



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ IV: Τομέας Σύνθεσης και Ανάπτυξης

Βιομηχανικών Διαδικασιών

**Μοντελοποίηση Μικροβιακής
Κυψελίδας Καυσίμου με το λογισμικό
Comsol Multiphysics®**

Πέππας Αντώνης

Επιβλέπων Καθηγητής: Γεράσιμος Λυμπεράτος

ΑΘΗΝΑ, 2020

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή κ. Γεράσιμο Λυμπεράτο για την ευκαιρία να εργαστώ πάνω σε ένα ιδιαίτερα ενδιαφέρον και καινοτόμο αντικείμενο καθώς και τον υποψήφιο διδάκτορα Θεόφιλο Καμπερίδη για την καθοδήγηση και την καθοριστική συμβολή του στην υλοποίηση της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου και τους φίλους μου για την διαρκή τους στήριξη καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

Περιεχόμενα

Περίληψη.....	4
Abstract	5
1. Εισαγωγή.....	6
1.1 Το Ενεργειακό Ζήτημα.....	6
1.2 Διαχείριση Υγρών Αποβλήτων.....	7
1.3 Βιοηλεκτροχημικά Συστήματα	7
Θεωρητικό Μέρος	9
2. Μικροβιακές Κυψελίδες Καυσίμου (Μ.Κ.Κ.)	9
2.1. Αρχή Λειτουργίας των Μ.Κ.Κ.....	9
2.2. Μικροβιακή Κυψελίδα Καυσίμου Δύο Θαλάμων	11
2.3. Βιοφίλμ Ηλεκτροχημικά Ενεργών Βακτηρίων.....	11
3. Comsol Multiphysics®	13
3.1. Λογισμικό Ανάλυσης Πεπερασμένων Στοιχείων	13
3.2. Μέθοδος Πεπερασμένων Στοιχείων.....	14
4. Μαθηματική Διατύπωση των Φυσικών Φαινομένων στις Μ.Κ.Κ.	16
4.1. Κινητική Monod	16
4.2. Εξίσωση Butler – Volmer.....	17
4.3. Εξίσωση Nernst.....	19
4.4. Νόμος του Faraday.....	20
4.5. Ηλεκτροχημικές Απώλειες στις Μ.Κ.Κ.	21
4.5.1. Καμπύλη Πόλωσης.....	21
4.5.2. Χωρητικότητα Ηλεκτροδιακής Διεπιφάνειας	22
4.5. Διατήρηση Μάζας & Φορτίου στις Μ.Κ.Κ.	24
4.5.1. Εξίσωση Συνέχειας.....	24
4.5.2. Διατήρηση Φορτίου.....	24
4.5.3. Εξίσωση Nernst – Planck.....	25
5. Βιβλιογραφική Ανασκόπηση.....	26

5.1. «Modelling potential / current distribution in microbial electrochemical systems shows how the optimal bioanode architecture depends on electrolyte conductivity» Rémy Lacroix et al. (2014)[5]	26
5.2. «Ανάπτυξη καινοτόμου διεργασίας κυψελίδας καυσίμου για την ενεργειακή αξιοποίηση υγρών αποβλήτων» Ασημίνα Ι. Τρεμούλη (2013)[3]	29
Υπολογιστικό Μέρος.....	32
6. Κατασκευή της γεωμετρίας.....	32
7. Επιλογή και Ορισμός των Φυσικών Φαινομένων	33
7.1. Κατανομή Δυναμικού.....	33
7.1.1. 1 ^ο Μοντέλο.....	35
7.1.2. 2 ^ο Μοντέλο.....	36
7.2. Κατανομή Συγκέντρωσης.....	37
7.2.1. Ορισμός του R_i στην Επιφάνεια του Ηλεκτροδίου	38
7.2.2 Εισαγωγή του Βιοφίλμ στο 2 ^ο Μοντέλο.....	38
8. Δημιουργία του Πλέγματος.....	39
9. Σύνοψη Αλγόριθμου Επίλυσης των Δύο Μοντέλων	39
9.1. Αλγόριθμος Επίλυσης 1 ^{ου} Μοντέλου	39
9.2 Αλγόριθμος Επίλυσης 2 ^{ου} Μοντέλου	40
Αποτελέσματα – Συζήτηση.....	40
10. Αποτελέσματα 1 ^{ου} Μοντέλου	41
10.1 Διαγράμματα $U_{cell} - t$ και $C - t$	44
10.2 Καμπύλη Πόλωσης & Σύγκρισή με Πειραματικά Δεδομένα.....	45
10.3 Παραμετρική Ανάλυση	47
10.3.1. Αγωγιμότητα Ηλεκτρολύτη $S_{electrolyte}$	48
10.3.2. Αρχική Συγκέντρωση Γλυκόζης C_0	49
10.3.3. Απόσταση Ηλεκτροδίων L	51
11. Αποτελέσματα 1 ^{ου} Μοντέλου με Double Layer Capacitance	53
11.1 Διαγράμματα $C - t$ και $U_{cell} - t$	54
11.2 Καμπύλη Πόλωσης & Σύγκριση με Πειραματικά Δεδομένα.....	55

11.3. Παραμετρική Ανάλυση	57
11.3.1. Αγωγιμότητα Ηλεκτρολύτη $S_{\text{electrolyte}}$	57
11.3.2. Αρχική Συγκέντρωση Γλυκόζης C_0	59
11.3.3. Απόσταση Ηλεκτροδίων L	60
12. Αποτελέσματα 1 ^{ου} Μοντέλου με Βιοφίλμ & Double Layer Capacitance	62
12.1. Διαγράμματα $C - t$ και $U_{\text{cell}} - t$	63
12.2. Καμπύλη Πόλωσης & Σύγκριση με Πειραματικά Δεδομένα	66
12.3. Παραμετρική Ανάλυση	67
12.3.1. Αγωγιμότητα Ηλεκτρολύτη $S_{\text{electrolyte}}$	67
12.3.2. Αρχική Συγκέντρωση Γλυκόζης C_0	69
12.3.3. Απόσταση Ηλεκτροδίων L	70
12.4 Διαγράμματα $C_{\text{ave}} - t$ & $U_{\text{cell}} - t$ για Διαφορετικά Πάχη Βιοφίλμ	72
13. Αποτελέσματα 2 ^{ου} Μοντέλου	73
13.1. Διάγραμμα $C_{\text{ave}} - t$	74
13.2. Καμπύλη Πόλωσης & Σύγκριση με Πειραματικά Δεδομένα	74
13.3. Παραμετρική Ανάλυση	76
13.3.1. Αγωγιμότητα Ηλεκτρολύτη $S_{\text{electrolyte}}$	76
13.3.2. Αρχική Συγκέντρωση Γλυκόζης C_0	76
13.3.3. Απόσταση Ηλεκτροδίων L	78
Συμπεράσματα.....	79
Προτάσεις για Μελλοντική Εργασία.....	81
Παράρτημα Α	82
Παράρτημα Β	83
Βιβλιογραφία.....	84

Περίληψη

Η Μικροβιακή Κυψελίδα Καυσίμου (Μ.Κ.Κ.) είναι ένα βιο-ηλεκτροχημικό σύστημα το οποίο μετατρέπει την χημική ενέργεια οργανικών υποστρωμάτων σε ηλεκτρική μέσω μικροβιακών καταλυτικών αντιδράσεων υπό αναερόβιες συνθήκες. Το γεγονός ότι οι Μ.Κ.Κ. δύνανται να επεξεργαστούν υγρά απόβλητα με ταυτόχρονη παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος έχει κεντρίσει το ενδιαφέρον για περαιτέρω μελέτη και εξέλιξη των νέων αυτών τεχνολογιών.

Στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας αποτελεί η προσομοίωση της λειτουργίας μιας μικροβιακής κυψελίδας καυσίμου δύο θαλάμων με τη χρήση του λογισμικού Comsol Multiphysics® για την κατασκευή του μοντέλου. Η διάταξη η οποία μοντελοποιείται, αποτελείται από έναν θάλαμο ανόδου μέσα στον οποίο πραγματοποιείται η οξείδωση της γλυκόζης από ηλεκτροχημικά ενεργά βακτήρια και έναν θάλαμο καθόδου στον οποίο ανάγεται το οξυγόνο. Τα φαινόμενα που εξετάζονται για τη περιγραφή της λειτουργίας της Μ.Κ.Κ. είναι η κατανάλωση της γλυκόζης και η κατανομή του αναπτυσσόμενου ηλεκτρικού δυναμικού της κυψελίδας λόγω της κατανάλωσης. Η συγκεκριμένη εργασία εστιάζει στις διαφορετικές περιγραφές κινητικής της αντίδρασης του ηλεκτροδίου της ανόδου και συγκεκριμένα ανάμεσα στην Monod – Butler – Volmer και στη κινητική Nernst – Monod με την κατασκευή δυο διαφορετικών μοντέλων. Οι τιμές των παραμέτρων που χρησιμοποιούνται στα δύο μοντέλα λαμβάνονται από τη διδακτορική διατριβή της Α. Τρεμούλη (2013) και από το άρθρο των R. Lacroix et al. (2014). Επιπλέον, μελετάται η επίδραση της χωρητικότητας της ηλεκτροχημικής διπλοστιβάδας στα ηλεκτρόδια ανόδου και καθόδου καθώς και η μοντελοποίηση του βιοφίλμ στο ανοδικό ηλεκτρόδιο για το πρώτο μοντέλο.

Από τα αποτελέσματα που προκύπτουν, καταστρώνονται διαγράμματα συγκέντρωσης της γλυκόζης και ηλεκτρικού δυναμικού της κυψελίδας συναρτήσει του χρόνου. Για την περιγραφή των ηλεκτροχημικών απωλειών που συμβαίνουν εντός της κυψελίδας, κατασκευάζεται καμπύλη πόλωσης η οποία συγκρίνεται με πειραματικά δεδομένα. Ακόμα, πραγματοποιείται παραμετρική ανάλυση των διαφορετικών μοντέλων για διαφορετικές τιμές αγωγιμότητας ηλεκτρολύτη, αρχικής συγκέντρωσης γλυκόζης και απόστασης των ηλεκτροδίων. Τέλος, γίνονται προτάσεις για επέκταση και βελτιστοποίηση του μοντέλου προκειμένου να επιτευχθεί καλύτερη προσέγγιση των αποτελεσμάτων με τα πειραματικά δεδομένα.

Abstract

Microbial Fuel Cell (MFC) is a bio-electrochemical system that converts the chemical energy found in organic substrates into electric power through microbial catalyzed reactions under anaerobic conditions. The fact that MFCs are capable of wastewater treatment whilst generating electrical current has piqued interest for further research and development of these new technologies.

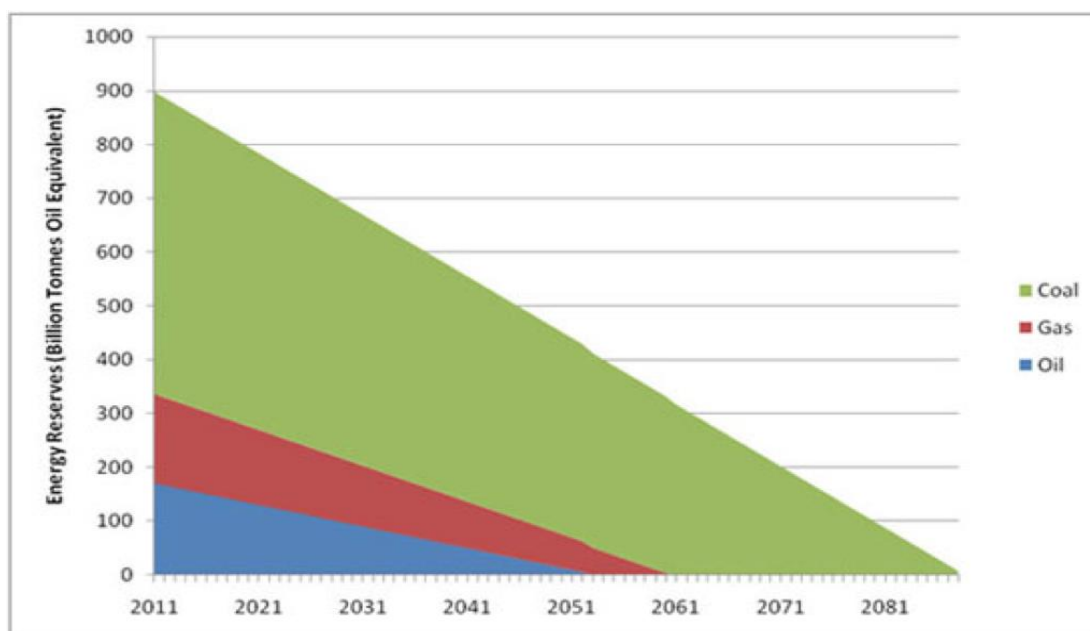
The purpose of this study is to simulate a two-chamber microbial fuel cell using Comsol Multiphysics® software in order to build the model. The set-up that is being simulated consists of an anodic chamber where the glucose is being oxidized by electrochemically active bacteria and a cathodic chamber where oxygen is being reduced. The physical phenomena that are chosen to describe the operation of the MFC are the consumption of glucose and the distribution of the electric potential as a result. Different expressions of the anode kinetics are being examined and specifically the differences between Monod – Butler – Volmer kinetics and Nernst – Monod, creating two different models. The values of the equation parameters are obtained from A. Tremouli (2013) and R. Lacroix et al. (2014). In addition, the effect of the electrodes' double layer capacitance is being examined as well as the simulation of the biofilm in the anodic electrode for the first model.

In order to interpret the results, diagrams of glucose concentration and electric potential of the cell with respect to time are being constructed. For the electrochemical losses of the MFC, polarization curves are built that are also being compared to experimental data. Furthermore, parametric analysis is being performed for different values of electrolyte conductivity, initial glucose concentration and electrodes distance. At last, various suggestions are made for extending and optimizing the model in order to achieve a better approximation of the results with the experimental data.

1. Εισαγωγή

1.1 Το Ενεργειακό Ζήτημα

Από την βιομηχανική επανάσταση, οι ενεργειακές ανάγκες των ανθρώπων στηρίζονται κατά κύριο λόγο στην εκμετάλλευση ορυκτών πόρων. Η ραγδαία αύξηση του παγκόσμιου πληθυσμού σε συνδυασμό με τις υψηλές ενεργειακές απαιτήσεις των νέων τεχνολογιών, αυξάνουν συνεχώς την ανάγκη για ενέργεια. Ωστόσο, τα αποθέματα των ορυκτών καυσίμων στη γη μειώνονται ολοένα και περισσότερο από την εκτεταμένη εκμετάλλευση τους από τον άνθρωπο.



Εικόνα 1: Ενεργειακό απόθεμα σε δισεκατομμύρια τόνους ισοδύναμου πετρελαίου [11]

Παράλληλα, η καύση των ορυκτών πόρων για την αξιοποίησή τους, επιβαρύνει σημαντικά το πρόβλημα της κλιματικής αλλαγής και της υπερθέρμανσης του πλανήτη. Κατά τη διαδικασία αυτή, παράγονται μεγάλες ποσότητες διοξειδίου του άνθρακα και άλλων επιβλαβών για το περιβάλλον αερίων τα οποία αποτελούν τα κύρια αέρια του φαινομένου του θερμοκηπίου.

Τα δύο αυτά ζητήματα, έχουν προβληματίσει την παγκόσμια κοινότητα στρέφοντας το ενδιαφέρον της στην αναζήτηση εναλλακτικών (ανανεώσιμων) πηγών ενέργειας. Παραδείγματα τέτοιων εναλλακτικών αποτελούν η εκμετάλλευση της ηλιακής,

αιολικής και γεωθερμικής ενέργειας καθώς και η αξιοποίηση της ενέργειας που μπορεί να εξαχθεί από αστικά ή βιομηχανικά απόβλητα με την κατάλληλη επεξεργασία.

1.2 Διαχείριση Υγρών Αποβλήτων

Στις μέρες μας, το θέμα διαχείρισης απορριμμάτων αποτελεί ένα από τα πιο σοβαρά προβλήματα με σοβαρές επιπτώσεις τόσο στο περιβάλλον όσο και στην ίδια την κοινωνία. Για το λόγο αυτό, είναι αναγκαία η σωστή διαχείριση και επεξεργασία των αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων. Ειδικότερα, στη περίπτωση των υγρών αποβλήτων, η διάθεση τους σε συνήθεις αποδέκτες (ποτάμια, λίμνες, θάλασσα) έχει μεγάλες επιπτώσεις στο φυσικό περιβάλλον. Πιο συγκεκριμένα, τα υγρά απόβλητα εμπεριέχουν κατά κύριο λόγο διάφορες διαλυμένες οργανικές ουσίες οι οποίες κατά την αποσύνθεσή τους στο απόβλητο δεσμεύουν το διαλυμένο οξυγόνο στο νερό δημιουργώντας σημαντικά προβλήματα στην χλωρίδα και την πανίδα του περιβάλλοντος το οποίο δέχεται το απόβλητο. Ακόμη, στο υγρό απόβλητο υπάρχουν πολλοί παθογόνοι μικροοργανισμοί καθώς και θρεπτικά συστατικά (π.χ. φώσφορος, άζωτο) τα οποία ωθούν στην ανάπτυξη φυκιών με συνεπακόλουθη αποσύνθεση και περαιτέρω δέσμευση οξυγόνου (ευτροφισμός).

Για τους λόγους αυτούς, ήδη εδώ και δεκαετίες, έχει συνειδητοποιηθεί η ανάγκη για προσεκτική απομάκρυνση των υγρών αποβλήτων από τις πηγές παραγωγής τους, η κατάλληλη επεξεργασία τους και τέλος η ασφαλής διάθεσή τους.[7]

1.3 Βιοηλεκτροχημικά Συστήματα

Για την εκμετάλλευση της βιομάζας έχουν αναπτυχθεί διάφορες μέθοδοι και τεχνολογίες οι οποίες μπορούν να διακριθούν σε δύο βασικές κατηγορίες, τις θερμοχημικές και τις βιοχημικές. Στην πρώτη κατηγορία των θερμοχημικών τεχνολογιών συμπεριλαμβάνονται η πυρόλυση, η καύση και η αεριοποίηση της βιομάζας ενώ στις βιοχημικές συγκαταλέγονται η αερόβια και αναερόβια επεξεργασία και η αλκοολική ζύμωση. Στην περίπτωση των θερμοχημικών τεχνολογιών ο βασικός μηχανισμός αξιοποίησης και μετατροπής της χημικής ενέργειας γίνεται είτε με την άμεση θερμική επεξεργασία της βιομάζας είτε με τη μετατροπή της πρώτα σε βιοαέριο έτσι ώστε να γίνει πιο αποδοτική. Στις βιοχημικές τεχνολογίες και συγκεκριμένα στην περίπτωση της αναερόβιας χώνευσης, οι μικροοργανισμοί διασπούν το οργανικό φορτίο απουσία οξυγόνου, και παράγουν κατά τη διαδικασία αυτή μεθάνιο (βιοαέριο).[3]

Τα βιοηλεκτροχημικά συστήματα και ειδικότερα οι μικροβιακές κυψελίδες καυσίμου αποτελούν μια νέα τεχνολογία αξιοποίησης της βιομάζας τα οποία βασίζονται στην ικανότητα κάποιων μικροοργανισμών να καταλύουν ηλεκτροχημικές αντιδράσεις οξείδωσης του οργανικού υποστρώματος, μεταφέροντας στη συνέχεια το παραγόμενο ηλεκτρικό φορτίο. Το ενδιαφέρον στις μικροβιακές κυψελίδες καυσίμου έγκειται στην εν δυνάμει παράλληλη λειτουργία τους να επεξεργάζονται υγρά απόβλητα με ταυτόχρονη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

Λόγω των πολλών και πολύπλοκων φαινομένων που εξελίσσονται μέσα στις μικροβιακές κυψελίδες καυσίμου είναι σημαντική η ανάπτυξη μοντέλου το οποίο να είναι ικανό να τα περιγράψει με ικανοποιητική ακρίβεια. Η κατασκευή ενός μοντέλου Μ.Κ.Κ. μπορεί να συμβάλει τόσο στη περαιτέρω κατανόηση της λειτουργίας της όσο και στη πρόβλεψη και κατανόηση της απόκρισης του συστήματος και των παραμέτρων του. Στη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία, επιχειρείται να βρεθεί ο κατά το δυνατόν βέλτιστος τρόπος περιγραφής της λειτουργίας μιας Μ.Κ.Κ. λαμβάνοντας υπόψιν τα κύρια και πιο σημαντικά φαινόμενα που τη διέπουν. Δημιουργείται έτσι ένα απλό, από πλευρά πολυπλοκότητας μοντέλο, το οποίο όμως αποκρίνεται στην πραγματικότητα και στα πειραματικά δεδομένα σε ικανοποιητικό βαθμό.

Θεωρητικό Μέρος

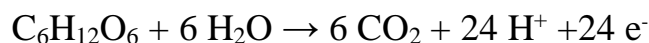
2. Μικροβιακές Κυψελίδες Καυσίμου (Μ.Κ.Κ.)

2.1. Αρχή Λειτουργίας των Μ.Κ.Κ.

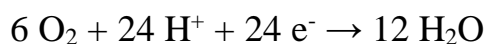
Η μικροβιακή κυψελίδα καυσίμου (Μ.Κ.Κ) είναι το ηλεκτροχημικό σύστημα στο οποίο βακτήρια καταλύουν την οξείδωση του οργανικού υποστρώματος με ταυτόχρονη μεταφορά ηλεκτρονίων και με άμεσο αποτέλεσμα την παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος. Μια συνήθης διάταξη αποτελείται από έναν θάλαμο ανόδου και έναν θάλαμο καθόδου, με τα αντίστοιχα ηλεκτρόδια, οι οποίοι διαχωρίζονται μέσω μίας ημιπερατής μεμβράνης κατιόντων ή πρωτονίων ενώ το ηλεκτρικό κύκλωμα «κλείνει» συνδέοντας τα ηλεκτρόδια των δύο θαλάμων μέσω ενός αγωγού και μίας εξωτερικής αντίστασης.[1]

Πιο συγκεκριμένα, οι μικροοργανισμοί, βρίσκονται ανεπτυγμένοι επάνω στο ηλεκτρόδιο της ανόδου, σχηματίζοντας με αυτό τον τρόπο έναν υμένα (βιοφίλμ) και οξειδώνουν το οργανικό υπόστρωμα (δότης ηλεκτρονίων), όπως για παράδειγμα γλυκόζη, παράγοντας έτσι ηλεκτρόνια και πρωτόνια. Στη συνέχεια, τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται στο ηλεκτρόδιο της ανόδου και έπειτα στο ηλεκτρόδιο της καθόδου μέσω του αγωγού/εξωτερικής αντίστασης. Παράλληλα, τα πρωτόνια μεταφέρονται μέσω του ηλεκτρολυτικού διαλύματος και διαμέσου της ημιπερατής μεμβράνης και αυτά στο ηλεκτρόδιο της καθόδου στο οποίο εν τέλει πραγματοποιείται η αναγωγή του δέκτη ηλεκτρονίων (π.χ. οξυγόνο). Κατά τη διαδικασία αυτή, από την προσανατολισμένη ροή των ηλεκτρονίων και των πρωτονίων, το σύστημα διαρρέεται από ρεύμα και συνεπώς παράγεται ηλεκτρική ενέργεια.[3]

Στην περίπτωση της οξείδωσης της γλυκόζης (δότης ηλεκτρονίων) από τους μικροοργανισμούς στην άνοδο της Μ.Κ.Κ. λαμβάνει χώρα η εξής ημιαντίδραση:

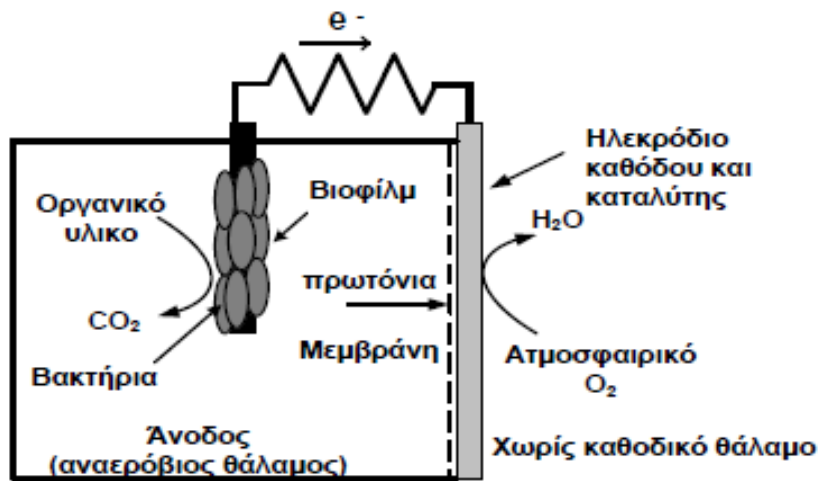


ενώ στο ηλεκτρόδιο της καθόδου η αναγωγή του οξυγόνου (δέκτης ηλεκτρονίων):

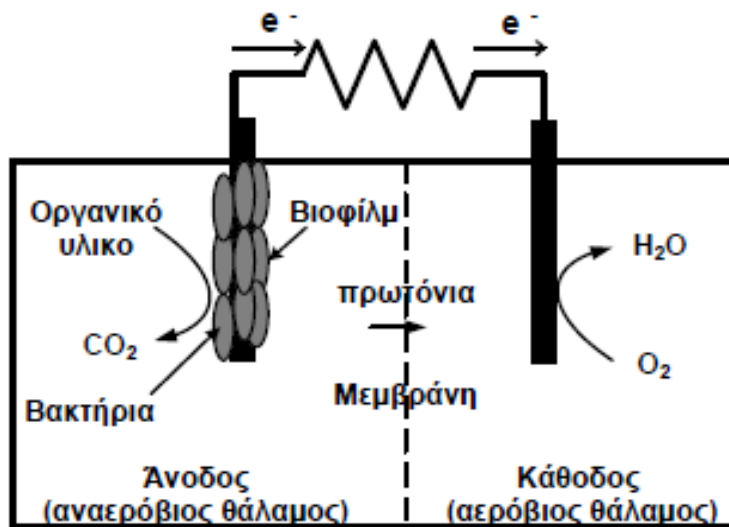


Οι μικροβιακές κυψελίδες καυσίμου διακρίνονται σε δυο βασικές κατηγορίες, τις Μ.Κ.Κ. ενός θαλάμου και τις Μ.Κ.Κ. δύο θαλάμων. Η διαφορά των δύο διατάξεων έγκειται στη διαφορετική γεωμετρία της καθόδου της κάθε μιας. Στην εικόνα 2 και στην

εικόνα 3 παρουσιάζονται μια Μ.Κ.Κ. ενός θαλάμου σε σύγκριση με την κυψελίδα δύο θαλάμων στις οποίες διακρίνονται και διαφορές τους στην κάθοδο.



Εικόνα 2: Απεικόνιση Μικροβιακής Κυψελίδας Καυσίμου ενός θαλάμου.[3]



Εικόνα 3: Απεικόνιση Μικροβιακής Κυψελίδας Καυσίμου δύο θαλάμων.[3]

Ο τρόπος με τον οποίο μετράται η ποσότητα του οργανικού φορτίου γενικότερα στα υγρά απόβλητα και συνεπώς και στις Μ.Κ.Κ. είναι με τη χρήση του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (Chemical Oxygen Demand – COD). Το COD αποτελεί έναν δείκτη ο οποίος προσδιορίζει τη ποσότητα του οξυγόνου που χρειάζεται για την οξείδωση όλης της οργανικής και ανόργανης ύλης (αμμώνιο, νιτρικά) σε ένα διάλυμα.

Εξαιτίας της πολυπλοκότητας των φαινομένων που πραγματοποιούνται εντός της Μ.Κ.Κ., για την καλύτερη κατανόηση του συστήματος είναι σημαντική η ανάπτυξη

ενός μοντέλου το οποίο να μπορεί να περιγράψει με ακρίβεια την κυψελίδα σε ικανοποιητικό βαθμό.

2.2. Μικροβιακή Κυψελίδα Καυσίμου Δύο Θαλάμων

Η διάταξη της Μικροβιακής Κυψελίδας Καυσίμου (Μ.Κ.Κ.) που χρησιμοποιείται για μοντελοποίηση είναι Μ.Κ.Κ. δύο θαλάμων (τύπου Η) αποτελείται από δύο κυλινδρικές γυάλινες φιάλες χωρητικότητας 310 ml και οι οποίες συνδέονται μεταξύ τους με έναν γυάλινο σωλήνα. Στη φιάλη της ανόδου περιέχεται διάλυμα γλυκόζης και βρίσκεται στο μέσο της εμβαπτισμένο το ηλεκτρόδιο ανόδου. Όμοια η φιάλη της καθόδου περιέχει διαλυμένο οξυγόνο και το αντίστοιχο ηλεκτρόδιο της καθόδου. Τα δύο διαλύματα έρχονται σε ηλεκτρολυτική επαφή μέσω μίας μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (Proton Exchange Membrane – PEM) γεωμετρικής επιφάνειας 3.77 cm². Το ηλεκτρόδιο της ανόδου είναι κατασκευασμένο από χαρτί άνθρακα και έχει διαστάσεις 3.8 cm x 2.5 cm (συνολικής επιφάνειας ~19 cm²). Το ηλεκτρόδιο της καθόδου είναι κατασκευασμένο από ύφασμα άνθρακα με μία επικάλυψη καταλύτη πλατίνας (πυκνότητας 0.5 mg/cm²) από τη μια του πλευρά. Επάνω στα δύο ηλεκτρόδια υπάρχει σύρμα χαλκού ή τιτανίου κολλημένο με εποξική ρητίνη το οποίο είναι συνδεδεμένο με εξωτερικό κουτί αντιστάσεων και με αυτό τον τρόπο κλείνει το κύκλωμα ανόδου/καθόδου. Η εξωτερική αντίσταση διατηρήθηκε στα 100 Ω εκτός αν αναφέρεται διαφορετικά. Για την καλύτερη κατανομή του οργανικού υποστρώματος στον ανοδικό θάλαμο και τη βέλτιστη επαφή με το βιοφίλμ οι δύο φιάλες είναι τοποθετημένες επάνω σε μαγνητικούς αναδευτήρες. Ακόμη, για να εξασφαλίζεται η επιθυμητή θερμοκρασία στους 35 βαθμούς εξαιτίας της βέλτιστης απόδοσης των μικροοργανισμών, η διάταξη βρίσκεται μέσα σε θερμοστατικό θάλαμο. Ο καθοδικός θάλαμος τροφοδοτείται συνεχώς, μέσω μιας αντλίας, με ατμοσφαιρικό αέρα έτσι ώστε να εξασφαλίζεται επαρκής συγκέντρωση του οξυγόνου στο διάλυμα. Τέλος, για τον έλεγχο και τη διατήρηση του pH των διαλυμάτων σε ουδέτερα επίπεδα, χρησιμοποιείται ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικών (NaH₂PO₄ και Na₂HPO₄·2H₂O), KCl και NaHCO₃).[3]

2.3. Βιοφίλμ Ηλεκτροχημικά Ενεργών Βακτηρίων

Το βιοφίλμ είναι μια συλλογή από μικροοργανισμούς οι οποίοι προσκολλώνται επάνω σε διάφορες στερεές επιφάνειες αλλά και μεταξύ τους σχηματίζοντας με αυτόν τον

τρόπο ένα υμένα.[10] Συναντάται ευρέως στη φύση όπως για παράδειγμα σε ποταμούς, σε φυτά ακόμη και σε ζώα, αποτελώντας θεμελιώδες κομμάτι του κύκλου ζωής πολλών μικροοργανισμών.[12]

Στην περίπτωση των Μ.Κ.Κ. οι μικροοργανισμοί προσκολλώνται επάνω στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου της ανόδου (ηλεκτροχημικά ενεργά βακτήρια), οξειδώνουν το οργανικό υπόστρωμα και μεταφέρουν τα ηλεκτρόνια στο ηλεκτρόδιο. Τα ηλεκτροχημικά ενεργά βακτήρια έχουν την ιδιότητα να μην μεταφέρουν απευθείας τα ηλεκτρόνια στον τελικό αποδέκτη ηλεκτρονίων αλλά στο ηλεκτρόδιο της ανόδου. Στη συγκεκριμένη εργασία γίνεται η παραδοχή ότι το βιοφίλμ αποτελείται από μόνο ηλεκτροχημικά ενεργά βακτήρια και ότι οι βαθμίδες συγκέντρωσης και ηλεκτρικού δυναμικού είναι μόνο προς τη κατεύθυνση από το υλικό του ηλεκτροδίου στο κύριο όγκο του διαλύματος.

Πιο συγκεκριμένα, για την οξείδωση της γλυκόζης πραγματοποιούνται τα συγκεκριμένα διαδοχικά βήματα:

- Διάχυση και μεταφορά λόγω ανάδευσης (συναγωγή) της γλυκόζης από το διάλυμα στη διεπιφάνεια βιοφίλμ/διαλύματος
- Διάχυση της γλυκόζης εντός του βιοφίλμ
- Διεργασίες μετατροπής της γλυκόζης σε όλο τον όγκο του βιοφίλμ. Παραδείγματα των μετατροπών αυτών αποτελούν η οξεογέννεση (κατανάλωση γλυκόζης με παράγωγα οξικό οξύ και υδρογόνο) και η μεθανογέννεση (κατανάλωση οξικού οξέος προς μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα) για την ανάπτυξη του βιοφίλμ.
- Μεταφορά των ηλεκτρονίων στην άνοδο μέσω του αγωγίμου βιοφίλμ.

