

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΥΛΙΚΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑΣ
ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑΣ

Πειραματική και υπολογιστική μελέτη
ηλεκτροχημικών αντιδράσεων
ταλαντούμενης κινητικής

Διπλωματική εργασία

Στέφας Γεώργιος-Μάριος

Επιβλέπων Καθηγητής

Αντώνης Καραντώνης

Σεπτέμβριος 2019

Περίληψη

Στην εργασία αυτή μελετήθηκαν φυσικοχημικά φαινόμενα σχετιζόμενα με την ηλεκτροδιάλυση και παθητικοποίηση μετάλλων σε όξινο περιβάλλον τα οποία οδηγούν σε εμφάνιση ιδιαίτερης δυναμικής συμπεριφοράς, όπως διπλή ευστάθεια και ταλαντώσεις. Συγκεκριμένα, η έρευνα εστιάστηκε στην περίπτωση του ταλαντωτή $\text{Fe}|1\text{M H}_2\text{SO}_4$ και δόθηκε έμφαση στα φαινόμενα που οδηγούν στην ταλαντωτική συμπεριφορά του ρεύματος υπό ποτενσιοστατικές και ποτενσιοδυναμικές συνθήκες.

Η πειραματική μελέτη του συστήματος έγινε με (α) γραμμική σάρωση του δυναμικού (καμπύλες πόλωσης) (β) βηματική (παλμική) επιβολή δυναμικού και (γ) περιστροφή του ηλεκτροδίου. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε κελί τριών ηλεκτροδίων όπου το μεταλλικό ηλεκτρόδιο είχε μορφή δίσκου και το ηλεκτρολυτικό διάλυμα ήταν υδατικό διάλυμα θειικού οξέος. Τα εργαστηριακά πειράματα κατέδειξαν την πιθανή ύπαρξη επιφανειακών ειδών, ο σχηματισμός των οποίων είναι καθοριστικής σημασίας για την ταλαντούμενη συμπεριφορά. Οι καμπύλες πόλωσης περιλαμβάνουν τέσσερις χαρακτηριστικές περιοχές δυναμικού που σχετίζονται με την ενεργή διάλυση του μετάλλου, την μείωση του ρυθμού ηλεκτροδιάλυσης λόγω της αντίστασης του διαλύματος, την σταθεροποίηση του ρεύματος σε μια ενδιάμεση τιμή λόγω του σχηματισμού επιφανειακού στρώματος με ταυτόχρονη ηλεκτροδιάλυση του μετάλλου και τη δραστική μείωση του ρεύματος λόγω της παθητικοποίησης της επιφάνειας από το σχηματιζόμενο οξειδίο, αντίστοιχα. Η βηματική επιβολή στο δυναμικό με αρχική κατάσταση ακάλυπτο ή παθητικό ηλεκτρόδιο οδηγεί σε μεταβάσεις προς σταθερό ρεύμα. Οι μεταβάσεις αυτές εξαρτώνται από την τιμή του επιβαλλόμενου δυναμικού: για καθοδικότερες τιμές χαρακτηρίζονται από τη μονότονη μείωση του ρεύματος προς μια σταθερή τιμή ενώ για ανοδικότερες τιμές από την εμφάνιση ενός ελαχίστου που ακολουθείται από την αύξηση του ρεύματος προς την σταθερή τιμή. Στην δεύτερη περίπτωση η μετάβαση προς τη σταθερή τιμή μπορεί να είναι είτε ομαλή είτε ταλαντούμενη. Τα πειράματα αυτά υποδεικνύουν ότι ο μηχανισμός σχηματισμού του επιφανειακού στρώματος διαφέρει ανάλογα με την τιμή του εφαρμοζόμενου δυναμικού. Στα πειράματα περιστρεφόμενου ηλεκτροδίου παρατηρείται διαφορετική συμπεριφορά στις ανοδικές σαρώσεις όσον αφορά στην περιοχή σταθερού ρεύματος. Λαμβάνοντας υπ'όψιν ότι η περιστροφή του ηλεκτροδίου καθορίζει την διάχυση των χημικών ειδών από και προς την ηλεκτροδιακή επιφάνεια φαίνεται πως τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας επιδρούν στον τρόπο σχηματισμού του επιφανειακού στρώματος.

Για την ανάλυση των πειραματικών αποτελεσμάτων αναπτύχθηκαν τρία μονοδιάστατα φυσικά μοντέλα για την περιγραφή του συστήματος: (α) ένα τροποποιημένο μοντέλο Franck-FitzHugh το οποίο λαμβάνει υπ'όψιν φαινόμενα μεταφοράς μάζας, (β) ένα μοντέλο προσρόφησης των φορτισμένων ειδών στην επιφάνεια του μετάλλου.

λου και (γ) ένα μοντέλο στο οποίο περιλαμβάνονται και οι χωρικές μεταβολές των δυναμικών μεταβλητών.

Το τροποποιημένο μοντέλο Franck-FitzHugh περιλαμβάνει δύο αντιδράσεις, ηλεκτροδιάλυση και παθητικοποίηση και τροποποιείται ώστε να περιγράφει τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας στο διάλυμα βάσει γραμμικοποιημένης συγκέντρωσης τοπικά και μερικής παθητικοποίησης λόγω καταβύθισης προϊόντων της ηλεκτροδιάλυσης. Το μοντέλο αυτό παρά την απλότητά του αναπαράγει ικανοποιητικά τις πειραματικές παρατηρήσεις.

Μέσω των μοντέλων προσρόφησης φορτισμένων σωματιδίων στην επιφάνεια προτείνεται ένας πιο λεπτομερής μηχανισμός για τον σχηματισμό του επιφανειακού στρώματος. Ένα μοντέλο βασισμένο στον μηχανισμό τύπου Langmuir-Rideal αναπαράγει σε ικανοποιητικό βαθμό τις μεταβάσεις σε σταθερό ρεύμα με επιβολή σταθερού δυναμικού.

Το μοντέλο το οποίο περιλαμβάνει χωρικές και χρονικές μεταβολές των δυναμικών μεταβλητών είναι φυσικά πιο ρεαλιστικό, όμως αναπαράγει μόνο μερικώς την καμπύλη πόλωσης, καθώς δεν εμφανίζεται σταθερό ρεύμα σε κανένα εύρος δυναμικού. Επιπλέον, αν και παρατηρούνται ταλαντώσεις του ρεύματος, αυτές δεν είναι σταθερού πλάτους και περιόδου αλλά βαίνουν προοδευτικά προς την κατάσταση σταθερού ρεύματος.

Abstract

In the present work the physicochemical phenomena related to electrodis-solution and passivation of metals in acidic media, leading to the appearance of dynamical behavior, such as hysteresis and oscillations, are studied. Specifically, this study was focused on the Fe | 1M H₂SO₄ oscillator and the phenomena leading to the oscillatory nature of the current under potentiostatic and poten-tiodynamic conditions.

Experimentally, the study includes (a) linear potential sweep (polarization curves) (b) potential step (pulse) techniques and (c) rotating electrode techniques. The measurements were conducted in a three electrode cell with disc metal electrode and an electrolytic solution consisting of an aqueous solution of sulfuric acid. The laboratory experiments indicated that the existence of surface species is possible, their formation being of critical importance for the oscillatory behaviour. The polarization curves exhibit four characteristic potential regions that corres-pond to the active electrodis-solution of the metal, the decrease on the rate of elec-trodis-solution due to finite solution conductivity, the stabilization of the current in a potential range due to the formation of a surface layer with simultaneous electrodis-solution and finally the drastic decrease the current due to the surface passivation from the formed species, respectively. If the initial state is either the free electrode surface or the passive state, the potential step leads to a steady state current value. The transients to this value depend on the potential step: more cathodic steps lead to a monotonous decay to the steady state value, while more anodic ones lead to the appearance of a minimum followed by the increase of the current to the steady state value. In the latter case the transient can either be regular or oscillatory. These experiments indicate that the mechanism of the formation of the surface layer differs according to the applied potential value. In the rotating disk experiments there are different anodic behaviours: given that rotating conditions determine the diffusion of the chemical species to and from the surface, it seems that the mass transport phenomena affect the mechanism of surface layer formation.

Three one-dimensional models were developed in order to analyze the exper-imental results: (a) a modified Franck-FitzHugh model that takes into account mass transport phenomena, (b) a charged particle adsorption model and (c) a model that includes spatiotemporal variations of the dynamical variables.

The modified Franck-FitzHugh model includes two reactions, the electrodis-solution and passivation and is modified as to describe the transport phenomena in the solution based on a local linearized concentration profile and a primary passivation due to the precipitation of electrodis-solution products. Although the

model is quite simple, it reproduces the experimental observations in a satisfying manner.

A detailed mechanism for the surface layer formation is proposed with the charged particles adsorption models. A model based on a mechanism of the Langmuir-Rideal type sufficiently reproduces the potential step transients.

The spatiotemporal model is physically more realistic than the others, but it reproduces only part the polarization curve, as there is no visible potential range that the current is of a steady value. Moreover, even if current oscillations occur, these are not self-sustained, but progressively evolve into the steady state value.

Περιεχόμενα

1	Εισαγωγή στα συστήματα ηλεκτροδιάλυσης / παθητικοποίησης	1
1.1	Ηλεκτρόδιο στην ισορροπία	1
1.2	Ηλεκτρόδιο εκτός ισορροπίας	2
1.2.1	Κινητική ηλεκτροχημικής αντίδρασης	2
1.2.2	Μικτό ηλεκτρόδιο	4
1.3	Μηχανισμοί μεταφοράς μάζας	5
1.4	Ανοδική συμπεριφορά	7
1.4.1	Καμπύλη πόλωσης	7
1.4.2	Δυναμικό παθητικοποίησης	7
1.4.3	Δυναμικά φαινόμενα στην περιοχή υστέρησης	8
2	Πειραματική μελέτη σχηματισμού επιφανειακών ειδών	10
2.1	Πειράματα βηματικής επιβολής δυναμικού	14
2.1.1	Αρχική κατάσταση: παθητικό ηλεκτρόδιο	14
2.1.2	Αρχική κατάσταση: ακόλυπτο ηλεκτρόδιο	20
3	Χρονομεταβαλλόμενα μοντέλα	24
3.1	Τροποποιημένο μοντέλο Franck-FitzHugh	24
3.1.1	Κινητικές εξισώσεις	25
3.1.2	Προσέγγιση μεταφοράς μάζας	28
3.1.3	Αδιαστατικοποίηση	31
3.2	Επίλυση του συστήματος	32
3.3	Μοντέλα επιφανειακής προσρόφησης	40
3.3.1	Μηχανισμός Langmuir-Hinselwood	41
3.3.2	Μηχανισμός Langmuir-Rideal	44
4	Χρονο-χωρομεταβαλλόμενα μοντέλα	48
4.1	Μοντελοποίηση στον χώρο	48
4.1.1	Εξαρτημένες μεταβλητές και διακριτοποίηση	48
4.1.2	Οριακές συνθήκες	50
4.2	Επίλυση ενός μονοδιάστατου προβλήματος	52
4.2.1	Κατανομή ηλεκτρικού δυναμικού	57
4.3	Μεταβολή στην μεταφορά μάζας	59
4.4	Επίδραση καταβύθισης άλατος	65
4.4.1	Αποτελέσματα	66
4.4.2	Επίδραση του υπερκορεσμού στην καταβύθιση άλατος.	72

4.4.3	Υπερκορεσμός με μεταβλητό συντελεστή διάχυσης	73
5	Συμπεράσματα	76
	Βιβλιογραφία	78

Κεφάλαιο 1

Εισαγωγή στα συστήματα ηλεκτροδιάλυσης / παθητικοποίησης

Στην εργασία αυτή θα παρουσιαστεί μια μελέτη της συμπεριφοράς ενός μετάλλου εμβαπτισμένου σε ηλεκτρολυτικό διάλυμα σε συνθήκες πόλωσης. Το μέταλλο εμβαπτισμένο σε ηλεκτρολυτικό διάλυμα συνιστά ένα ηλεκτρόδιο. Το ηλεκτρόδιο είναι *πολωμένο* - ή αλλιώς βρίσκεται σε συνθήκη πόλωσης - όταν σε αυτό επιβάλλεται μια τιμή ηλεκτρικού δυναμικού από εξωτερική πηγή και το δυναμικό του ηλεκτροδίου είναι μετατοπισμένο από το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος.

Συγκεκριμένα, η μελέτη αφορά στο σύστημα Fe|1M H₂SO₄. Τούτος ο συμβολισμός σημαίνει ότι το ηλεκτρόδιο είναι στερεός σίδηρος Fe με κάποιο βαθμό καθαρότητας. Το σύστημα Fe|1M H₂SO₄ είναι γνωστό για την δυναμική και φυσικοχημική συμπεριφορά του, καθιστώντας το ένα από τα περισσότερο μελετημένα συστήματα μετάλλου σε όξινα διαλύματα. Παρ'όλα αυτά τα φυσικοχημικά φαινόμενα που οδηγούν στην πολύπλοκη δυναμική συμπεριφορά δεν έχουν διευκρινιστεί πλήρως και δεν είναι κοινώς αποδεκτά. [1]

1.1 Ηλεκτρόδιο στην ισορροπία

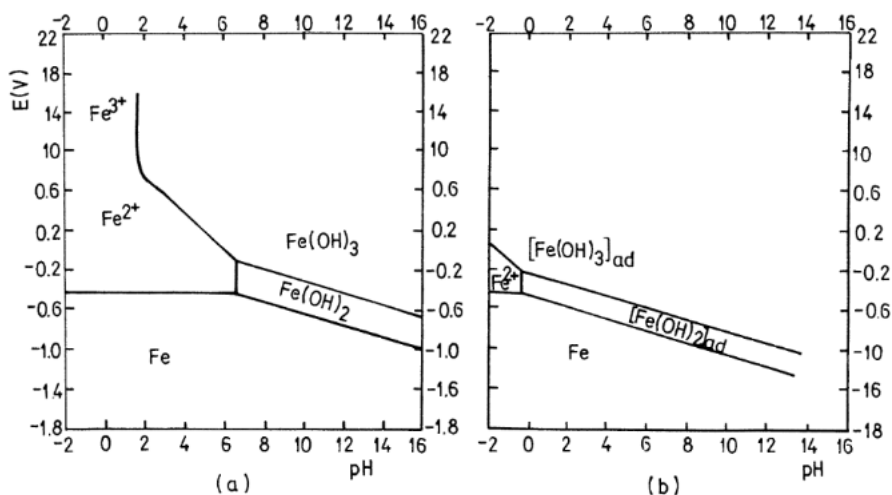
Ένα μεταλλικό ηλεκτρόδιο το οποίο βρίσκεται στην ισορροπία έχει δυναμικό μετρημένο ως προς μια αναφορά

$$E_{\text{eq}} = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod_k c_{k,\text{Ox}}^{\nu_k}}{\prod_k c_{k,\text{Red}}^{\nu_k}} \quad (1.1)$$

όπου E° το πρότυπο δυναμικό της αντίστοιχης ισορροπίας, n το πλήθος των ηλεκτρονίων που ανταλλάσσονται $c_{k,\text{Ox}}$ τα οξειδωτικά είδη (που ανάγονται) και $c_{k,\text{Red}}$ τα αναγωγικά είδη (που οξειδώνονται). Η παραπάνω εξίσωση είναι γνωστή ως *εξίσωση Nernst*. [2]

Για ένα μέταλλο σε όξινο διάλυμα οξειδωτικό είδος είναι τα H⁺ ενώ αναγωγικό είναι το ίδιο το μέταλλο που ηλεκτροδιαλύεται. Μια σχηματική περιγραφή της εξίσωσης Nernst με μεγάλη εφαρμογή στην μηχανική είναι το *διάγραμμα Pourbaix*.

Στην περίπτωση του σιδήρου για διάλυμα συγκέντρωσης 10^{-6} M Fe^{2+} το διάγραμμα Pourbaix παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.1 (a). Στο διάγραμμα αυτό απεικονίζονται με συνεχείς γραμμές όσες θερμοδυναμικά επιτρεπόμενες ισορροπίες είναι γνωστές (ή χρήσιμες) για κάθε εφαρμογή. Εφόσον στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου πολλές φορές βρίσκονται χημικά είδη διαφορετικά του ακάλυπτου ηλεκτροδίου, οι ισορροπίες που περιγράφονται είναι μεταξύ των χημικών ειδών στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και στο διάλυμα. Το διάγραμμα που λαμβάνει υπ'όψιν αυτές τις ισορροπίες ονομάζεται *Drazic-Pourbaix* και παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.1 (b).



Σχήμα 1.1: (a) Διάγραμμα Pourbaix (b) Διάγραμμα Drazic Pourbaix. Αναπαράχθηκε από [3]

1.2 Ηλεκτρόδιο εκτός ισορροπίας

1.2.1 Κινητική ηλεκτροχημικής αντίδρασης

Είναι γνωστό ότι για μια ηλεκτροχημική στοιχειώδη αντίδραση στην οποία το είδος O^{z_1} (οξειδωτικό) ανάγεται και το είδος A^{z_2} (αναγωγικό) οξειδώνεται,



η ταχύτητα που αντιστοιχεί στην συνολική αντίδραση εκφράζεται ως,

$$r_f = r_c - r_a \quad (1.1)$$

Η πυκνότητα ρεύματος (σε A/m^2) που αντιστοιχεί στη μεταφορά ηλεκτρονίων κατά την αντίδραση - ονομαζόμενο *φαρανταικό ρεύμα* - εξαρτάται από την ταχύτητα της αντίδρασης ως,

$$i_f = i_a - i_c = nFr_a - nFr_c = nF(k_a c_A - k_c c_O) \quad (1.2)$$

όπου c_A , c_O , η συγκέντρωση των αντίστοιχων ειδών στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Από την παραπάνω εξάρτηση φαίνεται πως το ανοδικό ρεύμα (οξειδωση) είναι θετικό και το καθοδικό ρεύμα (αναγωγή) αρνητικό. Τούτο είναι προϊόν σύμβασης η οποία στο εξής θα ακολουθείται. Αν συμβολιστεί ϕ_s η τιμή του δυναμικού στην επιφάνεια του μετάλλου, ϕ_H η τιμή του δυναμικού στο πέρασ της στοιβάδος Helmholtz, α ο παράγων συμμετρίας τότε είναι γνωστή η εξάρτηση της πυκνότητας ρεύματος - και συνεπώς της ταχύτητας της αντίδρασης - από το δυναμικό,

$$i = nF e^{\frac{(\alpha n - z_1)F}{RT} \phi_H} \left(k_a c_A e^{\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \phi_H} - k_c c_O e^{-\frac{\alpha n F}{RT} \phi_H} \right) \quad (1.3)$$

Θεωρώντας αμελητέα τη διόρθωση *Frumkin*, δηλαδή

$$\frac{(\alpha n - z_1)F}{RT} \phi_H = 0 \quad (1.4)$$

και αντικαθιστώντας το δυναμικό του ηλεκτροδίου E έναντι της τιμής του δυναμικού στην επιφάνεια ϕ_M ,

$$i = nF \left(k_a c_A e^{\frac{(1-\alpha)nF}{RT} E} - k_c c_O e^{-\frac{\alpha n F}{RT} E} \right) \quad (1.5)$$

Η εξίσωση 1.5 περιγράφει την εξάρτηση της πυκνότητας φαρανταϊκού ρεύματος της αντίδρασης 1.2 από το μετρούμενο δυναμικό του ηλεκτροδίου [2, 7].

Από τα παραπάνω έγινε γνωστή η εξάρτηση της ταχύτητας μιας ηλεκτροχημικής αντίδρασης από το δυναμικό του ηλεκτροδίου. Είναι σημαντικό να παρασταθούν οι δράσεις αυτές με έναν τρόπο για την διευκόλυνση της μοντελοποίησης ηλεκτροχημικών φαινομένων. Θα παρουσιαστούν τρεις τρόποι αποτύπωσης των εξισώσεων, οι οποίοι είναι απολύτως ισοδύναμοι μεταξύ τους, και θα γίνει προσπάθεια να φανερωθεί πότε είναι χρησιμότερος ο κάθε τρόπος γραφής.

Αρχικά, ορίζεται ένα νέο μέγεθος το οποίο προκύπτει ως η διαφορά του δυναμικού ισορροπίας της αντίδρασης από το δυναμικό του ηλεκτροδίου,

$$\eta = E - E_{eq} \quad (1.6)$$

Το μέγεθος αυτό καλείται *υπέρταση* δυναμικού και σκοπός είναι να εκφραστεί η πυκνότητα ρεύματος ως προς αυτό. Ένα ακόμη χρήσιμο μέγεθος είναι η *πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής*, και είναι η πυκνότητα ρεύματος όταν $\eta = 0 \implies E = E_{eq}$. Συμβολίζεται με i_0 και υπολογίζεται εύκολα από τα ήδη γνωστά, καθώς όταν ισχύει $E = E_{eq}$ ακολουθεί πως $i_f = 0 \implies i_c = i_a = i_0$. Επιλύοντας υπολογίζεται πως,

$$i_0 = nF c_A^* k_c e^{-\frac{\alpha n F}{RT} E_{eq}} = nF c_O^* k_a e^{-\frac{\alpha n F}{RT} (E - E_{eq})} \quad (1.7)$$

Συνδυάζοντας τις παραπάνω,

$$i_f = i_0 \left(\frac{c_A}{c_A^*} e^{\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \eta} - \frac{c_O}{c_O^*} e^{-\frac{\alpha n F}{RT} \eta} \right) \quad (1.8)$$

όπου c_{A^*} , c_{O^*} οι συγκεντρώσεις των αντίστοιχων ειδών στον κύριο όγκο του διαλύματος. Ο τρίτος και τελευταίος τρόπος έκφρασης της εν λόγω εξάρτησης συμβαίνει

όταν στις εξισώσεις εμφανίζεται το πρότυπο δυναμικό ισορροπίας E° . Αν οριστεί ως,

$$k^\circ = k_c e^{-\frac{\alpha n F}{RT} E^\circ} = k_a e^{\frac{(1-\alpha) n F}{RT} E^\circ} \quad (1.9)$$

η πρότυπη σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης. τότε ο τρίτος ισοδύναμος τρόπος έκφρασης της εξάρτησης,

$$i = n F k^\circ \left(c_A e^{\frac{(1-\alpha) n F}{RT} (E - E^\circ)} - c_O e^{-\frac{\alpha n F}{RT} (E - E^\circ)} \right) \quad (1.10)$$

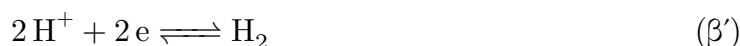
Στην συγκεκριμένη εργασία λαμβάνονται υπ'όψιν τα επιφανειακά φαινόμενα στην επιφάνεια ενός μετάλλου σε όξινα διαλύματα. Οι περισσότεροι θεμελιώδεις ηλεκτροχημικές δράσεις που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου συνιστούν την μεταφορά φορτίου από το μέταλλο στη στερεή κατάστασή του προς το διάλυμα. Η δράση αυτή είναι μια ετερογενής αντίδραση όπως και παραπάνω, με τη διαφορά ότι το ίδιο το ηλεκτρόδιο συμμετέχει στην αντίδραση, όπως παρακάτω,



Η εξάρτηση της ταχύτητας από το δυναμικό δεν παρουσιάζει διαφορά. Στην εξάρτηση όμως από τις συγκεντρώσεις, η συγκέντρωση του αναγωγικού (επιφάνεια M) αντικαθίσταται από την συγκέντρωση των ελεύθερων επιφανειακών θέσεων στις οποίες μπορεί να λάβει χώρα η παραπάνω αντίδραση, Γ_M , εκφρασμένη σε γραμμομόρια ανά μονάδα επιφάνειας [7,8]. Στις παραπάνω εξισώσεις έχει αγνοηθεί η προσρόφηση επιφανειακών ειδών ως στάδιο του μηχανισμού της αντίδρασης.

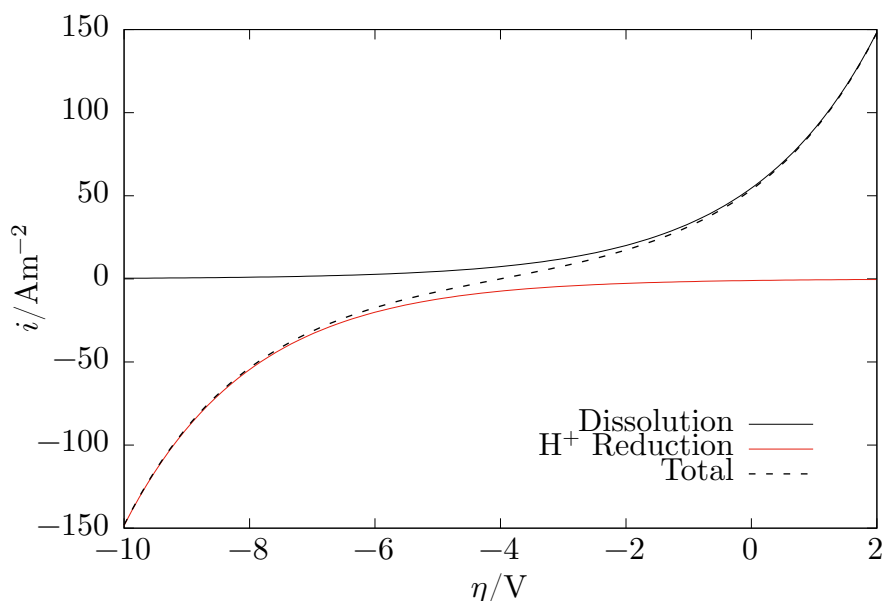
1.2.2 Μικτό ηλεκτρόδιο

Στην περίπτωση που ένα μέταλλο σε όξινο διάλυμα έχει πρότυπο δυναμικό καθοδικότερο του δυναμικού αναγωγής των H^+ , δηλαδή $E^\circ < 0$ V, στην επιφάνεια συμβαίνουν αυθόρμητα δύο αντιδράσεις,



Η 2η αντίδραση λαμβάνει χώρα με μεγαλύτερο ρυθμό σε περισσότερο όξινα διαλύματα (μεγαλύτερη συγκέντρωση $[H^+]$). Στις συνθήκες που μελετάται στο σύστημα δεν υπάρχει αέριο H_2 και η συγκέντρωση $[M^{n+}]$ κοντά στο ηλεκτρόδιο μπορεί να αγνοηθεί, οπότε λαμβάνεται υπ'όψιν μονάχα η αντίδραση αναγωγής των H^+ σε αέριο H_2 και η διάλυση του M προς τα ιόντα του. Εάν η ισορροπία της ηλεκτροδιάλυσης συμβαίνει καθοδικότερα της ισορροπίας αναγωγής των H^+ (κατά σύμβαση $E_{eq} = 0$ μετρημένο με NHE για την αντίδραση αυτή) τότε σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος το σύστημα παραμένει συνεχώς εκτός ισορροπίας και οι δύο αντιδράσεις αυτές γίνονται με τον ίδιο ρυθμό ώστε να διατηρείται σταθερό το συνολικό φορτίο. Σχηματικά το φαινόμενο αυτό φαίνεται για αυθαίρετες τιμές παραμέτρων στο Σχήμα 1.2. Σημειώνεται πως το συνολικό ρεύμα οφείλεται σε δύο διαφορετικές

αντιδράσεις (οξείδωση M προς M^{n+} και αναγωγή H^+ προς H_2) και διαφέρει από την πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής, i_0 , η οποία αφορά σε μια οξειδοαναγωγή. Το φαινόμενο αυτό οδηγεί στην αυθόρμητη ηλεκτροδιάλυση του μεταλλικού ηλεκτροδίου και το σύστημα παραμένει εκτός ισορροπίας. Το δυναμικό που αποκτά το ηλεκτρόδιο είναι εκείνο στο οποίο η συνολική πυκνότητα ρεύματος από τις δύο αντιδράσεις είναι μηδενική. Η σημασία του φαινομένου αυτού είναι μεγάλη διότι η διάβρωση των μετάλλων σε όξινο περιβάλλον αποτελεί διαχρονικό πρόβλημα προς αντιμετώπιση.



Σχήμα 1.2: Πυκνότητες ρεύματος για μικτό ηλεκτρόδιο.

1.3 Μηχανισμοί μεταφοράς μάζας

Όπως διαπιστώθηκε παραπάνω, ο ρυθμός της ηλεκτροχημικής αντίδρασης εξαρτάται από το δυναμικό του ηλεκτροδίου αλλά και από τις συγκεντρώσεις των διαλυμένων ειδών στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Απουσία μεταφοράς μάζας οι συγκεντρώσεις αυτές αναμένεται να είναι ίδιες με τις συγκεντρώσεις στον κύριο όγκο του διαλύματος. Σε πραγματικές συνθήκες όμως, λόγω της ηλεκτροχημικής αντίδρασης που συμβαίνει στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου οι συγκεντρώσεις αυτές διαφέρουν. Συνεπώς ο ρυθμός της αντίδρασης θα εξαρτάται και από τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας.

Στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα, τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας λαμβάνουν χώρα στα σημεία στα οποία εμφανίζεται βαθμίδωση σε ένα δυναμικό [2,6]. Για την φυσικοχημική περιγραφή του συστήματος, το δυναμικό αυτό είναι το χημικό δυναμικό του κάθε είδους και το ηλεκτρικό δυναμικό. Συνολικά, η μεταφορά μάζας μπορεί να θεωρηθεί πως οφείλεται στην βαθμίδα ηλεκτροχημικού δυναμικού. Το ηλεκτροχημικό δυναμικό εξαρτάται από τη θέση ως εξής,

$$\bar{\mu}_k(\mathbf{x}) = \mu_k^\circ + RT \ln c_k(\mathbf{x}) + z_k F \phi(\mathbf{x}) \quad (1.13)$$

όπου μ_k° το πρότυπο χημικό δυναμικό του είδους k . Παραγωγίζοντας ως προς τη θέση,

$$\nabla \bar{\mu}_k(\mathbf{x}) = -u_k \frac{RT}{c_k(\mathbf{x})} \nabla c_k(\mathbf{x}) - z_k F u_k \nabla \phi(\mathbf{x}) \quad (1.14)$$

Οι παραπάνω όροι εκφράζουν δύναμη ανά γραμμομόριο αντιστοίχως λόγω βαθμίδας ηλεκτροχημικού δυναμικού, συγκέντρωσης και ηλεκτρικού δυναμικού. Πολλαπλασιάζοντας με την ευκινησία u_k και τη συγκέντρωση του ιόντος προκύπτει η ροή του σωματιδίου,

$$\mathbf{j}_k(\mathbf{x}) = -D_k \nabla c_k(\mathbf{x}) - z_k F u_k c_k(\mathbf{x}) \nabla \phi(\mathbf{x}) \quad (1.15)$$

Η ροή λόγω συναγωγής εκφράζεται από την κάτωθι εξίσωση,

$$\mathbf{j}_{\text{conv},k} = c_k \mathbf{v}_x \quad (1.16)$$

όπου \mathbf{v}_x η ταχύτητα του διαλύματος στις συντεταγμένες \mathbf{x} . Οπότε και η συνολική ροή είναι,

$$\mathbf{j}_k(\mathbf{x}) = -D_k \nabla c_k(\mathbf{x}) - z_k F u_k c_k(\mathbf{x}) \nabla \phi(\mathbf{x}) + c_k \mathbf{v}_x \quad (1.17)$$

Η κίνηση των φορτισμένων σωματιδίων συνιστά ηλεκτρικό ρεύμα. Η πυκνότητα ρεύματος λόγω της κίνησης των σωματιδίων είναι

$$\mathbf{i}_1 = F \sum_{k=1}^N z_k \mathbf{j}_k \implies \mathbf{i}_1 = -F \sum_k z_k D_k \nabla c_k - F^2 \nabla \phi \sum_k z_k^2 u_k c_k + F \mathbf{v}_x \sum_k z_k c_k \quad (1.18)$$

Αγνοώντας το μήκος της ηλεκτροχημικής διεπιφάνειας, το διάλυμα είναι ηλεκτρικά ουδέτερο, δηλαδή,

$$\sum_k z_k c_k = 0 \quad (1.19)$$

οπότε ο όρος συναγωγής δεν συνεισφέρει στο συνολικό ρεύμα. Σε μια διάσταση η ροή γράφεται ως εξής,

$$j_k(x) = -D_k \frac{d}{dx} c_k(x) - z_k F u_k c_k(x) \frac{d}{dx} \phi(x) + c_k v_k \quad (1.20)$$

και η αντίστοιχη πυκνότητα ρεύματος,

$$i = -F \sum_k z_k D_k \frac{\partial}{\partial x} c_k - F^2 \frac{\partial}{\partial x} \phi \sum_k z_k^2 u_k c_k \quad (1.21)$$

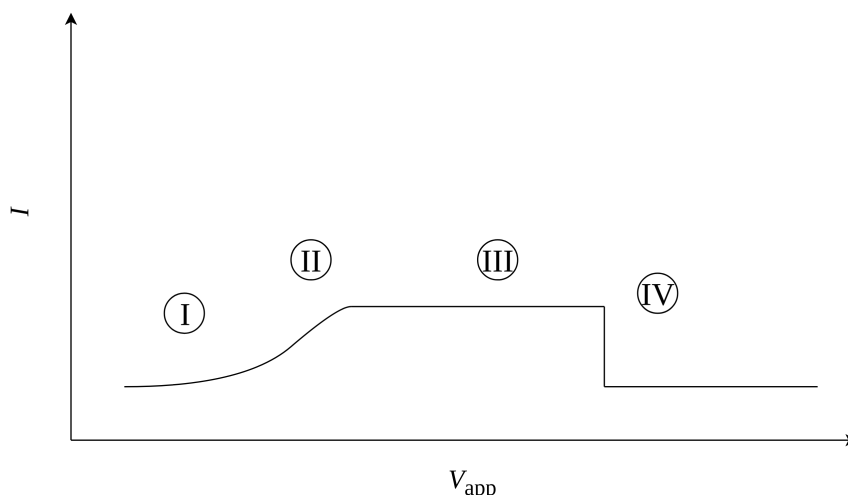
1.4 Ανοδική συμπεριφορά

1.4.1 Καμπύλη πόλωσης

Για την επιφανειακή κατάσταση των μετάλλων αλλά και του συστήματος γενικότερα, μια απεικόνιση εμπλουτισμένη με χρήσιμη πληροφορία είναι η *καμπύλη πόλωσης*, δηλαδή η εξάρτηση του διερχόμενου ρεύματος από το δυναμικό του ηλεκτροδίου. Στην περίπτωση που ένα μεταλλικό ηλεκτρόδιο εμβαπτιστεί σε όξινο ηλεκτρολυτικό διάλυμα και πολωθεί ανοδικά, οι συνήθεις παρατηρήσεις είναι οι ίδιες για έναν μεγάλο αριθμό μετάλλων, συμπεριλαμβανομένου και του Fe:

- αρχικά εκθετική εξάρτηση της πυκνότητας ρεύματος λόγω ηλεκτροδιάλυσης
- γραμμική εξάρτηση λόγω πεπερασμένης αγωγιμότητας στο διάλυμα
- παθητικοποίηση από κάποιο επιφανειακό είδος (συνήθως άλας προϊόντων της ηλεκτροδιάλυσης) που καταβυθίζεται στην επιφάνεια
- παθητικοποίηση από οξείδιο που σχηματίζεται στην επιφάνεια

Η καμπύλη πόλωσης που απεικονίζει τα φαινόμενα που αναφέρονται παραπάνω παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.3, όπου I το ρεύμα που διαρρέει το ηλεκτρόδιο και V_{app} το εφαρμοζόμενο.



Σχήμα 1.3: Η ανοδική συμπεριφορά των μετάλλων όπως φαίνεται στην καμπύλη πόλωσης. Παρουσιάζεται I. η εκθετική εξάρτηση της ηλεκτροδιάλυσης από το δυναμικό του ηλεκτροδίου II. η γραμμική εξάρτηση λόγω πεπερασμένης αγωγιμότητας και η ελάττωση του ρεύματος λόγω επιφανειακών φαινομένων III. η συμπεριφορά οριακού ρεύματος και IV. η παθητικοποίηση από σχηματιζόμενο οξείδιο.

1.4.2 Δυναμικό παθητικοποίησης

Το σημαντικότερο χαρακτηριστικό στην καμπύλη πόλωσης είναι το δυναμικό στο οποίο παρατηρείται η παθητικοποίηση και δεν είναι δύσκολο να κατανοηθεί

το γιατί. Το παθητικό στρώμα ελαττώνει το ρεύμα που διέρχεται από το σύστημα κατά πολλές τάξεις μεγέθους και η ηλεκτροδιάλυση λαμβάνει χώρα με αντιστοιχών τάξεων μεγέθους ελαττωμένο ρυθμό. Έτσι, για μια χρηστική εφαρμογή ενός μετάλλου - ή κράματός του - στην οποία απαιτείται η σταθερότητά του σε όξινο περιβάλλον η παθητική κατάσταση το προστατεύει από τη διάλυση.

