον λόγο των μαζών, οπότε,

$$I = -A_c i_c^0 \frac{m_{\text{O}_{x1}}(t)}{m_{\text{O}_{x1}}^*} 10^{-\frac{\eta_c(t)}{\beta_c}} \quad (5.6)$$

Συνεπώς, η υπέρταση στην κάθοδο είναι,

$$\eta_c(t) = -\beta_c \log \frac{I}{A_c i_c^0} + \beta_c \log \frac{m_{\text{O}_{x1}}(t)}{m_{\text{O}_{x1}}^*} \quad (5.7)$$



Σχήμα 5.1: Εξάρτηση της υπέρτασης της καθόδου κατά την εκφόρτιση για διαφορετικές τιμές συντελεστών Tafel, $\beta_c = \beta_a = 0.118$ V (μωβ καμπύλη) και $\beta_c = \beta_a = 0.06$ V (πράσινη καμπύλη), υπό κινητικό έλεγχο. Τιμές παραμέτρων: $I = 0.1$ A, $i_c^0 = 10^{-2}$ A/cm², $A_c = 1$ cm², $C_c = 100$ C/g, $m_{\text{Ox}_1}^* = 10$ g.

Αντικαθιστώντας από το νόμο του Faraday,

$$\eta_c(t) = -\beta_c \log \frac{I}{A_c i_c^0} + \beta_c \log \left(1 - \frac{I}{C_e m_{\text{Ox}_1}^*} t \right) \quad (5.8)$$

Στο Σχ. 5.1 παρουσιάζεται η μεταβολή της υπέρτασης της καθόδου στο χρόνο για μία κάθοδο χωρητικότητας 100 C/g και και μάζας ηλεκτροενεργού υλικού 10 g. Το απαιτούμενο ρεύμα είναι 0.1 A. Παρατηρούμε ότι αρχικά, η τιμή της υπέρτασης είναι περίπου 120 mV για μεγάλους συντελεστές Tafel και 80 mV για μικρούς συντελεστές Tafel και τείνει σε αρνητικότερες τιμές μετά από 1000 s, περίπου. Η υπέρταση, και στις δύο περιπτώσεις, τείνει το άπειρο σε χρόνο περίπου 2.8 h. Συνεπώς, ο χρόνος ζωής του συσσωρευτή είναι περίπου 2.8 ώρες, εφόσον διαρρέεται από ρεύμα 0.1 A. αν το ηλεκτροενεργό υλικό στην άνοδο είναι σε περίσσεια και η μεταβολή του μπορεί να αγνοηθεί.

Ο χρόνος που θα έχουμε πλήρη αποφόρτιση προκύπτει κι από την τιμή της χωρητικότητας. Για το παράδειγμα του σχήματος χρησιμοποιήθηκε χωρητικότητα ηλεκτροδίου 100 C/g, δηλαδή 27.78 mAh/g. Εφόσον η μάζα της καθόδου ήταν 10 g, η χωρητικότητα του συσσωρευτή ήταν 277.8 mAh. Η τιμή

αυτή υποδηλώνει ότι αν απαιτούμε 100 mA από το συσσωρευτή, αυτός μπορεί να λειτουργεί για 2.77 ώρες.

Η φόρτιση του ηλεκτροδίου θα ακολουθεί τις αντίστοιχες σχέσεις. Αν m_{red}^* είναι η αρχική ποσότητα του πλήρως ανηγμένου υλικού του ηλεκτροδίου, τότε κατά τη φόρτιση υπό σταθερό ρεύμα η μάζα του θα μειώνεται,

$$m_{\text{Red1}} = m_{\text{Red1}}^* - \frac{I}{C_a} t \quad (5.9)$$

Η εξάρτηση της υπέρτασης από το ρεύμα θα είναι,

$$\eta_a = \beta_a \log \frac{I}{A_a i_a^0} - \beta_a \log \frac{m_{\text{Red1}}}{m_{\text{Red1}}^*} \quad (5.10)$$

δηλαδή,

$$\eta_a = \beta_a \log \frac{I}{A_a i_a^0} - \beta_a \log \left(1 - \frac{I}{C_a m_{\text{Red1}}^*} t \right) \quad (5.11)$$

Συνεπώς, το δυναμικό του ηλεκτροδίου θα καθίσταται ανοδικότερο καθώς εξελίσσεται ο χρόνος, αρχικά αργά. Όταν η ανηγμένη μορφή του υλικού του ηλεκτροδίου εξαντληθεί, το δυναμικό θα αυξηθεί απότομα και θα σταθεροποιηθεί σε άλλη ανοδική τιμή όπου θα συμβαίνει μία άλλη οξειδωση, π.χ. η οξειδωση του διαλύτη.

5.2 Αποφόρτιση του ηλεκτροδίου υπό διαχυτικό έλεγχο

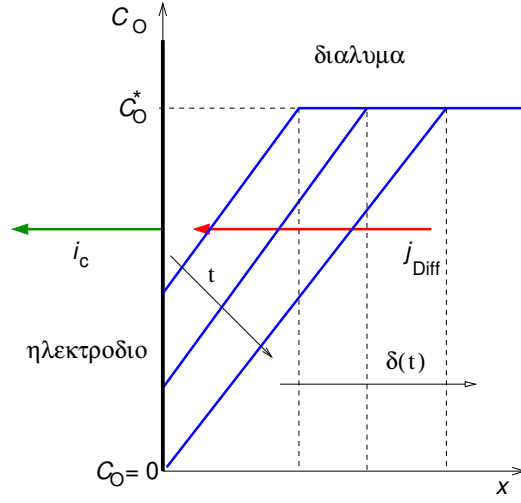
Στην περίπτωση που η χωρητικότητα της καθόδου καθορίζει την χωρητικότητα του κελιού, και η εξάρτηση της υπέρτασης από το ρεύμα καθορίζεται από τη διάχυση, τότε η υπέρταση λόγω διάχυσης είναι,

$$\eta_{c,\text{conc}} = \beta_c \log \left(1 - \frac{I}{A_c |i_{L,c,1}|} \right) \quad (5.12)$$

όπου $i_{L,c,1}$ το οριακό ρεύμα στην κάθοδο και I το απαιτούμενο ρεύμα. Το οριακό ρεύμα δίνεται από τη σχέση,

$$i_{L,c,1} = -nFD_{\text{Ox1}} \frac{c_{\text{Ox1}}^*}{\delta_{\text{Ox1}}} \quad (5.13)$$

και θα μεταβάλλεται στο χρόνο αν μεταβάλλεται το μήκος της στοιβάδας διάχυσης, βλ. Σχ. 5.2.



Σχήμα 5.2: Μοντέλο Nernst-Brunner για ένα χημικό είδος που ανάγεται στην κάθοδο υπό σταθερό ρεύμα.

Αν θεωρηθεί γραμμική κατανομή των συγκεντρώσεων εντός της στοιβάδας διάχυσης και σταθερή στον κύριο όγκο του διαλύματος, τότε,

$$c_{Ox_1}(x, t) = \begin{cases} c_{Ox_1}(0, t) + \frac{c_{Ox_1}^* - c_{Ox_1}(0, t)}{\delta_{Ox_1}(t)}x, & 0 \leq x \leq \delta_{Ox_1}(t) \\ c_{Ox_1}^*, & \delta_{Ox_1}(t) < x \leq L \end{cases} \quad (5.14)$$

Αν απαιτείται σταθερό ρεύμα και η ταχύτητα της διεργασίας καθορίζεται από τη διάχυση, η κλίση των συγκεντρώσεων στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου θα είναι ανεξάρτητη του χρόνου. Δεδομένου ότι έχουμε θεωρήσει γραμμική μεταβολή της συγκεντρώσεως στη στοιβάδα διάχυσης, τότε εντός της στοιβάδας διάχυσης η κλίση των συγκεντρώσεων είναι παντού ίδια και σταθερή στο χρόνο. Εφόσον, όμως, συμβαίνει κατανάλωση ή παραγωγή χημικών ειδών στη επιφάνεια του ηλεκτροδίου, θα πρέπει να αλλάζει το μήκος της στοιβάδας στο χρόνο, $\delta_{Ox_1}(t)$.

Η εξάρτηση του μήκους της στοιβάδας διάχυσης από το χρόνο μπορεί να βρεθεί αν υπολογίσουμε τα γραμμομόρια του είδους Ox_1 εντός του κελιού υπό την επιβολή σταθερού ρεύματος I , μετά από χρόνο t . Αν το εμβαδόν της καθόδου είναι A_c και το μήκος του κελιού L , τότε

$$n_{Ox_1}(t) = A_c \int_0^L c_{Ox_1}(x, t) dx = A_c \int_0^{\delta_{Ox_1}(t)} c_{Ox_1}(x, t) dx + A_c \int_{\delta_{Ox_1}(t)}^L c_{Ox_1}(x, t) dx \quad (5.15)$$

Χρησιμοποιώντας την Εξ. (5.14) και ολοκληρώνοντας προκύπτει ότι τα γραμμομόρια του χημικού είδους μετά από χρόνο t θα είναι,

$$n_{\text{Ox}_1}(t) = A_c \delta_{\text{Ox}_1} c_{\text{Ox}_1}(0, t) + A_c \delta_{\text{Ox}_1} \frac{c_{\text{Ox}_1}^* - c_{\text{Ox}_1}(0, t)}{2} + A_c L c_{\text{Ox}_1}^* - A_c \delta_{\text{Ox}_1}(t) c_{\text{Ox}_1}^* \quad (5.16)$$

Αλλά, τα γραμμομόρια στο κελί μετά από χρόνο t υπό σταθερό ρεύμα I θα δίνονται από το νόμο του Faraday,

$$n_{\text{Ox}_1}(t) = n_{\text{Ox}_1}^* - \frac{It}{nF} = A_c L c_{\text{Ox}_1}^* - \frac{It}{nF} \quad (5.17)$$

Συνδυάζοντας τις Εξ. (5.16) και (5.17) προκύπτει,

$$\frac{It}{nF} t = \frac{c_{\text{Ox}_1}^* - c_{\text{Ox}_1}(0, t)}{2} A_c \delta_{\text{Ox}_1}(t) \quad (5.18)$$

Τέλος, εφόσον το ρεύμα είναι διαχυτικό,

$$I = nF A_c D_{\text{Ox}_1} \frac{c_{\text{Ox}_1}^* - c_{\text{Ox}_1}(0, t)}{\delta_{\text{Ox}_1}(t)} \quad (5.19)$$

Συνδυάζοντας τις Εξ. (5.18) και (5.19),

$$\delta_{\text{Ox}_1}(t) = \sqrt{2D_{\text{Ox}_1} t} \quad (5.20)$$

Η εξάρτηση της συγκέντρωσης στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου από το χρόνο μπορεί να βρεθεί αντικαθιστώντας την Εξ. (5.20) στην (5.19),

$$c_{\text{Ox}_1}(0, t) = c_{\text{Ox}_1}^* - \frac{\sqrt{2} I \sqrt{t}}{nF A_c \sqrt{D_{\text{Ox}_1}}} \quad (5.21)$$

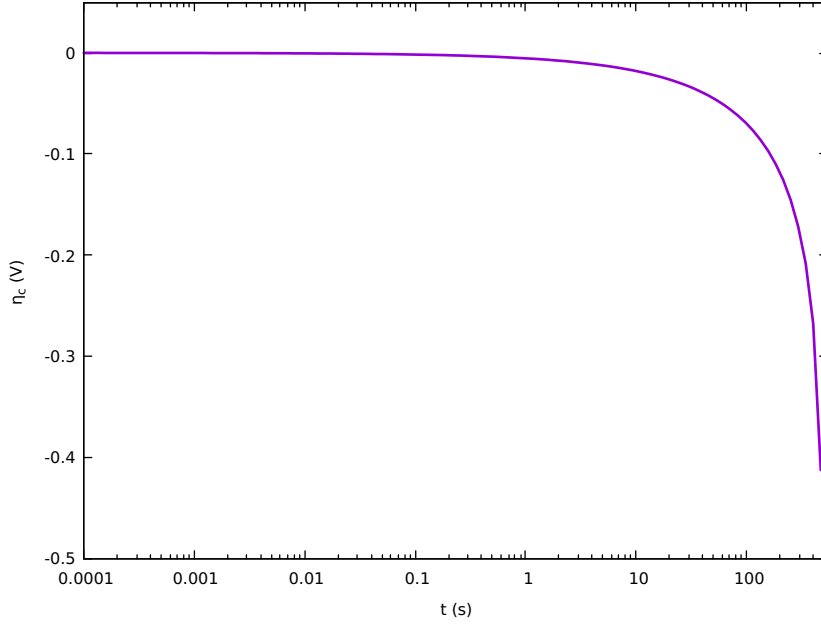
Παρατηρούμε ότι υπάρχει μία τιμή του χρόνου, τ , όπου η συγκέντρωση γίνεται μηδέν. Από αυτή τη χρονική στιγμή και μετά, το ηλεκτρόδιο δεν μπορεί να δεχθεί την απαίτηση του ρεύματος I , συνεπώς ο χρόνος αυτός είναι το όριο λειτουργίας του,

$$\sqrt{\tau} = \frac{nF A_c \sqrt{D_{\text{Ox}_1} c_{\text{Ox}_1}^*}}{\sqrt{2} I} \quad (5.22)$$

Ο χρόνος αυτός είναι γνωστός και ως *χρόνος μετάβασης*.

Τώρα που είναι γνωστή η εξάρτηση του μήκους στοιβάδας διάχυσης από το χρόνο, μπορεί να βρεθεί και η εξάρτηση του οριακού ρεύματος από το χρόνο,

$$i_{\text{L},c,1} = -\frac{nF \sqrt{D_{\text{Ox}_1} c_{\text{Ox}_1}^*}}{\sqrt{2t}} \quad (5.23)$$



Σχήμα 5.3: Υπέρταση της καθόδου κατά την εκφόρτιση για χρόνο μετάβασης $\tau = 500$ s, υπό διαχυτικό έλεγχο.

και η υπέρταση κατά την εκφόρτιση,

$$\eta_{c,\text{conc}} = \beta_c \log \left(1 - \frac{I\sqrt{2t}}{A_c n F \sqrt{D_{\text{Ox}_1}} c_{\text{Ox}_1}^*} \right) \quad (5.24)$$

Χρησιμοποιώντας το χρόνο μετάβασης, η μεταβολή της υπέρτασης είναι,

$$\eta_{c,\text{conc}} = \beta_c \log \left(1 - \sqrt{\frac{t}{\tau}} \right) \quad (5.25)$$

Παρατηρούμε ότι για μεγάλους χρόνους μετάβασης, η υπέρταση είναι πρακτικά μηδέν για μεγάλο χρονικό διάστημα, ενώ στην αντίθετη περίπτωση η υπέρταση απειρίζεται σύντομα.

Στο Σχ. 5.3 παρουσιάζεται η μεταβολή της υπέρτασης της καθόδου κατά την εκφόρτιση και χρόνο μετάβασης $\tau = 500$ s. Παρατηρούμε την απότομη μετάβαση σε πολύ μεγάλες υπερτάσεις καθώς ο χρόνο πλησιάζει το χρόνο μετάβασης.

Κεφάλαιο 6

Κατηγορίες και είδη συσσωρευτών

6.1 Μέρη και χαρακτηριστικά των κελιών

Οι ηλεκτρικές στήλες και οι συσσωρευτές έχουν ορισμένα χαρακτηριστικά που αποτελούν κριτήρια για την επιλογή τους σε συγκεκριμένες εφαρμογές. Τα χαρακτηριστικά αυτά καθορίζονται από την (ηλεκτρο)χημεία του κελιού, δηλαδή τα υλικά από τα οποία αποτελείται (ηλεκτρόδια και ηλεκτρολύτες).

Τα κυριότερα χαρακτηριστικά των συσσωρευτών είναι:

1. Ενεργειακή πυκνότητα
2. Ηλεκτρική Χωρητικότητα
3. Δυναμικό λειτουργίας
4. Θερμοκρασία λειτουργίας
5. Διάρκεια λειτουργίας (service life)
6. Κύκλοι ζωής (για συσσωρευτές δευτέρου είδους)
7. Χρόνος ζωής (shelf life)
8. Ρυθμός αυτο-εκφόρτισης
9. Ασφάλεια
10. Αξιοπιστία
11. Κόστος

Η *ενεργειακή πυκνότητα* είναι η συνολική ενέργεια του συσσωρευτή που είναι διαθέσιμη ανά μονάδα μάζας. Η πιο συνήθης μονάδα μέτρησης της ενεργειακής πυκνότητας είναι η βατώρα ανά κιλό (Wh/kg). Η ενεργειακή πυκνότητα είναι συνάρτηση της χωρητικότητας του συσσωρευτή και του δυναμικού του. Μπορεί να υπολογισθεί ως το γινόμενο της χωρητικότητας με το δυναμικό.

Η *χωρητικότητα* του συσσωρευτή δηλώνει την ποσότητα ρεύματος που μπορεί να αποδώσει ο συσσωρευτής σε περίοδο 1 h. Η πιο συνήθης μονάδα μέτρησης της χωρητικότητας είναι το αμπερώριο (Ah). Για παράδειγμα ένας συσσωρευτής με χωρητικότητα 1 Ah θα αποφορτιστεί σε 1 ώρα αν αποδίδει 1 A.

Η χωρητικότητα και η ενεργειακή πυκνότητα μπορούν να μεταβληθούν μεταβάλλοντας τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του συσσωρευτή όπως το μήκος και το πάχος των ηλεκτροδίων, το πορώδες των ηλεκτροδίων, το πάχος της περιοχής που τα διαχωρίζει και το μέγεθος των ηλεκτροενεργών σωματιδίων. Προκειμένου να αυξηθεί η χωρητικότητα και η ενεργειακή πυκνότητα ενός συσσωρευτή θα πρέπει να ενσωματωθεί η μέγιστη ποσότητα ενεργού υλικού στον όγκο που καταλαμβάνει ο συσσωρευτής (λαμβάνοντας υπόψη ασφαλείς συνθήκες λειτουργίας). Μία προσεγγιστική τιμή της χωρητικότητας ενός κελιού είναι η θεωρητική χωρητικότητα. Η θεωρητική χωρητικότητα είναι η μέγιστη χωρητικότητα του κελιού και καθορίζεται αποκλειστικά από τη χωρητικότητα των ηλεκτροδίων. Στην πραγματικότητα, η χωρητικότητα ενός κελιού είναι 20-30% χαμηλότερη από τη θεωρητική χωρητικότητα λόγω των ορίων που θέτουν αφενός η κινητική των ηλεκτροδιακών δράσεων (υπερτάσεις στα ηλεκτρόδια) και αφετέρου η μεταφορά μάζας εντός του συσσωρευτή.