Η παραγωγή του μεθανίου σε πολλές περιπτώσεις όπου η παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος είναι σκόπιμη, αποτελεί μη επιθυμητή αντίδραση. Τα μικρόβια που παράγουν μεθάνιο αποτελούν ανταγωνιστικό πληθυσμό για τα ηλεκτροχημικά ενεργά βακτήρια, καθώς μειώνεται το οργανικό υπόστρωμα, χωρίς να είναι δυνατή η ανάπτυξη ρεύματος και με αποτέλεσμα να μειώνεται η απόδοση της κυψελίδας.[13]

3. Comsol Multiphysics®

3.1. Λογισμικό Ανάλυσης Πεπερασμένων Στοιχείων

Το Comsol Multiphysics® είναι ένα διαδραστικό περιβάλλον προσομοίωσης φυσικών φαινομένων το οποίο χρησιμοποιείται για την επίλυση επιστημονικών προβλημάτων και προβλημάτων μηχανικής. Πιο αναλυτικά, αποτελεί ένα λογισμικό Ανάλυσης Πεπερασμένων Στοιχείων (Finite Element Analysis – FEA) σκοπός του οποίου είναι να μειώσει τον αριθμό των πειραμάτων που χρειάζονται για τον σχεδιασμό, την βελτιστοποίηση και τον έλεγχο μίας συσκευής ή μίας διεργασίας. Ο βασικός πυλώνας του λογισμικού FEA σχηματίζεται από τους φυσικούς νόμους και εκφράζεται μέσω των μαθηματικών εξισώσεων. Τέτοιες εξισώσεις, όπως οι νόμοι διατήρησης μάζας και ενέργειας, νόμοι κλασσική μηχανικής και ηλεκτρομαγνητισμού, οι οποίες εκφράζονται μέσω διαφορικών εξισώσεων, διακριτοποιούνται, με τον σχηματισμό ενός πλέγματος, από τη Μέθοδο Πεπερασμένων Στοιχείων (Finite Element Method – FEM) και έτσι καθίσταται εφικτή η αριθμητική επίλυσή τους. Το πρόγραμμα Comsol Multiphysics® αποτελείται από μεγάλο όγκο επιστημονικών δεδομένων όπως για παράδειγμα μαθηματικές εκφράσεις διαφόρων φυσικών φαινομένων, ιδιότητες υλικών, αριθμητικού επιλύτες καθώς και εργαλεία επεξεργασίας αποτελεσμάτων.[14]

Για τη μοντελοποίηση στο λογισμικό Comsol Multiphysics® ακολουθείται μια σειρά από βήματα. Αρχικά, επιλέγεται το φυσικό φαινόμενο (ή ο συνδυασμός περισσότερων φαινομένων) που τίθεται υπό εξέταση. Στη συνέχεια, ορίζεται το είδος της μελέτης (study) δηλαδή η εξάρτηση του μοντέλου από το χρόνο ή όχι καθώς και ορίζεται και δημιουργείται η γεωμετρία του προβλήματος προς επίλυση. Σε αυτό το σημείο ο χρήστης έχει τη δυνατότητα επιλογής υλικών και των ιδιοτήτων τους από τη βιβλιοθήκη του προγράμματος και να τα εισάγει στη γεωμετρία. Ακόμη, στην ορισμένη γεωμετρία θα πρέπει να ορισθούν τυχόν φυσικές σχέσεις, παράμετροι και περιορισμοί, που είναι αναγκαίοι για τη περιγραφή του φυσικού προβλήματος, και να ορισθούν τα χωρία, όρια ή σημεία στα οποία και εφαρμόζονται. Σε τελική φάση, δημιουργείται το πλέγμα πάνω στο οποίο θα επιλυθούν οι μαθηματικές εξισώσεις, είτε μέσω των προεπιλογών του λογισμικού (ανάλογα με τον αριθμό των στοιχείων) είτε με εξατομικευμένες επιλογές του χρήστη. Τελευταίο βήμα πριν το «τρέξιμο» της μελέτης, είναι η επιλογή του αριθμητικού επιλύτη (solver) και η επιλογή αρχικών τιμών των μεταβλητών.[4]

3.2. Μέθοδος Πεπερασμένων Στοιχείων

Η χρήση μαθηματικών εξισώσεων που περιγράφουν φυσικά φαινόμενα είναι απαραίτητη τόσο για την σε βάθος κατανόηση τους όσο και για την ποσοτικοποίηση των μεγεθών που εμπεριέχουν. Τα περισσότερα από αυτά τα φαινόμενα περιγράφονται χρησιμοποιώντας συστήματα μερικών διαφορικών εξισώσεων (Partial Differential Equations – PDEs) ωστόσο προκειμένου ο υπολογιστής να λύσει τις PDEs έχουν αναπτυχθεί διάφορες τεχνικές όπως αυτή της μεθόδου πεπερασμένων στοιχείων (Finite Element Method – FEM).[9]

Με τη τεχνική FEM επιτυγχάνονται προσεγγιστική λύση στο πρόβλημα των διαφορικών εξισώσεων, η οποία βασίζεται σε διάφορους τύπους διακριτοποίησης. Το σύστημα προς επίλυση δηλαδή χωρίζεται σε μικρότερα πεπερασμένα στοιχεία και κόμβους (πλέγμα) πάνω στους οποίους εφαρμόζονται και οι μαθηματικοί τύποι. Ένα παράδειγμα τέτοιων εξισώσεων συνοριακών τιμών που είναι δυνατόν να επιλυθούν παρουσιάζεται κάτωθι:

$$\mathbf{L}u = f \text{ στο } D$$

$$\mathbf{B}u = g \text{ στο } \partial D$$

Η λύση \mathbf{u} είναι η συνάρτηση θέσης \underline{x} στο χωρίο D το οποίο είναι υπό-περιοχή του ευκλείδειου χώρου \mathbb{R}^n και το διάνυσμα θέσης ορίζεται από τις συντεταγμένες x_i στο D ως εξής:

$$\underline{x} = \sum_{i=0}^n x_i \underline{e}_i$$

όπου \mathbf{L} : ο διαφορικός τελεστής που «δρα» πάνω στη συνάρτηση \mathbf{u}

\mathbf{B} : ο συνοριακός τελεστής ορισμένος στο σύνορο ∂D

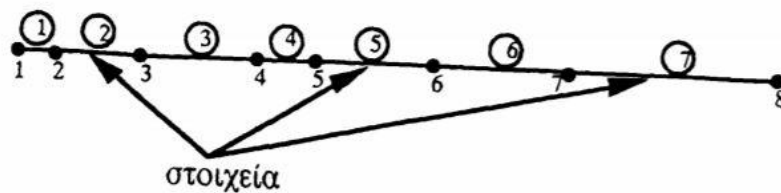
f, g : γνωστές συναρτήσεις θέσης ορισμένες στα D και ∂D αντίστοιχα

\underline{e}_i : τα μοναδιαία διανύσματα στους άξονες συντεταγμένων του \mathbb{R}^n

Συγκεκριμένα στη περίπτωση ενός προβλήματος συνοριακών τιμών (ΠΣΤ) η λύση είναι διανυσματική συνάρτηση \underline{u} με συνιστώσες βαθμωτές συναρτήσεις και οι τελεστές \mathbf{L} και \mathbf{B} είναι διανυσματικοί τελεστές. Όταν το ΠΣΤ είναι δυνατόν να λυθεί με αναλυτικές μεθόδους, η λύση του είναι γνωστή σε κάθε σημείο του χωρίου D και του συνόρου ∂D .

Στη περίπτωση όμως που η λύση τους είναι αδύνατη με αναλυτικές μεθόδους, η χρήση ηλεκτρονικού υπολογιστή για την εύρεση προσεγγιστικών λύσεων καθίσταται αναγκαία. Με αυτό τον τρόπο, η λύση δεν είναι γνωστή με «άπειρη» ακρίβεια σε κάθε σημείο του D και ∂D αλλά σε πεπερασμένο πλήθος σημείων και με πεπερασμένη ακρίβεια. Η διαδικασία κατά την οποία χωρίζεται το χωρίο D και το σύνορο ∂D σε διακριτά σημεία ονομάζεται «διακριτοποίηση».[15]

Μια από τις πιο αποτελεσματικές μεθόδους διακριτοποίησης αποτελεί η μέθοδος των πεπερασμένων στοιχείων, με την οποία είναι αναγκαίος ο διαχωρισμός των D και ∂D (πλέγμα) σε μικρότερα χωρία (στοιχεία) στα οποία όρια και στο εσωτερικό των χωρίων αυτών ορίζονται και οι κόμβοι του πλέγματος. Στην εικόνα 4 φαίνεται ένα παράδειγμα πλεγμάτων και κόμβων σε μία διάσταση όπου οι κόμβοι σημειώνονται με \bullet μαζί με τον αντίστοιχο αριθμό τους ενώ ο αριθμός των στοιχείων σημειώνεται μέσα σε \circ . Το μέγεθος, το σχήμα και το πλήθος των στοιχείων καθώς και η αριθμηση τους προκύπτουν τελείως αυθαίρετα.[15]



Εικόνα 4: Πλέγμα σε μονοδιάστατο χωρίο.[15]

Η λύση \mathbf{u} προσεγγίζεται από μια πεπερασμένη σειρά συναρτήσεων:

$$u(\underline{x}) = \sum_{j=1}^N u_j \varphi^j(\underline{x})$$

Οι συναρτήσεις φ^j ονομάζονται συναρτήσεις βάσης και είναι συνήθως πολυώνυμα πρώτου ή δεύτερου βαθμού των συντεταγμένων του διανύσματος θέσης. Το πλήθος N των συναρτήσεων βάσης είναι ίσο με το πλήθος των κόμβων του πλέγματος. Συγκεκριμένα, η συνάρτηση φ^j είναι μονάδα στον κόμβο με αριθμό k και μηδενική στους υπόλοιπους κόμβους:

$$\varphi^j(\underline{x}_k) = 1, \text{ για } j = k$$

$$\varphi^j(\underline{x}_k) = 0, \text{ για } j \neq k$$

Εν τέλει η λύση \mathbf{u} προσεγγίζεται από μια σειρά συναρτήσεων σύμφωνα με τη σχέση:

$$u(\underline{x}_k) = \sum_{j=1}^n u_j \varphi^j(\underline{x}_k) = u_k$$

Επομένως για να βρεθεί η προσεγγιστική λύση u αρκεί να προσδιοριστούν οι συντελεστές u_j (κομβικοί άγνωστοι).[15]

4. Μαθηματική Διατύπωση των Φυσικών Φαινομένων στις Μ.Κ.Κ.

Η λειτουργία των Μικροβιακών Κυψελίδων Καυσίμου χαρακτηρίζεται από πληθώρα πολύπλοκων φυσικών φαινομένων τα οποία και τη διέπουν. Η εργασία αυτή αποσκοπεί στη βέλτιστη περιγραφή των φαινομένων αυτών και γενικότερα της λειτουργίας των Μ.Κ.Κ. χρησιμοποιώντας όσο το δυνατόν πιο απλή προσέγγιση.

4.1. Κινητική Monod

Για την μαθηματική περιγραφή του ρυθμού κατανάλωσης υποστρώματος από τους μικροοργανισμούς χρησιμοποιείται η εξίσωση Monod. Στη συγκεκριμένη περίπτωση γίνεται η παραδοχή ότι ένα χημικό είδος S (το οργανικό υπόστρωμα) καθορίζει το ρυθμό ανάπτυξης της βιομάζας και ότι η συγκέντρωση των άλλων θρεπτικών συστατικών δεν έχει καμία επίδραση. Η εξίσωση Monod είναι παρόμοια με την κινητική Langmuir – Hinshelwood καθώς και με την κινητική Michaelis – Menten στην περίπτωση των ενζυμικών αντιδράσεων. Κατά την εφαρμογή σε κυτταρικά συστήματα ο ειδικός ρυθμός της αντίδρασης περιγράφεται από την εξίσωση Monod:

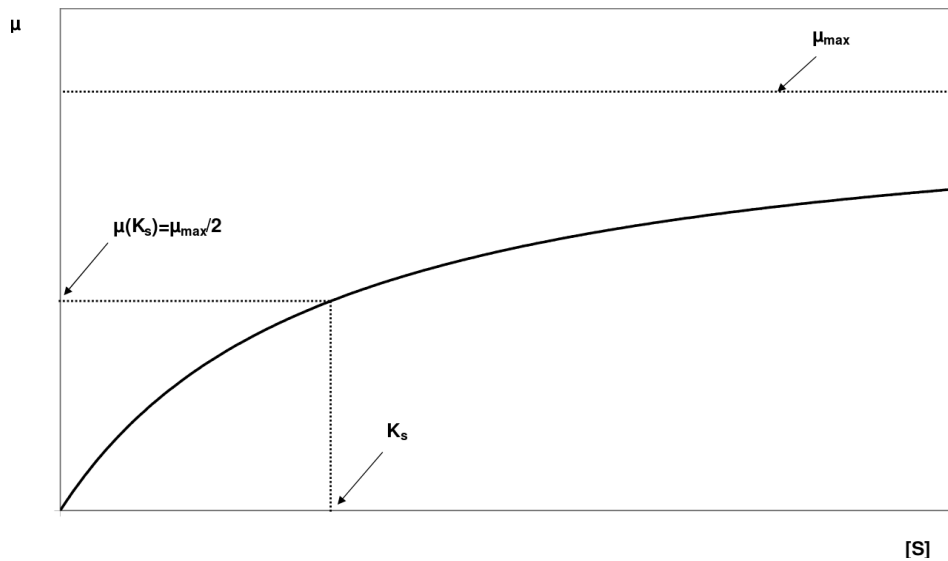
$$\mu = \mu_{max} \frac{S}{K_S + S}$$

όπου μ : ο ειδικός ρυθμός αντίδρασης των μικροοργανισμών

μ_{max} : ο μέγιστος ειδικός ρυθμός ανάπτυξης

S : η συγκέντρωση του περιοριστικού υποστρώματος

K_s : η σταθερά κορεσμού (ίση με την συγκέντρωση του υποστρώματος όταν ο ρυθμός ανάπτυξης είναι ίσος με το ήμισυ του μέγιστου ειδικού ρυθμού ανάπτυξης)



Εικόνα 5: Διάγραμμα εξάρτησης ειδικού ρυθμού ανάπτυξης της βιομάζας από τη συγκέντρωση του υποστρώματος [S].

Η κινητική Monod περιγράφει τον ειδικό ρυθμό ανάπτυξης που καθορίζεται από το υπόστρωμα S μόνο όταν η ανάπτυξη είναι αργή και η πυκνότητα του κυτταρικού πληθυσμού είναι χαμηλή.

Η εξίσωση Monod είναι ημιεμπειρική και προκύπτει από την παραδοχή ότι ένα ενζυμικό σύστημα που ακολουθεί κινητική Michaelis – Menten είναι υπεύθυνο για την πρόσληψη του υποστρώματος S και ότι η ποσότητα του συγκεκριμένου ενζύμου ή η καταλυτική του δράση είναι αρκετά χαμηλή έτσι ώστε να καθίσταται καθοριστικός παράγοντας του ρυθμού ανάπτυξης. Η εξίσωση Monod, παρά των παραδοχών και απλοποιήσεων της, προσαρμόζεται σε ικανοποιητικό βαθμό σε ένα ευρύ φάσμα δεδομένων και αποτελεί πλέον διαδεδομένο μοντέλο μικροβιακής ανάπτυξης.[6]

4.2. Εξίσωση Butler – Volmer

Μία από τις πιο σημαντικές εξισώσεις της ηλεκτροχημικής κινητικής, η εξίσωση Butler – Volmer περιγράφει τον τρόπο με τον οποίο εξαρτάται το ηλεκτρικό ρεύμα, το οποίο διέρχεται μέσα από ένα ηλεκτρόδιο, από το ηλεκτρικό δυναμικό που δημιουργείται ανάμεσα από το ηλεκτρόδιο αυτό και τον ηλεκτρολύτη στον κύριο όγκο του διαλύματος. Στην περίπτωση όπου επάνω στο ηλεκτρόδιο είναι προσκολλημένα τα ηλεκτροχημικά ενεργά βακτήρια (βιοφίλμ) η εξίσωση Butler – Volmer περιγράφει τη

μεταφορά των ηλεκτρονίων και τη δημιουργία δυναμικού στο όριο της διεπιφάνειας των μικροοργανισμών και του ηλεκτροδίου.[4]

Υπό την προϋπόθεση ότι η αντίδραση οξειδοαναγωγής πραγματοποιείται στο ίδιο το ηλεκτρόδιο και βασίζεται σε μεταφορά ηλεκτρονίων σε πολλαπλά στάδια η εξίσωση Butler – Volmer διατυπώνεται ως εξής:

$$i = i_0 \cdot \left[\exp\left(\frac{\alpha_A F \eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{\alpha_C F \eta}{RT}\right) \right]$$

όπου i : πυκνότητα ρεύματος του ηλεκτροδίου (A/m^2)

i_0 : πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής (A/m^2)

α_A και α_C : συντελεστές μεταφοράς φορτίου (αδιάστατοι)

F : σταθερά Faraday ($\sim 96485 C/mol$)

R : παγκόσμια σταθερά των αερίων ($\sim 8.31 J/(K \cdot mol)$)

T : θερμοκρασία (K)

η : υπέρταση ενεργοποίησης (V) με $\eta = E - E_{eq}$

Η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής αναπαριστά την ταχύτητα (ρυθμό) με την οποία γίνεται η ανοδική (οξειδωση) και η καθοδική δράση (αναγωγή), όταν το δυναμικό είναι ίσο με το δυναμικό ισορροπίας (μηδενική υπέρταση) και το ολικό ρεύμα είναι μηδέν.

Στην περίπτωση που η ηλεκτροχημική αντίδραση γίνεται με ένα βήμα η μεταφορά ηλεκτρονίου η εξίσωση Butler – Volmer παίρνει τη μορφή:

$$i = i_0 \cdot \left[\exp\left(\frac{\beta F \eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{(1 - \beta) F \eta}{RT}\right) \right]$$

όπου β είναι ο παράγοντας συμμετρίας και λαμβάνει τιμές από 0 έως 1.

Οι συντελεστές μεταφοράς φορτίου (α_a , α_c), στη περίπτωση των M.K.K. συμβολίζουν το κλάσμα της ελεύθερης ενέργειας που χρειάζεται για να «ενεργοποιηθεί» η αντίδραση στην διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη. Οι παράγοντες συμμετρίας (β_a, β_c) έχουν παρόμοια σημασία με τη διαφορά ότι εφαρμόζονται μόνο σε αντιδράσεις ενός σταδίου και το άθροισμα τους ισούται πάντοτε με 1.[8]

4.3. Εξίσωση Nernst

Στην ηλεκτροχημεία η εξίσωση Nernst συσχετίζει το δυναμικό οξειδοαναγωγής με το πρότυπο δυναμικό του ηλεκτροδίου, τη θερμοκρασία και την ενεργότητα ή στην περίπτωση των ιδανικών διαλυμάτων την συγκέντρωση των χημικών ειδών που συμμετέχουν στην αντίδραση οξειδοαναγωγής.

Η εξίσωση Nernst προκύπτει από την ελεύθερη ενέργεια Gibbs υπό κανονικές συνθήκες:

$$E^\circ = E^\circ_{Red} - E^\circ_{Ox}$$

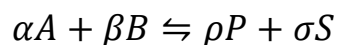
και σε μη πρότυπες συνθήκες η ΔG συσχετίζεται με το δυναμικό του ηλεκτροδίου E σύμφωνα με τη σχέση:

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

Από τη θερμοδυναμική η ελεύθερη ενέργεια Gibbs ΔG συσχετίζεται με τη πρότυπη ενέργεια Gibbs ως εξής:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

όπου Q το πηλίκο θεωρώντας την αντίδραση:

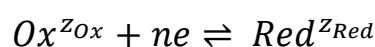


$$Q = \frac{a^\rho a_\sigma^\sigma}{a_A^\alpha a_B^\beta}$$

και R : η παγκόσμια σταθερά των αερίων ($\sim 8.31 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$)

T : η θερμοκρασία (K)

Εάν θεωρήσουμε μια αντίδραση οξειδοαναγωγής της μορφής:



όπου n : ο αριθμός των ηλεκτρονίων που ανταλλάσσονται

z_{Ox} , z_{Red} : οι αριθμοί φορτίου των Ox και Red

τότε η εξίσωση Nernst παίρνει τη μορφή:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(a_{Red})^p}{(a_{Ox})^r}$$

όπου E: το δυναμικό του ηλεκτροδίου (V)

E° : το πρότυπο δυναμικό του ηλεκτροδίου (V)

a_{Red} , a_{Ox} : οι ενεργότητες του αναγωγικού και του οξειδωτικού αντίστοιχα

p, r: οι στοιχειομετρικοί συντελεστές των προϊόντων και των αντιδρώντων αντίστοιχα

Η εξίσωση Nernst στη περίπτωση των Μ.Κ.Κ. εκφράζει το ηλεκτρεγερτικό δυναμικό της κυψελίδας $E_{HEΔ}$ το οποίο είναι το μέγιστο θεωρητικό δυναμικό που προκύπτει από τα πρότυπα δυναμικά των επιμέρους αντιδράσεων οξείδωσης και αναγωγής. Παρέχει ουσιαστικά ένα ανώτατο όριο στο δυναμικό, το οποίο όμως διαφέρει από το πειραματικά μετρούμενο δυναμικό λόγω των ηλεκτροχημικών και άλλων απώλειών.

4.4. Νόμος του Faraday

Ο νόμος του Faraday για τα ηλεκτροχημικά συστήματα αποτελεί μια από τις πιο θεμελιώδεις εξισώσεις της ηλεκτροχημείας. Σύμφωνα με αυτόν, η μάζα μιας ουσίας που καταναλώθηκε ή παράχθηκε σε μια ηλεκτροδιακή επιφάνεια είναι ανάλογη του ηλεκτρικού φορτίου που πέρασε από το σύστημα σε ορισμένο χρόνο καθώς και του ισοδύναμου βάρους της ουσίας. Η μαθηματική διατύπωση του νόμου του Faraday είναι η ακόλουθη:

$$m_k = \frac{\nu_k M_k I t}{nF}$$

όπου m_k : η μάζα της ουσίας κ

ν_k : ο στοιχειομετρικός συντελεστής του k

M_k : το μοριακό (ή ατομικό) βάρος του k

I: το ρεύμα που διαρρέεται στο σύστημα

t: ο χρόνος

n: ο αριθμός των ηλεκτρονίων που ανταλλάσσονται στην αντίδραση οξειδοαναγωγής

F: η σταθερά Faraday (~96500 C/mol)

4.5. Ηλεκτροχημικές Απώλειες στις Μ.Κ.Κ.

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, το ηλεκτροχημικό δυναμικό της κυψελίδας $E_{HEΔ}$, αποτελεί μια θεωρητική και μόνο τιμή, η οποία όμως δεν λαμβάνει υπόψιν τις εσωτερικές απώλειες εντός της Μ.Κ.Κ.

4.5.1. Καμπύλη Πόλωσης

Το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος (Open Circuit Potential – OCP), είναι το δυναμικό της κυψελίδας που μετράται όταν το κύκλωμα δεν διαρρέεται από ρεύμα (άπειρη αντίσταση), θα πρέπει να είναι ίσο με τη θεωρητική τιμή της $E_{HEΔ}$. Στη πραγματικότητα όμως, η τιμή του OCP είναι σημαντικά μικρότερη, εξαιτίας των παρασιτικών διεργασιών (εσωτερικά ρεύματα) στους θαλάμους της κυψελίδας οι οποίες οφείλονται στη διάχυση του δότη ηλεκτρονίων (οργανικό υπόστρωμα) στην κάθοδο και του δέκτη ηλεκτρονίων στην άνοδο (διαμέσου της μεμβράνης κατιόντων).[3]

Ακόμη, στην περίπτωση που η Μ.Κ.Κ. διαρρέεται από ρεύμα λαμβάνουν χώρα και άλλες διεργασίες οι οποίες συμβάλλουν στη διαφορά μεταξύ της $E_{HEΔ}$ και της διαφοράς δυναμικού και οφείλονται στις εσωτερικές αντιστάσεις της κυψελίδας. Η διαφορά αυτή είναι και η λεγόμενη υπέρταση της κυψελίδας και εκφράζεται ως:

$$\eta = E_{HEΔ} - U_{cell}$$

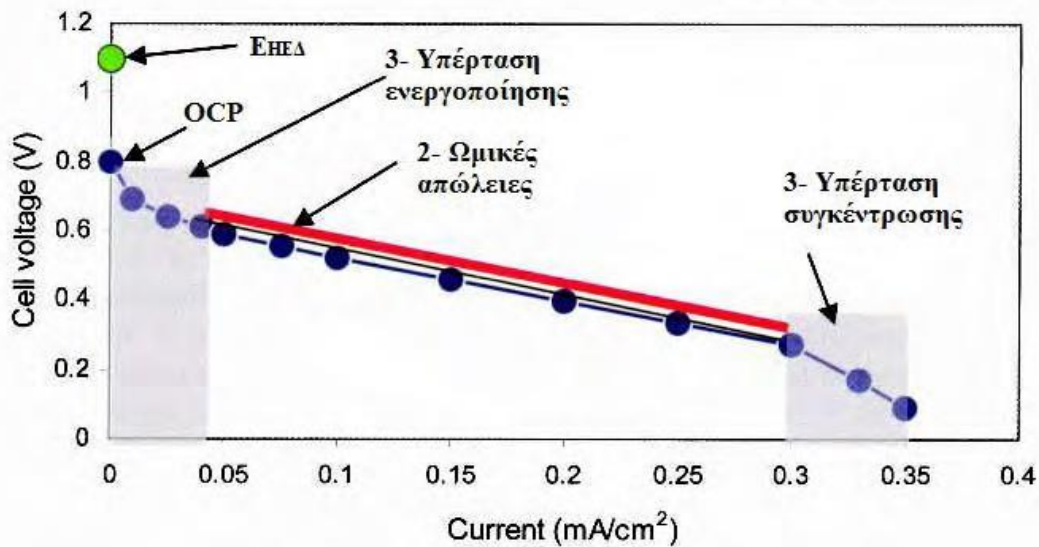
Η συνολική υπέρταση της κυψελίδας μπορεί να εκφραστεί ως προς τις επιμέρους υπερτάσεις της ανόδου και καθόδου καθώς και της ωμικής υπέρτασης $\eta_{ohm} = IR_{\Omega}$, όπου R_{Ω} η ωμική αντίσταση του συστήματος:

$$\eta = \sum \eta_{anode} + \sum \eta_{cathode} + \eta_{ohm}$$

Στην εικόνα 6 παρουσιάζεται ένα παράδειγμα καμπύλης πόλωσης με την οποία διακρίνονται οι κυριότερες από τις υπερτάσεις που συνεισφέρουν στις ηλεκτροχημικές απώλειες εντός της Μ.Κ.Κ. Η ωμική υπέρταση, η οποία επικρατεί σε μεσαίες τιμές ρεύματος, οφείλεται κυρίως στην αντίσταση μεταφοράς των πρωτονίων στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα και στην μεμβράνη. Επιπλέον, είναι και αποτέλεσμα των ωμικών απωλειών, δηλαδή της αντίστασης μεταφοράς των ηλεκτρονίων στα ηλεκτρόδια και στα σημεία σύνδεσης αυτών με το υπόλοιπο κύκλωμα.

Η υπέρταση ενεργοποίησης, η οποία επικρατεί σε χαμηλές τιμές ρεύματος, οφείλεται στην ενέργεια που χρειάζονται τα αντιδρώντα συστατικά (δότης & δέκτης ηλεκτρονίων) προκειμένου να επιτευχθεί η κατάλληλη ενέργεια ενεργοποίησης για να «ξεκινήσει» η αντίδραση οξειδοαναγωγής.

Τέλος, η υπέρταση συγκέντρωσης η οποία παρατηρείται σε σχετικά υψηλές εντάσεις ρεύματος οφείλεται στη μειωμένη ροή εξαιτίας της αργής διάχυσης των αντιδρώντων και των προϊόντων από και προς το βιοφίλμ.



Εικόνα 6: Χαρακτηριστική καμπύλη πόλωσης και οι επιμέρους υπερτάσεις που συνεισφέρουν στις απώλειες τις κυψελίδας.[3]

Η κατασκευή της καμπύλης πόλωσης έχει ως κύριο στόχο τον προσδιορισμό των διαφορετικών υπερτάσεων καθώς και τον προσδιορισμό της εσωτερικής αντίστασης της κυψελίδας (από την κλίση της καμπύλης). Στη γραμμική περιοχή της καμπύλης η εσωτερική αντίσταση υπολογίζεται από τον τύπο:

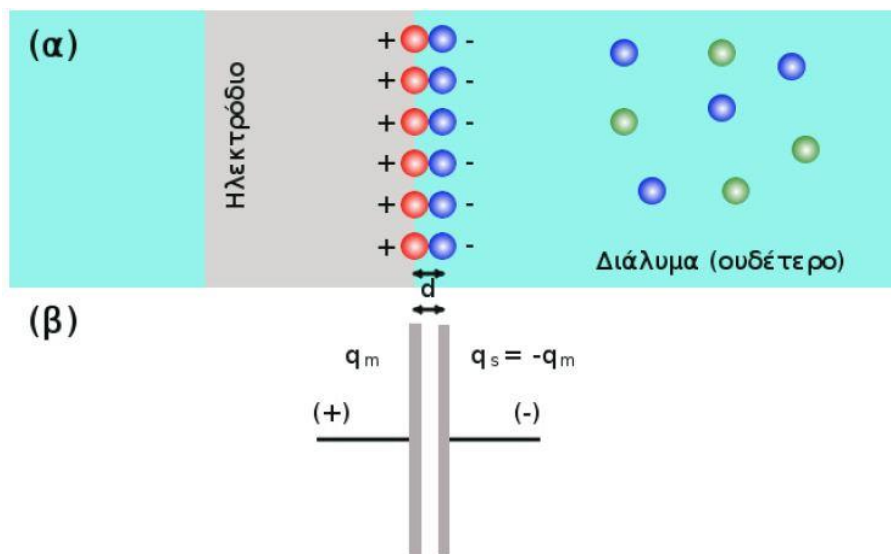
$$U_{cell} = OCP - R_{int}I$$

όπου το $R_{int}I$ εκράζει το σύνολο των απωλειών λόγω της εσωτερικής αντίστασης της κυψελίδας.

4.5.2. Χωρητικότητα Ηλεκτροδιακής Διεπιφάνειας

Κατά την εμβάπτιση ενός αγωγού (ηλεκτρόδιο) σε ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα σχηματίζεται μια διεπιφάνεια μεταξύ των δύο αυτών φάσεων. Στη περίπτωση αυτή τα ιόντα του ηλεκτρολυτικού διαλύματος προσανατολίζονται έτσι ώστε περίσσεια θετικών

ιόντων να βρίσκεται κοντά στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια και τότε τα ηλεκτρόνια του μεταλλικού ηλεκτροδίου προσανατολίζονται προς την επιφάνεια του ηλεκτροδίου ώστε να αντισταθμίσουν τη συσσώρευση του θετικού φορτίου.[8]



Εικόνα 7: Το μοντέλο Helmholtz για τη ηλεκτροχημική διεπιφάνεια: (α) μοριακό μοντέλο (β) ηλεκτρικό ανάλογο[8]

Ιστορικά, η πρώτη θεωρία για την δομή της ηλεκτροχημικής διεπιφάνειας προτάθηκε από τον Herman von Helmholtz. Σύμφωνα με αυτή η διεπιφάνεια μπορεί να θεωρηθεί ως ένας ηλεκτρικός πυκνωτής με παράλληλες πλάκες.

Για τον υπολογισμό του φορτίου του πυκνωτή χρησιμοποιείται ο ακόλουθος τύπος:

$$q = C\Delta\varphi$$

όπου C : η ειδική χωρητικότητα του πυκνωτή

$\Delta\varphi$: η διαφορά δυναμικού της διεπιφάνειας

και επειδή η ειδική χωρητικότητα είναι ανάλογη της ηλεκτρικής διαπερατότητας του διηλεκτρικού μέσου και αντιστρόφως ανάλογη της απόστασης των δυο πλακών ($C=\epsilon/d$) το υπόδειγμα Helmholtz παίρνει τη μορφή:

$$q = \frac{\epsilon}{d}\Delta\varphi$$

Όπως στους πυκνωτές υπάρχει αποθηκευμένη ηλεκτρική ενέργεια λόγω της διαφοράς δυναμικού των πλακών έτσι και στην περίπτωση των Μ.Κ.Κ. παρατηρείται διαφορά δυναμικού στην ηλεκτροχημική διεπιφάνεια των ηλεκτροδίων με τον ηλεκτρολύτη. Η διαφορά αυτή προς το τέλος της αντίδρασης οξειδοαναγωγής και το «κλείσιμο» του

κύκλου της κυψελίδας φθίνει σταδιακά μέχρις ότου να αποφορτιστεί τελείως η διεπιφάνεια. Αξίζει να σημειωθεί ότι στην περίπτωση του βιοφίλμ, η χωρητικότητα ηλεκτροδιακής διεπιφάνειας διαφέρει σημαντικά ανάλογα με τον εκάστοτε εγκλιματισμό και τις συνθήκες ανάπτυξής του, διότι επηρεάζεται από το μεταβλητό πάχος του βιοφίλμ (d) καθώς και από τις διαφορετικές τιμές της ηλεκτρικής διαπερατότητας του. Διαφορά στη τιμή της χωρητικότητας, δεν υπάρχει μόνο μεταξύ διαφορετικών κυψελίδων αλλά και μεταξύ κύκλων πειραμάτων τα οποία πραγματοποιούνται σε όμοιες συνθήκες.

4.5. Διατήρηση Μάζας & Φορτίου στις Μ.Κ.Κ.

4.5.1. Εξίσωση Συνέχειας

Η περιγραφή των φαινομένων μεταφοράς και διατήρησης της μάζας και του φορτίου εντός της κυψελίδας γίνεται μέσω της εξίσωσης συνέχειας. Η εξίσωση συνέχειας είναι η εξίσωση η οποία περιγράφει τον τρόπο με τον οποίο μια συντηρητική ποσότητα (όπως η μάζα και το φορτίο) μεταφέρονται και διατηρούνται υπό ορισμένες συνθήκες σε ένα συγκεκριμένο σύστημα. Παρόλο που η εξίσωση συνέχειας μπορεί να εκφράσει τη διατήρηση μιας συντηρητικής ποσότητας, λαμβάνει υπόψιν και την «παραγωγή» και «κατανάλωση» ενέργειας.

Η διαφορική μορφή της εξίσωσης συνέχειας μπορεί να γραφεί ως:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j} = \sigma$$

Σε αυτή τη περίπτωση το ρ συμβολίζει το συνολικό ποσό μιας ποσότητας ανά όγκο, το \mathbf{j} συμβολίζει τη ροή της ποσότητας, το t τον χρόνο και το σ δηλώνει την ύπαρξη «παραγωγής» ή «κατανάλωσης» της ποσότητας στο σύστημα που μελετάται.