Στην πραγματικότητα οι εξαρτήσεις από το δυναμικό του ηλεκτροδίου πάντοτε μετριούνται βάσει ενός ηλεκτροδίου αναφοράς. Πεπερασμένη αγωγιμότητα ισοδυναμεί με αντίσταση οπότε μεταξύ ηλεκτροδίου αναφοράς και επιφάνειας μετάλλου εμφανίζεται μια πτώση τάσης όταν το σύστημα διαρρέεται από ρεύμα. Η διαφορά δυναμικού αυτή είναι εξαρτώμενη από το διερχόμενο ρεύμα¹ και μεταβάλλει το δυναμικό του ηλεκτροδίου σε τιμές διαφορετικές από τις επιβαλλόμενες. Αυτό ουσιαστικά σημαίνει πως με συμβατικά όργανα και μεγέθη ηλεκτροδίων δεν δύναται να υπάρξει απολύτως ποτενσιοστατικό πείραμα, δηλαδή να επιβληθεί ακριβής διαφορά δυναμικού μεταξύ ενός ηλεκτροδίου και ενός δυναμικού αναφοράς, εφόσον διαρρέεται το σύστημα από ρεύμα. Το αποτέλεσμα είναι το δυναμικό του ηλεκτροδίου στο οποία παρατηρείται η μετάβαση από ενεργό σε παθητικό ηλεκτρόδιο διαφέρει από την τιμή για την μετάβαση από παθητική σε ενεργή κατάσταση. Αν, δηλαδή, η καμπύλη πόλωσης προκύπτει από μέτρηση του ρεύματος που διαρρέει το σύστημα κατά την σάρωση του επιβαλλόμενου δυναμικού, θα παρατηρηθεί μια υστέρηση μεταξύ των τιμών παθητικοποίησης και ενεργοποίησης. Το δυναμικό παθητικοποίησης το οποίο αναφέρεται και ως δυναμικό *Flade* αφορά στην δεύτερη περίπτωση, στην οποία η μέτρηση δεν επηρεάζεται από την ένταση του ρεύματος.

1.4.3 Δυναμικά φαινόμενα στην περιοχή υστέρησης

Έχει παρατηρηθεί πως κατά την πειραματική ποτενσιοστατική επιβολή του δυναμικού του ηλεκτροδίου είναι παρατηρήσιμες ταλαντώσεις του ρεύματος ανάλογα με τις πειραματικές συνθήκες.

Ειδικότερα, το σύστημα $Fe|n\ M\ H_2SO_4$ εμφανίζει μια πλούσια δυναμική συμπεριφορά, η οποία έχει μελετηθεί εκτενώς, και περιλαμβάνει τα φαινόμενα της διπλής ευστάθειας, περιοδικών και χαοτικών ταλαντώσεων. Για την διαλεύκανση των δυναμικών και κατ'επέκταση των φυσικοχημικών φαινομένων που λαμβάνουν χώρα κατά τους κύκλους ταλαντώσεων στο συγκεκριμένο σύστημα έχει γίνει μια προσπάθεια ταξινόμησης των ταλαντώσεων.

Για την περίπτωση των ταλαντώσεων του ρεύματος σε ηλεκτρόδιο Fe εμβαπτισμένου σε όξινο διάλυμα υπό ποτενσιοστατικές συνθήκες έχουν προταθεί σενάρια και μοντέλα, από τα οποία θα συζητηθεί το μοντέλο *Franck-FitzHugh*. Το μοντέλο αυτό περιγράφει ποιοτικά τα δυναμικά φαινόμενα τα οποία λαμβάνουν χώρα στο σύστημα κατά τις ταλαντώσεις λαμβάνοντας υπ'όψιν την μεταβολή του pH κοντά στο ηλεκτρόδιο. Το pH κοντά στο ηλεκτρόδιο² μεταβάλλεται λόγω μεταφοράς των

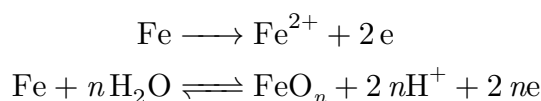
¹ Πολλές φορές λόγω σταθερής συγκέντρωσης στο διάλυμα η διαφορά δυναμικού είναι γραμμική και η αντίσταση του διαλύματος ωμική. Τούτο αναφέρεται ως δευτεροταγής κατανομή (δυναμικού, συγκεντρώσεων). Γενικότερα όμως, και στην περίπτωση που μελετάται στην παρούσα εργασία, οι συγκεντρώσεις στο διάλυμα μεταβάλλονται και η πτώση τάσης στο διάλυμα κοντά στο ηλεκτρόδιο δεν είναι γραμμική. Παρ'όλα αυτά είναι σαφές πως επηρεάζεται από την ένταση του ρεύματος που διαρρέει το σύστημα.

² Η γνώση του pH προφανώς ισοδυναμεί με τη γνώση της συγκέντρωσης $[H^+]$.

ιόντων H^+ προς τον κύριο όγκο του διαλύματος εφόσον «διώκονται» από τα παραγόμενα Fe^{2+} , ώστε να διατηρηθεί το φορτίο και να παραμείνει το διάλυμα ηλεκτρικώς ουδέτρο. Φυσικά, το μοντέλο εξηγεί την κάτωθι εικόνα,

1. Τα ιόντα H^+ μεταφέρονται μακριά από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου λόγω παραγωγής Fe^{2+} , συνεπώς αυξάνεται τοπικά το pH.
2. Ο σχηματισμός του οξειδίου είναι πλέον θερμοδυναμικά επιτρεπτός και το ηλεκτρόδιο παθητικοποιείται από αυτό.
3. Τα ιόντα Fe^{2+} μεταφέρονται στο διάλυμα λόγω διαφοράς ηλεκτροχημικού δυναμικού (ηλεκτρομεταφορά και διάχυση), οπότε τα ιόντα H^+ μεταφέρονται με τους ίδιους μηχανισμούς πίσω στην επιφάνεια, συνεπώς ελαττώνεται το pH.
4. Ο σχηματισμός του οξειδίου είναι πλέον μη επιτρεπτός θερμοδυναμικά, οπότε το οξύδιο καταστρέφεται. Στο στάδιο αυτό το ηλεκτρόδιο διαρρέεται από το ρεύμα ηλεκτροδιάλυσης. Ολοκληρώθηκε ένας κύκλος ταλάντωσης, το σύστημα επιστρέφει στο στάδιο 1.

Το μοντέλο περιλαμβάνει δύο ηλεκτροδιακές ανοδικές διεργασίες,



Αν συμβολιστεί με E_f το δυναμικό Flade [9, 10], τότε εξαρτάται από το pH θερμοδυναμικά από την εξίσωση Nernst,

$$E_f = E_f^\circ - \frac{RT}{F} \ln \frac{[H^+]_{\text{bulk}}}{[H^+]_{\text{el}}} \quad (1.22)$$

όπου $[H^+]_{\text{bulk}}$ η συγκέντρωση των H^+ στον κύριο όγκο του διαλύματος και $[H^+]_{\text{el}}$ η συγκέντρωση των H^+ κοντά στο ηλεκτρόδιο.

Από την εικόνα που μόλις περιγράφηκε είναι πρόδηλο πως το συγκεκριμένο μοντέλο λαμβάνει υπ'όψιν την θερμοδυναμική του συστήματος για να περιγραφούν δυναμικά φαινόμενα μεταβατικής καταστάσεως.

Κεφάλαιο 2

Πειραματική μελέτη σχηματισμού επιφανειακών ειδών

Κατά τις ανοδικές διεργασίες των μετάλλων έχει παρατηρηθεί ότι σχηματίζονται επιφανειακά είδη σχετιζόμενα με τα προϊόντα της ηλεκτροδιάλυσης, η εμφάνιση των οποίων μεταβάλλει την παρατηρούμενη καμπύλη πόλωσης. Μάλιστα, αναφέρεται πως τα σχηματιζόμενα αυτά είδη παθητικοποιούν μερικώς την επιφάνεια του ηλεκτροδίου και αποτελούν απαραίτητη προϋπόθεση για την παθητικοποίησή τους από οξείδιο [11–17].

Προκειμένου να μελετηθούν τα φαινόμενα που οδηγούν στον σχηματισμό επιφανειακών ειδών εκτελούνται πειράματα σε διάταξη τριών ηλεκτροδίων. Η διάταξη για το συγκεκριμένο πείραμα απαιτεί τη χρήση ποτενσιοστάτη. Κατά το πείραμα τριών ηλεκτροδίων είναι δυνατός ο έλεγχος του δυναμικού ενός ηλεκτροδίου¹ το οποίο εφεξής θα καλείται *ηλεκτρόδιο εργασίας* ως προς ένα γνωστό δυναμικό μιας γρήγορης οξειδοαναγωγής. Η οξειδοαναγωγή αυτή λαμβάνει χώρα σε ένα ξεχωριστό ηλεκτρόδιο, το *ηλεκτρόδιο αναφοράς*. Το ρεύμα διαρρέει το ηλεκτρόδιο εργασίας και το 3ο ηλεκτρόδιο, το *αντίθετο ή βοηθητικό* ηλεκτρόδιο. Το όργανο μετρά τη διαφορά δυναμικού και το ρεύμα το οποίο διαρρέει το ηλεκτρόδιο εργασίας με μια εσωτερική διάταξη τελεστικών ενισχυτών και ηλεκτρόμετρων.

Το ηλεκτρόδιο εργασίας είναι σύρμα Fe Armco. 99,99% το οποίο εγκυβωτίζεται σε εποξική ρητίνη ή τεφλόν, ώστε να είναι εκτεθειμένος μόνο ένας δίσκος διαμέτρου ίδιας με του σύρματος. Στη συγκεκριμένη περίπτωση η γεωμετρική διάμετρος του δίσκου είναι 1mm. Ως ηλεκτρόδιο αναφοράς χρησιμοποιείται ηλεκτρόδιο Ag/AgCl (KCl sat.) με πρότυπο δυναμικό ισορροπίας στους 25° C +197 mV μετρημένο ως προς πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου (NHE). Όλα τα δυναμικά που αναφέρονται από εδώ και στο εξής θα αναφέρονται σχετικά με το δυναμικό του ηλεκτροδίου αυτού. Ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο χρησιμοποιείται ράβδος γραφίτη.

Ο ποτενσιοστάτης είναι Princeton Applied Research (PAR) 263 A. Για την καταγραφή του μετρούμενου δυναμικού και ρεύματος χρησιμοποιείται ως μετατροπέας αναλογικού προς ψηφιακού σήματος κάρτα Advantech PCI 1711 προγραμματισμένη

¹ Αν και είναι δυνατή η εξάλειψη της επίδρασης πτώσης τάσης στο διάλυμα, δεν λαμβάνεται υπ' όψιν στις μετρήσεις που παρουσιάζονται.

καταλλήλως δια μέσου VB 6.0. Για τον έλεγχο της περιστροφής του ηλεκτροδίου γίνεται χρήση διάταξης περιστρεφόμενου ηλεκτροδίου μάρκας Heidolph και έλεγχος της ταχύτητας περιστροφής με στροβοσκόπιο.

Το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος που μετράται είναι -440 mV. Είναι αναμενόμενο να μην μετράται το πρότυπο δυναμικό της ισορροπίας,



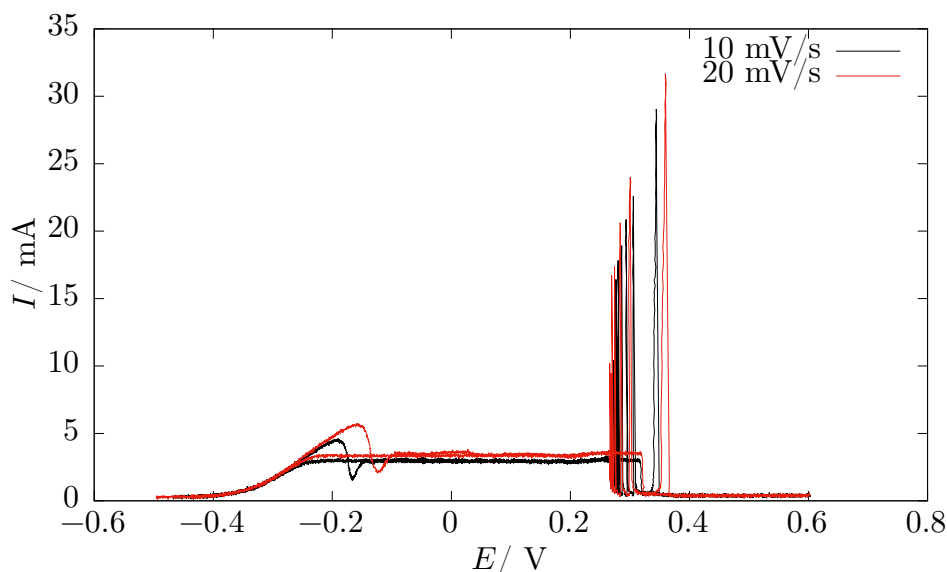
διότι το ηλεκτρόδιο είναι μίκτο και συμβαίνει ταυτόχρονα η,



οπότε βάσει όσων αναφέρθηκαν εισαγωγικώς το μετρούμενο δυναμικό στο ανοικτό κύκλωμα είναι διαφορετικό.

Η απόκριση του συστήματος Fe|1M H₂SO₄ σε γραμμική σάρωση του δυναμικού του ηλεκτροδίου από το ανοικτό κύκλωμα έως τα 600 mV παρουσιάζεται ενδεικτικά για δύο ταχύτητες σάρωσης (10 και 20 mV/s) στο Σχήμα 2.1. Το Σχήμα 2.1 αφορά μόνο σε στατικό ηλεκτρόδιο, δηλαδή δίχως περιστροφή. Η σάρωση πραγματοποιήθηκε με δύο ταχύτητες σάρωσης στις οποίες είναι εύκολο να παρατηρηθούν τα φαινόμενα μεταβατικής κατάστασης που χαρακτηρίζουν το σύστημα, δηλαδή τα σχετιζόμενα με τον σχηματισμό επιφανειακών ειδών καθώς και η περιοχή των ταλαντώσεων. Ενώ η περιοχή αυτή εξαρτάται αποκλειστικά από την τιμή του επιβαλλόμενου δυναμικού, το φαινόμενο αύξησης και μείωσης του ρεύματος στην ανοδική σάρωση μεταβάλλεται ανάλογα με την ταχύτητα σάρωσης. Μάλιστα αν το πείραμα εκτελεστεί σε χαμηλότερες ταχύτητες σάρωσης το φαινόμενο αυτό δεν παρατηρείται.

Επιπλέον, κάθε κυκλικές σαρώσεις οδηγούν σε μεταβλητή απόκριση ως προς το συνολικό ρεύμα που διαρρέει το σύστημα. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να εξηγηθεί είτε λόγω διαφορών στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου από σχηματισμένα είδη είτε λόγω διαφορετικής σύστασης του διαλύματος κοντά στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου λόγω μεταφοράς των παραγόμενων και καταλισκόμενων ιόντων από και προς την επιφάνεια λόγω διάχυσης, ηλεκτρομεταφοράς ή εξαναγκασμένης ροής.



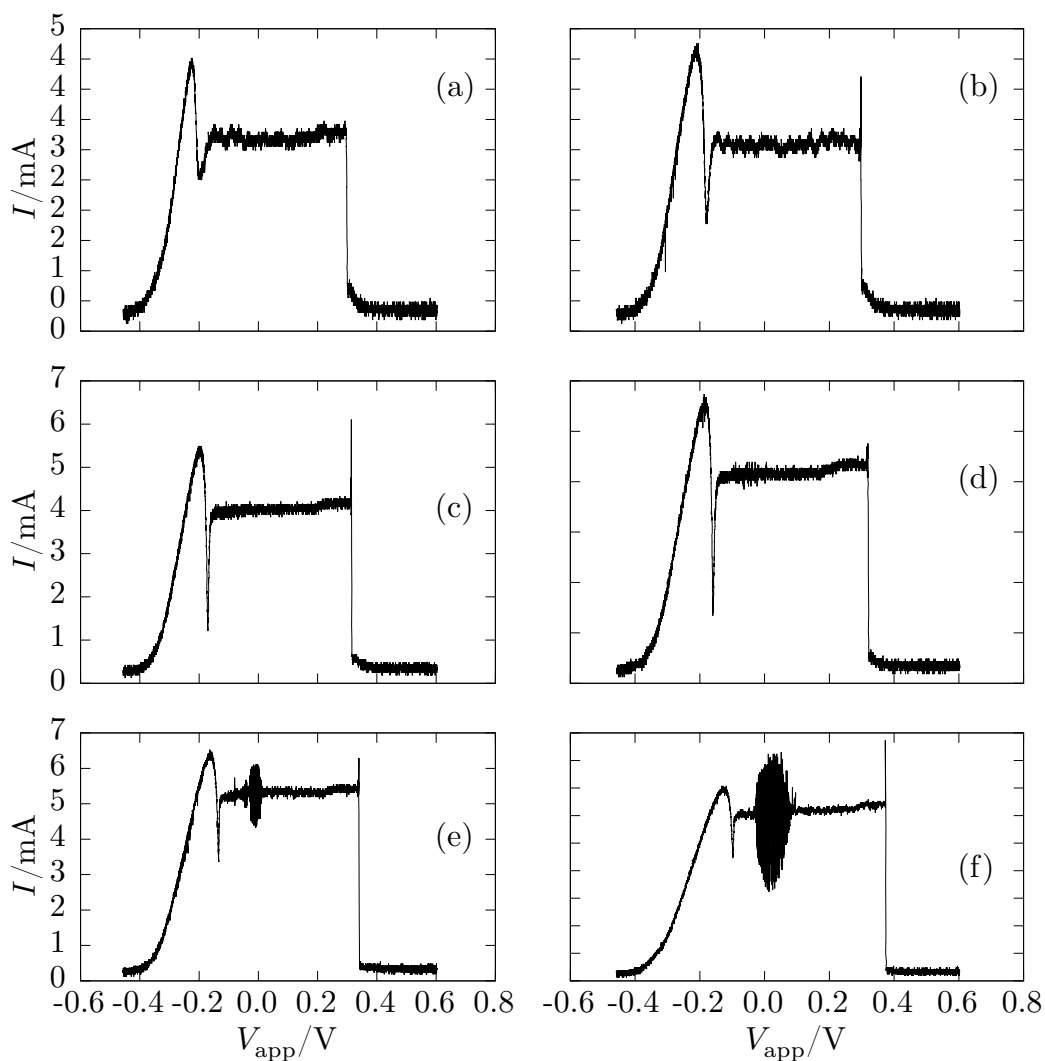
Σχήμα 2.1: Κυκλική σάρωση του δυναμικού με διαφορετικές ταχύτητες σάρωσης. Το ηλεκτρόδιο είναι στατικό. Διακρίνονται οι περιοχές I, II, III και IV καθώς και ένα εύρος δυναμικού (0.27 έως 0.33 V) στο οποίο παρατηρούνται ταλαντώσεις του ρεύματος. Οι ταλαντώσεις αυτές εμφανίζονται μόνο στην καθοδική σάρωση.

Για την περαιτέρω διαλεύκανση της επιφανειακής κατάστασης κατά την ανοδική σάρωση εκτελούνται τα ίδια πειράματα με περιστρεφόμενο ηλεκτρόδιο, στα οποία η συγκέντρωση των χημικών ειδών στο διάλυμα στην περιοχή κοντά στην επιφάνεια είναι κατανομημένη.

Οι ανοδικές σαρώσεις για το σύστημα αυτό παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.2. Για όλες τις ταχύτητες περιστροφής παρατηρείται μια ελάχιστη μεταβολή στην τιμή του ρεύματος που διαρρέει το σύστημα (< 0.5 mA) στα $+200$ mV. Για υψηλότερες τιμές ταχύτητας περιστροφής (> 800 rpm) εμφανίζεται μια αστάθεια στα 0.0 V. Η αστάθεια αυτή αφορά σε ταλαντώσεις του ρεύματος υπό ποτενσιοστατικές συνθήκες και παρατηρείται μόνο στην ανοδική σάρωση [18]. Η εξάρτηση του πλάτους των ταλαντώσεων από την ταχύτητα περιστροφής υποδεικνύει την συμμετοχή φαινομένων μεταφοράς μάζας στον μηχανισμό που ευθύνεται για τις ταλαντώσεις, και συνεπώς στον μηχανισμό με τον οποίο σχηματίζονται και καταστρέφονται τα επιφανειακά είδη. Όσον αφορά στις ταλαντώσεις στο εύρος $+290$ έως 320 mV, στην ποτενσιοστατική σάρωση δεν παρατηρείται διαφορά. Παρατηρείται όμως διαφορά στο δυναμικό παθητικοποίησης για τις περιπτώσεις στις οποίες εμφανίζεται ο θύσανος των ταλαντώσεων στον σχηματισμό των επιφανειακών ειδών. Η διαφορά αυτή αποδίδεται αφενός στην επιφανειακή κατάσταση του ηλεκτροδίου (σχηματισμένο άλας) και αφετέρου στην διαφορετική κατανομή των ιόντων H^+ κοντά στην επιφάνεια. Από τη θεωρία είναι αναμενόμενο άλλωστε το δυναμικό Flade - και ακολούθως το δυναμικό στο οποίο παρατηρείται πειραματικώς η παθητικοποίηση - να είναι συνάρτηση της συγκέντρωσης των H^+ .

Η περιοχή δυναμικού στην οποία το ρεύμα παραμένει σταθερό παρουσιάζει επίσης ενδιαφέρον, διότι η τιμή του ρεύματος εκείνου εξαρτάται από την ταχύτητα περιστροφής του ηλεκτροδίου, οπότε και από τις συγκεντρώσεις των ιόντων τα οποία

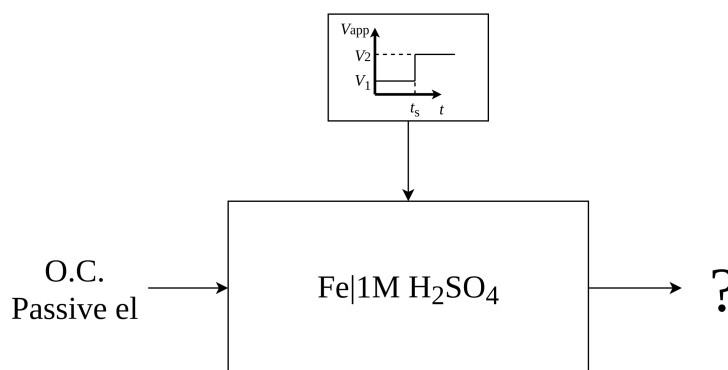
ευρίσκονται στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα. Ενώ υπάρχουν ενδείξεις για την εξάρτηση του ρεύματος αυτού από τις μεταβολές στην επιφανειακή συγκέντρωση των ιόντων που ευρίσκονται στο διάλυμα, δεν είναι ακόμη σαφές αν ταυτόχρονα λαμβάνουν χώρα και περισσότερα επιφανειακά φαινόμενα. Σημειώνεται εδώ πως ο όρος *οριακό ρεύμα* αποφεύγεται στην περίπτωση της πρώιμης αυτής παθητικοποίησης στην παρούσα εργασία διότι αφορά σχεδόν αποκλειστικά σε ελάττωση του ρεύματος λόγω περιορισμού συγκέντρωσης. Αντίθετα, στην περίπτωση αυτή είναι σημαντικό να ξεκαθαριστεί ότι η ελάττωση και σταθεροποίηση του ρεύματος συμβαίνει λόγω κάλυψης μέρους της επιφάνειας από επιφανειακά είδη.



Σχήμα 2.2: Ανοδικές σαρώσεις του δυναμικού από το ανοικτό κύκλωμα (-440 mV) έως τα +600 mV με ταχύτητα σάρωσης 10 mV/s. Ταχύτητα περιστροφής (a) 0 rpm (b) 125rpm, (c) 300rpm, (d) 500rpm, (e) 800 rpm, (f) 1300 rpm. 10 mV/s.

2.1 Πειράματα βηματικής επιβολής δυναμικού

Για την περαιτέρω διαλεύκανση των επιφανειακών ειδών και δράσεων αλλά και των φαινομένων μεταφοράς μάζας στην περιοχή κοντά στην επιφάνεια πραγματοποιούνται πειράματα χαλάρωσης στα οποία παρατηρείται η απόκριση του ρεύματος που διαρρέει το ηλεκτρόδιο ως προς το χρόνο έπειτα από βηματική επιβολή επιθυμητής τιμής στο δυναμικό του ηλεκτροδίου. Αρχική κατάσταση του ηλεκτροδίου είναι είτε η παθητική κατάσταση είτε το ελεύθερο (ακάλυπτο) ηλεκτρόδιο Fe στο ανοικτό κύκλωμα. Η διαταραχή μπορεί να παρουσιαστεί σχηματικά με το κάτωθι σχήμα,



Σχήμα 2.3: Διαταραχή του συστήματος $1M|H_2SO_4$ με βηματική επιβολή στην παράμετρο δυναμικό του ηλεκτροδίου, V_{app} . Η αρχική κατάσταση είναι είτε το ανοικτό κύκλωμα (O.C. $V_{app} = -440$ mV) είτε η παθητική κατάσταση στο ηλεκτρόδιο (Passive el, $V_{app} = 600$ mV).

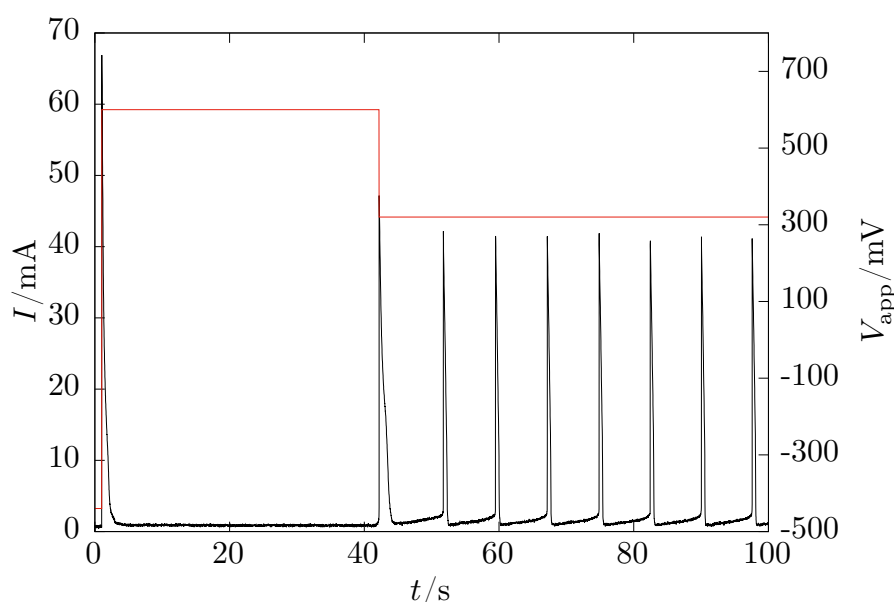
2.1.1 Αρχική κατάσταση: παθητικό ηλεκτρόδιο

Στο Σχήμα 2.4 παρουσιάζεται η μετάβαση από το ανοικτό κύκλωμα στην παθητική κατάσταση και στη συνέχεια στην περιοχή των ταλαντώσεων.

Η πρώτη μετάβαση πραγματοποιείται με βηματική επιβολή του δυναμικού του ηλεκτροδίου από την τιμή την οποία λάμβανε στο ανοικτό κύκλωμα (-440 mV) στα $+600$ mV, που αντιστοιχούν στην παθητική κατάσταση, όπου η κάλυψη του ηλεκτροδίου από οξείδιο μικρής αγωγιμότητας είναι πλήρης. Η μετάβαση αυτή συνοδεύεται από απότομη αύξηση του ρεύματος που διαρρέει το σύστημα και αντιστοιχεί στο ρεύμα ηλεκτροδιάλυσης και σχηματισμού οξειδίου - από 0 έως 2 s. Το οξείδιο καλύπτει πλήρως την επιφάνεια σε περίπου 2 s, και οδηγεί το ρεύμα που διαρρέει το σύστημα να ελαττωθεί κατά τάξεις μεγέθους. Σε αυτή την κατάσταση το ηλεκτρόδιο αναμένεται να είναι καλυμμένο μόνο από οξείδιο και όχι κάποιο άλλο επιφανειακό είδος, καθώς ο χρόνος ενεργής κατάστασης είναι πολύ μικρός για να προλάβει να σχηματιστεί οτιδήποτε άλλο στην επιφάνεια αλλά και λόγω της έλλειψης ποσότητας ιόντων Fe^{2+} τα οποία είναι απαραίτητα για τον σχηματισμό οποιουδήποτε επιφανειακού είδους.

Αφού έχει περάσει χρόνος 41 s στο δυναμικό του ηλεκτροδίου επιβάλλεται βηματική επιβολή προς τα 320 mV, δηλαδή εντός της περιοχής διπλής ευστάθειας. Σε αυτή την περίπτωση μια απότομη αποπαθητικοποίηση οδηγεί το σύστημα σε μια ταλάντωση πλάτους 50 mA και έπειτα από μια μεταβατική κατάσταση ακολουθείται από ταλαντώσεις σταθερής περιόδου και πλάτους από τον πρώτο κύκλο. Η έλλειψη σημαντικού χρόνου εκκίνησης των ταλαντώσεων και η άμεση σταθεροποίησή τους (1 κύκλος ταλαντώσεων αρκεί) συνεπάγεται ότι:

- είτε το επιφανειακό είδος σχηματίζεται άμεσα
- είτε δεν συμμετέχει στις ταλαντώσεις



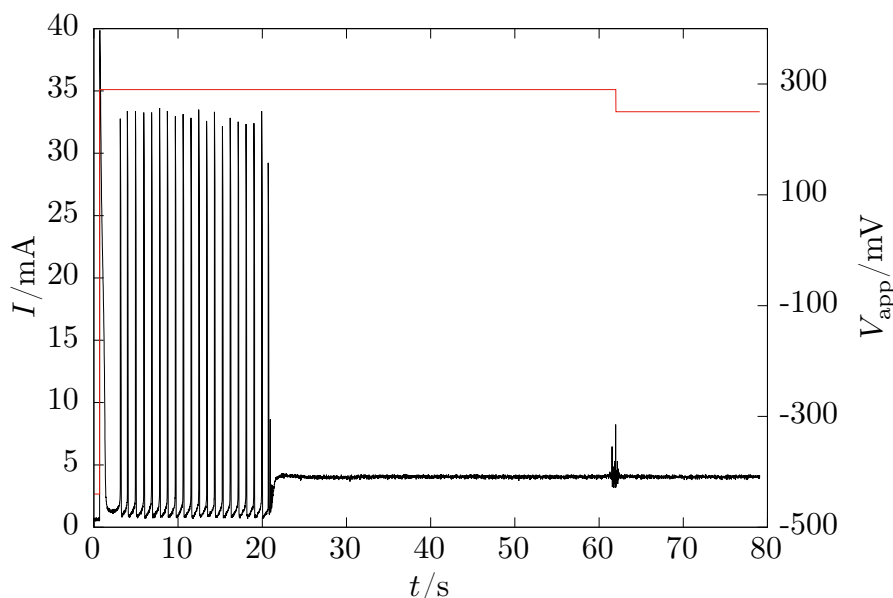
Σχήμα 2.4: Βηματική επιβολή από το ανοικτό κύκλωμα (-440 mV) προς την παθητική περιοχή (+600 mV) και έπειτα προς την περιοχή της διπλής ευστάθειας (+320 mV). Με μαύρη συνεχή γραμμή εμφανίζεται το ρεύμα και με κόκκινη συνεχή γραμμή το μετρούμενο και επιβαλλόμενο δυναμικό. Το ηλεκτρόδιο είναι στατικό. Οι ταλαντώσεις ξεκινούν άμεσα με σταθερό πλάτος 40 mA και περίοδο $T = 8$ s.

Στο Σχήμα 2.5 παρουσιάζεται μια ακόμη σειρά βηματικών επιβολών στην τιμή του δυναμικού του ηλεκτροδίου. Η αρχική επιβολή είναι από το ανοικτό κύκλωμα μέσα στη ζώνη των ταλαντώσεων, συγκεκριμένα στην τιμή +290 mV, για $t = 0$ s. Οι ταλαντώσεις ξεκινούν με παρόμοιο τρόπο είτε η αρχική συνθήκη είναι το ανοικτό κύκλωμα το οποίο ισοδυναμεί με ελεύθερο ηλεκτρόδιο Fe είτε η παθητική κατάσταση, όπου το ηλεκτρόδιο είναι πλήρως καλυμμένο από οξειδίο.

Το σύστημα αφήνεται να εκτελέσει μερικούς κύκλους ταλαντώσεων ώστε να διαπιστωθεί πως είναι αρχούντως όμοιες μεταξύ τους και στη συνέχεια επιβάλλεται βηματικά μια καθοδικότερη τιμή δυναμικού, εκτός του εύρους των ταλαντώσεων, συγκεκριμένα η τιμή +250 mV στα 21 s. Η μετάβαση ακολουθεί μια πορεία με

ταλαντώσεις μειούμενου πλάτους προς τη στατική κατάσταση η οποία αντιστοιχεί στην κάλυψη από ένα πρώιμο επιφανειακό είδος.

Στη συνέχεια για $t = 62\text{s}$ το δυναμικό του ηλεκτροδίου μετατοπίζεται για μια ακόμη φορά βηματικά στην προηγούμενη τιμή του ($+290\text{ mV}$) και το σύστημα αποκρίνεται όπως θα προέβλεπε θεωρητικά η διπλή ευστάθεια η οποία παρατηρείται και κατά τα πειράματα σαρώσεως της παραμέτρου δυναμικό, δηλαδή παραμένει στην ίδια στατική κατάσταση. Κατά την μετάβαση παρατηρείται ένας θύσανος ο οποίος σχετίζεται με την ύπαρξη αστάθειας κοντά στο σημείο αυτό και την απότομη μεταβολή της παραμέτρου.

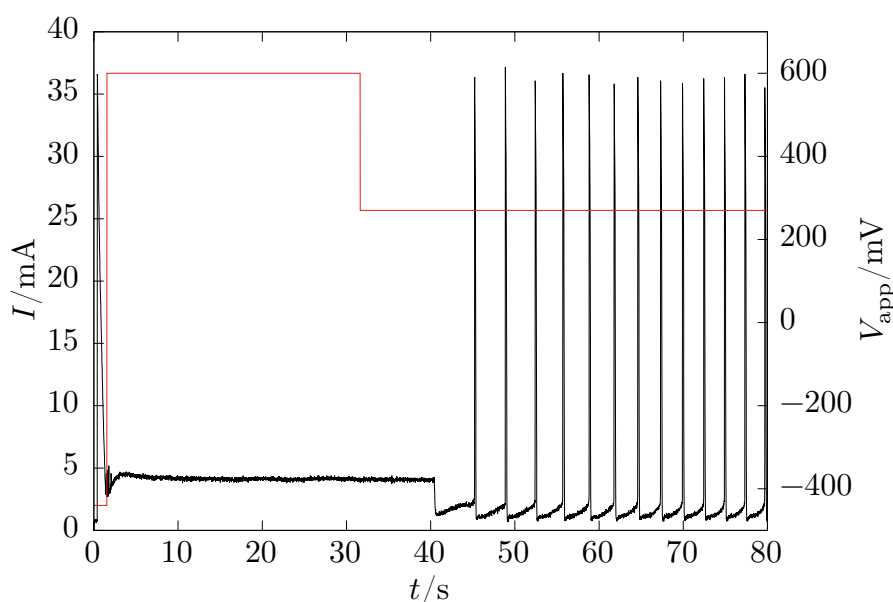


Σχήμα 2.5: Απόκριση του συστήματος σε σειρά τριών διαδοχικών βηματικών επιβολών: $t = 0\text{ s}$ ανοικτό κύκλωμα προς περιοχή ταλαντώσεων ($+290\text{ mV}$), $t = 21\text{ s}$ $+290\text{ mV}$ προς $+250\text{ mV}$, $t = 62\text{ s}$ $+250\text{ mV}$ προς $+290\text{ mV}$. Το σύστημα οδηγείται σε ταλαντούμενη συμπεριφορά με σταθερό πλάτος και περίοδο άμεσα. Από την ταλαντούμενη συμπεριφορά με μια γρήγορη μετάβαση (αποσβενύμενη ταλάντωση) καταλήγει στην στατική κατάσταση που αντιστοιχεί στην πρώιμη παθητικοποίηση. Η τελευταία διαταραχή δεν οδηγεί το σύστημα σε διαφορετική στατική κατάσταση, όπως αναμένεται από την διπλή ευστάθεια στο συγκεκριμένο εύρος δυναμικού.