Η θεωρητική χωρητικότητα του κελιού υπολογίζεται από το νόμο του Faraday. Αν, λοιπόν m_k είναι η μάζα του ενεργού υλικού ενός ηλεκτροδίου, τότε ο νόμος του Faraday γράφεται,

$$m_k = \frac{3600\nu_k It M_{r,k}}{nF}$$

όπου ο χρόνος t είναι εκφρασμένος σε ώρες. Συνεπώς, το φορτίο που είναι αποθηκευμένη στο ηλεκτρόδιο είναι,

$$q = It = \frac{m_k F}{3600 M_e}$$

όπου το φορτίο είναι εκφρασμένο σε Ah και $M_e = \nu_k M_{r,k}/n$ το ισοδύναμο βάρος του υλικού. Άρα, η θεωρητική χωρητικότητα $C_e = q/m_k$, υπολογισμένη σε Ah/g, θα δίνεται από τη σχέση,

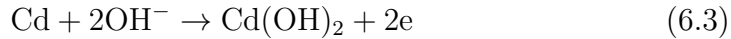
$$C_e = \frac{26.8}{M_e} \quad (6.1)$$

Εφόσον υπολογιστεί η θεωρητική χωρητικότητα κάθε ενός ηλεκτροδίου, θα πρέπει να υπολογισθεί η συνολική θεωρητική χωρητικότητα κάθε ηλεκτροδίου (σε Ah), πολλαπλασιάζοντας τη θεωρητική χωρητικότητα με το βάρος του ενεργού υλικού του ηλεκτροδίου,

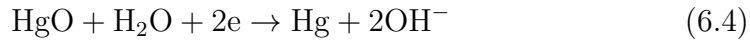
$$C_T = C_e W_e \quad (6.2)$$

όπου W_e είναι η συνολική ποσότητα (σε g) του ενεργού υλικού στο ηλεκτρόδιο.

Η θεωρητική χωρητικότητα του κελιού προκύπτει από την θεωρητική χωρητικότητα του ηλεκτροδίου με τη χαμηλότερη τιμή, δηλαδή το ηλεκτρόδιο με τη χαμηλότερη χωρητικότητα καθορίζει τη χωρητικότητα του κελιού. Για παράδειγμα, στο κελί οξειδίου του υδραργύρου / καδμίου (κελί Mercad) η ανοδική αντίδραση είναι η οξείδωση του καδμίου προς το υδροξείδιο του,



ενώ η καθοδική αντίδραση είναι η αναγωγή του οξειδίου του υδραργύρου προς υδράργυρο,



Στην περίπτωση αυτή, το ισοδύναμο βάρος της ανόδου είναι $M_{e,\text{Cd}} = 56.201 \text{ g/geq}$ ενώ της καθόδου είναι $M_{e,\text{HgO}} = 108.295 \text{ g/geq}$. Από την Εξ. (6.1), η χωρητικότητα της ανόδου θα είναι $C_{e,\text{Cd}} = 0.477 \text{ Ah/g}$ ενώ της καθόδου $C_{e,\text{HgO}} = 0.247 \text{ Ah/g}$. Στο κελί αυτό, η ποσότητα του καδμίου βρίσκεται σε περίσσεια, συνεπώς η χωρητικότητα καθορίζεται από την ποσότητα του οξειδίου του υδραργύρου, δηλαδή της καθόδου. Αν το βάρος της καθόδου είναι 5 g τότε η θεωρητική χωρητικότητα του κελιού είναι $C_T = 1.235 \text{ Ah}$. Αυτό σημαίνει ότι, θεωρητικά, το κελί θα αποφορτιστεί σε 1 ώρα αν διαρρέεται από ρεύμα 1.235 A.

Ένα άλλο μέγεθος που χαρακτηρίζει ένα συσσωρευτή είναι η *ενεργειακή πυκνότητα*, που εκφράζεται συχνά σε Wh/kg. Η ισχύς ενός συσσωρευτή είναι,

$$P = \frac{qV}{t}$$

όπου ο χρόνος είναι εκφρασμένος σε ώρες, το φορτίο με Ah V η διαφορά δυναμικού του συσσωρευτή σε βόλτ. Συνεπώς, η ενεργειακή πυκνότητα θα είναι,

$$W = \frac{Pt}{m_k} = V \frac{q}{m_k} = VC_e \quad (6.5)$$

Το *δυναμικό λειτουργίας* είναι το όριο στο οποίο κυμαίνεται το δυναμικό του κελιού κατά τη διάρκεια της λειτουργίας (δυναμικό φόρτισης και εκφόρτισης). Το δυναμικό λειτουργίας εξαρτάται από το είδος των ηλεκτροδίων, τη

συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη και τη θερμοκρασία. Το μέγιστο δυναμικό λειτουργίας ταυτίζεται με το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος του κελιού, και μπορεί να υπολογισθεί κατά προσέγγιση (π.χ. από την εξίσωση Nernst) ή να μετρηθεί πειραματικά. Για παράδειγμα, στο κελί Mercad, το πρότυπο δυναμικό ισορροπίας της καθοδικής δράσης είναι, $E_{\text{HgO}/\text{Hg}}^0 = 0.1 \text{ V}$, ενώ το πρότυπο δυναμικό ισορροπίας της ανοδικής δράσης είναι, $E_{\text{Cd}(\text{OH})_2/\text{Cd}}^0 = -0.81 \text{ V}$. Συνεπώς το θεωρητικό δυναμικό λειτουργίας θα είναι $E^0 = E_{\text{HgO}/\text{Hg}}^0 - E_{\text{Cd}(\text{OH})_2/\text{Cd}}^0 = 0.91 \text{ V}$.

Η θερμοκρασία λειτουργίας είναι ένα πολύ σημαντικό χαρακτηριστικό των συσσωρευτών. Η αύξηση της θερμοκρασίας διευκολύνει τη μεταφορά μάζας και επιταχύνει την κινητική των ηλεκτροχημικών δράσεων, συνεπώς μειώνει την εσωτερική αντίσταση του συσσωρευτή. Όμως, η αύξηση της θερμοκρασίας έχει ως αποτέλεσμα την χημική υποβάθμιση του συσσωρευτή λόγω της επιτάχυνσης παράπλευρων αντιδράσεων που μειώνουν τη χωρητικότητα. Συνεπώς, τα υλικά του συσσωρευτή και οι ηλεκτρολύτες θα πρέπει να είναι σταθερά σε ένα σχετικά μεγάλο εύρος θερμοκρασιών.

Η θερμοκρασία λειτουργίας επηρεάζει επίσης τη θερμική επίδοση και την ασφάλεια του συσσωρευτή. Οι συσσωρευτές θα πρέπει να έχουν σχεδιασθεί έτσι ώστε να λειτουργούν με ασφάλεια στη θερμοκρασία λειτουργίας τους. Για το λόγο αυτό, συχνά το ενεργό υλικό του συσσωρευτή βρίσκεται σε μικρότερη ποσότητα από την μέγιστη θεωρητικά προβλεπόμενη.

Ο διάρκεια λειτουργίας είναι η συνολική χρονική περίοδος λειτουργίας ενός συσσωρευτή και μετράται σε ώρες. Εξαρτάται από τη χημεία του συσσωρευτή, το είδος της εκφόρτισης, το ρυθμό εκφόρτισης, τη χωρητικότητα και τη θερμοκρασία. Προκειμένου να επιτευχθούν μεγάλοι χρόνοι λειτουργίας, χαμηλοί ρυθμοί εκφόρτισης και υψηλές θερμοκρασίες απαιτούνται υψηλές χωρητικότητες. Η διάρκεια λειτουργίας παριστά το χρόνο ζωής ενός συσσωρευτή πρώτου είδους ή το χρόνο ενός κύκλου εκφόρτισης ενός συσσωρευτή δεύτερου είδους (βλ. παρακάτω).

Ο κύκλος ζωής ενός συσσωρευτή δεύτερου είδους παριστά το συνολικό χρόνο ζωής του. Ένας κύκλος ολοκληρώνεται όταν ο συσσωρευτής φορτίζεται και εκφορτίζεται. Ο κύκλος ζωής εξαρτάται από το είδος εκφόρτισης, το ρυθμό εκφόρτισης και τη θερμοκρασία. Ο μηδενισμός της χωρητικότητας σημαίνει ολοκλήρωση του κύκλου ζωής και οφείλεται κυρίως στην χημική υποβάθμιση λόγω παράπλευρων αντιδράσεων. Αυτές, με τη σειρά τους, επιταχύνονται για υψηλούς ρυθμούς εκφόρτισης και υψηλές θερμοκρασίες.

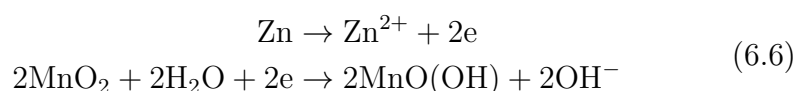
Ο χρόνος ζωής καθορίζεται από τις συνθήκες αποθήκευσης, οι οποίες πρέπει να τηρούνται έτσι ώστε να μειώνεται ο ρυθμός αυτό-εκφόρτισης. Ο ρυθμός αυτό-εκφόρτισης είναι η επί τοις εκατό απώλεια χωρητικότητας ανά έτος αποθήκευσης στους 20°C . Ο ρυθμός αυτο-εκφόρτισης αυξάνει με αύξηση της θερμοκρασίας αποθήκευσης.

Η *ασφάλεια* και *αξιοπιστία* των συσσωρευτών είναι πολύ σημαντικά χαρακτηριστικά και θα πρέπει να ικανοποιούνται. Τέλος, το *κόστος* καθορίζεται κυρίως από το κόστος παραγωγής (κόστος υλικών κ.λ.π.), λειτουργίας και απόρριψης (π.χ. ανακύκλωση).

6.2 Συσσωρευτές πρώτου είδους

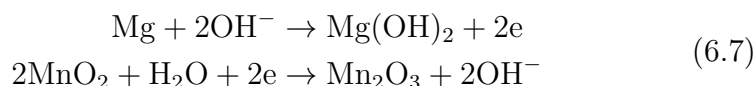
Η συσσωρευτές πρώτου είδους, ή πρωτεύοντες συσσωρευτές είναι μη επαναφορτιζόμενα κελιά. Παρακάτω παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικότερα παραδείγματα αυτού του είδους.

1. **Κελί Leclanché.** Το Κελί Leclanché καλείται επίσης, συσσωρευτής ψευδαργύρου/άνθρακα (κελί Zn/C) ή απλώς κελί ξηρού τύπου. Η *κάθοδος* - δηλαδή το θετικό ηλεκτρόδιο - αποτελείται από διοξειδίο του μαγγανίου, MnO_2 ενώ η *άνοδος* - δηλαδή το αρνητικό ηλεκτρόδιο - από ένα φύλλο Zn. Το ηλεκτρολυτικό διάλυμα μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων είναι υδατικό και περιέχει ως ηλεκτρολύτες NH_4Cl και ZnCl_2 . Η αντιδράσεις που συμβαίνουν την *άνοδο* και στην *κάθοδο* είναι,



Τα κελιά Leclanché είναι η φθηνότεροι συσσωρευτές της αγοράς. Παράγονται σε διάφορα σχήματα, με συχνότερο το κυλινδρικό. Η ενεργειακή τους πυκνότητα είναι πολύ χαμηλή, περίπου 65 Wh/kg. Το δυναμικό λειτουργίας τους είναι 1.5 V.

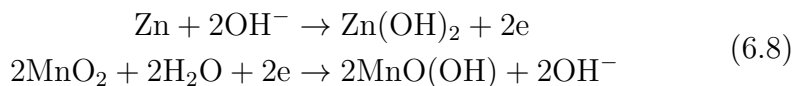
2. **Κελί μαγνησίου.** Το κελί μαγνησίου αποτελεί μία παραλλαγή του κελιού Leclanché όπου η ψευδαργυρική *άνοδος* έχει αντικατασταθεί από ένα ηλεκτρόδιο μαγνησίου. Το ηλεκτρολυτικό διάλυμα είναι συνήθως $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2$, MnCl_2 και LiBr σε νερό. Οι αντιδράσεις που συμβαίνουν στην *άνοδο* και στη *κάθοδο* είναι,



Το δυναμικό λειτουργίας του κελιού μαγνησίου είναι 1.6 V ενώ η ενεργειακή πυκνότητα 100 Wh/kg.

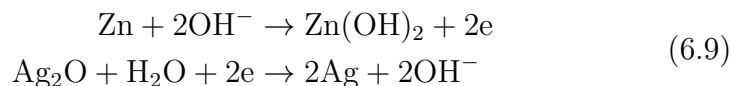
3. **Αλκαλικά κελιά διοξειδίου του μαγγανίου.** Τα κελιά αυτά είναι γνωστά και ως *αλκαλικές μπαταρίες*. Αποτελούν και αυτές παραλλαγή του

κελίου Leclanché. Η κάθοδος τους είναι από MnO_2 και η άνοδος από σκόνη Zn ενώ το ηλεκτρολυτικό διάλυμα είναι πυκνό υδατικό διάλυμα KOH . Οι αντιδράσεις σε άνοδο και κάθοδο είναι,



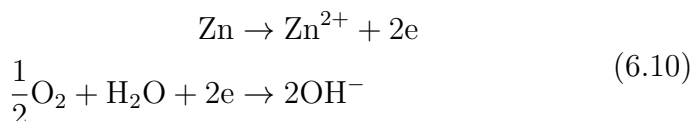
Το δυναμικό λειτουργίας των αλκαλικών μπαταριών είναι 1.5 V ενώ η ενεργειακή πυκνότητα είναι 125 Wh/kg, για τις συνήθεις κυλινδρικές μπαταρίες, και 38 Wh/kg για αυτές σε σχήμα ‘κουμπιού’.

4. **Κελιά οξειδίου του αργύρου.** Στα κελιά αυτά η κάθοδος αποτελείται από ένα μείγμα Ag_2O και άνθρακα (με στόχο την αύξηση της αγωγιμότητας) ενώ η άνοδος αποτελείται από σκόνη Zn . Το ηλεκτρολυτικό διάλυμα περιέχει KOH , NaOH και ιόντα Zn^{2+} . Οι αντιδράσεις σε άνοδο και κάθοδο είναι,

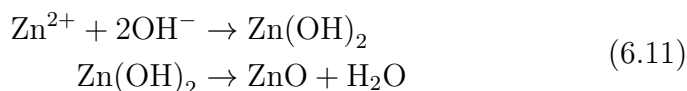


Τα κελιά οξειδίου του αργύρου διατίθεται σε μορφή ‘κουμπιού’. Η ενεργειακή τους πυκνότητα είναι 120 Wh/kg και το δυναμικό λειτουργίας τους 1.5 V. Χρησιμοποιούνται συνήθως σε εφαρμογές που απαιτούν υψηλή ενεργειακή πυκνότητα.

5. **Κελί ψευδαργύρου/αέρα.** Στο κελί αυτό, το οξειδωτικό που ανάγεται στην κάθοδο δεν προϋπάρχει στο κελί, αλλά είναι το οξυγόνο του αέρα που εισέρχεται στο κελί μέσω οπών. Ο ηλεκτρολύτης είναι KOH . Οι αντιδράσεις που συμβαίνουν σε άνοδο και κάθοδο είναι,



Λόγω της αλκαλικότητας του ηλεκτρολύτη, τα ιόντα ψευδαργύρου που προκύπτουν, αντιδρούν χημικά ως εξής,

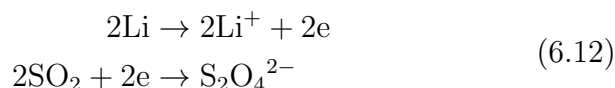


Η ενεργειακή πυκνότητα των κελιών αυτών είναι 340 Wh/kg και το δυναμικό λειτουργίας τους είναι 1.5 V.

6. **Κελιά λιθίου.** Το Li έχει κάποιες ιδιότητες που το καθιστούν πολύ ελκυστικό για χρήση σε συσσωρευτές. Έχει χαμηλό βάρος, υψηλό ηλεκτροχημικό ισοδύναμο και καλή αγωγιμότητα. Είναι όμως πολύ δραστικό στοιχείο, ειδικά παρουσία νερού. Για το λόγο αυτό, στις μπαταρίες λιθίου δεν χρησιμοποιούνται υδατικοί ηλεκτρολύτες. Παρόλα αυτά, το λίθιο σχηματίζει στην επιφάνεια του μία παθητική στοιβάδα η οποία προστατεύει το υλικό και καθιστά το συσσωρευτή πιο αξιόπιστο. Από την άλλη μεριά, μειώνει τη χωρητικότητα του και επιδρά στην κινητική των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων του λιθίου.

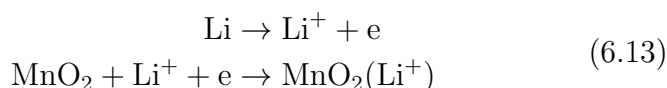
Οι συσσωρευτές λιθίου μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε τρεις κατηγορίες: κελιά ευδιάλυτης καθόδου, κελιά στερεάς καθόδου και κελιά στερεού ηλεκτρολύτη. Η κατηγοριοποίηση αυτή βασίζεται στον τύπο της καθόδου και στο είδος του ηλεκτρολύτη. Τα κελιά ευδιάλυτης καθόδου χρησιμοποιούν υγρά ή αέρια ως υλικά της καθόδου, τα οποία διαλύονται στον ηλεκτρολύτη. Αντίθετα, τα κελιά στερεάς καθόδου χρησιμοποιούν στερεά ως κάθοδο. Τέλος τα κελιά στερεού ηλεκτρολύτη χρησιμοποιούν ηλεκτρολύτες που δεν βρίσκονται στην υγρή φάση. Η ιδιαιτερότητα αυτή τους καθιστά ιδιαίτερα σταθερούς και με μεγάλο χρόνο ζωής.

- **Κελιά λιθίου/διοξειδίου του θείου.** Το κελί Li/SO₂ αποτελείται από μία άνοδο Li και μία κάθοδο στην οποία ανάγεται στο SO₂ το οποίο βρίσκεται σε αέρια μορφή,



Η ενεργειακή πυκνότητα του συσσωρευτή αυτού είναι 260 Wh/kg. Το δυναμικό λειτουργίας είναι 3.1 V.

- **Κελιά λιθίου/οξειδίου του μαγγανίου.** Το κελί Li/MnO₂ ανήκει στην κατηγορία της στερεάς καθόδου. Το MnO₂ αποτελεί την κάθοδο ενώ το Li αποτελεί την άνοδο. Ο ηλεκτρολύτης αποτελείται από ένα άλας του λιθίου διαλυμένο σε οργανικό διαλύτη, π.χ. LiClO₄ σε 1,2-διμεθοξυαιθάνιο. Οι αντιδράσεις σε άνοδο και κάθοδο είναι,



Θα πρέπει να σημειωθεί ότι στο MnO₂ ο αριθμός οξείδωσης του μαγγανίου είναι +4 ενώ στο MnO₂(Li⁺) είναι +3. Επίσης, ο συμβολισμός MnO₂(Li⁺) παριστά ιόντα λιθίου που έχουν εισέλθει στο κρυσταλλικό πλέγμα το οξειδίου του μαγγανίου.

