



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ



**Ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός Μικροβιακής Κυψελίδας Καυσίμου
με χρήση καινοτόμων κεραμικών ηλεκτροδίων**

Μπαριάμης Κωνσταντίνος

ΑΜ: 05112069

Επιβλέπων: Χρήστος Αργυρούσης, Καθηγητής ΕΜΠ

ΑΘΗΝΑ 2021

Ευχαριστίες

Ιδιαίτερες ευχαριστίες πρέπει να δοθούν στον υπεύθυνο καθηγητή μου Χρήστο Αργυρούση και στον Δρ. Παύλο Πανδή, οι οποίοι αρχικά με εμπιστεύθηκαν με την έμπρακτη εφαρμογή των ιδεών τους και χωρίς την αδιάκοπη καθοδήγηση τους δεν θα έφτανα ποτέ στην παρουσίαση αυτού του κειμένου.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τους συνεργάτες μου στο συγκεκριμένο project Θεόφιλο και Μίνα, καθώς και κάθε άτομο με το οποίο συναναστράφηκα στο εργαστήριο τεχνολογίας υλικών οι οποίοι ήταν πάντα πρόθυμοι να βοηθήσουν δημιουργώντας καθημερινά ένα εξαιρετικό κλίμα δουλειάς.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κύκλο των συμφοιτητών και φίλων καθώς και την οικογένεια μου που με την υπομονή και την βοήθεια τους φτάσαμε μαζί στο τέλος αυτού του κεφαλαίου στη σχολή Χημικών Μηχανικών.

Περίληψη

Ο στόχος της παρούσας εργασίας είναι να βελτιώσει τα ήδη υπάρχοντα ηλεκτρόδια που χρησιμοποιούνται στις Μικροβιακές Κυψελίδες Καυσίμου μέσω της χρήσης κεραμικών ηλεκτροδίων καθόδου. Τα ηλεκτρόδια που χρησιμοποιούνται αυτή τη στιγμή αποτελούνται από μία πλαστική βάση, γεγονός που οδηγεί σε εύθραυστες κατασκευές, ενώ η συνεχής αντικατάσταση και χρήση τέτοιων ηλεκτροδίων σε συνδυασμό με τα διαφορετικά απόβλητα που χρησιμοποιούνται οδηγούν στη φυσική τους φθορά. Με αυτά τα δεδομένα προκύπτει η ανάγκη για πιο άκαμπτα και ανθεκτικά ηλεκτρόδια καθόδου. Τα ηλεκτρόδια που χρησιμοποιούνται στη θέση της ανόδου έχουν βάση άνθρακα και ενώ αποτελούν εξαιρετικά υποστρώματα για τη δημιουργία βιοφίλμ, έχουν αρκετά χαμηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, πράγμα που οδηγεί σε χαμηλή ισχύ στην έξοδο της Μικροβιακής Κυψελίδας Καυσίμου. Στην παρούσα εργασία, παρασκευάζονται νέα σωληνοειδή κεραμικά καθοδικά ηλεκτρόδια από μουλίτη, εφαρμόζοντας 3 διαφορετικές τεχνικές με σκοπό την προσκόλληση του καταλύτη στην εσωτερική τους επιφάνεια. Οι τεχνικές (επικάλυψη με έκπλυση/ επικάλυψη με πινέλο / επικάλυψη με υπερήχους) αναπτύχθηκαν και υποστηρίχθηκαν από βασικές ηλεκτροχημικές μετρήσεις (Γραμμική Βολταμετρία - Linear Sweep Voltammetry - LSV και Ηλεκτροχημική Φασματοσκοπία Εμπέδησης - Electrochemical Impedance Spectroscopy - EIS) προκειμένου να εξεταστούν τόσο η ισχύς όσο και η συνολική αντίσταση του καθοδικού ηλεκτροδίου. Η εξωτερική επιφάνεια του κεραμικού καλύφθηκε με υδρόφοβη επικάλυψη καθώς, κατά τη χρήση του, το ηλεκτρόδιο έρχεται σε επαφή με το απόβλητο του ανολύτη. Επιπλέον, μελετήθηκαν περισσότερα υλικά στην άνοδο προκειμένου να διερευνηθεί η αύξηση της απόδοσης της συνολικής διάταξης. Τα πειράματα έδειξαν ότι είναι δυνατόν να δημιουργηθούν πιο αποδοτικά και ανθεκτικά κεραμικά ηλεκτρόδια καθόδου, ενώ με τη χρήση νέων υλικών στην άνοδο, είναι δυνατή η αύξηση της συνολικής απόδοσης της συσκευής.

Λέξεις - Κλειδιά: Μικροβιακές Κυψελίδες Καυσίμου, κεραμικά ηλεκτρόδια, άνοδος, κάθοδος, Γραμμική Βολταμετρία, Ηλεκτροχημική Φασματοσκοπία Εμπέδησης, επικάλυψη με έκπλυση, επικάλυψη με πινέλο, επικάλυψη με υπερήχους

Abstract

The aim of this thesis is to improve the already existing Microbial Fuel Cell (MFC) electrodes via the use of ceramic-based cathodic electrodes. The state-of-the-art electrodes used consist of a plastic support leading to fragile structures. The continuous replacement and use of such electrodes and the different wastes used lead to the physical deterioration of the supports. In this scope the need of more rigid and durable electrodes is favored. In the scope of the anode electrode setup, typically, carbon-based electrodes are used which are great supports for biofilm creation but with a relatively low electrical conductivity leading to low power output of the Microbial Fuel Cell. In this thesis, new tubular mulite-based ceramic cathodic electrodes were prepared applying 3 different techniques to adhere the catalyst in their inner surface. The techniques (wash coat / brush coat / sono coat) were developed and supported by basic electrochemical measurements (Linear Sweep Voltammetry-LSV and Electrochemical Impedance Spectroscopy-EIS) in order to examine power outputs and total resistance of the cathodic electrode. The outer surface of the ceramic was covered by a hydrophobic coating as, in its use, will be in touch with the waste of the anolyte. In addition, more materials were studied in the anode in order to investigate the increase of the power efficiency of the cell. The experiments showed that it is possible to create more efficient and durable ceramic cathode electrodes, while with the use of new materials in the anode, it is possible to increase the overall efficiency of the device.

Keywords: Microbial Fuel Cells, Ceramic Cathodic Electrodes, electrochemistry, Sonochemistry, Coating techniques

Περιεχόμενα

1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	13
1.1 Μικροβιακές Κυψελίδες Καυσίμου – Microbial Fuel Cells (MKK-MFCs).....	13
1.1.1 Σκοπός χρήσης	13
1.1.2 Αρχή λειτουργίας	13
1.1.3 Βιοφίλμ.....	14
1.1.4 Αντίδραση Αναγωγής Οξυγόνου (Oxygen Reduction Reaction - ORR)	14
1.1.5 Επιρροή pH	15
1.1.6 Θερμοκρασία (T)	15
1.2 Κεραμικά υλικά.....	17
1.3 Ηλεκτροχημικός Χαρακτηρισμός.....	19
1.3.1 Ηλεκτροχημικές Μετρήσεις.....	19
1.3.2 Άνοδος, κάθοδος και ηλεκτρόδιο αναφοράς	24
2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	26
2.1 Υλικά.....	26
2.1.1 Υλικά καθόδου	26
2.1.2 Επιπλέον Δοκιμές Πάστας	27
2.1.3 Υλικά ανόδου	28
2.1.4 Επιπλέον Δοκιμές Υλικών	29
2.2 Οργάνωση πειραμάτων	30
2.2.1 Πλάνο πειραμάτων	30
2.2.2 Μελέτη Υλικών – Τεχνικών παραγωγής ηλεκτροδίων	30
2.2.3 Κατασκευή Τελικών Ηλεκτροδίων – Ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός.....	30
2.2.4 Επιπλέον Μελέτη	31
2.3 Περιγραφή ηλεκτροδίων καθόδου	32
2.3.1 Ηλεκτρόδια με πλαστικό υπόστρωμα:.....	32
2.3.2 Κεραμικό με ενεργό άνθρακα (Ceramic AC) / Κεραμικό με Βιοξυλάνθρακα (Ceramic Biochar):	34
2.4 Τεχνικές παραγωγής κεραμικών καθόδων	39
2.4.1 Επικάλυψη με πινέλο (Brush coat) / Επικάλυψη με έκπλυση (Wash coat)	39
2.4.2 Επικάλυψη με υπερήχους (Sono coat).....	43
2.4.3 Επίστρωση με υδρόφοβο φιλμ (coating)	48