Στο Σχήμα 2.6 παρουσιάζεται η απόκριση στην μετάβαση από το ανοικτό κύκλωμα στην κατάσταση μερικής παθητικοποίησης ($t = 0\text{ s}$, $+250\text{ mV}$) και στη συνέχεια από την πρώιμη παθητικοποίηση προς την περιοχή ταλαντώσεων ($t = 40\text{ s}$, $+305\text{ mV}$). Η πρώτη μετάβαση χαρακτηρίζεται από πολύ μικρές και γρήγορες ταλαντώσεις με μειούμενο πλάτος που αμέσως καταλήγει στην αντίστοιχη στατική κατάσταση. Μετά τη δεύτερη μετάβαση το σύστημα εκτελεί αμέσως ταλαντώσεις έπειτα από την παθητικοποίηση από οξείδιο. Η περίοδος και το πλάτος σταθεροποιούνται έπειτα από λίγους κύκλους ταλάντωσης.

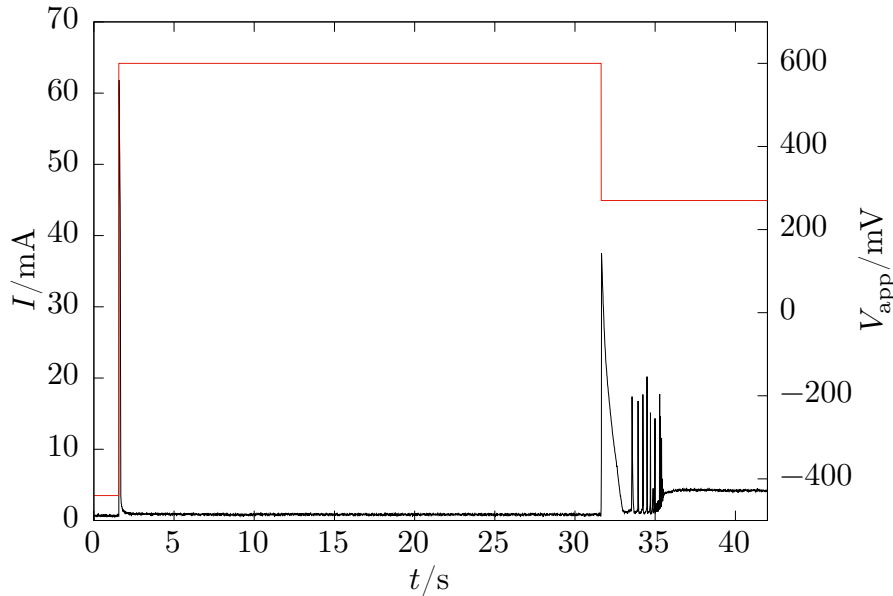
Στην μέτρηση αυτή το σύστημα οδηγείται από μια κατάσταση στην οποία το ηλεκτρόδιο είναι καλυμμένο με σταθερή επιφανειακή συγκέντρωση του πρώιμου

επιφανειακού είδους. Αυτό συμπεραίνεται λόγω των συνθηκών σταθερού ρεύματος και δυναμικού: εάν η επιφανειακή συγκέντρωση μεταβαλλόταν θα παρατηρούταν αντίστοιχες αλλαγές και στην τιμή του συνολικού ρεύματος που διαρρέει το ηλεκτρόδιο. Επιπλέον, μπορεί να υποτεθεί πως αν η μορφολογία του είδους είναι πορώδες άλας η συγκέντρωσή του στην στατική αυτή κατάσταση είναι μέγιστη και ίσως μεταβάλλεται το πάχος του. Σε κάθε περίπτωση, η βηματική επιβολή σε αυτό το σημείο λαμβάνει χώρα σε ένα ηλεκτρόδιο στο οποίο υπάρχει το εν λόγω επιφανειακό είδος και η σύσταση του διαλύματος κοντά του είναι διαφορετική από του κυρίως διαλύματος λόγω της συνεχούς παραγωγής ιόντων Fe^{2+} , κατανάλωσης H^+ στο ηλεκτρόδιο και της μεταφοράς τους στο διάλυμα. Συνεπώς, το γεγονός πως η σταθεροποίηση πλάτους και περιόδου συμβαίνει σε λίγους κύκλους ταλαντώσεων ενισχύει την υπόθεση πως η κατάσταση του ηλεκτροδίου στην περιοχή των ταλαντώσεων επηρεάζεται από την ύπαρξη του είδους εκείνου.



Σχήμα 2.6: Απόκριση σε σειρά βηματικών επιβολών από το ανοικτό κύκλωμα (-440 mV) $t = 0\text{s}$ → περιοχή πρώιμης παθητικοποίησης (+250 mV) → περιοχή ταλαντώσεων (+305 mV). Οι ταλαντώσεις σταθεροποιούνται σε μερικούς κύκλους και ξεκινούν δίχως καθυστέρηση ακολουθώντας την παθητικοποίηση λόγω οξειδίου. Από τούτο ενισχύεται η υπόθεση ότι στην περιοχή των ταλαντώσεων λαμβάνει χώρα ο σχηματισμός/ διάλυση του επιφανειακού είδους.

Ακολουθώντας, στο Σχήμα 2.7 παρουσιάζεται η μεταβολή από το ανοικτό κύκλωμα (-440 mV) στα $t = 12\text{ s}$ προς την παθητική κατάσταση (+ 600 mV) και τελικώς προς την πρώιμη παθητικοποίηση (+270 mV) στα $t = 32\text{ s}$. Στη δεύτερη διαταραχή το σύστημα αποκρίνεται με μια ταλαντούμενη σύγκλιση προς την περιοχή σχηματισμού του επιφανειακού είδους. Σημειώνεται ότι η μορφή της ταλάντωσης δεν είναι αποσβενύμενη (μειούμενου πλάτους).



Σχήμα 2.7: Απόκριση σε βήμα από το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος (-440 mV) προς την παθητική περιοχή (+600 mV) στα $t = 12$ s και από εκεί στην περιοχή πρώιμης παθητικοποίησης (+270 mV) στα $t = 32$ s. Η δεύτερη μετάβαση χαρακτηρίζεται από ταλαντώσεις μειούμενου πλάτους που ακολουθούν την παθητικοποίηση από οξείδιο.

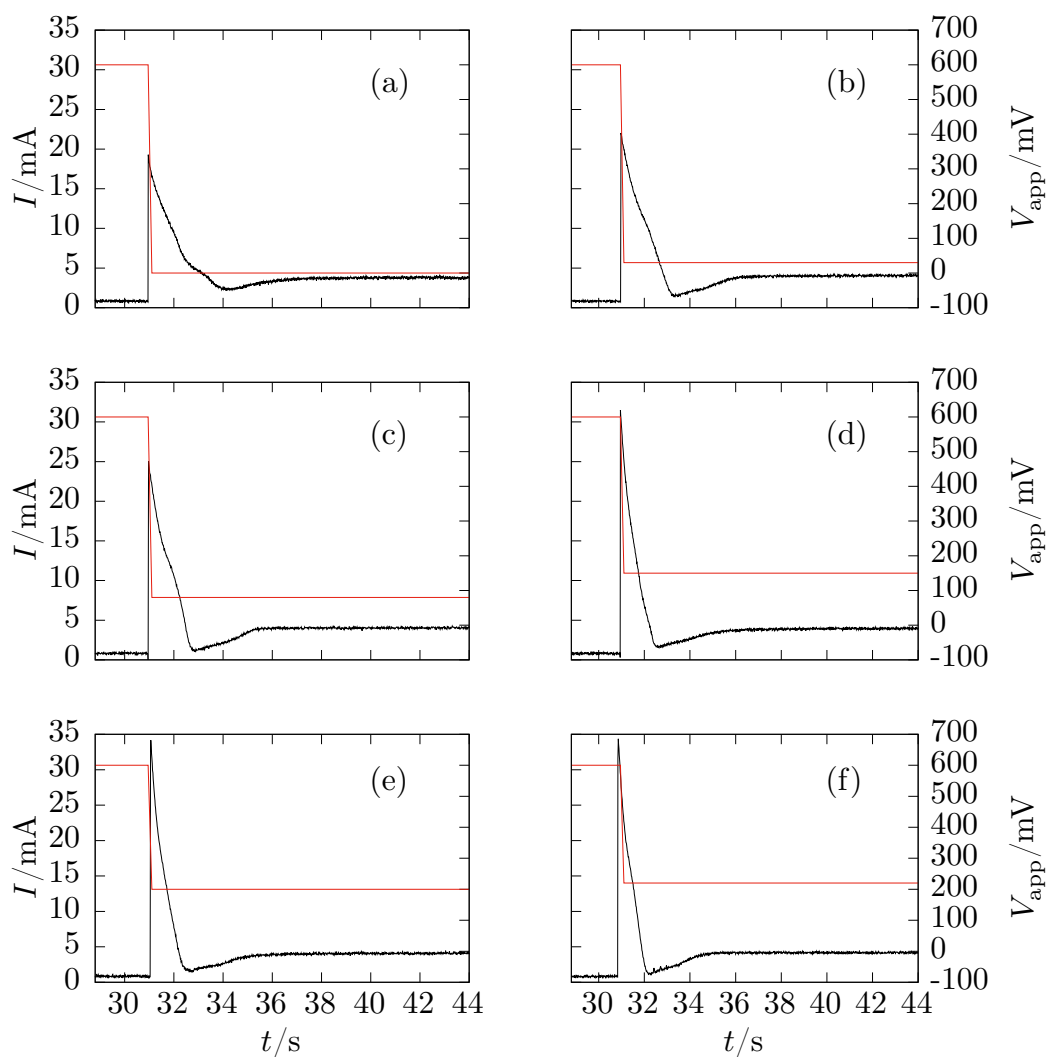
Παρατηρώντας τα πειράματα που παρουσιάστηκαν παραπάνω γίνεται φανερό πως ανάλογα με την διαφορετική κατάσταση του ηλεκτροδίου και την επιβολή παρατηρούνται διαφορετικές αποκρίσεις του ρεύματος που διαρρέει το σύστημα στον χρόνο. Παρακάτω θα συζητηθεί ενδελεχώς η απόκριση του συστήματος σε μεταβολή από την παθητική κατάσταση καθώς και από το ελεύθερο ηλεκτρόδιο (ανοικτό κύκλωμα) προς διαφορετικές περιοχές του εύρους δυναμικού στο οποίο εμφανίζεται οριακό ρεύμα, σε πειράματα που αφορούν στο στατικό ηλεκτρόδιο.

Στο Σχήμα 2.8 φαίνονται οι αποκρίσεις σε βηματική διαταραχή του δυναμικού του ηλεκτροδίου από τα +600 mV (παθητικό ηλεκτρόδιο) προς διαφορετικές τιμές στο εύρος 0 έως 220 mV. Συγκεκριμένα οι τιμές που επιβάλλονται είναι (a) 0 mV, (b) 30 mV, (c) 80 mV, (d) 150 mV, (e) 200 mV, (f) 220 mV. Σε όλες τις περιπτώσεις το σύστημα καταλήγει στην ίδια στατική κατάσταση, και μάλιστα το καταγραφόμενο οριακό ρεύμα μεταβάλλεται ελάχιστα (< 0.5 mA) μεταξύ των διαφορετικών πειραμάτων.

Η απότομη αλλαγή στο δυναμικό του ηλεκτροδίου οδηγεί - όπως αναφέρθηκε προηγουμένως - στην έναρξη της ηλεκτροδιάλυσης του Fe με πολύ μεγαλύτερο ρυθμό, όπως φαίνεται και από το ρεύμα που διαρρέει το σύστημα. Στην εισαγωγή αναφέρθηκε πως το ρεύμα της ηλεκτροδιάλυσης εξαρτάται από το δυναμικό του ηλεκτροδίου με εκθετικό τρόπο και δεν εξαρτάται από την συγκέντρωση στο διάλυμα, οπότε η αρχική κορυφή που παρατηρείται είναι αναμενόμενο να έχει μεγαλύτερο ύψος για υψηλότερες τιμές δυναμικού.

Ακολουθώντας το ρεύμα μειώνεται απότομα και έπειτα από ένα ελάχιστο καταλήγει στην οριακή τιμή του ρεύματος ώσπου να διακοπεί το πείραμα. Το ελάχιστο αντι-

στοιχεί στην διάλυση του επιφανειακού είδους και τον επανασχηματισμό του [15]. Ο χρόνος που σχηματίζεται το είδος εξαρτάται από το δυναμικό και η μορφή της καμπύλης επίσης. Συγκεκριμένα, ο χρόνος για το πρώτο ελάχιστο μειώνεται για ψηλότερες τιμές δυναμικού και για τιμές δυναμικού κοντά στο 0 εμφανίζεται και ένα σημείο καμψής στο ρεύμα, το οποίο σχετίζεται με τον μηχανισμό σχηματισμού του επιφανειακού είδους.

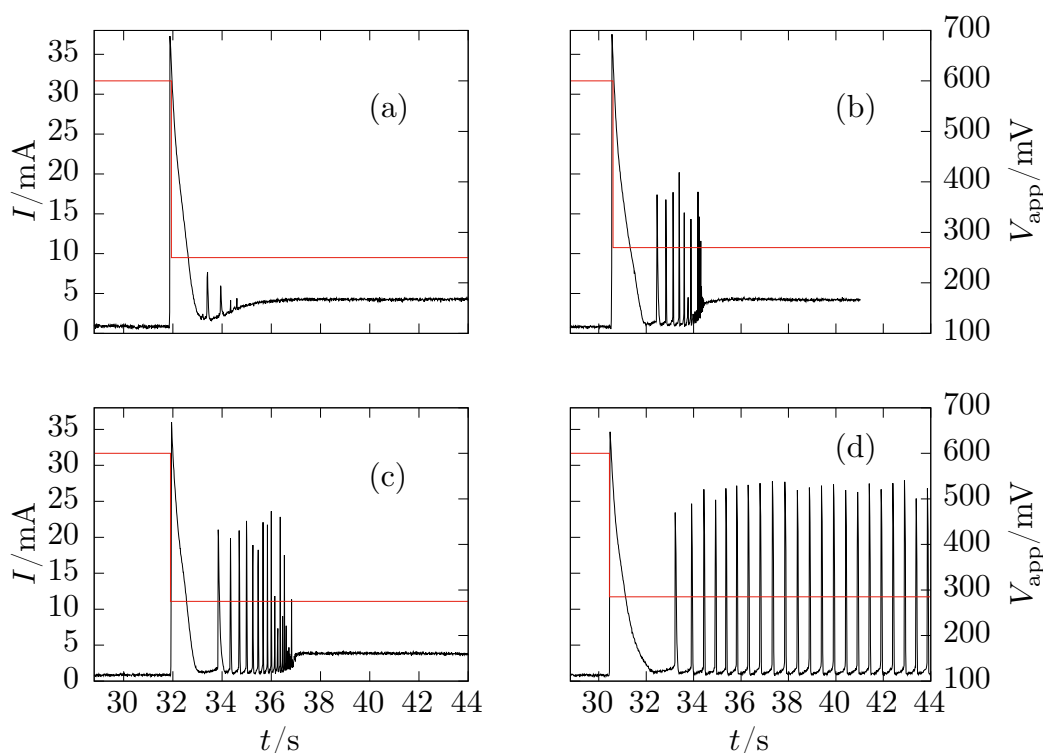


Σχήμα 2.8: Αποκρίσεις του συστήματος σε βηματικές επιβολές στο δυναμικό του ηλεκτροδίου. (a) 0 mV, (b) 30 mV, (c) 80 mV, (d) 150 mV, (e) 200 mV, (f) 220 mV. Η στατική κατάσταση που καταλήγει το σύστημα είναι η ίδια για όλες τις περιπτώσεις, ενώ λόγω διαφορετικού ρυθμού ηλεκτροδιάλυσης και παραγωγής/κατανάλωσης των ειδών η διαδρομή του συστήματος εξαρτάται από το δυναμικό.

Στο Σχήμα 2.9 παρουσιάζεται μια ακόμη σειρά αποκρίσεων σε βηματική επιβολή. Η αρχική κατάσταση είναι παθητικό ηλεκτρόδιο και τα πειράματα αφορούν σε στατικό ηλεκτρόδιο. Οι διαταραχές στο δυναμικό του ηλεκτροδίου είναι (a) 250 mV, (b) 270 mV, (c) 275 mV, (d) 285 mV.

Στην τελευταία περίπτωση το σύστημα ξεκινά άμεσα να ταλαντώνεται και η περίοδος σταθεροποιείται έπειτα από 3 κύκλους ταλαντώσεων. Το πλάτος θεωρείται σταθερό και η απόκλιση που παρατηρείται αποδίδεται στην πολύ γρήγορη εξέλιξη του φαινομένου σχετικά με τον πεπερασμένο ρυθμό δειγματοληψίας.

Στις περιπτώσεις (a),(b) και (c) του Σχήματος 2.9 παρατηρείται ότι το σύστημα οδηγείται στην στατική κατάσταση που διαρρέεται από σταθερό ρεύμα αφού έχει εκτελέσει ορισμένους κύκλους ταλαντώσεων. Οι ταλαντώσεις αυτές εμφανίζονται σαν ένας θύσανος και παρατηρούνται ήδη από δυναμικά εκτός της περιοχής των ταλαντώσεων (250 mV) και για μεγαλύτερα δυναμικά αυξάνεται ο συνολικός αριθμός των κύκλων που εκτελούν και το πλάτος τους. Η μετάβαση προς την ταλαντούμενη κατάσταση παρουσιάζει ενδιαφέρον διότι ενώ φαίνεται ποιοτικά να συνδέεται με την ταλαντωτική συμπεριφορά, η σημαντική εξάρτηση του πλάτους από το δυναμικό (ακόμη και για έναν θύσανο ταλαντώσεων και όχι για στατική κατάσταση) δεν παρατηρείται με διαφορετικό τρόπο στο συγκεκριμένο σύστημα.



Σχήμα 2.9: Απόκριση σε βηματικές διαταραχές της παραμέτρου δυναμικού από την παθητική κατάσταση προς (a) 250 mV, (b) 270 mV, (c) 275 mV, (d) 285 mV. Η μετάβαση προς την κάθε στατική κατάσταση γίνεται μέσω ενός θύσανου ταλαντώσεων με πλάτος εξαρτώμενο από την διαταραχή, μέχρι την περιοχή των ταλαντώσεων όπου το σύστημα καταλήγει σε σταθερής περιόδου ταλαντώσεων.

2.1.2 Αρχική κατάσταση: ακάλυπτο ηλεκτρόδιο

Στο Σχήμα 2.10 παρουσιάζεται η απόκριση του συστήματος σε βηματική επιβολή του δυναμικού του ηλεκτροδίου από την τιμή ανοικτού κυκλώματος, -440 mV

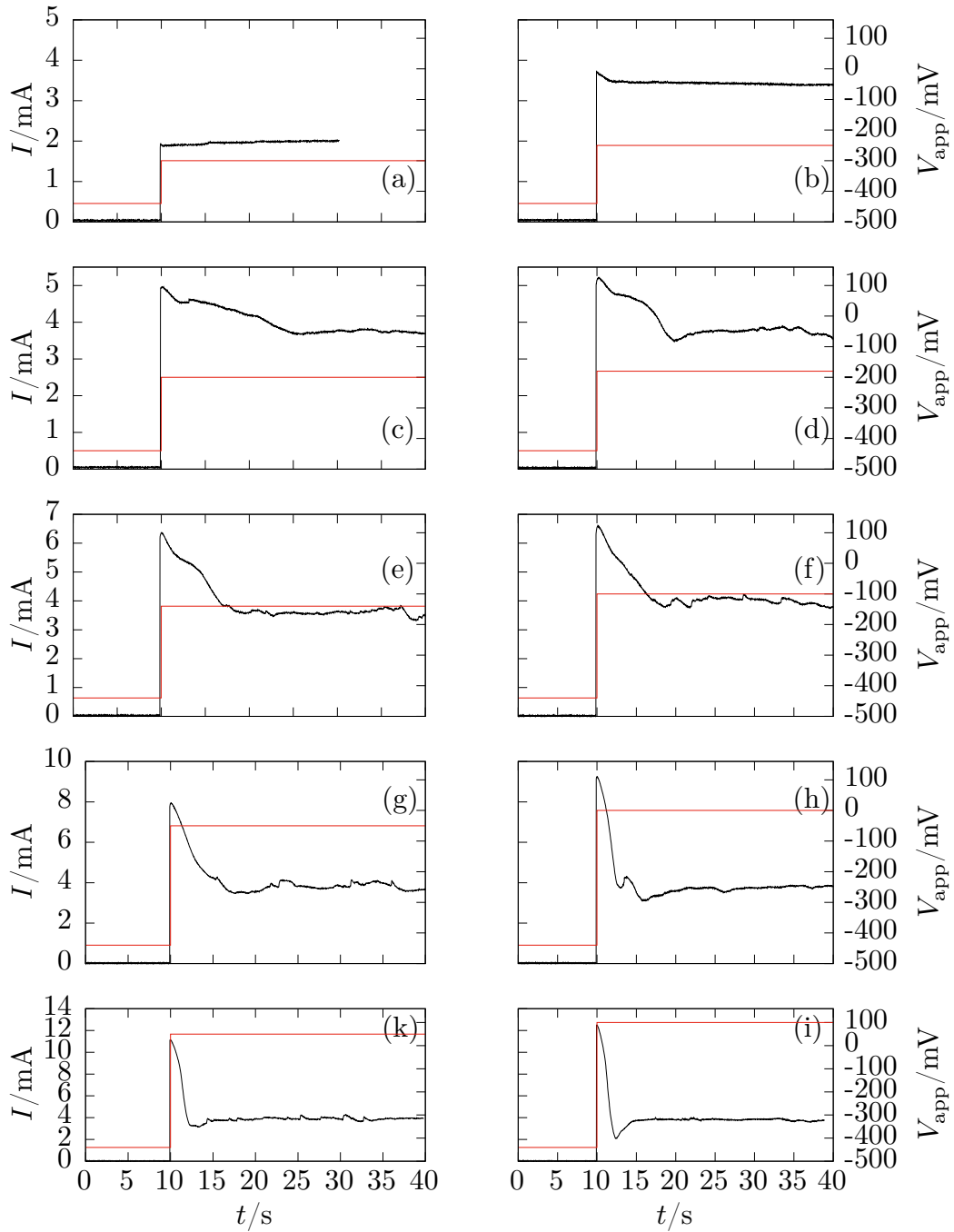
(ακάλυπτο ηλεκτρόδιο) προς (a) -300 mV, (b) -250 mV, (c) -200 mV, (d) -180 mV, (e) -140 mV, (f) -100 mV, (g) -50 mV, (h) 0 mV, (k) 50 mV, (i) 100 mV.

Στην περίπτωση (a) η απόκριση του συστήματος ακολουθεί την βηματική διαταραχή και το ρεύμα φθάνει άμεσα στην οριακή τιμή του. Θεωρείται ότι το ηλεκτρόδιο ηλεκτροδιαλύεται με σταθερό ρυθμό.

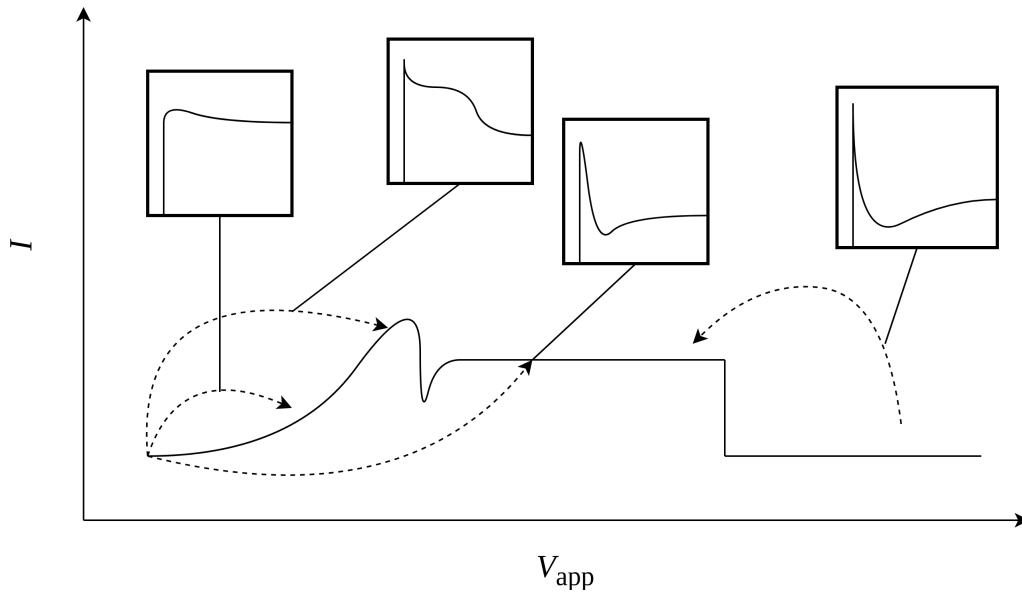
Στην περίπτωση (b) η απόκριση διαφέρει. Η οριακή τιμή του ρεύματος είναι μεγαλύτερη, καθώς εκείνη εξαρτάται από το δυναμικό του ηλεκτροδίου. Επιπλέον, πριν την στατική κατάσταση έχει προέλθει μια μείωση του ρεύματος -χωρίς ιδιαίτερα χαρακτηριστικά.

Στις περιπτώσεις (c),(d),(e),(f) και (g) η στατική κατάσταση του ηλεκτροδίου δεν χαρακτηρίζεται από διακυμάνσεις δίχως περιοδικότητα. Η οπτική παρατήρηση του συστήματος συνεπάγεται ότι οι διακυμάνσεις δεν οφείλονται σε βίαια έκλυση αερίου (πιθανώς H_2) οπότε θα πρέπει να ευθύνεται ένα άλλο επιφανειακό φαινόμενο για την εμφάνισή τους. Η μετάβαση προς την στατική κατάσταση πραγματοποιείται με την εμφάνιση δύο διαδοχικών περιοχών σταθερού ρεύματος (πλατώ). Από την μορφή του καταγραφόμενου ρεύματος συμπεραίνεται πως στο σύστημα συμβαίνουν διαφορετικές διεργασίες όσον αφορά στον σχηματισμό.

Στα τρία τελευταία πειράματα που παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.10 είναι φανερό ότι η οριακή τιμή του ρεύματος σταθεροποιείται και ξεκινά να εμφανίζεται πλέον το ελάχιστο στο οποία έγινε αναφορά παραπάνω και αντιστοιχεί στον σχηματισμό και διάλυση του επιφανειακού είδους.



Σχήμα 2.10: Αποκρίσεις σε βηματική επιβολή της τιμής του δυναμικού του ηλεκτροδίου προς (a) -300 mV, (b) -250 mV, (c) -200 mV, (d) -180 mV, (e) -140 mV, (f) -100 mV, (g) -50 mV, (h) 0 mV, (k) 50 mV, (i) 100 mV. Παρατηρούνται τρεις διαφορετικές μορφές απόκρισης.



Σχήμα 2.11: Σύνοψη των διαφορετικών ειδών απόκρισης του ρεύματος που διαρρέει το σύστημα έπειτα από βηματική επιβολή τιμής δυναμικού ηλεκτροδίου, V_{app} . Οι τέσσερις περιπτώσεις στις οποίες γενικεύεται το είδος της απόκρισης είναι ελεύθερο και στατικό ηλεκτρόδιο με προσανατολισμό προς τα κάτω, στο ανοικτό κύκλωμα προς: α) περιοχή I, β) περιοχή II, γ) περιοχή III και παθητικό ηλεκτρόδιο (IV) προς περιοχή III.

Κεφάλαιο 3

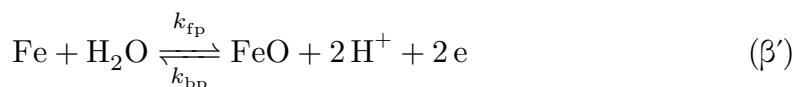
Χρονομεταβαλλόμενα μοντέλα

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται μοντέλα τα οποία δεν λαμβάνουν υπόψη χωρικές μεταβολές των μεταβλητών και παραμέτρων του συστήματος. Θαδειχθεί ότι, παρά την απλότητά τους είναι ικανά να προβλέπουν ενδιαφέρουσες συμπεριφορές.

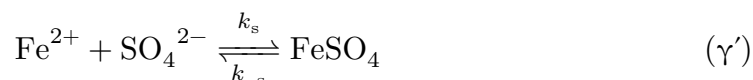
3.1 Τροποποιημένο μοντέλο Franck-FitzHugh

Όπως αναφέρθηκε στην εισαγωγή, το μοντέλο Franck-FitzHugh περιγράφει με επιτυχία τα πειραματικά παρατηρούμενα δυναμικά χαρακτηριστικά του συστήματος $\text{Fe}|\text{1M H}_2\text{SO}_4$. Αποτυγχάνει όμως να περιγράψει τα φαινόμενα μεταβατικής κατάστασης της καμπύλης πόλωσης. Για το λόγο αυτό, τροποποιείται έτσι ώστε να λαμβάνει υπ'όψιν τη μεταφορά μάζας στο διάλυμα.

Το μοντέλο αφορά σε ομογενές ηλεκτρόδιο, το οποίο πολώνεται ανοδικά. Λαμβάνονται υπ'όψιν δύο ηλεκτροχημικές δράσεις -όπως στο αρχικό μοντέλο Franck-FitzHugh,



Οι δύο ηλεκτροχημικές αντιδράσεις παριστάνουν την ανοδική ηλεκτροδιάλυση του ηλεκτροδίου Fe (εξ. α') και την παθητικοποίηση από οξείδιο μικρής αγωγιμότητας (εξ. β'). Επιπλέον, θα υποτεθεί ότι η επιφάνεια του ηλεκτροδίου μπορεί να καλυφθεί με έναν ακόμη τρόπο. Πρόκειται για τον σχηματισμό με καταβύθιση ενός μόνο είδους με σταθερή δομή και μορφή, το οποίο αφορά στο άλας FeSO_4 ,



με K_{sp} το γινόμενο διαλυτότητας του άλατος. Η καταβύθιση του άλατος θεωρείται αχαριαία.

3.1.1 Κινητικές εξισώσεις

Ισοζύγια επιφανειακών θέσεων

Το άλας θα σχηματίζεται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου όταν ικανοποιείται το γινόμενο διαλυτότητας,

$$[\text{Fe}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = K_{\text{sp}} \quad (3.1)$$

Με την παραδοχή ότι το FeSO_4 καταλαμβάνει μια μόνο ενεργή θέση στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, αν S_{max} το σύνολο των ενεργών θέσεων - σε αριθμό σωματιδίων/επιφάνεια - και Γ° η μέγιστη επιφανειακή συγκέντρωση - σε γραμμομόρια/επιφάνεια,

$$S_{\text{max}} = N_{\text{Fe}} + N_{\text{FeO}} + N_{\text{FeSO}_4} \quad (3.2)$$

$$\Rightarrow \Gamma^\circ = [\text{Fe}] + [\text{FeO}] + [\text{FeSO}_4] \quad (3.3)$$

Η σημαντικότερη παραδοχή για το FeSO_4 εκπορεύεται από την πειραματική παρατήρηση και είναι ότι με την μέγιστη επιφανειακή συγκέντρωση FeSO_4 το ηλεκτρόδιο συνεχίζει να διαρρέεται από ρεύμα τάξης μεγέθους συγκρίσιμης με της ηλεκτροδιάλυσης. Το είδος επίσης φαίνεται να έχει πορώδη δομή [10]. Οπότε στις θέσεις που υπάρχει οξείδιο δεν γίνεται να καταβυθιστεί άλας, εφόσον δεν παράγεται το απαιτούμενο Fe^{2+} ενώ στις θέσεις που καταβυθίζεται το άλας μπορεί να λάβει χώρα η παθητικοποίηση, όπως παρουσιάζεται στην επόμενη εξίσωση.

$$\Gamma^\circ = [\text{Fe}]' + [\text{FeO}] + [\text{FeSO}_4] \quad (3.4)$$

όπου $[\text{Fe}]'$ η συγκέντρωση των επιφανειακών θέσεων που μπορεί να λάβει χώρα η ηλεκτροδιάλυση. Αν $[\text{FeSO}_4]_{\text{max}}$ η μέγιστη επιφανειακή συγκέντρωση του FeSO_4 , δηλαδή όταν ικανοποιείται το γινόμενο διαλυτότητας (εξ. 3.1),

$$\Gamma^\circ = [\text{FeO}] + [\text{FeSO}_4]_{\text{max}} \quad (3.5)$$

Η επιφανειακή συγκέντρωση του άλατος σχετίζεται με την μέγιστη ως εξής,

$$\frac{[\text{FeSO}_4]}{[\text{FeSO}_4]_{\text{max}}} = \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]}{K_{\text{sp}}} \quad (3.6)$$

Ο συνδυασμός των παραπάνω δίνει,

$$\Gamma^\circ = [\text{Fe}]' + [\text{FeO}] + \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]}{K_{\text{sp}}} (\Gamma^\circ - [\text{FeO}])$$

Δηλαδή οι ενεργές θέσεις στις οποίες γίνεται ηλεκτροδιάλυση είναι,

$$[\text{Fe}]' = (\Gamma^\circ - [\text{FeO}]) \left(1 - \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]}{K_{\text{sp}}} \right) \quad (3.7)$$

Η εξίσωση 3.7 περιλαμβάνει τη συγκέντρωση $[\text{SO}_4^{2-}]$ στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Η συγκέντρωση αυτή δεν είναι γνωστή για κάθε χρονική στιγμή, οπότε θα χρειαστεί να θεωρηθεί σταθερή. Για μεγαλύτερη ακρίβεια στην προσέγγιση του μοντέλου, θεωρείται ότι υπάρχει μια τιμή στην συγκέντρωση των ιόντων Fe^{2+} , $[\text{Fe}^{2+}]_c$, η κρίσιμη συγκέντρωση $[\text{Fe}^{2+}]_c$, για την οποία ικανοποιείται το γινόμενο διαλυτότητας. Έτσι, γράφεται,

$$[\text{Fe}^{2+}]_c[\text{SO}_4^{2-}] = K_{\text{sp}} = [\text{FeSO}_4]_{\text{max}} \quad (3.8)$$

τότε για την αντίστοιχη επιφανειακή συγκέντρωση θα ισχύει,

$$\begin{aligned} \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{Fe}^{2+}]_c[\text{SO}_4^{2-}]} &= \frac{[\text{FeSO}_4]}{[\text{FeSO}_4]_{\text{max}}} \\ \Rightarrow \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]_c} &= \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]}{K_{\text{sp}}} \end{aligned} \quad (3.9)$$

Χρησιμοποιώντας την εξίσωση 3.9 στην 3.7 η συγκέντρωση των επιφανειακών θέσεων στις οποίες γίνεται ηλεκτροδιάλυση είναι,

$$\begin{aligned} [\text{Fe}]' &= \Gamma^\circ - [\text{FeO}] - (\Gamma^\circ - [\text{FeO}]) \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]_c} \\ \Rightarrow [\text{Fe}]' &= (\Gamma^\circ - [\text{FeO}]) \left(1 - \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]_c} \right) \end{aligned} \quad (3.10)$$

Προκειμένου να γραφούν οι εξισώσεις σε κλειστή μορφή θα πρέπει να υπολογιστεί η $[\text{Fe}^{2+}]_c$. Η ηλεκτροουδετερότητα εκφράζεται ως εξής,

$$[\text{H}^+] + 2[\text{Fe}^{2+}] - 2[\text{SO}_4^{2-}] = 0 \quad (3.11)$$

Εισάγοντας την εξ. 3.8 στην έκφραση της ηλεκτροουδετερότητας για $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Fe}^{2+}]_c$, εμφανίζεται ένα τριώνυμο με άγνωστη την $[\text{Fe}^{2+}]_c$,

$$[\text{H}^+] + 2[\text{Fe}^{2+}]_c - \frac{2K_{\text{sp}}}{[\text{Fe}^{2+}]_c} = 0 \quad (3.12)$$

Με επίλυση του τριωνύμου ευρίσκεται πως η κρίσιμη συγκέντρωση $[\text{Fe}^{2+}]_c$ εξαρτάται από την $[\text{H}^+]$ και το K_{sp} ως,

$$[\text{Fe}^{2+}]_c = -0.25[\text{H}^+] + \left(\frac{[\text{H}^+]^2}{16} + K_{\text{sp}} \right)^{1/2} \quad (3.13)$$

Υπενθυμίζεται πως στο παρόν μοντέλο η παθητικοποίηση μπορεί να λάβει χώρα υπό του επιφανειακώς σχηματισμένου FeSO_4 , οπότε οι ενεργές θέσεις στις οποίες δύναται να πραγματοποιηθεί είναι,

$$[\text{Fe}] = \Gamma^\circ - [\text{FeO}] \quad (3.14)$$

Ρυθμοί μεταβολής

Η ηλεκτροδιάλυση οδηγεί σε παραγωγή ιόντων Fe^{2+} , ενώ η παθητικοποίηση σε παραγωγή του επιφανειακού είδους FeO και κατανάλωση ιόντων $[\text{H}^+]$. Με βάση τα όσα αναφέρθηκαν στην προηγούμενη παράγραφο, γράφονται οι ρυθμοί μεταβολής των μεγεθών αυτών στο ηλεκτρόδιο,

$$\frac{d}{dt}[\text{Fe}^{2+}] = k_d[\text{Fe}]' = k_d(\Gamma^\circ - [\text{FeO}]) \left(1 - \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]_c}\right) \quad (3.15)$$

$$\frac{d}{dt}[\text{FeO}] = \frac{d}{dt}[\text{H}^+] = k_{fp}(\Gamma^\circ - [\text{FeO}]) - k_{bp}[\text{H}^+][\text{FeO}] \quad (3.16)$$