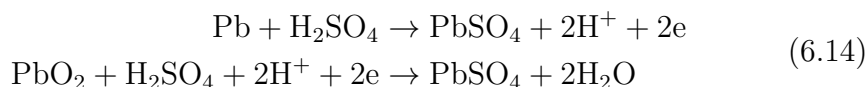
Η ενεργειακή πυκνότητα των κελιών Li/MnO₂ είναι 230 Wh/kg και δυναμικό λειτουργίας 3.5 V.

Συνοπτικά, τα χαρακτηριστικά των συσσωρευτών πρώτου είδους παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.1.

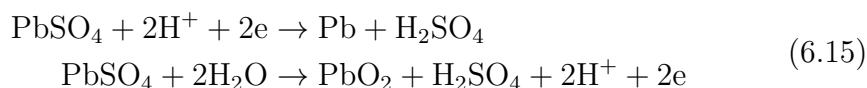
6.3 Συσσωρευτές δευτέρου είδους

Η συσσωρευτές δευτέρου είδους, ή δευτερεύοντες συσσωρευτές είναι επαναφορτιζόμενα κελιά. Παρακάτω παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικότερα παραδείγματα αυτού του είδους.

1. **Συσσωρευτής Planté.** Το κελί Planté ή αλλιώς κελί μολύβδου/οξέος, ανακαλύφθηκε το 1859 και παραμένει ως σήμερα ένας από τους πιο διαδεδομένους συσσωρευτές δευτέρου είδους. Αποτελείται από άνοδο Pb, κάθοδο οξειδίου του μολύβδου PbO₂ και ηλεκτρολύτη H₂SO₄. Οι δράσεις στην άνοδο και κάθοδο κατά την *εκφόρτιση* (λειτουργία) είναι,



Κατά τη διάρκεια της *φόρτισης* το ένα ηλεκτρόδιο PbSO₄ δρα ως κάθοδος και μετατρέπεται (ανάγεται) σε Pb ενώ το άλλο ηλεκτρόδιο PbSO₄ δρα ως άνοδος και μετατρέπεται (οξειδώνεται) σε PbO₂,



Οι μπαταρίες μολύβδου κατασκευάζονται σε πρισματικό σχήμα (ορθογώνιο παραλληλεπίπεδο). Χωρίζονται σε δύο τύπους:

- Τύπος SLI: Ο τύπος αυτό (Starting, Lighting, Ignition) χρησιμοποιείται σε αυτοκίνητα, κυρίως για την έναρξη του κινητήρα (μίζα).
- Τύπος deep cycle & traction: Ο τύπος αυτός χρησιμοποιείται κυρίως για σε ηλεκτρικά οχήματα.

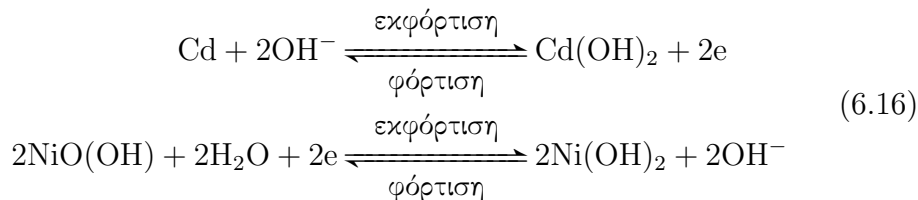
Το δυναμικό λειτουργίας του κελιού αυτού είναι περίπου 2 V.

2. **Συσσωρευτής Jungner.** Ο συσσωρευτής Jungner είναι γνωστός και ως μπαταρία νικελίου - καδμίου (Ni-Cd). Χρησιμοποιούν το υδροξείδιο

Πίνακας 6.1: Χαρακτηριστικά συσσωρευτών πρώτου είδους

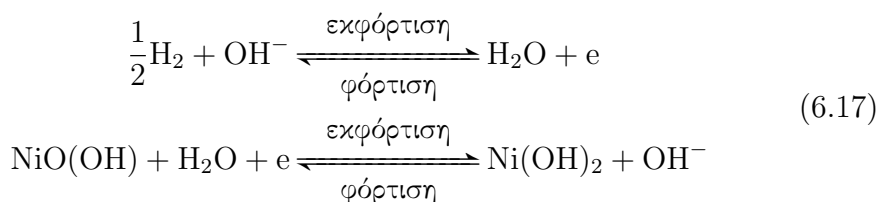
Χαρακτηριστικό	Leclanché	Mg	MnO ₂	Ag ₂ O	Zn/αέρα	Li/SO ₂	Li/MnO ₂
Ενεργειακή πυκνότητα (κυλινδ.) (Wh/kg)	65	100	125	-	-	260	230
Ενεργειακή πυκνότητα (κουμπί) (Wh/kg)	-	-	138	120	340	-	200
Δυναμικό ανοικτού κυκλώματος (V)	1.5 - 1.75	19. - 2	1.5 - 1.6	1.6	1.45	3.1	3.5
Δυναμικό λειτουργίας (V)	1.5	1.6	1.5	1.5	1.5	3	3
Ρυθμός αυτο-εφόρτισης (% το έτος)	10	3	4	6	3	2	1-2
Κόστος (1 φθηνό, 5 ακριβό)	1	3	2	5	3	5	4

του νικελίου ως κάθοδο και το κάδμιο και σίδηρο ως άνοδο. Ο ηλεκτρολύτης είναι υδατικό διάλυμα KOH. Οι αντιδράσεις σε άνοδο και κάθοδο είναι,



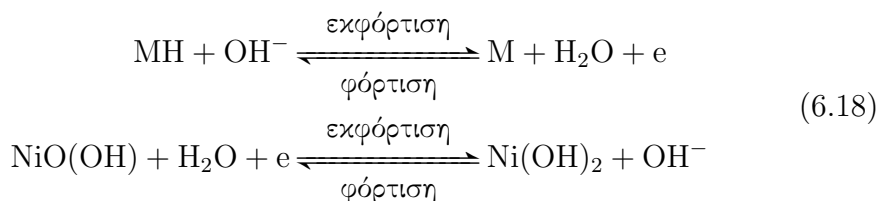
Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η λειτουργία του κελιού αυτού καθορίζονται από το *φαινόμενο μνήμης* (memory effect), τη *μείωση τάσης* (voltage depression) και την *υποβάθμιση χωρητικότητας* (capacity fade).

3. **Συσσωρευτής νικελίου/υδρογόνου.** Ο συσσωρευτής αυτός χρησιμοποιεί μία μικτή τεχνολογία μεταξύ του συσσωρευτή Ni-Cd και των κελιών καυσίμου (fuel cells). Η κάθοδος είναι ένα ηλεκτρόδιο NiO(OH) ενώ το υδρογόνο οξειδώνεται στην άνοδο. Ο ηλεκτρολύτης είναι υδατικό διάλυμα KOH,



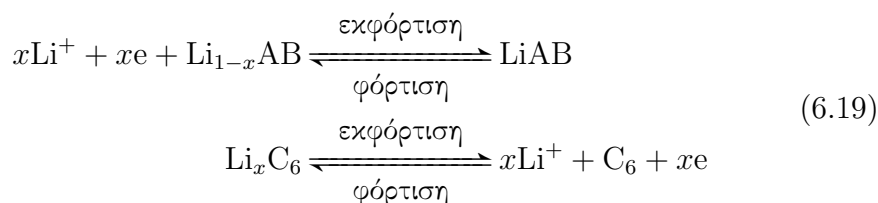
Η ενεργειακή πυκνότητα των συσσωρευτών αυτών είναι 55 Wh/kg, από τις μεγαλύτερες μεταξύ των συσσωρευτών δευτέρου είδους.

4. **Συσσωρευτής νικελίου/υδριδίου μετάλλου.** Ο συσσωρευτής Ni-H₂ απαιτεί την τροφοδοσία με αέριο υδρογόνο. Προκειμένου να παραχθεί μία αντίστοιχη τεχνολογία για κοινές καταναλωτικές εφαρμογές, αναπτύχθηκε ο συσσωρευτής νικελίου/υδριδίου μετάλλου, ή αλλιώς Ni-MH. Στο συσσωρευτή αυτό, το υδρογόνο είναι 'αποθηκευμένο' μέσα στο υδρίδιο του μετάλλου. Ως άνοδος χρησιμοποιείται το υδρίδιο ενώ ως κάθοδος το NiO(OH), δηλαδή,



όπου M: ZrNi₂, LaNi₅. Η ενεργειακή πυκνότητα του συσσωρευτή αυτού είναι περίπου 50 Wh/kg.

5. **Συσσωρευτής λιθίου/ιόντος.** Ο συσσωρευτής Li-ion είναι ένας επαναφορτιζόμενος συσσωρευτής λιθίου. Χρησιμοποιεί για ανόδους υλικά από άνθρακα, τα οποία μπορούν να δεχθούν και να αποδώσουν αντιστρεπτά μεγάλες ποσότητες λιθίου χωρίς να μεταβάλουν τις ηλεκτρικές και μηχανικές ιδιότητες τους. Ως κάθοδοι χρησιμοποιούνται υλικά από λίθιο, π.χ. LiCoO₂, LiMnO₂, LiNiO₂. Οι ηλεκτρολύτες (π.χ. LiPF₆, LiClO₄), πρέπει να είναι μη υδατικοί ώστε το λίθιο να μην αντιδρά με τον διαλύτη. Οι αντιδράσεις σε άνοδο και κάθοδο είναι,



Οι συσσωρευτές Li-ion εμφανίζουν πολύ μεγάλη ενεργειακή πυκνότητα, 90 Wh/kg και μεγάλο εύρος δυναμικού λειτουργίας, από 2.5 έως 4 V.

Συνοπτικά, τα χαρακτηριστικά των συσσωρευτών δευτέρου είδους παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.2.

Ασκήσεις

1. Να υπολογιστεί το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος και η μέγιστη ηλεκτρική ενέργεια μπαταρίας ψευδαργύρου - οξειδίου του υδραργύρου,



Δίνονται, $E_{\text{Zn}/\text{ZnO}}^0 = -1.260 \text{ V}$, $E_{\text{HgO}/\text{Hg}}^0 = 0.0977 \text{ V}$.

2. Να υπολογιστεί το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος μπαταρίας ψευδαργύρου - οξειδίου του αργύρου,



Δίνονται, $E_{\text{Zn}/\text{ZnO}}^0 = -1.260 \text{ V}$, $E_{\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}}^0 = 0.342 \text{ V}$.

3. Να υπολογιστεί το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος και η εξάρτηση από τις συγκεντρώσεις μπαταρίας Leclanché,

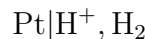


Δίνονται, $E_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}^0 = -0.7618 \text{ V}$, $E_{\text{MnO}_2/\text{Mn}_2\text{O}_3}^0 = 0.15 \text{ V}$.

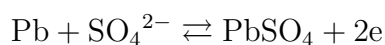
Πίνακας 6.2: Χαρακτηριστικά δευτέρου πρώτου είδους

Χαρακτηριστικό	Pb-οξείος	Ni-Cd	Ni-H ₂	Ni-Mh	Li-ion
Ενεργειακή πυκνότητα (Wh/kg)	35	30-35	55	50	90
Δυναμικό λειτουργίας (V)	2-1.8	1.25-1	1.3-1.15	1.25-1.1	4-2.5
Ρυθμός αυτο-εκφόρτισης (% το μήνα)	2-3	15-20	60	20	5-10
Κύκλος ζωής	200-700	300-700	1500-6000	300-600	500-1000
Κόστος (1 φθηνό, 4 ακριβό)	1	2	4	3	3

4. Να υπολογιστεί το δυναμικό Galvani σε ηλεκτροδίο υδρογόνου,

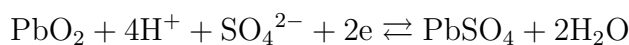


5. Στην μπαταρία του σχήματος, στην άνοδο συμβαίνει μία ταχύτατη οξειδωση (η άνοδος είναι ιδανικά μη πολούμενη) ενώ στην κάθοδο συμβαίνει μία αναγωγή που ακολουθεί την εξίσωση Tafel. Το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος είναι 1.5 V. Να υπολογισθεί το δυναμικό λειτουργίας αν από την μπαταρία απαιτούνται 10 mA. Δίνονται: Εμβαδόν καθόδου $A_c = 6.28 \text{ cm}^2$, $i_c^0 = 0.2 \text{ mA/cm}^2$, $\beta_c = 0.118 \text{ V}$, $l = 0.25 \text{ cm}$ και $S = 2 \text{ cm}$.
6. Στην παραπάνω άσκηση, να προσδιορισθεί πόσο καλή παραδοχή είναι η ιδανικότητα της ανόδου αν το πραγματικό εμβαδό της ανόδου είναι 100 cm^2 και η κινητική στην άνοδο δεν είναι ταχύτατη, αλλά ισχύει η εξίσωση Tafel με $i_a^0 = 0.05 \text{ mA/cm}^2$, $\beta_a = 0.118 \text{ V}$
7. Κατά την αποφόρτιση μίας μπαταρίας μολύβδου-οξέος, στην άνοδο συμβαίνει η παρακάτω αντίδραση,



Να βρεθεί η εξάρτηση του δυναμικού του ηλεκτροδίου αυτού ως προς την συγκέντρωση των θειικών ιόντων, αν $E_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}}^0 = -0.358 \text{ V}$. Η λειτουργία της μπαταρίας ευνοείται σε υψηλές ή χαμηλές συγκεντρώσεις θειικού οξέος;

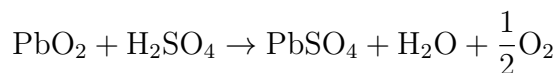
8. Κατά την αποφόρτιση μίας μπαταρίας μολύβδου-οξέος, στην κάθοδο συμβαίνει η παρακάτω αντίδραση,



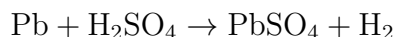
Να βρεθεί η εξάρτηση του δυναμικού του ηλεκτροδίου από το pH, αν $E_{\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4}^0 = 1.69 \text{ V}$. Η λειτουργία της μπαταρίας ευνοείται σε υψηλά ή χαμηλά pH; Ποια επίδραση είναι πιο σημαντική, του pH ή της συγκέντρωσης των θειικών ιόντων;

9. Να υπολογιστεί η εξάρτηση του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος μίας μπαταρίας μολύβδου-οξέος από τη συγκέντρωση του θειικού οξέος. Να βρεθεί το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος για μία μπαταρία με συγκέντρωση οξέος ίση με 5 mol/L . Να βρεθεί η συγκέντρωση του οξέος όταν, κατά την αποφόρτιση, το δυναμικό της μπαταρίας είναι 1.95 V.

10. Ναδειχθεί αν η αντίδραση έκλυσης οξυγόνου στην κάθοδο,

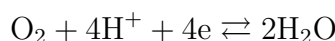


και η αντίδραση έκλυσης υδρογόνου στην άνοδο,



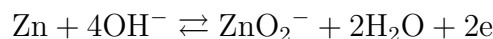
είναι αυθόρμητες σε μία μπαταρία μολύβδου-οξέος. Δίνονται: $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0 \text{ V}$ και $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 = 1.229 \text{ V}$.

11. Στην κάθοδο μίας μπαταρίας ψευδαργύρου-αέρα συμβαίνει η αντίδραση,



με $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 = 1.23 \text{ V}$. Να προσδιορισθεί το δυναμικό του ηλεκτροδίου για pH 8 και πίεση αέρα 1 atm.

12. Στην άνοδο μίας μπαταρίας ψευδαργύρου-αέρα συμβαίνει η αντίδραση,



με $E_{\text{ZnO}_2^-/\text{Zn}}^0 = -1.25 \text{ V}$. Να προσδιορισθεί το δυναμικό του ηλεκτροδίου για pH 8.

13. Να προσδιορισθεί το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος της μπαταρίας ψευδαργύρου-αέρα για pH 8.

14. Κατά την εκφόρτιση μίας μπαταρίας μετάλλου-αέρα, το δυναμικό λειτουργίας καθορίζεται από τις υπερτάσεις στην κάθοδο. Να προσδιορισθεί το δυναμικό λειτουργίας, αν $\beta_c = 0.118 \text{ V}$, $i_c^0 = 10^{-3} \text{ A/cm}^2$, $i_{\text{L,c}} = -10^{-2} \text{ A/cm}^2$ και επιφάνεια καθόδου $A_c = 10 \text{ cm}^2$. Να υπολογιστεί το δυναμικό λειτουργίας αν χρησιμοποιηθεί καταλυτικό ηλεκτρόδιο που καθιστά το ρυθμό αναγωγής του οξυγόνου πρακτικά άπειρο. Δυναμικό ανοικτού κυκλώματος $E_{\text{OC}} = 1.5 \text{ V}$.

Μέρος II

ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΟΙ ΥΠΕΡΠΥΚΝΩΤΕΣ

Κεφάλαιο 7

Ηλεκτροχημική διεπιφάνεια

Ένα σύστημα που αποτελείται από έναν ηλεκτρικό (ηλεκτρονιακό) αγωγό εμβάπτισμένο μέσα σε ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα (διάλυμα που περιέχει ανιόντα και κατιόντα) θα καλείται *ηλεκτρόδιο*. Κατά την εμβάπτιση του αγωγού στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα σχηματίζεται μία διεπιφάνεια μεταξύ του στερεού σώματος και του υγρού διαλύματος. Αυτή η διεπιφάνεια μεταξύ ενός μεταλλικού ηλεκτρικού αγωγού και ενός ηλεκτρολυτικού διαλύματος μπορεί να έχει τα εξής χαρακτηριστικά:

1. Η διεπιφάνεια δεν είναι περατή σε κανένα χημικό είδος
2. Στην διεπιφάνεια δεν λαμβάνει χώρα (ηλεκτρο)χημική αντίδραση
3. Στην διεπιφάνεια πραγματοποιείται διαχωρισμός φορτίου
4. Ο διαχωρισμός φορτίου έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση διαφοράς δυναμικού στα όρια της διεπιφάνειας
5. Εφαρμογή διαφοράς δυναμικού στα άκρα της διεπιφάνειας έχει ως αποτέλεσμα τη φόρτιση της και τη διατήρηση του δυναμικού μετά την παύση της εφαρμογής του.
6. Η ηλεκτροχημική διεπιφάνεια συμπεριφέρεται ως πυκνωτής

Στην περίπτωση αυτή η διεπιφάνεια καλείται *ιδανικά πολούμενη* και κατά επέκταση, το σύστημα καλείται *ιδανικά πολούμενο ηλεκτρόδιο*.

