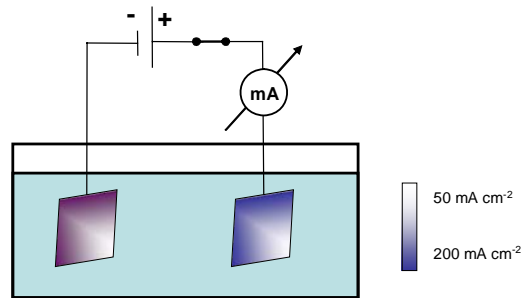


Raspodjela struje i potencijala u elektrokemijskom reaktoru

Prilikom vođena elektrokemijskog procesa raspodjela struje i potencijala u elektrokemijskom reaktoru su od iznimnog značaja i to iz razloga što u slučaju nejednolike raspodjele struje i potencijala dolazi do niza neželjenih efekata. Tako u slučaju nejednolike raspodjele struje dolazi do formiranja neželjenih produkata, smanjuje se djelotvornost procesa, kod baterija dolazi do neravnomjernog iskorištavanja aktivnog materijala i na taj način se smanjuje energetska učinkovitost, dolazi do lokalne korozije elektroda te prilikom elektrodepozicije mogu nastati nejednolike prevlake ili dendriti.

Ako između dvije elektrode zatvorimo strujni krug iznos gustoće struje u svakoj točki elektrode ne mora biti isti. Na **slici 1** je prikazan elektrokemijski reaktor kod kojeg se uz pomoć instrumenta prati vrijednost struje. Izmjerena vrijednost struje odgovara prosječnoj vrijednosti svih točaka na elektrodi.



Slika 1. Prikaz raspodjele struje na elektrodi u reaktoru (različite nijanse označavaju različitu gustoću struje)

Raspodjela struje ovisi o:

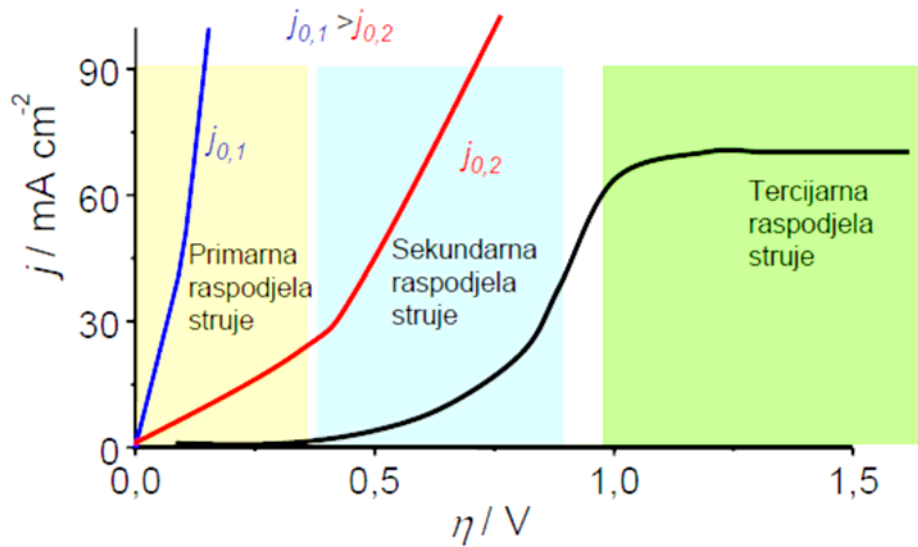
- geometriji elektroda i reaktora
- vodljivosti elektroda i elektrolita
- prenaponu zbog prijenosa naboja ili prenaponu zbog prijenosa mase
- lokalnoj koncentraciji elektroaktivne vrste

Kad se razmatra raspodjela struje i potencijala postoje tri osnovna tipa raspodjele:

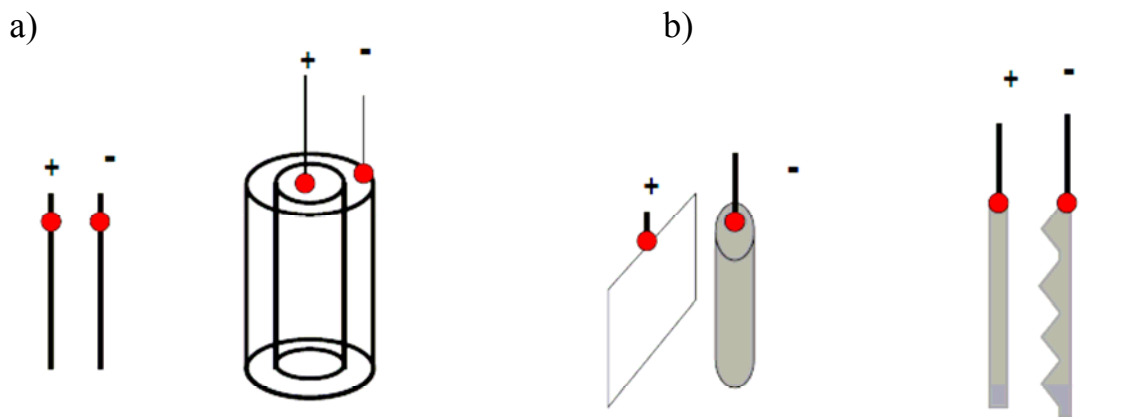
- primarna raspodjela**
- sekundarna raspodjela**
- tercijarna raspodjela**

Da bi se povezali uvjeti provedbe procesa i raspodjela struje koristi se prikaz dan na slici 2. Na prikazu je naznačeno kod kojih uvjeta će se javiti određena raspodjela struje i potencijala. Tako će primarna raspodjela biti dobivena kad se proces provodi kod malih prenapona tj. u slučaju jako brze kinetike procesa ili u slučaju da je kinetika nešto sporija ali se proces odvija kod malih gustoća struje. U slučaju primarne raspodjele parametar koji utječe na raspodjelu je geometrija elektroda i reaktora. Sekundarna raspodjela struje

će biti dobivena u slučaju kad je otežana kinetika procesa odnosno kad izmjena naboja kontrolira brzinu procesa. U slučaju sekundarne raspodjele parametri koji utječu na raspodjelu su geometrija, vodljivost elektrolita i aktivacijski prenapon. Tercijarna raspodjela struje bit će dobivena u slučaju kad je najsporiji stupanj reakcije prijenos tvari do elektrode. U slučaju terciarne raspodjele parametri koji utječu na raspodjelu su geometrija, vodljivost elektrolita, koncentracija te aktivacijski i koncentracijski prenapon.



Slika 2. Raspodjela struje i potencijala kod raznih ovisnost gustoće struje o prenaponu.



Slika 3. Prikaz raznih geometrija elektroda kod kojih se postiže a) jednolika i b) nejednolika raspodjela struje i potencijala.

Relativni elektrodni potencijal neke elektrode definiran je razlikom potencijala između otopine i elektrolita ($\phi_m - \phi_s$). S obzirom da su elektrode inače izrađene od dobro vodljivog materijala potencijal na površini electrode je isti u svakoj točki tj. površina electrode je ekvipotencijalna, a potencijala otopine može varirati što ovisi o geometriji elektroda, vodljivosti otopine, koncentraciji i prenaponima. Raspodjelu potencijala u otopini može se opisati Laplaceovom jednačbom, pri čemu treba biti zadovoljen preduvjet da je sastav otopine homogen. Dakle Laplaceovu jednačbu moguće je koristiti kod primarne i sekundarnr raspodjele struje. Nakon što je dobivena raspodjela potencijala moguće je izračunati raspodjelu struje. Nažalost, rješenje Laplaceov jednačbu je najčešće komplicirano tako da analitička rješenja postoje samo za geometrije kod kojih su elektrode paralelne ploče ili u slučaju disk elektrode.

Primarna raspodjela struje

Ako se promatra profil elektroda dan na slici 4 najveće gustoće struje će biti dobivene na izbočinama katode. U slučaju primarne raspodjele struje prenapon je zanemariv.