4.5.2. Διατήρηση Φορτίου

Στην περίπτωση της Μ.Κ.Κ. η μοντελοποίηση του ρεύματος και του δυναμικού πραγματοποιείται χρησιμοποιώντας την διαφορική μορφή της εξίσωσης συνέχειας θεωρώντας το φορτίο q ως τη συντηρητική ποσότητα και επομένως η εξίσωση παίρνει τη μορφή:

$$\frac{\partial q}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j} = 0$$

όπου τώρα το \mathbf{j} είναι η πυκνότητα ρεύματος.

Με βάση την εξίσωση αυτή, φαίνεται ουσιαστικά ότι εντός της κυψελίδας το συνολικό φορτίο διατηρείται σταθερό.

4.5.3. Εξίσωση Nernst – Planck

Για την περιγραφή της κατανομής της συγκέντρωσης του οργανικού υποστρώματος, χρησιμοποιείται μια επέκταση της εξίσωσης συνέχειας και του νόμου του Fick, η εξίσωση Nernst – Planck. Η εξίσωση εφαρμόζεται για χημικά είδη τα οποία βρίσκονται εντός ηλεκτρολυτικού διαλύματος και λαμβάνει υπόψιν την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου στα φορτισμένα σωματίδια πέρα από την συνεισφορά της διάχυσης και της συναγωγής.

Η εξίσωση Nernst – Planck παίρνει ακολούθως τη μορφή:

$$\frac{\partial c}{\partial t} - \nabla \cdot \left[D \nabla c - \mathbf{u} c + \frac{zF}{RT} c (\nabla \phi) \right] = Q$$

όπου c : η συγκέντρωση των σωματιδίων

D : ο συντελεστής διάχυσης

\mathbf{u} : το διάνυσμα της ταχύτητας του ρευστού

z : ο αριθμός των ηλεκτρονίων

F : η σταθερά Faraday

R : η παγκόσμια σταθερά των αερίων

T : η θερμοκρασία

ϕ : το δυναμικό του πεδίου

Q : η παραγωγή ή κατανάλωση του χημικού είδους

Ο πρώτος όρος της εξίσωσης Nernst – Planck ($\partial c / \partial t$) εκφράζει την εξάρτηση της συγκέντρωσης από το χρόνο. Ο όρος $D \nabla c$ εκφράζει την ροή των σωματιδίων λόγω διάχυσης, ο όρος $(\mathbf{u} c)$ λόγω συναγωγής ενώ ο όρος $((zF/RT)c(\nabla \phi))$ προβλέπει την ηλεκτρομετανάστευση των φορτισμένων σωματιδίων.

5. Βιβλιογραφική Ανασκόπηση

Προκειμένου να πραγματοποιηθεί η μοντελοποίηση της Μ.Κ.Κ. είναι αναγκαία η αναζήτηση στη βιβλιογραφία για πληροφορίες που σχετίζονται άμεσα ή έμμεσα με όλες τις διεργασίες οι οποίες απαρτίζουν την λειτουργία της. Έχουν πραγματοποιηθεί διάφορες έρευνες πάνω στη λειτουργία των Μ.Κ.Κ. και γενικότερα των κυψελίδων καυσίμου, αλλά και πάνω στα διάφορα φαινόμενα που πραγματοποιούνται εντός της κυψελίδας, οι οποίες βρίσκουν εφαρμογή σε ένα ευρύτερο φάσμα αντικειμένων προς μελέτη. Η δυσκολία σύγκρισης των αποτελεσμάτων των διάφορων μοντέλων της βιβλιογραφίας είναι σημαντική και έγκειται στις διαφορετικές διατάξεις και υλικά της κυψελίδας που επιλέγονται, πειραμάτων που πραγματοποιούνται καθώς και στην επιλογή των φαινομένων που επιλέγονται για μοντελοποίηση. Μερικά από αυτά τα χαρακτηριστικά και φαινόμενα είναι:

- Διαστάσεις της κυψελίδας
- Ηλεκτροχημικά φαινόμενα
- Δυναμική του συστήματος
- Φαινόμενα μεταφοράς μάζας
- Βιοχημικά φαινόμενα
- Επίδραση του pH στο σύστημα
- Μοντελοποίηση του βιοφίλμ
- Μοντελοποίηση της ανόδου
- Μοντελοποίηση της καθόδου

Στη συνέχεια παρουσιάζονται περιληπτικά οι πιο σημαντικές δημοσιεύσεις της βιβλιογραφίας, στις οποίες βασίζεται η συγκεκριμένη διπλωματική εργασία.

5.1. «Modelling potential / current distribution in microbial electrochemical systems shows how the optimal bioanode architecture depends on electrolyte conductivity» Rémy Lacroix et al. (2014).[5]

Στο συγκεκριμένο άρθρο γίνεται μια παρουσίαση του θεωρητικού μοντέλου επάνω στη κατανομή του ηλεκτρικού δυναμικού εντός ενός μικροβιακού ηλεκτροχημικού συστήματος. Πιο συγκεκριμένα, εξετάζεται η περίπτωση των μικροβιακών

ηλεκτρολυτικών κελιών (microbial electrolysis cell – MEC) και αναδεικνύει τους περιορισμούς του συστήματος σε μεγαλύτερες κλίμακες καθώς και προσφέρει έναν τρόπο μοντελοποίησης των βιοηλεκτροχημικών συστημάτων.

Για τον υπολογισμό του ηλεκτροστατικού δυναμικού σε όλο το χώρο του ηλεκτροχημικού αντιδραστήρα, χρησιμοποιείται η εξίσωση Laplace:

$$\Delta\varphi = 0$$

Στην εξίσωση Laplace γίνεται η παραδοχή ότι δεν υπάρχει παραγωγή και κατανάλωση ηλεκτρικού φορτίου εντός της κυψελίδας.

Εφαρμόζοντας τον νόμο του Ohm για ηλεκτρολυτικό διάλυμα εξάγονται τα τοπικά ρεύματα:

$$i = -\sigma \text{grad}(\varphi)$$

Το ολικό ρεύμα που «κυκλοφορεί» εντός του συστήματος υπολογίζεται από την ολοκλήρωση των τοπικών ρευμάτων στις επιφάνειες των ηλεκτροδίων της ανόδου και της καθόδου.

Επιπλέον, το βιοφίλμ δεν προστίθεται στη κατασκευή του μοντέλου αλλά οποιαδήποτε έκφραση σχετική με τη κινητική του βιοφίλμ εισάγεται ως συνοριακή συνθήκη στο ηλεκτρόδιο. Ο υπολογισμός του δυναμικού της κυψελίδας υπολογίζεται από τον ακόλουθο τύπο κάνοντας την παραδοχή ότι δεν υπάρχει πτώση τάσης εντός των ηλεκτροδίων:

$$U_{cell} = \varphi_{MA} - \varphi_{MC}$$

όπου φ_{MA} : ηλεκτρικό δυναμικό ανόδου

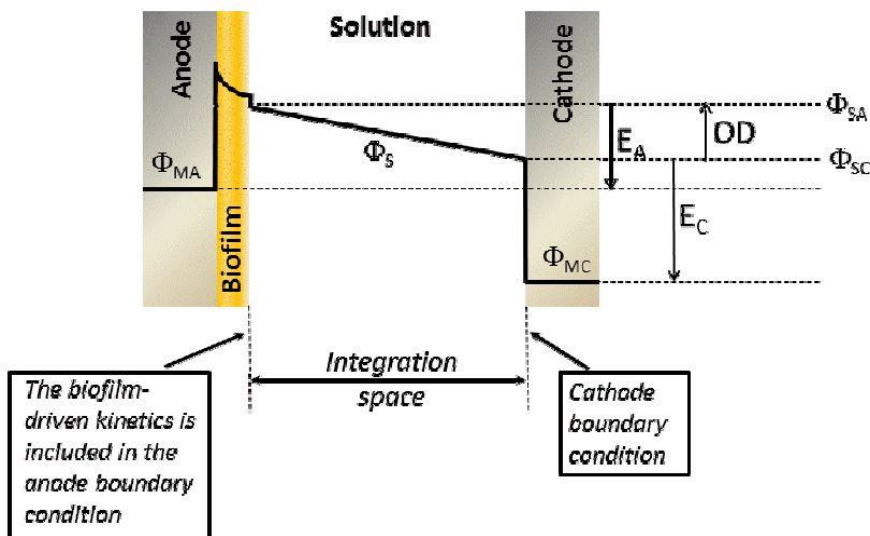
φ_{MC} : ηλεκτρικό δυναμικό καθόδου

Από τα δυναμικά των υλικών των ηλεκτροδίων (φ_M) και του ηλεκτρολύτη (φ_S) στο όριο ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη προκύπτουν τα δυναμικά Nernst (E) της ανόδου και της καθόδου αντίστοιχα:

$$E_A = \varphi_{MA} - \varphi_{SA}$$

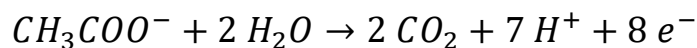
$$E_C = \varphi_{MC} - \varphi_{SC}$$

Στην πραγματικότητα βέβαια, στη περίπτωση των ηλεκτροχημικά ενεργών βακτηρίων, η διαφορά αυτή ορίζεται ανάμεσα στο δυναμικό του ηλεκτροδίου και στο δυναμικό στην διεπιφάνεια του βιοφιλμ και ηλεκτρολύτη.

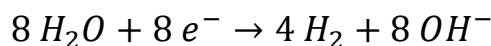


Εικόνα 8: Σχεδιάγραμμα απεικόνισης της κατανομής του ηλεκτροστατικού δυναμικού (ϕ) σε ένα μικροβιακό ηλεκτρολυτικό κελί (MEC).[5]

Οι αντιδράσεις που μελετώνται και πραγματοποιούνται στην MEC είναι η οξείδωση του οξικού οξέος στην άνοδο:



και η αναγωγή του οξυγόνου στην κάθοδο:



Τέλος, για την έκφραση της κινητικής στην άνοδο της MEC χρησιμοποιείται η εξίσωση Nernst – Monod της μορφής:

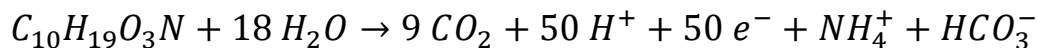
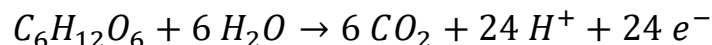
$$j = j_{max} / [1 + \exp(-F/RT(E_A - E_{1/2}))]$$

όπου j_{max} : η μέγιστη τιμή της πυκνότητας ρεύματος

$E_{1/2}$: το δυναμικό για το οποίο η πυκνότητα ρεύματος ισούται με τη μισή τιμή του j_{max}

5.2. «Ανάπτυξη καινοτόμου διεργασίας κυψελίδας καυσίμου για την ενεργειακή αξιοποίηση υγρών αποβλήτων» Ασημίνα Ι. Τρεμούλη (2013)[3]

Μέρος της συγκεκριμένης διδακτορικής διατριβής αποτελεί η δημιουργία μοντέλου μιας Μ.Κ.Κ. με απώτερο σκοπό την προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων που αποκτήθηκαν κατά τη διάρκεια εκπόνησης της. Για τη μοντελοποίηση αυτή, γίνεται αρχικά η παραδοχή ότι η συγκέντρωση της βιομάζας στο ανοδικό βιοφίλμ παραμένει σταθερή λόγω του μικρού κύκλου λειτουργίας της κυψελίδας. Επιπρόσθετα, μελετώνται δύο οργανικά υποστρώματα γλυκόζης και αστικού αποβλήτου με τις αντίστοιχες αντιδράσεις οξείδωσης στην άνοδο:



ενώ για το ρυθμό αντίδρασης και των δύο υποστρωμάτων χρησιμοποιείται μια έκφραση της εξίσωσης Butler – Volmer σε συνδυασμό με την κινητική Andrews η οποία και προβλέπει παρεμπόδιση του υποστρώματος:

$$r_1 = k_1^{0'} \exp\left(\frac{aF}{RT} \eta_a\right) \frac{C_i}{K_{ci} + C_i + \frac{C_i^2}{K_{ii}}}$$

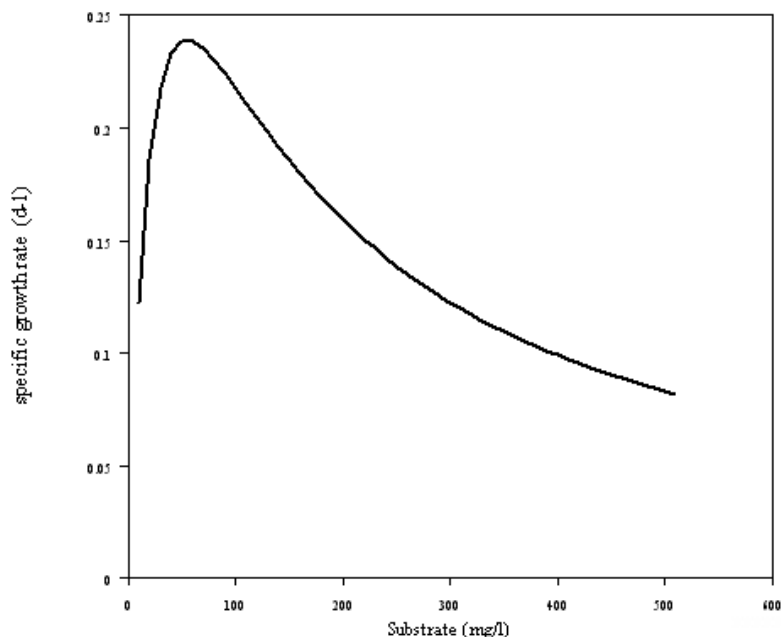
όπου C_i : η συγκέντρωση του χημικού είδους i

η : η υπέρταση της ανόδου

$k_1^{0'}$: το γινόμενο του μέγιστου ρυθμού ανάπτυξης της βιομάζας επί τη συγκέντρωσή της ($k_1^0 \cdot X$)

K_{ii} : η σταθερά κορεσμού του υποστρώματος

a : ο ανοδικός συντελεστής μεταφοράς των ηλεκτρονίων



Εικόνα 9: Καμπύλη συσχέτισης ειδικού ρυθμού ανάπτυξης βιομάζας με συγκέντρωση υποστρώματος για το κινητικό μοντέλο Andrews. Εδώ φαίνεται η παρεμπόδιση του υποστρώματος από ένα σημείο και ύστερα στη ανάπτυξη της βιομάζας.

Θεωρώντας ότι η άνοδος λειτουργεί ως αντιδραστήρας διαλείποντος έργου τα ισοζύγια μάζας του υποστρώματος, του διοξειδίου του άνθρακα και των κατιόντων υδρογόνου εκφράζονται από τις παρακάτω εξισώσεις:

$$V_a \frac{dC_i}{dt} = -A_m r_1$$

$$V_a \frac{dC_{CO_2}}{dt} = n_{CO_2} A_m r_1$$

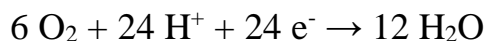
$$V_a \frac{dC_{H^+}}{dt} = n_{H^+} A_m r_1$$

όπου V_a : ο όγκος του ανοδικού θαλάμου

A_m : η επιφάνεια της μεμβράνης

n_{CO_2}, n_{H^+} : οι στοιχειομετρικοί συντελεστές της οξείδωσης

Στον καθόδικο θάλαμο θεωρείται η αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου:



της οποίας ο ρυθμός αντίδρασης υπολογίζεται από την εξίσωση Monod – Butler – Volmer:

$$r_2 = k_2^0 \exp\left(\frac{(\beta - 1)F}{RT} \eta_c\right) \frac{C_{O_2}}{K_{O_2} + C_{O_2}}$$

όπου C_{O_2} : η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου

η_c : η υπέρταση στη κάθοδο

k_2^0 : ο ειδικό ρυθμό ανάπτυξης της καθοδικής αντίδρασης σε πρότυπες συνθήκες

β : ο καθοδικό συντελεστής μεταφοράς

K_{O_2} : η σταθερά κορεσμού του διαλυμένου οξυγόνου

Τέλος για το ισοζύγιο φορτίου της ανόδου δεν λαμβάνεται υπόψιν το ποσοστό του φορτίου που παράγεται από τη βιοηλεκτροχημική αντίδραση και χρησιμοποιείται από τα βακτήρια για λειτουργία τους (π.χ. ανάπτυξη και συντήρηση) και επομένως οι εξισώσεις παίρνουν την ακόλουθη μορφή:

$$C_a \frac{dn_a}{dt} = 3600i_{cell} - n_e C E F r_1$$

για την άνοδο και

$$C_c \frac{dn_c}{dt} = -3600i_{cell} - 4F r_2$$

για την κάθοδο,

όπου C_a, C_c : οι χωρητικότητες της ανόδου και της καθόδου αντίστοιχα

i_{cell} : η πυκνότητα ρεύματος εντός της κυψελίδας

CE : η απόδοση του ηλεκτρικού φορτίου

n_e : ο αριθμός των ηλεκτρονίων που ανταλλάσσονται κατά την αντίδραση

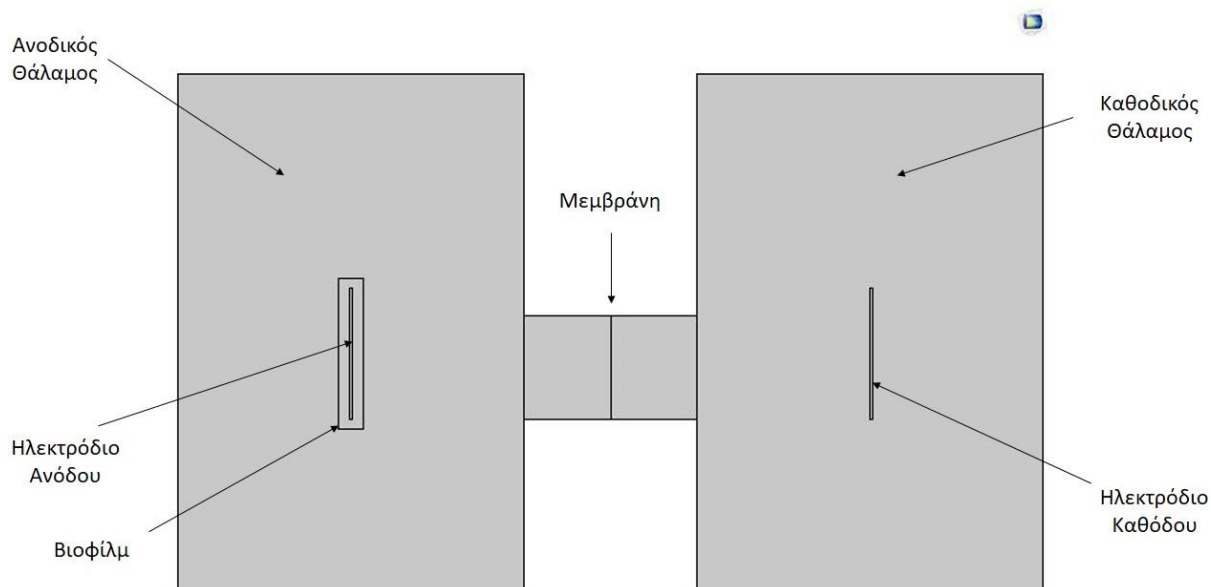
Υπολογιστικό Μέρος

Σκοπός του μοντέλου αποτελεί αφενός η επιτυχής περιγραφή των διάφορων λειτουργιών και φαινομένων της Μ.Κ.Κ. και αφετέρου η περαιτέρω εις βάθος κατανόηση τους. Η κατασκευή του μοντέλου της Μικροβιακής Κυψελίδας Καυσίμου πραγματοποιείται με το λογισμικό Comsol Multiphysics® v5.2.

Για τη μοντελοποίηση θεωρείται μια Μ.Κ.Κ. δύο θαλάμων χρησιμοποιώντας ως οργανικό υπόστρωμα (δότης ηλεκτρονίων) γλυκόζη και ως δέκτη ηλεκτρονίων το οξυγόνο. Για την περιγραφή της κινητικής της ανόδου επιλέγονται δύο περιπτώσεις από τις οποίες τελικά προκύπτουν και δύο διαφορετικά μοντέλα. Το βασικό μοντέλο το οποίο μελετάται χρησιμοποιείται για την περιγραφή της κινητικής της ανόδου η εξίσωση Monod – Butler – Volmer. Στο δεύτερο μοντέλο, εξετάζεται η εξίσωση Nernst – Monod για την οξείδωση της γλυκόζης στην άνοδο, προκειμένου να παρατηρηθούν τυχόν διαφορές στην περιγραφή της Μ.Κ.Κ. Ακόμη, γίνεται η παραδοχή ότι το pH του ηλεκτρολυτικού διαλύματος παραμένει σταθερό λόγω του ρυθμιστικού διαλύματος φωσφορικών (NaH_2PO_4 και $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), KCl και NaHCO_3).

6. Κατασκευή της γεωμετρίας

Για την προσομοίωση της πειραματικής διάταξης χρησιμοποιήθηκε, και στα δύο μοντέλα, δισδιάστατο περιβάλλον (2-D) η οποία παρουσιάζει μια εγκάρσια διατομή της κυψελίδας χρησιμοποιώντας τις διαστάσεις των επιμέρους στοιχείων που την αποτελούν.



Εικόνα 10: Απεικόνιση της γεωμετρίας που χρησιμοποιείται σε όλα τα μοντέλα προσομοίωσης της Μ.Κ.Κ.

Όπως φαίνεται και στην εικόνα 10 η διάταξη αποτελείται από έναν ορθογώνιο θάλαμο ανόδου αριστερά και έναν θάλαμο καθόδου δεξιά διαστάσεων 10cm x 15cm και οι δύο. Στο μέσο των θαλάμων βρίσκονται τα ηλεκτρόδια της ανόδου και της καθόδου διαστάσεων 1mm x 3.8cm επίσης ορθογώνιας γεωμετρίας. Τέλος, ανάμεσα από τους δύο θαλάμους φαίνεται η στένωση που συνδέει τους δύο θαλάμους διαστάσεων 5cm x 3cm στο μέσω της οποίας αναπαρίσταται με μία γραμμή η μεμβράνη πρωτονίων.

Για την σωστή προσομοίωση των ηλεκτροχημικών παραμέτρων αναγκαίος είναι ο ορισμός του πάχους της τρίτης διάστασης της κυψελίδας (out of plane thickness) το οποίο ορίζεται στα 2.5cm.

7. Επιλογή και Ορισμός των Φυσικών Φαινομένων

7.1. Κατανομή Δυναμικού

Για την περιγραφή των ηλεκτροχημικών φαινομένων που συμβαίνουν εντός της κυψελίδας επιλέγεται από τη βιβλιοθήκη του λογισμικού και από τη γενικότερη κατηγορία της ηλεκτροχημείας το «Secondary Current Distribution» (siec).

Το συγκεκριμένο φυσικό μοντέλο υπολογίζει τη μεταφορά ηλεκτρικών φορτίων σε έναν ηλεκτρολύτη ομοιόμορφης κατανομής καθώς και την αγωγή ηλεκτρικού ρεύματος

στα ηλεκτρόδια και τον ηλεκτρολύτη χρησιμοποιώντας τον νόμο του Ohm και της εξίσωσης διατήρησης φορτίου. Σε αυτή τη περίπτωση λαμβάνεται υπόψη η υπέρταση ενεργοποίησης της οποίας η εξάρτηση από τη μεταφορά φορτίου μπορεί να περιγραφεί από εξισώσεις όπως η Butler – Volmer ή η εξίσωση Tafel.

Οι βασικές εξισώσεις που λύνονται σε συνθήκες διαλείποντος έργου είναι οι ακόλουθες:

$$\begin{aligned}\nabla \cdot \mathbf{i}_l &= Q_l, & \mathbf{i}_l &= \sigma_l \nabla \varphi_l \\ \nabla \cdot \mathbf{i}_s &= Q_s, & \mathbf{i}_s &= \sigma_s \nabla \varphi_s\end{aligned}$$

όπου l : ο ηλεκτρολύτης

s : το ηλεκτρόδιο

\mathbf{i} : το τοπικό ηλεκτρικό ρεύμα

Q : όρος παραγωγής ή κατανάλωσης φορτίου

σ : η αγωγιμότητα

φ : το ηλεκτρικό δυναμικό

Για τον ορισμό των επιπλέον φαινομένων του κάθε ηλεκτροδίου χρησιμοποιείται το «Electrode Surface Node» από τις επιλογές του λογισμικού το οποίο ορίζεται επάνω στις γραμμές των ορισμένων ηλεκτροδίων της γεωμετρίας και υπολογίζει το συνολικό ρεύμα στο ηλεκτρόδιο και στον ηλεκτρολύτη. Σε αυτή την επιφάνεια ουσιαστικά λύνονται οι εξισώσεις:

$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{i}_l = i_{total}$$

$$i_{total} = \sum_m i_{loc,m} + i_{dl}$$

όπου \mathbf{n} : το κάθετο μοναδιαίο διάνυσμα στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου

\mathbf{i}_l : το διάνυσμα ρεύματος του ηλεκτρολύτη

i_{total} : το ολικό ρεύμα του ηλεκτροδίου

$i_{loc,m}$: τα τοπικά ρεύματα στο ηλεκτρόδιο

i_{dl} : το ρεύμα της ηλεκτροδιακής διεπιφάνειας (εφόσον αυτή ορίζεται)

Για τον υπολογισμό της υπέρτασης λόγω της αντίδρασης που συμβαίνει στο ηλεκτρόδιο χρησιμοποιείται επίσης το «Electrode Reaction node» το οποίο ορίζεται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, με το οποίο λύνεται η εξίσωση:

$$\eta = \varphi_s - \varphi_l - E_{eq}$$

όπου η : η υπέρταση του ηλεκτροδίου (V)

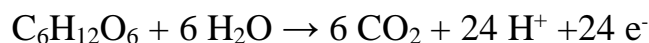
φ_s : το δυναμικό του ηλεκτροδίου στη διεπιφάνεια με τον ηλεκτρολύτη (V)

φ_l : το δυναμικό του ηλεκτρολύτη στη διεπιφάνεια με το ηλεκτρόδιο (V)

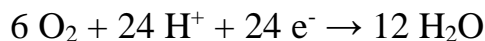
E_{eq} : το δυναμικό ισορροπίας του ηλεκτροδίου (V)

7.1.1. 1° Μοντέλο

Η αντίδραση που μελετάται στην άνοδο της κυψελίδας είναι η οξείδωση της γλυκόζης σύμφωνα με την αντίδραση:



ενώ η αντίδραση που μελετάται στην κάθοδο της κυψελίδας είναι η αναγωγή του οξυγόνου:



Για την έκφραση της κινητικής της αντίδρασης στην άνοδο και στην κάθοδο χρησιμοποιείται η εξίσωση Monod – Butler – Volmer στην οποία, για την περίπτωση της ανόδου, έχει προσαρμοστεί στον ειδικό ρυθμό αντίδρασης η συγκέντρωση της βιομάζας. Η έκφραση του ρυθμού και των δύο αντιδράσεων παίρνει τη μορφή:

$$R_i = k_i \exp\left(\frac{\alpha F}{RT} \eta_a\right) \frac{C_i}{K_{ci} + C_i}$$

Οι τιμές των παραμέτρων της εξίσωσης λαμβάνονται από την Α. Τρεμούλη (2013) και παρουσιάζονται στον πίνακα 1 του παραρτήματος Α.

Στη συνέχεια ο υπολογισμός των τοπικών ρευμάτων στα δυο ηλεκτρόδια γίνεται μέσω της εξίσωσης:

$$i_{loc} = R_i n F / 3600$$

όπου 3600 ο συντελεστής διόρθωσης των μονάδων του χρόνου.

Επιπλέον, στο συγκεκριμένο μοντέλο εισάγεται στα ηλεκτρόδια της ανόδου και καθόδου το «Double Layer Capacitance Node» το οποίο περιγράφει την φόρτιση και αποφόρτιση της διπλοστιβάδας μέσω της εξίσωσης:

$$i_{dl} = \left(\frac{\partial(\varphi_{s,ext} - \varphi_l)}{\partial t} \right) C_{dl}$$

όπου i_{dl} : το ρεύμα στη διπλοστιβάδα

$\varphi_{s,ext}$: το εξωτερικό δυναμικό του ηλεκτροδίου

φ_l : το δυναμικό του ηλεκτροδίου

C_{dl} : η χωρητικότητα της ηλεκτροδιακής διεπιφάνειας

Οι τιμές της χωρητικότητας για τα ηλεκτρόδια ανόδου και καθόδου παρουσιάζονται στον πίνακα 1 του παραρτήματος Α.

7.1.2. 2^ο Μοντέλο

Για το δεύτερο μοντέλο η αντίδραση της ανόδου και της καθόδου θεωρείται ότι είναι και πάλι η οξειδωση της γλυκόζης και η αναγωγή του οξυγόνου αντίστοιχα. Σε αυτή τη περίπτωση το τοπικό ρεύμα επάνω στο όριο του ηλεκτροδίου εκφράζεται από την εξίσωση Nernst – Monod η οποία εισάγεται ως μεταβλητή υπό την μορφή:

$$i_{loc} = j = j_{max} / [1 + \exp(-F/RT(E_A - E_{1/2}))]$$

Οι τιμές για τις παραμέτρους j_{max} και $E_{1/2}$ λήφθηκαν από το άρθρο Remy et al. 2014[5] και παρουσιάζονται στον πίνακα 2 του παραρτήματος Β.

Για την περιγραφή της κινητικής της αναγωγής του οξυγόνου επιλέγεται στο πρώτο μοντέλο από τις επιλογές που προσφέρει το λογισμικό μια γραμμικοποιημένη εξίσωση Butler – Volmer από την οποία υπολογίζεται το τοπικό ρεύμα στο ηλεκτρόδιο:

$$i_{loc} = i_0 \left(\frac{(\alpha_a + \alpha_c)F}{RT} \right) \eta$$

όπου i_0 : το ρεύμα ανταλλαγής

α_a : ο ανοδικός συντελεστής μεταφοράς

α_c : ο καθοδικός συντελεστής μεταφοράς

η : η υπέρταση του ηλεκτροδίου

Οι τιμές των παραμέτρων της εξίσωσης παρουσιάζονται επίσης στον πίνακα 2 του παραρτήματος Β.

Στο συγκεκριμένο μοντέλο θεωρήθηκε πως στη κυψελίδα έχουμε ένα εφαρμοζόμενο δυναμικό U όπου έπειτα από ηλεκτροχημικό χαρακτηρισμό προέκυψε πως τα δυναμικά ανόδου και καθόδου προκύπτουν από το τύπο:

$$VAM = VCM - U$$

όπου U το δυναμικό της κυψελίδας που εφαρμόζεται, VCM το δυναμικό της καθόδου και VAM το δυναμικό της ανόδου.

7.2. Κατανομή Συγκέντρωσης

Για την περιγραφή των φαινομένων διατήρησης της μάζας στο ηλεκτροχημικό σύστημα χρησιμοποιείται το «Transport of Diluted Species» (tds) το οποίο βρίσκεται εντός της κατηγορίας μεταφοράς χημικών ειδών (Chemical Species Transport).

Με αυτό το μοντέλο καθίσταται εφικτός ο υπολογισμός του προφίλ συγκέντρωσης μιας αραιής ουσίας διαλυμένης σε ένα διαλύτη. Η μεταφορά των χημικών ειδών υπολογίζεται από τον νόμο διάχυσης του Fick προσαρμόζοντας και τους όρους της συναγωγής (εάν υπάρχει ροή του ρευστού) και της ηλεκτρομεταφοράς (ροή ιόντων λόγω ηλεκτρικού δυναμικού) εφόσον αυτά βρίσκονται εντός ηλεκτροστατικού πεδίου. Στη περίπτωση που μελετάται, γίνεται η παραδοχή ότι κανένας από τους δύο όρους της συναγωγής και της ηλεκτρομεταφοράς δεν λαμβάνει χώρα και έτσι η μαθηματική έκφραση της σχέσης αυτής ορίζεται από τις παρακάτω εξισώσεις:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla \cdot (-D_i \nabla c_i) = R_i$$

$$N_i = -D_i \nabla c_i$$

όπου c_i : η συγκέντρωση του i συστατικού

D_i : ο συντελεστής διάχυσης του i

R_i : ο όρος παραγωγής η κατανάλωσης του i

N_i : η μοριακή ροή του i σε ορισμένη επιφάνεια

Η τιμή της αρχικής συγκέντρωσης που χρησιμοποιείται για την επίλυση της εξίσωσης συνέχειας υπολογίζεται από την αρχική συγκέντρωση COD στο διάλυμα σύμφωνα με τον τύπο:

$$C_{glucose} = \frac{COD}{(M.B.)_{glucose}} \cdot 1.06 \frac{g - COD}{g - glucose}$$

όπου COD σε g/L και $(M.B.)_{glucose}$ σε g/mol

Στα δύο μοντέλα, μελετήθηκαν συνθήκες διαλείποντος έργου (Time Dependent Study) έτσι ώστε να μπορεί να γίνει η άμεση σύγκριση των αποτελεσμάτων με αυτά της πειραματικής διάταξης η οποία και χρησιμοποιήθηκε για την προσομοίωση.

7.2.1. Ορισμός του R_i στην Επιφάνεια του Ηλεκτροδίου

Ο υπολογισμός του όρου R_i γίνεται μέσω του «Electrode – Electrolyte Interface Coupling node», το οποίο ορίζεται πάνω σε μια γραμμή, και με το οποίο το λογισμικό λαμβάνει τη λύση από το «Secondary Current Distribution» για το τοπικό ρεύμα i_{loc} , με τη χρήση του νόμου του Faraday:

$$R_i = \frac{\nu_i i_{loc}}{nF}$$

όπου ν_i : ο στοιχειομετρικός συντελεστής της αντίδρασης ανόδου

n : ο αριθμός των ηλεκτρονίων που συμμετέχουν στην αντίδραση

Οι τιμές των παραμέτρων για την επίλυση των εξισώσεων παρουσιάζονται στον πίνακα 1 του παραρτήματος Α.