7.1 Μοντέλο Gouy-Chapman

Η θεωρία των Gouy και Chapman, Σχ. 7.1, λαμβάνει υπόψη ότι κατά την εμβάπτιση ενός ηλεκτρικού αγωγού σε ηλεκτρολυτικό διάλυμα, δημιουργείται μία

διεπιφάνεια μεταξύ της στερεής και υγρής φάσης όπου συμβαίνει διαχωρισμός φορτίου. Στη στερεή φάση παρατηρείται περίσσεια (έλλειψη) ηλεκτρονίων ενώ στην υγρή φάση περίσσεια θετικών (αρνητικών) ιόντων. Ο διαχωρισμός φορτίου έχει ως αποτέλεσμα η διεπιφάνεια να έχει δομή πυκνωτή, η διαφορική χωρητικότητα του οποίου για $z : z$ ηλεκτρολύτη συγκέντρωσης c^* (εκφρασμένη σε mol/L) να δίνεται από τη σχέση,

$$C_d = \sqrt{\frac{2\varepsilon_0\varepsilon_r z^2 F^2 c^*}{1000RT}} \cosh \left[\frac{zF(E - E_{pzc})}{2RT} \right] \quad (7.1)$$

όπου $\varepsilon_0 = 8.8 \times 10^{-14}$ F/cm η διαπερατότητα του κενού, ε_r η σχετική διαπερατότητα του διαλύτη (περίπου ίση με 80 για το νερό), E το δυναμικό του ηλεκτροδίου και E_{pzc} το δυναμικό μηδενικού φορτίου. Η Εξ. (7.1) μπορεί να γραφεί και ως εξής,

$$C_d = \frac{\varepsilon_0\varepsilon_r}{\kappa^{-1}} \cosh \left[\frac{zF(E - E_{pzc})}{2RT} \right] \quad (7.2)$$

όπου κ^{-1} , είναι το μήκος Debye για $z : z$ ηλεκτρολύτη, εκφρασμένο σε cm,

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{1000\varepsilon_0\varepsilon_r RT}{2F^2 z^2 c^*}} \quad (7.3)$$

Από την Εξ. (7.2) παρατηρούμε ότι όταν $E = E_{pzc}$, η διαφορική χωρητικότητα εκφράζεται ως την κλασική χωρητικότητα ιδανικού πυκνωτή,

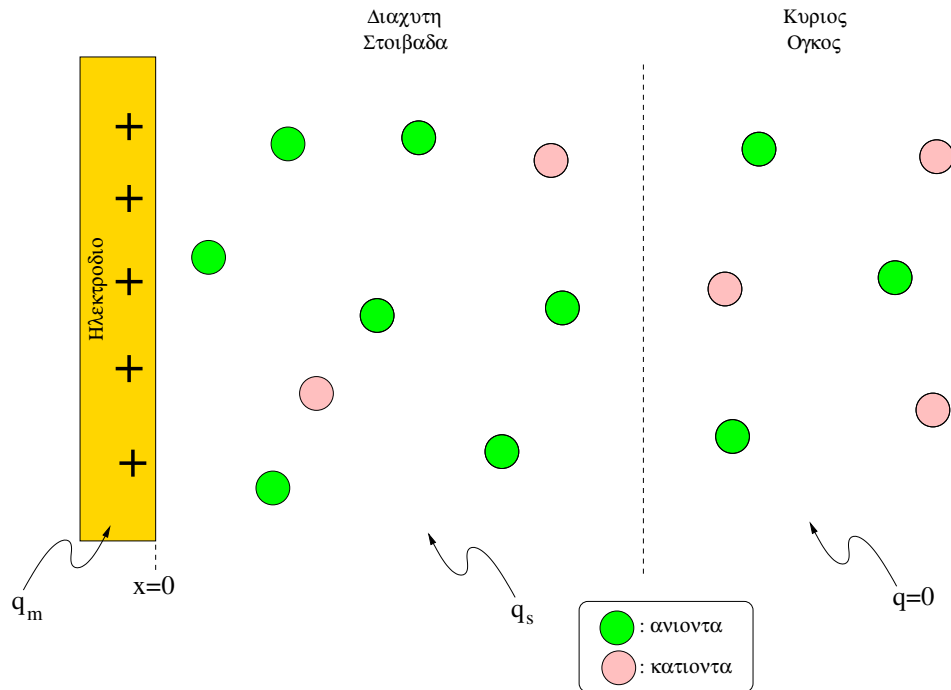
$$C_d(E = E_{pzc}) \equiv C_{GC} = \frac{\varepsilon_0\varepsilon_r}{\kappa^{-1}} \quad (7.4)$$

όπου $\varepsilon_0\varepsilon_r$ η διαπερατότητα του διηλεκτρικού και κ^{-1} η απόσταση των πλακών του πυκνωτή.

Στο Σχ. 7.2 παρουσιάζεται η εξάρτηση της διαφορικής χωρητικότητας C_d από το δυναμικό του ηλεκτροδίου για διαφορετικές τιμές συγκέντρωσης ηλεκτρολύτη. Παρατηρούμε ότι οι καμπύλες εμφανίζουν ελάχιστο στην τιμή $E = E_{pzc}$. Με δεδομένο ότι η θεωρία των Gouy και Chapman αναμένεται να ισχύει σε αραιά διαλύματα ηλεκτρολυτών (δηλ. για συγκεντρώσεις μικρότερες των 0.1 mol/L), αναμένεται ότι η διαφορική χωρητικότητα θα έχει τιμές μικρότερες των 100 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ στο σύνηθες εύρος δυναμικού.

Στο Σχ. 7.5 παρουσιάζεται η εξάρτηση η χωρητικότητας C από τη συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη. Παρατηρούμε ότι για σχετικά αραιά διαλύματα ηλεκτρολυτών, η χωρητικότητα C κυμαίνεται από 10 έως 50 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι τόσο η χωρητικότητα όσο και η διαφορική χωρητικότητα εκφράζουν φαινόμενα που περιγράφουν το διαχωρισμό φορτίου στην ηλεκτροχημική διεπιφάνεια λόγω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων, δηλαδή περιγράφουν ένα ηλεκτρικό στοιχείο με ιδιότητες πυκνωτή.



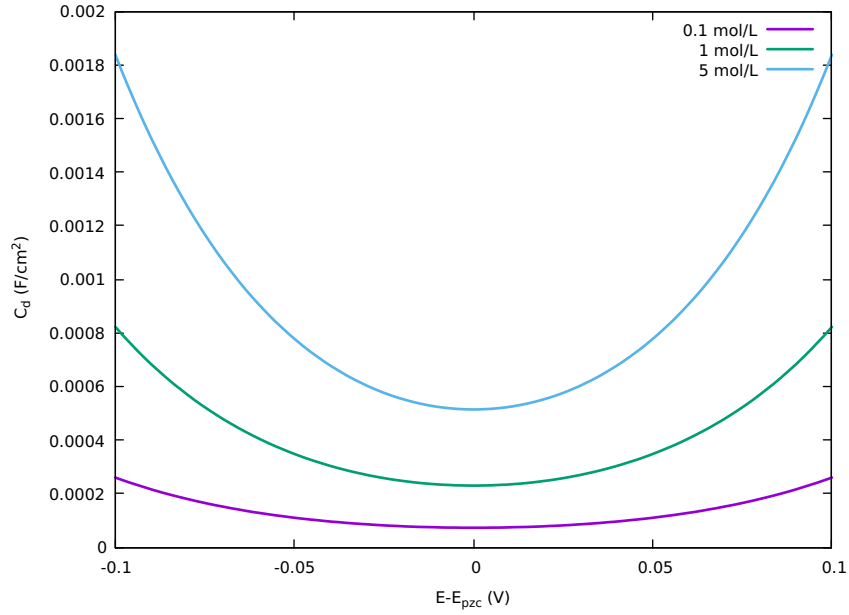
Σχήμα 7.1: Δομή ηλεκτροχημικής διεπιφάνειας σύμφωνα με το μοντέλο του Gouy-Chapman. Στο ηλεκτρόδιο συμβαίνει περίσσεια θετικού φορτίου, q_m . Στη διάχυτη στοιβάδα συμβαίνει περίσσεια αρνητικού φορτίου, $q_s = -q_m$. Τα ιόντα είναι σημειακά και μπορούν να πλησιάσουν το ηλεκτρόδιο ως την απόσταση $x = 0$. Ο κύριος όγκος του διαλύματος είναι ηλεκτρικά ουδέτερος.

7.2 Μοντέλο Stern

Σύμφωνα με το μοντέλο του Stern, τα ιόντα δεν μπορούν να πλησιάσουν την ηλεκτροδιακή επιφάνεια σε απόσταση μικρότερη από την ιοντική τους ακτίνα. Επίσης, αν παραμένουν ενυδατωμένα, δεν μπορούν να πλησιάσουν σε απόσταση μικρότερη από την ακτίνα του ενυδατωμένου ιόντος. Η απόσταση αυτή είναι x_2 (και είναι της τάξης των 0.2 έως 0.5 nm) και το δυναμικό σε αυτή την απόσταση είναι ϕ_2 . Ας θεωρήσουμε τις παρακάτω παραδοχές, βλ. Σχ. 7.4:

- Κατά την εμβάπτιση του ηλεκτροδίου στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα παρατηρείται διαχωρισμός φορτίου. Το σύστημα είναι ηλεκτρικά ουδέτερο, οπότε η περίσσεια φορτίου ανά μονάδα επιφάνειας στην πλευρά του μετάλλου q_m είναι ίση κατά απόλυτη τιμή με την περίσσεια φορτίου ανά μονάδα επιφάνειας στην πλευρά του ηλεκτρολυτικού διαλύματος q_s ,

$$q_m = -q_s$$



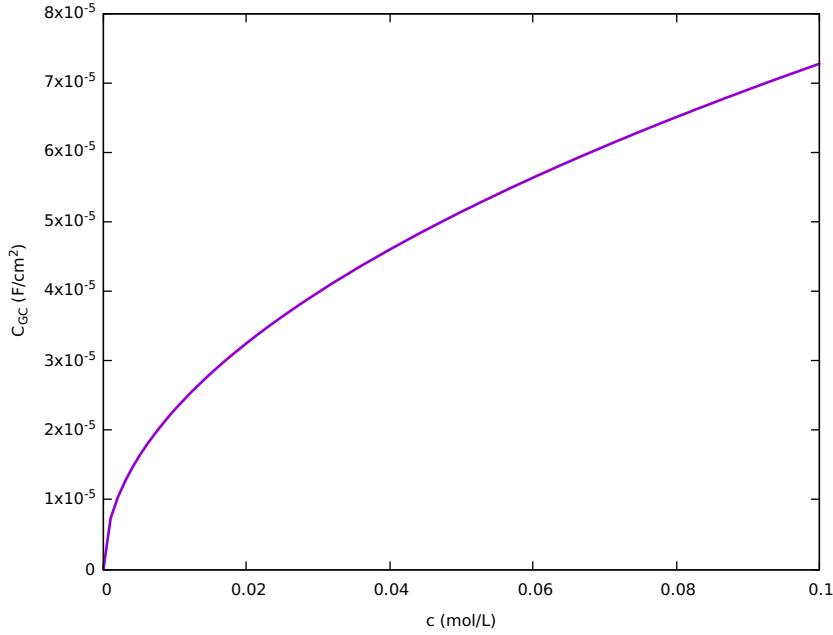
Σχήμα 7.2: Εξάρτηση της διαφορικής χωρητικότητας από τη το δυναμικό του ηλεκτροδίου σύμφωνα με το μοντέλο των Gouy-Chapman για διαφορετικές τιμές συγκέντρωσης $z : z$ ηλεκτρολύτη. Τιμές παραμέτρων: $\varepsilon_r = 80$, $T = 298$ K, $z = 1$.

- Το σύστημα βρίσκεται σε ισορροπία, οπότε η συγκέντρωση των ιόντων στο διάλυμα ακολουθεί την κατανομή Boltzman,

$$c_k = c_k^* e^{-\frac{z_k F}{RT} \phi}$$

όπου ϕ το δυναμικό σε απόσταση $x > x_2$ από την ηλεκτροδιακή επιφάνεια και c_k^* η συγκέντρωση σε άπειρη απόσταση.

- Τα ιόντα δεν μπορούν να πλησιάσουν την ηλεκτροδιακή επιφάνεια σε απόσταση μικρότερη του x_2 .
- Στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου δεν συμβαίνει ειδική προσρόφηση ιόντων. Μεταξύ της απόστασης $x = 0$ και $x = x_2$ υπάρχουν μόνο (ουδέτερα) μόρια νερού. Δηλαδή στην περιοχή αυτή παρατηρείται απουσία φορτίου.
- Το ηλεκτρόδιο θεωρείται μία επίπεδη επιφάνεια απείρων διαστάσεων, άρα το πρόβλημα είναι μονοδιάστατο.
- Το δυναμικό σε άπειρη απόσταση από το ηλεκτρόδιο είναι μηδέν.



Σχήμα 7.3: Εξάρτηση της χωρητικότητας από τη συγκέντρωση $z : z$ ηλεκτρολύτη σύμφωνα με το μοντέλο των Gouy-Chapman. Τιμές παραμέτρων: $\varepsilon_r = 80$, $T = 298$ K, $z = 1$.

Στην περιοχή του διαλύματος από $x = x_2$ έως $x \rightarrow \infty$ θα ισχύει η εξίσωση Poisson,

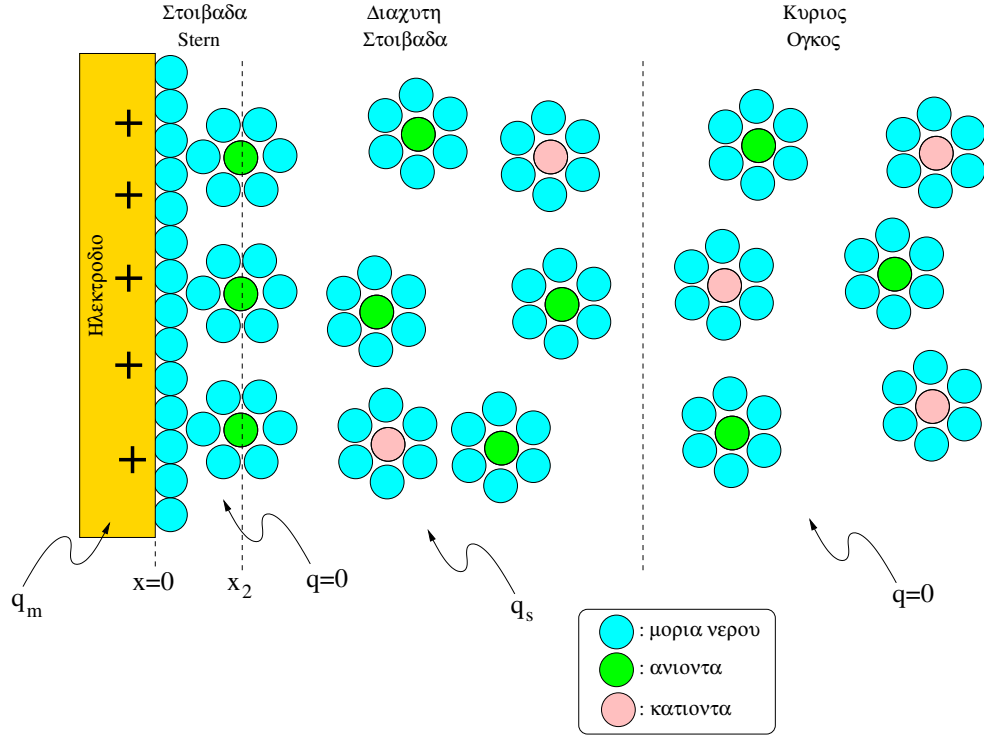
$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = -\frac{\rho}{\varepsilon} \quad (7.5)$$

όπου ρ η πυκνότητα φορτίου (φορτίο ανά μονάδα όγκου) σε απόσταση $x \geq x_2$ από την ηλεκτροδιακή επιφάνεια και $\varepsilon = \varepsilon_r \varepsilon_0$ η ηλεκτρική διαπερατότητα του διαλύτη. Εφόσον ισχύει η κατανομή Boltzman, η Εξ. (7.5) μετατρέπεται στην εξίσωση Poisson-Boltzman,

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = -\frac{F}{\varepsilon} \sum_{k=1}^N z_k c_k^* e^{-\frac{z_k F}{RT} \phi} \quad (7.6)$$

Για συμμετρικό ηλεκτρολύτη $z : z$, έχουμε $c_1^* = c_2^* = c^*$ και $z_1 = -z_2 = z$ οπότε η Εξ. (7.6) γράφεται,

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = \frac{2Fzc^*}{\varepsilon} \sinh\left(\frac{zF}{RT}\phi\right) \quad (7.7)$$



Σχήμα 7.4: Δομή ηλεκτροχημικής διεπιφάνειας σύμφωνα με το μοντέλο του Stern. Στο ηλεκτρόδιο συμβαίνει περίσσεια θετικού φορτίου, q_m . Στη στοιβάδα Stern υπάρχει μία μονοστοιβάδα νερού. Τα ιόντα μπορούν να πλησιάσουν όσο τους επιτρέπει η ακτίνα του ενυδατωμένου ιόντος. Το φορτίο στη στοιβάδα αυτή είναι μηδενικό. Στη διάχυτη στοιβάδα συμβαίνει περίσσεια αρνητικού φορτίου, $q_s = -q_m$. Ο κύριος όγκος του διαλύματος είναι ηλεκτρικά ουδέτερος.

Αλλά,

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = \frac{d}{dx} \left(\frac{d\phi}{dx} \right) = -\frac{d\mathcal{E}}{dx} = -\frac{d\mathcal{E}}{d\phi} \frac{d\phi}{dx} = \mathcal{E} \frac{d\mathcal{E}}{d\phi}$$

όπου $\mathcal{E}(\phi(x))$ η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου, στο σημείο $x \geq x_2$ όπου το δυναμικό είναι ϕ . Συνεπώς, η Εξ. (7.7) μπορεί να γραφεί στη μορφή,

$$\mathcal{E} \frac{d\mathcal{E}}{d\phi} = \frac{2Fzc^*}{\varepsilon} \sinh \left(\frac{zF}{RT} \phi \right) \quad (7.8)$$

Ολοκληρώνοντας την παραπάνω σχέση,

$$\mathcal{E}^2 = \frac{4RTc^*}{\varepsilon} \cosh \left(\frac{zF}{RT} \phi \right) + A$$

Η σταθερά ολοκλήρωσης A μπορεί να βρεθεί από τη συνθήκη ότι το ηλεκτρικό δυναμικό (άρα και ένταση του ηλεκτρικού πεδίου) σε άπειρη απόσταση είναι μηδέν. Έτσι, προκύπτει $A = -4RTc^*/\varepsilon$, οπότε,

$$\mathcal{E}^2 = \frac{4RTc^*}{\varepsilon} \left[\cosh \left(\frac{zF}{RT} \phi \right) - 1 \right]$$

ή, ισοδύναμα,¹

$$\mathcal{E} = \pm \sqrt{\frac{8RTc^*}{\varepsilon}} \sinh \left(\frac{zF}{2RT} \phi \right) \quad (7.9)$$

Υπενθυμίζουμε ότι η Εξ. (7.9) ισχύει σε απόσταση $x \geq x_2$, δηλαδή για τιμές δυναμικού από ϕ_2 έως μηδέν.