Διατήρηση φορτίου

Η συνολική πυκνότητα ρεύματος που διαρρέει το ηλεκτρόδιο είναι το άθροισμα του *φαραινταϊκού*, i_f , λόγω των ηλεκτροχημικών δράσεων και του *χωρητικού*, i_C , λόγω φόρτισης και αποφόρτισης της διεπιφάνειας,

$$i_{\text{tot}} = i_f + i_C \quad (3.17)$$

Επίσης, η συνολική πυκνότητα ρεύματος που διαρρέει το ηλεκτρόδιο ισούται με την πυκνότητα ρεύματος ηλεκτρομεταφοράς όλων των ειδών στο μονοδιάστατο θεωρημένο χωρίο. Εναλλακτικά, το συνολικό ρεύμα για επιφάνεια A ,

$$I_{\text{tot}} = I_f + I_C \quad (3.18)$$

Το μοντέλο αφορά στην περιγραφή *ποτενσιοστατικών συνθηκών*, οπότε το δυναμικό του ηλεκτροδίου, E είναι το εφαρμοζόμενο δυναμικό V_{app} . Θεωρώντας $\Phi_{s,w} - \Phi_{l,w} = \Delta E$ την πτώση τάσης στην διεπιφάνεια και R_s την αντίσταση του διαλύματος η κατανομή του δυναμικού θα είναι,

$$V_{\text{app}} = \Delta E + I_{\text{tot}} R_s \quad (3.19)$$

Το συνολικό φαραινταϊκό ρεύμα μπορεί να υπολογισθεί ως το άθροισμα των επιμέρους ρευμάτων. Το ρεύμα κάθε δράσης σχετίζεται με τις ταχύτητες των ηλεκτροχημικών δράσεων,

$$I_{f,d} = 2FAk_d(\Gamma^\circ - [\text{FeO}]) \left(1 - \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]_c}\right) \quad (3.20)$$

$$I_{f,p} = 2FA(k_{fp}(\Gamma^\circ - [\text{FeO}]) - k_{bp}[\text{H}^+][\text{FeO}]) \quad (3.21)$$

Το χωρητικό ρεύμα υπολογίζεται θεωρώντας την πυκνωτική συμπεριφορά της διεπιφάνειας ιδανική,

$$I_C = C \frac{d\Delta E}{dt} \quad (3.22)$$

όπου C η χωρητικότητα της διεπιφάνειας. Συνδυάζοντας τις παραπάνω εξισώσεις προκύπτει μια συνήθης διαφορική εξίσωση για την διαφορά δυναμικού στα άκρα της διεπιφάνειας,

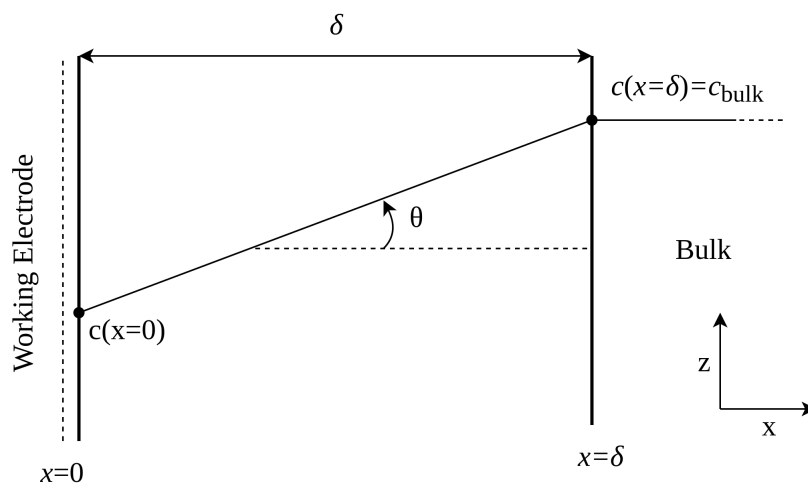
$$C \frac{d\Delta E}{dt} = \frac{V_{\text{app}} - \Delta E}{R_s} - I_{f,d} - I_{f,p} \quad (3.23)$$

3.1.2 Προσέγγιση μεταφοράς μάζας

Στο σημείο αυτό υπάρχει μια περιγραφή για τα επιφανειακά φαινόμενα. Προκειμένου όμως να υπολογιστεί το ρεύμα απαιτείται ο προσδιορισμός των επιφανειακών συγκεντρώσεων των ιόντων Fe^{2+} και των H^+ . Συνεπώς, για την πλήρη περιγραφή του συστήματος θα πρέπει να ενσωματωθούν τα φαινόμενα μεταφοράς που επηρεάζουν την συμπεριφορά. Ακολουθεί μια προσέγγιση για την μεταφορά μάζας από και προς το ηλεκτρόδιο, μειώνοντας τη διάσταση του συστήματος που επιλύεται. Οι παραδοχές που ακολουθούνται είναι,

- Το ηλεκτρόδιο είναι ομογενές και μπορεί να θεωρηθεί ότι όλες οι μεταβολές λαμβάνουν χώρα στην διάσταση κάθετη σε αυτό, συνεπώς η γεωμετρική διάσταση του προβλήματος μειώνεται σε 1.
- Η μεταφορά όλων των σωματιδίων λαμβάνει χώρα σε μια εντοπισμένη περιοχή μήκους δ κοντά στην επιφάνεια που συμβαίνουν οι αντιδράσεις. Η περιοχή αυτή καλείται στοιβάδα διάχυσης Nernst. Η κατανομή των συγκεντρώσεων στη στοιβάδα αυτή είναι γραμμική.
- Η μεταφορά των σωματιδίων πραγματοποιείται δια της μοριακής διαχύσεως καθώς και της ηλεκτρομεταφοράς, αλλά αγνοούνται φαινόμενα συναγωγής από φυσική κυκλοφορία.

Η εικόνα που περιγράφεται από το μοντέλο παρουσιάζεται σχηματικά στο σχήμα (Σχ. 3.1).



Σχήμα 3.1: Σχηματική παρουσίαση του φυσικού συστήματος που μοντελοποιείται. Οι αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια και τα είδη μεταφέρονται από και προς τον κύριο όγκο (bulk) του διαλύματος μέσω της στοιβάδας διάχυσης μήκους δ .

Δεδομένου ότι η κατανομή των συγκεντρώσεων στη στοιβάδα διάχυσης είναι γραμμική, για την συγκέντρωση ενός είδους μπορεί να γραφεί,

$$c(x, t) = c(0, t) + \frac{c_{\text{bulk}} - c(0, t)}{\delta} x \quad (3.24)$$

οπότε γίνεται φανερό πως η εικονιζόμενη γραμμή έχει κλίση,

$$\tan\omega = \frac{\partial}{\partial x} c(x, t) = \frac{c_{\text{bulk}} - c(0, t)}{\delta} \quad (3.25)$$

Προφανώς ισχύει $\omega > 0$ για ένα είδος που καταναλώνεται στην επιφάνεια και $\omega < 0$ για ένα είδος που παράγεται. Αν υποθεθεί ότι η περιοχή που απεικονίζεται στο Σχ. (3.1) αντιστοιχεί σε επιφάνεια A , ο ρυθμός μεταβολής των σωματιδίων στην επιφάνεια A ακολουθεί την κάτωθι μορφή,

$$\int_A \frac{\partial}{\partial t} c(x, t) dA = - \int_A \nabla \cdot \mathbf{j} dA \quad (3.26)$$

και σε διαφορετική μορφή,

$$\iint \frac{\partial}{\partial t} c(x, t) dx dz = - \iint \left(\frac{\partial}{\partial x} j(x) + \frac{\partial}{\partial z} j(x) \right) dx dz \quad (3.27)$$

Το πρώτο ολοκλήρωμα υπολογίζεται αντικαθιστώντας την εξ. (3.24) ως,

$$\begin{aligned} \iint \frac{\partial}{\partial t} c(x, t) dx dz &= \frac{\partial}{\partial t} \int_z \int_0^\delta \left(c(0, t) + \frac{c_{\text{bulk}} - c(0, t)}{\delta} x \right) dx dz = \\ &= \frac{\partial}{\partial t} \int_z \left(c(0, t) \delta + \frac{c_{\text{bulk}} - c(0, t)}{2\delta} \delta^2 \right) dz = \\ &= \int_z \frac{\partial}{\partial t} \delta \left(\frac{c_{\text{bulk}} + c(0, t)}{2} \right) dz \end{aligned}$$

και καθώς η συγκέντρωση στον κύριο όγκο δεν μεταβάλλεται με τον χρόνο ($\frac{\partial c}{\partial t} = 0$), το παραπάνω ολοκλήρωμα λαμβάνει την εξής μορφή,

$$\iint \frac{\partial}{\partial t} c(\mathbf{x}, t) dx dz = \delta \int_z \frac{c(0, t)}{2} dz \quad (3.28)$$

Για το δεξί μέλος της εξ.(3.27) χρησιμοποιείται η έκφραση για την ροή των σωματιδίων,

$$\mathbf{j}_k(\mathbf{x}) = -D_k \nabla c_k(\mathbf{x}) - z_k u_k F c_k(\mathbf{x}) \nabla \phi(\mathbf{x}) + c_k(\mathbf{x}) \mathbf{v} \quad (3.29)$$

όπου

- $-D \nabla c$ ο διαχυτικός όρος
- $-z_k u_k F c \nabla \phi$ ο όρος ηλεκτρομεταφοράς
- $c \mathbf{v}$ ο όρος συναγωγής

Απουσία συναγωγής στην x διάσταση η ροή των σωματιδίων είναι,

$$j_k(x) = -D_k \frac{\partial}{\partial x} c_k(x) - z\gamma F c_k(x) \frac{\partial}{\partial x} \phi(x) \quad (3.30)$$

Έτσι, αντικαθιστώντας στο δεξί ολοκλήρωμα της εξ.(3.27) θεωρώντας μεταβo- λές μόνο στην x διάσταση ($\frac{\partial j}{\partial z} = 0$),

$$\int_z \int_0^\delta \frac{\partial j_k}{\partial x} dx dz = \int_z \int_{x=0}^{x=\delta} dj_k(x) dz = \int_z (j_k(\delta) - j_k(0)) dz = \int_z \left(-D \frac{\partial c_k}{\partial x} \Big|_{x=\delta} - z\gamma F c_k \frac{\partial \phi}{\partial x} \Big|_{x=\delta} + D \frac{\partial c_k}{\partial x} \Big|_{x=0} + z\gamma F c_k \frac{\partial \phi}{\partial x} \Big|_{x=0} \right)$$

Οπότε αντικαθιστώντας τα δύο μέλη το συνολικό ισοζύγιο μάζας για το είδος k εκφράζεται από την εξίσωση 3.31.

$$\frac{d}{dt} c_k(0, t) = \frac{2D_k}{\delta^2} (c_{k, \text{bulk}} - c(0, t)) + \frac{2}{\delta} j_{k, \text{migr}} + \frac{2}{\delta} j_{k, f} \quad (3.31)$$

Απλοποίηση ηλεκτρομεταφοράς

Στην εξίσωση 3.31 είναι γνωστές οι ροές λόγω φαρανταϊκών δράσεων $j_{k, f}$ από τις εξισώσεις 3.20 και 3.21, όμως η μεταφορά λόγω ύπαρξης πτώσης τάσης στο διάλυμα υπολείπεται μέχρι στιγμής αναλυτικής έκφρασης. Εισάγονται οι αριθμοί μεταφοράς, όπως ορίζονται,

$$t_{\text{H}^+} = \frac{D_{\text{H}^+} [\text{H}^+]}{D_{\text{H}^+} [\text{H}^+] + 2D_{\text{Fe}^{2+}} [\text{Fe}^{2+}] + 2D_{\text{SO}_4^{2-}} [\text{SO}_4^{2-}]} \quad (3.32)$$

Χρησιμοποιώντας την ηλεκτροουδετερότητα, εξ. 3.11, η συγκέντρωση $[\text{SO}_4^{2-}]$ εξαλείφεται,

$$t_{\text{H}^+} = \frac{[\text{H}^+]}{(1 + \Psi)[\text{H}^+] + (\Psi + X)[\text{Fe}^{2+}]} \quad (3.33)$$

έχοντας ονομάσει τους λόγους $\Psi = \frac{D_{\text{SO}_4^{2-}}}{D_{\text{H}^+}}$, $X = \frac{D_{\text{Fe}^{2+}}}{D_{\text{H}^+}}$. Αντίστοιχα, ο αριθμός μεταφοράς για τα ιόντα Fe^{2+} γράφεται,

$$t_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{[\text{Fe}^{2+}]X}{(1 + \Psi)[\text{H}^+] + (\Psi + X)[\text{Fe}^{2+}]} \quad (3.34)$$

3.1.3 Αδιαστατικοποίηση

Η αδιαστατικοποίηση βάσει συγκέντρωσης H^+ γίνεται με:

$$\begin{aligned} \tau &= \frac{D_{H^+} t}{\delta^2} && \text{αδιάστατος χρόνος} \\ \xi &= \frac{\delta}{2D_{H^+} F [H^+]_b} i_f && \text{αδιάστατο φαρανταϊκό ρεύμα} \\ \tilde{k}_{fp} &= \frac{\delta \Gamma^\circ}{D_{H^+} [H^+]_b} k_{fp} && \text{αδιάστατη } k_{fp} \\ \tilde{k}_{bp} &= \frac{\delta \Gamma^\circ}{D_{H^+}} k_{bp} && \text{αδιάστατη } k_{bp} \\ \tilde{k}_d &= \frac{\delta \Gamma^\circ}{D_{H^+} [H^+]_b} && \text{αδιάστατη } k_d \\ V &= \frac{F}{RT} V_{app} && \text{αδιάστατο εφαρμοζόμενο δυναμικό} \\ \epsilon &= \frac{F}{RT} E && \text{αδιάστατο δυναμικό ηλεκτροδίου} \\ Ro &= \frac{[H^+]_b F^2 D_{H^+}}{\delta RT} R_s && \text{αδιάστατη αντίσταση διαλύματος} \\ \tilde{c}_k &= \frac{c_k}{[H^+]_b} && \text{αδιάστατη συγκέντρωση είδους } k \\ \theta &= \frac{[FeO]}{\Gamma^\circ} && \text{κλάσμα κάλυψης επιφάνειας} \end{aligned}$$

Με τις παραπάνω αλλαγές μεταβλητών το συνολικό σύστημα μετατρέπεται στο κάτωθι,

$$\frac{d\epsilon}{d\tau} = \frac{\delta [H^+]_b F^2}{CRT} \left(\frac{V - \epsilon}{2Ro} - \xi \right) \quad (3.35)$$

$$\frac{d\tilde{c}_{Fe^{2+}}}{d\tau} = -\frac{D_{Fe^{2+}}}{D_{H^+}} \tilde{c}_{Fe^{2+}} - \frac{t_{Fe^{2+}}}{2} \frac{V - \epsilon}{Ro} + \xi_d \quad (3.36)$$

$$\frac{d\theta}{d\tau} = \frac{\delta [H^+]_b}{2\Gamma^\circ} \xi_p \quad (3.37)$$

$$\frac{d\tilde{c}_{H^+}}{d\tau} = 1 - \tilde{c}_{H^+} - t_{H^+} \frac{V - \epsilon}{Ro} + \xi_p \quad (3.38)$$

και το ρεύμα υπολογίζεται ως εξής,

$$\xi_d = \tilde{k}_d (1 - \theta) \left(1 - \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{2+}]_c} \right) \quad (3.39)$$

$$\xi_p = \tilde{k}_{fp} (1 - \theta) - \tilde{k}_{bp} \theta \tilde{c}_{H^+} \quad (3.40)$$

3.2 Επίλυση του συστήματος

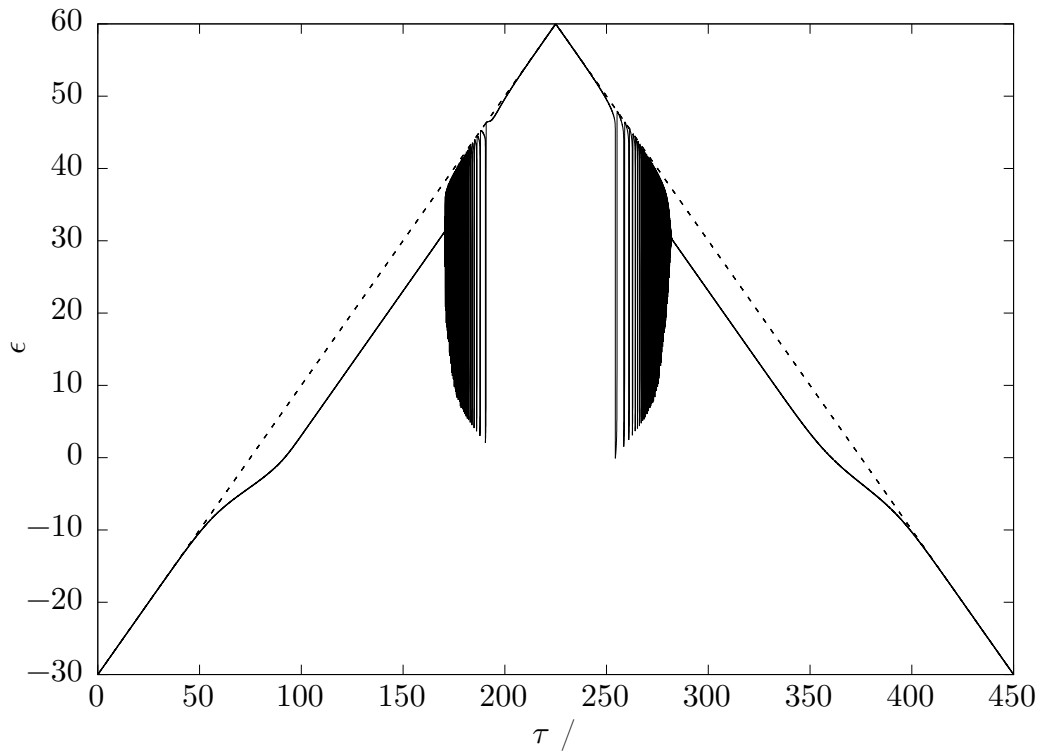
Για όλες τις περιπτώσεις των μοντέλων λαμβάνονται τιμές παραμέτρων που προσδιορίζονται με δοκιμή και σφάλμα ώστε το αποτέλεσμα να προσεγγίζει την πειραματική παρατήρηση. Οι εξισώσεις ολοκληρώνονται αριθμητικά με το πακέτο xpraut, επιλέγοντας τον αλγόριθμο stiff, λόγω της πιθανής ύπαρξης απότομων κλίσεων. Για το σύστημα προσομοιώνεται αρχικά γραμμική σάρωση του δυναμικού του ηλεκτροδίου με απώτερο σκοπό να αναπαραχθεί η πειραματική καμπύλη πόλωσης.

Πίνακας 3.1: Παράμετροι επιλυόμενου μοντέλου.

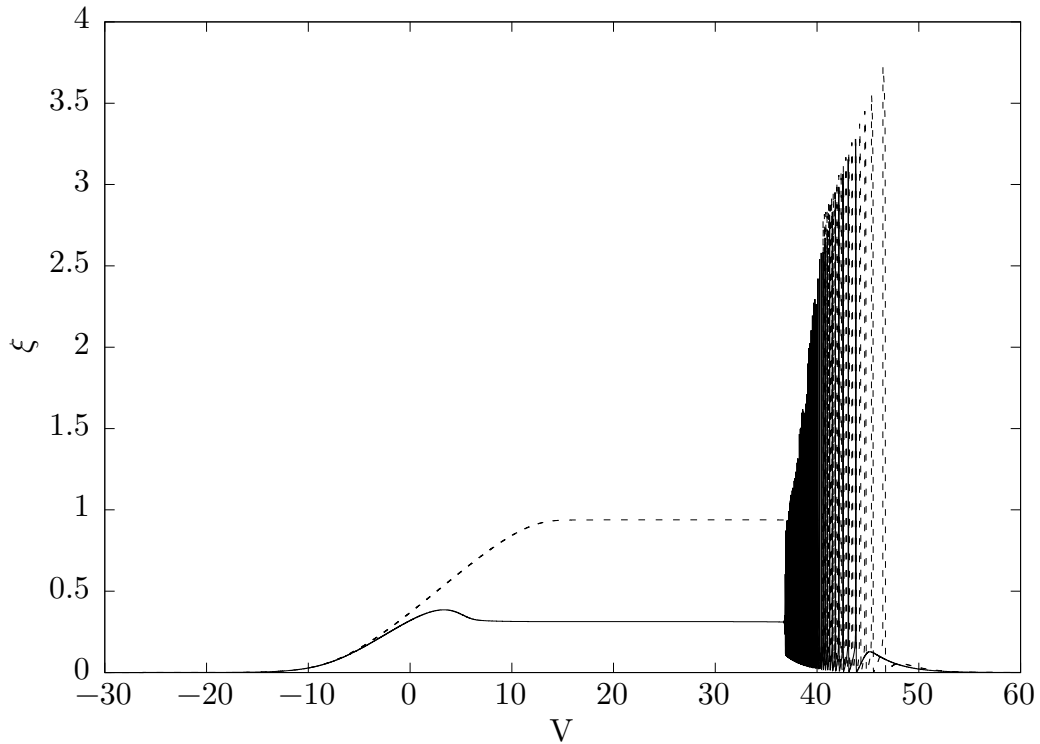
Σύμβολο	τιμή
Ταχύτητα σάρωσης	.4
Αρχική V	-30
Τελική V	60
R_o	12
$\delta[\text{H}^+]_b/2\Gamma^\circ$	500
$\delta[\text{H}^+]_b F^2/CRT$	1000
Γ°	0.006
X	0.2
K_{sp}	16
\tilde{k}_d	5
\tilde{k}_{fp}	0.01
\tilde{k}_{bp}	0.01
E_d	0
E_p	20

Στο Σχήμα 3.2 παρουσιάζεται το πρόγραμμα του δυναμικού που εφαρμόζεται και το δυναμικό του ηλεκτροδίου, μέσω των αδιάστατων μεταβλητών τους. Από την σάρωση διακρίνονται δύο περιοχές εφαρμοζόμενου δυναμικού για τις οποίες το δυναμικό του ηλεκτροδίου ταλαντώνεται.

Το αντίστοιχο αδιάστατο ρεύμα για την ανοδική σάρωση του δυναμικού παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.3 για δύο διαφορετικές τιμές της παραμέτρου $X = \frac{D_{\text{Fe}^{2+}}}{D_{\text{H}^+}}$. Με διακεκομμένη γραμμή είναι $X = 0.2$ και με συνεχή $X = 0.077$. Βάσει των μετρημένων ιδιοτήτων σε κανονικές συνθήκες, στην άπειρη αραιώση ισχύει η τιμή $X = 0.077$, όμως η διαφορετική τιμή δικαιολογεί μια ανομοιόμορφη κλιμάκωση στον συντελεστή διάχυσης για τα διαφορετικά ιόντα. Η διαφορά στα ανοδικά μέρη των δύο καμπύλων πόλωσης αφορά κυρίως στο μεταβατικό στάδιο καταβύθισης και διαλυτοποίησης του επιφανειακού είδους. Η περίπτωση στην οποία οι ιδιότητες μεταφοράς μάζας κλιμακώνονται ομοιόμορφα φαίνεται να αναπαράγει με μεγαλύτερη επιτυχία το παρατηρούμενο αποτέλεσμα, αν και σημειώνεται ότι και στις δύο περιπτώσεις παρατηρείται οριακό ρεύμα.

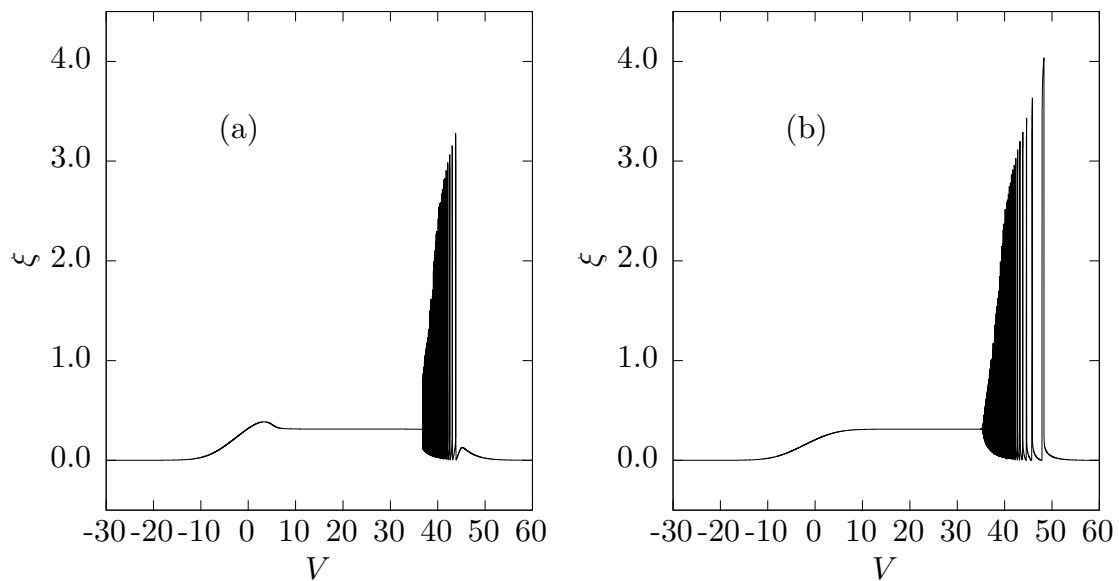


Σχήμα 3.2: Σάρωση του αδιάστατου δυναμικού του ηλεκτροδίου από -30 έως 60. Η πτώση τάσης στην διεπιφάνεια παριστάται με την συνεχή γραμμή ενώ το δυναμικό του ηλεκτροδίου με διακεκομμένη. Η διαφορά τους αποτελεί την πτώση τάσης στο διάλυμα λόγω πεπερασμένης αγωγιμότητας.



Σχήμα 3.3: Ανοδικά μέρη καμπύλης πόλωσης. Η σάρωση του δυναμικού οδηγεί στην εμφάνιση ή όχι μιας μεταβατικής κατάστασης γύρω στην τιμή αδιάστατου δυναμικού $V = 5$. Είναι εμφανείς οι περιοχές εκθετικής αύξησης του ρεύματος (ηλεκτροδιάλυση), της γραμμικής περιοχής λόγω αντίστασης του διαλύματος, του οριακού ρεύματος και της περιοχής των ταλαντώσεων.

Στο Σχήμα 3.4 παρουσιάζεται η συνολική προσομοίωση της καμπύλης πόλωσης για $X = 0.077$. Στον ανοδικό κλάδο εμφανίζονται πολύ περισσότερες ταλαντώσεις από τις πειραματικά παρατηρούμενες. Τα υπόλοιπα ποιοτικά στοιχεία της καμπύλης απαντώνται και στις πειραματικές καμπύλες.

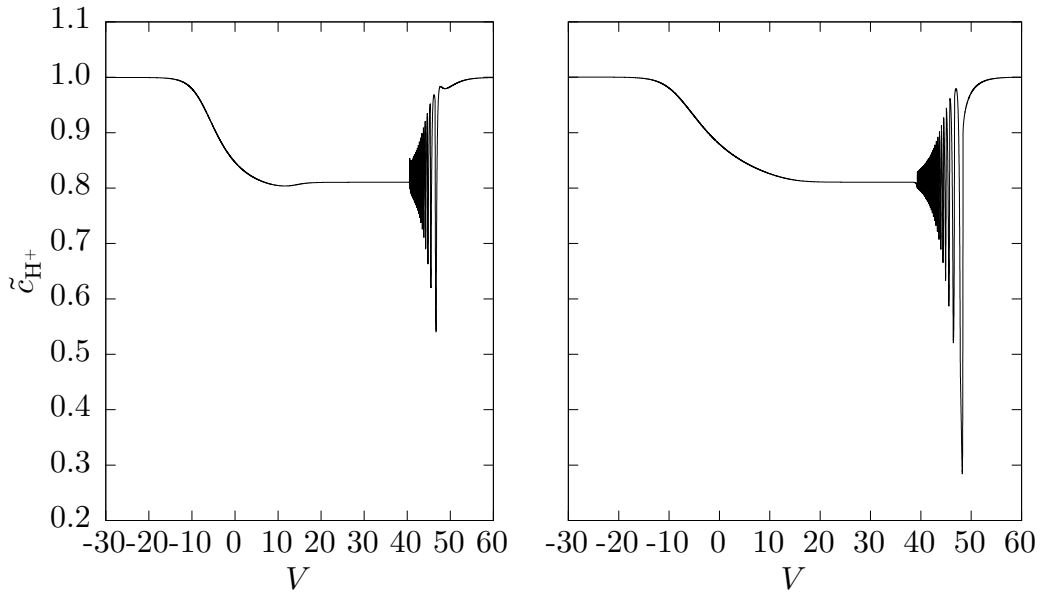


Σχήμα 3.4: (a) ο ανοδικός κλάδος της σάρωσης, (b) ο καθοδικός. $X = 0.077$.

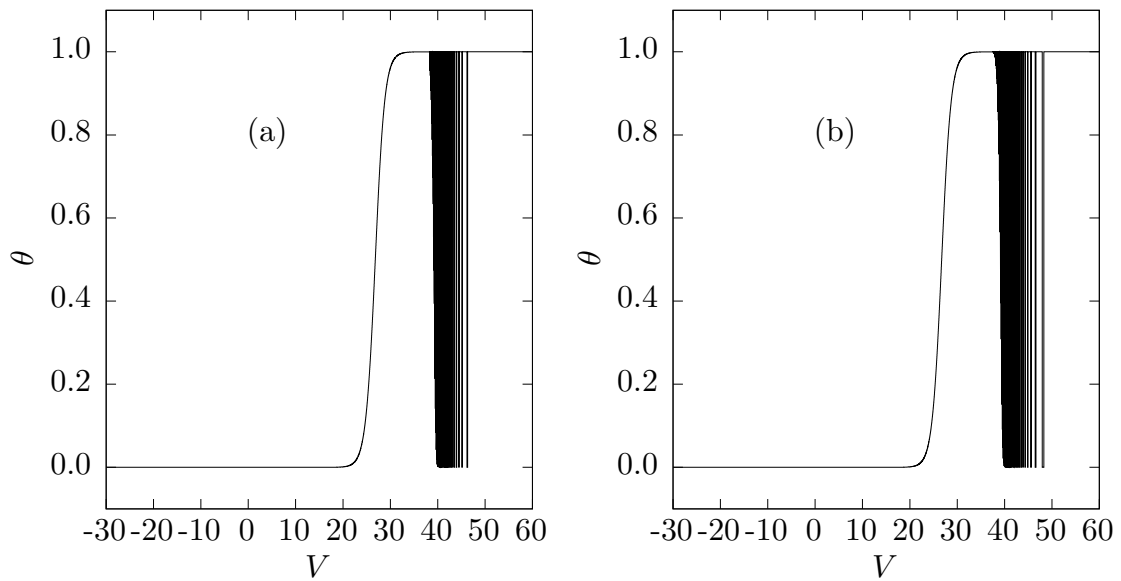
Στα Σχήματα 3.5, 3.6, 3.7 παρουσιάζονται τα διαγράμματα αδιάστατης συγκέντρωσης \tilde{c}_{H^+} στην επιφάνεια, κλάσματος κάλυψης της επιφάνειας θ και αδιάστατης συγκέντρωσης $\tilde{c}_{Fe^{2+}}$ σε συνάρτηση με το αδιάστατο δυναμικό και σε αντιστοιχία με την προσομοίωση της καμπύλης πόλωσης.

Και στα τρία διαγράμματα είναι εμφανές ότι μετά το πέρας του κύκλου σάρωσης του δυναμικού, οι τιμές των μεταβλητών έχουν επιστρέψει στην αρχική τους τιμή, γεγονός που οδηγεί τον δεύτερο -και τους επόμενους - κύκλους σάρωσης του δυναμικού να είναι πανομοιότυποι. Το αποτέλεσμα αυτό είναι αντίθετο με την πειραματική παρατήρηση, όπου ο πρώτος με τον δεύτερο κύκλο είναι πάντοτε διαφορετικοί και ανάλογα με τις πειραματικές συνθήκες (ανάδευση, θερμοστάτηση, περιστροφή ηλεκτροδίου) διαφέρουν και οι επόμενοι.

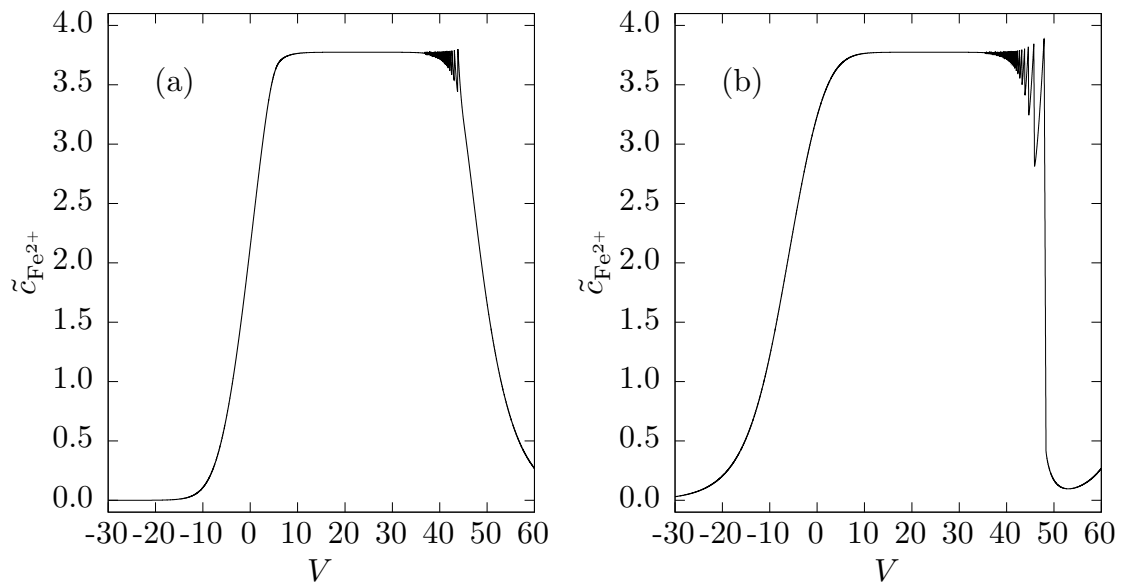
Για την συγκέντρωση των ειδών στην επιφάνεια φαίνεται ότι το οριακό ρεύμα (για $20 < V < 35$) ακολουθείται από σταθερές συγκεντρώσεις. Αντίθετα, η κάλυψη από το άλας αξάνεται καθ'όλη τη διάρκεια έως την περιοχή των ταλαντώσεων ανοδικά. Η αύξηση αυτή αντισταθμίζει την αύξηση του ρεύματος ηλεκτροδιάλυσης λόγω της εκθετικής του εξάρτησης από το δυναμικό.



Σχήμα 3.5: Η αδιάστατη συγκέντρωση ζ_{H^+} ως προς το δυναμικό του ηλεκτροδίου κατά την σάρωση. Αριστερά παρουσιάζεται κλάδος προς τα ανοδικά και δεξιά η αντίστροφη πορεία.