2.5	Τελικά ηλεκτρόδια – Ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός	53
2.5.1	Γενικά χαρακτηριστικά	53
2.5.2	Κατασκευή τελικών ηλεκτροδίων	54
2.5.3	Ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός σε Μικροβιακό Κελί Καυσίμου με πραγματικό απόβλητο	56
2.6	Επιπλέον μελέτη	60
2.6.1	Χρήση κεραμικών ηλεκτροδίων σε κελιά καυσίμου με απόβλητο βιομάζας καταλοίπων τροφίμων (Food Residue Biomass – FORBI).....	60
2.6.2	Κελιά σε σειρά και παράλληλα.....	62
3.	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	64
3.1	Αντίδραση αναγωγής οξυγόνου - ORR	64
3.2	Αγωγή πάστα.....	64
3.3	Συλλογή ρεύματος	65
3.4	Τεχνικές παραγωγής ηλεκτροδίων	65
3.5	Άνοδοι.....	66
3.6	Επίστρωση με υδρόφοβο φιλμ (coating).....	66
4.	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ:.....	68
5.	ΔΗΜΟΣΙΕΥΜΕΝΕΣ ΕΡΓΑΣΙΕΣ.....	71

Λίστα Εικόνων

Εικόνα 1: Διάταξη Μικροβιακής Κυψελίδας Καυσίμου.....	13
Εικόνα 2: Σχηματική λειτουργία Μικροβιακής Κυψελίδας Καυσίμου.....	18
Εικόνα 3: Μετρήσεις PEIS.....	22
Εικόνα 4: Μοντέλο Randle.....	23
Εικόνα 5: Εικόνα 5: MnO ₂ και HSF ₅	26
Εικόνα 6: Σπρέι Γραφίτη.....	27
Εικόνα 7: Άνοδος Γραφίτη.....	28
Εικόνα 8: Σπόγγι ανοξειδωτού χάλυβα.....	29
Εικόνα 9: Ηλεκτρόδιο ανόδου με βάση σωλήνα ανοξειδωτού χάλυβα και επίστρωση γραφίτη.....	29
Εικόνα 10: Απεικόνιση μεμβράνης Goretex.....	32
Εικόνα 11: Ηλεκτρόδιο με πλαστικό υπόστρωμα.....	33
Εικόνα 12: Ηλεκτρόδια καθόδου: Κεραμικό με ενεργό άνθρακα (Ceramic AC) / Κεραμικό με Βιοξυλάνθρακα (Ceramic Biochar).....	34
Εικόνα 13: Επικάλυψη με πινέλο (Brush coat) / Επικάλυψη με έκπλυση (Wash coat) – κεραμικά ηλεκτρόδια καθόδου.....	39
Εικόνα 14: Κεραμικά δοκίμια με επικάλυψη με υπερήχους.....	45
Εικόνα 15: Διαδικασία επικάλυψης με υπερήχους.....	45
Εικόνα 16: 9H MrFix – Auto ceramics coating.....	48
Εικόνα 17: Πορώδες σωλήνα μουλίτη (εικόνα από SEM σε τομή του σωλήνα).....	53
Εικόνα 18: α) Δοκίμιο μουλίτη με πλαστικό πώμα και πλέγμα, β) Προετοιμασία ηλεκτροδίου με ηχοβόληση, γ) Δοκίμιο πριν και μετά την ηχοβόληση.....	55
Εικόνα 19: α) Δοκίμιο μουλίτη πριν την επεξεργασία και τελικά κεραμικά ηλεκτρόδια καθόδου (κενό, WC, BC, SC – από αριστερά στα δεξιά).....	55
Εικόνα 20: α) Αντιδραστήρας προσομοίωσης MKK (Μικρό MFC), β) Συνολική διάταξη τελικών μετρήσεων.....	56
Εικόνα 21: Προετοιμασία κεραμικών ηλεκτροδίων καθόδου / Τελικά κεραμικά ηλεκτρόδια 1-8.....	60
Εικόνα 22: Τελικό κελί MKK.....	61
Εικόνα 23: Μικροβιακές Κυψελίδες Καυσίμου σε σειρά και παράλληλα.....	63

Λίστα Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1: Δυναμικό MKK και κατανάλωση COD σε διαφορετικές τιμές pH.....	15
Διάγραμμα 2: Δυναμικό και κατανάλωση COD σε διαφορετικές τιμές θερμοκρασίας σε 11 κύκλους λειτουργίας.....	16
Διάγραμμα 3: Παράδειγμα Μέτρησης OCV κεραμικού ηλεκτροδίου.....	20
Διάγραμμα 4: Διάγραμμα Τάσης – Έντασης – Ισχύος.....	21
Διάγραμμα 5: Παράδειγμα Nyquist διαγράμματος.....	23
Διάγραμμα 6: Απόδοση ηλεκτροδίου με πλαστικό υπόστρωμα με άνοδο γραφίτη.....	33
Διάγραμμα 7: Απόδοση ηλεκτροδίου με πλαστικό υπόστρωμα με άνοδο σπόγγο	34
Διάγραμμα 8: Απόδοση κεραμικού με ενεργό άνθρακα (Ceramic AC) με άνοδο γραφίτη.....	35
Διάγραμμα 9: Απόδοση κεραμικού με ενεργό άνθρακα (Ceramic AC) με άνοδο sponge.....	35
Διάγραμμα 10: Απόδοση κεραμικού με βιοξυλάνθρακα (Ceramic Biochar) με άνοδο γραφίτη.....	36
Διάγραμμα 11: Απόδοση κεραμικού με βιοξυλάνθρακα (Ceramic Biochar) με άνοδο σπόγγο.....	36
Διάγραμμα 12: Απόδοση κεραμικού ηλεκτροδίου με έκπλυση με άνοδο γραφίτη.....	40
Διάγραμμα 13: Απόδοση κεραμικού ηλεκτροδίου με έκπλυση με άνοδο σπόγγο.....	40
Διάγραμμα 14: Απόδοση κεραμικού ηλεκτροδίου με πινέλο με άνοδο γραφίτη.....	41
Διάγραμμα 15: Απόδοση κεραμικού ηλεκτροδίου με πινέλο με άνοδο σπόγγο.....	41
Διάγραμμα 16: Απόδοση BWC ηλεκτροδίου με άνοδο γραφίτη.....	42
Διάγραμμα 17: Απόδοση BWC ηλεκτροδίου με άνοδο σπόγγο.....	42
Διάγραμμα 18: Απόδοση πλέγματος ανοξειδωτού χάλυβα με άνοδο γραφίτη.....	44
Διάγραμμα 19: Απόδοση καλωδίου χαλκού με άνοδο γραφίτη.....	44
Διάγραμμα 20: Αποδόσεις κεραμικών ηλεκτροδίων με χρήση της τεχνικής με υπερήχους.....	46
Διάγραμμα 21: Κεραμικό χωρίς επίστρωση με άνοδο γραφίτη.....	48
Διάγραμμα 22: Κεραμικό χωρίς επίστρωση με άνοδο σπόγγο.....	49
Διάγραμμα 23: Κεραμικό με 3 επιστρώσεις με άνοδο γραφίτη	49
Διάγραμμα 24: Κεραμικό με 3 επιστρώσεις με άνοδο σπόγγο.....	50
Διάγραμμα 25: Κεραμικό με 5 επιστρώσεις με άνοδο γραφίτη.....	50
Διάγραμμα 26: Κεραμικό με 5 επιστρώσεις με άνοδο σπόγγο.....	51
Διάγραμμα 27: Καμπύλες ισχύος και ρεύματος για τα τρία ηλεκτρόδια.....	57
Διάγραμμα 28: Αφαίρεση COD για κάθε ηλεκτρόδιο.....	57
Διάγραμμα 29: Διάγραμμα αντίστασης (Nyquist - EIS) για τα τελικά WC, BC, SC ηλεκτρόδια.....	58
Διάγραμμα 30: Ηλεκτρόδια 1-4 (πάστα οξειδίου του μαγγανίου) με άνοδο γραφίτη σε διάλυμα NaCl..	61
Διάγραμμα 31: Καμπύλες ισχύος παράλληλης σύνδεσης.....	62
Διάγραμμα 32: Καμπύλες ισχύος σύνδεσης σε σειρά.....	63