Από την Εξ. (7.9) μπορεί να υπολογιστεί η ένταση του πεδίου στο σημείο x_2 όπου το δυναμικό είναι ϕ_2 ,

$$\mathcal{E}(\phi_2) \equiv -\frac{d\phi}{dx} \Big|_{x=x_2} = \pm \sqrt{\frac{8RTc^*}{\varepsilon}} \sinh \left(\frac{zF}{2RT} \phi_2 \right) \quad (7.10)$$

Παρατηρούμε ότι η παραπάνω σχέση εκφράσει την κλίση του ηλεκτρικού δυναμικού στο σημείο x_2 .

Επιστρέφοντας στην εξίσωση Poisson-Boltzman παρατηρούμε ότι,

$$\int_{x_2}^{\infty} \frac{d^2\phi}{dx^2} dx = -\frac{\int_{x_2}^{\infty} \rho dx}{\varepsilon} \Rightarrow \frac{d\phi}{dx} \Big|_{x \rightarrow \infty} - \frac{d\phi}{dx} \Big|_{x=x_2} = -\frac{q_s}{\varepsilon} \Rightarrow -\frac{d\phi}{dx} \Big|_{x=x_2} = -\frac{q_s}{\varepsilon} = \frac{q_m}{\varepsilon}$$

Η τελευταία ισότητα ισχύει γιατί στην περιοχή από $x = 0$ έως $x = x_2$ δεν υπάρχει φορτίο. Παρατηρούμε ότι από την κλίση στο σημείο $x = x_2$ προσδιορίζεται το φορτίο ανά μονάδα επιφάνειας στο ηλεκτρόδιο. Συνεπώς, χρησιμοποιώντας την Εξ. (7.10),

$$q_m = \sqrt{8RT\varepsilon c^*} \sinh \left(\frac{zF}{2RT} \phi_2 \right) \quad (7.11)$$

Δεδομένου ότι, στην περιοχή από $x = 0$ έως $x = x_2$ δεν υπάρχει φορτίο, η κλίση του δυναμικού σε αυτήν την περιοχή θα είναι γραμμική. Συνεπώς, αν ϕ_0 είναι το δυναμικό στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, τότε,

$$\phi_0 = \phi_2 - \frac{d\phi}{dx} \Big|_{x=x_2} x_2 \quad (7.12)$$

¹Κάνοντας χρήση της ταυτότητας,

$$\cosh(x) = 2 \sinh^2(x/2) + 1$$

Αντικαθιστώντας στην Εξ. (7.11),

$$q_m = \sqrt{8RT\varepsilon c^*} \sinh \left[\frac{zF}{2RT} \left(\phi_0 + \frac{d\phi}{dx} \Big|_{x=x_2} x_2 \right) \right]$$

ή, ισοδύναμα,

$$q_m = \sqrt{8RT\varepsilon c^*} \sinh \left[\frac{zF}{2RT} \left(\phi_0 - \frac{q_m}{\varepsilon} x_2 \right) \right] \quad (7.13)$$

Εφόσον γνωρίζουμε το φορτίο q_m μπορούμε να υπολογίσουμε την διαφορική (ειδική) χωρητικότητα της διεπιφάνειας $C = dq_m/d\Delta\phi$, όπου $\Delta\phi$ η διαφορά δυναμικού από $x = 0$ έως το άπειρο. Αλλά το δυναμικό στο σημείο $x = 0$ είναι ϕ_0 ενώ το δυναμικό στο άπειρο είναι μηδέν. Συνεπώς,

$$C = \frac{dq_m}{d\phi_0}$$

Συνεπώς, διαφορίζοντας την Εξ. (7.13) ως προς ϕ_0 ,²

$$C = \frac{\sqrt{\frac{2\varepsilon c^* z^2 F^2}{RT}} \cosh \left(\frac{zF}{2RT} \phi_2 \right)}{1 + \frac{x_2}{\varepsilon} \sqrt{\frac{2\varepsilon c^* z^2 F^2}{RT}} \cosh \left(\frac{zF}{2RT} \phi_2 \right)}$$

Αντιστρέφοντας την τελευταία σχέση, έχουμε,

$$\frac{1}{C} = \frac{x_2}{\varepsilon} + \frac{1}{\sqrt{\frac{2\varepsilon c^* z^2 F^2}{RT}} \cosh \left(\frac{zF}{2RT} \phi_2 \right)} \quad (7.14)$$

δηλαδή, σύμφωνα με το μοντέλο του Stern, η διαφορική χωρητικότητα της διεπιφάνειας είναι,

$$\frac{1}{C} = \frac{x_2}{\varepsilon_r \varepsilon_0} + \frac{1}{\frac{\varepsilon_r \varepsilon_0}{\kappa^{-1}} \cosh \left[\frac{zF \phi_2}{2RT} \right]}$$

² Από την Εξ. (7.13) έχουμε,

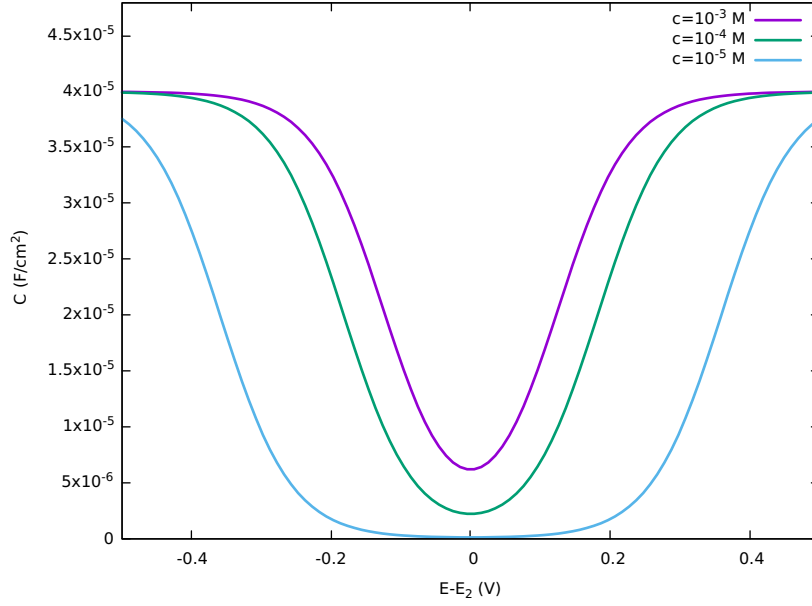
$$R(q_m, \phi_0) = q_m - \sqrt{8RT\varepsilon c^*} \sinh \left[\frac{zF}{2RT} \left(\phi_0 - \frac{q_m}{\varepsilon} x_2 \right) \right] = 0$$

Το ολικό διαφορικό της συνάρτησης αυτής είναι,

$$dR = \frac{\partial R}{\partial q_m} dq_m + \frac{\partial R}{\partial \phi_0} d\phi_0$$

Συνεπώς,

$$\frac{dq_m}{d\phi_0} = - \frac{\partial R / \partial \phi_0}{\partial R / \partial q_m}$$



Σχήμα 7.5: Εξάρτηση της χωρητικότητας από τη συγκέντρωση $z : z$ ηλεκτρολύτη σύμφωνα με το μοντέλο Stern. Τιμές παραμέτρων: $\varepsilon_r = 80$, $T = 298$ K, $z = 1$, $C_H = 4 \times 10^{-5}$ F/cm².

Παρατηρούμε ότι η διαφορική χωρητικότητα μπορεί να γραφεί,

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_d} \quad (7.15)$$

όπου ο πρώτος όρος αντιστοιχεί με τη χωρητικότητα του μοντέλου Helmholtz, και είναι ανεξάρτητη του δυναμικού, ενώ ο δεύτερος με τη χωρητικότητα του μοντέλου Gouy-Chapman.

$$C_H = \frac{\varepsilon}{x_2}$$

$$C_d = \sqrt{\frac{2\varepsilon c^* z^2 F^2}{RT}} \cosh\left(\frac{zF}{2RT} \phi_2\right)$$

Ο πρώτος όρος είναι ανεξάρτητος της συγκέντρωσης και του δυναμικού ενώ ο δεύτερος είναι εξαρτώμενος.

Η συνολική χωρητικότητα γράφεται κι ως εξής,

$$C = \frac{C_H C_d}{C_H + C_d}$$

Παρατηρούμε ότι η πιο μικρή χωρητικότητα καθορίζει την τιμή της συνολικής χωρητικότητας καθώς, για μεγάλη τιμή της C_d η συνολική χωρητικότητα είναι C_H ενώ για μικρή χωρητικότητα C_d η συνολική χωρητικότητα είναι C_d .

Ανάλυση ενδεικτικών τιμών της C_d έγινε στην προηγούμενη παράγραφο. Ενδεικτική τιμή της C_H για $x_2 = 0.3$ nm και σχετική διηλεκτρική σταθερά στοιβάδας νερού $\varepsilon_r = 10$ είναι περίπου $30 \mu\text{F}/\text{cm}^2$.

Ενδεικτικές τιμές για το δυναμικό ϕ_2 μπορούν να βρεθούν αν προσδιορισθεί πειραματικά η χωρητικότητα σε υψηλές συγκεντρώσεις. Στην περίπτωση αυτή, η ολική χωρητικότητα ταυτίζεται με $C_H = \varepsilon/x_2$. Από την Εξ. (7.12),

$$\phi_0 - \phi_2 = -\left.\frac{d\phi}{dx}\right|_{x=x_2} x_2 = x_2 \sqrt{\frac{8RTc^*}{\varepsilon}} \sinh\left(\frac{zF}{2RT}\phi_2\right)$$

Θέτοντας $x_2 = \varepsilon/C$,

$$\phi_0 - \phi_2 = \frac{\sqrt{c^*}}{C} \sqrt{8RT\varepsilon} \sinh\left(\frac{zF}{2RT}\phi_2\right)$$

Αν εκφράσουμε τη συγκέντρωση σε mol/L και τη χωρητικότητα σε F/m², η σχέση αυτή εμφανίζεται συχνά στη βιβλιογραφία ως,

$$\phi_0 - \phi_2 = \frac{0.118\sqrt{c^*}}{C} \sinh\left(19.4z\phi_2\right)$$

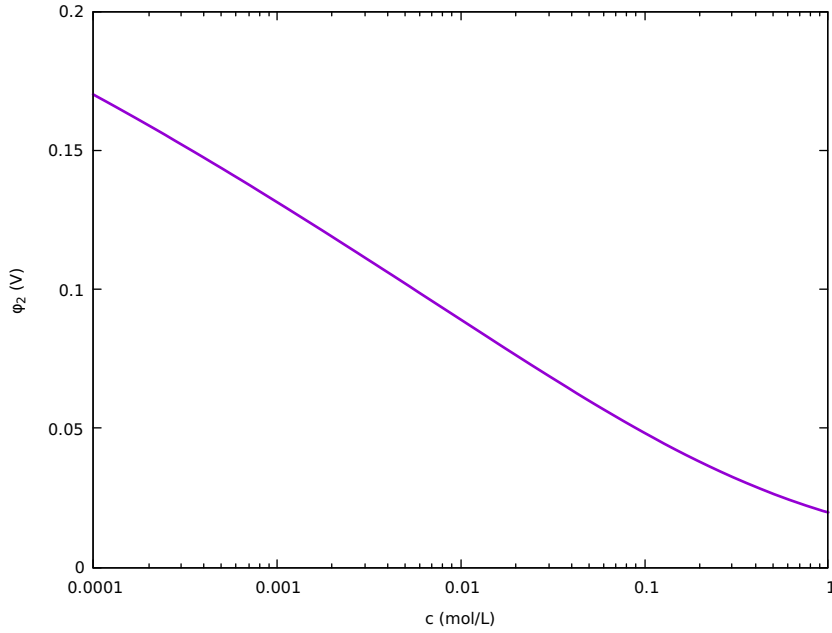
για $\varepsilon_r = 80$ και $T = 298$ K. Ένα παράδειγμα για $z = 1$ παρουσιάζεται στο Σχ. 7.6.

Παρατηρούμε ότι για αραιό διάλυμα, η τιμή του ϕ_2 είναι περίπου 0.17 V, δηλαδή η πτώση τάσης στη στοιβάδα Stern είναι περίπου 80 mV. Το δυναμικό του ηλεκτροδίου, όπως θα είχε μετρηθεί ως προς ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς στον κύριο όγκο του διαλύματος θα ήταν $\phi_0 = 0.25$ V. Για συγκεντρώσεις μεγαλύτερες του 1 M, το δυναμικό ϕ_2 τείνει το μηδέν. Στην περίπτωση αυτή, όλη η πτώση τάσης εντοπίζεται σε απόσταση x_2 από το ηλεκτρόδιο, και το μετρούμενο δυναμικό $\phi_0 = 0.25$ V ταυτίζεται με την πτώση τάσης στη στοιβάδα Stern.

Η εκφόρτιση/φόρτιση υπό σταθερό ρεύμα μίας ηλεκτροχημικής διεπιφάνειας που ακολουθεί το μοντέλο του Stern θα υπακούει την παρακάτω σχέση,

$$\frac{dE}{dt} = -\frac{i_{\text{app}}[C_H + C_d(E)]}{C_H C_d(E)} \quad (7.16)$$

Στο Σχ. 7.7 παρουσιάζεται μία καμπύλη εκφόρτισης / φόρτισης για $C_H = 4 \times 10^{-5}$ F/cm², $\varepsilon_r = 80$, $c = 0.01$ M και $i_{\text{app}} = \pm 10^{-5}$ A/cm² (θετικό για την εκφόρτιση, αρνητικό για την φόρτιση). Παρατηρούμε ότι η καμπύλη



Σχήμα 7.6: Εξάρτηση του δυναμικού ϕ_2 από τη συγκέντρωση για 1 : 1 ηλεκτρολύτη σύμφωνα με το μοντέλο Stern. Τιμές παραμέτρων: $\epsilon_r = 80$, $T = 298$ K, $z = 1$, $C_H = 0.2$ F/m² και $\phi_0 = 0.250$ V.

ακολουθεί την κλασσική καμπύλη φόρτισης / εκφόρτισης πυκνωτή, εκτός από τις περιοχές πλησίον των 3.5 και 11.5 s όπου διακρίνουμε αλλαγή της κλίσης λόγω της μεταβολής της τιμής της χωρητικότητας για τιμές δυναμικού στην περιοχή των 0 V vs reference.

7.3 Προσδιορισμός της χωρητικότητας με εμπέδηση

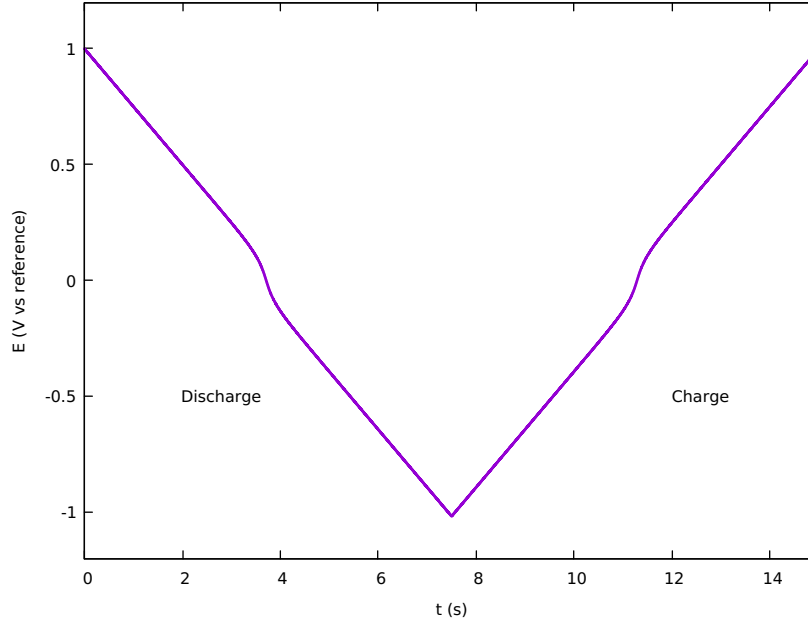
Η χωρητικότητα ενός ηλεκτροδίου μπορεί να προσδιορισθεί με την τεχνική της φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης.

Η εμπέδηση ενός πυκνωτή είναι,

$$Z_C = \frac{1}{2\pi j f C} \quad (7.17)$$

όπου f [Hz] η συχνότητα του εναλλασσόμενου ρεύματος που διαρρέει τον πυκνωτή και $j = \sqrt{-1}$. Η εμπέδηση μίας ωμικής αντίστασης είναι,

$$Z_R = R_s \quad (7.18)$$



Σχήμα 7.7: Καμπύλη εκφόρτισης / φόρτισης για $C_H = 4 \times 10^{-5} \text{ F/cm}^2$, $\epsilon_r = 80$, $c = 0.01 \text{ M}$, $i_{app} = 10^{-5} \text{ A/cm}^2$, $T = 298 \text{ K}$, $z = 1$.