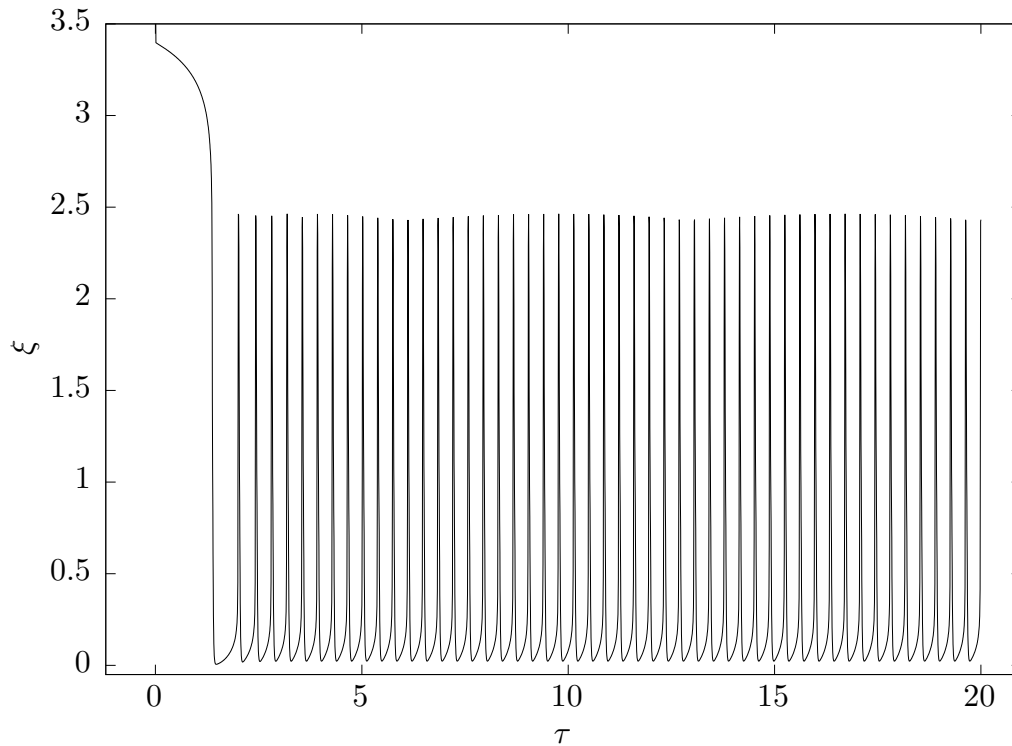


Σχήμα 3.6: Το κλάσμα κάλυψης της επιφάνειας ως προς το δυναμικό του ηλεκτροδίου κατά την σάρωση. Παρουσιάζεται (a) κλάδος προς τα ανοδικά και (b) η αντίστροφη πορεία.



Σχήμα 3.7: Αδιάστατη συγκέντρωση $\tilde{c}_{Fe^{2+}}$ για την κυκλική σάρωση του δυναμικού. Παρουσιάζεται (a) ο ανοδικός κλάδος και (b) ο καθοδικός κλάδος της σάρωσης.

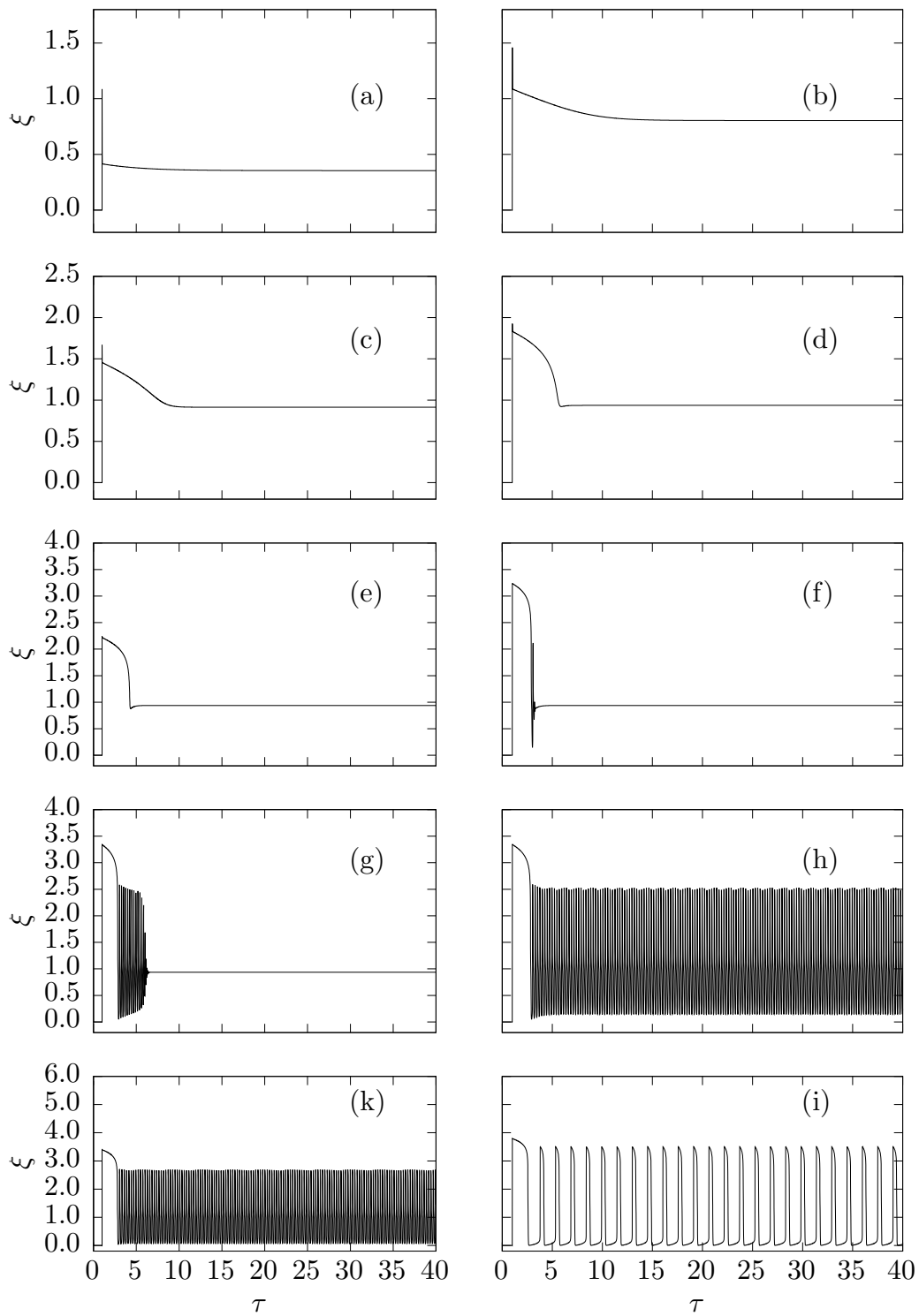
Για σταθερή επιβολή δυναμικού μέσα στην περιοχή των ταλαντώσεων ($V=40$) οι μεταβλητές ταλαντώνονται περιοδικά χωρίς εμφανές τέλος. Ενδεικτικά λόγω συγγένειας με την πειραματική μεταβλητή απόκρισης παρουσιάζονται οι ταλαντώσεις του ρεύματος μαζί με την μετάβασή του από τις αρχικές συνθήκες - οι οποίες πάλι αντιστοιχούν στην κατάσταση την οποία ευρίσκεται το ηλεκτρόδιο στο ανοικτό κύκλωμα - στο Σχήμα 3.8. Η μορφή των ταλαντώσεων είναι ακίδες(?) όπως και οι πειραματικά παρατηρούμενες.



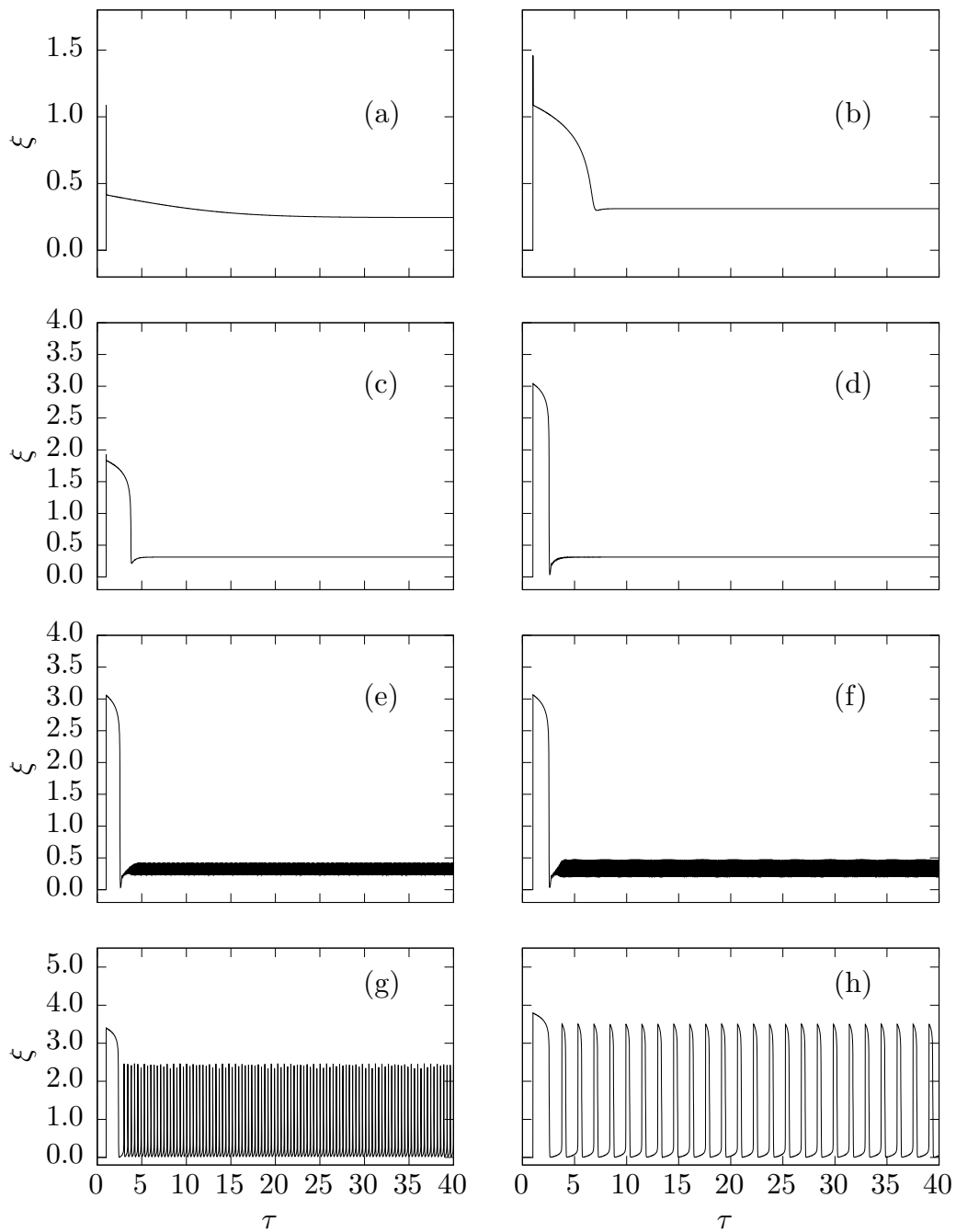
Σχήμα 3.8: Μετάβαση του συστήματος στις ταλαντώσεις και περιοδικές ταλαντώσεις για $V = 40$. Η συνάρτηση που απεικονίζεται είναι το αδιάστατο ρεύμα που διαρρέει το σύστημα.

Στη συνέχεια το σύστημα οδηγείται σε βηματικές επιβολές του δυναμικού και για τις δύο περιπτώσεις, όπου $X = 0.2$ και $X = 0.077$. Στο Σχήμα 3.9 είναι $X=0.2$ και στο Σχήμα 3.10 $X=0.077$. Από την σύγκριση των αποκρίσεων με τη συμπεριφορά που περιγράφεται πειραματικά στο Σχήμα 2.9 φαίνεται ότι στην περίπτωση που οι συντελεστές διάχυσης δεν κλιμακώνονται ομοιόμορφα με την διαφορά στη σύσταση του διαλύματος ($X=0.2$) το αποτέλεσμα αναπαράγει περισσότερο ικανοποιητικά το αντίστοιχο πείραμα.

Συγκεκριμένα η απόκριση του ρεύματος και στις δύο περιπτώσεις μακριά από την αστάθεια είναι ποιοτικά και ποσοτικά παρόμοια χωρίς αξιοσημείωτες διαφορές. Στην περιοχή κοντα στις ταλαντώσεις, παρ'όλα αυτά, η περίπτωση στην οποία $X=0.077$ δεν κρίνεται ρεαλιστική, εφόσον ταλαντώσεις μικρού πλάτους που διαρκούν αέναα δεν παρατηρούνται στο παρόν σύστημα.



Σχήμα 3.9: Απόκριση του ρεύματος σε βηματική επιβολή του δυναμικού. $X=0.2$



Σχήμα 3.10: Απόκριση του ρεύματος σε βηματική επιβολή του δυναμικού. $X=0.077$

3.3 Μοντέλα επιφανειακής προσρόφησης

Στο σημείο αυτό θα πραγματοποιηθεί μια συζήτηση σχετικά με τον μηχανισμό καταβύθισης του άλατος. Προερχόμενοι από τα κάτωθι ερωτήματα,

- Γιατί παρατηρείται οριακό ρεύμα για συγκεκριμένους συνδυασμούς μετάλλου και ανιόντων; Είναι λόγω της διαφοράς του γινομένου διαλυτότητας ή απαι-

τείται κάποιου είδους «χημικής συγγένειας» μεταξύ αυτών των χημικών ειδών για να καταβυθιστεί το άλας;

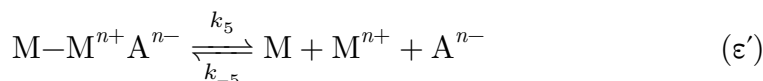
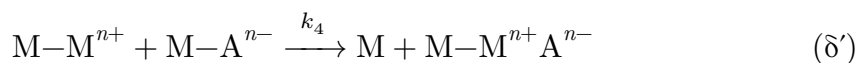
- Εφόσον ικανοποιείται το γινόμενο διαλυτότητας, γιατί το άλας καταβυθίζεται στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια; Είναι γιατί μόνον πλησίον αυτής ικανοποιείται συνεχώς το γινόμενο διαλυτότητας ενώ δεν ικανοποιείται στον κύριο όγκο του διαλύματος; Γιατί δεν παίζει ρόλο ο προσανατολισμός του ηλεκτροδίου (κάθετο ή οριζόντιο);

Μια ικανή απάντηση για τα δύο ερωτήματα που τέθηκαν είναι το επιφανειακό είδος που σχηματίζεται να συζεύγεται χημικώς ή φυσικώς με την επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Αυτό σημαίνει πως ένα προσροφημένο -ή με διαφορετικό τρόπο συνδεδεμένο - είδος σε κάποιο στάδιο (ακόμη και στο τελευταίο) του μηχανισμού σχηματισμού του είδους καταλαμβάνει ενεργές θέσεις στην επιφάνεια όντας προσροφημένο. Στη συνέχεια θα παρουσιαστούν δύο μοντέλα, ένα βασισμένο στον μηχανισμό Langmuir-Hinselwood και ένα βασισμένο στην προσρόφηση κατά Langmuir-Rideal.

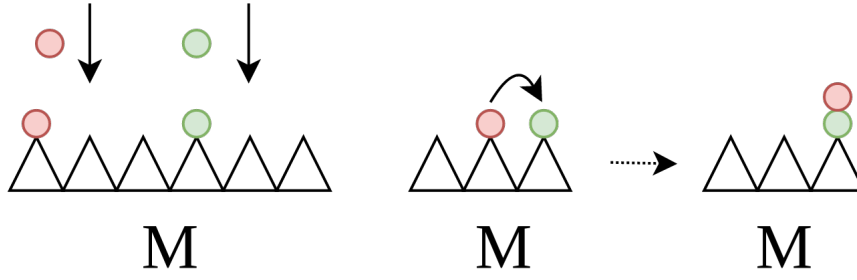
3.3.1 Μηχανισμός Langmuir-Hinselwood

Μηχανισμός και κινητικές εξισώσεις

Θεωρούνται οι εξής κάτωθι στοιχειώδεις αντιδράσεις. Η ταχύτητα της κάθε μιας μπορεί να εξαρτάται από το δυναμικό του ηλεκτροδίου, αλλά λαμβάνοντας υπόψιν σταθερές τιμές δυναμικού η συνεισφορά του είναι ενσωματωμένη στην κάθε κινητική σταθερά.



Η αντίδραση (α') αφορά στην δημιουργία του μεταλλικού ιόντος που παράγεται λόγω ηλεκτροδιάλυσης της ανόδου. Οι (β'), (γ') αντιστοιχούν στην προσρόφηση ενός κατιόντος και ανιόντος με μετρήσιμη συγκέντρωση στο διάλυμα και η αντίδραση (δ') αντιστοιχεί στην αντίδραση μεταξύ των προσροφημένων ειδών αποδίδοντας μια ελεύθερη θέση και μια καλυμμένη από το σχηματισμένο επιφανειακό είδος M-MA. Τέλος, η καταστροφή και επανασχηματισμός του επιφανειακού είδους μπορεί να συμβεί όπως περιγράφεται στην αντίδραση (ε') Όπως είναι φανερό, θεωρείται ότι κάθε ένα από τα επιφανειακά είδη καταλαμβάνει μια ενεργή θέση στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Σχηματικά παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.11.



Σχήμα 3.11: Σχηματική παρουσίαση του 1ου μοντέλου προσρόφησης. Αριστερά φαίνεται η προσρόφηση των ειδών και δεξιά η αντίδραση των δύο γειτονικών. Με διακεκομένο βέλος εμφανίζεται η ακολουθία των βημάτων του μηχανισμού

Οι ρυθμοί για την κάθε αντίδραση εκφράζονται βάσει των κλασμάτων κάλυψης από το κάθε είδος. Λόγω συγγένειας με το πρόβλημα του συστήματος $\text{Fe}|1\text{M H}_2\text{SO}_4$ θεωρείται $n=2$. Γίνεται επιπλέον η παραδοχή πως $[A^{n-}] = [A^{n-}]_{\text{bulk}}$, όπου $[A^{n-}]_{\text{bulk}}$ η συγκέντρωση του A^{n-} στον κύριο όγκο του διαλύματος. Επομένως, για τους ρυθμούς των δράσεων γράφεται,

$$r_1 = k_1 \Gamma^\circ (1 - \theta_{\text{MA}} - \theta_{\text{MM}} - \theta_{\text{MMA}}) \quad (3.36)$$

$$r_2 = k_2 [\text{M}^{2+}] \Gamma^\circ (1 - \theta_{\text{MA}} - \theta_{\text{MM}} - \theta_{\text{MMA}}) \quad (3.37)$$

$$r_3 = k_3 [\text{A}^{2-}] \Gamma^\circ (1 - \theta_{\text{MA}} - \theta_{\text{MM}} - \theta_{\text{MMA}}) \quad (3.38)$$

$$r_4 = k_4 \Gamma^\circ \theta_{\text{MA}} \theta_{\text{MA}} \quad (3.39)$$

$$r_5 = \Gamma^\circ (k_5 \theta_{\text{MMA}} - (1 - \theta_{\text{MA}} - \theta_{\text{MM}} - \theta_{\text{MMA}}) k_{-5} [\text{M}^{2+}] [\text{A}^{2-}]) \quad (3.40)$$

Σημειώνεται ότι η σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης (δ'), με ρυθμό r_4 περιέχει ενσωματωμένη την μέγιστη επιφανειακή συγκέντρωση Γ° . Για την συγκέντρωση του σιδήρου χρησιμοποιείται η τροποποιημένη μορφή ισοζυγίου μάζας (εξ. 3.31) μονάχα με τους διαχυτικούς όρους. Αντιστοίχως για υπόλοιπα ισοζύγια μάζας,

$$\frac{d}{dt} [\text{M}^{2+}] = -\frac{D_{\text{M}^{2+}}}{\delta^2} [\text{M}^{2+}] + \frac{2}{\delta} (r_1 - r_2 + r_5) \quad (3.41)$$

$$\frac{d}{dt} \theta_{\text{MM}} = r_2 - r_4 \quad (3.42)$$

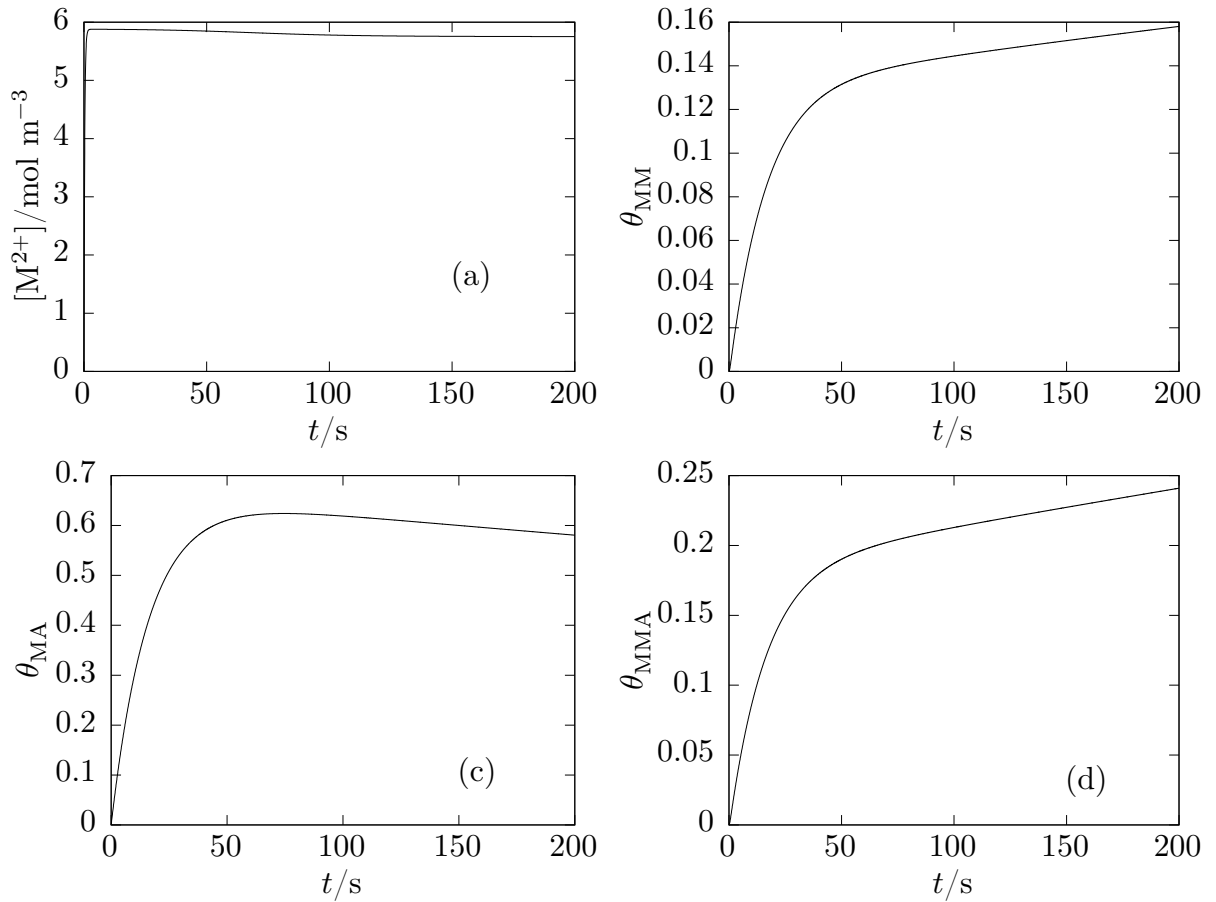
$$\frac{d}{dt} \theta_{\text{MA}} = r_3 - r_4 \quad (3.43)$$

$$\frac{d}{dt} \theta_{\text{MMA}} = r_4 - r_5 \quad (3.44)$$

Οι αρχικές συνθήκες για το πρόβλημα είναι εκείνες που αντιστοιχούν στο ανοιχτό κύκλωμα του συστήματος $\text{Fe}|1\text{M H}_2\text{SO}_4$, δηλαδή μηδενικές συγκεντρώσεις ιόντος μετάλλου στο διάλυμα και επιφανειακών ειδών. Στο σύστημα επιβάλλεται βηματική μεταβολή στο δυναμικό. Η απόκριση για τιμές παραμέτρων του Πίνακα 3.2 παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.12.

Πίνακας 3.2

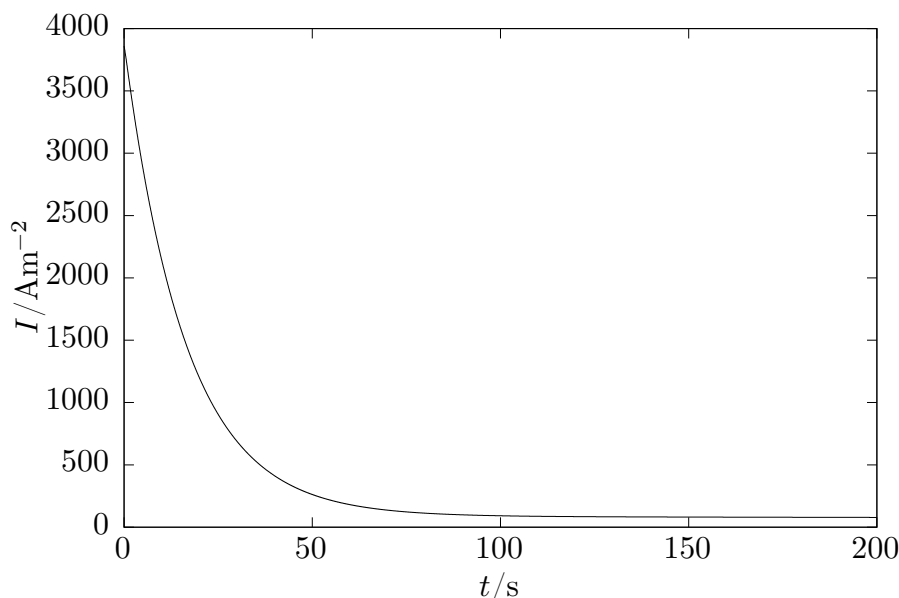
Παράμετρος	Τιμή	Μονάδες
Γ°	10^{-6}	mol/m^2
$[\text{A}^{2-}]$	1000	mol/m^3
k_1	10^4	s^{-1}
k_2	700	-
k_3	20	-
k_{-3}	1000	-
k_4	200	
k_5	2	
k_{-5}	1	
$D_{\text{M}^{2+}}$	7×10^{-9}	m^2/s
δ	0.002	m



Σχήμα 3.12: Απόκριση του μοντέλου βασισμένου στην προσρόφηση κατά Langmuir-Hinshelwood σε βηματικό ποτενοσιστατικό έλεγχο. (a) η επιφανειακή συγκέντρωση του M^{2+} (b) το κλάσμα κάλυψης της επιφάνειας από το MM (c) το κλάσμα κάλυψης της επιφάνειας από το MA (d) το κλάσμα κάλυψης της επιφάνειας από το MMA.

Από τα παραπάνω δεν διακρίνεται αν το σύστημα καταλήγει σε ευσταθή στατική κατάσταση. Η στατική του κατάσταση έπειτα από αριθμητική διερεύνηση είναι ευσταθής με τις 4 ιδιοτιμές που αντιστοιχούν στο παραπάνω σύστημα πραγματικούς αριθμούς και αρνητικές σε πρόσημο. Η πυκνότητα ρεύματος υπολογίζεται ως εξής,

$$i = 2Fk_1 \quad (3.45)$$

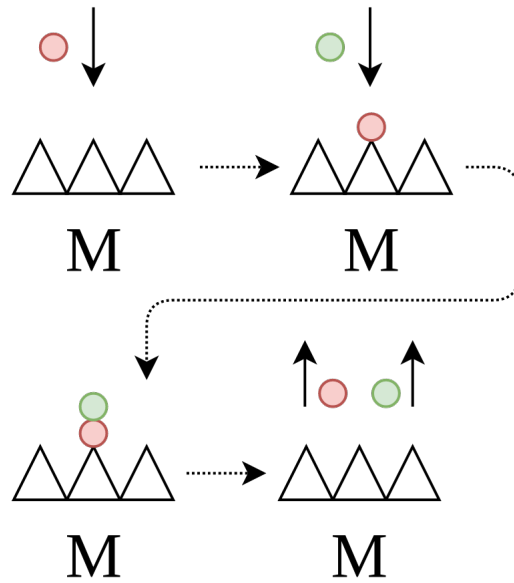
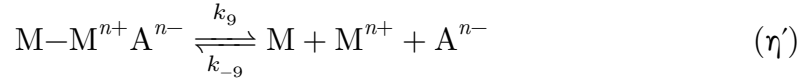
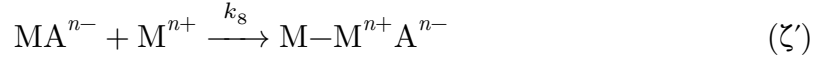


Σχήμα 3.13: Η πυκνότητα ρεύματος για την ποτενοιστατική διαταραχή στο μοντέλο βασισμένο στην προσρόφηση κατά Langmuir-Hinselwood.

3.3.2 Μηχανισμός Langmuir-Rideal

Μηχανισμός και κινητικές εξισώσεις

Θεωρείται ο εξής μηχανισμός (βλ. Σχήμα 3.14): τα ανιόντα A^{n-} που βρίσκονται συγκεντρωμένα κοντά στο ηλεκτρόδιο προσροφούνται στην επιφάνεια και καλύπτουν ένα μέρος της. Στη συνέχεια τα ιόντα του μετάλλου M^{n+} που παράγονται από την ηλεκτροδιάλυση αντιδρούν με το προσροφημένο είδος σχηματίζοντας ένα νέο επιφανειακό είδος M-MA. Τελικά, το είδος αυτό μπορεί να διαλύεται ελευθερώνοντας την θέση. Γίνεται η παραδοχή πως όλα τα επιφανειακά είδη καταλαμβάνουν μια ενεργή θέση στην επιφάνεια.



Σχήμα 3.14: Σχηματική παρουσίαση του 2ου μοντέλου προσρόφησης. Με διακεκομένα βέλη εμφανίζονται οι ακολουθίες στα βήματα του μηχανισμού. Με συνεχή βέλη παρουσιάζονται οι κατευθύνσεις των ιόντων, προσροφήσεις προς την επιφάνεια εκροφήσεις προς το διάλυμα.

Στην μελέτη αυτή θα παρουσιαστεί μονάχα η ποτενσιοστατική συμπεριφορά του συστήματος, οπότε η εξάρτηση από το δυναμικό των σταθερών ταχύτητας είναι εσωματωμένη στις τιμές των. Έτσι οι ρυθμοί των αντιδράσεων γράφονται,

$$r_6 = k_6 \Gamma^\circ (1 - \theta_{MA} - \theta_{MMA}) \quad (3.36)$$

$$r_7 = k_7 [A^{2-}] (1 - \theta_{MA} - \theta_{MMA} - k_{-7} \theta_{MA}) \quad (3.37)$$

$$r_8 = k_8 \theta_{MA} [M^{2+}] \quad (3.38)$$

$$r_9 = k_9 \theta_{MMA} - k_{-9} (1 - \theta_{MA} - \theta_{MMA}) [M^{2+}] [A^{2-}] \quad (3.39)$$

και τα ισοζύγια μάζας,

$$\frac{d}{dt}[M^{2+}] = -\frac{2D}{\delta^2}[M^{2+}] + \frac{2}{\delta}(r_6 - r_8 + r_9 - r_{-9}) \quad (3.40)$$

$$\frac{d}{dt}\theta_{MA} = r_7 - r_{-7} - r_8 \quad (3.41)$$

$$\frac{d}{dt}\theta_{MMA} = r_8 - r_9 + r_{-9} \quad (3.42)$$

Αν A_{surf} η επιφάνεια του ηλεκτροδίου, το συνολικό ρεύμα υπολογίζεται από την σχέση,

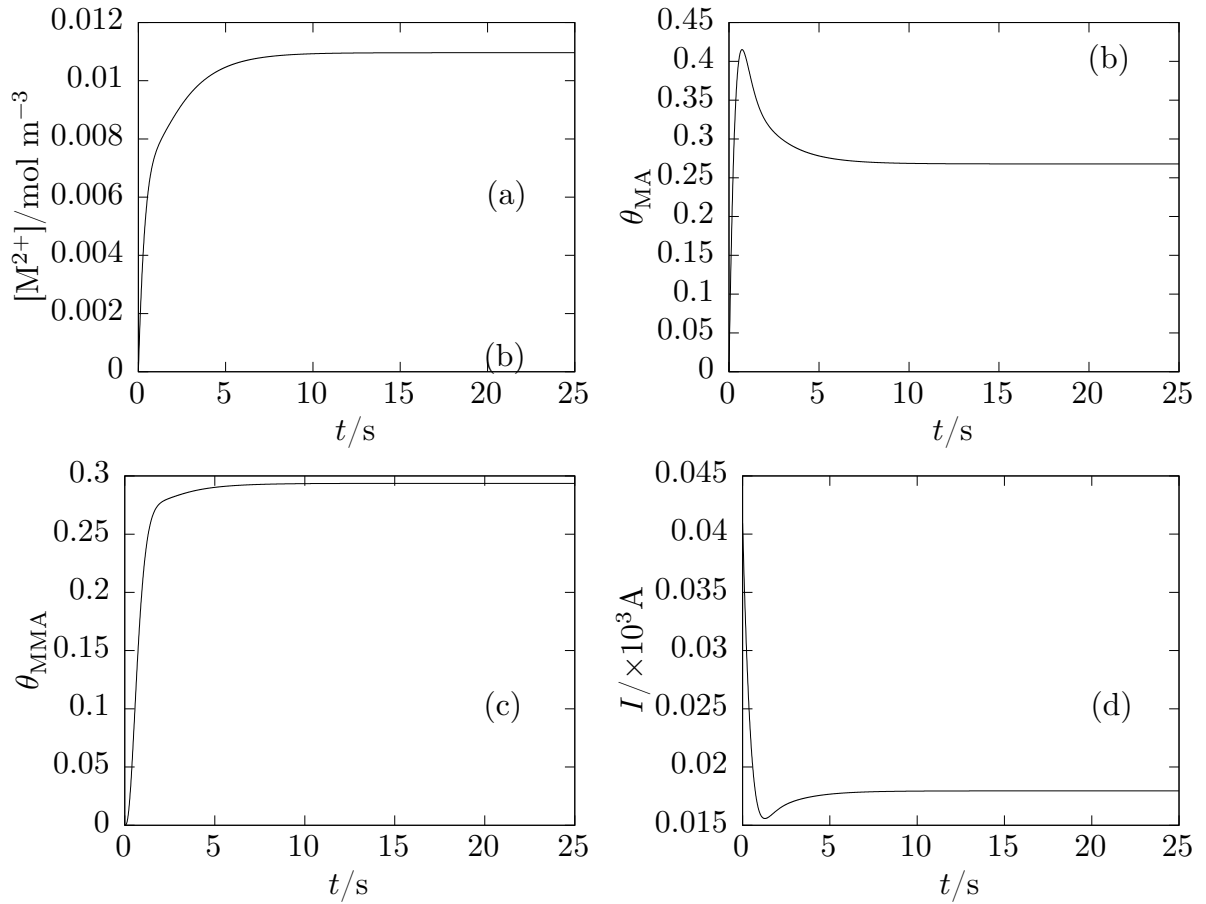
$$I = 2Fr_1 A_{\text{surf}} \quad (3.43)$$

Στο Σχήμα 3.15 παρουσιάζεται η ολοκλήρωση του συστήματος στον χρόνο για 25 s. Αρχικές συνθήκες είναι μηδενικές συγκεντρώσεις όλων των επιφανειακών ειδών. Οι παράμετροι παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.3. Το σύστημα καταλήγει να διαρρέεται από σταθερή τιμή ρεύματος, αφότου περάσει από μια μεταβατική κατάσταση στην οποία το προσροφημένο είδος MA προσροφάται και εκροφάται σε έναν βαθμό, ώστε η επιφανειακή του συγκέντρωση να περάσει από ένα μέγιστο.

Το μέγιστο στην κάλυψη του προσροφημένου είδους δεν αντιστοιχεί σε αντίστοιχο παρατηρήσιμο χαρακτηριστικό στην συγκέντρωση $[M^{2+}]$. Υπενθυμίζεται ότι στο προηγούμενο μοντέλο το μέγιστο στην συγκέντρωση αντιστοιχούσε στον υπερκορεσμό της περιοχής κοντά στο ηλεκτρόδιο σε ιόντα Fe^{2+} . Βάσει του εν λόγω μηχανισμού το ελάχιστο στο ρεύμα οφείλεται στον «υπερκορεσμό» του προσροφημένου ανιόντος.

Πίνακας 3.3: Παράμετροι επίλυσης.

Παράμετρος	Τιμή	Μονάδες
k_6	10^4	
k_7	700	
k_{-7}	0.1	
k_8	200	
k_9	2	
k_{-9}	1	
δ	0.005	m
Γ°	$5 \cdot 10^{-9}$	mol/cm ²
$[A^{2-}]$	0.002	mol/cm ²
A_{surf}	0.01	cm ²



Σχήμα 3.15: Προσομοίωση χρονοαμπερομετρίας για το μοντέλο τύπου Langmuir-Rideal. (a) η συγκέντρωση του παραγόμενου $[M^{2+}]$ στο ηλεκτρόδιο (b) το κλάσμα κάλυψης από το προσροφημένο MA (c) το κλάσμα κάλυψης από το MMA (d) το συνολικό ρεύμα ως συνάρτηση απόκρισης.