7.2.2 Εισαγωγή του Βιοφίλμ στο 2^ο Μοντέλο

Στο δεύτερο μοντέλο θεωρείται μια επιπλέον περίπτωση στην οποία αντί της χρήσης του «Electrode – Electrolyte Interface Coupling node», χρησιμοποιείται το «Reactions node» με το οποίο ορίζει τον ρυθμό της αντίδρασης που καταναλώνεται η γλυκόζη σε έναν όγκο και όχι πάνω στη γραμμή του ηλεκτροδίου. Σκοπός αυτής της περίπτωσης είναι να προσομοιάσει τον όγκο του βιοφίλμ μέσα στο οποίο πραγματοποιείται η αντίδραση. Ο νόμος του Faraday χρησιμοποιείται ξανά για να περιγράψει τον ρυθμό αντίδρασης μόνο που εδώ είναι αναγκαία η εισαγωγή της τρίτης διάστασης της κυψελίδας (out of plane thickness) όπως είχε οριστεί στο «Secondary Current Distribution».

8. Δημιουργία του Πλέγματος

Επόμενο βήμα της κατασκευής του μοντέλου, αποτελεί η δημιουργία του πλέγματος, η διακριτοποίηση δηλαδή του χώρου της κυψελίδας σε στοιχεία και κόμβους, πάνω στο οποίο θα επιλυθούν οι επιλεγμένες εξισώσεις. Από τις διάφορες επιλογές που προσφέρεται από το λογισμικό Comsol Multiphysics® για διαφορετικές πυκνότητες πλέγματος χρησιμοποιείται η επιλογή «Normal». Συγκριτικά με πιο πυκνά πλέγματα όπως «Fine» και «Extra Fine» δεν υπάρχουν παρατηρήσιμες διαφορές στα αποτελέσματα των μοντέλων επομένως επιλέγεται το αραιότερο πλέγμα για την μείωση του υπολογιστικού κόστους.

9. Σύνοψη Αλγόριθμου Επίλυσης των Δύο Μοντέλων

Παρουσιάζεται στη συνέχεια η διαδικασία και τα βήματα με τα οποία επιλύονται τα δυο μοντέλα.

9.1. Αλγόριθμος Επίλυσης 1^{ου} Μοντέλου

Αρχικά υπολογίζεται η υπέρταση στο ηλεκτρόδιο της ανόδου με βάση της αρχικές τιμές της των δυναμικών ϕ_s και ϕ_l και την τιμή του δυναμικού ισορροπίας. Για να είναι εφικτό αυτό είναι αναγκαία η εισαγωγή αρχικών τιμών για τα δυναμικά όπου στη συγκεκριμένη περίπτωση έχουμε μηδενικές αρχικές τιμές. Στη συνέχεια υπολογίζεται ο ρυθμός αντίδρασης της γλυκόζης μέσω της εξίσωσης Monod – Butler – Volmer από τον οποίο προκύπτει τελικά μέσω του νόμου του Faraday το συνολικό ρεύμα του ηλεκτροδίου της ανόδου. Παράλληλα, υπολογίζεται με τον ίδιο τρόπο το τοπικό ρεύμα της καθόδου με τη διαφορά ότι εισάγεται σε αυτό μια συνοριακή συνθήκη μέσω του «Global Equations». Επαναλαμβάνονται δηλαδή οι υπολογισμοί μέχρις ότου να ικανοποιείται η παρακάτω συνθήκη:

$$U_{cell} - i_{total,anode} \cdot R = 0$$

όπου U_{cell} : η υπολογισμένη διαφορά δυναμικού των ηλεκτροδίων

$i_{total,anode}$: το υπολογισμένο συνολικό ρεύμα ανόδου

R: η εξωτερική αντίσταση

Με αυτό τον τρόπο δηλαδή εισάγεται ο νόμος του Ohm ως αναγκαία συνθήκη για την εύρεση των ρευμάτων της καθόδου.

Από τα συγκεκριμένα βήματα προκύπτουν εν τέλει όλες οι τιμές του δυναμικού συναρτήσει του χώρου (ηλεκτρόδιο – ηλεκτρολύτης) και του χρόνου.

Παράλληλα με τον υπολογισμό του δυναμικού επιλύεται και η βασική εξίσωση συνέχειας από το «Transport of Diluted Species» από την οποία προκύπτει το προφίλ της συγκέντρωσης της γλυκόζης στον καθοδικό θάλαμο συναρτήσει του χρόνου.

9.2 Αλγόριθμος Επίλυσης 2^{ου} Μοντέλου

Στο συγκεκριμένο μοντέλο θεωρείται ότι η διαφορά δυναμικού των ηλεκτροδίων διατηρείται σταθερή (ίση με το εφαρμοζόμενο δυναμικό) και επομένως υπολογίζεται μέσω της εξίσωσης Nernst – Monod το ρεύμα που διαρρέει την κυψελίδα (σταθερό) και ανεξάρτητα η κατανάλωση της γλυκόζης και η εξαγωγή του προφίλ συγκέντρωσης με συναρτήσει του χρόνου από την εξίσωση συνέχειας σε συνδυασμό με τον νόμο του Faraday.

Αποτελέσματα – Συζήτηση

Κατά τη διαδικασία εκπόνησης της παρούσας διπλωματικής εργασίας κατασκευάστηκε και αναπτύχθηκε μοντέλο με σκοπό την προσομοίωση μιας Μικροβιακής Κυψελίδας Καυσίμου (M.K.K.). Οι εξισώσεις που χρησιμοποιούνται για την περιγραφή της λειτουργίας είναι εκείνες που περιγράφονται στο κεφάλαιο 7. Οι τιμές των βασικών παραμέτρων οι οποίες χρησιμοποιούνται στις συγκεκριμένες εξισώσεις είναι για αρχική τιμή COD = 0.5 g/L, αγωγιμότητα ηλεκτρολύτη $S_{\text{electrolyte}} = 1 \text{ S/m}$, απόσταση ηλεκτροδίων $L = 15 \text{ cm}$ και συντελεστή διάχυσης της γλυκόζης στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα και στο βιοφίλμ $D_{\text{gl}} = 8 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ καθώς και οι τιμές των παραμέτρων που αναγράφονται στον πίνακα 1 και στον πίνακα 2.

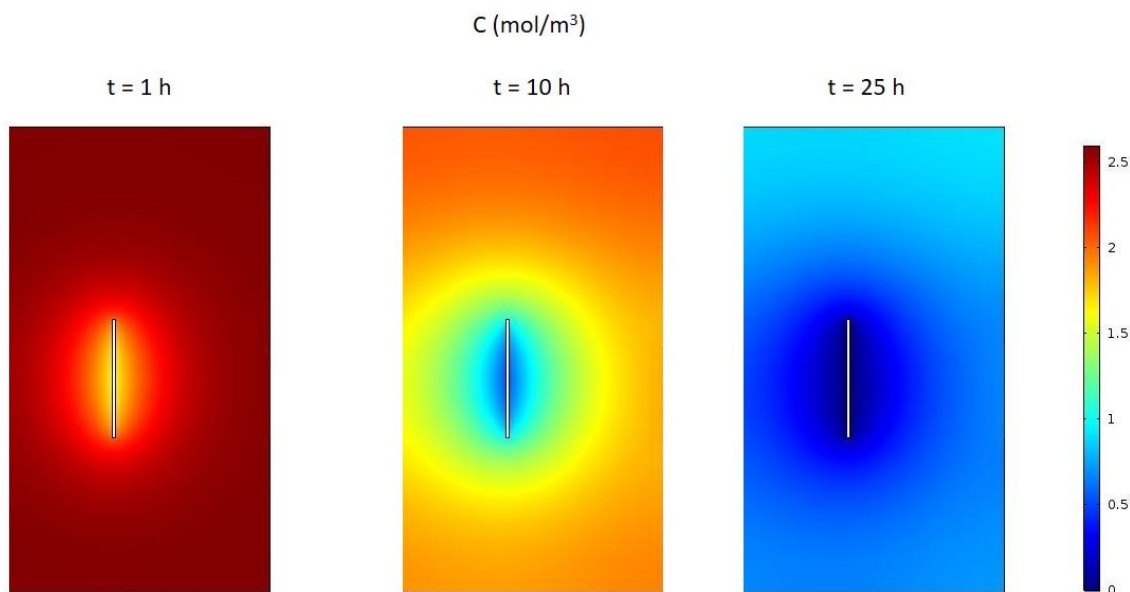
Σκοπός της δημιουργίας του μοντέλου αποτελεί η προσομοίωση της λειτουργίας μιας M.K.K. και η περιγραφή των διαφόρων διεργασιών και φυσικών φαινομένων που πραγματοποιούνται με στόχο την καλύτερη κατανόηση τους. Λόγω της πολυπλοκότητας των φαινομένων και του μεγάλου αριθμού των παραμέτρων γίνονται αναγκαίες απλοποιήσεις αναλύοντας παρά ταύτα διαφορετικές περιπτώσεις για την εξέταση της επίδρασής τους. Επίσης, αναγκαία καθίσταται και η σύγκριση των αποτελεσμάτων των μοντέλων του συστήματος τη M.K.K. με αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα σε όμοιες συνθήκες για την εξέταση της αξιοπιστίας των αποτελεσμάτων. Πιο συγκεκριμένα εξετάζονται δυο εκφράσεις της ηλεκτροχημικής κινητικής της ανόδου και η επίδραση τους στη κατανάλωση της γλυκόζης. Ακόμη, εισάγεται η

έννοια της χωρητικότητας ηλεκτροδιακής διεπιφάνειας με σκοπό την εξέταση της επιρροής του δυναμικού της κυψελίδας. Τέλος, κατασκευάζεται η γεωμετρία του βιοφίλμ με σκοπό την καλύτερη προσομοίωση της κυψελίδας.

Για κάθε «τρέξιμο» του μοντέλου εξάγονται τα αποτελέσματα για τις μεταβλητές του συστήματος (ηλεκτρικού δυναμικού και συγκέντρωσης) όπου με αυτά κατασκευάζονται διαγράμματα των $C_{\text{average}} - t$ (μέσης συγκέντρωσης – χρόνου), $U_{\text{cell}} - t$ (Διαφοράς δυναμικού των ηλεκτροδίων – χρόνου) καθώς και οι καμπύλες πόλωσης $P - I$ (Ισχύς κυψελίδας – πυκνότητα ρεύματος). Επιπλέον, γίνεται παραμετρική ανάλυση και στα δύο μοντέλα για διαφορετικές αγωγιμότητες ηλεκτρολύτη ($S_{\text{electrolyte}}$), αρχικές συγκεντρώσεις γλυκόζης (COD) και διαφορετικών αποστάσεων ηλεκτροδίων (L).

10. Αποτελέσματα 1^{ου} Μοντέλου

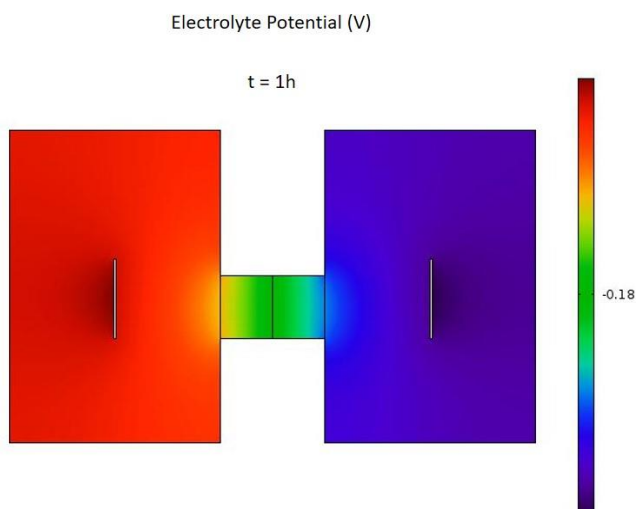
Παρουσιάζονται στη συνέχεια τα διαγράμματα κατανομής της συγκέντρωσης της γλυκόζης στην άνοδο και του δυναμικού του ηλεκτρολύτη σε τρεις διακριτές χρονικές στιγμές του κύκλου λειτουργίας της κυψελίδας. Οι συνθήκες στις οποίες προσομοιάζεται η κυψελίδα είναι για $\text{COD} = 0.5\text{g}$ ($C_{\text{gl}} 2.6 \text{ mol/m}^3$), αγωγιμότητα ηλεκτρολύτη $S_{\text{electrolyte}} = 1\text{S/m}$, συντελεστή διάχυσης γλυκόζης $D_{\text{gl}} = 8 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ και εξωτερικής αντίστασης 100Ω .



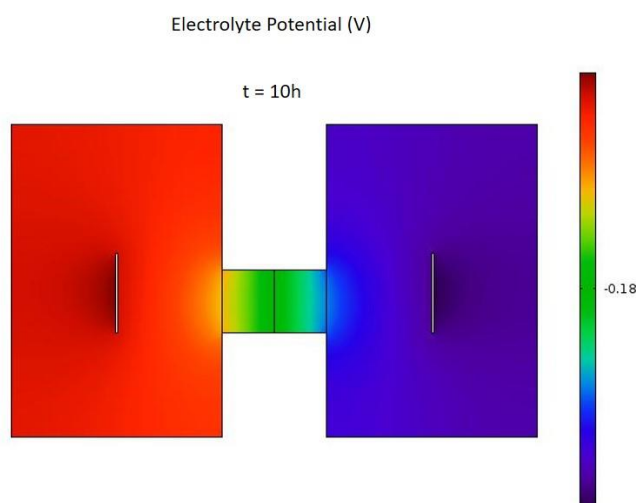
Εικόνα 11: Κατανομή συγκέντρωσης εντός του ανοδικού θαλάμου της Μ.Κ.Κ. για χρονικές στιγμές $t = 1 \text{ h}$, $t = 10 \text{ h}$ και $t = 25 \text{ h}$.

Στην εικόνα 12 φαίνεται η κατανομή της συγκέντρωσης στον ανοδικό θάλαμο της κυψελίδας για τρεις διαφορετικές χρονικές στιγμές μετά από 1 ώρα, 10 ώρες και 25 ώρες από την έναρξη λειτουργίας. Παρατηρείται αρχικά πώς η γλυκόζη καταναλώνεται γύρω από το ηλεκτρόδιο και στη συνέχεια διαχέεται από τον κύριο όγκο προς το ηλεκτρόδιο για να καταναλωθεί και η υπόλοιπη ποσότητα.

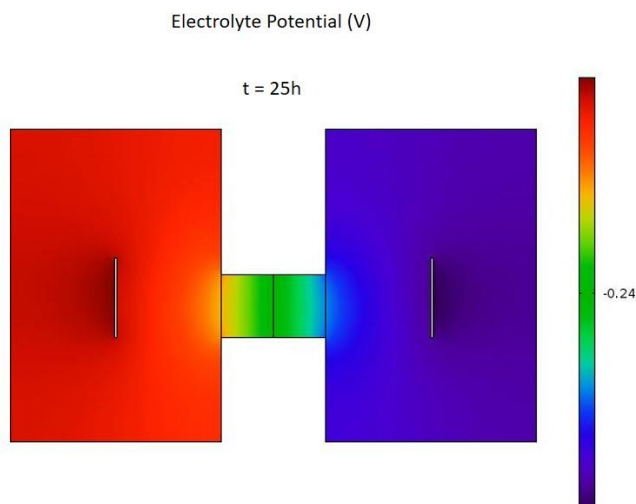
Από το πρώτο μοντέλο εξάγεται μέσω του λογισμικού Comsol Multiphysics® το προφίλ της συγκέντρωσης της γλυκόζης για διαφορετικούς χρόνους κατά τη διάρκεια λειτουργίας της κυψελίδας στον ανοδικό θάλαμο όπως παρουσιάζονται στην εικόνα 11.



Εικόνα 12: Κατανομή ηλεκτρικού δυναμικού ηλεκτρολύτη εντός της Μ.Κ.Κ. για t = 1 h



Εικόνα 13: Κατανομή ηλεκτρικού δυναμικού ηλεκτρολύτη εντός της Μ.Κ.Κ. για t = 10 h

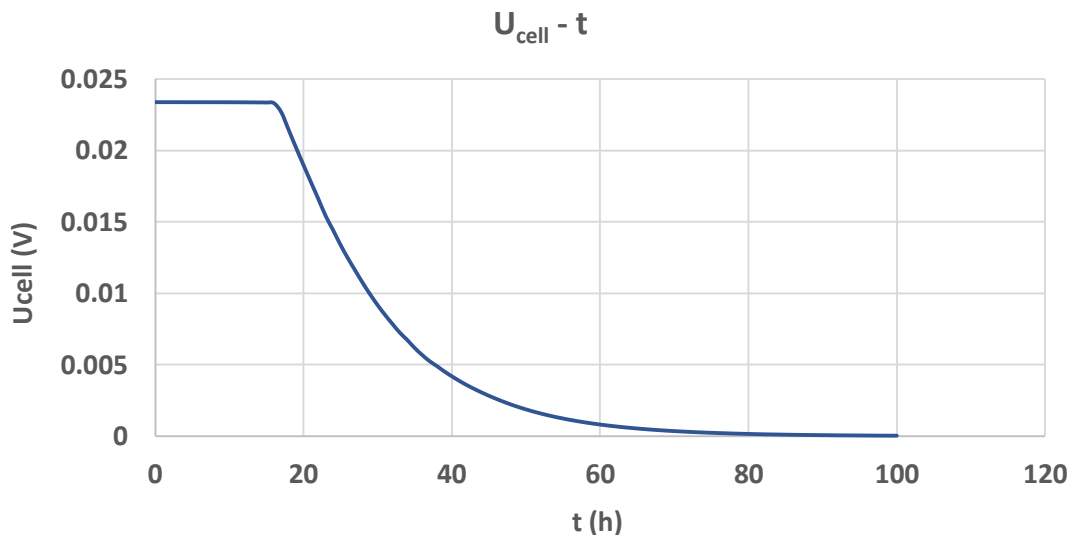


Εικόνα 14: Κατανομή ηλεκτρικού δυναμικού ηλεκτρολύτη εντός της Μ.Κ.Κ. για $t = 25 \text{ h}$

Επιπλέον εξάγεται και η κατανομή του ηλεκτρικού δυναμικού του ηλεκτρολύτη σε όλο τον όγκο του κελιού για τους ίδιους χρόνους. Παρατηρείται εδώ πώς η βαθμίδα του δυναμικού μεταξύ του ανοδικού και του καθοδικού θαλάμου είναι σχετικά μικρή.

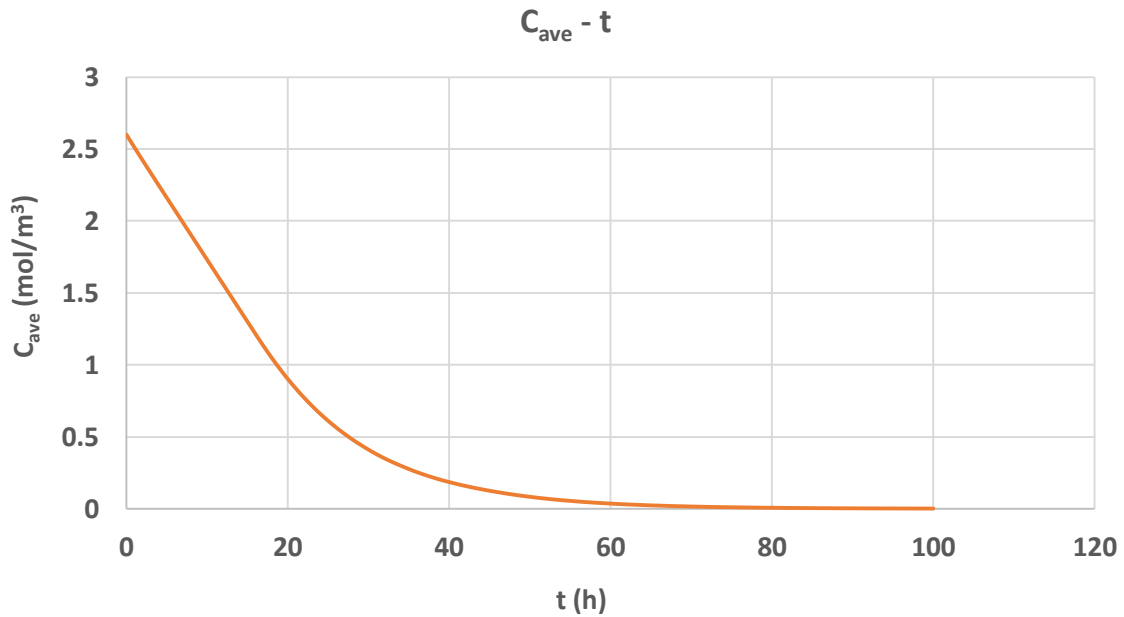
10.1 Διαγράμματα $U_{\text{cell}} - t$ και $C - t$

Αρχικά μελετάται το γράφημα του δυναμικού της κυψελίδας συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας της. Από τα αποτελέσματα του «τρεξίματος» του μοντέλου προκύπτει πως το δυναμικό της κυψελίδας παραμένει σταθερό (πλατό) σε μια μέγιστη τιμή (0.0234V) μέχρι και τις 17 πρώτες ώρες λειτουργίας και στη συνέχεια φθίνει έως ότου να μηδενιστεί στις 70 ώρες.



Διάγραμμα 1: Κατανομή δυναμικού του κελιού ως προς το χρόνο.

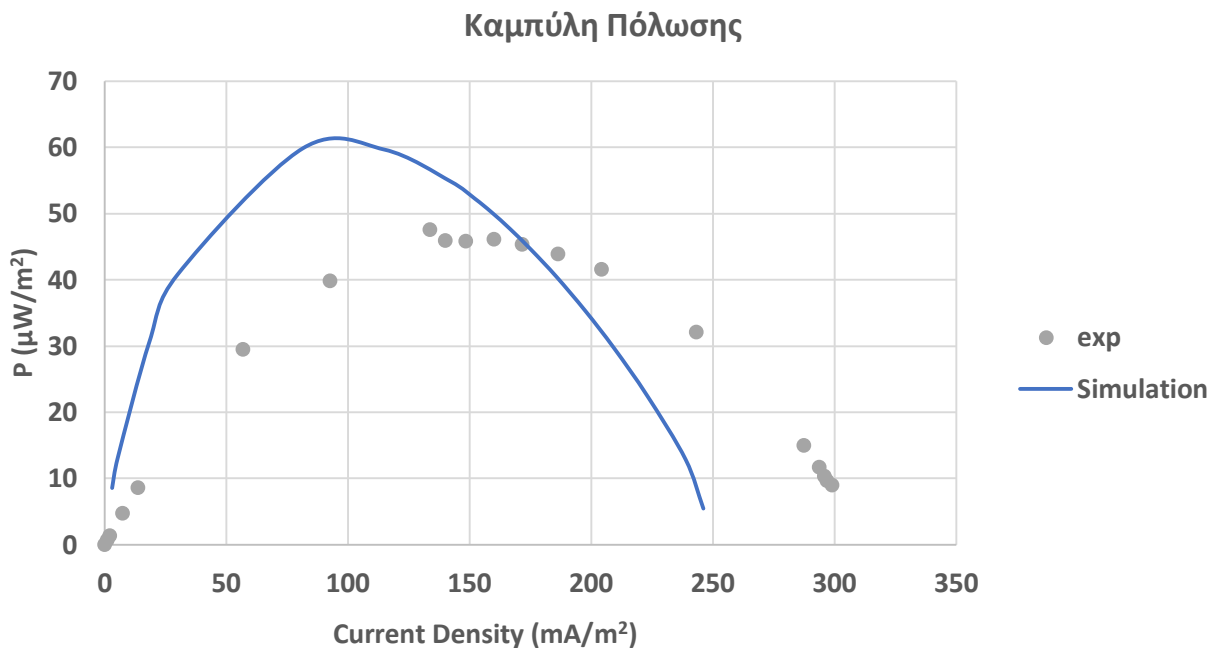
Η καταγραφή της μέσης συγκέντρωσης της κυψελίδας συναρτήσει του χρόνου φαίνεται στο διάγραμμα 1. Για τις πρώτες 20 ώρες λειτουργίας της κυψελίδας παρατηρείται γραμμική μείωση της μέσης συγκέντρωσης (σταθερός ρυθμός κατανάλωσης) και ύστερα η κλίση της καμπύλης μειώνεται συνεχώς μέχρις ότου η συγκέντρωση να μηδενιστεί. Αυτό είναι αναμενόμενο διότι ο ρυθμός κατανάλωσης της συγκέντρωσης είναι ανάλογος του ολικού ρεύματος του ηλεκτροδίου (από τον νόμο του Faraday). Επομένως για σταθερό δυναμικό κυψελίδας U_{cell} και επομένως σταθερό ρεύμα (από τον νόμο του Ohm) ο ρυθμός κατανάλωσης παραμένει σταθερός, ενώ για φθίνουσα διαφορά δυναμικού ο ρυθμός μειώνεται. Τη στιγμή που παύει να διατηρείται το πλατό του δυναμικού ($t = 17$ h) η συγκέντρωση της γλυκόζης στον ανοδικό θάλαμο υπολογίζεται στα 1.13 mol/m^3 με συνολική απομάκρυνση στο 56.5%.



Διάγραμμα 2: Κατανομή μέσης συγκέντρωσης της γλυκόζης στην άνοδο ως προς το χρόνο.

10.2 Καμπύλη Πόλωσης & Σύγκρισή με Πειραματικά Δεδομένα

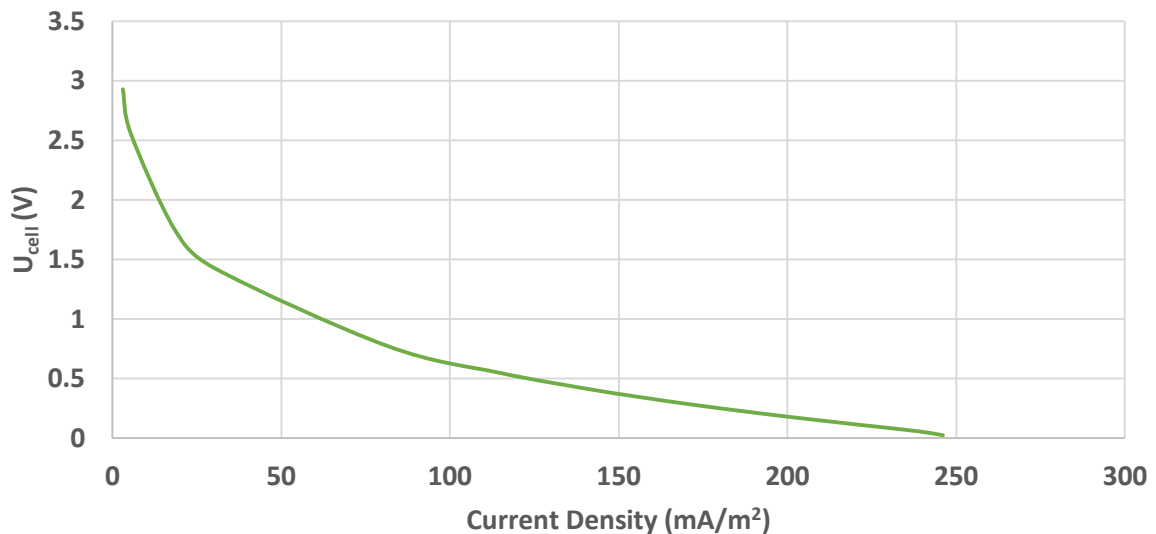
Επόμενο βήμα στη εξέταση των αποτελεσμάτων του πρώτου μοντέλου αποτελεί η κατασκευή της χαρακτηριστικής καμπύλης πόλωσης της κυψελίδας. Για την κατασκευή της καμπύλης πραγματοποιούνται διαφορετικά «τρεξίματα» του μοντέλου για διαφορετικές τιμές εξωτερικής αντίστασης R ($10^6\Omega$, 500.000Ω , 100.000Ω , 50.000Ω , 10.000Ω , 5.000Ω , 3.000Ω , 2.500Ω , 2.200Ω , 1.900Ω , 1.600Ω , 1.300Ω , $1,000\Omega$, 750Ω , 500Ω , 250Ω και 100Ω). Έπειτα λαμβάνεται η τιμή του μέγιστου δυναμικού για κάθε περίπτωση από την οποία υπολογίζεται η συνολική πυκνότητα ρεύματος της κυψελίδας από τον νόμο του Ohm καθώς και η ισχύς του κελιού ανά ηλεκτροδιακή επιφάνεια.



Διάγραμμα 3: Καμπύλη πόλωσης κελιού & σύγκριση με πειραματικά δεδομένα.

Στο διάγραμμα φαίνεται η εξάρτηση της ισχύος ανά μονάδα ηλεκτροδιακής επιφάνειας της κυψελίδας ως προς το τη πυκνότητα ρεύματος του κελιού. Για μικρά ρεύματα (μεγάλες τιμές εξωτερικής αντίστασης) η ισχύς τείνει στο 0 ενώ για μεγαλύτερες τιμές ρεύματος η ισχύς αυξάνει μέχρις ότου φτάσει το μέγιστο στα 60 $\mu\text{W}/\text{m}^2$ για πυκνότητα ρεύματος 100 mA/m^2 . Από εκείνο το σημείο και έπειτα η ισχύς της κυψελίδας μειώνεται με περεταίρω μείωση της εξωτερικής αντίστασης R και αύξηση της πυκνότητας ρεύματος. Στο διάγραμμα, παρουσιάζεται καμπύλη πόλωσης η οποία προκύπτει από πειραματικά δεδομένα για έναν κύκλο λειτουργίας της κυψελίδας η οποία προσομοιώνεται. Συγκριτικά με τα πειραματικά δεδομένα, το μοντέλο καταφέρνει να δώσει αποτελέσματα σχετικά «κοντά» σε αυτά, αδυνατώντας όμως να υπολογίσει με σχετική ακρίβεια τόσο τη μέγιστη τιμή της ισχύος της κυψελίδας όσο και την τιμή της πυκνότητας ρεύματος για την οποία προκύπτει.

Καμπύλη Πόλωσης



Διάγραμμα 4: Καμπύλη πόλωσης δυναμικού κελιού – πυκνότητας ρεύματος.

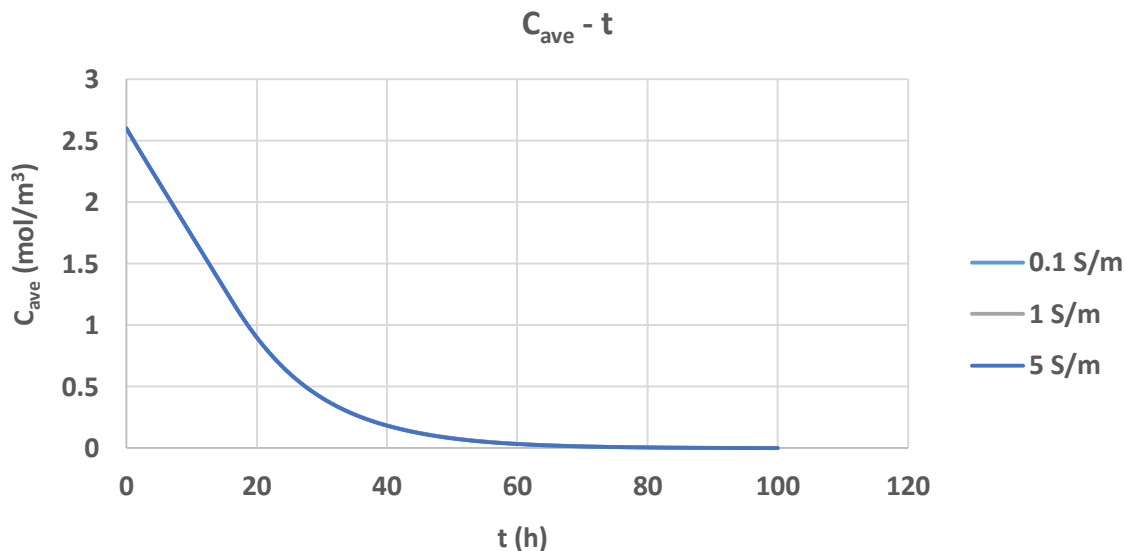
Μια άλλη μορφή της καμπύλης πόλωσης φαίνεται στο διάγραμμα 4 όπου στον άξονα των τεταγμένων η πυκνότητα ισχύος αντικαθίσταται με το δυναμικό του κελιού U_{cell} και από την οποία είναι δυνατόν να παρατηρηθούν οι απώλειες στην κυψελίδα στις τρεις περιοχές όπως περιεγράφηκαν και στο υποκεφάλαιο 4.5.1. Στη συγκεκριμένη περίπτωση παρατηρείται πώς στην περιοχή των απωλειών λόγω της υπέρτασης ενεργοποίησης (για πυκνότητα ρεύματος από 0 έως ~ 80 mA/m²) υπολογίζεται από το μοντέλο δυναμικό μεγαλύτερο από το θεωρητικό αδυνατώντας έτσι να περιγράψει με σχετική ακρίβεια της ηλεκτροχημικές απώλειες στη συγκεκριμένη περιοχή. Στη περιοχή του διαγράμματος από 80 έως ~ 200 mA/m² διακρίνεται η γραμμική περιοχή της καμπύλης πόλωσης και με αυτό τον τρόπο η περιγραφή των ωμικών απωλειών που πραγματοποιούνται εντός της κυψελίδας. Τέλος, η περιοχή από 200 έως 250 mA/m² η οποία περιγράφει τις απώλειες του κελιού λόγω της υπέρτασης συγκέντρωσης είναι μεν γραμμική χωρίς όμως διαφορά στη κλίση της καμπύλης από την περιοχή με τις ωμικές απώλειες χωρίς να διακρίνεται έτσι κάποια ουσιαστική διαφορά μεταξύ τους.

10.3 Παραμετρική Ανάλυση

Στη συνέχεια, πραγματοποιείται παραμετρική ανάλυση για διαφορετικές τιμές αγωγιμότητας ηλεκτρολύτη διαφορετικές τιμές αρχικής συγκέντρωσης γλυκόζης και αποστάσεις ηλεκτροδίων. Σκοπός της παραμετρικής ανάλυσης είναι να εξετασθεί η επίδραση των παραμέτρων αυτών στην λειτουργία της Μ.Κ.Κ. και συγκεκριμένα στην συγκέντρωση και το δυναμικό της κυψελίδας καθ' όλη της διάρκεια λειτουργίας της.