Λαμβάνοντας υπόψη ότι το ηλεκτρόδιο ενός υπερ-πυκνωτή μπορεί να παρασταθεί ως ένας πυκνωτής σε σειρά με μία αντίσταση (αυτή του διαλύματος), η συνολική εμπέδηση είναι,

$$Z = R_s + \frac{1}{2\pi j f C} \quad (7.19)$$

Παρατηρούμε ότι για μεγάλες συχνότητες, η ολική εμπέδηση ταυτίζεται με αυτή της ωμικής αντίστασης, ενώ για μικρές με αυτή του πυκνωτή. Συνεπώς, το μέτρο της ολικής εμπέδησης σε χαμηλές συχνότητες θα είναι,

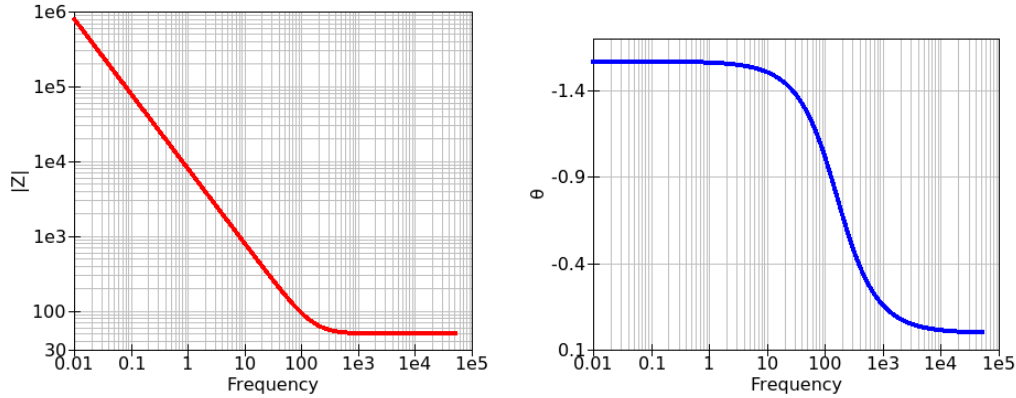
$$|Z| = \frac{1}{2\pi f C} \quad (7.20)$$

και η φάση της εμπέδησης θα είναι,

$$\theta = \text{atan} \frac{-1/2\pi f C}{0} = -\frac{\pi}{2} \quad (7.21)$$

Λογαριθμώντας της σχέση για το μέτρο της εμπέδησης προκύπτει,

$$\log |Z| = -\log 2\pi C - \log f \quad (7.22)$$



Σχήμα 7.8: Μέτρο της εμπέδησης και φάση για $C = 2 \times 10^{-5}$ F και $R_S = 50 \Omega$.

Παρατηρούμε ότι η εξάρτηση του λογαρίθμου του μέτρου της εμπέδησης από το λογάριθμο της συχνότητας είναι γραμμική με κλίση -1. Η τιμή της χωρητικότητας προκύπτει από την τιμή του μέτρου της εμπέδησης για $f = 1$,

$$C = \frac{1}{2\pi|Z(f=1)|} \quad (7.23)$$

Στο Σχ. 7.8 παρουσιάζεται το μέτρο και η φάση της εμπέδησης ενός ηλεκτροδίου με χωρητικότητα $C = 2 \times 10^{-5}$ F, εμβαπτισμένο σε ένα διάλυμα με αντίσταση $R_S = 50 \Omega$. Παρατηρούμε ότι για μεγάλες συχνότητες το μέτρο της εμπέδησης είναι ανεξάρτητο της συχνότητας και ταυτίζεται με την τιμή της αντίστασης του διαλύματος. Για μικρές συχνότητες η εξάρτηση είναι γραμμική με κλίση -1 και από την τιμή της εμπέδησης για συχνότητα 1 Hz προκύπτει η τιμή της χωρητικότητας. Επίσης, για υψηλές συχνότητες, η φάση είναι μηδέν, ενώ για χαμηλές συχνότητες η φάση λαμβάνει την τιμή $-\pi/2$, που είναι ανεξάρτητη της συχνότητας.

Κεφάλαιο 8

Λειτουργία υπερπυκνωτών

8.1 Φόρτιση ηλεκτροχημικής διεπιφάνειας

Ας θεωρήσουμε την κυκλική φόρτιση μίας ηλεκτροχημικής διεπιφάνειας με ειδική χωρητικότητα C_H . Ας θεωρήσουμε επίσης ότι η συγκέντρωση στο διάλυμα είναι επαρκώς μεγάλη ώστε να αγνοηθεί η διάχυτη στοιβάδα. Η χωρητικότητα της διεπιφάνειας θα είναι $C = C_H A$, όπου A η επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Ας θεωρήσουμε, επίσης, ότι το δυναμικό του ηλεκτροδίου μεταβάλλεται και η μέτρηση του ρεύματος που διαρρέει το σύστημα γίνεται με τη βοήθεια ενός ηλεκτροδίου αναφοράς τοποθετημένο σε κάποια απόσταση από τη διεπιφάνεια. Λόγω της απόστασης αυτής, σε σειρά με τον πυκνωτή που παριστά τη διεπιφάνεια υπάρχει μία (μη αντισταθμιζόμενη) ωμική αντίσταση, R_s , που παριστά το ηλεκτρολυτικό διάλυμα μεταξύ της διεπιφάνειας και του ηλεκτροδίου αναφοράς.

Αν το εφαρμοζόμενο δυναμικό V μεταβάλλεται γραμμικά από μία αρχική τιμή V_I προς μία τιμή αναστροφής V_R και στη συνέχεια πάλι προς την αρχική τιμή, τότε η μεταβολή αυτό γράφεται,

$$V(t) = V_I + vt_R - v|t - t_R| \quad (8.1)$$

όπου v η ταχύτητα σάρωσης του δυναμικού και $t_R = (E_R - E_I)/v$ η χρονική στιγμή της αναστροφής. Σε αδιάστατη μορφή, η παραπάνω σχέση γράφεται,

$$\xi = \xi_I + \tau_R - |\tau - \tau_R| \quad (8.2)$$

όπου $\xi = \frac{F}{RT}V$, $\xi_I = \frac{F}{RT}V_I$, $\tau = \frac{Fv}{RT}t$ και $\tau_R = \frac{Fv}{RT}t_R$. Παρατηρούμε ότι από την αδιαστατικοποίηση προκύπτει ο χαρακτηριστικός χρόνος του κυκλικού βολταμογραφήματος,

$$\tau_{CV} = \frac{RT}{Fv} \quad (8.3)$$

Το ρεύμα που θα διαρρέει την διεπιφάνεια είναι,

$$I = C \frac{dE}{dt} \quad (8.4)$$

όπου E το δυναμικό στα όρια της διεπιφάνειας. Σε αδιάστατη μορφή η σχέση αυτή γράφεται,

$$\psi = \frac{d\chi}{d\tau} \quad (8.5)$$

όπου $\psi = I/Cv$ και $\chi = \frac{F}{RT}E$.

Δεδομένου ότι η διεπιφάνεια είναι σε σειρά με την αντίσταση στο διάλυμα, θα ισχύει,

$$V(t) = E(t) + I(t)R_s \quad (8.6)$$

η οποία σε αδιάστατη μορφή γράφεται,

$$\xi(\tau) = \chi(\tau) + \frac{\tau_{RC}}{\tau_{CV}}\psi(\tau) \quad (8.7)$$

όπου,

$$\tau_{RC} = CR_s \quad (8.8)$$

ο χαρακτηριστικός χρόνος του κυκλώματος RC. Διαφορίζοντας την Εξ. (8.7) και αντικαθιστώντας στην Εξ. (8.5) έχουμε,

$$\psi = \frac{d\xi}{d\tau} - \frac{\tau_{RC}}{\tau_{CV}} \frac{d\psi}{d\tau} \quad (8.9)$$

Η πρώτη παράγωγος της παραπάνω σχέσης μπορεί να υπολογιστεί διαφορίζοντας την Εξ. (8.2), κι έτσι προκύπτει,

$$\psi = -\frac{\tau - \tau_R}{|\tau - \tau_R|} - \frac{\tau_{RC}}{\tau_{CV}} \frac{d\psi}{d\tau} \quad (8.10)$$

Η τελευταία σχέση είναι μία μη ομογενής διαφορική εξίσωση 1ο βαθμού,

$$\frac{\tau_{RC}}{\tau_{CV}} \frac{d\psi}{d\tau} + \psi = -\text{sgn}(\tau - \tau_R) \quad (8.11)$$

όπου ο δεξιός όρος παριστά τη συνάρτηση signum που λαμβάνει την τιμή -1 για $\tau < \tau_R$ και 1 για $\tau > \tau_R$. Η λύση της εξίσωσης αυτής είναι,¹

¹Θα ακολουθήσουμε τη μέθοδο μεταβολής της σταθεράς. Η αντίστοιχη ομογενής εξίσωση είναι,

$$\frac{\tau_{RC}}{\tau_{CV}} \frac{d\psi}{d\tau} + \psi = 0$$

$$\psi(\tau) = -\frac{\tau_{CV}}{\tau_{RC}} e^{-\frac{\tau_{CV}}{\tau_{RC}} \tau} \int_0^{\tau} e^{\frac{\tau_{CV}}{\tau_{RC}} \tau} \operatorname{sgn}(\tau - \tau_R) d\tau \quad (8.12)$$

Η σχέση αυτή παριστά το κυκλικό βολταμμογράφημα κατά τη φόρτιση της ηλεκτροχημικής διεπιφάνειας.

Κατά τη μεταβολή του δυναμικού από την τιμή ξ_I ως την τιμή ξ_R , δηλαδή για $\tau < \tau_R$, η τιμή της συνάρτησης signum είναι -1, οπότε το ρεύμα που διαρρέει το σύστημα είναι,

$$\psi(\tau) = 1 - e^{-\frac{\tau_{CV}}{\tau_{RC}} \tau} \quad \text{για } 0 \leq \tau \leq \tau_R \quad (8.13)$$

Παρατηρούμε ότι όταν $\tau_{CV}/\tau_{RC} \gg 1$, δηλαδή όταν η χωρητικότητα είναι πολύ μικρή ή η ταχύτητα σάρωσης πολύ μικρή, το ρεύμα ψ λαμβάνει ταχύτατα τη μέγιστη τιμή της, ίση με τη μονάδα.

Κατά τη μεταβολή του δυναμικού από την τιμή ξ_R προς την τιμή ξ_I , το κυκλικό βολταμμογράφημα, Εξ. 8.12, υπολογίζεται χωρίζοντας το διάστημα ολοκλήρωσης,

$$\begin{aligned} \psi(\tau) = & -\frac{\tau_{CV}}{\tau_{RC}} e^{-\frac{\tau_{CV}}{\tau_{RC}} \tau} \int_0^{\tau_R} e^{\frac{\tau_{CV}}{\tau_{RC}} \tau} \operatorname{sgn}(\tau - \tau_R) d\tau \\ & - \frac{\tau_{CV}}{\tau_{RC}} e^{-\frac{\tau_{CV}}{\tau_{RC}} \tau} \int_{\tau_R}^{\tau} e^{\frac{\tau_{CV}}{\tau_{RC}} \tau} \operatorname{sgn}(\tau - \tau_R) d\tau \end{aligned} \quad (8.14)$$

Στο πρώτο διάστημα, η συνάρτηση signum έχει τιμή -1 ενώ στο δεύτερο +1. Μετά από ολοκλήρωση, προκύπτει,

$$\psi(\tau) = -1 + e^{-\frac{\tau_{CV}}{\tau_{RC}} \tau} (2e^{-\frac{\tau_{CV}}{\tau_{RC}} \tau_R} - 1) \quad \text{για } \tau \geq \tau_R \quad (8.15)$$

Παρατηρούμε ότι όταν $\tau_{CV}/\tau_{RC} \gg 1$, δηλαδή όταν η χωρητικότητα είναι πολύ μικρή ή η ταχύτητα σάρωσης πολύ μικρή, το ρεύμα ψ λαμβάνει ταχύτατα την ελάχιστη τιμή της, ίση με -1.

με λύση,

$$\psi(\tau) = Ae^{-\frac{\tau_{CV}}{\tau_{RC}} \tau}$$

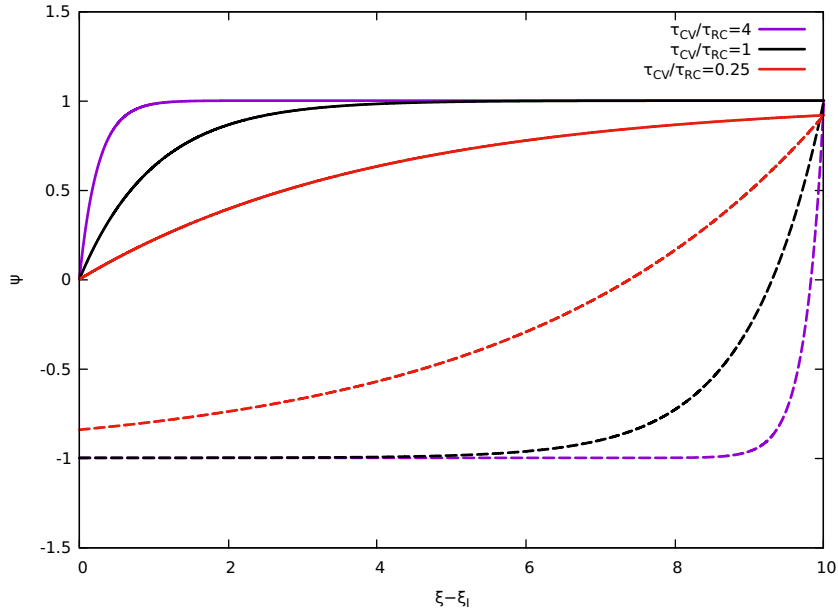
Θεωρούμε τη σταθερά ολοκλήρωσης εξαρτώμενη από το χρόνο $A(\tau)$ και αντικαθιστούμε τη λύση της ομογενούς στην μη ομογενή εξίσωση, οπότε προκύπτει η εξίσωση,

$$\frac{dA}{d\tau} = -\frac{\tau_{CV}}{\tau_{RC}} e^{\frac{\tau_{CV}}{\tau_{RC}} \tau} \operatorname{sgn}(\tau - \tau_R)$$

με λύση,

$$A = -\frac{\tau_{CV}}{\tau_{RC}} \int e^{\frac{\tau_{CV}}{\tau_{RC}} \tau} \operatorname{sgn}(\tau - \tau_R) d\tau$$

Αντικαθιστούμε την A στη λύση της ομογενούς και προκύπτει η Εξ. (8.12).



Σχήμα 8.1: Αδιάστατες καμπύλες κυκλικής φόρτισης της ηλεκτροχημικής διεπιφάνειας για διαφορετικούς λόγους τ_{CV}/τ_{RC} . Οι συνεχόμενες καμπύλες παριστάνουν την ανοδική σάρωση και οι διακεκομμένες την καθοδική.

Η χρονικές εξαρτήσεις που περιγράφονται από τις Εξ. (8.13) και (8.15) μπορούν να μετατραπούν σε εξαρτήσεις από το εφαρμοζόμενο δυναμικό ξ , χρησιμοποιώντας την Εξ. (8.2). Έτσι, κατά τη σάρωση από το αρχικό δυναμικό προς το δυναμικό αναστροφής, έχουμε,

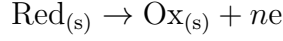
$$\psi(\xi) = 1 - e^{-\frac{\tau_{CV}}{\tau_{RC}}(\xi - \xi_I)} \quad \text{για την ανοδική σάρωση} \quad (8.16)$$

και κατά την αντίστροφη σάρωση,

$$\psi(\xi) = -1 + e^{\frac{\tau_{CV}}{\tau_{RC}}(\xi - \xi_I - 2\tau_R)} (2e^{-\frac{\tau_{CV}}{\tau_{RC}}\tau_R} - 1) \quad \text{για την καθοδική σάρωση} \quad (8.17)$$

Στο Σχ. 8.1 παρουσιάζονται τα κυκλικά βολταμογράφηματα για διαφορετικούς λόγους τ_{CV}/τ_{RC} . Παρατηρούμε ότι όταν ο λόγος είναι μεγάλος, δηλαδή η χωρητικότητα είναι μικρή και η ταχύτητα σάρωσης είναι μικρή, ο πυκνωτής φορτίζεται πολύ γρήγορα και το ρεύμα μεταβαίνει απότομα προς τις οριακές τιμές του. Η μετάβαση είναι πιο αργή για μικρότερους λόγους. Καθώς ο λόγος μικραίνει, παύει να παρατηρείται το οριακό ρεύμα καθώς εντός των ορίων δυναμικού που γίνεται η φόρτιση, ο πυκνωτής δεν προλαβαίνει να φορτιστεί πλήρως.

Στην περίπτωση που η φόρτιση γίνεται υπό σταθερό ρεύμα θα πρέπει να λάβουμε υπόψη μας και τις ηλεκτροχημικές δράσεις που ενδέχεται να συμβαίνουν στο υλικό του ηλεκτροδίου. Ας θεωρήσουμε, λοιπόν, ότι το υλικό του ηλεκτροδίου μπορεί να οξειδωθεί σε κάποια ανοδικά δυναμικά σύμφωνα με την αντίδραση,



Κάθε χρονική στιγμή, για την επιφανειακή συγκέντρωση του ενεργού υλικού θα ισχύει,

$$\Gamma^0 = \Gamma_{\text{Red}}(t) + \Gamma_{\text{Ox}}(t) \quad (8.18)$$

όπου Γ^0 η συγκέντρωση (γραμμομόρια στον επιφάνειας) του πλήρως ανηγμένου ηλεκτροδίου. Εφόσον, η φόρτιση του ηλεκτροδίου γίνεται υπό σταθερό ρεύμα, το ρεύμα που θα διαρρέει το ηλεκτρόδιο θα επιμερίζεται σε δύο συνιστώσες: το ρεύμα φόρτισης της διεπιφάνειας και το ρεύμα οξείδωσης του ηλεκτροδίου (εφόσον αυτή συμβαίνει). Συνεπώς,

$$I = AC_{\text{dl}} \frac{dE}{dt} + nAFk^0 \Gamma_{\text{Red}}(t) e^{\frac{anF}{RT}(E(t)-E^0)} \quad (8.19)$$

όπου k^0 η πρότυπη σταθερά ταχύτητας της οξείδωσης και E^0 το πρότυπο δυναμικό της. Ο ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης της ανηγμένης μορφής του ηλεκτροδίου θα δίνεται από το νόμο του Faraday,

$$\frac{d\Gamma_{\text{Red}}}{dt} = -\frac{I}{nFA}$$

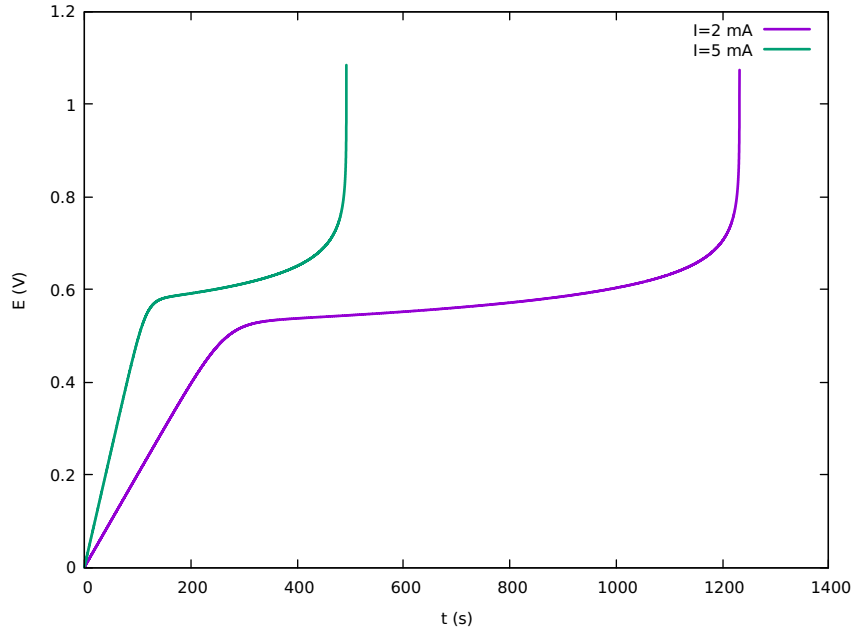
άρα,

$$\Gamma_{\text{Red}}(t) = \Gamma^0 - \frac{I}{nFA}t \quad (8.20)$$

Συνδυάζοντας τις Εξ. (8.19) και (8.20) προκύπτει μία διαφορική εξίσωση που καθορίζει τη μεταβολή του δυναμικού του ηλεκτροδίου κατά τη φόρτιση,

$$AC_{\text{dl}} \frac{dE}{dt} = I - nAFk^0 \left(\Gamma^0 - \frac{I}{nFA}t \right) e^{\frac{anF}{RT}(E(t)-E^0)} \quad (8.21)$$

Στο Σχ. 8.2 παρουσιάζονται οι καμπύλες φόρτισης ηλεκτροδίου πυκνωτή, με δυνατότητα οξείδωσης του υλικού του. Παρατηρούμε ότι σε αρχικούς χρόνους, η εξάρτηση του δυναμικού είναι γραμμική, όπως θα προβλέπονταν για τη φόρτιση ενός πυκνωτή. Η κλίση της γραμμικής εξάρτησης είναι I/C_{dl} . Καθώς το δυναμικό καθίσταται ανοδικότερο, αρχίζει η οξείδωση του υλικού του ηλεκτροδίου και το δυναμικό παραμένει σχεδόν ανεξάρτητο του χρόνου. Η τιμή του δυναμικού κατά αυτό το χρονικό διάστημα καθορίζεται από την χημική αντίδραση, δηλαδή την τιμή των k^0 , n , a και E^0 . Κατά το χρονικό διάστημα που



Σχήμα 8.2: Καμπύλες φόρτισης ηλεκτροδίου πυκνωτή υπό σταθερό ρεύμα, με δυνατότητα οξείδωσης του υλικού του ηλεκτροδίου. Τιμές παραμέτρων: $k^0 = 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, $C_{dl} = 1 \text{ F/cm}^2$, $A = 1 \text{ cm}^2$, $a = 0.5$, $n = 1$, $E^0 = 0.8 \text{ V}$, $c^0 = 0.5 \text{ mol/cm}^3$.