Κεφάλαιο 4

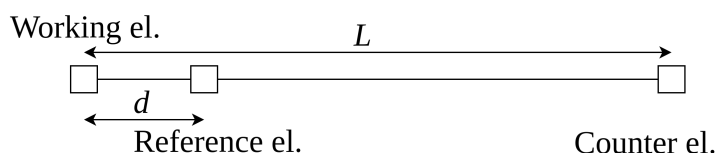
Χρονο-χωρομεταβαλλόμενα μοντέλα

Στο κεφάλαιο ετούτο επιχειρείται η προσομοίωση του συστήματος $\text{Fe}|1\text{M H}_2\text{SO}_4$ σε ένα γεωμετρικά μονοδιάστατο χωρίο. Στόχος είναι η επέκταση του μοντέλου που παρουσιάστηκε προηγουμένως σε περισσότερο ρεαλιστικές συνθήκες συγκριτικά με την πειραματική διάταξη, ώστε να διευκρινιστεί σε μεγαλύτερο βαθμό η επίδραση της μεταφοράς μάζας - διά της ηλεκτρομεταφοράς και της μοριακής διάχυσης - στην φυσικοχημική και δυναμική συμπεριφορά του συστήματος. Η μονοδιάστατη φύση του μοντέλου σημαίνει πως το ηλεκτρόδιο είναι ομογενές και κάθε ενεργή θέση είναι ισοδύναμη για τα συμπεριλαμβανόμενα επιφανειακά φαινόμενα, δηλαδή αίρεται η παραδοχή ότι οι μεταβολές των συγκεντρώσεων συμβαίνουν εντός της στοιβάδας Nernst και ότι οι κατανομές τους είναι γραμμικές.

4.1 Μοντελοποίηση στον χώρο

4.1.1 Εξαρτημένες μεταβλητές και διακριτοποίηση

Το χωρίο είναι ένα μονοδιάστατο τμήμα μήκους L . Στο ένα άκρο, $x = 0$, ευρίσκεται το ηλεκτρόδιο εργασίας ενώ στο άλλο, $x = L$ το αντίθετο ηλεκτρόδιο. Ενδιάμεσα, σε απόσταση d από το ηλεκτρόδιο εργασίας ευρίσκεται ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς. Σχηματικά η περιγραφή αυτή παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.1.



Σχήμα 4.1: Το μονοδιάστατο χωρίο (συνεχή τμήματα) και τα όρια (τετράγωνα).

Το χωρίο στο οποίο θα λυθεί το πρόβλημα είναι μονοδιάστατο. Οι δυναμικές μεταβλητές τώρα ονομάζονται εξαρτημένες μεταβλητές, και είναι συναρτήσεις του χώρου και του χρόνου. Για να περιγραφεί πλήρως το μελετούμενο σύστημα

χρειάζεται να είναι γνωστό για κάθε χρονική στιγμή και για κάθε σημείο του χώρου η συγκέντρωση του κάθε είδους καθώς και η τιμή του ηλεκτρικού δυναμικού στο διάλυμα. Οι εξισώσεις που λύνονται στο επιλεγμένο χωρίο είναι οι εξισώσεις Nernst-Planck, οι οποίες αναπτύχθηκαν στην εισαγωγή.

Υπενθυμίζεται πως οι εξισώσεις Nernst-Planck περιγράφουν το ισοζύγιο μάζας για ένα διαλυμένο φορτισμένο χημικό είδος σε διαφορική μορφή,

$$\mathbf{j}_k = D_k \nabla c_k + z_k u_k F c_k \nabla \phi + c_k \mathbf{V} + R_{k,\text{tot}} \quad (4.1)$$

$$\frac{\partial c_k}{\partial t} = \nabla \cdot \mathbf{j}_k \quad (4.2)$$

και καθώς δεν μοντελοποιούνται ομογενείς αντιδράσεις στο διάλυμα ούτε υδροδυναμικά φαινόμενα συναγωγής, οι εξισώσεις μπορούν να απλοποιηθούν αμέσως στην παρακάτω μορφή,

$$\mathbf{j}_k = D_k \nabla c_k + z_k u_k F c_k \nabla \phi \quad (4.3)$$

η οποία στη μια διάσταση γράφεται ως,

$$j_k = D_k \frac{dc_k}{dx} + z_k u_k F c_k \frac{d\phi}{dx} \quad (4.4)$$

Όπως αναφέρθηκε στα προηγούμενα κεφάλαια, η προσέγγιση της ηλεκτροουδετερότητας διευκολύνει την επίλυση του προβλήματος καθώς αντικαθιστά μια διαφορική εξίσωση με μια αλγεβρική,

$$\sum_{k=1}^N c_k z_k = 0 \quad (4.5)$$

Έτσι, για το επιθυμητό σύστημα γράφονται 2 εξισώσεις Nernst-Planck για τα ιόντα Fe^{2+} και H^+ , και μια αλγεβρική (ηλεκτροουδετερότητα) για τα ιόντα SO_4^{2-} . Η αλγεβρική εξίσωση προτιμάται να αφορά σε μη ηλεκτροενεργό είδος για να διευκολύνεται η χρήση των οριακών συνθηκών. Για την ευκινησία των ιόντων χρησιμοποιείται η σχέση Einstein,

$$u_k = \frac{D_k}{RT} \quad (4.6)$$

Οπότε το τελικό σύστημα μπορεί να γραφεί ως,

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} [\text{Fe}^{2+}] &= D_{\text{Fe}^{2+}} \frac{d}{dx} [\text{Fe}^{2+}] + z_{\text{Fe}^{2+}} \frac{D_{\text{Fe}^{2+}}}{RT} F [\text{Fe}^{2+}] \frac{d\phi_l}{dx} \\ \frac{\partial}{\partial t} [\text{H}^+] &= D_{\text{H}^+} \frac{d}{dx} [\text{H}^+] + z_{\text{H}^+} \frac{D_{\text{H}^+}}{RT} F [\text{H}^+] \frac{d\phi_l}{dx} \\ 2[\text{SO}_4^{2-}] &= 2[\text{Fe}^{2+}] + [\text{H}^+] \end{aligned} \right\} \text{Ισ. μάζας} \quad (4.7)$$

και αντιστοίχως η πυκνότητα ρεύματος ηλεκτρομεταφοράς για κάθε είδος,

$$\mathbf{i}_{\text{tot}} = F \sum_{k=1}^N z_k (-D_k \nabla c_k - z_k u_k F c_k \nabla \phi) \quad (4.8)$$

Στο διάλυμα γίνεται επίσης η χρήση της διατήρησης του φορτίου,

$$\nabla \mathbf{i}_1 = 0 \quad (4.9)$$

η οποία στη μια διάσταση απλοποιείται,

$$\frac{\partial i_1}{\partial x} = 0 \quad (4.10)$$

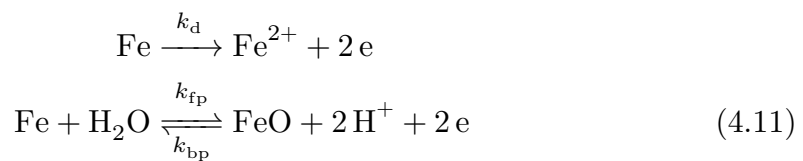
Η διακριτοποίηση γίνεται με βάση το μέρος του χωρίου το οποίο ενδιαφέρει περισσότερο τη λύση, δηλαδή την περιοχή κοντά στο ηλεκτρόδιο. Έτσι, σε αυτή την περιοχή εισάγονται περισσότεροι κόμβοι ενώ η πυκνότητά τους ελαττώνεται προοδευτικά με την αύξηση της απόστασης από το ηλεκτρόδιο εργασίας.

4.1.2 Οριακές συνθήκες

Ηλεκτρόδιο εργασίας

Οι οριακές συνθήκες ορίζονται από το ίδιο το φυσικό πρόβλημα. Ο απώτερος στόχος είναι η αναπαραγωγή του πειραματικού αποτελέσματος. Οπότε οι συνθήκες του συστήματος που προσομοιώνεται αφορούν στον έλεγχο του δυναμικού του ηλεκτροδίου. Οι διεργασίες που συμβαίνουν στο ηλεκτρόδιο δεν αλλάζουν συγκριτικά με το προηγούμενο κεφάλαιο.

Υπενθυμίζεται το φυσικό μοντέλο της ηλεκτροδιάλυσης - παθητικοποίησης,



Στο ηλεκτρόδιο παράγονται ιόντα Fe^{2+} , καταναλώνονται ιόντα H^+ και σχηματίζεται το παθητικό οξειδίο FeO , βάσει των εξαρτήσεων,

$$\frac{d}{dt}[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Fe}]k_d e^{\frac{2F\alpha}{RT}E} \quad (4.12)$$

$$\frac{d}{dt}[\text{H}^+] = [\text{Fe}]k_{fp} e^{\frac{2F\alpha}{RT}E} - [\text{FeO}][\text{H}^+]k_{bp} e^{-\frac{(1-\alpha)2F}{RT}E} \quad (4.13)$$

όπου E η πτώση τάσης στην ηλεκτροχημική διεπιφάνεια. Λαμβάνοντας υπ'όψιν το ισοζύγιο ενεργών θέσεων στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου,

$$\Gamma^\circ = [\text{Fe}] + [\text{FeO}] \quad (4.14)$$

και ορίζοντας i_d το ρεύμα ηλεκτροδιάλυσης, i_p το ρεύμα παθητικοποίησης και $\theta = \frac{[\text{FeO}]}{\Gamma^\circ}$ γράφεται,

$$i_d = 2Fk_d\Gamma^\circ (1 - \theta) e^{\frac{2F\alpha}{RT}E} \quad (4.15)$$

$$i_p = 2F\Gamma^\circ \left((1 - \theta) k_{fp} e^{\frac{2F\alpha}{RT}E} - \theta[\text{H}^+] k_{bp} e^{-\frac{(1-\alpha)2F}{RT}E} \right) \quad (4.16)$$

και η συνολική πυκνότητα φαρανταϊκού ρεύματος είναι,

$$i_f = i_d + i_p \quad (4.17)$$

Η φόρτιση και αποφόρτιση της διεπιφάνειας οδηγεί σε εμφάνιση χωρητικού ρεύματος,

$$i_C = C \frac{dE}{dt} \quad (4.18)$$

Και η συνολική πυκνότητα ρεύματος στο όριο που αποτελεί το ηλεκτρόδιο εργασίας είναι,

$$i_{\text{tot}} = i_f + i_C \quad (4.19)$$

Αντίθετο ηλεκτρόδιο

Στο αντίθετο ηλεκτρόδιο θεωρείται ότι συμβαίνει μια πολύ γρήγορη οξειδοαναγωγή. Μια ισοδύναμη έκφραση είναι η εξής,

$$\phi_{(x=L)} = 0 \quad V \quad (4.20)$$

Ηλεκτρόδιο αναφοράς

Για να μοντελοποιηθεί το ηλεκτρόδιο αναφοράς ορίζονται τα παρακάτω μεγέθη:

- $\phi_{s,w}$ το δυναμικό στο ηλεκτρόδιο εργασίας (στο μέταλλο)
- ϕ_w το δυναμικό στο ηλεκτρόδιο εργασίας, στην επιφάνεια
- $\phi_{s,\text{ref}}$ το δυναμικό στο ηλεκτρόδιο αναφοράς (στο μέταλλο)
- ϕ_{ref} το δυναμικό στο ηλεκτρόδιο αναφοράς στο διάλυμα
- E_{ref} το δυναμικό ισορροπίας του ηλεκτροδίου αναφοράς

Ήδη έχει οριστεί ότι η πτώση τάσης στην διεπιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας ως E . Είναι εύκολο να εξάγει κανείς τα κάτωθι,

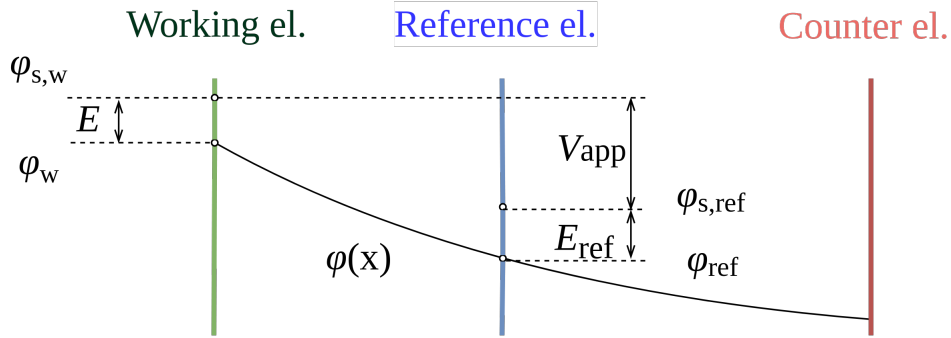
$$E = \phi_{s,w} - \phi_w \quad (4.21)$$

$$E_{\text{ref}} = \phi_{s,\text{ref}} - \phi_{\text{ref}} \quad (4.22)$$

Και επιπλέον το δυναμικό του ηλεκτροδίου ορίζεται βάσει των παραπάνω,

$$V_{\text{app}} = \phi_{\text{s,w}} - \phi_{\text{s,ref}} \quad (4.23)$$

Σχηματικά η κατανομή του δυναμικού στο διάλυμα παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.2.



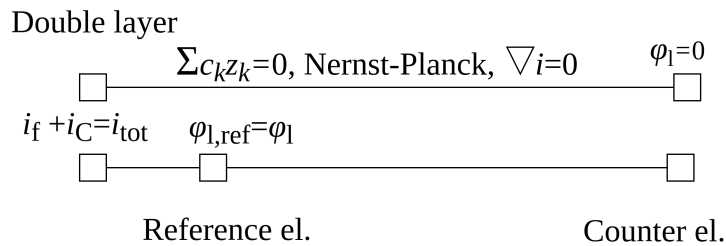
Σχήμα 4.2: Κατανομή του δυναμικού στο διάλυμα και ορισμός των σχετικών μεγεθών.

Η παρουσία του ηλεκτροδίου αναφοράς οδηγεί στην μεταβολή των κινητικών εξισώσεων στις εκθετικές εξαρτήσεις. Συγκεκριμένα το σύστημα μετατρέπεται στο,

$$i_d = 2Fk_d\Gamma^\circ (1 - \theta) e^{\frac{2F\alpha}{RT}(E - E_{\text{ref}})} \quad (4.24)$$

$$i_p = 2F\Gamma^\circ \left((1 - \theta) k_{\text{fp}} e^{\frac{2F\alpha}{RT}(E - E_{\text{ref}})} - \theta[\text{H}^+] k_{\text{bp}} e^{-\frac{(1-\alpha)2F}{RT}(E - E_{\text{ref}})} \right) \quad (4.25)$$

Στο Σχήμα 4.3 φαίνονται συνοπτικά οι οριακές συνθήκες καθώς και οι εξισώσεις που λύνονται μέσα στο χωρίο βάσει της μοντελοποίησης.



Σχήμα 4.3: Δομή των εξισώσεων. Οι οριακές συνθήκες παρίστανται με ανοικτό τετράγωνο.

4.2 Επίλυση ενός μονοδιάστατου προβλήματος

Το σύστημα αρχικών-οριακών συνθηκών επιλύεται με τις παραμέτρους του Πίνακα 4.1. Επιπλέον, οι ιδιότητες του διαλύματος σχετικά με τα φαινόμενα μεταφοράς

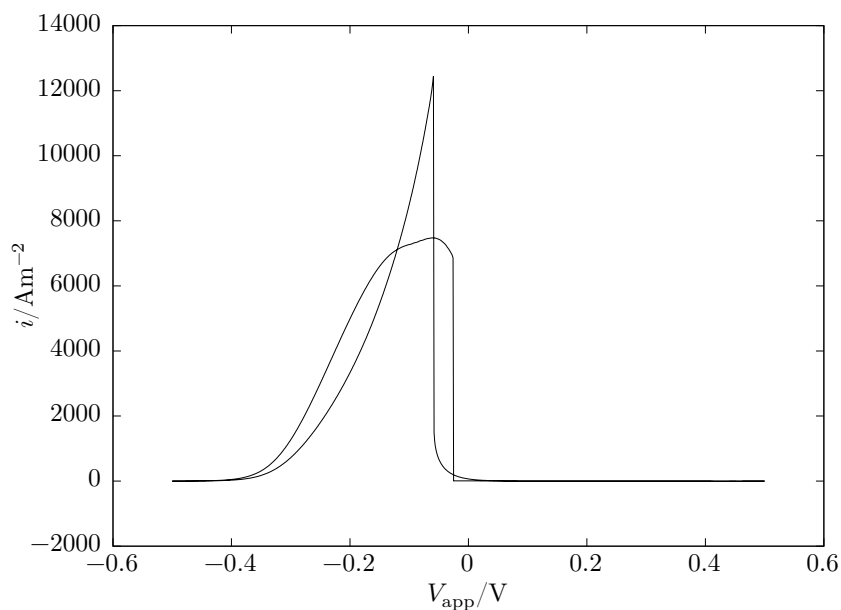
μάζας (συντελεστής διάχυσης, ευκινησία) λαμβάνονται ίδιες με την άπειρη αραιώση.

Πίνακας 4.1: Παράμετροι επίλυσης μονοδιάστατου προβλήματος.

Παράμετρος	Τιμή	Μονάδες
T	293.5	K
F	96500	C/mol
R	8.314	J/(mol K)
c_{bulk}	1000	mol/m ³
a	0.5	1
k_{fp}	700	mol/(s m ²)
k_{bp}	10 ⁻⁷	m ⁴ /(s mol)
k_{fd}	2·10 ³	mol/(s m ²)
$scrt$	10	mV/s

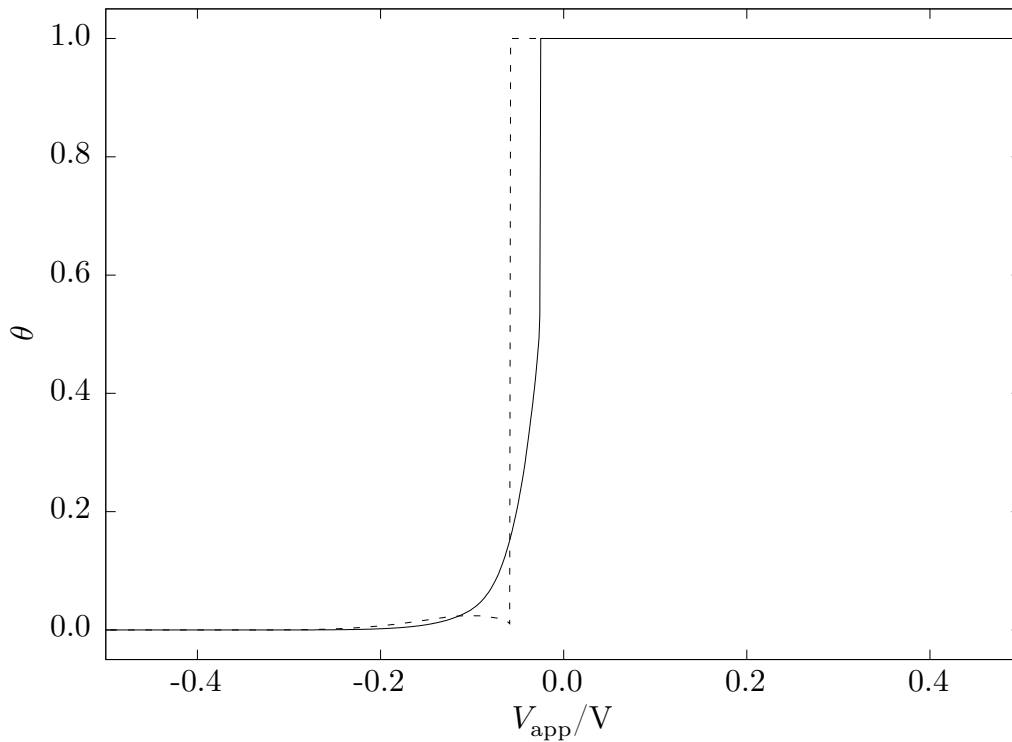
Στο Σχήμα 4.4 παρουσιάζεται η καμπύλη πόλωσης που λαμβάνεται από την ολοκλήρωση των εξισώσεων στον χρόνο. Με τις χρησιμοποιούμενες παραμέτρους, το σύστημα παρουσιάζει ανοδική διάλυση και παθητικοποίηση περίπου στα 0 V. Είναι επίσης εμφανής η διαφορά του δυναμικού παθητικοποίησης από το δυναμικό στο οποίο ενεργοποιείται πάλι η επιφάνεια (δυναμικό Flade) λόγω πεπερασμένης αγωγιμότητας στο διάλυμα.

Αξίζει να σημειωθεί πως με τις παρούσες συνθήκες μοντελοποίησης το σύστημα δεν παρουσιάζει ταλαντωτική συμπεριφορά για ένα μεγάλο εύρος τιμών παραμέτρων που αναζητήθηκε.



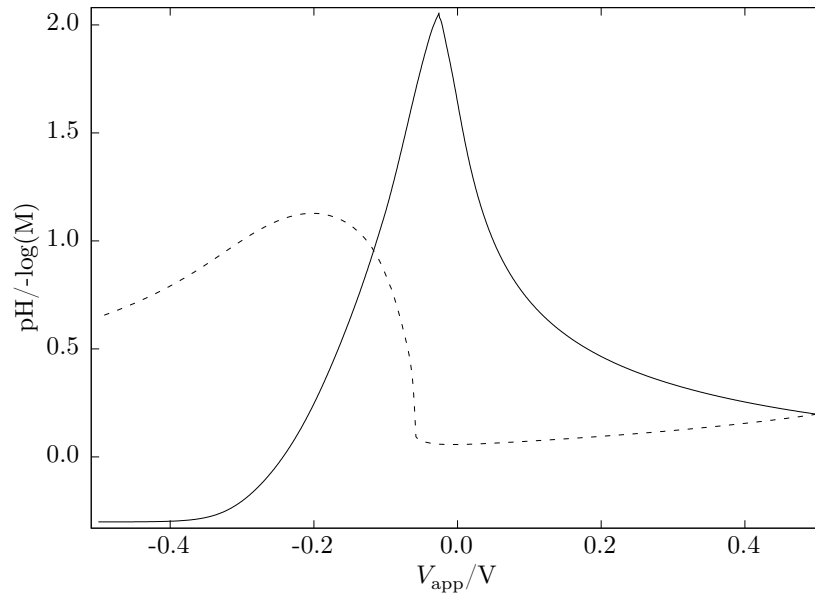
Σχήμα 4.4: Η καμπύλη πόλωσης του μονοδιάστατου συστήματος. Αναπαράγεται η παθητικοποίηση κατά την ανοδική σάρωση και η ενεργοποίηση της επιφάνειας κατά την καθοδική. Εμφανίζεται υστέρηση στην καμπύλη, οπότε και διπλή ευστάθεια, όχι όμως ταλαντωτική συμπεριφορά.

Στο Σχήμα 4.5 παρουσιάζεται το κλάσμα κάλυψης της επιφάνειας του ηλεκτροδίου από το παθητικό οξείδιο FeO . Η κάλυψη λαμβάνει τη μέγιστη δυνατή τιμή όταν το ηλεκτρόδιο είναι πλήρως καλυμμένο από το οξείδιο, $\theta = 1$, και τότε δεν διαρρέεται από ρεύμα. Είναι εμφανής η υστέρηση που παρατηρείται πειραματικά.



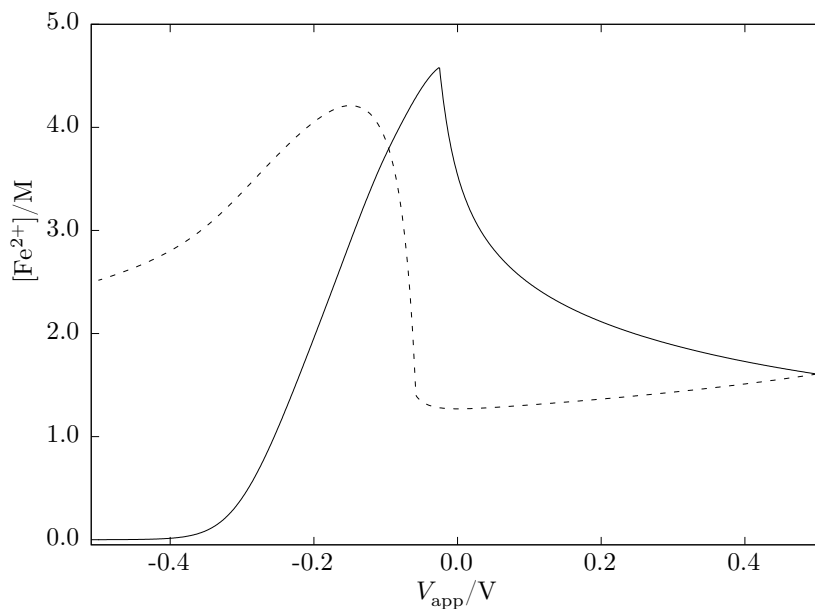
Σχήμα 4.5: Κλάσμα κάλυψης της επιφάνειας από το οξείδιο στο μονοδιάστατο μοντέλο. Με συνεχή γραμμή παριστάνεται η ανοδική πορεία ενώ με διακεκομμένη η αντίστροφη.

Στο Σχήμα 4.6 φαίνεται το pH στην περιοχή κοντά στο ηλεκτρόδιο. Αντιθέτως με την προβλεπόμενη θερμοδυναμική τιμή από το διάγραμμα Pourbaix, το pH στο οποίο παρουσιάζεται παθητικοποίηση είναι ακόμη όξινο, συγκεκριμένα $\text{pH}|_{\text{passivation}}=2.0$.



Σχήμα 4.6: Το pH κοντά στο ηλεκτρόδιο. Με συνεχή γραμμή παριστάνεται η ανοδική πορεία ενώ με διακεκομμένη η αντίστροφη.

Στη συνέχεια παρουσιάζεται η παραγόμενη ποσότητα Fe^{2+} στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Η συγκέντρωση που υπολογίζεται είναι κοντά 4.5 M, που είναι πολύ μεγάλη συγκέντρωση.



Σχήμα 4.7: Η συγκέντρωση του παραγόμενου Fe^{2+} στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Με συνεχή γραμμή παριστάνεται η ανοδική πορεία ενώ με διακεκομμένη η αντίστροφη.

Είναι αξιοσημείωτο ότι σε όλα τα παραπάνω διαγράμματα οι υπολογισμένες συ-

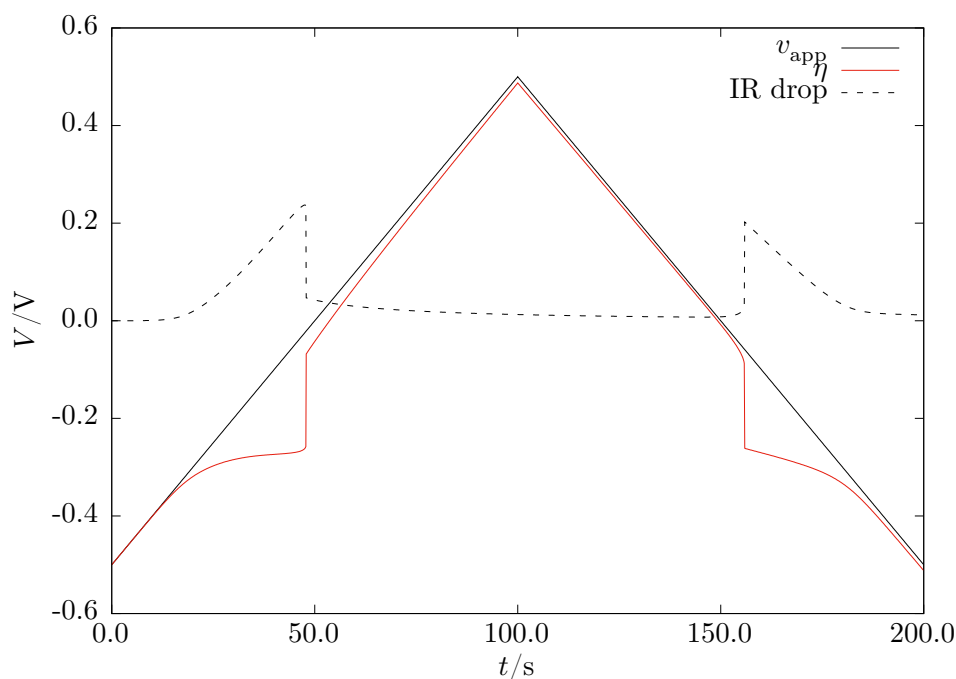
ναρτήσεις που παρουσιάστηκαν λαμβάνουν διαφορετική τιμή στο πέρας της εφαρμοζόμενης πόλωσης. Στο γεγονός αυτό οφείλεται ότι το μοντέλο προβλέπει ποσοτικές διαφορές στους διαδοχικούς κύκλους σάρωσης, κάτι που δεν προβλέπεται από τα απλώς χρονομεταβαλλόμενα μοντέλα.

4.2.1 Κατανομή ηλεκτρικού δυναμικού

Το πρόγραμμα του δυναμικού που εφαρμόζεται ως διαταραχή στο μοντέλο παρουσιάζεται με την μαύρη συνεχή γραμμή στο Σχήμα 4.8. Η υπέρταση στο ηλεκτρόδιο εργασίας παρουσιάζεται με κόκκινη συνεχή γραμμή στο ίδιο διάγραμμα. Ακολουθώντας τις προηγούμενες παραγράφους, αν IR είναι η διαφορά δυναμικού στο διάλυμα μεταξύ ηλεκτροδίου αναφοράς και εργασίας λόγω πεπερασμένης αγωγιμότητας, τα τρία μεγέθη συνδέονται ως,

$$V_{app} = \eta + IR \quad (4.26)$$

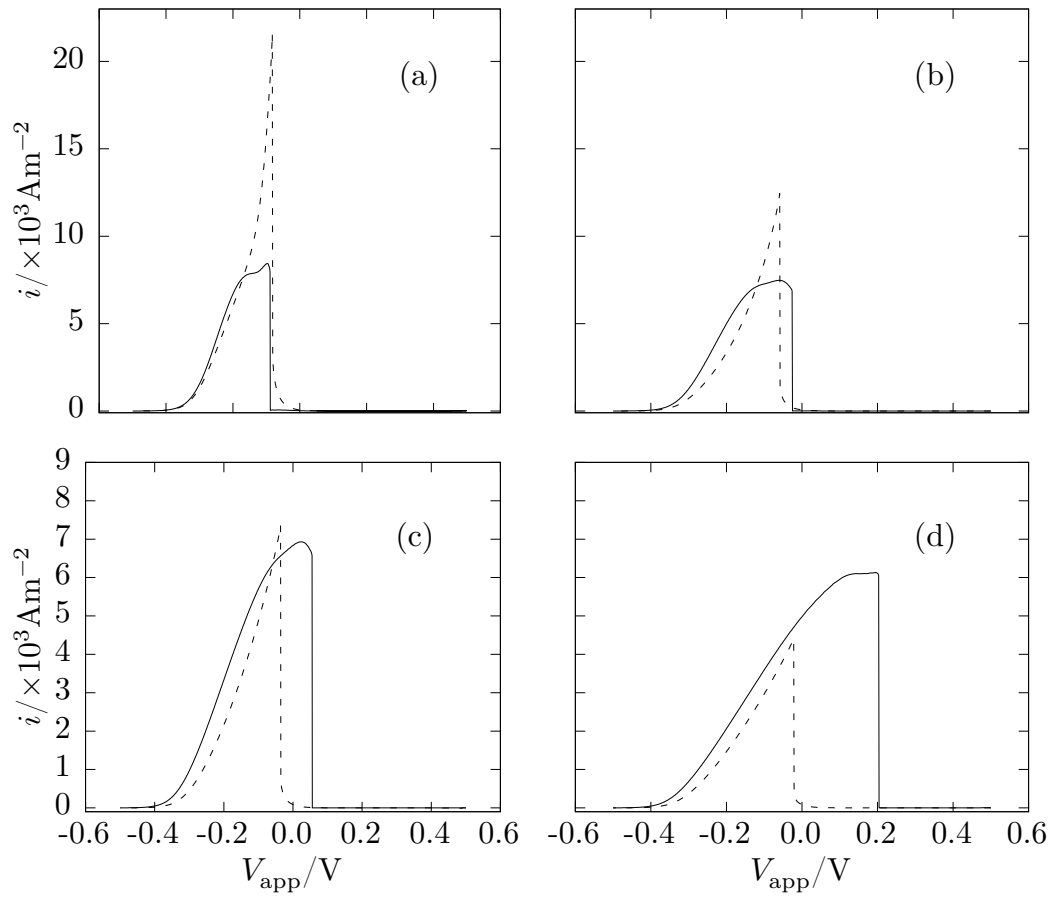
οπότε με απλή αφαίρεση υπολογίζεται το τρίτο μέγεθος. Στο Σχήμα 4.8 παρουσιάζεται η πτώση τάσης στο διάλυμα με διακεκομμένη γραμμή.



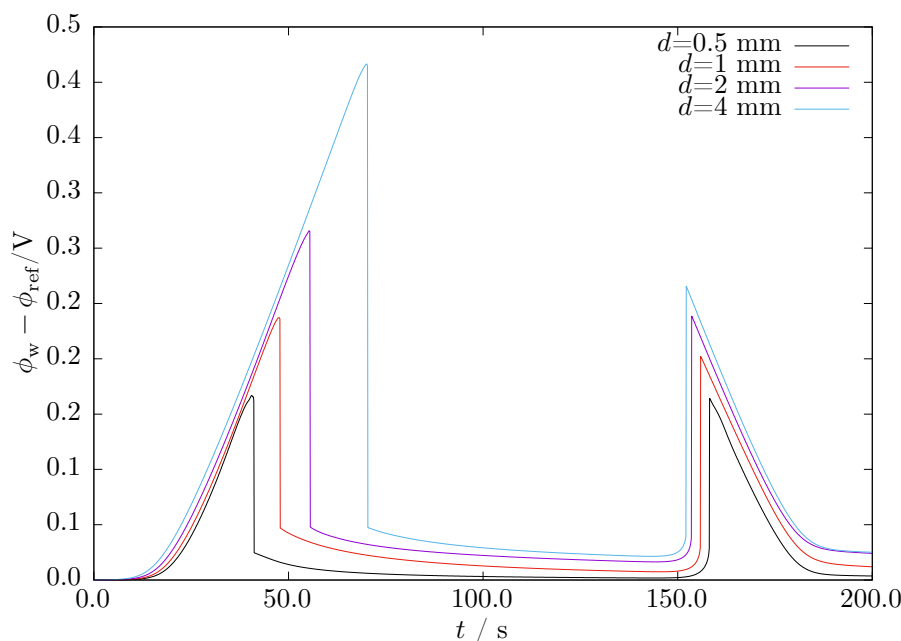
Σχήμα 4.8: Εφαρμοζόμενο δυναμικό, υπέρταση στην άνοδο (ηλεκτρόδιο εργασίας) και πτώση τάσης στο διάλυμα λόγω ωμικών χαρακτηριστικών του για το μονοδιάστατο πρόβλημα.

Η πτώση τάσης μεταξύ ηλεκτροδίου εργασίας και αναφοράς προβλέπεται ότι μεταβάλλεται ανάλογα με την απόστασή τους. Το ίδιο πρόβλημα επιλύεται για 4 διαφορετικές αποστάσεις μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων και οι καμπύλες πόλωσης παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.9. Η διαφορά του δυναμικού Flade από το δυναμικό

παθητικοποίησης αυξάνεται με την αύξηση της απόστασης. Τούτο οφείλεται στην επιπλέον αύξηση της πτώσης τάσης στο διάλυμα, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.10.



Σχήμα 4.9: Διαφορές στην καμπύλη πόλωσης λόγω μεταβολής της απόστασης ηλεκτροδίου αναφοράς και εργασίας. Η απόσταση είναι (a) 0.5 mm, (b) 1 mm, (c) 2 mm, (d) 4 mm. Η περιοχή στην οποία εμφανίζεται υστέρηση διευρύνεται ανάλογα με την απόσταση.



Σχήμα 4.10: Πτώσεις τάσης στο διάλυμα υπολογισμένες για το μονοδιάστατο πρόβλημα για απόσταση ηλεκτροδίου εργασίας και αναφοράς (a) 0.5 mm, (b) 1 mm, (c) 2 mm, (d) 4 mm. Μεγαλύτερη απόσταση συνιστά μεγαλύτερη πτώση τάσης όπου εμφανίζεται υψηλή τιμή πυκνότητας ρεύματος.

4.3 Μεταβολή στην μεταφορά μάζας

Το μοντέλο μπορεί να προβλέπει συμπεριφορά με υστέρηση, η οποία εξαρτάται από την πτώση τάσης λόγω πεπερασμένης αγωγιμότητας του διαλύματος. Σε αυτή την παράγραφο θα δειχθεί ότι μπορεί να προβλέπει και ταλαντώμενη συμπεριφορά.