Λίστα από Πίνακες

Πίνακας 1: Αποτελέσματα ηλεκτροδίων καθόδου ως προς την άνοδο γραφίτη.....	37
Πίνακας 2: Αποτελέσματα ηλεκτροδίων καθόδου ως προς την άνοδο σπόγγου.....	37
Πίνακας 3: Απόδοση ηλεκτροδίων ανόδου ως προς την κάθοδο με πλαστικό υπόστρωμα.....	37
Πίνακας 4: Απόδοση ηλεκτροδίων ανόδου ως προς την κεραμική κάθοδο με ενεργό άνθρακα.....	37
Πίνακας 5: Απόδοση ηλεκτροδίων ανόδου ως προς την κεραμική κάθοδο με βιοξυλάνθρακα.....	37
Πίνακας 6: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα των τεχνικών ως προς τις ανόδους γραφίτη και σπόγγου...42	
Πίνακας 7: Αποτελέσματα ρεύματος και ισχύος κεραμικών με υπερήχους.....	46
Πίνακας 8: Σύγκριση κεραμικών με 5,3 και καθόλου επιστρώσεις.....	51
Πίνακας 9: Κεραμικό με $HSF54+MnO_2$ vs Κεραμικό με $HSF54+AC$	51
Πίνακας 10: Πάχος και μάζα αγωγίμης πάστας.....	55
Πίνακας 11: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα ισχύος ηλεκτροδίων.....	57
Πίνακας 12: Παράμετροι αντίστασης για κάθε ηλεκτρόδιο.....	58

Συνομογραφίες και Ακρωνύμια

AC_(κύκλωμα) Alternating Current

AC Activated Carbon

BC Brush Coat

BWC Brush/Wash Coat

CE Counter Electrode

COD Chemical Oxygen Demand – Χημικά απαιτούμενο οξυγόνο

DC Direct Current

LSV Linear Sweep Voltammetry

MKK Μικροβιακή Κυψελίδα Καυσίμου

MFC Microbial Fuel Cell

ORR Oxygen Reduction Reaction – Αντίδραση αναγωγής οξυγόνου

OCV Open Circuit Voltage

PEIS Potentiostatic Electrochemical Impedance Spectroscopy

PTFE Πολυτετραφθοροαιθυλένιο

RE Reference Electrode

SC Sono Coat

SEM Scanning Electron Microscopy

WE Working Electrode

WC Wash Coat

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. Θεωρητικό μέρος

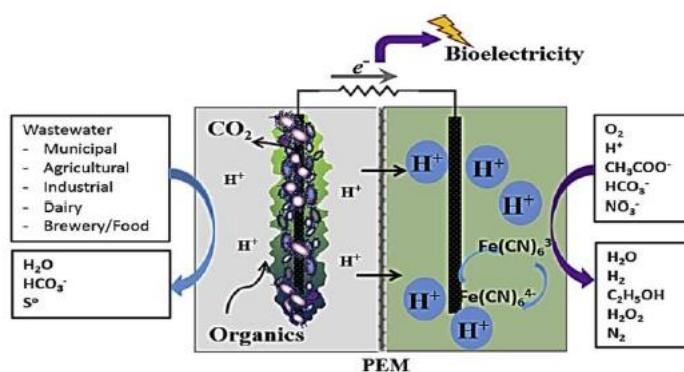
1.1 Μικροβιακές Κυψελίδες Καυσίμου – Microbial Fuel Cells (MKK-MFCs)

1.1.1 Σκοπός χρήσης

Οι Μικροβιακές Κυψελίδες Καυσίμου (MKK) μελετώνται τα τελευταία χρόνια εκτενώς καθώς αποτελούν μια προσπάθεια λύσης του ενεργειακού ζητήματος. Οι έντονες και συνεχώς αυξανόμενες ανάγκες του ανθρώπου για παραγωγή ενέργειας σε συνδυασμό με την ταυτόχρονη εξάντληση των μη ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, έχει ως αποτέλεσμα τη στροφή της έρευνας στην εύρεση νέων πηγών οι οποίες θα είναι ανανεώσιμες αλλά και φιλικές προς το περιβάλλον. Παράλληλα, πολλές βιομηχανίες όπως αυτές του πετρελαίου, βιομηχανίες δέρματος αλλά και τροφίμων, παράγουν μεγάλες ποσότητες λυμάτων πλούσιων σε οργανικό φορτίο. Τα λύματα αυτά, αν δεν καθαριστούν, προκαλούν μεγάλες ζημιές τόσο στα τοπικά οικοσυστήματα ενώ επηρεάζουν παράλληλα την ποσιμότητα του νερού αλλά και την τοπική γεωργία. Οι Μικροβιακές Κυψελίδες Καυσίμου λοιπόν αποτελούν μια τέτοια λύση καθώς συνδυάζουν αυτά τα δύο χαρακτηριστικά, εκμεταλλεύονται δηλαδή την ενέργεια που προέρχεται από την βιομάζα προς παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας με ταυτόχρονο καθαρισμό του υγρού αποβλήτου. Ο συνδυασμός αυτός της παραγωγής πράσινης ενέργειας με την αξιοποίηση αποβλήτων είναι ο κύριος λόγος που οι MKK ενισχύουν όλο και περισσότερο τη θέση τους στη λύση του ενεργειακού ζητήματος[9][35].

1.1.2 Αρχή λειτουργίας

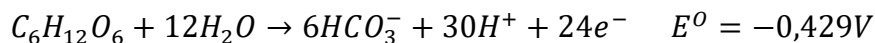
Οι Μικροβιακές Κυψελίδες Καυσίμου (Microbial Fuel Cells – MFCs) είναι στην ουσία διατάξεις από τις οποίες παράγεται ενέργεια αξιοποιώντας τον μικροβιακό μεταβολισμό. Ο τρόπος λειτουργίας μιας MKK μοιάζει με αυτόν της μπαταρίας καθώς διαθέτει δύο ηλεκτρόδια συνδεδεμένα μεταξύ τους μέσω ενός αγωγού ηλεκτρονίων, με κύρια διαφορά ότι χρησιμοποιεί ηλεκτροπαραγωγούς μικροοργανισμούς οι οποίοι καταναλώνουν το υγρό απόβλητο για να τροφοδοτήσουν την λειτουργία της [1][9].



Εικόνα 1: Διάταξη Μικροβιακής Κυψελίδας Καυσίμου[33]

Πιο συγκεκριμένα τα βακτήρια κερδίζουν ενέργεια καταναλώνοντας το οργανικό υπόστρωμα, όπως για παράδειγμα τη γλυκόζη που είναι δότης ηλεκτρονίων,

μεταφέροντας τα ηλεκτρόνια στον τελικό ηλεκτρονιακό δέκτη που στην περίπτωση των MFCs είναι το οξυγόνο, προς παραγωγή νερού. Το μέσο μεταφοράς δεν είναι άλλο από το απόβλητο που χρησιμοποιείται. Στο παράδειγμα της γλυκόζης η αντίδραση που λαμβάνει χώρα είναι η ακόλουθη:



Τα βακτήρια της διάταξης είναι αναερόβιοι μικροοργανισμοί πράγμα που καθιστά αναγκαία την ύπαρξη αναερόβιων συνθηκών στο εσωτερικό του κελιού οι οποίες επιτυγχάνονται με το κλείσιμο αεροστεγώς των κελιών. Τα βακτήρια αυτά προσκολλώνται στην άνοδο δημιουργώντας ένα υπόστρωμα (βιοφίλμ) στο οποίο λαμβάνει χώρα η οξείδωση του οργανικού υποστρώματος[37].