συμβαίνει η οξείδωση του ηλεκτροδίου, η συγκέντρωση της ανηγμένης μορφής του ηλεκτροδίου συνεχώς μειώνεται. Όταν εξαντληθεί ολόκληρη η ποσότητα του υλικού, το δυναμικό αυξάνεται απότομα προς ανοδικότερες τιμές και θα σταθεροποιηθεί ξανά (δεν παρουσιάζεται στο σχήμα) όταν αρχίσει να συμβαίνει μία δεύτερη οξειδωτική δράση, π.χ. η οξείδωση του διαλύτη.

Η τελευταία περίπτωση φόρτισης ηλεκτροδίου είναι αυτή που γίνεται υπό σταθερό δυναμικό. Στην περίπτωση αυτή επιβάλλουμε βηματικά την χρονική στιγμή t_0 το επιθυμητό δυναμικό V_{app} και καταγράφουμε το ρεύμα που διαρρέει το σύστημα. Το πρόγραμμα δυναμικού είναι:

$$V(t) = V_{app}H(t - t_0)$$

όπου $H(t - t_0)$ η συνάρτηση Heaviside. Αν θεωρήσουμε το ηλεκτρόδιο ως ιδανικό πυκνωτή με χωρητικότητα C_{dl} και το ηλεκτρολυτικό διάλυμα μεταξύ του ηλεκτροδίου και της αναφοράς ως ωμική αντίσταση εν σειρά, R_s , τότε το εφαρμοζόμενο δυναμικό θα είναι,

$$V(t) = E(t) + I(t)R_s \quad (8.22)$$

όπου $E(t)$ το δυναμικό του ηλεκτροδίου. Διαφορίζοντας ως προς τον χρόνο,

$$\frac{dV}{dt} = \frac{dE}{dt} + R_s \frac{dI}{dt} \quad (8.23)$$

Το ρεύμα που θα διαρρέει το σύστημα θα είναι,

$$I(t) = C_{dl} \frac{dE}{dt} \quad (8.24)$$

Συνδυάζοντας τις παραπάνω σχέσεις έχουμε,

$$\frac{dV}{dt} = \frac{I}{C_{dl}} + R_s \frac{dI}{dt} \quad (8.25)$$

Αλλά,

$$\frac{dV}{dt} = V_{app} \frac{dH(t-t_0)}{dt} = V_{app} \delta(t-t_0)$$

όπου $\delta(t-t_0)$ η συνάρτηση Dirac. Συνεπώς, το ρεύμα θα διέπεται από τη σχέση,

$$C_{dl} R_s \frac{dI}{dt} + I = C_{dl} V_{app} \delta(t-t_0) \quad (8.26)$$

Η παραπάνω σχέση μπορεί να λυθεί αριθμητικά αν θεωρήσουμε μία αναλυτική σχέση για τη συνάρτηση Dirac της μορφής,

$$\delta(t-t_0) = \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2(t-t_0)^2}$$

όπου n ένας μεγάλος ακέραιος αριθμός.

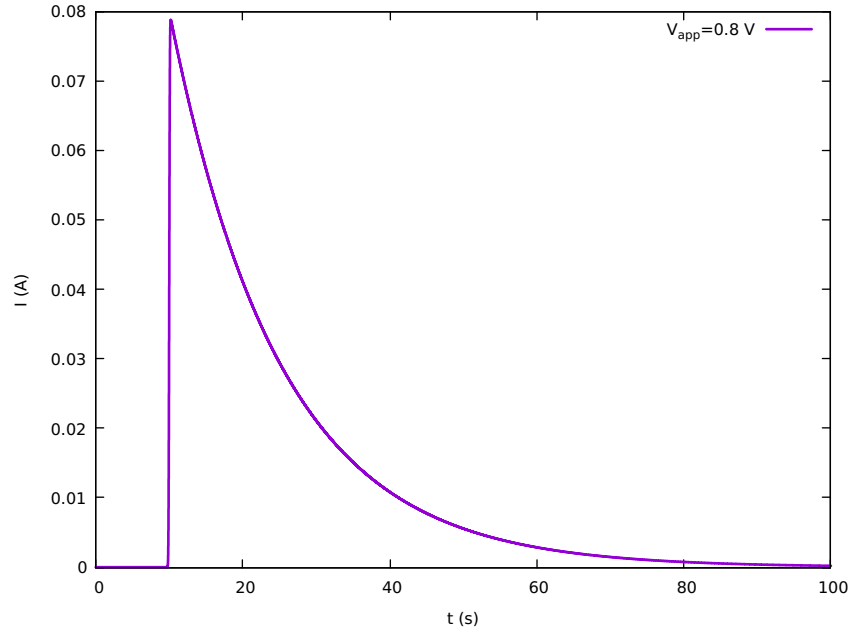
Στο Σχ. 8.3 παρουσιάζεται η χρονική εξέλιξη του ρεύματος υπό την βηματική επιβολή δυναμικού $V_{app} = 0.8$ V τη χρονική στιγμή $t_0 = 10$ s, για $C_{dl} = 1.5$ F και $R_s = 10$ Ω. Στον υπολογισμό αυτό έχει χρησιμοποιηθεί η τιμή $n = 10$. Παρατηρούμε ότι τη στιγμή της εφαρμογής του δυναμικού το ρεύμα λαμβάνει τιμή 0.08 A και βαίνει μειώμενο ως περίπου τα 100 s, όπου πρακτικά έχει μηδενιστεί.

Αναλυτική λύση του προβλήματος μπορεί να προκύψει αν αγνοήσουμε την βηματική επιβολή του δυναμικού και λάβουμε υπόψη ότι επιβάλεται σταθερό δυναμικό V , οπότε,

$$V = E(t) + I(t)R_s \quad (8.27)$$

Αλλά το φορτίο της διεπιφάνειας κάθε χρονική στιγμή θα είναι $q(t) = CE(t)$. Επίσης, το ρεύμα κάθε χρονική στιγμή θα είναι $I(t) = dq/dt$. Συνεπώς, αντικαθιστώντας στην Εξ. (8.27),

$$RC \frac{dq}{dt} + q = CV \quad (8.28)$$



Σχήμα 8.3: Ρεύμα κατά τη φόρτιση ηλεκτροδίου πυκνωτή υπό σταθερό δυναμικό V_{app} . Τιμές παραμέτρων: $C_{\text{dl}} = 1.5 \text{ F}$, $R_s = 10 \text{ } \Omega$.

Η παραπάνω διαφορική εξίσωση λύνεται εύκολο με τη μέθοδο της μεταβολής της σταθεράς ολοκλήρωσης. Η λύση είναι,

$$q(t) = VC(1 - e^{-\frac{t}{RC}}) \quad (8.29)$$

όπου έχει ληφθεί υπόψη η αρχική συνθήκη $q(t=0) = 0$. Συνεπώς, κατά την πλήρη φόρτιση (μετά από άπειρο χρόνο), το φορτίο του πυκνωτή θα είναι,

$$q_{\text{max}} = VC$$

Δεδομένου ότι $q(t) = CE(t)$, το δυναμικό στην διεπιφάνεια μεταβάλλεται ως εξής,

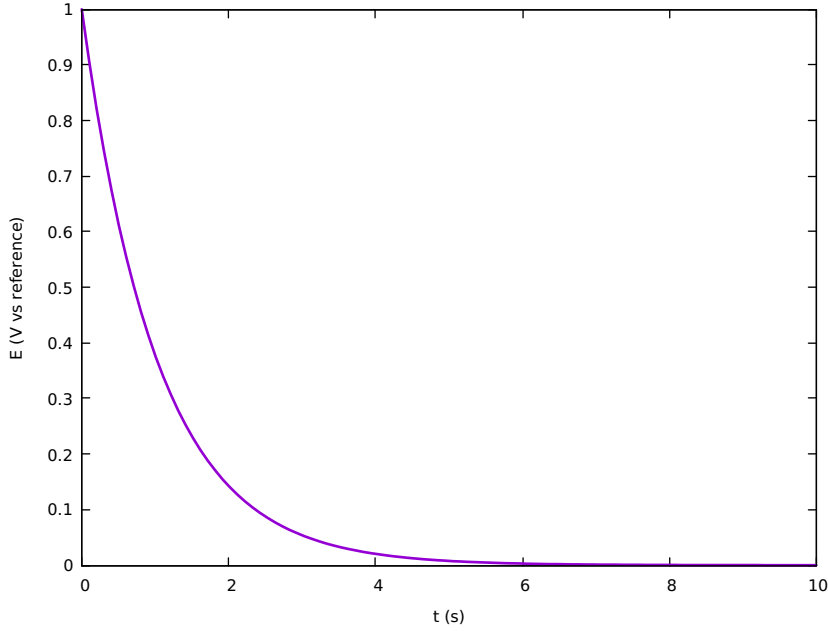
$$E(t) = V(1 - e^{-\frac{t}{RC}}) \quad (8.30)$$

δηλαδή κατά την πλήρη φόρτιση,

$$E_{\text{max}} = V$$

Το ρεύμα που ρέει κατά τη φόρτιση είναι $I(t) = dq/dt$, δηλαδή,

$$I(t) = \frac{V}{R} e^{-\frac{t}{RC}} \quad (8.31)$$



Σχήμα 8.4: Καμπύλη αυτο-εκφόρτισης για $C_H = 4 \times 10^{-5} \text{ F/cm}^2$, $i^0 = 10^{-6} \text{ A/cm}^2$, $T = 298 \text{ K}$ και $E_i = 1 \text{ V}$.

συνεπώς το ρεύμα κατά την έναρξη της φόρτισης είναι,

$$I_0 = \frac{V}{R}$$

8.2 Αυτο-εκφόρτιση ηλεκτροχημικής διεπιφάνειας

Στην περίπτωση που η διεπιφάνεια είναι ιδανικά πολούμενη, τότε μετά τη φόρτιση της σε δυναμικό E_i , το δυναμικό αυτό διατηρείται στον χρόνο. Επίσης, αν το ηλεκτρολυτικό διάλυμα είναι σχετικά πυκνό, η χωρητικότητα είναι $C \approx C_H$, δηλαδή ανεξάρτητη του δυναμικού.

Στην περίπτωση που στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου μπορούν να συμβούν οξειδοαναγωγικές δράσεις, τότε η ηλεκτροχημική διεπιφάνεια μπορεί να αυτο-εκφορτιστεί. Ας θεωρήσουμε ότι αυτή η οξειδοαναγωγική δράση ακολουθεί την γραμμικοποιημένη εξίσωση Butler-Volmer της μορφής,

$$i_F = \frac{Fi^0}{RT}E \quad (8.32)$$

τότε, η εκφόρτιση του πυκνωτή θα ακολουθεί τη σχέση,

$$C_H \frac{dE}{dt} = -\frac{Fi^0}{RT} E \quad (8.33)$$

Η λύση της εξίσωσης αυτής είναι,

$$E(t) = E_i e^{-\frac{Fi^0}{RT C_H} t} \quad (8.34)$$

Στο Σχ. 8.4 παρουσιάζεται η καμπύλη αυτο-εκφόρτισης για $i^0 = 10^{-6}$ A/cm², $C_H = 4 \times 10^{-5}$ F/cm² και $E_i = 1$ V. Παρατηρούμε την εκθετική μείωση του δυναμικού στο χρόνο. Ο ρυθμός της μεταβολής αυτής εξαρτάται από την ταχύτητα της οξειδοαναγωγικής δράσης (δηλαδή την πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής) και την τιμή της ειδικής χωρητικότητας. Αντίστοιχες μεταβολές αναμένονται για πιο πολύπλοκες κινητικές οξειδοαναγωγικές σχέσεις (π.χ. εξίσωση Tafel).

8.3 Φόρτιση ηλεκτροχημικού υπερπυκνωτή

Σε αντίθεση με τους συμβατικούς πυκνωτές, οι ηλεκτροχημικοί υπερπυκνωτές αποτελούνται από μία συστοιχία στοιχείων, το κάθε ένα από τα οποία αποτελούνται από ένα ζευγάρι ηλεκτροδίων. Κάθε ένα από αυτά έχει υπερ-πυκνωτική συμπεριφορά και μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων μεσολαβεί το ηλεκτρολυτικό μέσο, το οποίο συχνά συμπεριφέρεται ως ωμική αντίσταση.

Στην περίπτωση, λοιπόν που ένας ηλεκτροχημικός υπερπυκνωτής φορτίζεται υπό σταθερή διαφορά δυναμικού V , βλ. Σχ. 8.5, η κατανομή των πτώσεων τάσης στο σύστημα θα είναι,

$$V = E_1(t) + I(t)R - E_2(t) \quad (8.35)$$

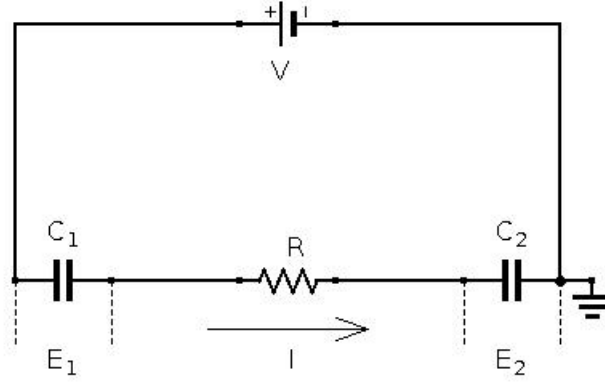
όπου E_1 και E_2 οι διαφορές δυναμικού στα άκρα του κάθε ηλεκτροδίου. Διαφορίζοντας την παραπάνω σχέση,

$$\frac{dE_1}{dt} + R \frac{dI}{dt} - \frac{dE_2}{dt} = 0 \quad (8.36)$$

όπου η διαφορά δυναμικού στο θετικό ηλεκτρόδιο είναι θετική ενώ στο αρνητικό ηλεκτρόδιο είναι αρνητική. Αλλά, τόσο οι δύο διεπιφάνειες όσο και η αντίσταση του διαλύματος βρίσκονται σε σειρά, συνεπώς διαρρέονται από το ίδιο ρεύμα,

$$I(t) = C_1 \frac{dE_1}{dt} \quad (8.37)$$

$$I(t) = -C_2 \frac{dE_2}{dt} \quad (8.38)$$



Σχήμα 8.5: Φόρτιση υπερπυκνωτή υπό σταθερή τάση όπου V η εφαρμοζόμενη διαφορά δυναμικού, C_1 και E_1 η χωρητικότητα και το δυναμικό της διεπιφάνειας του ενός ηλεκτροδίου, C_2 και E_2 η χωρητικότητα και το δυναμικό της διεπιφάνειας του δεύτερου ηλεκτροδίου και R η αντίσταση του ηλεκτρολυτικού μέσου.

Αντικαθιστώντας στην παραπάνω σχέση προκύπτει μία διαφορική εξίσωση για το ρεύμα,

$$\frac{dI}{dt} = -\frac{1}{RC}I \quad (8.39)$$

όπου,

$$C = \frac{C_1 C_2}{C_1 + C_2}$$

Η λύση της παραπάνω εξίσωσης είναι,

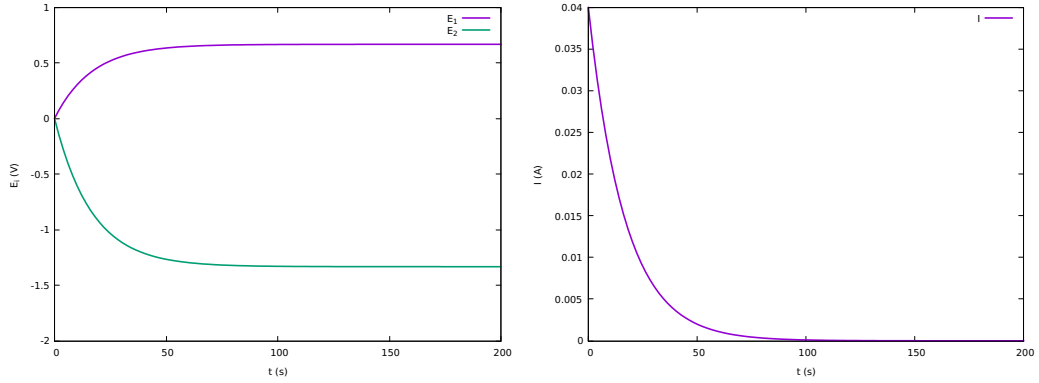
$$I(t) = \frac{V}{R} e^{-\frac{t}{RC}} \quad (8.40)$$

όπου χρησιμοποιήθηκε η αρχική συνθήκη $I(t=0) = V/R$.