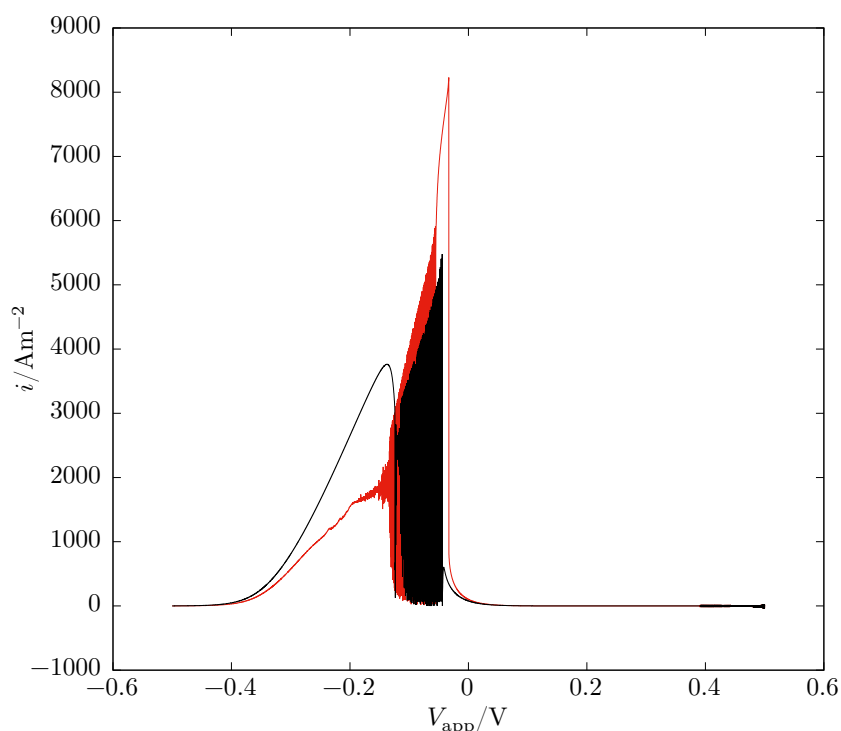
Η ιδιότητες μεταφοράς μάζας, και συγκεκριμένα ο συντελεστής διάχυσης ενός είδους - συνεπώς και η ευκινησία του - εξαρτώνται από την συγκέντρωση του διαλύματος με τρόπο συνήθως άγνωστο. Σε πυκνά διαλύματα των οποίων η συγκέντρωση κυμαίνεται μεταξύ 0.75 με 2.25 M ο συντελεστής διάχυσης μπορεί να ληφθεί 4 φορές μικρότερος απ' ότι σε διάλυμα στην άπειρη αραιώση [12]. Παρ'όλα αυτά, όπως δείχθηκε από τους υπολογισμούς, είναι πολύ πιθανόν οι συγκεντρώσεις των ειδών κοντά στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου να διαφέρουν κατά τάξεις μεγέθους από τις αντίστοιχες στον κύριο όγκο του διαλύματος.

Μάλιστα, ενώ στο διάλυμα η συγκέντρωση του σιδήρου είναι μηδενική, οι παρατηρούμενες τιμές των ρευμάτων και μόνο μαρτυρούν υψηλή συγκέντρωση Fe^{2+} κοντά στο ηλεκτρόδιο. Επιπλέον, ενώ η συγκέντρωση των πρωτονίων H^+ είναι 2 M στο διάλυμα, κοντά στο ηλεκτρόδιο φτάνει έως και 10^{-2} M, γι'αυτό και παρατηρείται η αντίστοιχη τιμή $\text{pH} = 2.0$.

Χρησιμοποιώντας μια αυθαίρετη γραμμική συσχέτιση μεταξύ συγκέντρωσης στην άπειρη αραιώση και στα 2 M για κάθε είδος, καταλήγει κανείς στην εξής εξάρτηση για τον συντελεστή διάχυσης του είδους k , αν $D_{k,\text{inf}}$ ο συντελεστής διάχυσής του στην άπειρη αραιώση,

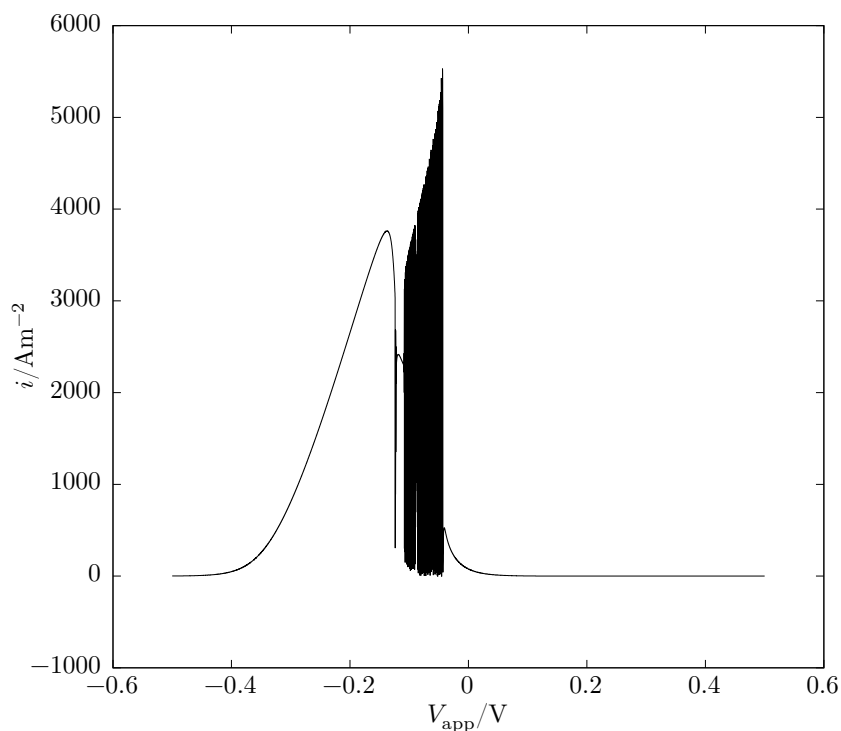
$$D_k = \left(-c_k \frac{3}{4} + 1\right) D_{k,\text{inf}} \quad (4.27)$$

με c_k σε mol/l. Η συσχέτιση αυτή έχει επιλεγεί ώστε ο συντελεστής διάχυσης να ισούται με τον αντίστοιχο στην άπειρη αραιώση για μηδενική συγκέντρωση και να είναι ελαττωμένος κατά 4 φορές στα 2 M. Χρησιμοποιώντας την εξίσωση 4.27 έναντι των σταθερών συντελεστών διάχυσης προκύπτει ένα ενδιαφέρον αποτέλεσμα. Στο Σχήμα 4.11 είναι η καμπύλη πόλωσης του συστήματος με τις ίδιες παραμέτρους αλλά μεταβλητούς συντελεστές διάχυσης. Καθodikότερα του δυναμικού παθητικοποίησης ευρίσκεται μια περιοχή δυναμικού στην οποία το ρεύμα ταλαντώνεται.

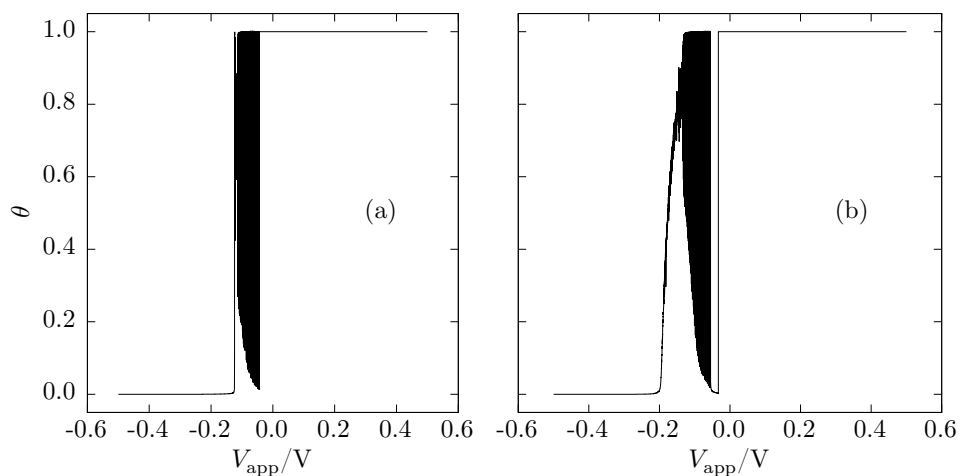


Σχήμα 4.11: Η ποτενσιοδυναμική καμπύλη για την περίπτωση της εξάρτησης των συντελεστών διάχυσης από την συγκέντρωση. Ταλαντώσεις στην πυκνότητα ρεύματος μπορούν να παρατηρηθούν και στην ανοδική, όπως και στην καθοδική σάρωση.

Στο Σχήμα 4.12 παρουσιάζεται μόνο ο ανοδικός κλάδος, χάριν ευκολίας στην παρατήρηση. Οι ταλαντώσεις στην πυκνότητα ρεύματος ξεκινούν με πλάτος 3000 A/m² το οποίο αυξάνεται έως τα 5000 A/m² όπου και οι ταλαντώσεις σταματούν.

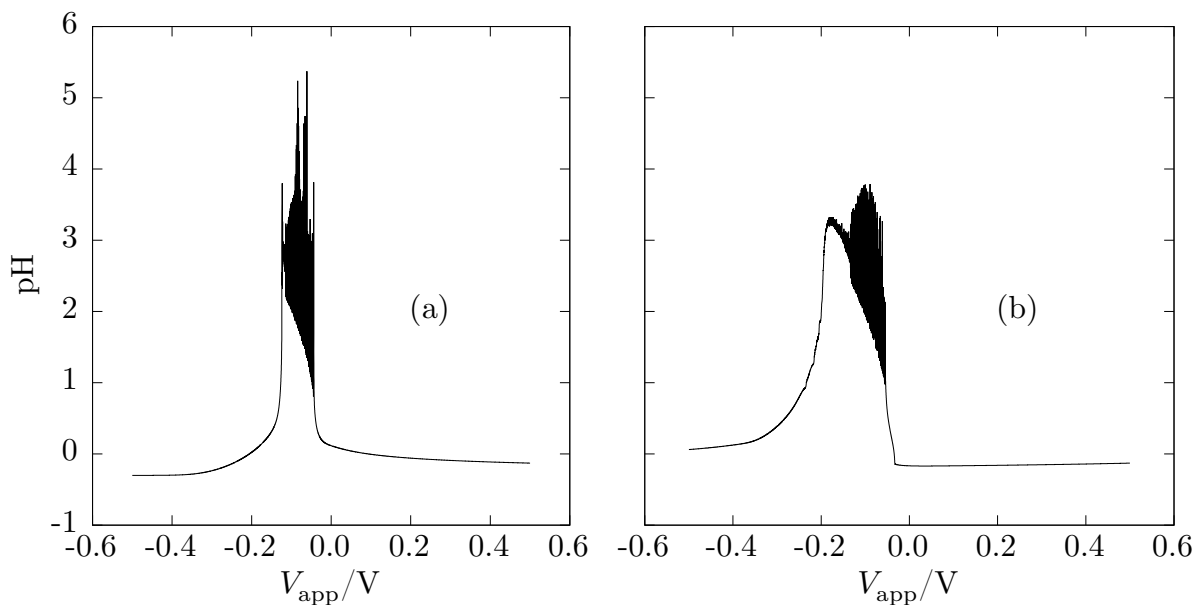


Σχήμα 4.12: Ο ανοδικός κλάδος της καμπύλης πόλωσης στην περίπτωση των μεταβλητών συντελεστών διάχυσης.

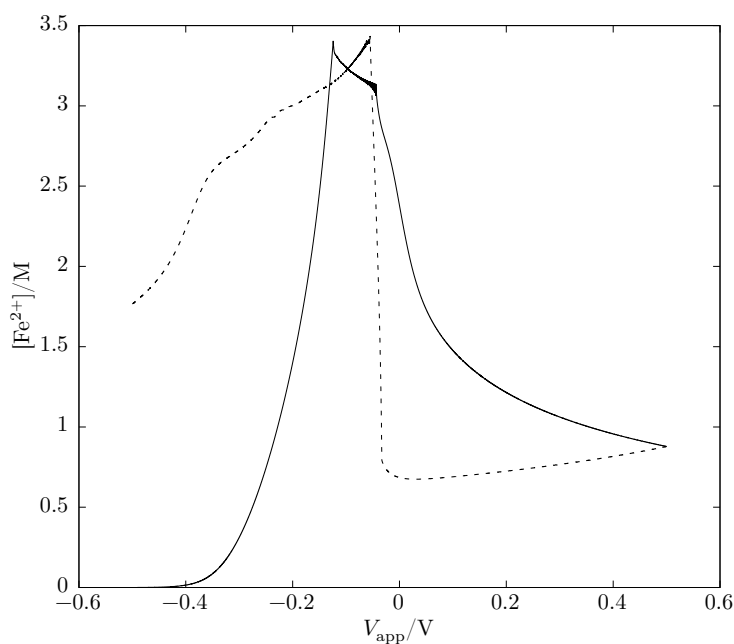


Σχήμα 4.13: Το κλάσμα κάλυψης της επιφάνειας από το οξείδιο στην (a) ανοδική και (b) καθοδική σάρωση.

Το pH στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας κατά την κυκλική σάρωση του δυναμικού του ηλεκτροδίου παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.14. Κατά τις ταλαντώσεις το pH κυμαίνεται μεταξύ 1 και 5, το οποίο σημαίνει ότι οι μεταβολές στις συγκεντρώσεις στην περιοχή εκείνη είναι της τάξεως του mM (10^{-3} M).



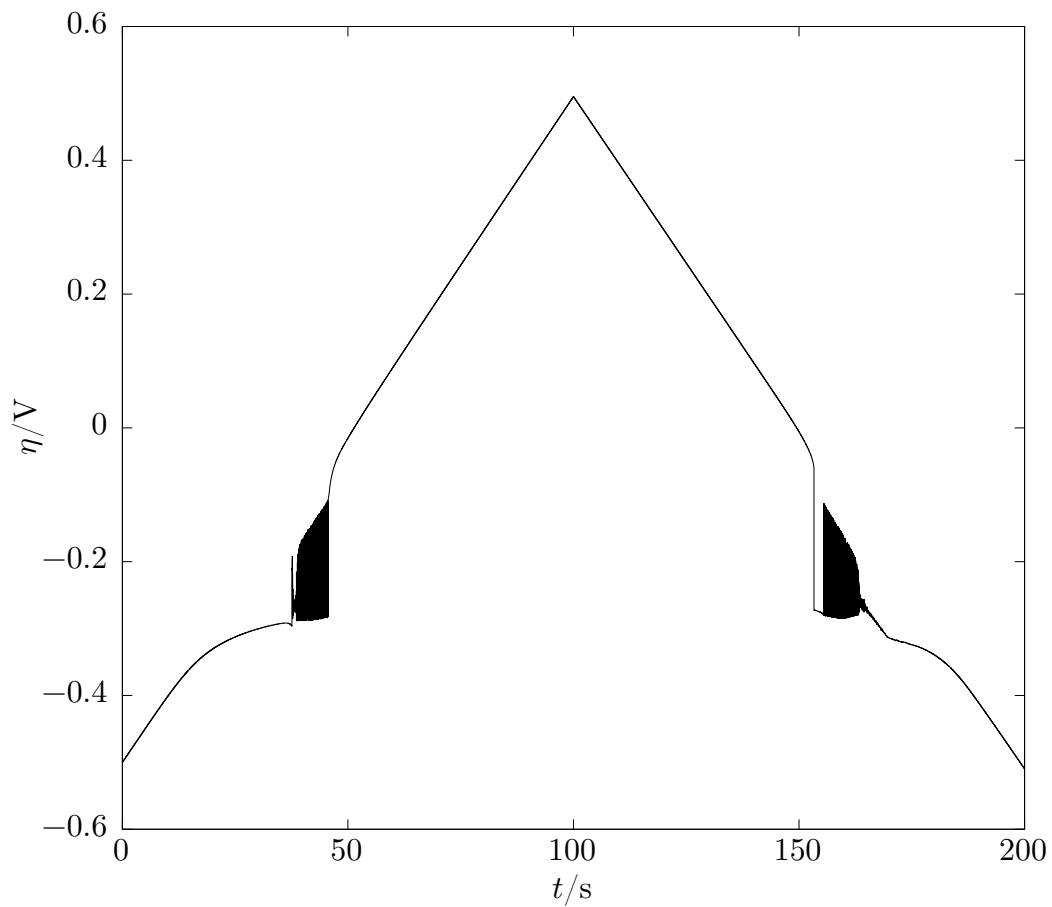
Σχήμα 4.14: Το pH στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου κατά την σάρωση του δυναμικού. Κατά τις ταλαντώσεις το pH μεταβάλλεται στο εύρος 1 έως 5. Μετά το πέρας της σάρωσης έχει επιστρέψει στην αρχική τιμή του.



Σχήμα 4.15: Η συγκέντρωση των ιόντων Fe^{2+} στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Οι ταλαντώσεις είναι πολύ μικρού πλάτους για τη συγκεκριμένη μεταβλητή. Μετά το πέρας της σάρωσης η τιμή της συγκέντρωσης είναι 1.7 M, ενώ η αρχική συνθήκη ήταν $[Fe^{2+}](t = 0) = 0$ M.

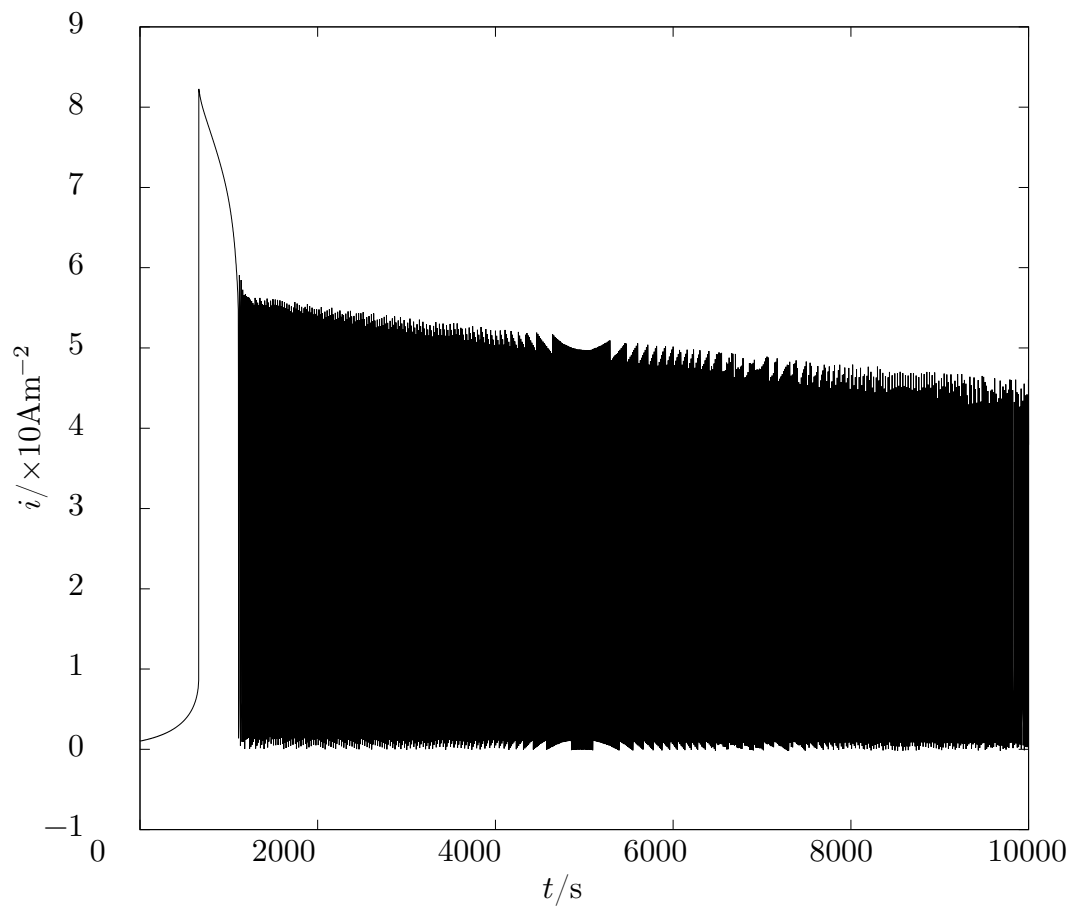
Τέλος, η πτώση τάσης στο διάλυμα λόγω πεπερασμένης αγωγιμότητας υπολογίζεται και παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.16. Προφανώς καθώς το ρεύμα που διαρρέει

το σύστημα ταλαντώνεται, την ίδια συμπεριφορά ακολουθεί και η πώση τάσης στο διάλυμα.

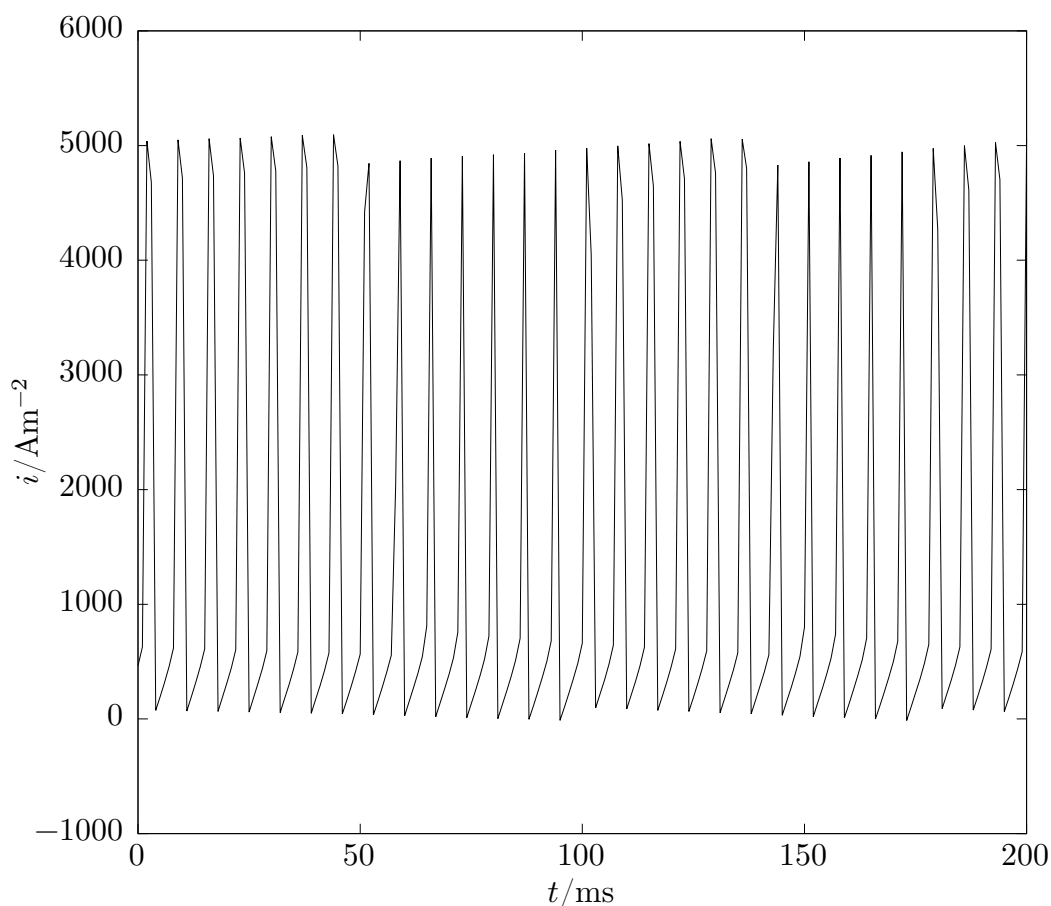


Σχήμα 4.16: Πτώση τάσης στο διάλυμα λόγω πεπερασμένης αγωγιμότητας.

Οι παρατηρούμενες ταλαντώσεις κατά την σάρωση μπορούν να παρατηρηθούν και ποτενσιοστατικά. Η σάρωση διακόπτεται και οι ταλαντώσεις για σταθερό δυναμικό παρουσιάζονται στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 4.17: Ποτενσιοστατικές ταλαντώσεις για παύση της σάρωσης του δυναμικού στα $V_{\text{app}} = -100$ mV.



Σχήμα 4.18: Μορφή των ταλαντώσεων της πυκνότητας ρεύματος, στην μονοδιάστατη περίπτωση με μεταβλητούς συντελεστές διάχυσης δίχως σχηματισμό επιφανειακού είδους. Επιβαλλόμενο δυναμικό $V_{\text{app}} = -100 \text{ mV}$.

4.4 Επίδραση καταβύθισης άλατος

Στις προηγούμενες παραγράφους προσεγγίστηκε η συγκέντρωση των θέσεων στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου όπου μπορεί να λάβει χώρα η ηλεκτροδιάλυση, χωρίς να θεωρηθεί ο σχηματισμός επιπλέον επιφανειακού είδους πέραν του παθητικού οξειδίου. Στην παράγραφο αυτή θα παρουσιαστούν τροποποιήσεις του μοντέλου ώστε να περιλαμβάνεται μερική κάλυψη της επιφάνειας από το είδος αυτό. Όπως αναπτύχθηκε στα προηγούμενα, όταν καταβυθίζεται άλας, η συγκέντρωση των ενεργών θέσεων στις οποίες λαμβάνει χώρα η ηλεκτροδιάλυση μεταβάλλεται στην,

$$[\text{Fe}]' = (\Gamma^\circ - [\text{FeO}]) \left(1 - \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]}{K_{\text{sp}}} \right) \quad (4.28)$$

ενώ η συγκέντρωση των θέσεων όπου μπορεί να σχηματιστεί οξειδίο παραμένει αμετάβλητη. Έτσι, οι οριακές συνθήκες που εισήχθησαν στο προηγούμενο κεφάλαιο μετασχηματίζονται στις,

$$i_d = 2Fk_d\Gamma^\circ (1 - \theta) \left(1 - \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]}{K_{\text{sp}}} \right) e^{\frac{2F\alpha}{RT}(E-E_{\text{ref}})} \quad (4.29)$$

$$i_p = 2F\Gamma^\circ \left((1 - \theta) k_{\text{fp}} e^{\frac{2F\alpha}{RT}(E-E_{\text{ref}})} - \theta[\text{H}^+] k_{\text{bp}} e^{-\frac{(1-\alpha)2F}{RT}(E-E_{\text{ref}})} \right) \quad (4.30)$$

4.4.1 Αποτελέσματα

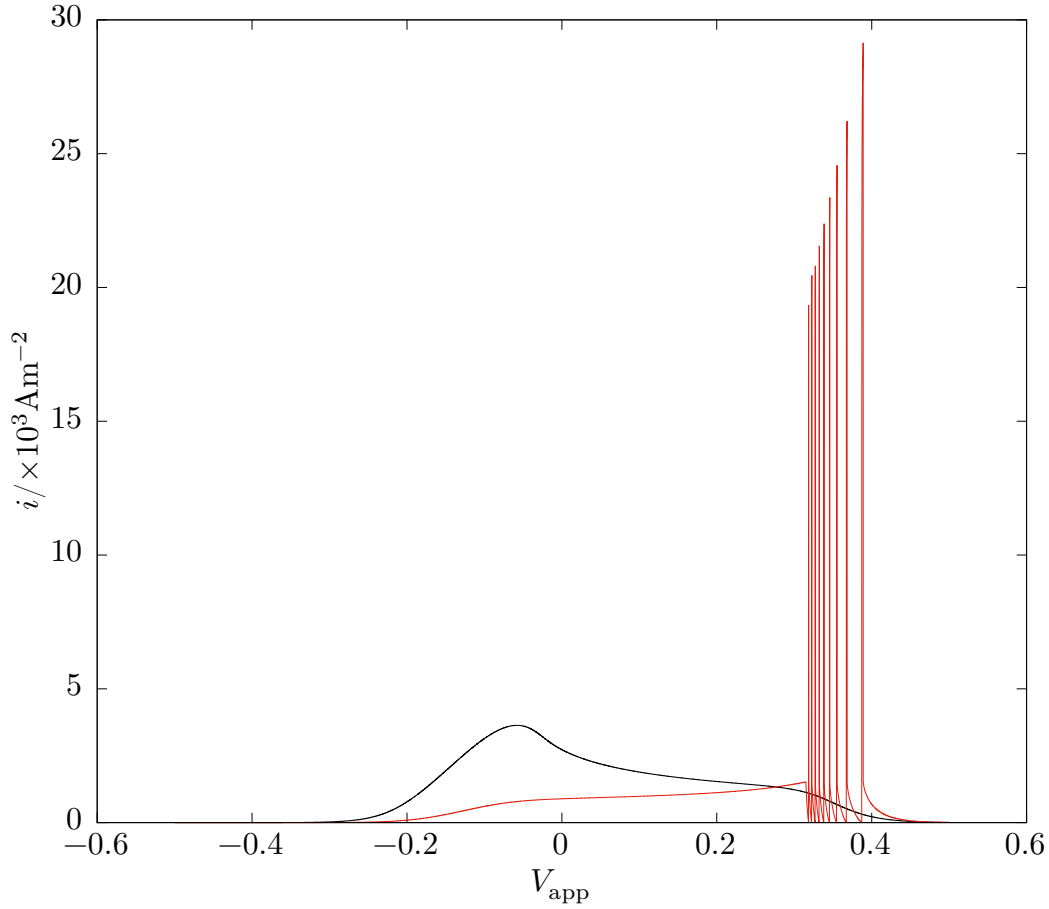
Οι αρχικές συνθήκες είναι ίδιες και η σάρωση γίνεται αυτή τη φορά με 10 mV/s. Οι κινητικές παράμετροι που χρησιμοποιούνται παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.2. Σημειώνεται επίσης ότι αρχικά θα χρησιμοποιηθούν οι τιμές συντελεστών διάχυσης στην άπειρη αραιώση.

Πίνακας 4.2: Πίνακας τιμών

Παράμετρος	Τιμή	Μονάδες
k_{pf}	$7 \cdot 10^{-5}$	mol/(s mol ²)
k_{pb}	$18 \cdot 10^{-5}$	m ⁴ /(s mol)
k_d	20	mol/(s m ²)

Το γινόμενο καταβύθισης του άλατος είναι $K_{\text{sp}} = 3 \cdot 10^{-6} \text{M}^2$. [19]. Η καμπύλη πόλωσης που παράγεται παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.19. Το μοντέλο αναπαράγει με επιτυχία την μετάβαση από την περιοχή της ηλεκτροδιάλυσης στην πρωτογενή παθητικοποίηση και τις ταλαντώσεις στον καθοδικό κλάδο. Αντίθετα, η πυκνότητα ρεύματος δεν είναι σταθερή στην περιοχή όπου καταβυθίζεται άλας, δηλαδή δεν αναπαράγεται οριακό ρεύμα. Η παρατήρηση αυτή ισχύει και για τον ανοδικό όπως και για τον αντίθετο κλάδο. Επιπλέον, η παθητικοποίηση από οξείδιο γίνεται με ομαλό τρόπο, αντίθετα από την πειραματική παρατήρηση, βάσει της οποίας το μέταλλο παθητικοποιείται σε χρόνο <0.5 s. Παρ'όλα αυτά, τα δυναμικά στα οποία εμφανίζονται τα παρατηρούμενα φαινόμενα είναι σύμφωνα με το πείραμα, δηλαδή,

- Το ρεύμα παρουσιάζει ένα μέγιστο στα -0.07 V.
- Η παθητικοποίηση από οξείδιο συμβαίνει στην περιοχή $0.35 < V_{\text{app}} < 0.4$ V
- Παρατηρούνται ταλαντώσεις στον καθοδικό κλάδο σε αυτό εύρος δυναμικού

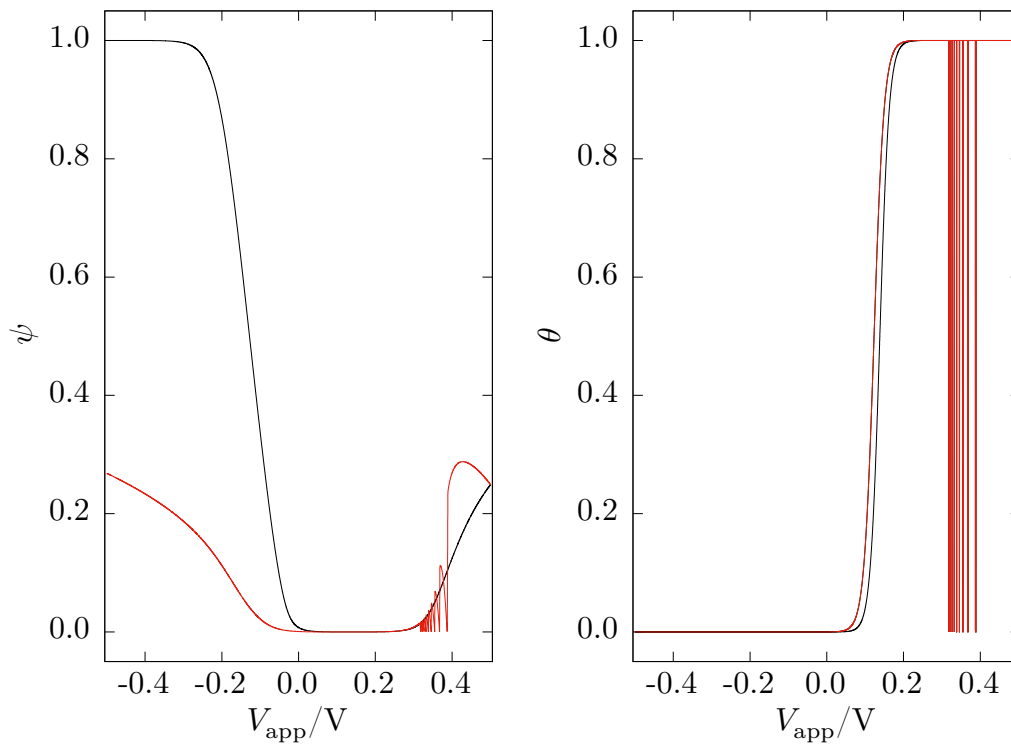


Σχήμα 4.19: Η καμπύλη πόλωσης του μοντέλου με την επίδραση της καταβύθισης άλατος. Με μαύρη γραμμή είναι ο ανοδικός κλάδος και με κόκκινη ο καθοδικός. Είναι εμφανής η μερική παθητικοποίηση της επιφάνειας από άλας και η ολική παθητικοποίηση από οξείδιο. Το σύστημα εκτελεί ταλαντώσεις στον καθοδικό κλάδο.

Για να κατανοηθεί περισσότερο η λύση, παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.20 η συνάρτηση,

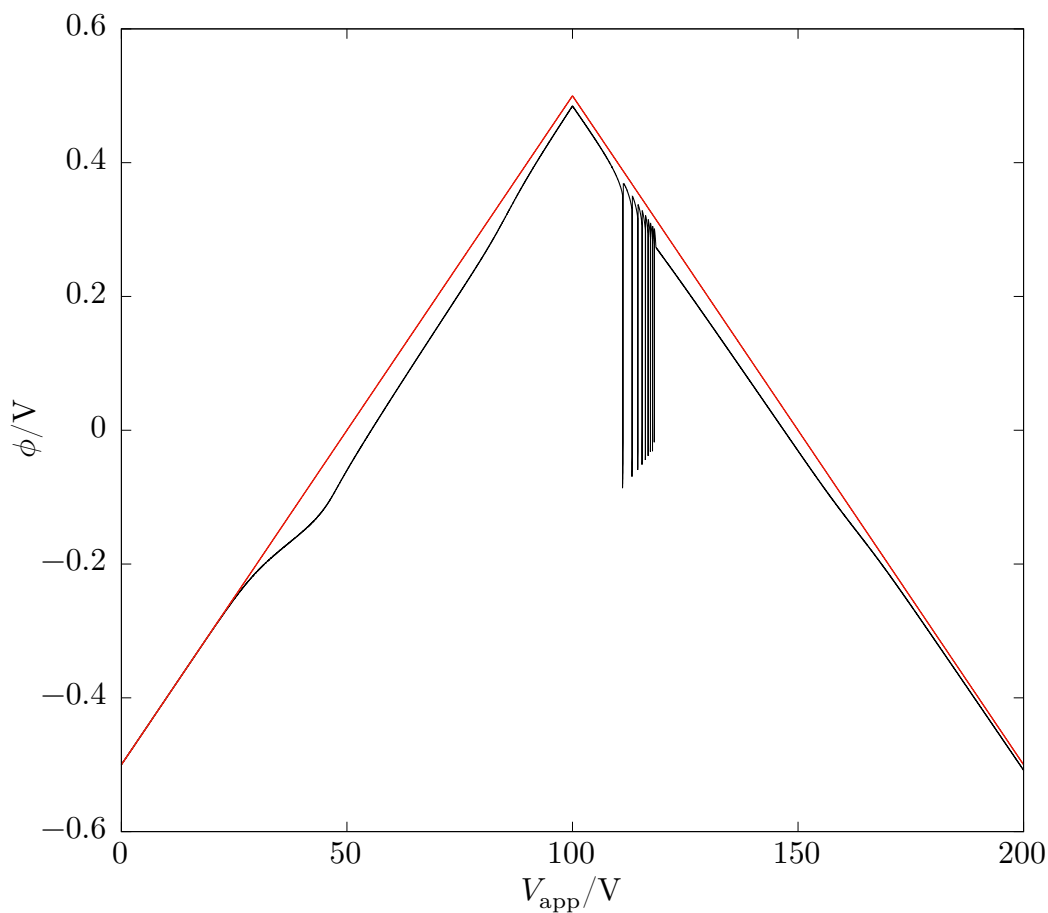
$$\psi = 1 - \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]}{K_{\text{sp}}} \quad (4.31)$$

καθώς και το κλάσμα κάλυψης της επιφάνειας από το οξείδιο FeO , θ . Παρατηρώντας το αποτέλεσμα, συμπεραίνεται ότι το μοντέλο αναπαράγει με επιτυχία την πρωτογενή παθητικοποίηση σε δυναμικά καθοδικότερα της παθητικοποίησης από οξείδιο. Στις περιοχές θετικών δυναμικών το η συνάρτηση ψ λαμβάνει μια πολύ μικρή τιμή $\mathcal{O}(10^{-5})$ η οποία αντισταθμίζεται από το γινόμενο $k_d \cdot e^{2\frac{F\alpha}{RT}(E-E_{\text{ref}})}$ ώστε το σύστημα να διαρρέεται από ρεύμα. Όταν έχει σχηματιστεί οξείδιο ($V_{\text{app}} > 0.4\text{V}$) η συνάρτηση ψ αυξάνεται με σταθερό ρυθμό μέχρι να ενεργοποιηθεί πάλι η επιφάνεια στην αντίθετη σάρωση.