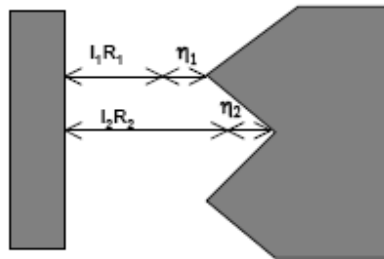
$$\eta_1 = \eta_2 = 0$$

tako da će raspodjela ovisiti isključivo o geometriji elektroda. Za dvije odabrane točke na elektrodi važi:

$$I_1 R_1 = I_2 R_2$$

A s obzirom da je otpor R_1 manji od R_2 može se zaključiti da je:

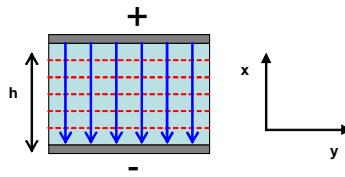
$$I_2 > I_1$$



Slika 4. Primarna i sekundarna raspodjela struje za određeni profil elektroda u dvoelektrodnom sustavu

Kao što je već rečeno kod primarne raspodjele struje moguće je koristiti Laplaceovu jednačbu koja prikazuje raspodjelu potencijala u otopini uz samu elektrodu:

$$\frac{\partial^2 \phi_s}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi_s}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \phi_s}{\partial z^2} = 0$$



Slika 5. Prikaz raspodjele struje i potencijala u šaržnom reaktoru

Na slici 5 crvene linije označavaju ekvipotencijalne linije, a plave linije označavaju jakost struje. U slučaju primarne raspodjele struje u šaržnom reaktoru prikazanom na slici 5 može se koristiti jednodimenzionalni oblik Laplaceove jednadžbe jer gradijent potencijal postoji samo po osi x:

$$\frac{\partial^2 \phi_s}{\partial x^2} = 0$$

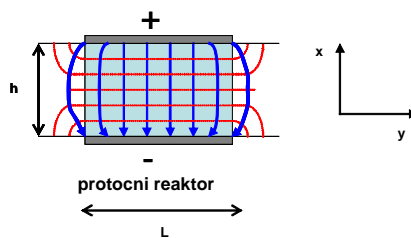
Uz granične uvjete za površinu elektrode i uzimajući u obzir da je jakost električnog polja jednak:

$$\frac{\partial \phi}{\partial x} = \frac{\phi_A - \phi_K}{h}$$

Dobije se izraz za gustoću struje:

$$j = -\kappa \left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right)_{x=0} = -\kappa \left(\frac{\phi_A - \phi_K}{h} \right)$$

Gdje su κ – električna provodnost (S m^{-1}), ϕ – potencijal (V) i h - udaljenost među elektrodama (m). Ovo je zapravo Ohmov zakon za tok struje u elektrolitnom vodiču unutar kojeg postoji gradijent potencijala. Iz gornje jednadžbe je vidljivo s obzirom da je h konstantna vrijednost raspodjela struje će biti jednolika na cijeloj površini elektrode.



Slika 5. Prikaz raspodjele struje i potencijala u protočnom reaktoru

U slučaju nešto drugačije konfiguracije kod pločastih elektroda bit će dobivena nejednolika raspodjela struje. Na slici 6 je prikazan protočni reaktor s paralelnim elektrodama. Pretpostavljeno je da su elektrode ugrađene u izolacijski materijal. Sa slike se vidi da u ovom slučaju ekvipotencijalne linije nisu paralelne, a gustoća struje je veća na krajevima što je ilustrirano uz pomoć različite debljine plavih linija.