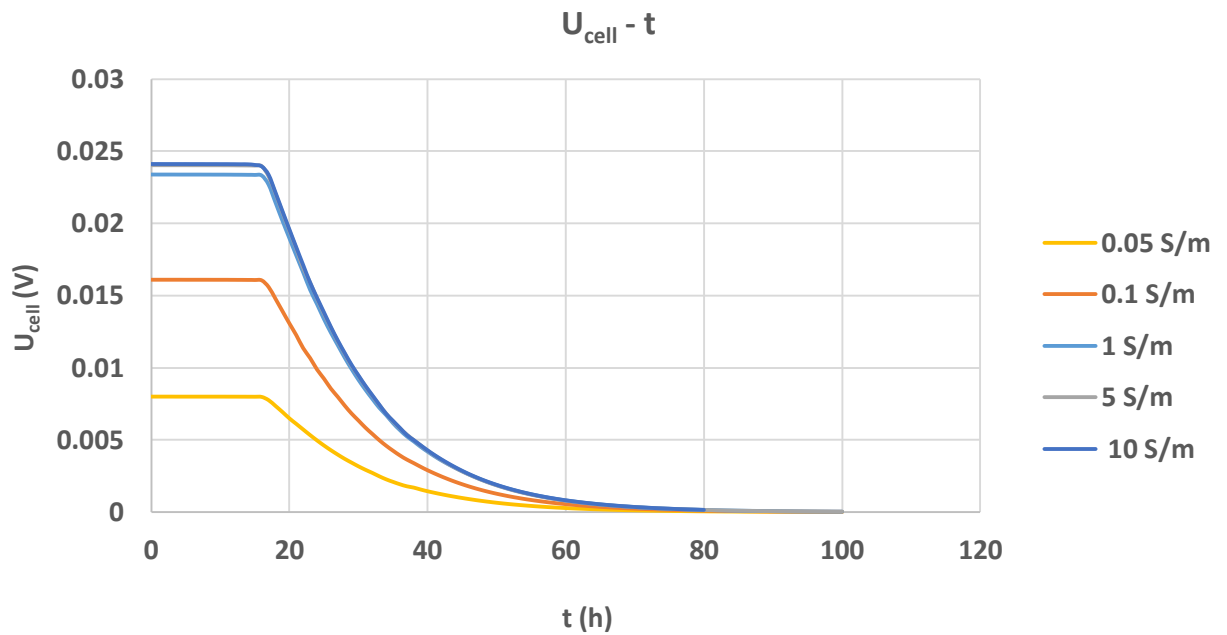
10.3.1. Αγωγιμότητα Ηλεκτρολύτη $S_{\text{electrolyte}}$

Για την παραμετρική ανάλυση επιλέγονται δύο τιμές αγωγιμότητας ηλεκτρολύτη 0.1 S/m και 5 S/m συγκριτικά με την αρχική τιμή στα 1 S/m.



Διάγραμμα 5: Μέση συγκέντρωση γλυκόζης ως προς το χρόνο για διαφορετικές αγωγιμότητες ηλεκτρολύτη

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα μέσης συγκέντρωσης - χρόνου δεν παρατηρείται διαφορά μεταξύ των τριών περιπτώσεων στον ρυθμό κατανάλωσης της γλυκόζης. Αυτό συμβαίνει διότι η συγκέντρωση της γλυκόζης στην άνοδο δεν εξαρτάται από το ρεύμα (και επομένως από τη τιμή της αγωγιμότητας του ηλεκτρολύτη) αλλά η τιμή του ρεύματος στην άνοδο i_{loc} εξαρτάται από τη συγκέντρωση c της γλυκόζης.

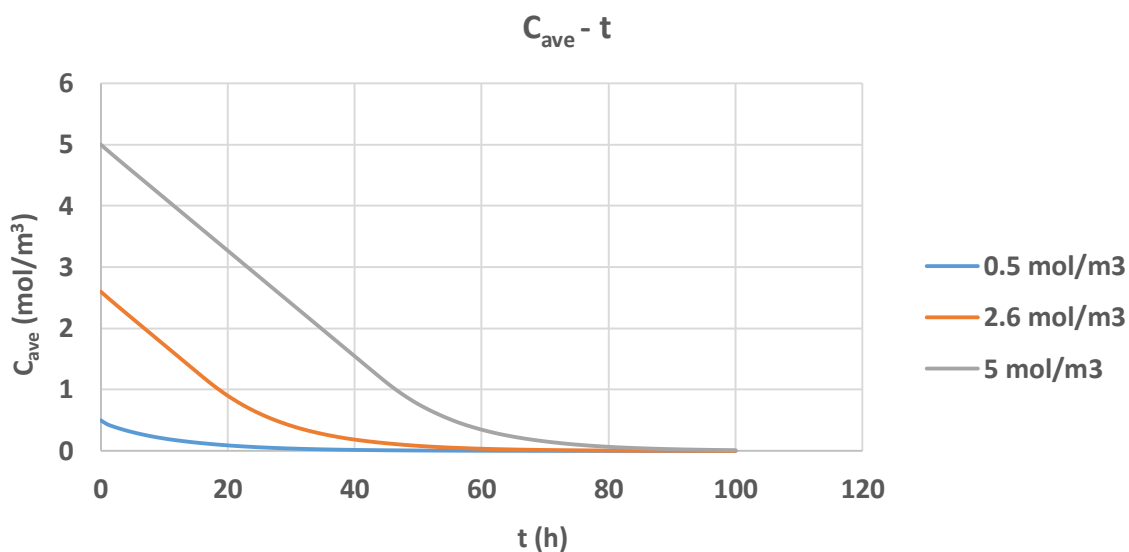


Διάγραμμα 6: Δυναμικό κελιού ως προς το χρόνο για διαφορετικές αγωγιμότητες ηλεκτρολύτη

Αντίθετα στο διάγραμμα δυναμικού κελιού – χρόνου, παρατηρείται μείωση του μέγιστου δυναμικού με τη μείωση του ηλεκτρολύτη στο διάλυμα. Εδώ, εξετάζονται και δύο επιπλέον τιμές (0.05 S/m) και 10 S/m) για την καλύτερη κατανόηση της επίδρασης της αγωγιμότητας. Αυξάνοντας την αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη, το μέγιστο δυναμικό αυξάνει μέχρι και τα 5 S/m όπου περαιτέρω αύξηση δεν αντιστοιχεί σε μεγαλύτερο δυναμικό. Το συγκεκριμένο φαινόμενο έχει παρατηρηθεί ξανά στο μοντέλο που κατασκευάστηκε στη διπλωματική Θ. Καμπερίδη 2019 καθώς και στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στη διδακτορική διατριβή της Α. Τρεμούλη 2013[3] όπου δεν υπήρχε αύξηση του δυναμικού με την προσθήκη σκόνης που ενισχύει την αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη για υψηλές αγωγιμότητες.

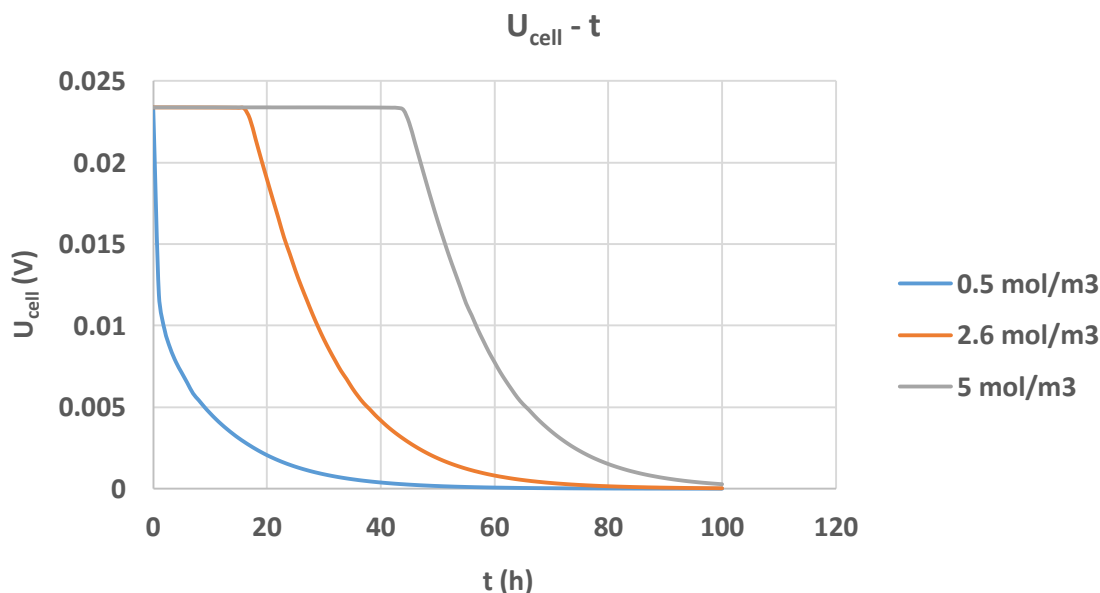
10.3.2. Αρχική Συγκέντρωση Γλυκόζης C_0

Η παραμετρική ανάλυση για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις γλυκόζης γίνεται για 0.5 mol/m^3 , 5 mol/m^3 και 2.6 mol/m^3 (αρχική τιμή).



Διάγραμμα 7: Μέση συγκέντρωση ανόδου ως προς το χρόνο για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις γλυκόζης

Στο διάγραμμα δυναμικού – χρόνου παρατηρείται πως για πολύ μικρές αρχικές συγκεντρώσεις ο χρόνος που κρατάει το πλατό του δυναμικού είναι πολύ μικρός. Δηλαδή η κυψελίδα αδυνατεί να κρατήσει το μέγιστο δυναμικό της. Αυτό φαίνεται και στο διάγραμμα συγκέντρωσης – χρόνου όπου η γραμμική περιοχή για μικρές αρχικές συγκεντρώσεις κρατάει για μικρό χρονικό διάστημα.

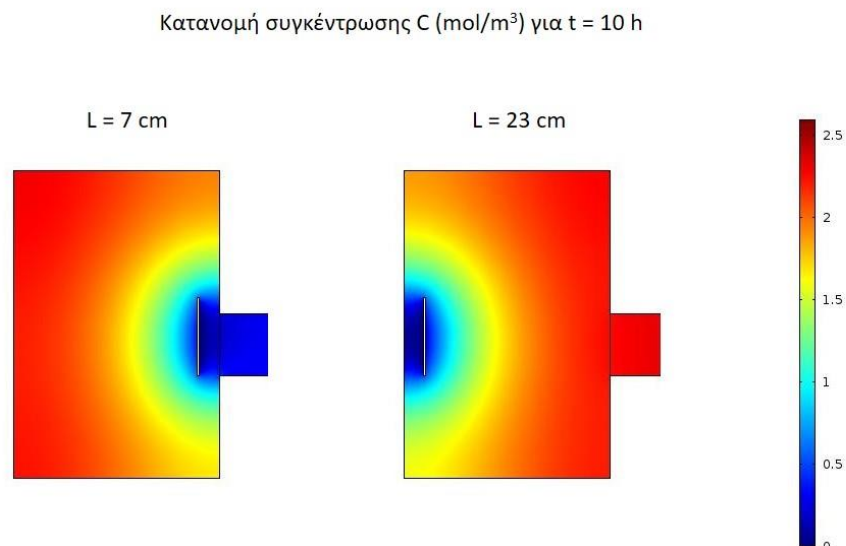


Διάγραμμα 8: Δυναμικό κυψελίδας ως προς το χρόνο για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις γλυκόζης

Παρατηρείται ακόμη ότι η τιμή του μέγιστου δυναμικού είναι ανεξάρτητη της αρχικής συγκέντρωσης της γλυκόζης ($\sim 0.023\text{V}$ για όλες τις τιμές του C_0). Επιπλέον, η διάρκεια του κάθε κύκλου λειτουργίας της κυψελίδας αυξάνει με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης (περισσότερος χρόνος για μεγαλύτερη κατανάλωση της γλυκόζης). Από το διάγραμμα δυναμικού – χρόνου προκύπτει πως για μικρότερες αρχικές συγκεντρώσεις η καμπύλη στην ασυμπτωτική περιοχή φαίνεται να προσεγγίζει καλύτερα το μηδέν σε σύγκριση με μεγαλύτερες αρχικές συγκεντρώσεις.

10.3.3. Απόσταση Ηλεκτροδίων L

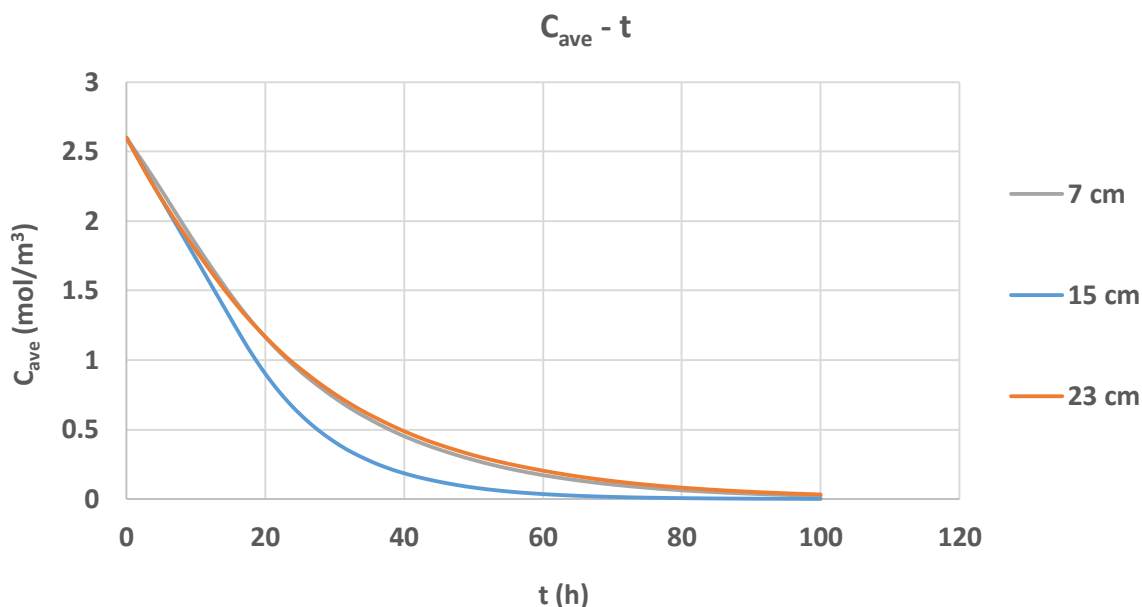
Τέλος εξετάζονται τα διαγράμματα $C_{\text{ave}} - t$ και $U_{\text{cell}} - t$ για διαφορετικές αποστάσεις ηλεκτροδίων (7cm, 23cm) συγκριτικά με την αρχική απόσταση στα 15cm.



Εικόνα 14: Κατανομή συγκέντρωσης της γλυκόζης στον ανοδικό θάλαμο για απόσταση ηλεκτροδίων $L = 7\text{cm}$ & $L = 23\text{ cm}$ τη χρονική στιγμή $t = 10\text{ h}$

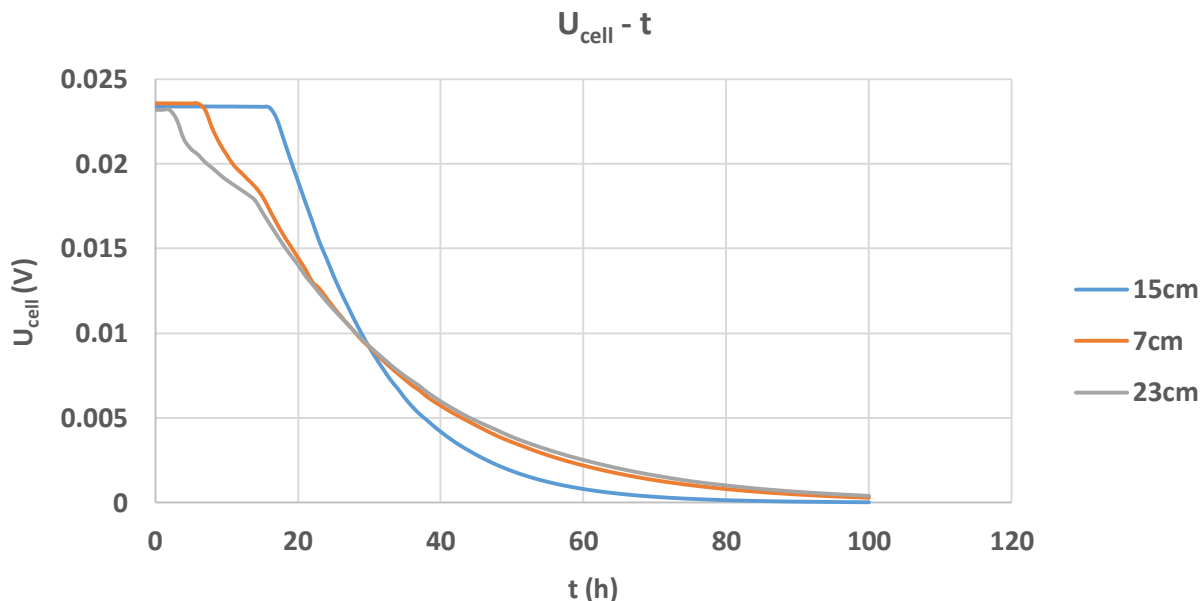
Στην εικόνα 14 παρουσιάζεται η κατανομή της συγκέντρωσης της γλυκόζης στην άνοδο στις 10 ώρες λειτουργίας της κυψελίδας για τις δύο ακραίες περιπτώσεις όπου τα ηλεκτρόδια βρίσκονται σε απόσταση 7cm και 23cm. Παρατηρείται πως δημιουργείται και στις δύο περιπτώσεις μια περιοχή κοντά στο ηλεκτρόδιο όπου καταναλώνεται το υπόστρωμα και μια (προς τη μεριά του τοιχώματος) στην οποία η συγκέντρωση παραμένει χαμηλή εξαιτίας της δυσκολίας διάχυσης του υποστρώματος. Το φαινόμενο αυτό σε συνδυασμό με τη μεγάλη συγκέντρωση στην άνοδο της κυψελίδας μακριά από

το ηλεκτρόδιο ανόδου επηρεάζει τόσο τη κατανάλωση της γλυκόζης όσο και την τρόπο ανάπτυξης του δυναμικού της κυψελίδας. Η επίδραση αυτή παρουσιάζεται αναλυτικότερα στα διαγράμματα συγκέντρωσης – χρόνου και δυναμικού – χρόνου.



Διάγραμμα 9: Μέση συγκέντρωση γλυκόζης στην άνοδο ως προς τον χρόνο για διαφορετικές αποστάσεις ηλεκτροδίων.

Στο διάγραμμα συγκέντρωσης – χρόνου διαπιστώνεται πως η μετατόπιση των ηλεκτροδίων στις δύο ακραίες περιπτώσεις (7cm και 23cm) παρουσιάζουν τον ίδιο ρυθμό κατανάλωσης της γλυκόζης ο οποίος είναι και πιο αργός συγκριτικά με την αρχική τοποθέτηση των ηλεκτροδίων στη μέση των θαλάμων στα 15cm. Αυτό συμβαίνει διότι στις δύο ακραίες θέσεις των ηλεκτροδίων η γλυκόζη διαχέεται πιο δύσκολα προς την επιφάνεια του ηλεκτροδίου η οποία βρίσκεται πολύ κοντά στο εσωτερικό τοίχωμα του θαλάμου.



Διάγραμμα 10: Δυναμικό κυψελίδας ως προς το χρόνο για διαφορετικές αποστάσεις ηλεκτροδίων.

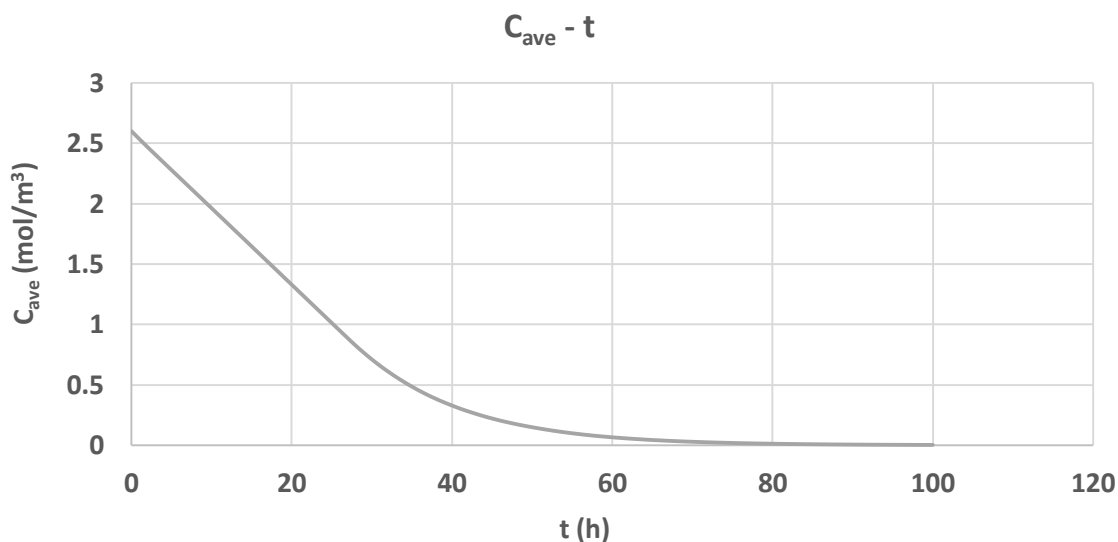
Αντίστοιχα στο διάγραμμα δυναμικού – χρόνου στις περιπτώσεις όπου τα ηλεκτρόδια τοποθετούνται στα άκρα της κυψελίδας, η πτώση του δυναμικού πραγματοποιείται με πιο αργό ρυθμό με αποτέλεσμα την αύξηση του χρόνου λειτουργίας της κυψελίδας. Σε αυτή τη περίπτωση παρατηρείται πως το μέγιστο δυναμικό της κυψελίδας στα 23cm διατηρείται για αρκετά μικρότερο χρόνο απ' ό τι όταν η απόσταση των ηλεκτροδίων είναι στα 23cm καθώς και στις δύο αυτές περιπτώσεις το πλατό είναι μικρότερο από την αρχική απόσταση στα 15cm.

11. Αποτελέσματα 1^{ου} Μοντέλου με Double Layer Capacitance

Για τη καλύτερη κατανόηση των φαινομένων της Μ.Κ.Κ. προστίθεται στο πρώτο μοντέλο το «Double Layer Capacitance» με το οποίο εισάγεται η χωρητικότητα της ηλεκτροχημικής διπλοστιβάδας του κάθε ηλεκτροδίου. Οι τιμές της χωρητικότητας για τα ηλεκτρόδια ανόδου και καθόδου είναι 13721 F/m^2 και 500 F/m^2 αντίστοιχα. Οι τιμές αυτές λαμβάνονται από τη διδακτορική εργασία της Α. Τρεμούλη 2013 οι οποίες προκύπτουν έπειτα από υπολογισμό κινητικών παραμέτρων από πειραματικά δεδομένα λειτουργίας ΜΚΚ.

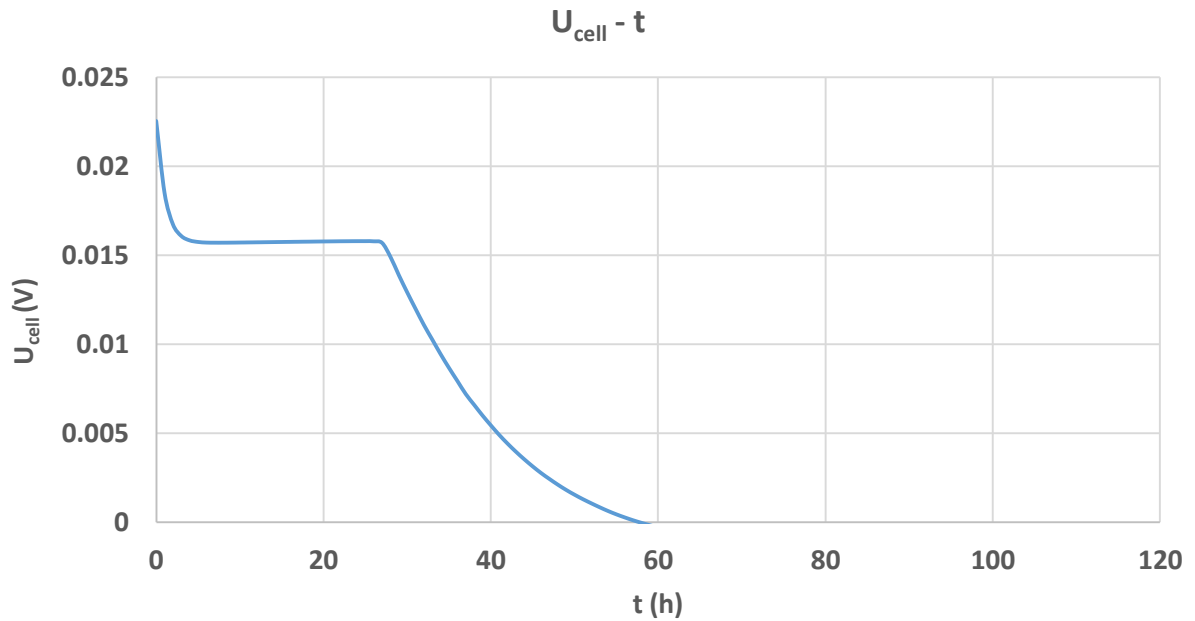
11.1 Διαγράμματα C – t και U_{cell} – t

Ο ρυθμός κατανάλωσης της γλυκόζης φαίνεται να ακολουθεί την ίδια πορεία, στην αρχή είναι σταθερός και η συγκέντρωση μειώνεται γραμμικά με το χρόνο. Μετά τις 35 ώρες ο ρυθμός μειώνεται μέχρι η μέση συγκέντρωση στη κυψελίδα να μηδενιστεί στις 70 περίπου ώρες (10 ώρες μετά σε σύγκριση με το προηγούμενο μοντέλο).



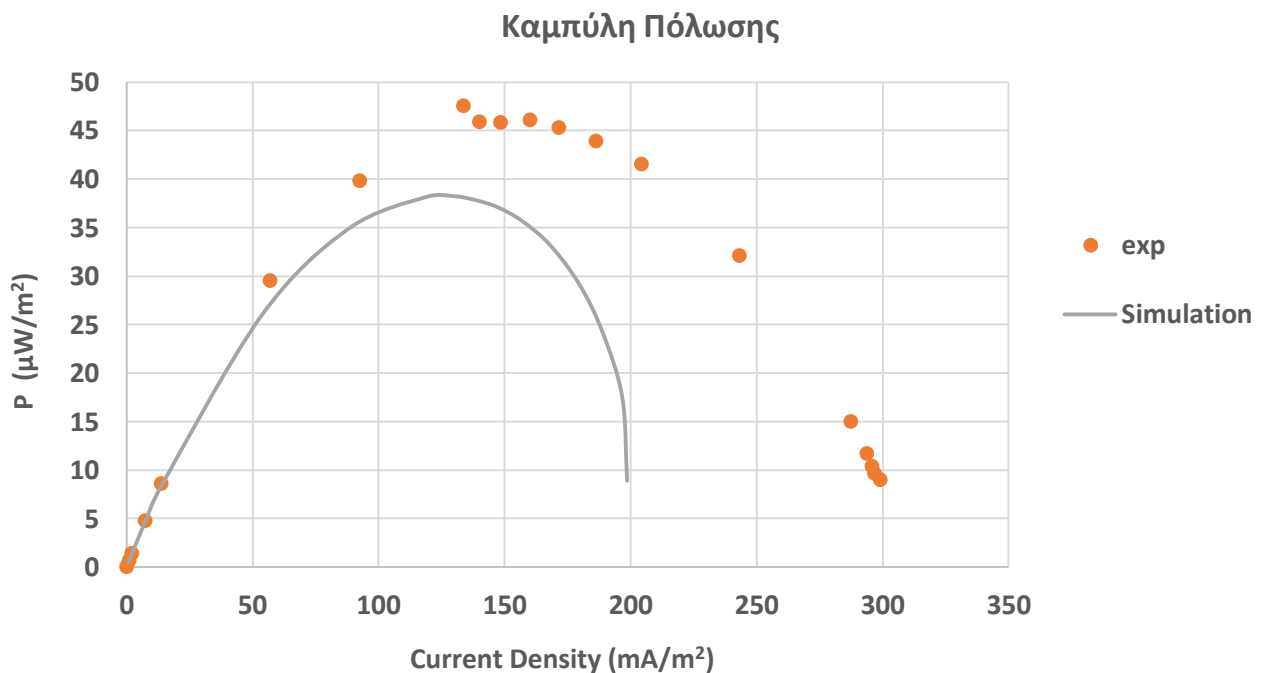
Διάγραμμα 11: Μέση συγκέντρωση γλυκόζης ως προς το χρόνο.

Στη περίπτωση της καμπύλης του δυναμικού παρατηρείται απότομη μείωση του αρχικού δυναμικού και η δημιουργία πλατό σε νέο μέγιστο δυναμικό έως τις 30 ώρες όπου αρχίζει να μειώνεται. Επίσης, το δυναμικό, συγκριτικά με το αρχικό μοντέλο, μηδενίζει πιο απότομα αντί να τείνει ασυμπτωτικά στο μηδέν.



Διάγραμμα 12: Δυναμικό κελιού ως προς το χρόνο.

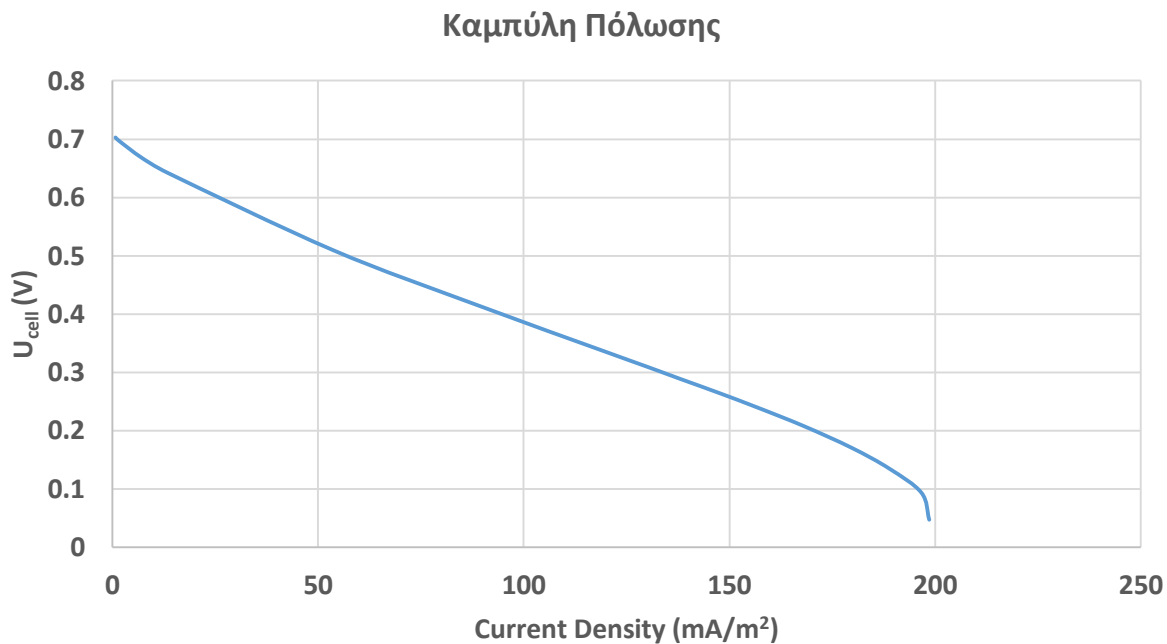
11.2 Καμπύλη Πόλωσης & Σύγκριση με Πειραματικά Δεδομένα



Διάγραμμα 13: Καμπύλη πόλωσης & σύγκριση με πειραματικά δεδομένα.

Στη καμπύλη πόλωσης, με τη χρήση του «Double Layer Capacitance», παρουσιάζει χαμηλότερη μέγιστη ισχύ κυψελίδας. Ακόμη, σε χαμηλές πυκνότητες ρεύματος (μεγάλες τιμές αντίστασης) δείχνει να βρίσκεται σε συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα ενώ για μεγαλύτερες τιμές η απόκλιση αυξάνει. Η διαφορά αυτή στις τιμές της πυκνότητας ρεύματος έγκειται στη διαφορά του εγκλιματισμού των πειραματικών

δεδομένων και του εγκλιματισμού των δεδομένων από τα οποία λαμβάνονται οι σταθερές του μοντέλου.

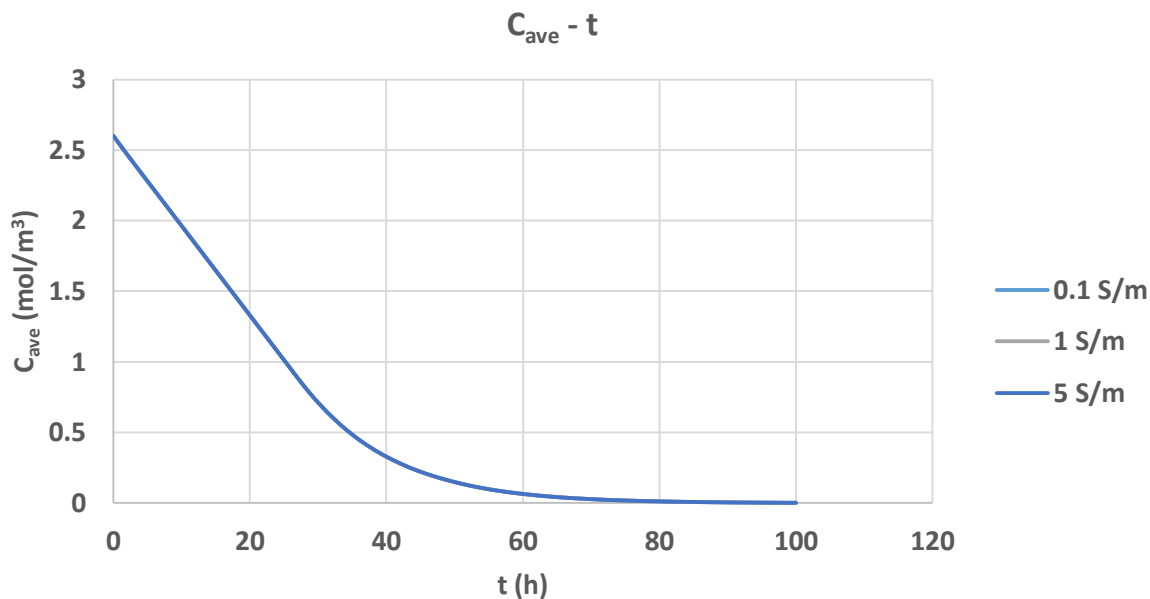


Διάγραμμα 14: Καμπύλη πόλωσης δυναμικού κελιού – πυκνότητας ρεύματος.