Σχήμα 4.20: Αριστερά παρουσιάζεται η συνάρτηση ψ (εξ. 4.31) και δεξιά το κλάσμα κάλυψης της επιφάνειας από FeO , θ . Με μαύρο εμφανίζεται η ανοδική σάρωση και με κόκκινο η καθοδική.

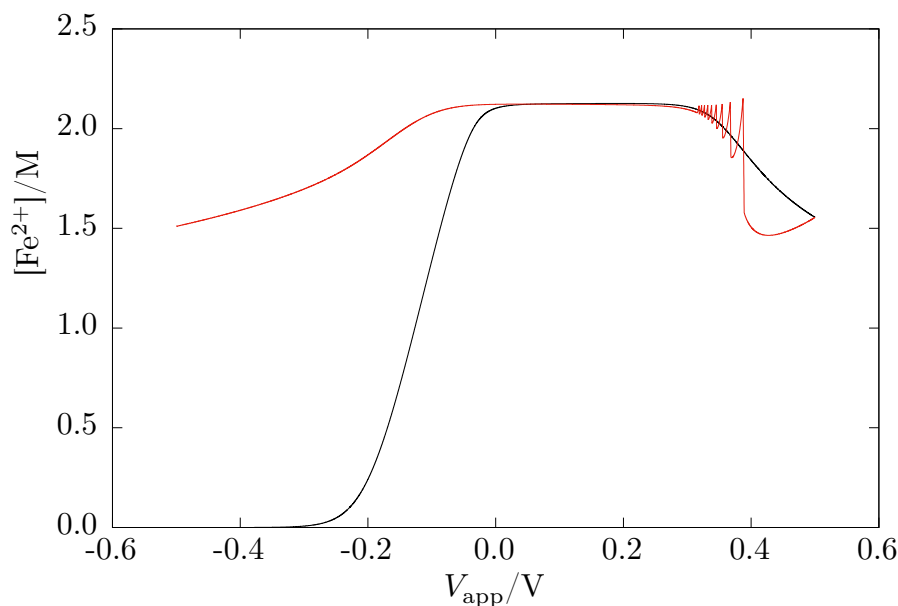
Στη συνέχεια παρουσιάζεται το δυναμικό του ηλεκτροδίου συγκριτικά με την πτώση τάσης στο διάλυμα.



Σχήμα 4.21: Με μαύρο φαίνεται η πτώση τάσης στα άκρα της διεπιφάνειας, E , και με κόκκινο το δυναμικό του ηλεκτροδίου, V_{app} .

Ήρθε η ώρα να δούμε την συγκέντρωση των ιόντων Fe^{2+} που παράγονται, Σχήμα 4.22. Η συγκέντρωση φτάνει σε ένα μέγιστο (2.2 M) κατά την ανοδική σάρωση όπου και παραμένει σταθερή έως την περιοχή της παθητικοποίησης από το FeO . Η σταθεροποίηση της επιφανειακής συγκέντρωσης των Fe^{2+} οφείλεται στην κατανάλωσή τους από την καταβύθιση του άλατος. Κατά την παθητικοποίηση από οξείδιο δεν παράγονται ιόντα Fe^{2+} και το άλας καταστρέφεται λόγω μεταφοράς ιόντων στο διάλυμα ώστε να ικανοποιηθεί η αρχική κατανομή, στην οποία δεν καταβυθίζεται άλας.

Μόλις η επιφάνεια ενεργοποιηθεί ξανά κατά το καθοδικό μέρος της σάρωσης, η συγκέντρωση των Fe^{2+} αυξάνεται ακαριαία λόγω μεγάλου ρυθμού ηλεκτροδιάλυσης στον άνω κλάδο της ταλάντωσης και στη συνέχεια κατά την περιοχή σχηματισμού του άλατος. Μετά το πέρας της σάρωσης η συγκέντρωση των ιόντων Fe^{2+} στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου είναι πολύ μεγαλύτερη από την αρχική συνθήκη, στα 1.5 M.

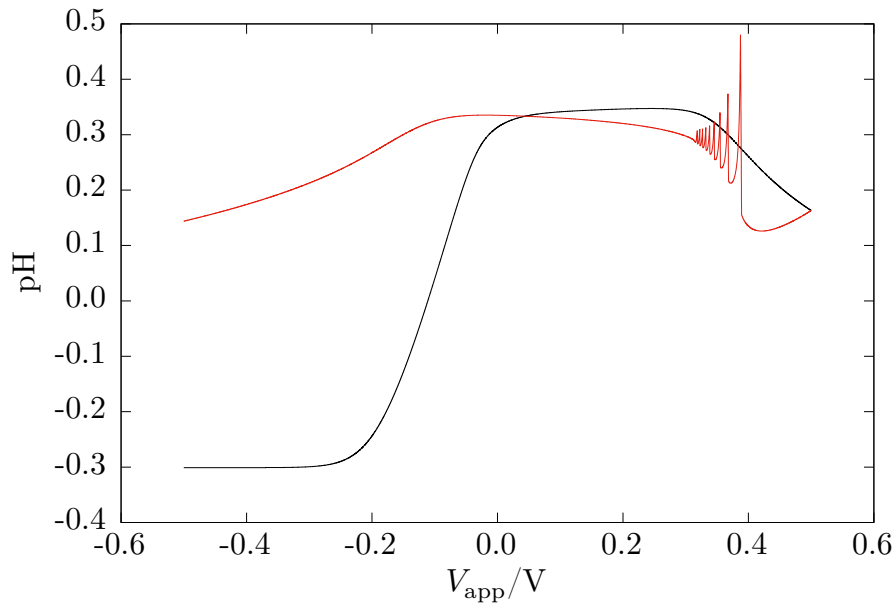


Σχήμα 4.22: Συγκέντρωση Fe^{2+} στο ηλεκτρόδιο κατά την σάρωση του δυναμικού του ηλεκτροδίου στο μονοδιάστατο πρόβλημα με επιφανειακό είδος. Με μαύρο χρώμα φαίνεται η ανοδική σάρωση και με κόκκινο η καθοδική.

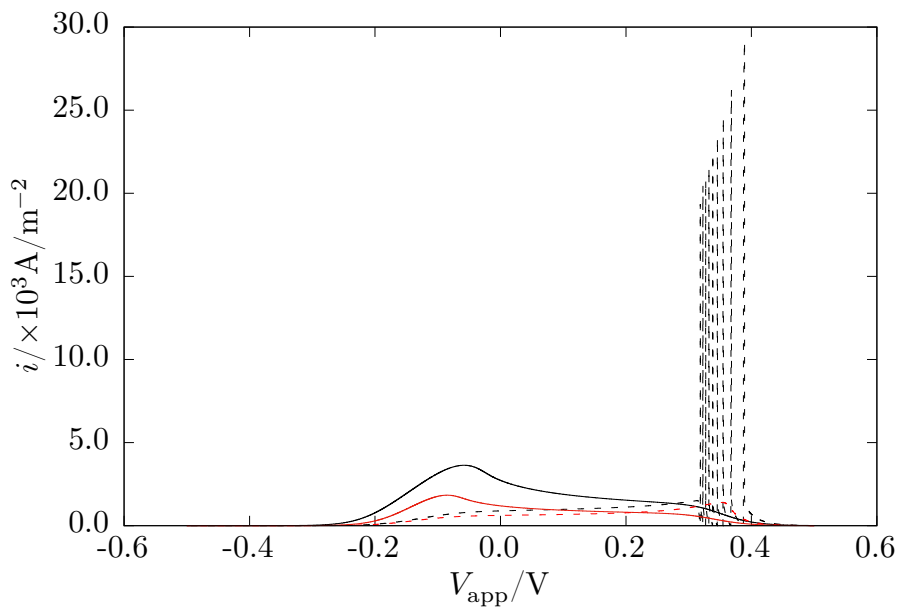
Στη συνέχεια η συγκέντρωση των H^+ στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, διαμέσου του pH. Η πορεία για τα κατιόντα H^+ είναι αντίστοιχη με τα Fe^{2+} . Σημειώνεται πως κατά την πρωτογενή παθητικοποίηση το pH κοντά στο ηλεκτρόδιο αυξάνεται έως μια τιμή ($\text{pH}=0.3$ για $V_{\text{app}}=0$ V) και στη συνέχεια παραμένει πρακτικά σταθερό μέχρι την παθητικοποίηση από οξείδιο. Το γεγονός αυτό εξηγείται αν ληφθεί υπόψη η πορεία της συγκέντρωσης των Fe^{2+} . Η απότομη αύξησή τους σε μεγάλη συγκέντρωση οδηγεί το 2ο θετικά φορτισμένο είδος να απομακρύνεται, λόγω ηλεκτροουδετερότητας.

Η παθητικοποίηση λαμβάνει χώρα όταν $\text{pH} \approx 0.3$. Στη συνέχεια η απομάκρυνση των Fe^{2+} από την επιφάνεια λόγω διάχυσης και ηλεκτρομεταφοράς οδηγεί στην μεταφορά των ιόντων H^+ προς την επιφάνεια ελαττώνοντας το pH. Στην περιοχή των ταλαντώσεων η τιμή του κυμαίνεται από 0.1 έως 0.5.

Τέλος, σημειώνεται ότι στο τέλος της σάρωσης οι συγκεντρώσεις των επιφανειακών ειδών είναι πολύ διαφορετικές από τις αρχικές. Τούτο σημαίνει πως η κατάσταση του συστήματος μεταβάλλεται από κύκλο σε κύκλο, και οι διαδοχικές σαρώσεις διαφέρουν μεταξύ τους ποσοτικά και ποιοτικά. Στο Σχήμα 4.24 παρουσιάζεται η υπολογιζόμενη πυκνότητα ρεύματος για 2 διαδοχικές σαρώσεις στο δυναμικό. Στον δεύτερο κύκλο η πυκνότητα ρεύματος είναι ελαττωμένη κατά το μισό, το μέγιστο λόγω καταβύθισης άλατος εμφανίζεται σε καθοδικότερα δυναμικά και δεν παρατηρείται καμία ταλάντωση. Η διαφορές αυτές ανάμεσα στους κύκλους είναι παρατηρήσιμες και κατά την πειραματική διαδικασία.



Σχήμα 4.23: Το pH κατά τη σάρωση του δυναμικού του ηλεκτροδίου. Η μαύρη γραμμή αντιστοιχεί στον ανοδικό κλάδο και η κόκκινη στον καθοδικό.

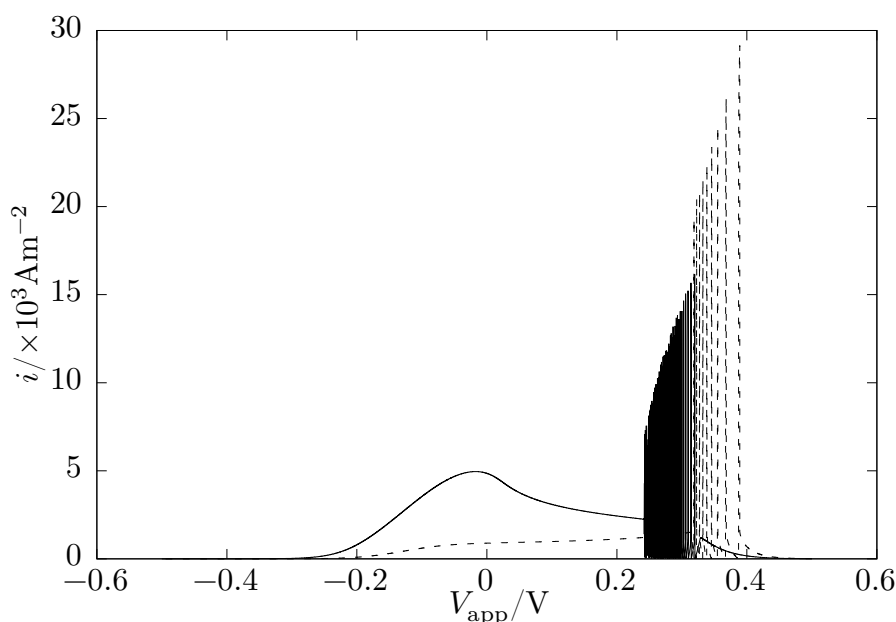


Σχήμα 4.24: Πυκνότητα ρεύματος για δύο διαδοχικές σαρώσεις του δυναμικού του ηλεκτροδίου, V_{app} . Με μαύρο χρώμα είναι η πρώτη σάρωση, ενώ με κόκκινο η δεύτερη. Με συνεχείς γραμμές η ανοδική σάρωση και με διακεκομμένες η καθοδική.

4.4.2 Επίδραση του υπερκορεσμού στην καταβύθιση άλατος.

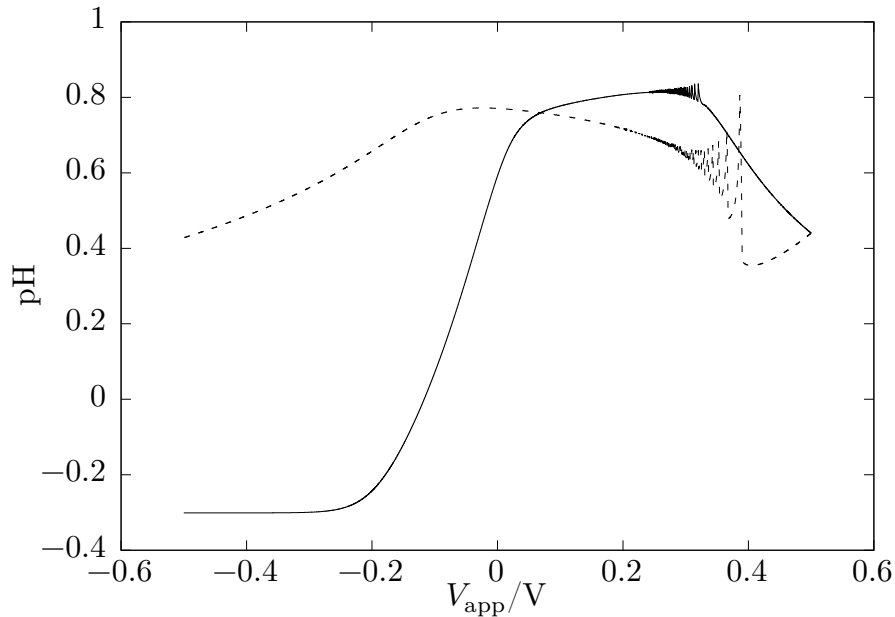
Στο σημείο αυτό θα συζητηθεί αν, λόγω φαινομένων μεταβατικής κατάστασης και πεπερασμένης ταχύτητας σάρωσης, είναι ουσιώδης η πρόταση πως καταβύθιση του άλατος λαμβάνει χώρα κοντά στο ηλεκτρόδιο όταν η περιοχή αυτή είναι υπέρκορη σε συγκέντρωση Fe^{2+} , SO_4^{2-} . Για $K_{\text{sp}} = 9 \cdot 10^6 \text{ mol}^2/\text{m}^6$, η υπολογιζόμενη καμπύλη πόλωσης παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.25.

Αρχικά, το ρεύμα το οποίο διαρέει το σύστημα είναι μεγαλύτερο από το αντίστοιχο δίχως υπερκορεσμό. Η περιοχή των ταλαντώσεων είναι ευρύτερη και έχουν εμφανιστεί ταλαντώσεις κατά την ανοδική σάρωση του δυναμικού.



Σχήμα 4.25: Προσομοίωση καμπύλης πόλωσης με υπερκορεσμό.

Το pH στο ηλεκτρόδιο για την εν λόγω περίπτωση παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.26. Η παθητικοποίηση λαμβάνει χώρα όταν $\text{pH} \approx 0.8$. Οι ταλαντώσεις του pH στον ανοδικό κλάδο έχουν μικρό πλάτος (< 0.1) και κυμαίνονται γύρω από το 0.8. Στις ταλαντώσεις που απαντώνται στον καθοδικό κλάδο το pH κυμαίνεται από 0.4 έως 0.8.

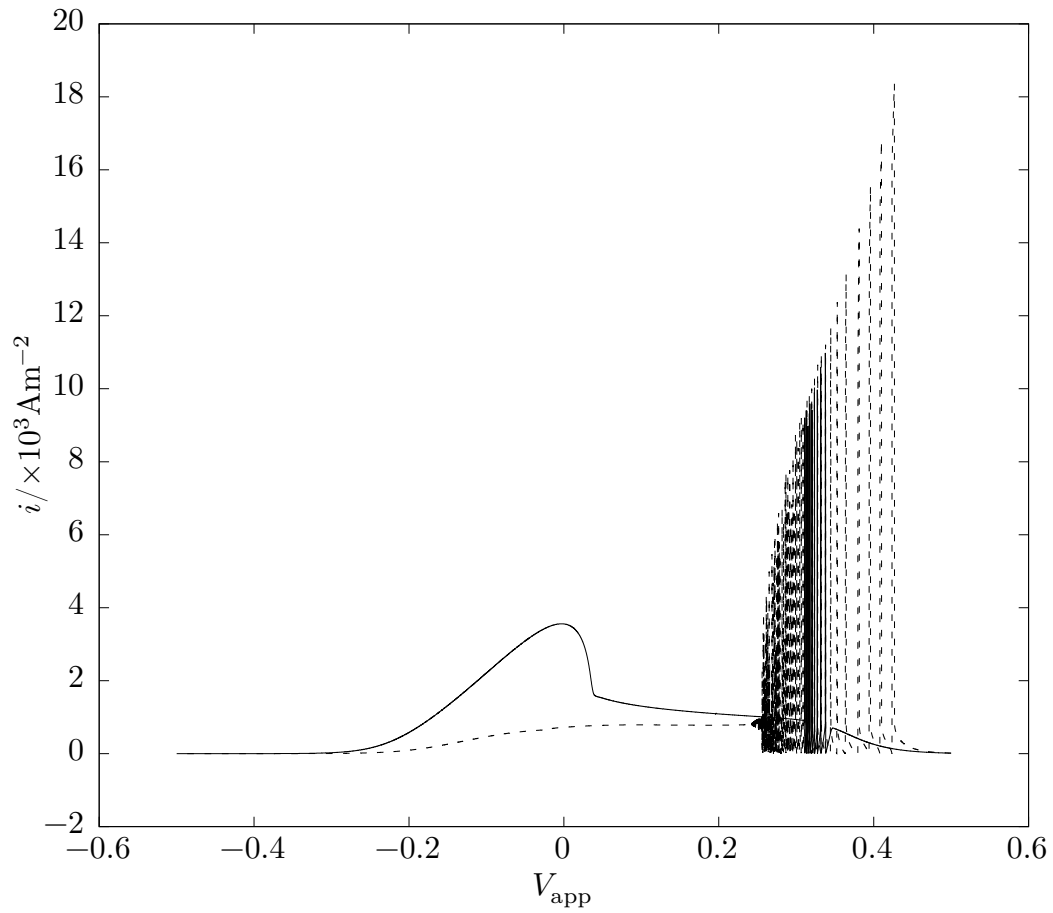


Σχήμα 4.26: Προσομοίωση καμπύλης πόλωσης με υπερκορεσμό.

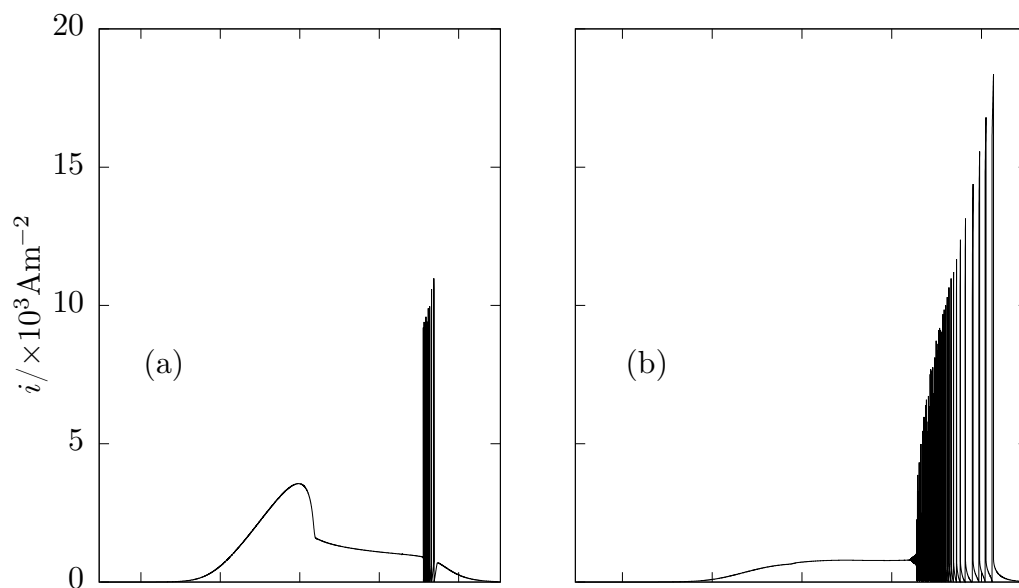
4.4.3 Υπερκορεσμός με μεταβλητό συντελεστή διάχυσης

Ακολούθως, παρουσιάζεται η μελέτη του συστήματος λαμβάνοντας υπ'οψιν την μεταβολή στη μεταφορά μάζας παράλληλα με την καταβύθιση άλατος. Οι παράμετροι που χρησιμοποιούνται παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.2.

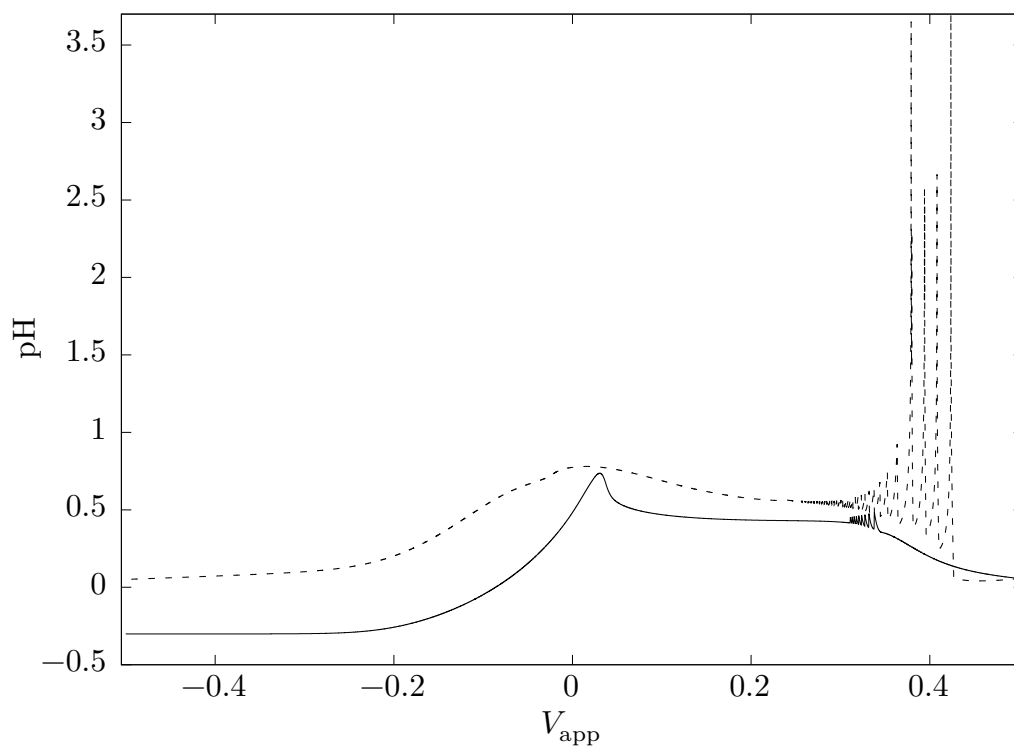
Αρχικά, από την καμπύλη πόλωσης (Σχήμα 4.27) συμπεραίνεται ότι αν και πάλι δεν εμφανίζει οριακό ρεύμα, η κλίση κατά την πρωτογενή παθητικοποίηση είναι αισθητά μικρότερη από την αντίστοιχη με σταθερούς συντελεστές διάχυσης. Σημειώνεται επίσης ότι δεν είναι παρατηρήσιμες ποτενσιοστατικές ταλαντώσεις. Αναλυτικότερα οι δύο κλάδοι παρουσιάζονται ξεχωριστά στο Σχήμα 4.28.



Σχήμα 4.27: Προσομοίωση καμπύλης πόλωσης με μεταβλητούς συντελεστές διάχυσης και καταβύθιση άλατος. Η ανοδική σάρωση εμφανίζεται με συνεχή γραμμή ενώ η καθοδική με διακεκομμένη.



Σχήμα 4.28: Προσομοίωση καμπύλης πόλωσης με μεταβλητούς συντελεστές διάχυσης και καταβύθιση άλατος. (a) η ανοδικά σάρωση και (b) η καθοδική.



Σχήμα 4.29: Το pH για το συνδυαστικό μοντέλο. Το ανοδικό μέρος της σάρωσης του δυναμικού του ηλεκτροδίου εμφανίζεται με την συνεχή γραμμή ενώ το καθοδικό με την διακεκομμένη.

Κεφάλαιο 5

Συμπεράσματα

Στην μελέτη που παρουσιάστηκε αναπτύχθηκαν μοντέλα τα οποία περιγράφουν ορισμένα από τα πειραματικά παρατηρούμενα φαινόμενα κατά την ηλεκτροδιάλυση και παθητικοποίηση ενός ηλεκτροδίου Fe σε υδατικό διάλυμα H_2SO_4 . Η μοντελοποίηση βασίστηκε στα φυσικοχημικά φαινόμενα που είναι γνωστό ή υπάρχει υποψία ότι λαμβάνουν χώρα στο σύστημα αυτό. Η μελέτη ενισχύθηκε από πειράματα τα οποία επεκτείνουν την γνώση μας για την συμπεριφορά του συστήματος. Συγκεκριμένα, η βηματική επιβολή στην τιμή του εφαρμοζόμενου δυναμικού με αρχική κατάσταση είτε το ακάλυπτο ηλεκτρόδιο είτε την παθητική κατάσταση οδηγεί σε μια στατική κατάσταση σταθερού ρεύματος για μεγάλο εύρος δυναμικού. Σε αυτή την κατάσταση η επιφάνεια του ηλεκτροδίου φαίνεται να είναι καλυμμένη από ένα επιφανειακό είδος ημιαγώγιμο ή πορώδες και ο Fe ηλεκτροδιαλύεται με σταθερό ρυθμό. Το χαρακτηριστικό είδος της μετάβασης υποδεικνύει διαφορετικό μηχανισμό σχηματισμού ή διαφορετικό είδος.

Τα φαινόμενα που είναι επιθυμητό να αναπαραχθούν είναι:

- Η καμπύλη πόλωσης και τα σχετικά μεταβατικά φαινόμενα κατά τη σάρωση του δυναμικού του ηλεκτροδίου.
- Οι ποτενσιοστατικές ταλαντώσεις του ρεύματος.
- Οι αποκρίσεις σε βηματικές επιβολές.

Συνολικά, από τα μοντέλα που παρουσιάστηκαν κανένα δεν είναι «πλήρες», καθώς δεν περιγράφει ολοκληρωτικά όλες τις πειραματικές παρατηρήσεις.

Συγκριτικά, το τροποποιημένο μοντέλο Frack-FitzHugh περιγράφει με επιτυχία τις ποτενσιοστατικές ταλαντώσεις, τα μεταβατικά φαινόμενα κατά την σάρωση του δυναμικού, αλλά και την απόκριση σε βηματική επιβολή του. Από την άλλη, δεν μπορεί να εξηγήσει την διαφορά ανάμεσα στους κύκλους ταλαντώσεων παράγοντας μη ρεαλιστικές πανομοιότυπες καμπύλες πόλωσης.

Τα μοντέλα επιφανειακής προσρόφησης δεν περιλαμβάνουν πληροφορία για την παθητικοποίηση από το οξείδιο και αφορούν μόνο στην εξήγηση σχηματισμού επιφανειακού είδους. Από τους αριθμητικούς υπολογισμούς φαίνεται πως η προσρόφηση με τον μηχανισμό Langmuir-Rideal είναι πιθανό να συμβαίνει κατά το στάδιο της πρώιμης παθητικοποίησης του μετάλλου και η απόκριση του ρεύματος σε βηματική επιβολή του δυναμικού του ηλεκτροδίου προσεγγίζει την πειραματική. Έτσι,

υπάρχει μια ισχυρή ένδειξη ότι το επιφανειακό είδος είναι άλας FeSO_4 και συμμετέχει σε μηχανισμό τύπου Langmuir-Rideal.

Τα χωρο-χρονομεταβαλλόμενα μοντέλα περιγράφουν με μερική επιτυχία την καμπύλη πόλωσης καθώς δεν αναπαράγεται επιτυχώς το σταθερό ρεύμα σε κανένα εύρος δυναμικού. Τούτο συμβαίνει παρ'όλο που δεν περιλαμβάνουν περιοριστικές παραδοχές, όπως η ύπαρξη στοιβάδας διαχύσεως Nernst, δηλαδή είναι πιο ρεαλιστικά. Παρ'όλα αυτά, η απόκριση των μοντέλων αυτών καταδεικνύει ότι αν και είναι πιο πλήρη στην φυσική περιγραφή τους, αποτυγχάνουν τελικά να περιγράψουν ικανοποιητικά το φαινόμενο. Το αποτέλεσμα αυτό μπορεί μονάχα να σημαίνει πως ο περιορισμός στην μεταφορά μάζας είναι ύψιστης σημασίας για την εμφάνιση των δυναμικών φαινομένων. Το συμπέρασμα αυτό ενισχύεται από την αύξηση των ταλαντώσεων που παρατηρούνται στην καμπύλη πόλωσης με τον «φυσικό» περιορισμό της μεταφοράς των ιόντων κοντά στο ηλεκτρόδιο, μέσω της ελάττωσης της ευκινησίας τους.

Συμπερασματικά, για το σύστημα παραμένει να εξακριβωθεί η ακριβής φύση και μορφή του επιφανειακού είδους που παθητικοποιεί μερικώς την επιφάνεια καθοδικότερα της παθητικοποίησης από το οξείδιο. Τούτο μπορεί να επιτευχθεί με αναλυτικότερη παρατήρηση και ταυτόχρονη χρήση οπτικών μεθόδων ανάλυσης της επιφάνειας του ηλεκτροδίου κατά την πειραματική μέτρηση. Παρόλα αυτά παραμένει το πρόβλημα της μοντελοποίησης του τρόπου σχηματισμού αυτού του χημικού είδους και το πως αυτό επιδρά στην περιοχή σταθερού ρεύματος και στις ταλαντώσεις. Είναι πιθανό ότι χωρο-χρονομεταβαλλόμενα μοντέλα σε συνδυασμό με πιο πολύπλοκους κινητικούς μηχανισμούς να έχουν τη δυνατότητα να αναπαράγουν πιο ικανοποιητικά την πειραματικά παρατηρούμενη συμπεριφορά του συστήματος. Στο σημείο αυτό θα πρέπει να αναφερθεί ότι όλα τα παραπάνω συμπεράσματα έχουν βασιστεί σε μοντέλα μιας χωρικής διάστασης, δηλαδή ισοδύναμα σε προσέγγιση ομοιόμορφης ηλεκτροδιακής επιφάνειας. Η μοντελοποίηση του συστήματος σε 2 ή 3 διαστάσεις είναι πιθανό να οδηγήσει σε πιο ικανοποιητική αναπαραγωγή της πειραματικά παρατηρούμενης απόκρισης.

Βιβλιογραφία

- [1] J.L. Hudson and T.T. Tsotsis, *Electrochemical Reaction Dynamics: A Review*, Chem. Eng. Sci., Vol.49, No.10, pp. 1493-1572, 1994
- [2] J.Newman and K.E. Thomas-Alyea. *Electrochemical Systems*. Wiley-Interscience, 2004.
- [3] J.O'M. Bockris, B.E. Conway, R.E. White (editors), *Modern Aspects of Electrochemistry*, Vol. 19. 1989
- [4] J.O'M. Bockris and A.K.N. Reddy. *Modern Electrochemistry: Ionics*. Springer, 1998.
- [5] J. Koryta and J. Dvorak and L. Kavan. *Principles of Electrochemistry*. Wiley, 1993.
- [6] R.B. Bird and W.E. Stewart and E.N. Lightfoot. *Transport Phenomena*. Wiley, 1960.
- [7] J.O'M. Bockris and A.K.N. Reddy and M. Gaboa-Aldeco. *Modern Electrochemisrty: Fundamentals of Electrodics*. Kluwer Academic, 2000.
- [8] A.J. Bard and L.R. Faulkner. *Electrochemical Methods*. Wiley 1980.
- [9] U.F.Franck and R.FitzHugh, *Periodische Elektrodenprozesse und ihre Beschreibung durch ein mathematisches Modell* Z. Elektrochem. Vol. 65, No. 2, pp. 156-168, 1961
- Periodische Elektrodenprozesse und ihre Beschreibung durch ein mathematisches Modell
U. F. Franck R. Fitzhugh
Pages: 156-168 First Published: März 1961
- [10] M. Pagitsas and D. Sazou, *The Improved Franck-FitzHugh Model for the Electrodissolution of Iron in Sulphuric Acid Solutions*, Electrochimica Acta, Vol.36, No.8, pp. 1301-1308, 1991.
- [11] N.Sato, *Interfacial Ion-Selective Diffusion Layer and Passivation of Metal Anodes*, Electrochimica Acta, Vol.41, No.9, pp.1525-1532, 1996

- [12] P.Russell and J.Newman, *Experimental Determination of the Passive-Active Transition for Iron in 1M Sulfuric Acid*, J. Electrochem. Soc., Vol.130, No.3, pp. 547-553, 1983
- [13] R. Alkire and D. Ernsberger and T.R. Beck *Occurrence of Salt Films during Repassivation of Newly Generated Metal Surfaces*, J. Electrochem. Soc., vol.125, No.9, p. 1382-1388, 1978
- [14] T. Beck *Formation of Salt Films during Passivation of Iron*, J. Electrochem. Soc., Vol.129, No.11, pp.2412-2418, 1982
- [15] R. Alkire and A.Cangellari, *Formation of Salt Films during Anodic Metal Dissolution in the Presence of Fluid Flow*, J. Electrochem. Soc., Vol.130, No.6, pp.1252-1259, 1983
- [16] P.Russell and J.Newman, *Anodic Dissolution of Iron in Acidic Sulfate Electrolytes I. Formation and Growth of a Porous Salt film*, J. Electrochem. Soc., Vol.133, No.1, pp. 59-68, 1986
- [17] P.Russell and J.Newman, *Anodic Dissolution of Iron in Acidic Sulfate Electrolytes II. Mathematical Model of Current Oscillations Observed under Potentiostatic Conditions*, J. Electrochem. Soc., Vol.134, No.5, pp. 1051-1059, 1987
- [18] D.Sazou and M. Pagitsas *On the onset of current oscillations at the limiting current region emerged during iron electrodisolution in sulfuric acid solutions*, Electrochimica Acta, Vol.51, pp. 6281-6296, 2006
- [19] D.R. Lide (editor). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, 2010.