Laplaceova jednadžba za promatrani sustav ima dvodimenzionalni oblik:

$$\frac{\partial^2 \phi_s}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi_s}{\partial y^2} = 0$$

Postavljanjem graničnih uvjeta:

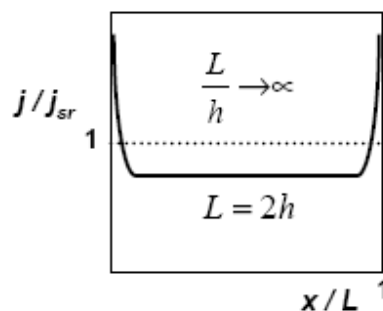
$$\begin{array}{lll} \text{za površinu izolatora } x=0 & 1 < x < l & \frac{\partial \phi_s}{\partial y} = 0 \\ \text{i za površinu elektrode } x=l & 0 < x < l & \frac{\partial \phi}{\partial x} = -\frac{j}{\kappa} \end{array}$$

dobije se rješenje:

$$\frac{j}{j_{sr}} = \frac{\varepsilon \cosh \varepsilon / K(\operatorname{tgh}^2 \varepsilon)}{[\sinh^2 \varepsilon - \sinh^2(2x\varepsilon/L)]^{1/2}}$$

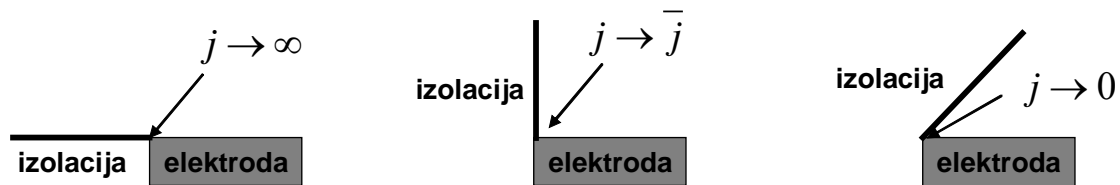
gdje su $\varepsilon = \pi L / 2h$, a K - eliptički integral prvog reda čije su vrijednosti tabelirane.

Na slici 6 prikazana je raspodjela struje za slučaj raznih odnosa duljine elektroda i udaljenosti među elektrodama. Na grafu su prikazane normalizirane vrijednosti struje i duljine raktora. U slučaju kad je duljina reaktora puno veća od udaljenosti među elektrodama tj. kad $\frac{L}{h} \rightarrow \infty$ bit će jednolika raspodjela struje, a u slučaju kad iznos tih vrijednosti blizak kao npr. $L = 2h$ na krajevima elektrode će biti dobivene veće vrijednosti struje. Vidimo da raspodjela struje ovisi isključivo o geometrijskim karakteristikama reaktora.



Slika 6. Raspodjela struje na ravnoj pločastoj elektrodi kod protočnog reaktora za slučaj dvije različite geometrije reaktora.

Promatrajući različite načine spajanja elektroda i izolacijskog materijala, na slici 7, ovisno o kutu spajanja gustoće struja mogu poprimiti vrijednost između nule i neizmjerne vrijednosti.



Slika 7. Različite vrijednosti struja na rubu elektode s obzirom na kut spajanja elektrode i izolatora stjenke reaktora.

Sekundarna raspodjela struje

Kod sekundarne raspodjele struje prenaponi na slici 4 nisu zanemareni te važi odnos:

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

a uzevši u obzir izraz za polarizacijski otpor, R_p :

$$R_p = \frac{\partial \eta}{\partial I}$$

dolazi se do izraza:

$$I_1 (R_1 + \eta R_p) = I_2 (R_2 + R_p)$$

iz čega slijedi:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{R_2 + R_p}{R_1 + R_p} < \frac{R_2}{R_1}$$

Iz gornjeg izraza se može zaključiti da će raspodjela struje biti jednolikija u slučaju kad polarizacijski otpor dolazi do izražaja odnosno kad prenaponi nisu zanemarivi. U slučaju kad je otpor elektrolita puno veći od polarzacijskog otpora raspodjela struje će biti primarna jer je R_p zanemariv pa važi $I_1/I_2 = R_2/R_1$, a u slučaju kad su vrijednosti R_p veće bit će dobivena sekundarna raspodjela struje.

U slučaju sekundarne raspodjele struje može se koristiti Laplaceova jednadžba jer je sastav otopine uz elektrodu jednolik.