Η διαφορά δυναμικού του κάθε ηλεκτροδίου θα προκύψει από την λύση των εξισώσεων,

$$C_1 \frac{dE_1}{dt} = \frac{V}{R} e^{-\frac{t}{RC}} \quad (8.41)$$

$$C_2 \frac{dE_2}{dt} = -\frac{V}{R} e^{-\frac{t}{RC}} \quad (8.42)$$



Σχήμα 8.6: Φόρτιση υπερπυκνωτή υπό σταθερή διαφορά δυναμικού. Τιμές παραμέτρων: $C_1 = 1 \text{ F}$, $C_2 = 0.5 \text{ F}$, $R = 50 \text{ } \Omega$ και $V = 2 \text{ V}$. Η αρχική τιμή των E_1 και E_2 είναι μηδέν.

η οποία είναι,

$$E_1(t) = \frac{VC}{C_1}(1 - e^{-\frac{t}{RC}}) \quad (8.43)$$

$$E_2(t) = -\frac{VC}{C_2}(1 - e^{-\frac{t}{RC}}) \quad (8.44)$$

εφόσον η αρχική συνθήκη είναι $E_1(t=0) = E_2(t=0) = 0$. Μία τυπική συμπεριφορά παρουσιάζεται στο Σχ. 8.6. Διαπιστώνουμε, λοιπόν, ότι κατά την πλήρη φόρτιση, η διαφορά δυναμικού στα ηλεκτρόδια θα είναι,

$$E_{1,\max} = \frac{VC_2}{C_1 + C_2}$$

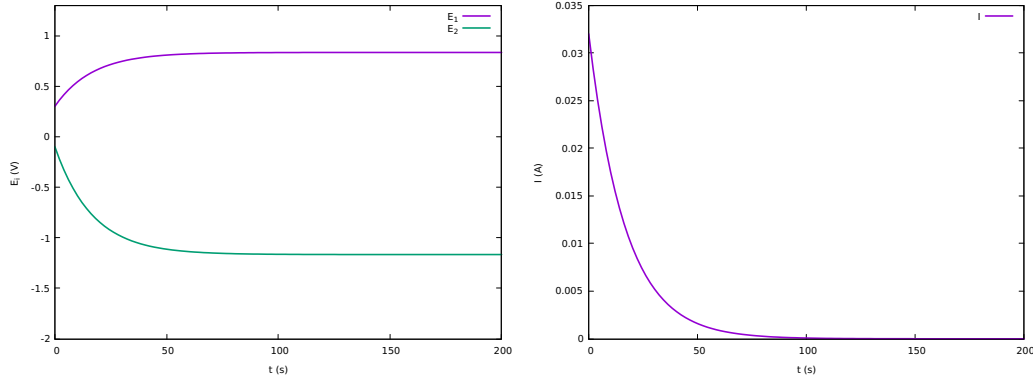
$$E_{2,\max} = -\frac{VC_1}{C_1 + C_2}$$

Συνεπώς, κατά την πλήρη φόρτιση θα ισχύει πάντα $V = E_{1,\max} - E_{2,\max}$, αλλά μόνο όταν $C_1 = C_2$ θα ισχύει $E_{1,\max} = -E_{2,\max}$.

Συχνά, ακόμα και υπό συνθήκες πλήρους εκφόρτισης, τα ηλεκτρόδια των υπερπυκνωτών διατηρούν μία τιμή διάφορη τη μηδενός. Στην περίπτωση αυτή, η μεταβολή του ρεύματος κατά την φόρτιση είναι,

$$I(t) = \frac{V - E_{1,0} + E_{2,0}}{R} e^{-\frac{t}{RC}} \quad (8.45)$$

όπου $E_{1,0}$ και $E_{2,0}$ οι αρχικές τιμές των δυναμικών στο κάθε ηλεκτρόδιο. Α-



Σχήμα 8.7: Φόρτιση υπερπυκνωτή υπό σταθερή διαφορά δυναμικού. Τιμές παραμέτρων: $C_1 = 1 \text{ F}$, $C_2 = 0.5 \text{ F}$, $R = 50 \text{ } \Omega$ και $V = 2 \text{ V}$. Αρχική τιμή των $E_1 = 0.2 \text{ V}$ και $E_2 = -0.1 \text{ V}$.

ντίστοιχα, η εξάρτηση του δυναμικού κατά τη φόρτιση είναι,

$$E_1(t) = E_{1,0} + \frac{C(V - E_{1,0} + E_{2,0})}{C_1}(1 - e^{-\frac{t}{RC}}) \quad (8.46)$$

$$E_2(t) = E_{2,0} - \frac{C(V - E_{1,0} + E_{2,0})}{C_2}(1 - e^{-\frac{t}{RC}}) \quad (8.47)$$

Ένα παράδειγμα παρουσιάζεται στο Σχ. 8.7.

Στην περίπτωση που η φόρτιση γίνεται υπό σταθερό ρεύμα, τότε θα ισχύει,

$$V(t) = E_1(t) + IR - E_2(t) \quad (8.48)$$

Αλλά, για το δυναμικό κάθε ηλεκτροδίου έχουμε,

$$I = C_1 \frac{dE_1}{dt} \quad (8.49)$$

$$I = -C_2 \frac{dE_2}{dt} \quad (8.50)$$

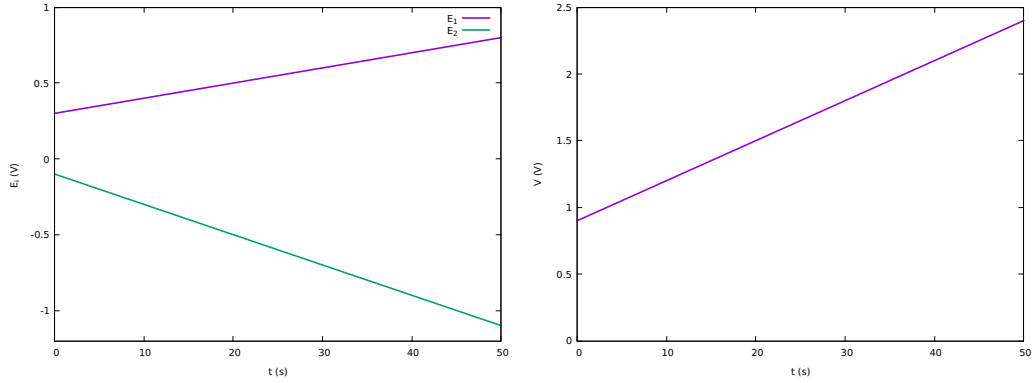
Συνεπώς, η μεταβολή του δυναμικού του κάθε ηλεκτροδίου είναι,

$$E_1(t) = E_{1,0} + \frac{I}{C_1}t \quad (8.51)$$

$$E_2(t) = E_{2,0} - \frac{I}{C_2}t \quad (8.52)$$

Άρα, για τη διαφορά δυναμικού στα άκρα του υπερπυκνωτή ισχύει,

$$V(t) = E_{1,0} - E_{2,0} + IR + I\left(\frac{C_1 + C_2}{C_1 C_2}\right)t \quad (8.53)$$



Σχήμα 8.8: Φόρτιση υπερπυκνωτή υπό σταθερό ρεύμα. Τιμές παραμέτρων: $C_1 = 1 \text{ F}$, $C_2 = 0.5 \text{ F}$, $R = 50 \text{ } \Omega$ και $I = 10 \text{ mA}$. Αρχική τιμή των $E_1 = 0.2 \text{ V}$ και $E_2 = -0.1 \text{ V}$.

Ένα παράδειγμα παρουσιάζεται στο Σχ. 8.8. Από το διάγραμμα του δυναμικού του υπερπυκνωτή στο χρόνο, παρατηρούμε ότι τη χρονική στιγμή $t = 0$ το δυναμικό είναι ίσο με,

$$V_0 = E_{1,0} - E_{2,0} + IR$$

Η διαφορά δυναμικού $E_{1,0} - E_{2,0}$ είναι το δυναμικό του υπερπυκνωτή υπό συνθήκες ανοικτού κυκλώματος, $I = 0$, και μπορεί να μετρηθεί εύκολα. Συνεπώς από την τιμή του V_0 μπορούμε να έχουμε μία καλή εκτίμηση της εσωτερικής αντίδρασης R . Η κλίση της καμπύλης μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό της αποτελεσματικής χωρητικότητας $C = C_1 C_2 / (C_1 + C_2)$.

8.4 Εκφόρτιση υπερπυκνωτή

Έστω ένας υπερπυκνωτής με τάση ανοικτού κυκλώματος V_0 και εσωτερική αντίσταση R_S . Εφόσον ο υπερπυκνωτής συνδεθεί με μία εξωτερική αντίσταση R_L , βλ. Σχ. 8.9, θα ισχύει,

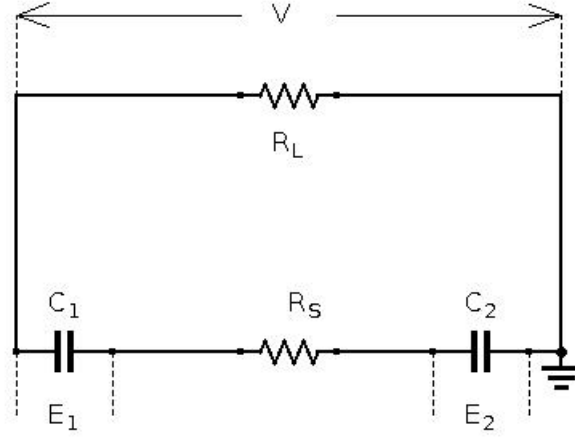
$$V(t) = E_1(t) - I(t)R_S + E_2(t) \quad (8.54)$$

καθώς επίσης,

$$I(t) = -C_1 \frac{dE_1}{dt} \quad (8.55)$$

$$I(t) = C_2 \frac{dE_2}{dt} \quad (8.56)$$

$$V(t) = I(t)R_L \quad (8.57)$$



Σχήμα 8.9: Εκφόρτωση υπερπυκνωτή σε εξωτερική αντίσταση R_L , C_1 και E_1 η χωρητικότητα και το δυναμικό της διεπιφάνειας του ενός ηλεκτροδίου, C_2 και E_2 η χωρητικότητα και το δυναμικό της διεπιφάνειας του δεύτερου ηλεκτροδίου και R_S η αντίσταση του ηλεκτρολυτικού μέσου.

Διαφορίζοντας την Εξ. (8.54) και μετά από αντικατάσταση προκύπτει,

$$R \frac{dI}{dt} = -\frac{I}{C} \quad (8.58)$$

όπου,

$$C = \frac{C_1 C_2}{C_1 + C_2}$$

$$R = R_S + R_L$$

Λύνοντας την Εξ. (8.58), έχουμε,

$$I(t) = \frac{V_0}{R} e^{-\frac{t}{RC}} \quad (8.59)$$

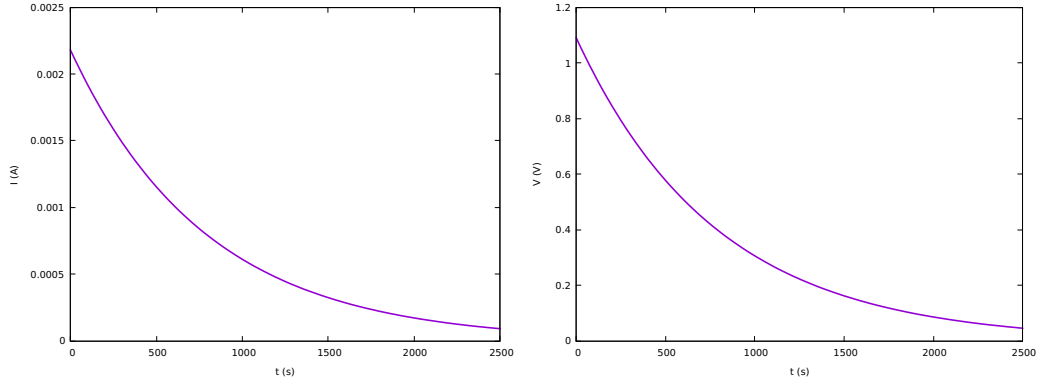
$$V(t) = \frac{V_0 R_L}{R} e^{-\frac{t}{RC}} \quad (8.60)$$

όπου έχει χρησιμοποιηθεί η αρχική συνθήκη $V_0 - I_0 R_S = V(t=0)$, με $V(t=0) = I_0 R_L$. Μία χαρακτηριστική περίπτωση παρουσιάζεται στο Σχ. 8.10.

Το δυναμικό του κάθε ηλεκτροδίου κατά την εκφόρτωση θα είναι,

$$E_1(t) = E_{1,0} - \frac{V_0 C}{C_1} (1 - e^{-\frac{t}{RC}}) \quad (8.61)$$

$$E_2(t) = E_{2,0} + \frac{V_0 C}{C_2} (1 - e^{-\frac{t}{RC}}) \quad (8.62)$$



Σχήμα 8.10: Εκφόρτηση υπερπυκνωτή σε εξωτερική αντίσταση $R_L = 500 \, \Omega$. Τιμές παραμέτρων: $C_1 = 5 \, \text{F}$, $E_{1,0} = 0.8 \, \text{V}$, $C_2 = 2 \, \text{F}$, $E_{2,0} = -0.4 \, \text{V}$ και $R_S = 50 \, \Omega$.

όπου $E_{1,0}$ και $E_{2,0}$ τα αρχικά δυναμικά των ηλεκτροδίων του υπερπυκνωτή.

Από τις Εξ. (8.59) και (8.60) διαπιστώνουμε ότι η καταναλισκόμενη ισχύς, $P(t) = I(t)^2 V(t)$ στην εξωτερική αντίσταση R_L είναι,

$$P(t) = \frac{V_0^2 R_L}{(R_S + R_L)} e^{-\frac{2t}{RC}} \quad (8.63)$$

και η ισχύς τη χρονική στιγμή $t = 0$ είναι,

$$P_0 = \frac{V_0^2 R_L}{(R_S + R_L)} \quad (8.64)$$

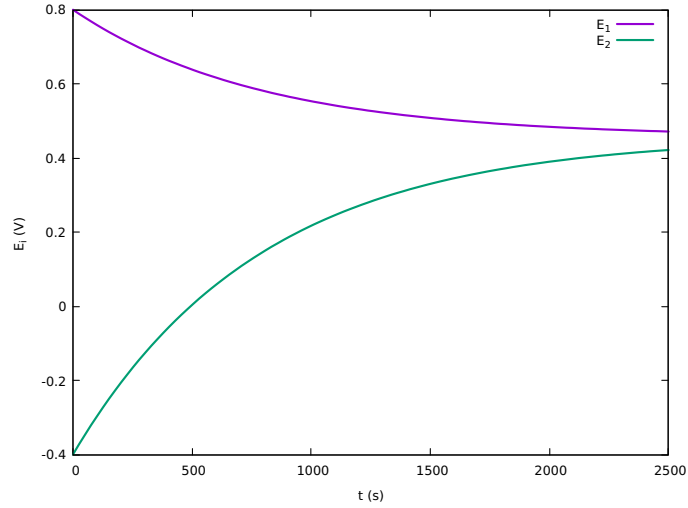
Παρατηρούμε ότι η αρχική ισχύς καθίσταται μέγιστη όταν $R_L = R_S$,

$$P_{0,\max} = \frac{V_0^2}{4R_S} \quad (8.65)$$

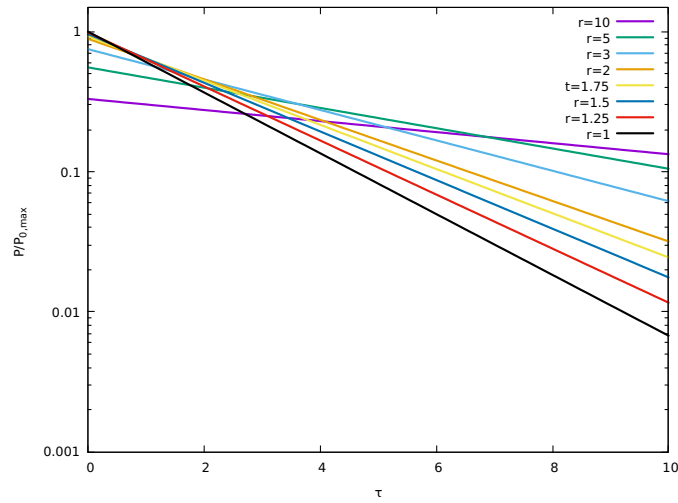
Χρησιμοποιώντας την τελευταία σχέση, η εξάρτηση της ισχύος που καταναλώνεται στην εξωτερική αντίσταση μπορεί να γραφεί,

$$P(t) = \frac{4P_{0,\max} r}{(1+r)^2} e^{-\frac{\tau}{(1+r)}} \quad (8.66)$$

όπου $r = R_L/R_S$ και $\tau = t/CR_S$. Η εξάρτηση της ισχύος στο χρόνο παρουσιάζεται στο Σχ. 8.12.



Σχήμα 8.11: Εκφόρτιση υπερπυκνωτή σε εξωτερική αντίσταση $R_L = 500 \, \Omega$. Τιμές παραμέτρων: $C_1 = 5 \, \text{F}$, $E_{1,0} = 0.8 \, \text{V}$, $C_2 = 2 \, \text{F}$, $E_{2,0} = -0.4 \, \text{V}$ και $R_S = 50 \, \Omega$.



Σχήμα 8.12: Μεταβολή της ισχύος ως προς την μέγιστη αρχική ισχύ στο χρόνο $\tau = t/RC$ για διάφορες τιμές του λόγου $r = R_L/R_S$.

Βιβλιογραφία

1. Bagotsky V.S., Skundin A.M. and Volfkovich Y.M., *Electrochemical Power Sources: Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors*, Wiley, 2015.
2. Bard A.J. and Faulkner L.R., *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, 1980.
3. Botte G.G., *Batteries: Basic Principles, Technologies, and Modeling*, in Encyclopedia of Electrochemistry: Electrochemical Engineering, Vol. 5, Wiley-VCH, 2007.
4. Bruce P.G., *Solid State Electrochemistry*, Cambridge University Press, 1995.
5. Conway B.E., *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Tehcnological Applications*, Kluwer Academic, 1999.
6. Newman J. and Thomas-Alyea K.E., *Electrochemical Systems*, Wiley, 2004.
7. Plieth W., *Electrochemistry for Materials Science*, Elsevier, 2008.
8. Prentice G., *Electrochemical Engineering Principles*, Prentice-Hall, 1991.
9. Schmickler W. and Santos E., *Interfacial Electrochemistry*, Springer, 2010.
10. Vincent C.A., *Modern Batteries: An Introduction to Electrochemical Power Sources*, Edward Arnold, 1984.