1.1.3 Βιοφίλμ

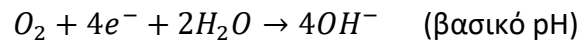
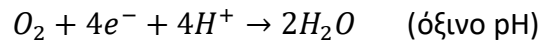
Το βιοφίλμ αποτελείται στην πραγματικότητα από συσσωματώματα μικροοργανισμών και φαίνεται να παίζει σημαντικό ρόλο στην απόδοση του κελιού. Η δημιουργία του εξαρτάται τόσο από το υλικό της ανόδου όσο και από παράγοντες όπως το COD των λυμάτων καθώς για να αναπτυχθεί είναι απαραίτητη η ύπαρξη οργανικού υποστρώματος. Ωστόσο, αυτό δεν σημαίνει ότι ο σχηματισμός πολύ έντονου βιοφίλμ οδηγεί και σε μεγαλύτερες αποδόσεις καθώς κάτι τέτοιο θα παρεμπόδιζε τόσο τη μεταφορά των ηλεκτρονίων αλλά και τη γενικότερη μεταφορά μάζας στο εσωτερικό του κελιού.

Άλλος ένας παράγοντας που σχετίζεται με την απόδοση του κελιού και έχει άμεση σύνδεση με το βιοφίλμ είναι αυτός της επαφής του βιοφίλμ με το ηλεκτρόδιο. Σε αυτή την περίπτωση είναι προφανές ότι η μεγαλύτερη επιφάνεια επαφής οδηγεί σε καλύτερη αγωγιμότητα και κατ' επέκταση υψηλότερη απόδοση. Τέλος, πρέπει να σημειωθεί ότι το βιοφίλμ να μην αναπτύσσεται ευκολότερα σε συγκεκριμένα υλικά όπως ο γραφίτης, αλλά παρατηρείται αρκετές φορές και στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων καθόδου γεγονός που μειώνει την επιφάνεια επαφής ηλεκτροδίου και διαλύματος και συνεπώς την απόδοση του κελιού. Για το λόγο αυτό επιλέγεται συνήθως ο γραφίτης ως υλικό της ανόδου, ενώ στην κάθοδο η χρήση άλλου υλικού ευνοεί την καλύτερη λειτουργία του κελιού [3][13].

1.1.4 Αντίδραση Αναγωγής Οξυγόνου (Oxygen Reduction Reaction - ORR)

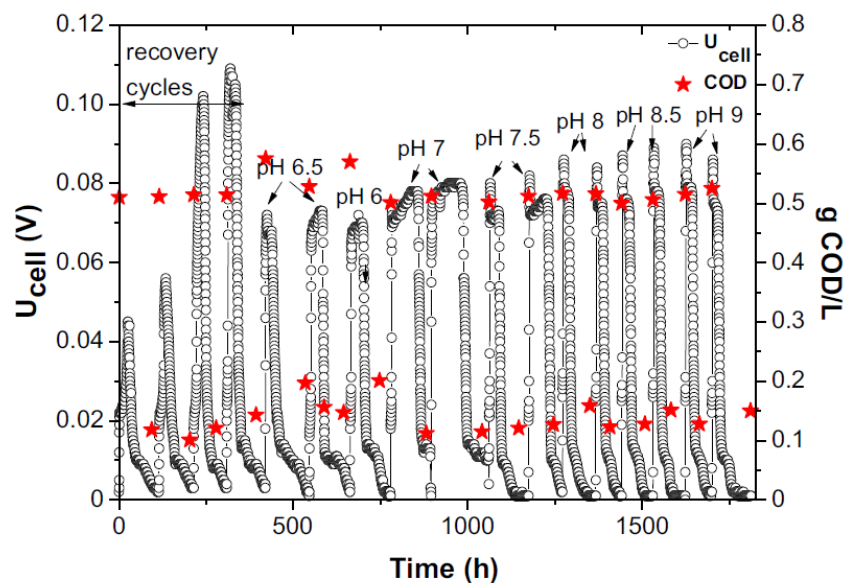
Η αντίδραση δέσμευσης του οξυγόνου ονομάζεται Oxygen Reduction Reaction (ORR) και αποτελεί έναν από τους παρεμποδιστές στην αύξηση της απόδοσης της αντίδρασης καθώς το παραγόμενο από την αντίδραση νερό εισέρχεται στο διάλυμα διαταράσσοντας το pH και κατ' επέκταση μειώνοντας την αποδοτικότητα του συστήματος. Στην παρούσα εργασία, η ανάπτυξη κεραμικών ηλεκτροδίων στοχεύει και στην απομάκρυνση του παραγόμενου νερού από το εσωτερικό της Μικροβιακής Κυψελίδας Καυσίμου. Τα προς παραγωγή κεραμικά ηλεκτρόδια λαμβάνουν το οξυγόνο από τον ατμοσφαιρικό αέρα και η ORR λαμβάνει χώρα στην εσωτερική επιφάνεια των ηλεκτροδίων, έξω δηλαδή από το ηλεκτροχημικό κελί, με αποτέλεσμα το παραγόμενο νερό να μην εισέρχεται στο κελί αφήνοντας έτσι ανεπηρέαστο το pH

του διαλύματος. Ανάλογα με το αν είναι όξινο ή βασικό το PH του κελιού η ORR εκφράζεται ως εξής [7][32]:



1.1.5 Επιρροή pH

Στις MKK το pH επηρεάζει παράγοντες όπως τη συγκέντρωση των ιόντων στο διάλυμα, την κίνηση των πρωτονίων στο διάλυμα αλλά και τον σχηματισμό του βιοφίλμ στα ηλεκτρόδια που έρχονται σε επαφή με τους μικροοργανισμούς. Παρατηρείται ότι όταν το pH κυμαίνεται από 8 έως 10 τότε η MKK λειτουργεί στο μέγιστο των δυνατοτήτων της. Πιο συγκεκριμένα, πειράματα έδειξαν ότι στις συγκεκριμένες τιμές pH (8-10) η ποσότητα COD που αφαιρείται είναι κατά 77% περισσότερη από την αντίστοιχη ποσότητα COD που δεσμεύεται σε πιο όξινο pH (5-7), ενώ παράλληλα αυξήθηκε και η τελική ισχύς της διάταξης κατά 80% [2]. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι κατά τη διάρκεια λειτουργίας μίας MKK το pH μεταβάλλεται ανάλογα με την παροχή υγρού υπολείμματος που επιλέγεται και κατά πόσο αυτή είναι όξινη ή βασική. Ωστόσο οι σταθερές τιμές PH διευκολύνουν τόσο την μελέτη των MKK αλλά και την ομαλή τους λειτουργία.



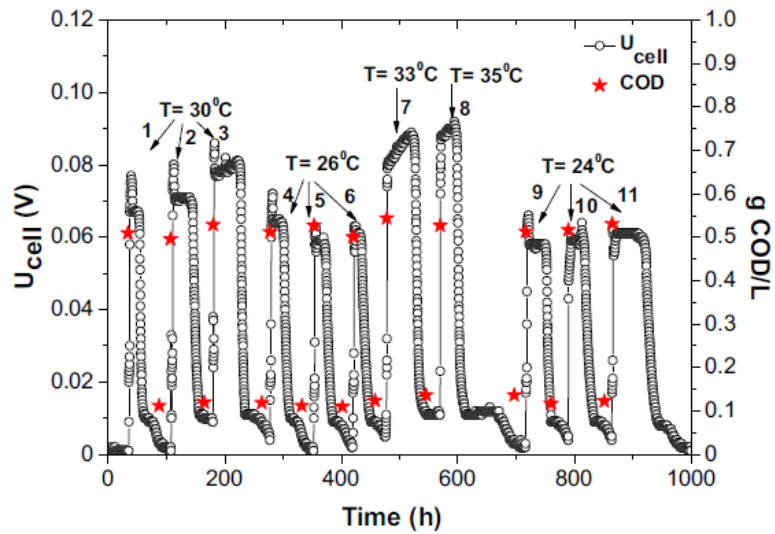
Διάγραμμα 1: Δυναμικό MKK και κατανάλωση COD σε διαφορετικές τιμές pH[2]

Στο παραπάνω διάγραμμα φαίνεται πως η -ανά δύο κύκλους λειτουργίας- αύξηση του pH κατά 0,5 αυξάνει το δυναμικό της MKK.