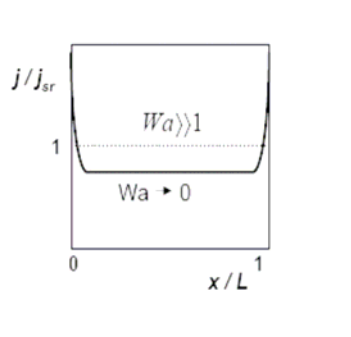
Sekundarnu raspodjelu struje moguće je opisati korištenjem Wagnerovog broja (Wa):

$$Wa = \kappa \frac{d\eta / dj}{L}$$

Gdje je $d\eta / dj$ recipročna vrijednost nagiba struja-potencijal krivulje ($V A^{-1} m^2$), L – karakteristična duljina (m), κ – električna provodnost otopine ($S cm^{-1}$). Za karakterističnu duljinu se uzima ona veličina koja ima manju vrijednost. Kod reaktora s paralelnim

pločama to može biti udaljenost među elektrodama, širina elektroda ili duljina elektroda. U slučaju da su sve vrijednosti slične računa se za svaku Wa te se kao konačna vrijednost uzima srednja vrijednost Wa . Što je veći Wa broj očekuje se jednolikija raspodjela struje. Iz gornjeg izraza proizlazi da će sekundarna raspodjela struje biti to jednolikija što je veća vodljivost elektrolita i što je veća recipročna vrijednost nagiba na struja-potencijal krivulju, te što je manja karakteristična linearna duljina. Povećanjem karakteristične duljine dolazi do nejednolike raspodjele struje na što treba paziti prilikom uvećanja procesa.

Usporedbom primarne i sekundarne raspodjele struje na slici 8 vidimo da će kod sekundarne raspodjele struje biti smanjene neizmjerne vrijednosti struje na krajevima elektrode protočnog reaktora. Kad su uvjeti u sustavu takvi da $Wa \rightarrow 0$ raspodjela struje postaje primarna.

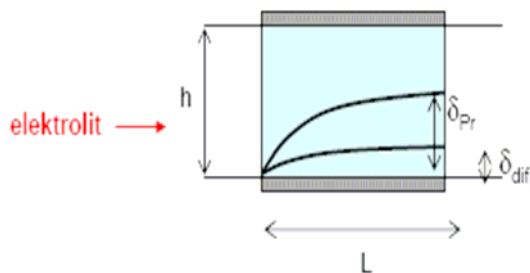


Slika 8. Raspodjela struje na ravnoj pločastoj elektrodi kod protočnog reaktora za slučaj kad prenaponi nisu zanemarivi ($Wa \gg 1$) i za slabo vodljivi elektrolit ($Wa \rightarrow 0$).

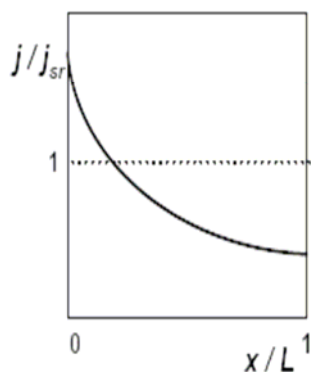
Tercijarna raspodjela struje

Kod tercijarne raspodjele struje dolazi do variranja vrijednosti struje uslijed razlika u koncentraciji na površini elektrode. Najveće razlike u struji po površini elektrode bit će dobivene kad su prenaponi tako visoki da je proces pod difuzijskom kontrolom.

a)



b)

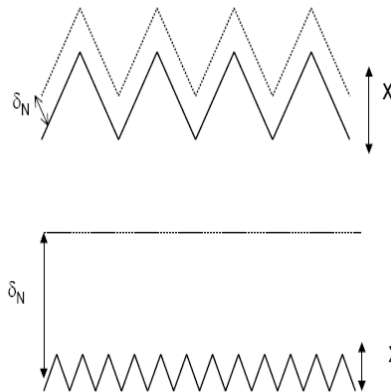


Slika 9. Raspodjela struje za protočni reaktor s paralelnim pločama (a) i prikaz ovisnosti normalizirane vrijednosti struje po duljini raktora (b).