Από τη καμπύλη πόλωσης δυναμικού – πυκνότητας ρεύματος παρατηρείται πώς το μοντέλο με τη χρήση του «Double Layer Capacitance» περιγράφει σε αρκετά ικανοποιητικό βαθμό όλες τις ηλεκτροχημικές απώλειες που πραγματοποιούνται εντός της κυψελίδας. Για χαμηλές τιμές ρεύματος περιγράφονται οι απώλειες λόγω της υπέρτασης ενεργοποίησης. Στη γραμμική περιοχή της καμπύλης διακρίνονται οι ωμικές απώλειες ενώ η απότομη πτώση του δυναμικού για μεγάλες τιμές ρεύματος περιγράφουν τις απώλειες λόγω της υπέρτασης συγκέντρωσης. Αξίζει να σημειωθεί εδώ ότι το μοντέλο καταφέρνει να υπολογίσει με μεγάλη ακρίβεια το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος OCP στα 0.7V.

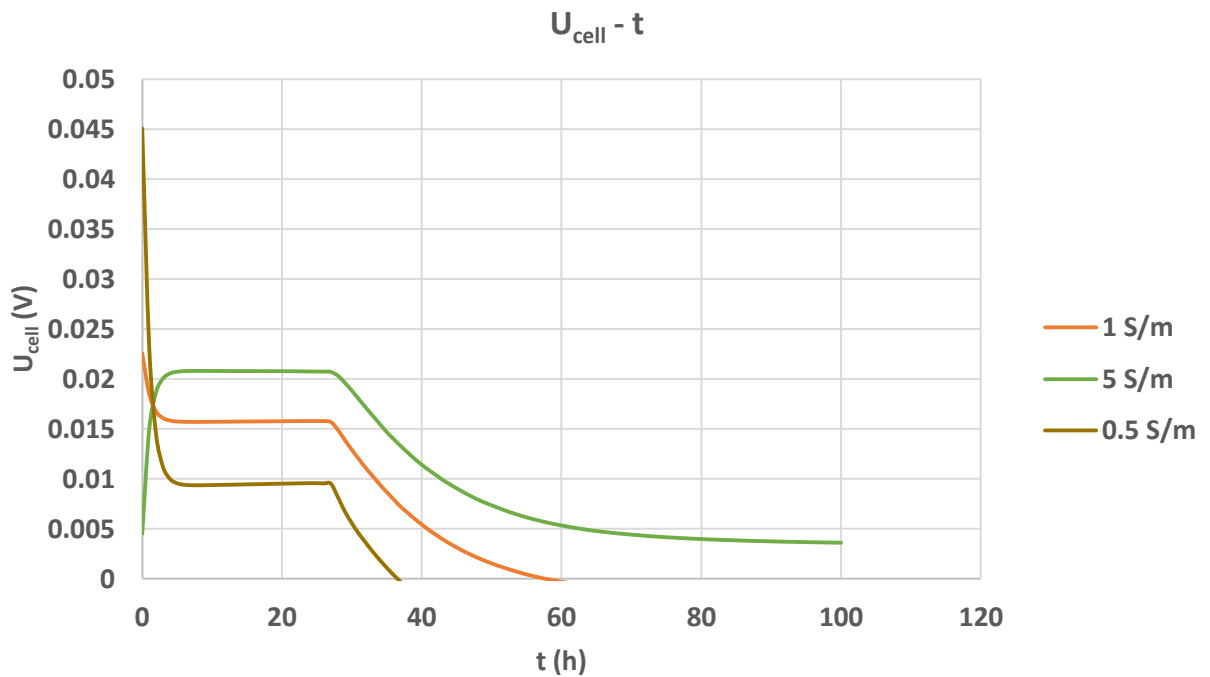
11.3. Παραμετρική Ανάλυση

11.3.1. Αγωγιμότητα Ηλεκτρολύτη $S_{\text{electrolyte}}$



Διάγραμμα 15: Μέση συγκέντρωση γλυκόζης ως προς τον χρόνο για διαφορετικές αγωγιμότητες ηλεκτρολύτη.

Στο διάγραμμα συγκέντρωσης – χρόνου παρατηρείται πως διαφορετικές αγωγιμότητες ηλεκτρολύτη από τα 1 S/m, όπως συμβαίνει και στο βασικό μοντέλο, δεν επηρεάζουν τον ρυθμό κατανάλωσης της γλυκόζης ο οποίος μειώνεται γραμμικά τις πρώτες 35 ώρες και έπειτα μειώνεται απότομα τείνοντας ασυμπτωτικά στο μηδέν.

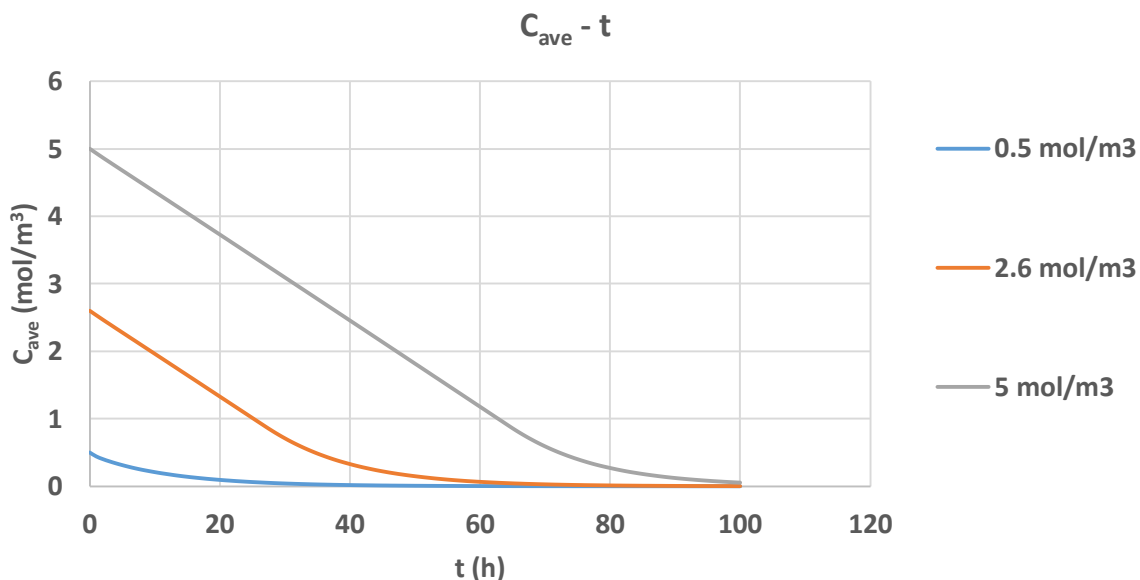


Διάγραμμα 16: Δυναμικό κελιού ως προς το χρόνο για διαφορετικές αγωγιμότητες ηλεκτρολύτη.

Στο διάγραμμα δυναμικού κυψελίδας – χρόνου το μέγιστο δυναμικό στο σημείο του πλατό αυξάνει για μεγαλύτερες αγωγιμότητες ενώ μειώνεται για μικρότερες σε αντίθεση με το αρχικό μοντέλο. Εδώ παρατηρείται ακόμη πως στις περιπτώσεις των 0.5 S/m και 1 S/m το δυναμικό μηδενίζει σε σχετικά μικρό χρόνο ενώ για αγωγιμότητα ηλεκτρολύτη στα 5 S/m το δυναμικό τείνει αρκετά αργά προς το μηδέν. Επιπλέον παρατηρείται πως για αγωγιμότητα 1 S/m και 0.5 S/m το δυναμικό ξεκινάει από πολύ μεγαλύτερες τιμές από το πλατό ενώ για τα 5 S/m το δυναμικό ξεκινάει από χαμηλότερη τιμή.

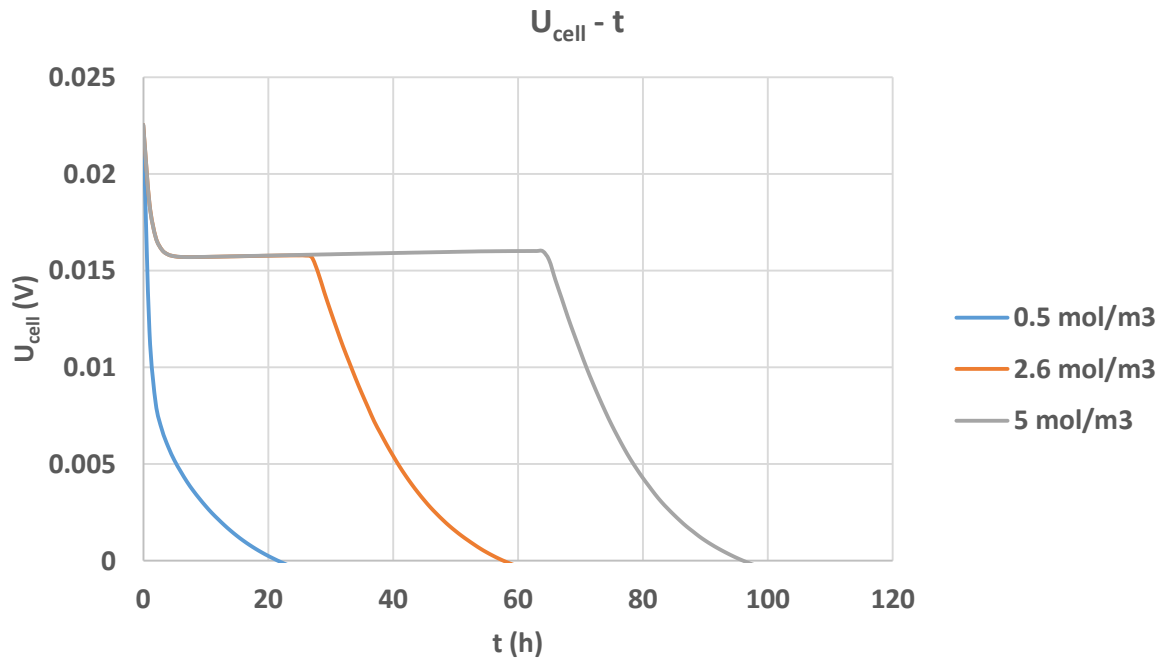
11.3.2. Αρχική Συγκέντρωση Γλυκόζης C_0

Σε επόμενη φάση εξετάζεται η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης της γλυκόζης στα διαγράμματα $C - t$ και $U_{\text{cell}} - t$ για τις ίδιες τιμές όπως στο βασικό μοντέλο.



Διάγραμμα 17: Μέση συγκέντρωση γλυκόζης ως προς το χρόνο για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις.

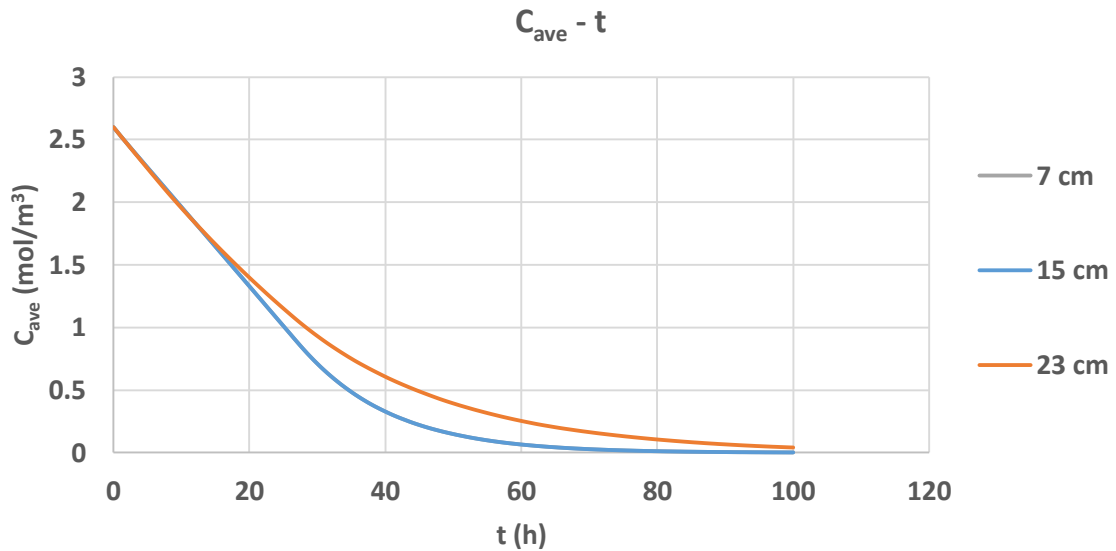
Παρατηρείται πως τα διαγράμματα συγκέντρωσης – χρόνου και δυναμικού – χρόνου δεν παρατηρούνται σημαντικές διαφορές στην επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης γλυκόζης σε σύγκριση με τα αποτελέσματα του βασικού μοντέλου. Η μόνη διαφορά στο διάγραμμα του δυναμικού – χρόνου έγκειται στο γεγονός ότι το δυναμικό και στις τρεις περιπτώσεις μηδενίζει απότομα ξεκινώντας από υψηλότερο δυναμικό από την τιμή που έχει στο πλατό. Οι χρόνοι στους οποίους μηδενίζει το δυναμικό του κελιού (χρόνος λειτουργίας της κυψελίδας) είναι στις 20 ώρες για 0.5 mol/m³, 60 ώρες για 2.6 mol/m³ και 100 ώρες για 5 mol/m³.



Διάγραμμα 18: Δυναμικό κελιού ως προς το χρόνο για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις γλυκόζης.

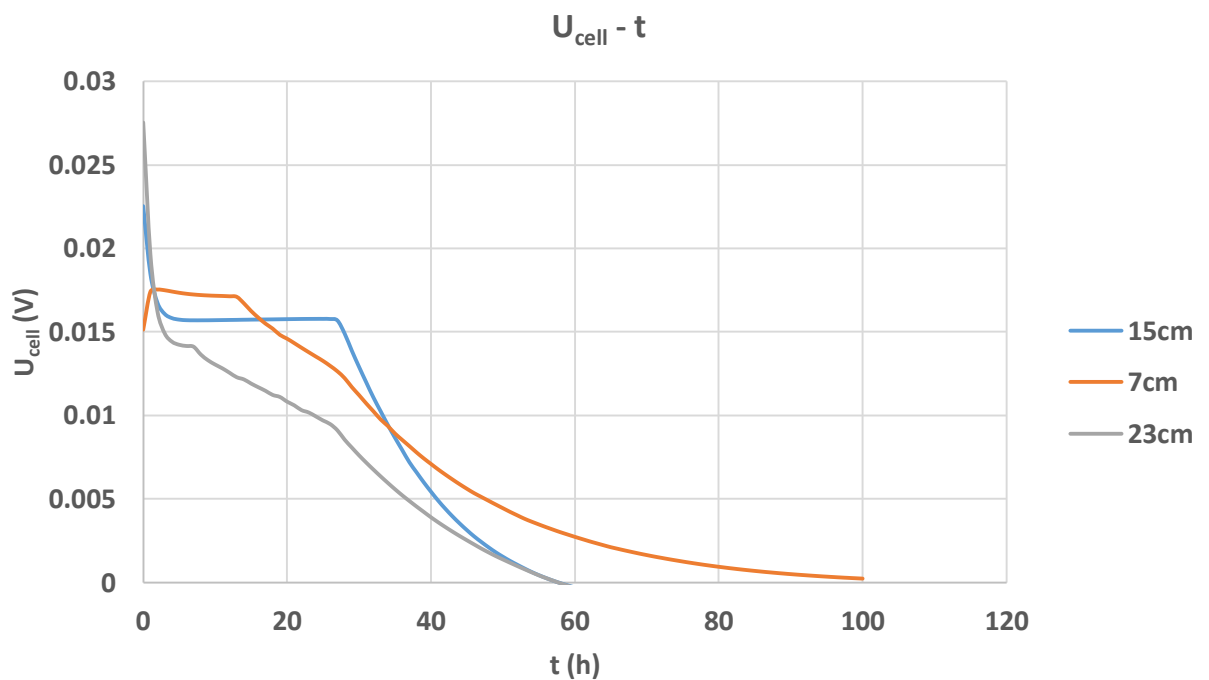
11.3.3. Απόσταση Ηλεκτροδίων L

Μεταβάλλοντας την απόσταση των ηλεκτροδίων προκύπτει σημαντική διαφορά με την περίπτωση του αρχικού μοντέλου. Παρατηρείται πάλι πως στις ακραίες περιπτώσεις τοποθέτησης των ηλεκτροδίων λόγω των περιοχών που δημιουργούνται γύρω από το ηλεκτρόδιο της ανόδου (υψηλής και χαμηλής διάχυσης της γλυκόζης) η κατανάλωση της γλυκόζης είναι πιο αργή και διαρκεί 100 ώρες σε σχέση με την αρχική στην οποία τα ηλεκτρόδια τοποθετούνται στη μέση των θαλάμων στην οποία η γλυκόζης καταναλώνεται πλήρως στις 70 ώρες.



Διάγραμμα 19: Μέση συγκέντρωση γλυκόζης ως προς το χρόνο για διαφορετικές αποστάσεις ηλεκτροδίων.

Η αρχική απόσταση στα 15cm και η μικρότερη στα 7cm έχουν τον ίδιο ρυθμό κατανάλωσης της γλυκόζης ενώ για την μέγιστη απόσταση στα 23cm προκύπτει και ο μικρότερος ρυθμό κατανάλωσης.



Διάγραμμα 20: Δυναμικό κελιού ως προς το χρόνο για διαφορετικές αποστάσεις ηλεκτροδίων.

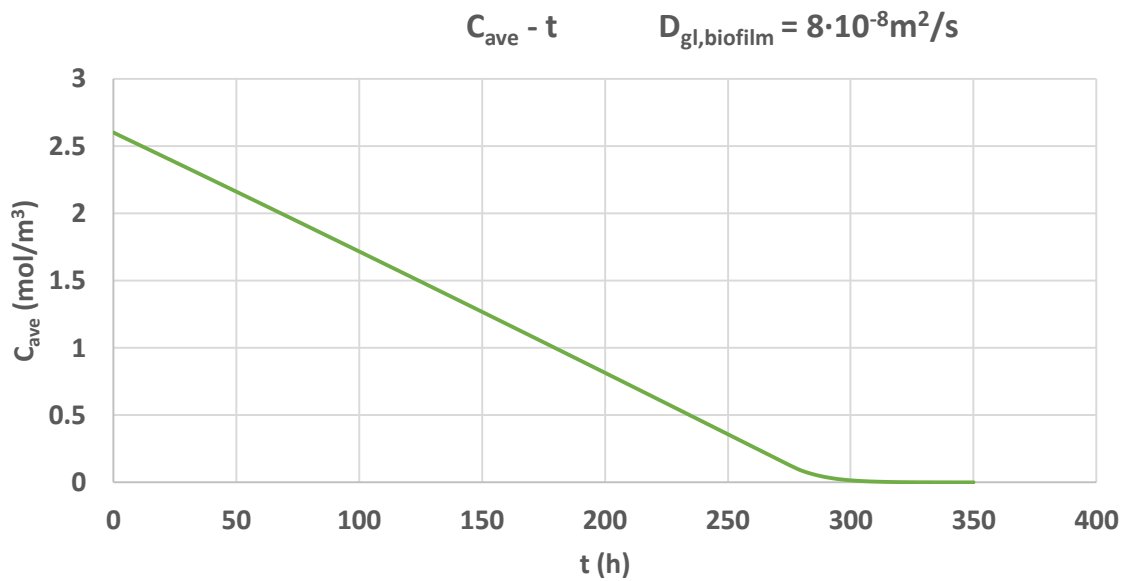
Αντίθετα, στο διάγραμμα δυναμικού – χρόνου η απόσταση ηλεκτροδίων στα 7cm το μέγιστο δυναμικό αυξάνει αλλά μειώνεται ο χρόνος που διατηρείται καθώς αυξάνει και ο συνολικός χρόνος λειτουργίας της κυψελίδας. Στη περίπτωση όπου η απόσταση των

ηλεκτροδίων είναι στα 23cm το μέγιστο δυναμικό μειώνεται ενώ ο χρόνος λειτουργίας της κυψελίδας παραμένει ο ίδιος. Η ασταθής συμπεριφορά του δυναμικού στις ακραίες περιπτώσεις συμβαίνει λόγω της άνισης κατανομής της συγκέντρωσης της γλυκόζης γύρω από το ηλεκτρόδιο ανόδου και στις περιοχές που δημιουργούνται γύρω από αυτό.

12. Αποτελέσματα 1^{ου} Μοντέλου με Βιοφίλμ & Double Layer Capacitance

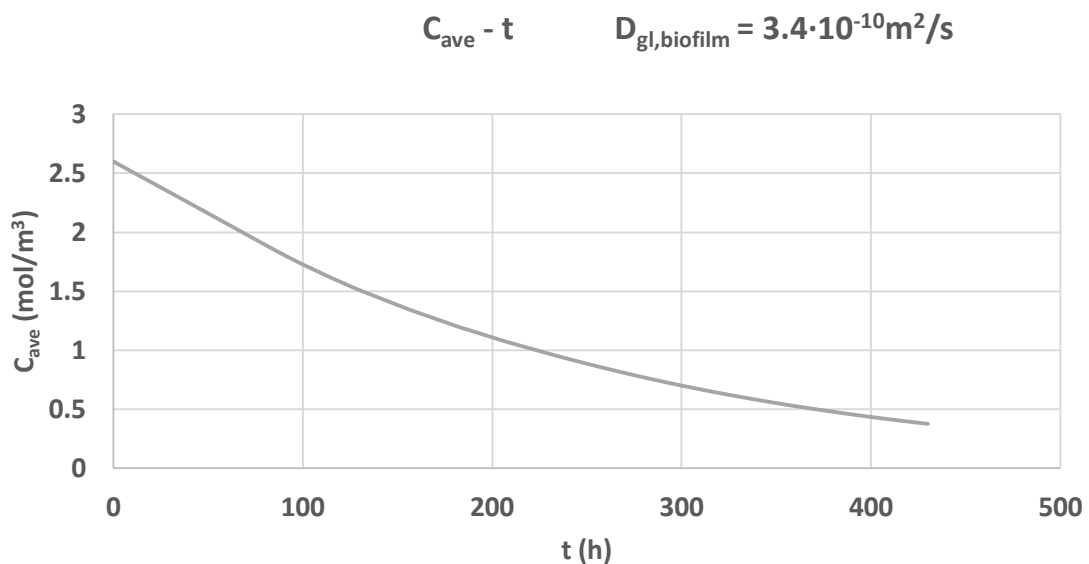
Στη περίπτωση του μοντέλου γίνεται η παραδοχή ότι η οξείδωση της γλυκόζης λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου της ανόδου. Στη πραγματικότητα όμως η αντίδραση πραγματοποιείται στον όγκο που δημιουργούν τα ηλεκτροχημικά ενεργά βακτήρια τα οποία βρίσκονται προσκολλημένα στο ηλεκτρόδιο (βιοφίλμ). Γι' αυτό το λόγο γίνεται η προσπάθεια προσομοίωσης του βιοφίλμ στο μοντέλο. Ορίζεται δηλαδή ένας όγκος γύρω από το ηλεκτρόδιο πάχους 3 mm μέσα στον οποίο οξειδώνεται το οργανικό υπόστρωμα (γλυκόζη). Το πάχος επιλέχθηκε έπειτα από βιβλιογραφική ανασκόπηση από την οποία προκύπτουν πολλά διαφορετικά πάχη βιοφίλμ για πολλές και διαφορετικές συνθήκες και μοντέλα βιοφίλμ. Στο συγκεκριμένο μοντέλο εξετάζονται δυο διαφορετικοί συντελεστές διάχυσης της γλυκόζης εντός του βιοφίλμ. Στη πρώτη περίπτωση θεωρείται ίσος με $8 \cdot 10^{-8} \text{m}^2/\text{s}$ όπου η τιμή λαμβάνεται από τη διπλωματική εργασία του Θ. Καμπερίδη 2019 και είναι ίση με την τιμή του συντελεστή διάχυσης της γλυκόζης στον κύριο όγκο του διαλύματος στον ανοδικό θάλαμο της κυψελίδας. Στη δεύτερη περίπτωση ο συντελεστής διάχυσης της γλυκόζης στο βιοφίλμ θεωρείται ίσος με $3.4 \cdot 10^{-10} \text{m}^2/\text{s}$ η τιμή του οποίου λαμβάνεται από τους Cronenberg & van den Heuvel (1991).

12.1. Διαγράμματα $C - t$ και $U_{\text{cell}} - t$



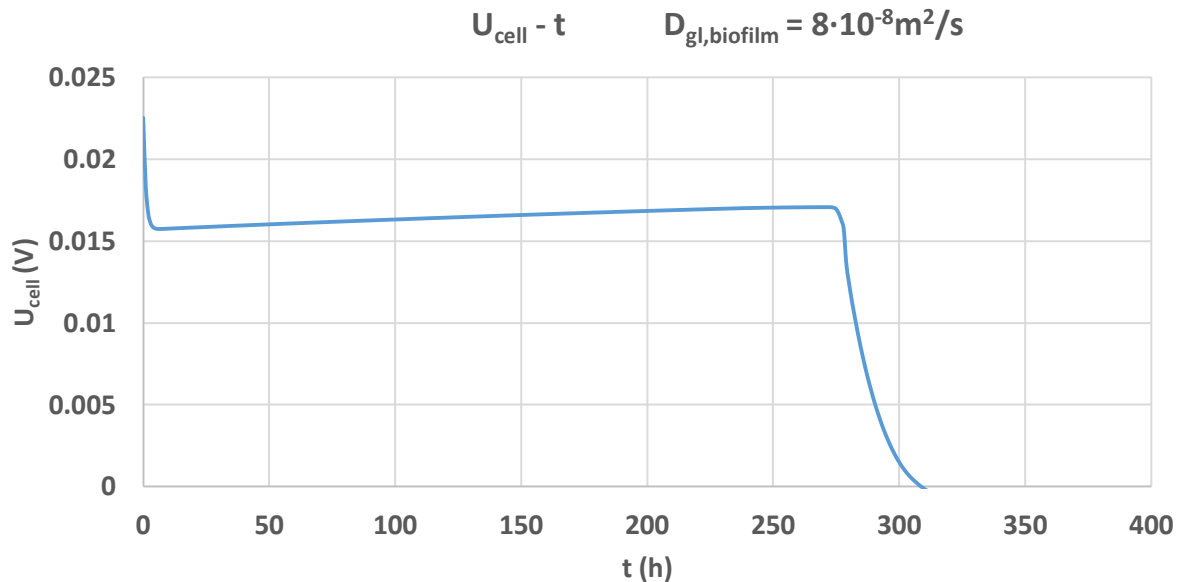
Διάγραμμα 21: Μέση συγκέντρωση γλυκόζης στην άνοδο ως προς το χρόνο για συντελεστή διάχυσης στο βιοφίλμ $D_{\text{gl,biofilm}} = 8 \cdot 10^{-8} \text{m}^2/\text{s}$.

Με την εισαγωγή του χωρίου του βιοφίλμ ο ρυθμός κατανάλωσης της γλυκόζης παραμένει σταθερός καθ' όλη τη διάρκεια της αντίδρασης έως το μηδενισμό της συγκέντρωσης. Παρατηρείται επιπλέον σημαντική αύξηση του χρόνου λειτουργίας της κυψελίδας ο οποίος φτάνει στις 300 ώρες από τις 70 ώρες του αρχικού μοντέλου.



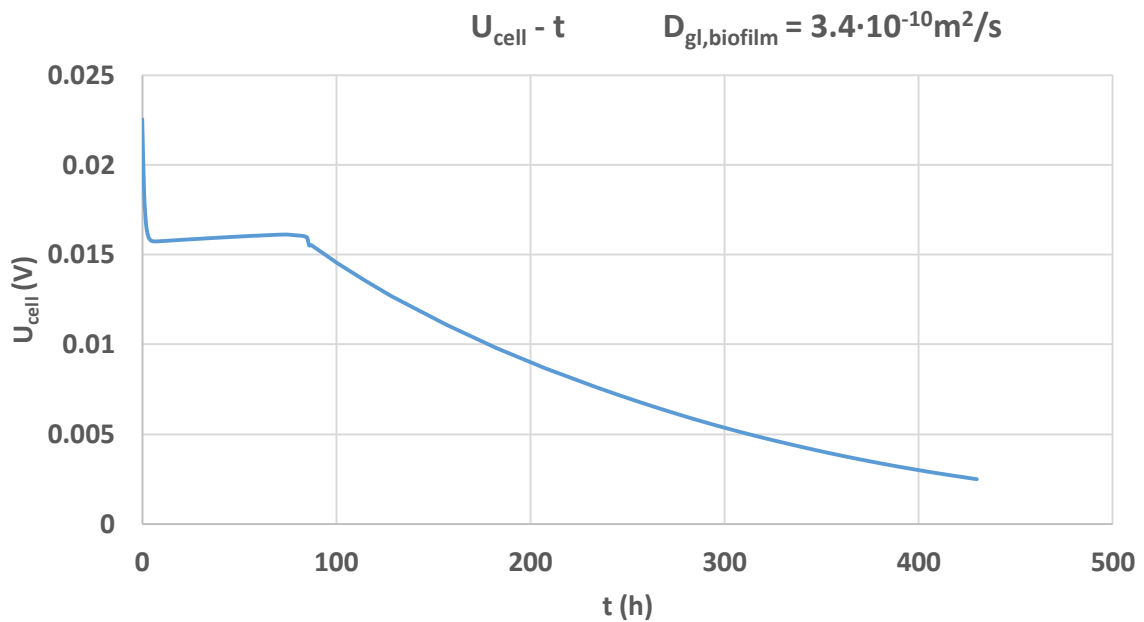
Διάγραμμα 22: Μέση συγκέντρωση γλυκόζης στην άνοδο ως προς τον χρόνο για συντελεστή διάχυσης στο βιοφίλμ $D_{\text{gl,biofilm}} = 3.4 \cdot 10^{-10} \text{m}^2/\text{s}$.

Για συντελεστή διάχυσης της γλυκόζης στο βιοφίλμ $D_{gl,biofilm} = 3.4 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ παρατηρείται πως ο ρυθμός κατανάλωσης του υποστρώματος δεν είναι σταθερός αλλά μειούμενος κατά της διάρκεια της αντίδρασης. Ακόμη, ο συνολικό χρόνος της λειτουργίας της κυψελίδας είναι σημαντικά μεγαλύτερος εξαιτίας της αργότερης διάχυσης της γλυκόζης στο βιοφίλμ.



Διάγραμμα 23: Δυναμικό κελιού ως προς το χρόνο για συντελεστή διάχυσης της γλυκόζης στο βιοφίλμ $D_{gl,biofilm} = 8 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$.

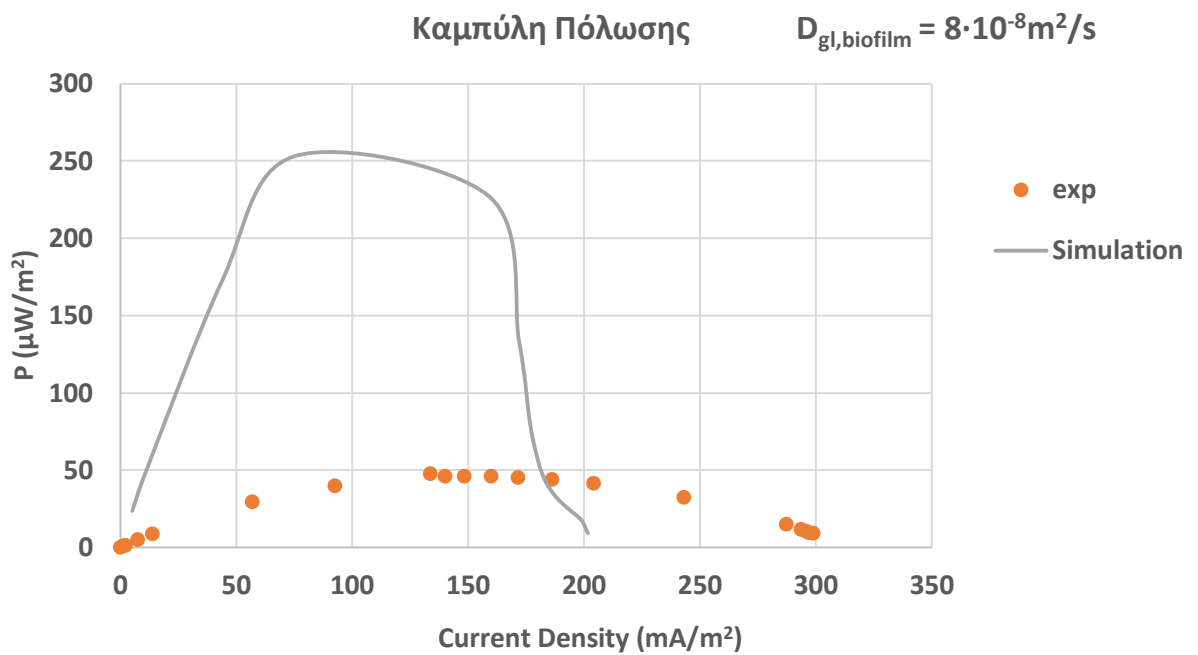
Από το διάγραμμα του δυναμικού της κυψελίδας με το χρόνο προκύπτουν παρόμοιο αποτέλεσμα με τη προσθήκη της χωρητικότητας της διπλοστιβάδας για το αρχικό δυναμικό το οποίο μειώνεται απότομα στην αρχή της λειτουργίας. Στη συγκεκριμένη περίπτωση όμως το «πλατό» αυξάνει με αργό ρυθμό με το χρόνο μέχρι να μειωθεί απότομα και να μηδενίσει. Παρατηρείται ακόμη πώς το σημείο του μέγιστου δυναμικού δεν παραμένει ουσιαστικά σταθερό αλλά αυξάνει με τη πάροδο του χρόνου με αργό ρυθμό έως ότου αρχίζει και μειώνεται απότομα στις 275 ώρες.