1.1.6 Θερμοκρασία (T)

Σε πειράματα που έγιναν σχετικά με το κατά πόσο η λειτουργία της MKK επηρεάζεται από την θερμοκρασία, τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η υψηλότερη θερμοκρασία ευνοεί τη λειτουργία τους. Ενώ η απορρόφηση του COD φαίνεται να μένει σχετικά ανεπηρέαστη, το δυναμικό του κελιού μεγιστοποιείται στις υψηλότερες

θερμοκρασίες, γεγονός που δίνει την δυνατότητα επίτευξης μεγαλύτερης ισχύος. Αυτή η αύξηση του δυναμικού αποδίδεται στο γεγονός ότι η μεταβολική δραστηριότητα των βακτηρίων ευνοείται στις υψηλότερες θερμοκρασίες [2].



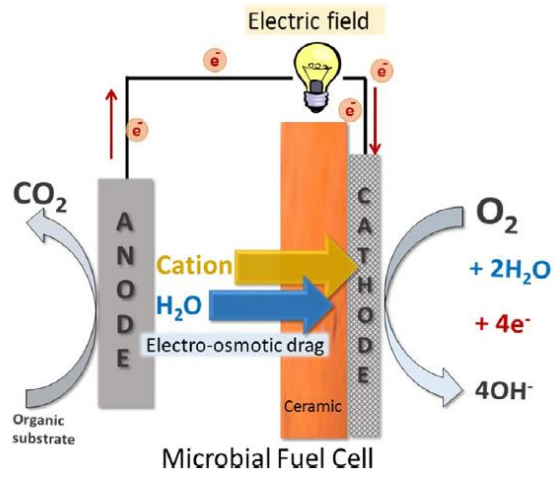
Διάγραμμα 2: Δυναμικό και κατανάλωση COD σε διαφορετικές τιμές θερμοκρασίας σε 11 κύκλους λειτουργίας[2]

1.2 Κεραμικά υλικά

Ιστορικά η χρήση των κεραμικών υλικών εμφανίζεται σε πολλούς πολιτισμούς ανά τον κόσμο και εμπλέκεται τόσο στην καθημερινότητα τους σε μορφή εργαλείων και οικιακών σκευών όσο και στην τέχνη. Από πλευράς ηλεκτροχημικού ενδιαφέροντος η αρχαιότερη ανακάλυψη τοποθετείται περίπου 2000 χρόνια πριν και ονομάζεται μπαταρία της Βαγδάτης. Η συγκεκριμένη κεραμική κατασκευή αποτελείται από ένα κεραμικό σκεύος στο εσωτερικό του οποίου είναι τοποθετημένα ένας χάλκινος κύλινδρος και μία σιδερένια ράβδος. Με την τοποθέτηση στο εσωτερικό του κάποιου είδους ηλεκτρολύτη όπως για παράδειγμα απλού ξυδιού, η συσκευή αυτή θα μπορούσε να λειτουργήσει σαν μπαταρία. Η χρήση του δεν είναι γνωστή αλλά οι επικρατέστερες υποθέσεις είναι ότι θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί σαν πηγή ενέργειας σε διαδικασίες γαλβανισμού χρυσού ή άλλων μετάλλων ή ακόμα και στην απολύμανση του νερού[18][16].

Κεραμικά υλικά χρησιμοποιούνται ακόμα και σήμερα στην ηλεκτροχημική απολύμανση του νερού κυρίως στην επεξεργασία των ρύπων με τη χρήση μεμβρανών και φίλτρων[19][20]. Κεραμικές μεμβράνες μπορούν να επεξεργαστούν κατάλληλα ώστε να είναι διαπερατές από συγκεκριμένα κατιόντα με τελικό αποτέλεσμα την απολύμανση του νερού με ηλεκτροδιάλυση[21]. Ανάλογα το διάλυμα ή την επιθυμητή επεξεργασία χρησιμοποιούνται διαφορετικοί τύποι κεραμικών όπως ο μολύβης, η αλούμινα ή το πυρίτιο (silica).

Μια εναλλακτική χρήση κεραμικών είναι μέσω της ηλεκτρο-οσμωτικής ροής. Ένα φαινόμενο κατά το οποίο το νερό μπορεί να διαρρέει μέσω ενός πορώδους κεραμικού, υπό την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου[22]. Όταν ένα ηλεκτρικό πεδίο δρα σε ένα διάλυμα ηλεκτρολύτη, τα κατιόντα μετακινούνται στην κάθοδο και τα ανιόντα μετακινούνται στην άνοδο. Η μεταφορά των ιόντων και των μορίων του διαλύματος σε συνδυασμό με τη ροή του υγρού από την μεμβράνη οδηγεί σε μια ηλεκτρο-οσμωτική συμπεριφορά. Η τεχνική αυτή είναι μια αποδοτική μέθοδος επεξεργασίας του νερού κατά την οποία υδατοδιαλυτά οργανικά αφαιρούνται από το διάλυμα. Μια τέτοια τεχνική μπορεί να εφαρμοστεί και σε κυψελίδες καυσίμου ωστόσο η συγκεκριμένη περίπτωση δεν αναλύεται στην παρούσα εργασία[23].



Εικόνα 2: Σχηματική λειτουργία ηλεκτρο-οσμωτικής ροής[16]

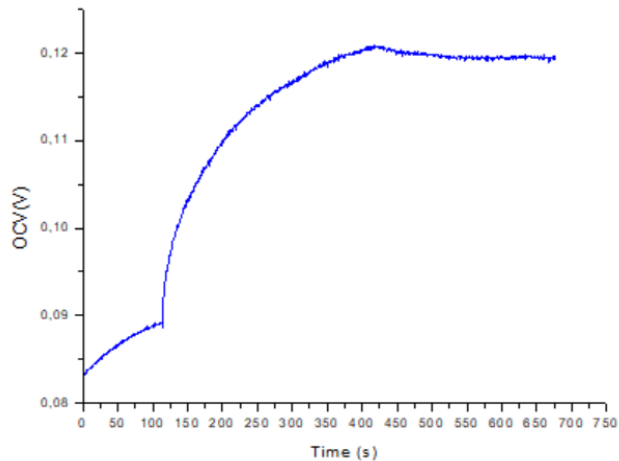
1.3 Ηλεκτροχημικός Χαρακτηρισμός

Μακροσκοπικά, οι Μικροβιακές Κυψελίδες Καυσίμου είναι στην πραγματικότητα διατάξεις από τις οποίες παράγεται ηλεκτρισμός. Για τον λόγο αυτό ο ηλεκτροχημικός τους χαρακτηρισμός, δηλαδή η μελέτη τους με βολταμετρικές τεχνικές και τεχνικές μέτρησης της σύνθετης αντίστασης που εμφανίζουν, θεωρείται νευραλγικής σημασίας για την κατανόηση της λειτουργίας τους, αλλά και των επιμέρους εσωτερικών παραμέτρων που καθιστούν ένα κελί λειτουργικό και αποδοτικό. Οι τεχνικές αυτές είναι μη καταστρεπτικές και δίνουν μια σαφή εικόνα για την ηλεκτροχημική συμπεριφορά των υλικών που χρησιμοποιούνται για να συνθέσουν το τελικό ηλεκτρόδιο αλλά και για τη σχέση ηλεκτροδίων και ηλεκτρολύτη. Επίσης, παρέχουν την δυνατότητα μελέτης της διάταξης σαν ένα ισοδύναμο κύκλωμα πράγμα που διευκολύνει πολύ την εξαγωγή συμπερασμάτων τόσο στην πορεία των πειραμάτων κατευθύνοντας έτσι την έρευνα, όσο και στο τέλος εξάγοντας τα τελικά συμπεράσματα. Οι τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν σε όλη την πορεία των πειραμάτων πραγματοποιήθηκαν με ποτενσιοστάτη (Biologic SP-150 / EC- Lab software) και ήταν οι εξής:

1.3.1 Ηλεκτροχημικές Μετρήσεις

- **Τάση Ανοιχτού Κυκλώματος (Open Circuit Voltage – OCV)**

Η τεχνική OCV επιτρέπει την καταγραφή του δυναμικού του συστήματος μέχρι αυτό να φτάσει σε θερμοδυναμική ισορροπία. Πιο συγκεκριμένα, τα ηλεκτρόδια ανόδου, καθόδου και το ηλεκτρόδιο αναφοράς συνδέονται με τον ποτενσιοστάτη ο οποίος καταγράφει το δυναμικό της διάταξης από την αρχή της καταβύθισης των ηλεκτροδίων στο διάλυμα μέχρι και το σημείο θερμοδυναμικής ισορροπίας τους. Κατά τη διάρκεια της τεχνικής αυτής στο σύστημα δεν εφαρμόζεται σε αυτό κάποιο δυναμικό. Η συγκεκριμένη τεχνική χρησιμοποιήθηκε για να μελετηθεί ποιο είναι το μέγιστο δυναμικό που μπορεί να υποστηρίξει η διάταξη και κατ' επέκταση το κελί που θα κατασκευαζόταν με τα ίδια ηλεκτρόδια και τα υλικά τους. Με αυτό τον τρόπο γίνεται μια πρώτη εκτίμηση της λειτουργίας της διάταξης και του πώς αυτό θα συμπεριφερθεί από πλευράς απόδοσης σε σύγκριση με τα ήδη υπάρχοντα ηλεκτρόδια.



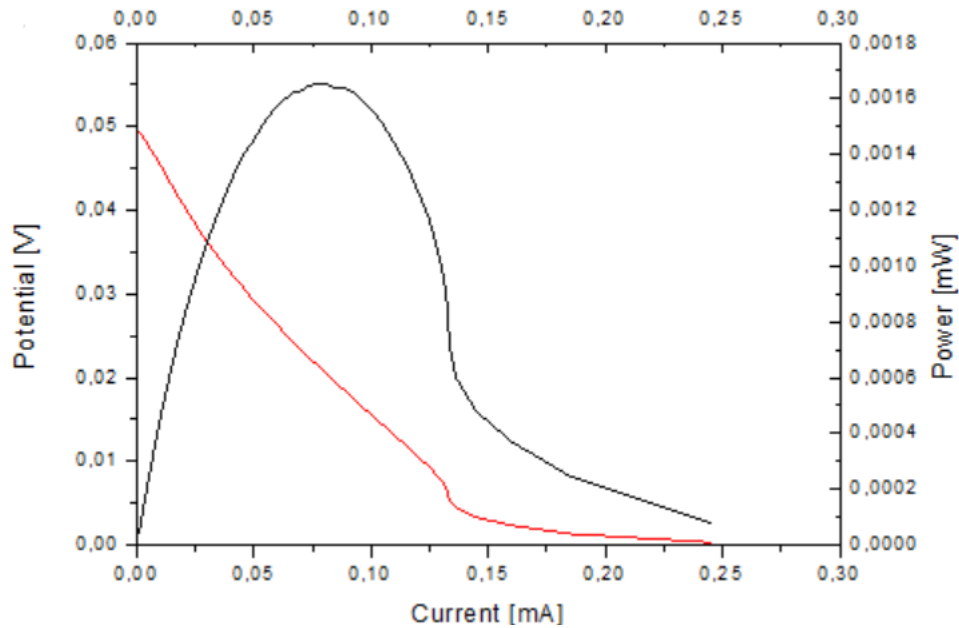
Διάγραμμα 3: Παράδειγμα Μέτρησης OCV κεραμικού ηλεκτροδίου

Στο παράδειγμα του διαγράμματος γίνεται καταγραφή του δυναμικού σε κεραμικό ηλεκτρόδιο, μέτρηση που πραγματοποιήθηκε κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας, ενώ στην άνοδο είναι γραφίτης. Στο διάγραμμα φαίνεται χαρακτηριστικά ότι στα 420 περίπου δευτερόλεπτα επέρχεται θερμοδυναμική ισορροπία και το δυναμικό παραμένει σταθερό στα 0,12V. Η καταγραφή του OCV είναι σημαντική καθώς φαίνεται η συμπεριφορά της διάταξης στην πάροδο του χρόνου ενώ παράλληλα δίνει τις απαραίτητες πληροφορίες για την συνέχεια των μετρήσεων καθώς η τιμή του δυναμικού της ισορροπίας αποτελεί μία από τις εισόδους των παραμέτρων για την επόμενη μέτρηση LSV. Είσοδος για τη συγκεκριμένη μέτρηση είναι μόνο ο χρόνος καταγραφής του δυναμικού ο οποίος πρέπει να είναι αρκετός ώστε να παρατηρηθεί μέσω του δυναμικού η θερμοδυναμική ισορροπία.

- **Γραμμική Βολταμετρία (Linear Sweep Voltammetry - LSV)**

Μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας και την καταγραφή της τιμής του δυναμικού στο συγκεκριμένο σημείο, ακολουθούν οι μετρήσεις LSV απ' όπου προκύπτει τελικά και η ισχύς της διάταξης. Η συγκεκριμένη τεχνική στηρίζεται στην εφαρμογή διαφοράς δυναμικού στα άκρα των ηλεκτροδίων με ταυτόχρονη καταγραφή του ρεύματος που διαπερνά τη διάταξη. Το δυναμικό αυξάνεται σταδιακά με σταθερό βήμα το οποίο δίνεται ως είσοδος στον ποτενσιοστάτη από την τιμή 0 μέχρι την τιμή του OCV που μετρήθηκε προηγουμένως. Το βήμα που επιλέγεται για τα πειράματα είναι 0,3mV/s. Η τιμή αυτή επιλέγεται γιατί οδηγεί σε να μεν χρονοβόρες μετρήσεις αλλά εξάγει ακριβή αποτελέσματα καθώς η αύξηση της διαφοράς δυναμικού γίνεται αργά και ομαλά. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται σε άξονες I-V, επεξεργάζονται κατάλληλα και εξάγονται οι τελικές καμπύλες της απόδοσης (Power) της διάταξης.

Η επεξεργασία των σημείων αυτών δίνει τελικά τη μέγιστη απόδοση του κελιού. Η απόδοση αυτή μετριέται σε mW και προκύπτει από τον τύπο $P=IV$. Τα τελικά αποτελέσματα παρουσιάζονται σε ένα κοινό διάγραμμα από το οποίο προκύπτουν και οι τιμές μέγιστης ισχύος και ρεύματος ανά μονάδα επιφάνειας[8].



Διάγραμμα 4: Διάγραμμα Τάσης – Έντασης - Ισχύος

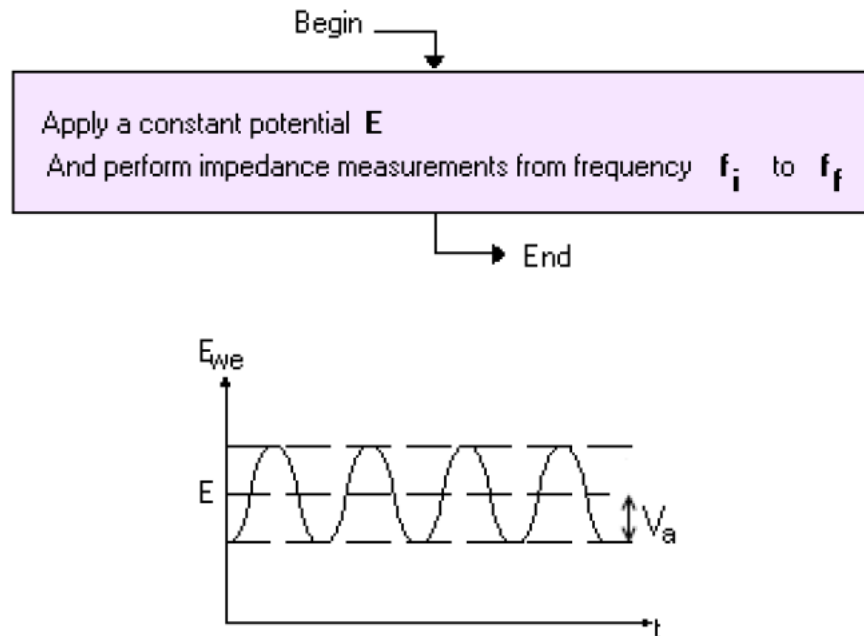
Στο συγκεκριμένο παράδειγμα χρησιμοποιήθηκε κεραμικό ηλεκτρόδιο στην κάθοδο, ενώ στη θέση της ανόδου ήταν γραφίτης. Η κόκκινη γραμμή είναι αυτή που προκύπτει από τα σημεία του σήματος του ποτενσιοστάτη ενώ η μαύρη γραμμή είναι η καμπύλη ισχύος που δίνει η διάταξη και προκύπτει από τον τύπο $P=IV$. Στο συγκεκριμένο παράδειγμα είναι $P_{\max}=0,0016\text{mW}$ [25]. Για την καλύτερη σύγκριση των αποτελεσμάτων οι τιμές που προκύπτουν ανάγονται ανά επιφάνεια (cm^2) ή μάζα (g) καταλύτη. Με βάση τα διαγράμματα ισχύος γίνεται η επιλογή των αποδοτικότερων ηλεκτροδίων και αποτελούν καθ' όλη τη διάρκεια της πειραματικής πορείας τις κατευθυντήριες γραμμές για τη συνέχεια των πειραμάτων[38].