Prilikom strujanja elektrolita kroz protočni reaktor (slika 9) prijenos mase se odvija difuzijom i konvekcijom. Pri tome se uz samu stijenku elektrode razvija hidrodinamički granični sloj čija debljina (δ_{Pr}) raste po duljini reaktora što je prikazano na slici 9a. Na samom ulazu u reaktor debljina ovog sloja je nula. Unutar njega nastaje difuzijski sloj čija je debljina (δ_{dif}) manja u odnosu na debljinu hidrodinamičkog graničnog sloja. Vrijednost struje će biti uvjetovana ograničenim prijenosom mase tako da će najveća vrijednost struje biti dobivena na ulazu u reaktor gdje je debljina difuzijskog sloja jednaka nuli (slika 9b). Upravo to je razlog zašto vrijednost struje na ulazu u protočni reaktor teži prema jako velikim vrijednostima. Ona bi dostigla beskonačnu vrijednost da nema kinetičkih ograničenja koji kontroliraju proces prijenosa naboja.

Kod razmatranja raspodjele struje osim ukupne geometrije elektroda treba razmotriti i hrapavost elektrode. U slučaju kad su izbočine na elektrodi veće u odnosu na debljinu difuzijskog sloja (**makrohrapavost**) bit će dobivena jednolika tercijarna raspodjela struje, a u slučaju kad su izbočine na elektrodi manje u odnosu na debljinu difuzijskog sloja (**mikrohrapavost**) bit će dobivena nejednolika tercijarna raspodjela struje jer će gustoća struje biti veća na vrhovima neravnina. Nejednolika tercijarna raspodjela kod hrapavih elektroda u praksi može biti izrazito bitna kao što je to slučaj kod elektroplatinga, elektropoliranja te depozicije praškastih metalnih materijala. U slučaju elektroplatinga ako se žele ukloniti izbočine na elektrodi u otopinu se dodaju aditivi koji se adsorbiraju na energetski najpovoljnija mjesta, a to su vrhovi izbočina. Kao posljedica

adsorpcije aditiva prenapon redukcije metala će biti izrazito visok pa će se metal u udubinama lakše deponirati te će površina metala u konačnici biti potpuno glatka. Kod elektropoliranja cilj je ukloniti izbočine na elektrodi što će se i dogoditi jer će se metal najbrže otapati na izbočinama kao posljedica nejednolike tercijarne raspodjele struje. Kod depozicije metalnih praškova rast je najbrži na vrhovima što dovodi do formiranja praha ili dendrita.



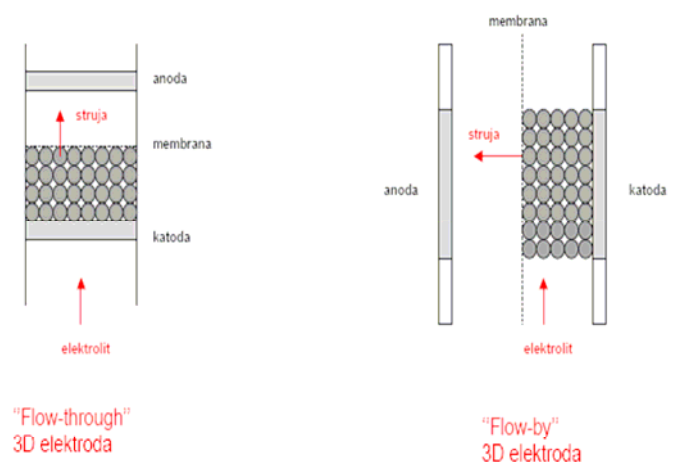
Slika 10. Prikaz različitih hrapavost elektrode: a) makrohrapavost i b) mikrohrapavost

U slučaju trodimenzijskih elektroda značajniji su problemi u raspodjele struje u odnosu na dvodimenzionalne elektrode. Razlog tome je anizotropija svojstava, unutar ovakvih sustava, kao što su vodljivost elektrode, protok elektrolita i koncentracija elektroaktivne tvari. Kod ovakvih sustava postoje dvije osnovne konfiguracije ovisno o smjeru strujanja elektrolita i smjeru struje (slika 11).