Διάγραμμα 24: Δυναμικό κελιού ως προς το χρόνο για συντελεστή διάχυσης της γλυκόζης στο βιοφίλμ $D_{\text{gl,biofilm}} = 3.4 \cdot 10^{-10} \text{m}^2/\text{s}$.

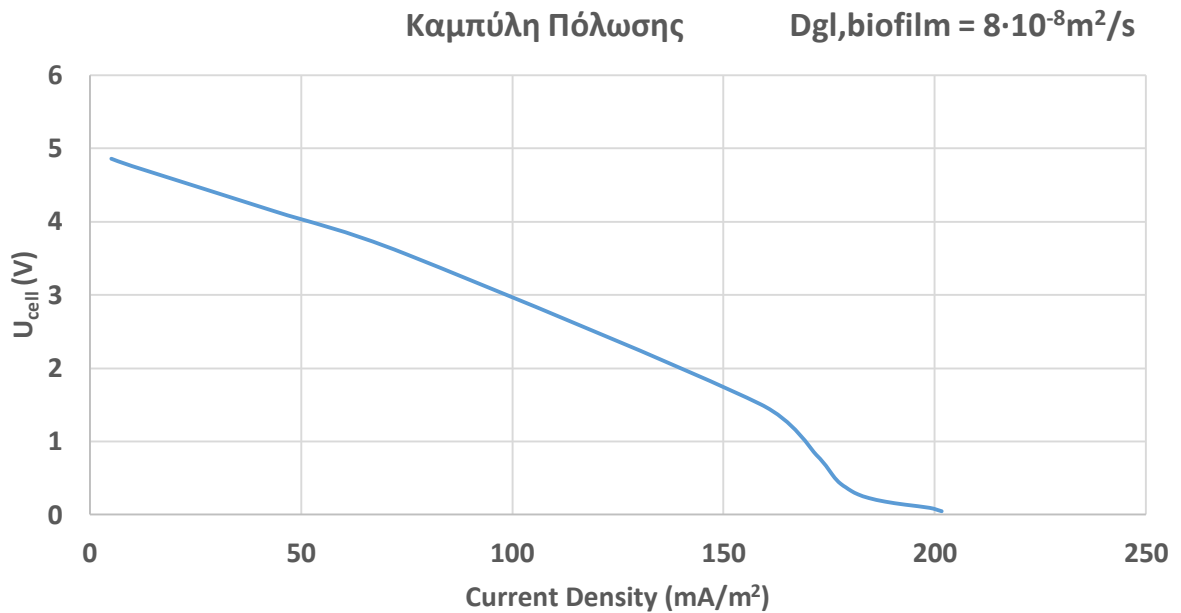
Για συντελεστή διάχυσης $D_{\text{gl,biofilm}} = 3.4 \cdot 10^{-10} \text{m}^2/\text{s}$ το διάγραμμα δυναμικού – χρόνου παρουσιάζει παρόμοια συμπεριφορά αλλά με σημαντικές διαφορές. Το πλατό σε αυτή τη περίπτωση παραμένει για πολύ μικρότερο χρόνο σταθερό τις πρώτες 100 ώρες και έπειτα μειώνεται με αργό ρυθμό ασυμπτωτικά στο μηδέν. Αυτό συμβαίνει διότι λόγω της αργής διάχυσης της γλυκόζης στο βιοφίλμ, μετά τις πρώτες 100 ώρες, ο ρυθμός με τον οποίο αντιδράει η γλυκόζη είναι γρηγορότερος απ' ό τι διαχέεται εντός του βιοφίλμ με αποτέλεσμα να μην καταφέρνει να διατηρεί σταθερό το δυναμικό.

12.2. Καμπύλη Πόλωσης & Σύγκριση με Πειραματικά Δεδομένα



Διάγραμμα 25: Καμπύλη πόλωσης για $D_{gl,biofilm} = 8 \cdot 10^{-8} \text{m}^2/\text{s}$ & σύγκριση με πειραματικά δεδομένα.

Από τη καμπύλη πόλωσης που κατασκευάζεται για $D_{gl,biofilm} = 8 \cdot 10^{-8} \text{m}^2/\text{s}$ προκύπτει μεγάλη απόκλιση από το βασικό μοντέλο. Πιο συγκεκριμένα, η τιμή της ισχύος της κυψελίδας για διαφορετικές εξωτερικές αντιστάσεις είναι έως και 5 φορές μεγαλύτερη με μέγιστη ισχύ στα $250 \mu\text{W}/\text{m}^2$.



Διάγραμμα 26: Καμπύλη πόλωσης δυναμικού– πυκνότητας ρεύματος για $D_{gl, \text{biofilm}} = 8 \cdot 10^{-8} \text{m}^2/\text{s}$.

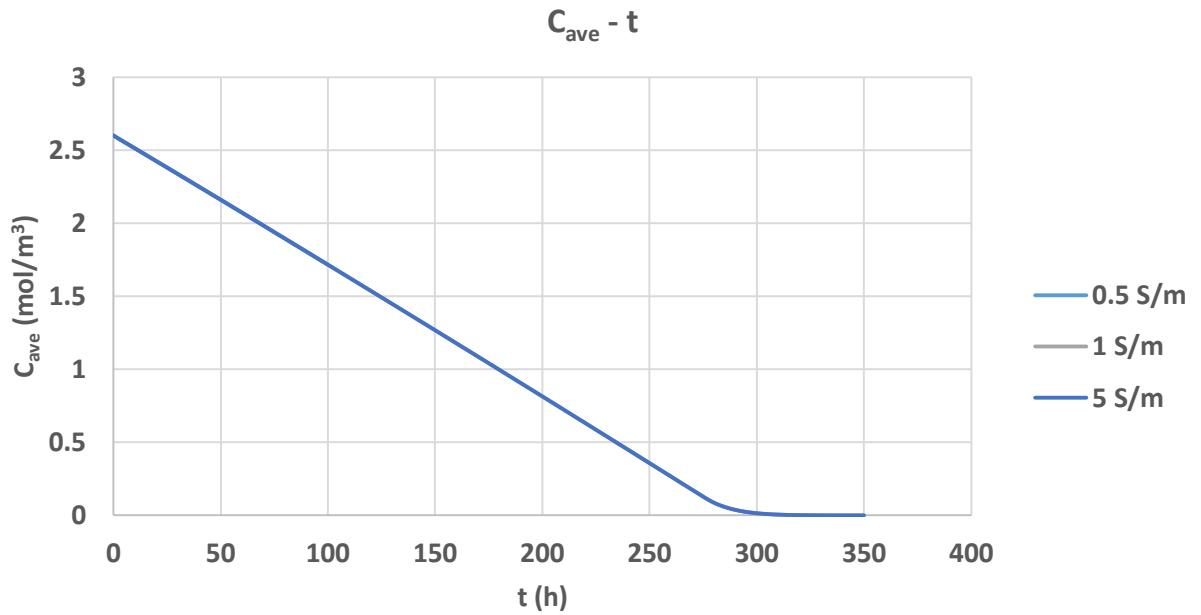
Ακολουθεί η κατασκευή της δεύτερης μορφής της καμπύλης πόλωσης (δυναμικό – πυκνότητα ρεύματος) προκειμένου να εξετασθούν οι ηλεκτροχημικές απώλειες της κυψελίδας και κατά πόσο επηρεάζει η εισαγωγή του χωρίου του βιοφίλμ στο μοντέλο. Από το διάγραμμα 26 προκύπτει πώς το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος OCP είναι κατά πολύ μεγαλύτερο από το πραγματικό και πως η περιοχή της υπέρτασης ενεργοποίησης για χαμηλές εντάσεις ρεύματος δεν διακρίνεται από την γραμμική περιοχή των ωμικών απωλειών. Τέλος στη περιοχή των απωλειών λόγω της υπέρτασης της συγκέντρωσης διακρίνεται καθαρά η απότομη αλλαγή της κλίσης της καμπύλης πόλωσης για τις υψηλές εντάσεις ρεύματος της κυψελίδας.

12.3. Παραμετρική Ανάλυση

Διενεργείται στη συνέχεια παραμετρική ανάλυση στις παραμέτρους $S_{\text{electrolyte}}$, C_0 και L για τη περίπτωση με συντελεστή διάχυσης της γλυκόζης στο βιοφίλμ ίσο με $D_{gl, \text{biofilm}} = 8 \cdot 10^{-8} \text{m}^2/\text{s}$.

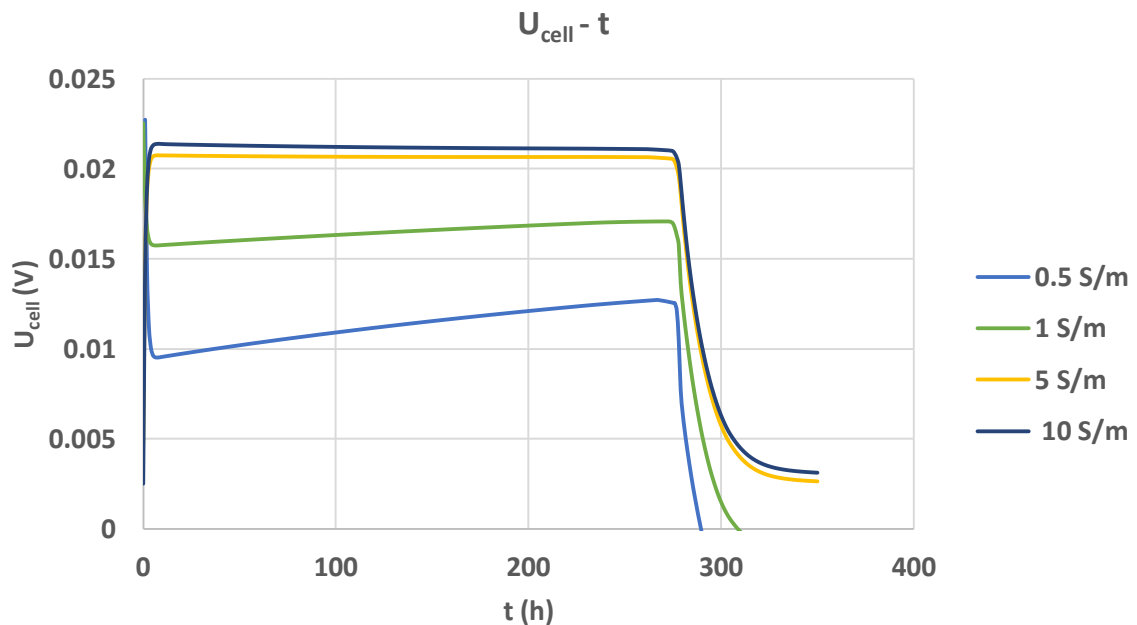
12.3.1. Αγωγιμότητα Ηλεκτρολύτη $S_{\text{electrolyte}}$

Εξετάζονται και για το συγκεκριμένο μοντέλο τρεις τιμές αγωγιμότητας του ηλεκτρολύτη $S_{\text{electrolyte}}$ στα 0.5 S/m, 1 S/m και 5 S/m για το διάγραμμα συγκέντρωσης – χρόνου ενώ για το διάγραμμα δυναμικού χρόνου προστίθενται μια ακόμη περίπτωση στα 10 S/m.



Διάγραμμα 27: Μέση συγκέντρωση γλυκόζης στην άνοδο ως προς το χρόνο για διαφορετικές αγωγιμότητες ηλεκτρολύτη.

Οι διαφορετικές τιμές αγωγιμότητας του ηλεκτρολύτη δεν μετατοπίζουν τον ρυθμό κατανάλωσης της γλυκόζης ο οποίος και παραμένει σταθερός ενώ η συγκέντρωση της γλυκόζης μειώνεται γραμμικά έως ότου μηδενιστεί στις 300 ώρες.

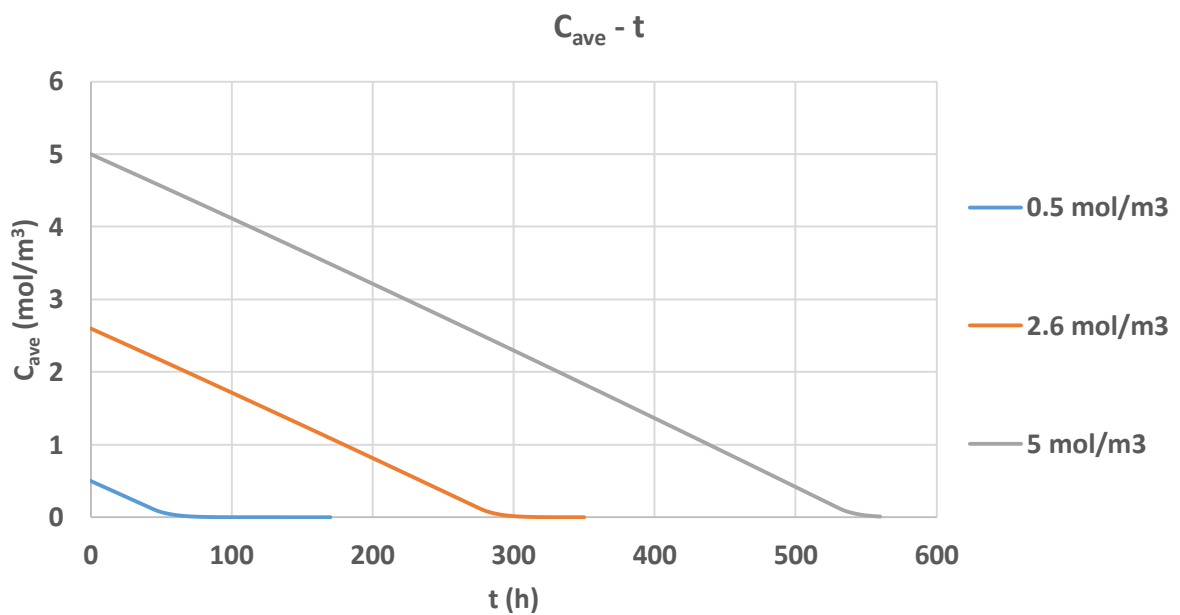


Διάγραμμα 28: Δυναμικό κελιού ως προς το χρόνο για διαφορετικές αγωγιμότητες ηλεκτρολύτη.

Αντίθετα, η καμπύλη του δυναμικού της κυψελίδας με το χρόνο μετατοπίζεται για τις διαφορετικές τιμές αγωγιμότητας. Πιο αναλυτικά, το μέγιστο δυναμικό του κελιού αυξάνει για μεγαλύτερες τιμές του $S_{\text{electrolyte}}$ καθώς επίσης αυξάνει και το δυναμικό στο οποίο τείνει στο τέλος του κύκλου λειτουργίας του. Παρατηρείται εδώ και πάλι πως η διαφορά αυτή μειώνεται για μεγαλύτερες τιμές αγωγιμότητας όπου τείνουν οι καμπύλες να ταυτιστούν. Επιπλέον, για τις τιμές της αγωγιμότητας στα 5 και 10 S/m το δυναμικό τείνει ασυμπτωτικά στο μηδέν με πολύ αργό ρυθμό ενώ για τιμές 0.5 και 1 S/m μηδενίζει απότομα.

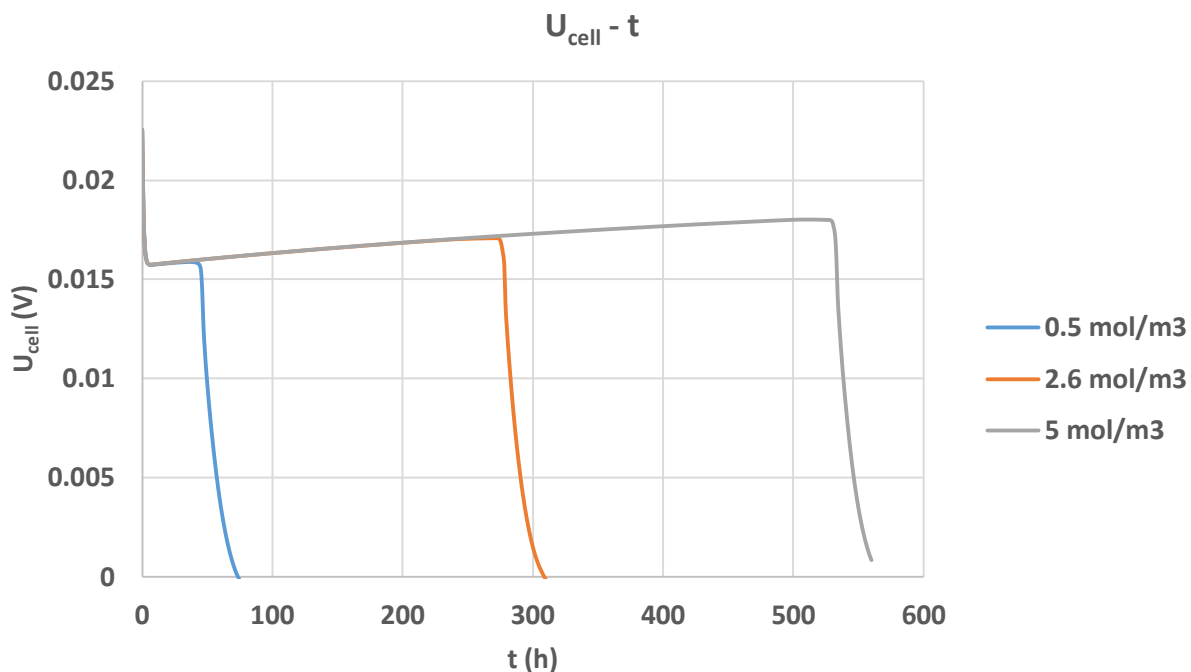
12.3.2. Αρχική Συγκέντρωση Γλυκόζης C_0

Εξετάζοντας για τις ίδιες τιμές αρχικής συγκέντρωσης υποστρώματος με το αρχικό μοντέλο δεν παρατηρείται διαφοροποίηση στον τρόπο με τον οποίο επηρεάζει τα διαγράμματα συγκέντρωσης – χρόνου και δυναμικού κυψελίδας – χρόνου.



Διάγραμμα 29: Μέση συγκέντρωση γλυκόζης στην άνοδο ως προς το χρόνο για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις.

Η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης επιφέρει, όπως αναμένεται, μεγαλύτερο χρόνο για την πλήρη κατανάλωση της γλυκόζης ενώ μικρότερη αρχική συγκέντρωση μειώνει τον χρόνο αυτό. Για αρχική συγκέντρωση στα 0.5 mol/m³ η συγκέντρωση της γλυκόζης μηδενίζει στις 60 ώρες ενώ για 2.6 mol/m³ και 5 mol/m³ μηδενίζει στις 290 και 550 ώρες αντίστοιχα.

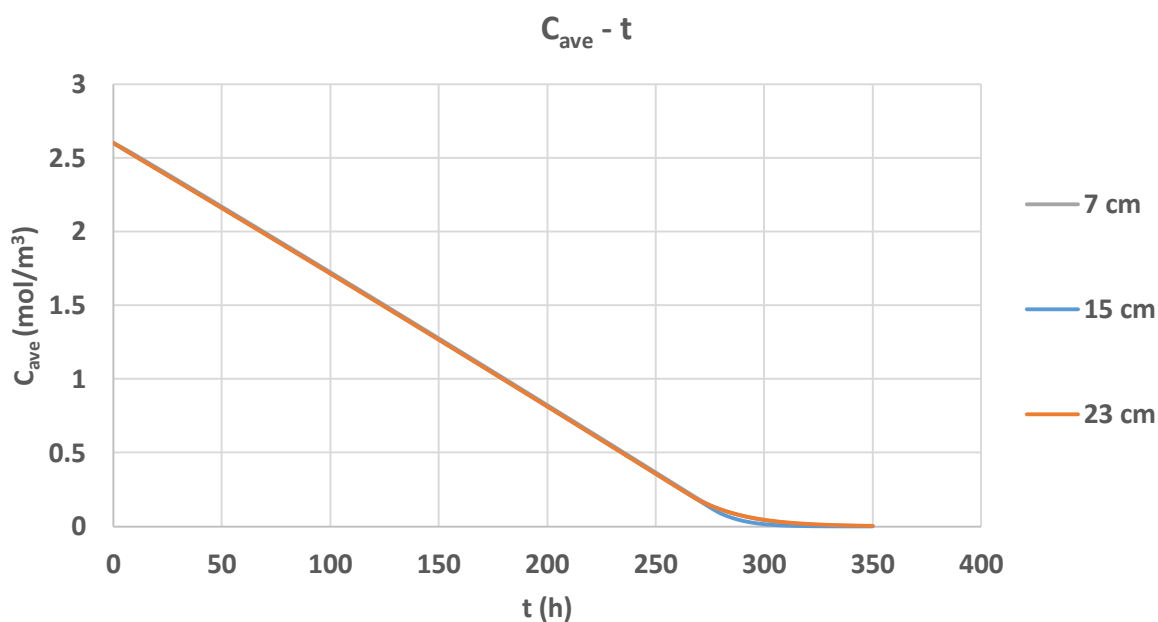


Διάγραμμα 30: Δυναμικό κελιού ως προς τον χρόνο για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις γλυκόζης.

Όμοια, μεγαλύτερη αρχική συγκέντρωση αυξάνει τον χρόνο λειτουργίας της κυψελίδας ενώ αντίθετα μικρότερη τον μειώνει. Ανεξάρτητη της αρχικής συγκέντρωσης δείχνει να παραμένει το μέγιστο δυναμικό της κυψελίδας στο πλατό. Το δυναμικό της κυψελίδας και συνεπώς ο κύκλος λειτουργίας της είναι για αρχική συγκέντρωση γλυκόζης 0.5 mol/m^3 στις 77 ώρες, για 2.6 mol/m^3 στις 310 ώρες και για 5 mol/m^3 στις 560 ώρες.

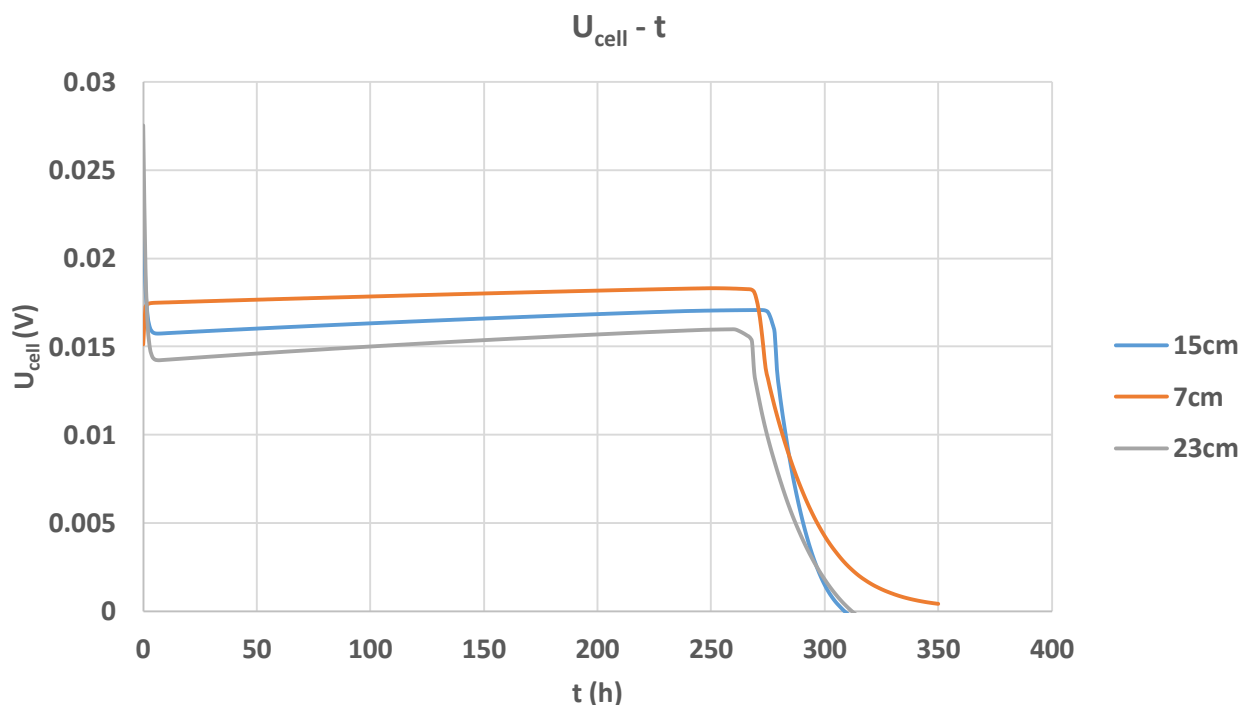
12.3.3. Απόσταση Ηλεκτροδίων L

Τελευταία παράμετρος που εξετάζεται είναι η απόσταση των ηλεκτροδίων L και συγκεκριμένα για τιμές 7, 15 και 23cm.



Διάγραμμα 31: Μέση συγκέντρωση γλυκόζης ως προς τον χρόνο για διαφορετικές αποστάσεις ηλεκτροδίων.

Από το διάγραμμα συγκέντρωσης – χρόνου δεν διακρίνονται ουσιαστικές διαφορές στις καμπύλες, για τις διαφορετικές αποστάσεις των ηλεκτροδίων, στον τρόπο με τον οποίο καταναλώνεται η γλυκόζη στη κυψελίδα.



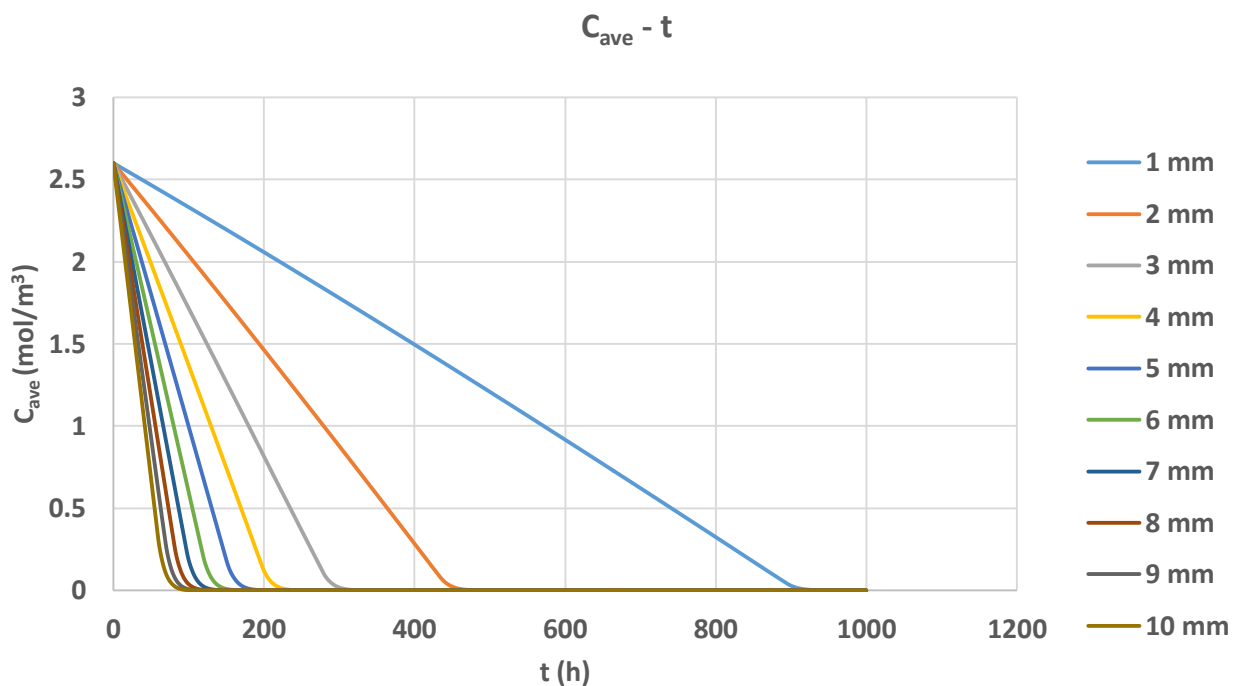
Διάγραμμα 32: Δυναμικό κελιού ως προς το χρόνο για διαφορετικές αποστάσεις ηλεκτροδίων.

Αντίθετα, στο διάγραμμα δυναμικού – χρόνου προκύπτει σημαντικά διαφορά ανάμεσα στις διαφορετικές αποστάσεις των ηλεκτροδίων. Πιο αναλυτικά, η μείωση της αρχικής απόστασης στα 7cm από τα 15cm επιφέρει αύξηση του μέγιστου δυναμικού από 0.017V στα 0.018V (ακριβώς πριν της παύση του πλατό) αλλά και αύξηση του χρόνου μηδενισμού του δυναμικού από τις 300 ώρες στις 350. Αντίστοιχα, η αύξηση της απόστασης στα 23cm έχει ως αποτέλεσμα την μείωση του μέγιστου δυναμικού στα 0.016V χωρίς να επηρεάζει τον συνολικό χρόνο λειτουργίας της κυψελίδας.

12.4 Διαγράμματα $C_{ave} - t$ & $U_{cell} - t$ για Διαφορετικά Πάχη

Βιοφίλμ

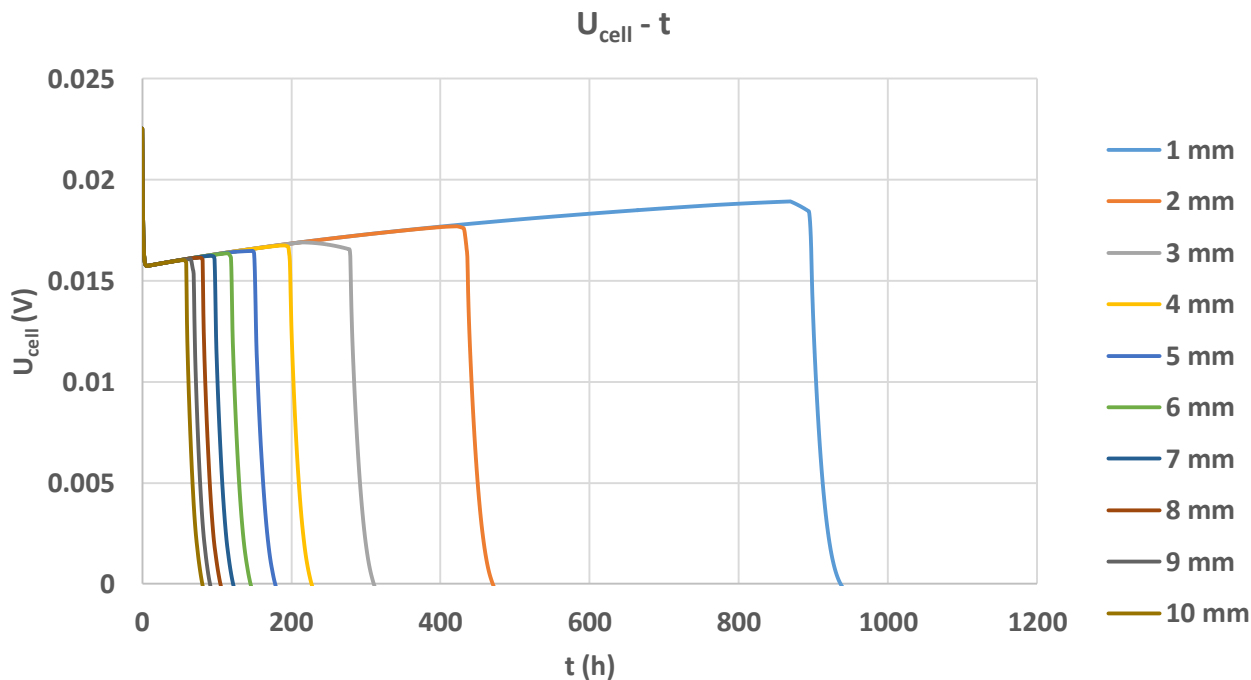
Στο συγκεκριμένο μοντέλο εξετάζεται επιπλέον η επίδραση του πάχους του βιοφίλμ στη κατανάλωση της γλυκόζης και στο δυναμικό της κυψελίδας. Αναλυτικότερα, κατασκευάζονται τα διαγράμματα $C_{ave} - t$ και $U_{cell} - t$ για ένα φάσμα πάχους του βιοφίλμ από 1mm έως 10mm.



Διάγραμμα 33: Μέση συγκέντρωση γλυκόζης ως προς το χρόνο για διαφορετικά πάχη βιοφίλμ.

Στο διάγραμμα συγκέντρωσης – χρόνου παρατηρείται πως όσο αυξάνεται το πάχος του βιοφίλμ τόσο μειώνεται ο χρόνος που χρειάζεται για να καταναλωθεί όλη η ποσότητα της γλυκόζης. Η παρατήρηση αυτή είναι αναμενόμενη καθώς για μεγαλύτερο πάχος και επομένως συνολικό όγκο του βιοφίλμ η γλυκόζη αντιδρά σε μεγαλύτερο χώρο και επομένως και σε μικρότερο χρόνο. Εκείνο που αξίζει να σημειωθεί, είναι πως η μείωση

αυτή που παρατηρείται είναι ολοένα και μικρότερη για μεγάλα πάχη του βιοφίλμ όπου τείνουν οι καμπύλες $C_{ave} - t$ να ταυτιστούν.



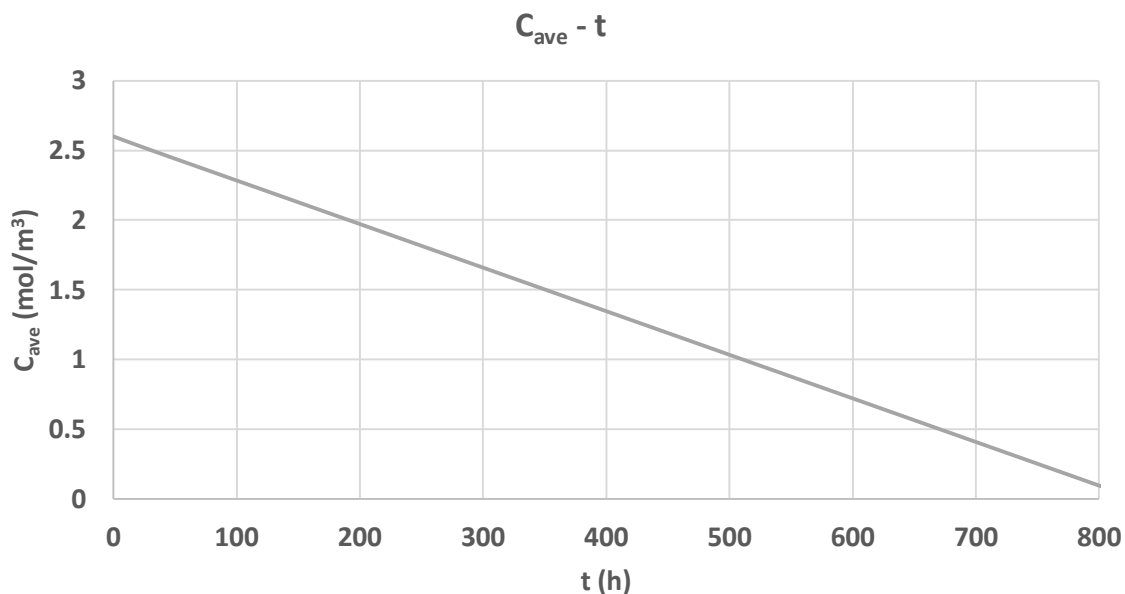
Διάγραμμα 34: Δυναμικό κελιού ως προς το χρόνο για διαφορετικά πάχη βιοφίλμ.