- **Ηλεκτροχημική Φασματοσκοπία Εμπέδησης (Potentiostatic Electrochemical Impedance Spectroscopy - PEIS)[5]**

Οι PEIS μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν για την εξαγωγή συμπερασμάτων αναφορικά με την αντίσταση που φέρει κάθε διάταξη αν αυτή αντιμετωπιστεί σαν κύκλωμα AC. Εκτός της αντίστασης R που προκύπτει από το νόμο του Ohm στα DC κυκλώματα, στις διατάξεις των πειραμάτων συναντώνται ακόμα δύο νέα μεγέθη. Η αντίσταση του πηνίου (inductance) η οποία συμβολίζεται με L και η αντίσταση που προκαλείται από την αποθήκευση του φορτίου μεταξύ των αγωγών καθώς αυτοί ομοιάζουν με τη συμπεριφορά ενός πυκνωτή σε ένα AC κύκλωμα (capacitance- C). Τα δύο νέα μεγέθη μαζί ονομάζονται reactance και συμβολίζονται με X , ενώ η συνολική σύνθετη αντίσταση που προκύπτει ονομάζεται εμπέδηση (impedance- Z) και εκφράζεται σε μορφή μιγαδικού αριθμού, το πραγματικό μέρος του οποίου αναφέρεται στην αντίσταση R , ενώ το φανταστικό στην reactance (X). Όπως και η απλή αντίσταση έτσι και η εμπέδηση μετρούνται σε Ohm(Ω)[13][25].

Η διαδικασία που ακολουθείται είναι παρόμοια με τις προηγούμενες καθώς η διάταξη πρέπει να βρίσκεται σε θερμοδυναμική ισορροπία. Στα άκρα των

ηλεκτροδίων εφαρμόζεται τάση ίση με αυτή του OCV η οποία μεταβάλλεται περιοδικά με πλάτος $V_a=10\text{mV}$ από την αρχική του τιμή έχει δοθεί ως είσοδος. Η συχνότητα της περιοδικής αυτής μεταβολής επιλέγεται στην αρχή της μέτρησης να είναι αρκετά υψηλή ($f_i=1\text{MHz}$) και μειώνεται σταδιακά προσεγγίζοντας το $f_f=1\text{mHz}$.



Εικόνα 3: Μετρήσεις PEIS[17]

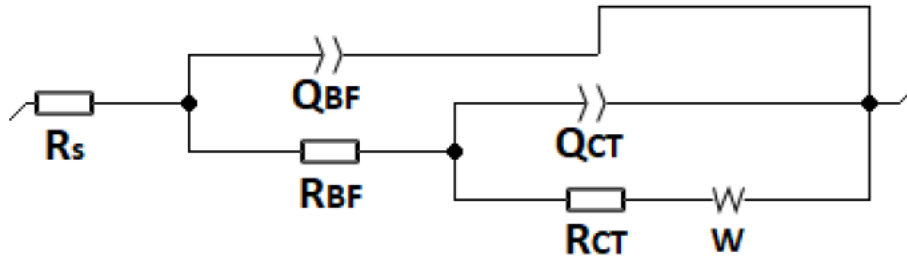
Τα αποτελέσματα της συχνοτικής ανάλυσης δίνονται συνήθως σε δύο διαγράμματα Bode και Nyquist. Στο μεν Nyquist, το πραγματικό μέρος της σύνθετης αντίστασης εμφανίζεται στον παράλληλο άξονα, ενώ το φανταστικό μέρος στον κάθετο. Κάθε σημείο αναπαριστά την αντίσταση που μετρήθηκε στην συγκεκριμένη συχνότητα. Ωστόσο η συχνότητα αυτή δεν εμφανίζεται γραφικά. Το Bode διάγραμμα ξεπερνά τον περιορισμό αυτό απεικονίζοντας τον δεκαδικό λογάριθμο της συχνότητας στον παράλληλο άξονα και τον δεκαδικό λογάριθμο του μέτρου της εμπέδησης στον κάθετο. Η γωνία του μιγαδικού αριθμού εμφανίζεται και αυτή στο διάγραμμα Bode στον δεξί κάθετο άξονα. Ενδεικτικά για την εμπέδηση Z ισχύουν:

- $|Z| = \sqrt{Z_R^2 + Z_I^2}$
- $\theta = \tan^{-1} \left(\frac{Z_I}{Z_R} \right)$

Όπου Z_R το πραγματικό μέρος, Z_I το φανταστικό μέρος του μιγαδικού και θ η γωνία του.

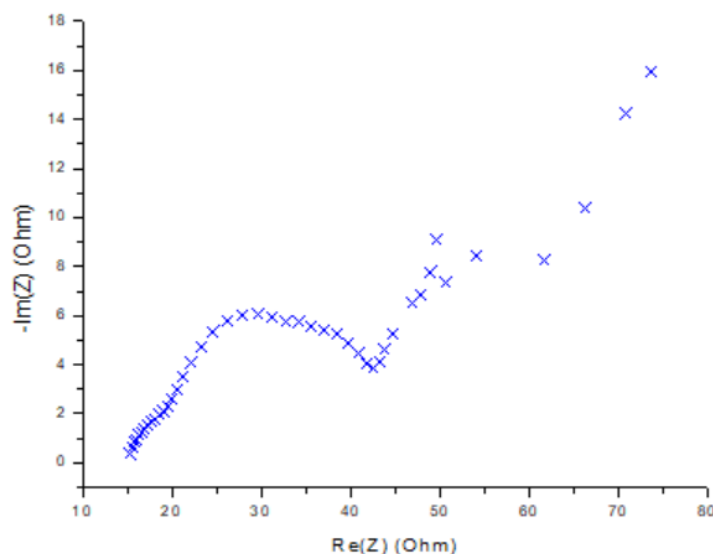
Βιβλιογραφικά γίνεται χρήση και των δύο διαγραμμάτων[31] ωστόσο στην παρούσα εργασία γίνεται χρήση μόνο του Nyquist διαγράμματος καθώς με την κατάλληλη επεξεργασία των δεδομένων του, εξάγονται σημαντικά συμπεράσματα για την αντίσταση που εμφανίζεται στο εσωτερικό της διάταξης. Πιο συγκεκριμένα, για τον προσδιορισμό των επιμέρους αντιστάσεων που συνθέτουν την εμπέδηση σχεδιάζεται και μελετάται το ισοδύναμο κύκλωμα που περιγράφει καλύτερα τη

συνολική διάταξη. Για το σύστημα τριών ηλεκτροδίων (ανόδου, καθόδου και ηλεκτροδίου αναφοράς) σε διάλυμα προκύπτει ότι το καταλληλότερο μοντέλο είναι το μοντέλο Randle.