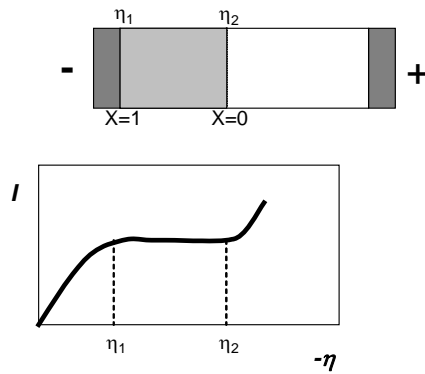
Kod konfiguracije kod koje je struja paralelna sa strujanjem elektrolita ("**flow through**" reaktor) ograničena je visina poroznog sloja i to padom potencijala po visini reaktora. Stupanj konverzije kod ovog reaktora je mali pa je koncentracija jednolika unutar cijelog reaktora. Ako se želi provesti uvećanje procesa ("scale-up") treba biti posebno oprezan. Ovaj tip reaktora se najčešće koristi u laboratorijskim ispitivanjima. Jedna od primjena ovog reaktora je uloga detektora kod HPLC-a.

Kod konfiguracije kod koje je struja okomita na strujanje elektrolita ("**flow-by**" reaktor) ne postoji ograničenje što se tiče duljine reaktora.

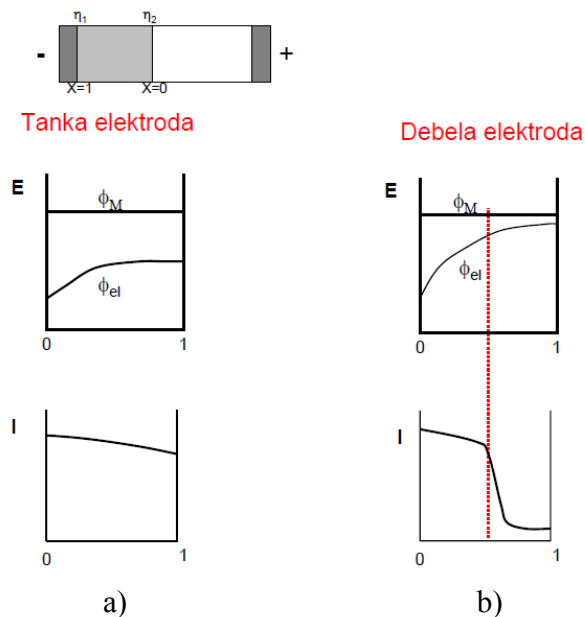
Raspodjela struje će ovisiti o padu potencijala po visini sloja. Idealno bi bilo voditi proces kod granične struje tj. unutar prenapona (na slici 12. to su η_1 i η_2) koji odgovaraju području granične struje kako iznos struje bio isti u svim djelovima reaktora tj. da se održi jednolika raspodjela struje. Na taj način se može povećati strujno iskorištenje i konverzija reakcije.



Slika 11. Prikaz konfiguracije trodimenzionalnih elektroda a) struja je paralelna sa strujanjem elektrolita b) struja je okomita na strujanje elektrolita



Slika 12. Idealiziran proces kod rada s trodimenzionalnom elektrodom. a) reaktor s poroznim slojem i b) ovisnost struje o prenaponu



Slika 13. Raspodjela struje i potencijala kod trodimenzionalnih elektroda

Ukupna kinetika procesa ovisi o raspodjeli struje i potencijala. U slučaju kad porozni sloj elektrode nije predebeo i ako je dobro vodljiv neće doći do značajnijeg pada napona kroz elektrodu tj. ϕ_m je konstantan. Međutim dolazi do pada napona kroz otopinu tj. ϕ_s se mijenja kroz otopinu zbog omskog otpora. Kao posljedica toga razlika potencijala između metala i otopine ($\phi_m - \phi_s$) se smanjuje od vanjskog dijela sloja prema strujnom kolektoru što znači da se i struja smanjuje u istom smjeru (slika 13). Može se dogoditi da je u slučaju većih debljina sloja elektrode struja jako malena tako da je brzina reakcij gotovo zanemariva (slika 13. b).