Η παρατήρηση αυτή είναι ορατή και στο διάγραμμα δυναμικού – χρόνου όπου για μεγαλύτερα πάχη βιοφίλμ μειώνεται ο χρόνος λειτουργίας της κυψελίδας με μειούμενο όμως ρυθμό στη διαφορά τους έως ότου και ταυτίζονται. Το πλατό, αν και παρουσιάζει ίδια συμπεριφορά για κάθε πάχος φτάνει μεγαλύτερο μέγιστο για μικρότερο πάχος βιοφίλμ καθώς έχει και περισσότερο χρόνο για την αύξηση αυτή.

13. Αποτελέσματα 2^{ου} Μοντέλου

Στόχος της κατασκευής του δεύτερου μοντέλου είναι να ελεγχθεί η επίδραση διαφορετικών κινητικών αντιδράσεων στα ηλεκτρόδια της ανόδου και της καθόδου. Γίνεται χρήση της εξίσωσης Nernst – Monod για την άνοδο και μια γραμμικοποιημένη μορφή της Butler – Volmer για την κάθοδο. Στο συγκεκριμένο μοντέλο εφαρμόζεται ένα δυναμικό κυψελίδας U_{cell} το οποίο βέβαια αποτελεί χαρακτηριστικό των Μικροβιακών Ηλεκτρολυτικών Κελιών και όχι των Μ.Κ.Κ. Εντούτοις, η τροποποίηση αυτή αποτελεί ένα χρήσιμο εργαλείο για την καλύτερη προσομοίωση συγκεκριμένων λειτουργιών της κυψελίδας. Το δυναμικό το οποίο εφαρμόζεται στην κυψελίδα είναι στα 0.04V εκτός αν αναφέρεται διαφορετικά.

13.1. Διάγραμμα $C_{ave} - t$

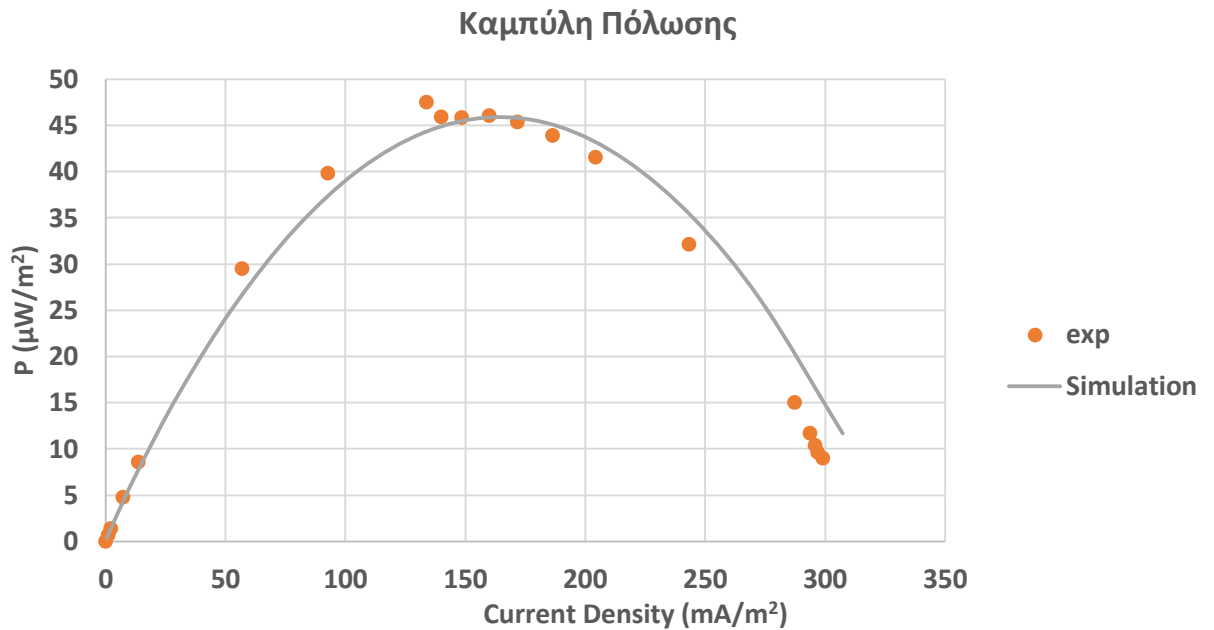


Διάγραμμα 35: Μέση συγκέντρωση γλυκόζης ως προς το χρόνο.

Από την εξαγωγή του διαγράμματος συγκέντρωσης – χρόνου παρατηρείται πως ο ρυθμός αντίδρασης της γλυκόζης παραμένει σταθερός για όλη τη διάρκεια της αντίδρασης η οποία σε αυτή τη περίπτωση αντιστοιχεί σε περίπου 800 ώρες. Ο χρόνος που απαιτείται για την κατανάλωση του υποστρώματος, στο συγκεκριμένο μοντέλο, είναι κατά πολύ μεγαλύτερος από το χρόνο που προκύπτει από τα πειραματικά δεδομένα ο οποίος είναι στις 50 ώρες.

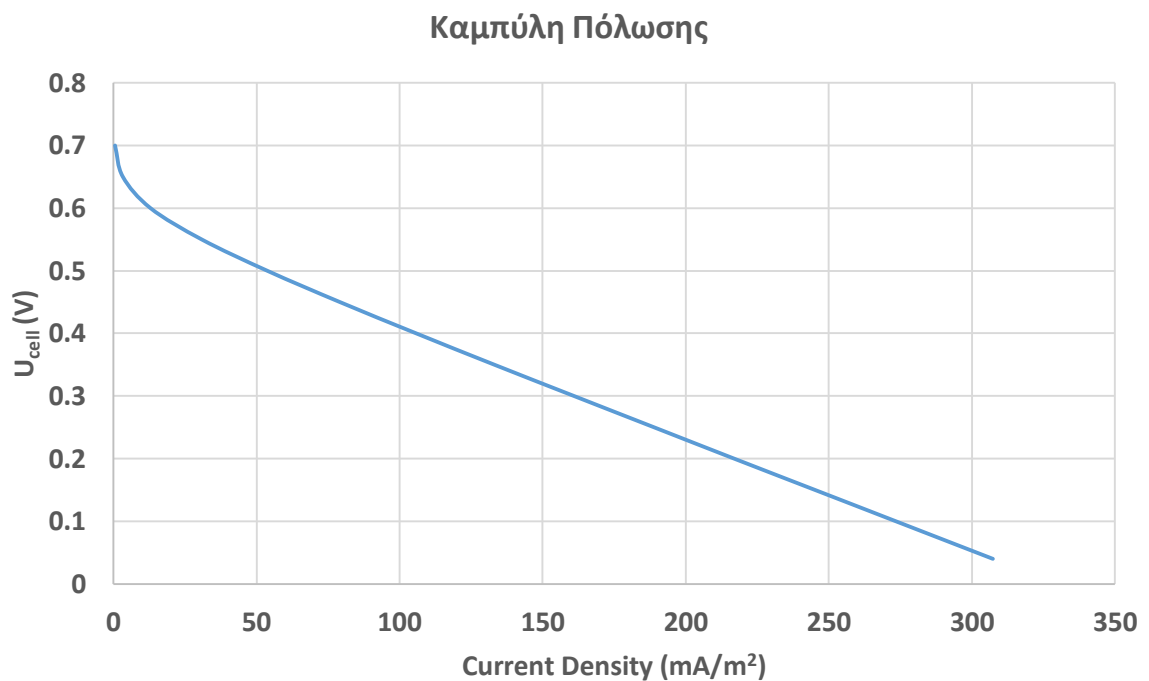
13.2. Καμπύλη Πόλωσης & Σύγκριση με Πειραματικά Δεδομένα

Η κατασκευή της καμπύλης πόλωσης στο συγκεκριμένο μοντέλο γίνεται με διαφορετικό τρόπο σε σύγκριση με το πρώτο μοντέλο. Επειδή το δυναμικό του κελιού εδώ παραμένει σταθερό και εισάγεται ως παράμετρος στο σύστημα, πραγματοποιούνται διαφορετικά «τρεξίματα» του μοντέλου για τιμές του δυναμικού (0.04V, 0.1V, 0.15V, 0.2V, 0.25V, 0.3V, 0.35V, 0.4V, 0.45V, 0.5V, 0.55V, 0.6V, 0.65V και 0.7V). Για κάθε τιμή του δυναμικού λαμβάνεται η τιμή του ρεύματος που υπολογίζεται από το μοντέλο και με αυτό τον τρόπο κατασκευάζεται η καμπύλη πόλωσης.



Διάγραμμα 36: Καμπύλη πόλωσης & σύγκριση με πειραματικά δεδομένα.

Η καμπύλη πόλωσης στο δεύτερο μοντέλο προσαρμόστηκε μεταβάλλοντας την τιμή του καθοδικού συντελεστή μεταφοράς (α_c) έτσι ώστε να προσεγγίζει τα πειραματικά δεδομένα σε ικανοποιητικό βαθμό καταφέροντας να περιγράψει όλες τις ηλεκτροχημικές απώλειες (κυρίως για μικρές και μεσαίες εντάσεις ρεύματος) που συμβαίνουν στην κυψελίδα.



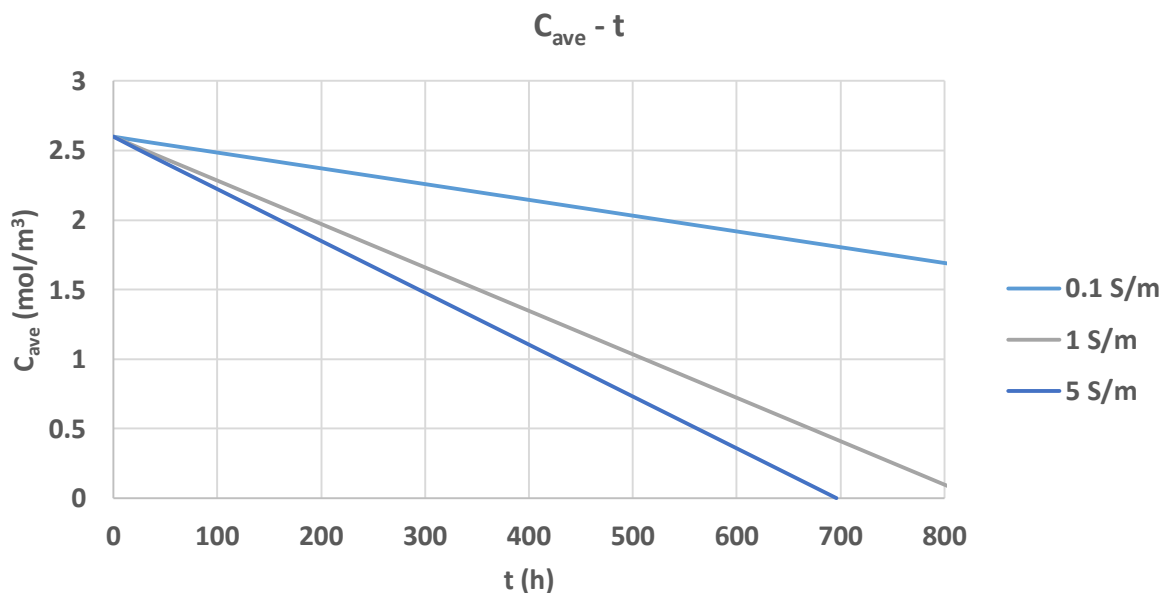
Διάγραμμα 37: Καμπύλη πόλωσης δυναμικού κελιού – πυκνότητας ρεύματος.

Οι ηλεκτροχημικές απώλειες διακρίνονται καλύτερα στη καμπύλη πόλωσης δυναμικού – πυκνότητας ρεύματος (υπέρταση ενεργοποίησης, ωμικές απώλειες και υπέρταση συγκέντρωσης) καθώς και το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος OCP το οποίο για μηδενική ένταση ρεύματος. Παρόλα αυτά στη περιοχή με τις υψηλές εντάσεις ρεύματος φαίνεται να μην περιγράφονται με ικανοποιητική ακρίβεια οι ηλεκτροχημικές απώλειες λόγω της υπέρτασης της συγκέντρωσης.

13.3. Παραμετρική Ανάλυση

13.3.1. Αγωγιμότητα Ηλεκτρολύτη $S_{\text{electrolyte}}$

Πρώτη παράμετρος που εξετάζεται για την επίδραση της στη κατανάλωση της γλυκόζης και στο δυναμικό της κυψελίδας αποτελεί η αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη για την οποία λαμβάνονται τρεις τιμές στα 0.1 S/m, 1 S/m και 5 S/m.



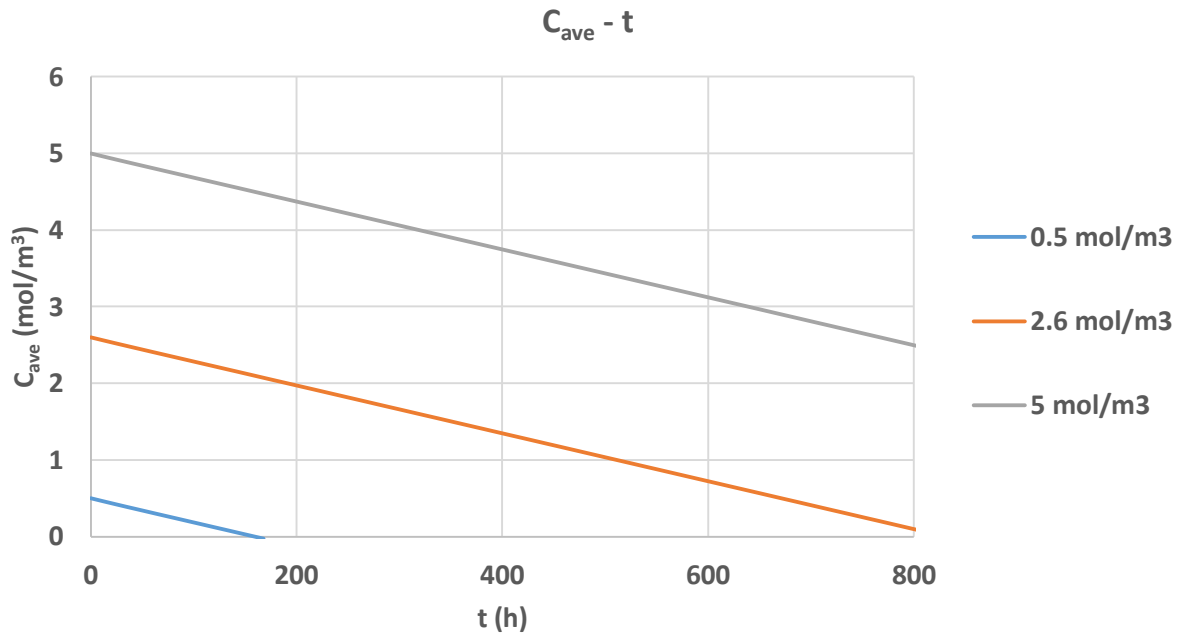
Διάγραμμα 38: Μέση συγκέντρωση γλυκόζης ως προς το χρόνο για διαφορετικές αγωγιμότητες ηλεκτρολύτη.

Όπως φαίνεται και στο διάγραμμα 38 η τιμή της αγωγιμότητας του ηλεκτρολύτη φαίνεται να επηρεάζει τον ρυθμό κατανάλωσης της γλυκόζης. Μειώνοντας τη τιμή του $S_{\text{electrolyte}}$ στα 0.1 S/m η κλίση της καμπής $C_{\text{ave}} - t$ μειώνεται σημαντικά ενώ για αγωγιμότητα 5 S/m ο χρόνος που μηδενίζει η συγκέντρωση μειώνεται στις 700 ώρες.

13.3.2. Αρχική Συγκέντρωση Γλυκόζης C_0

Εξετάζεται στη συνέχεια η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του υποστρώματος στο ρυθμό και το συνολικό χρόνο κατανάλωσης της γλυκόζης με τη κατασκευή του

διαγράμματος μέσης συγκέντρωσης – χρόνου και στο δυναμικό της κυψελίδας μέσω του διαγράμματος δυναμικού κυψελίδας – χρόνου.

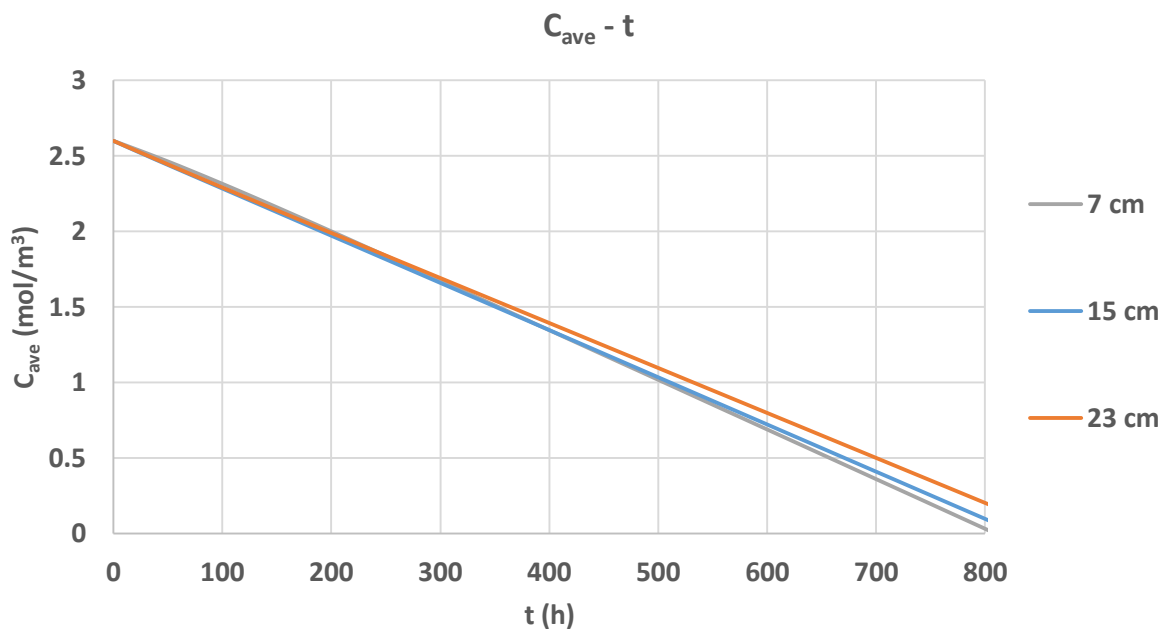


Διάγραμμα 39: Μέση συγκέντρωση γλυκόζης ως προς το χρόνο για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις.

Για μεγαλύτερη τιμή αρχικής συγκέντρωσης γλυκόζης ο χρόνος λειτουργίας της κυψελίδας αυξάνει, ενώ για μικρότερη συγκέντρωση μειώνεται όπως και είναι αναμενόμενο. Η κλίση όμως της καμπύλης, δηλαδή ο ρυθμός κατανάλωσης της γλυκόζης παραμένει ο ίδιος ανεξάρτητος από την αρχική συγκέντρωση της γλυκόζης στον ανοδικό θάλαμο.

13.3.3. Απόσταση Ηλεκτροδίων L

Αντίστοιχα κατασκευάζονται για το δεύτερο μοντέλο τα διαγράμματα συγκέντρωσης – χρόνου και δυναμικού – χρόνου για διαφορετικές αποστάσεις ηλεκτροδίων ανόδου και καθόδου.



Διάγραμμα 40: Μέση συγκέντρωση γλυκόζης ως προς το χρόνο για διαφορετικές αποστάσεις ηλεκτροδίων.

Με το συγκεκριμένο μοντέλο η αύξηση της απόστασης των ηλεκτροδίων στα 7 cm από τα 15 cm αυξάνει ελάχιστα τον ρυθμό κατανάλωσης της γλυκόζης καθώς και η αύξηση της απόστασης στα 23 cm μειώνει τον ρυθμό σε μικρό βαθμό.

Συμπεράσματα

Στη παρούσα διπλωματική εργασία αναπτύσσεται μοντέλο, με τη χρήση του λογισμικού Comsol Multiphysics®, με σκοπό τη προσομοίωση του κύκλου λειτουργίας μιας Μικροβιακή Κυψελίδας Καυσίμου (Μ.Κ.Κ.) και των φυσικών φαινομένων που την απαρτίζουν. Εστιάζει κυρίως στην εξέταση διαφορετικών κινητικών αντιδράσεων του οργανικού υποστρώματος στην άνοδο του κελιού και συγκεκριμένα συγκρίνονται σε δυο ξεχωριστά μοντέλα, οι κινητικές Monod – Butler – Volmer στο πρώτο και Nernst – Monod στο δεύτερο μοντέλο. Για το πρώτο μοντέλο, εξετάζεται περαιτέρω η επίδραση της προσθήκης της χωρητικότητας ηλεκτροχημικής διπλοστιβάδας στην άνοδο (Double Layer Capacitance) καθώς και η προσομοίωση του χωρίου το βιοφίλμ μέσα στο οποίο πραγματοποιείται η οξείδωση της γλυκόζης.

Το πρώτο μοντέλο που αναπτύχθηκε, αποτελεί ουσιαστικά συνέχεια του μοντέλου που παρουσιάζεται στη διπλωματική εργασία του Θ. Καμπερίδη (2019) με βασική διαφορά την επέκταση της γεωμετρίας έτσι ώστε να περιλαμβάνει όλο το χωρίο των θαλάμων της ανόδου και της καθόδου. Από τα αποτελέσματα που προκύπτουν, τα διαγράμματα δυναμικού – χρόνου ($U_{cell} - t$) και συγκέντρωσης – χρόνου ($C_{ave} - t$) προσεγγίζουν σε μεγάλο βαθμό την απόκριση των κελιών σε παρόμοιες συνθήκες ενώ η καμπύλη πόλωσης που κατασκευάζεται από το μοντέλο, αν και «πλησιάζει» τα πειραματικά δεν καταφέρνει να περιγράψει τις ηλεκτροχημικές απώλειες της κυψελίδας.

Σε δεύτερη φάση, προστίθεται στο αρχικό μοντέλο η χωρητικότητα ηλεκτροχημικής διπλοστιβάδας μέσω του «Double Layer Capacitance» για τα ηλεκτρόδια της ανόδου και της καθόδου. Με την προσθήκη αυτή, το δυναμικό παρουσιάζει διαφορετική και ιδιόμορφη συμπεριφορά στη καμπύλη $U_{cell} - t$ τις πρώτες ώρες λειτουργίας του κελιού, κατά την οποία το δυναμικό «ξεκινάει» από μεγαλύτερη τιμή από αυτή του πλατό για χαμηλές αγωγιμότητες ηλεκτρολύτη ενώ για υψηλές τιμές ηλεκτρολύτη από μικρότερες τιμές. Από πειράματα που έχουν πραγματοποιηθεί μόνο η δεύτερη συμπεριφορά έχει παρατηρηθεί (μικρότερο αρχικό δυναμικό από το πλατό). Το γεγονός αυτό είναι εν μέρει αναμενόμενο διότι η συμπεριφορά του ανοδικού ηλεκτροδίου (σε συνδυασμό με το βιοφίλμ) εξαρτάται κατά πολύ από τον εγκλιματισμό των μικροοργανισμών και άλλους παράγοντες που επηρεάζουν την χωρητικότητα της διπλοστιβάδας. Ακόμη, η καμπύλη πόλωσης φαίνεται να βελτιώνεται αρκετά πλησιάζοντας ακόμη περισσότερο τα πειραματικά δεδομένα και περιγράφοντας ικανοποιητικά τις ηλεκτροχημικές απώλειες της κυψελίδας.

Στη συνέχεια, επιλέγεται από τη βιβλιογραφία συγκεκριμένο πάχος βιοφίλμ με σκοπό την προσομοίωση του ως χωρίο αντίδρασης της γλυκόζης σε αντίθεση με το αρχικό μοντέλο στο οποίο η αντίδραση πραγματοποιείται «επάνω» στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια της ανόδου. Προκύπτει μεγάλη αύξηση στον χρόνο λειτουργία της κυψελίδας από τα διαγράμματα $U_{\text{cell}} - t$ και $C_{\text{ave}} - t$, παρόλα αυτά παραμένοντας εντός των πραγματικών χρόνων που παρατηρούνται από πειράματα. Ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα διαγράμματα συγκέντρωσης και δυναμικού ως προς τον χρόνο για διαφορετικά πάχη βιοφίλμ στα οποία φαίνεται η εξάρτηση του μεγέθους του βιοφίλμ με το χρόνο λειτουργίας της κυψελίδας. Η καμπύλη πόλωσης σε αυτή τη περίπτωση με τα προσθήκη του χωρίου του βιοφίλμ ξεφεύγει κατά πολύ από τα πειραματικά δεδομένα αδυνατώντας έτσι να περιγράψει την πραγματική συμπεριφορά του κελιού. Επομένως το μοντέλο λειτουργεί καλύτερα κάνοντας την παραδοχή ότι το βιοφίλμ είναι μέρος της επιφάνειας του ηλεκτροδίου αντί ξεχωριστό χωρίο μέσα στο οποίο πραγματοποιείται η κατανάλωση της γλυκόζης. Συμπερασματικά, το αρχικό μοντέλο με την προσθήκη της χωρητικότητας της ηλεκτροχημικής διπλοστιβάδας, βοηθάει στην περιγραφή των ηλεκτροχημικών απωλειών με κόστος την διαφορετική συμπεριφορά του δυναμικού της πρώτες ώρες λειτουργίας της κυψελίδας. Αντίθετα, η προσθήκη του βιοφίλμ, σε συνδυασμό με την κινητική που επιλέγεται για την άνοδο, αδυνατεί να περιγράψει τόσο την κατανομή της συγκέντρωσης και του δυναμικού όσο και τις ηλεκτροχημικές απώλειες.

Με την κατασκευή του δεύτερου μοντέλου γίνεται η σύγκριση διαφορετική κινητικής της ανόδου με τη χρήση της Nernst – Monod εφαρμόζοντας σταθερό δυναμικό στα άκρα των ηλεκτροδίων και παρατηρώντας την κατανάλωση της γλυκόζης. Αν και η καμπύλη πόλωσης του μοντέλου ουσιαστικά ταυτίζεται με τα πειραματικά δεδομένα αδυνατεί να περιγράψει την κατανάλωση της γλυκόζης και επομένως τη λειτουργία μιας Μ.Κ.Κ. Το συγκεκριμένο μοντέλο με τη κινητική Nernst – Monod δύναται να περιγράψει καλύτερα μικροβιακά ηλεκτροχημικά κελιά (Microbial Electrolysis Cells – MECs) όπου η εφαρμογή του δυναμικού στα ηλεκτρόδια ανταποκρίνεται στην πραγματικότητα αλλά δεν ταιριάζει με τη μοντελοποίηση των Μ.Κ.Κ.

Προτάσεις για Μελλοντική Εργασία

Με βάση τα παραπάνω συμπεράσματα, προκύπτουν ορισμένες προτάσεις οι οποίες μπορούν να αποτελέσουν είτε τη συνέχεια της παρούσας εργασίας είτε εκ νέου κατασκευή μοντέλου για την καλύτερη περιγραφή μιας Μ.Κ.Κ. Η μοντελοποίηση του pH του διαλύματος θαλάμου ανόδου και καθόδου και συνεπώς η καταγραφή του κατά τον κύκλο λειτουργίας της κυψελίδας θα μπορέσει να περιγράψει καλύτερα τα βιοχημικά φαινόμενα που συμβαίνουν σε αυτή και συνεπώς της συνολική λειτουργίας της. Επιπλέον, είναι δυνατόν να εξετασθούν επιπλέον κινητικές όπως αυτή της Nernst – Monod για την άνοδο έτσι ώστε να γίνει σύγκριση μεταξύ τους και των πλεονεκτημάτων της καθεμιάς. Ακόμη, σημαντική είναι η πραγματοποίηση πειραμάτων και η εκ νέου εξαγωγή παραμέτρων από τα πειραματικά δεδομένα έτσι ώστε να συγκριθούν και να επιβεβαιωθούν με αυτές του μοντέλου. Τέλος, όσον αφορά τη προσομοίωση του βιοφίλμ, η ανάπτυξη ενός πηγαίου κώδικα που θα χρησιμοποιεί τις παραμέτρους της κινητικής και θα υπολογίζει ένα πάχος βιοφίλμ που θα αποκρίνεται στην πραγματικότητα μπορεί να αποτελέσει σημαντική βελτίωση όσον αφορά τη μοντελοποίηση του βιοφίλμ.

Παράρτημα Α

Οι τιμές των παραμέτρων που χρησιμοποιήθηκαν για την περιγραφή της Μ.Κ.Κ. στο πρώτο μοντέλο λαμβάνονται από τη διδακτορική διατριβή της Α. Τρεμούλη (2013)[3] παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 1: Τιμές παραμέτρων λειτουργίας και εκτιμώμενων παραμέτρων πρώτου μοντέλου

Παράμετρος	Τιμή
F, σταθερά Faraday	$96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$
R, παγκόσμια σταθερά των αερίων	$8.314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
T, θερμοκρασία	298.15 K
C _{o2} , συγκέντρωση οξυγόνου στη κάθοδο	$0.3125 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$
a _a , ανοδικός συντελεστής μεταφοράς	0.0449
a _c , καθοδικός συντελεστής μεταφοράς	0.3
k _{gl} , ειδικός ρυθμός αντίδρασης ανόδου επί τη συγκέντρωση των μικροοργανισμών	$0.006 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$
k _o , ειδικός ρυθμός αντίδρασης καθόδου	$9.19\cdot 10^{-5} \text{ m}^{12}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$
K _{gl} , η σταθερά κορεσμού της γλυκόζης	$0.0003 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$
K _o , η σταθερά κορεσμού του οξυγόνου	$0.004 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$
C _{dl,a} , η χωρητικότητα διπλοστιβάδας ανόδου	$13721 \text{ F}\cdot\text{m}^{-2}$
C _{dl,c} , η χωρητικότητα διπλοστιβάδας καθόδου	$500 \text{ F}\cdot\text{m}^{-2}$

Παράρτημα Β

Οι τιμές των παραμέτρων που χρησιμοποιήθηκαν για την περιγραφή της Μ.Κ.Κ. στο δεύτερο μοντέλο λαμβάνονται από το άρθρο των Remy Lacroix et al. (2014) [5]

Πίνακας 2: Τιμές παραμέτρων λειτουργίας και εκτιμώμενων παραμέτρων δεύτερου μοντέλου

j_{\max} , μέγιστη πυκνότητα ρεύματος ανόδου	$2 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$
$E_{1/2}$, τιμή δυναμικού ανόδου όταν η πυκνότητα ρεύματος είναι ίση με το ήμισυ του j_{\max}	0.004 V
i_0 , πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής καθόδου	$0.028 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$
α_a , ανοδικός συντελεστής μεταφοράς	0.5
α_c , καθοδικός συντελεστής μεταφοράς	0.5

Βιβλιογραφία

1. Microbial fuel cell: a green approach for the utilization of waste for the generation of bioelectricity, 2016
2. Microbial Fuel Cells: Methodology and Technology, Bruce E Logan, 2006
3. Ανάπτυξη Καινοτόμου Διεργασίας Κυψελίδας Καυσίμου για την Ενεργειακή Αξιοποίηση Υγρών Αποβλήτων, Ασημίνα Ι. Τρεμούλη, 2013
4. Μοντελοποίηση Μικροβιακής Κυψελίδας Καυσίμου με χρήση Comsol Multiphysics®, Θεόφιλος Καμπερίδης, 2019
5. Modelling potential / current distribution in microbial electrochemical systems shows how the optimal bioanode architecture depends on electrolyte conductivity, Remy Lacroix et al., 2014
6. Μηχανική Βιοδιεργασιών, Michael L. Schuler/Fikret Kargi, Πανεπιστημιακές εκδόσεις Ε.Μ.Π., 2005
7. Διαχείριση Υγρών Αποβλήτων, Γεράσιμος Λυμπεράτος/Δημήτριος Βαγενάς, Εκδόσεις Τζιόλα, 2016
8. Βασικές Αρχές Ηλεκτροχημείας, Αντώνης Καραντώνης, Σύνδεσμος Ελληνικών Ακαδημαϊκών Βιβλιοθηκών ΣΕΑΒ, 2015
9. <https://www.simscale.com/blog/2016/10/what-is-finite-element-method/>
10. <https://cshperspectives.cshlp.org/content/2/7/a000398>
11. <https://mahb.stanford.edu/library-item/fossil-fuels-run/>
12. <https://www.nature.com/articles/nrmicro821>
13. Two-dimensional modelling of syntropic glucose conversion in bioanodes for coulombic efficiency optimization, Pierre Belleville et al., 2019
14. <https://www.comsol.com/multiphysics>
15. Υπολογιστική Ανάλυση Με Την Μέθοδο Των Πεπερασμένων Στοιχείων, Α. Μπουντουβής, 1992
16. A 1D mathematical model for microbial fuel cell, V.B. Oliveira et al., 2013
17. Modelling and simulation of two-chamber microbial fuel cell, Y. Zeng et al., 2010
18. Conduction-Based Modeling of the Biofilm Anode of a Microbial Fuel Cell, Andrew Kato Marcus , Cesar I. Torres, Bruce E. Rittman, 2007
19. Determination of glucose diffusion coefficients in biofilms with micro-electrodes, C. C. H. Cronenberg & J. C. van den Heuvel, 1990