Εικόνα 4: Μοντέλο Randle [5]

Ως R_s λογίζεται η αντίσταση του διαλύματος, ως R_{BF} η αντίσταση του βιοφίλμ, ενώ ως R_{CT} η αντίσταση της ολικής μεταφοράς φορτίου, η οποία συνδέεται με τη φύση των ηλεκτροδίων. Οι τρεις αυτές αντιστάσεις βρίσκονται σε σειρά. Τα στοιχεία Q_{BF} και Q_{CT} περιγράφουν τη χωρητικότητα του βιοφίλμ και της μεταφοράς φορτίου αντίστοιχα, ενώ το στοιχείο Warburg (W) αναπαριστά την αντίσταση στη διάχυση[29]. Με βάση το συγκεκριμένο μοντέλο γίνεται fitting των δεδομένων του Nyquist διαγράμματος με την εξίσωση που αντιστοιχεί στο μοντέλο Randle και ταύτιση των στοιχείων της αντίστασης με αυτά της διάταξης[24][27]. Η αντίσταση του διαλύματος - R_s (Solution) - στο Nyquist διάγραμμα αντιπροσωπεύεται από την αποτέμνουσα των σημείων στον πραγματικό άξονα Z. Τα σημεία αυτά λαμβάνονται στην αρχή της μέτρησης για υψηλές συχνότητες. Τα ημικύκλια (τόξα) που εμφανίζονται στο Nyquist διάγραμμα αντιπροσωπεύουν την R_{CT} (Charge Transfer) αντίσταση και αντιπροσωπεύουν την διαδικασία μεταφοράς φορτίου. Η σύνθετη αντίσταση που προέρχεται από διεργασίες διάχυσης παρουσιάζεται στο διάγραμμα Nyquist με τη μορφή μιας ευθείας στην αρχή της οποίας εμφανίζεται μια κυρτή περιοχή και στο ισοδύναμο κύκλωμα εκφράζεται ως αντίσταση Warburg[34].



Διάγραμμα 5: Παράδειγμα Nyquist διαγράμματος

Τα στοιχεία του μοντέλου Randle αντιστοιχίζονται με τη χρήση λογισμικού στην καμπύλη που προκύπτει από τα σημεία του Nyquist διαγράμματος. Ενδεικτικά η αναμενόμενη καμπύλη ξεκινούν με δύο αρχικά τόξα τα οποία καταλήγουν στο στοιχείο Warburg το οποίο δεν είναι άλλο από την ευθεία που προκύπτει από τα σημεία στα δεξιά του διαγράμματος [12][14].

1.3.2 Άνοδος, κάθοδος και ηλεκτρόδιο αναφοράς

Οι διαμορφώσεις με τις οποίες μπορούν να τοποθετηθούν τα επιλεγμένα κάθε φορά ηλεκτρόδια για τη μελέτη ενός ηλεκτροχημικού κελιού είναι αρκετές και ανάλογα με τις ανάγκες του πειράματος επιλέγεται η κατάλληλη. Πρακτικά, η μέτρηση παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από μια Μικροβιακή Κυψελίδα Καυσίμου είναι δυνατή ακόμα και με τη χρήση δύο μόνο ηλεκτροδίων, μιας ανόδου και μιας καθόδου. Από την άλλη, μια περισσότερο σύνθετη μέτρηση όπως αυτή της αγωγιμότητας του καταλύτη της κυψελίδας απαιτεί 4 ηλεκτρόδια.

Στην περίπτωση των πειραμάτων που παρουσιάζονται, η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε σε κάθε τύπο μέτρησης ήταν αυτή των τριών ηλεκτροδίων, μιας ανόδου, μιας καθόδου και ενός ηλεκτροδίου αναφοράς, καθώς μια τέτοια διαμόρφωση μπορεί να δώσει ασφαλή συμπεράσματα για την μελέτη της κυψελίδας καυσίμου, αλλά και των υλικών των ηλεκτροδίων που συμμετέχουν στη μέτρηση. Πιο συγκεκριμένα, η επιλογή των υλικών της ανόδου και της καθόδου καθορίζει σε μεγάλο βαθμό το εύρος του δυναμικού που μπορεί να επιτευχθεί, από τη στιγμή που τα υλικά αυτά δεν είναι ηλεκτροχημικά αδρανή. Για παράδειγμα, μεταλλικά ηλεκτρόδια μπορεί να παράγουν ρεύμα κατά τη διάβρωση τους, είτε αυτή είναι χημική είτε μικροβιακή. Αντίστοιχα ο άνθρακας μπορεί στην επιφάνεια του να έχει αμίνες ή καρβοξυλικά οξέα τα οποία να συμμετέχουν καταλυτικά στην παραγωγή ρεύματος. Η λειτουργία μιας Μικροβιακής Κυψελίδας Καυσίμου είναι αρκετά περίπλοκη για να μπορεί να μελετηθεί αξιόπιστα μόνο με τη χρήση δύο ηλεκτροδίων, γεγονός που σε συνδυασμό με τα παραπάνω καθιστά τη χρήση του ηλεκτροδίου αναφοράς επιτακτική. Με τον τρόπο αυτό το προς μελέτη ηλεκτρόδιο (κάθοδος) τοποθετείται στη θέση WE (Working Electrode), το ηλεκτρόδιο αναφοράς στη θέση RE (Reference Electrode) και τα ηλεκτρόδια που χρησιμοποιούνται ως άνοδοι στη θέση CE (Counter Electrode) του ποτενσιοστάτη. Ανάλογα με το δυναμικό των υλικών κάθε ηλεκτροδίου η φορά του ρεύματος στο εσωτερικού του κελιού μπορεί να μεταβάλλεται αντιστρέφοντας τη λειτουργία κάθε ηλεκτροδίου από άνοδο σε κάθοδο και το αντίστροφο, γεγονός όμως που δεν επηρεάζει τις μετρήσεις απόδοσης και εμπέδησης του κελιού με αποτέλεσμα να μην παρεμποδίζει την έρευνα[26][27]. Το ηλεκτρόδιο αναφοράς που χρησιμοποιείται σε όλη τη διάρκεια των πειραμάτων είναι κορεσμένου KCl (Ag/AgCl / KCl (sat'd))[28][30].

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2. Πειραματικό μέρος

2.1 Υλικά

2.1.1 Υλικά καθόδου – αγωγίμης πάστας

- **Γραφιτική πάστα με Οξείδιο μαγγανίου (HSF54 + MnO₂)**

Η αγωγή πάστα είναι το υλικό του ηλεκτροδίου καθόδου από το οποίο συλλέγεται το ρεύμα. Η γραφιτική πάστα με οξείδιο του μαγγανίου είναι στην ουσία η αγωγή πάστα που χρησιμοποιείται στα ήδη υπάρχοντα ηλεκτρόδια. Αποτελείται από το προϊόν εμπορίου HSF54 το οποίο είναι ηλεκτροαγωγή μπογιά με υψηλές οικολογικές προδιαγραφές. Η σύνθεση του είναι νερό, ακριλική βάση, γραφίτης, κάρβουνο, νήματα άνθρακα και μερικά αδρανή πρόσθετα και συντηρητικά[4]. Το προϊόν αυτό αναμιγνύεται με MnO₂, ισοπροπανόλη και αιθανόλη και αναδεύεται. Η ανάδευση στα αρχικά πειράματα γίνεται μηχανικά ενώ στη συνέχεια επιλέχθηκε η λύση της ανάδευσης με χρήση υπερήχων για τη δημιουργία πιο ομοιόμορφων διαλυμάτων. Για τη δημιουργία ικανοποιητικής ποσότητας πάστας αναμιγνύονται 10ml HSF54, 10ml αιθανόλης, 10ml ισοπροπανόλης και 5g MnO₂. Οι αναλογίες αυτές παρέμειναν σταθερές καθ' όλη τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας. Η αιθανόλη και η ισοπροπανόλη χρησιμοποιούνται μόνο και μόνο για τη διευκόλυνση της ανάδευσης και τη δημιουργία ενός διαλύματος με το κατάλληλο ιξώδες ώστε να τοποθετείται ευκολότερα και πιο ομοιόμορφα στο εσωτερικό του ηλεκτροδίου. Μετά την τοποθέτηση της πάστας το ηλεκτρόδιο αφήνεται να ξηραθεί φυσικά, με αποτέλεσμα την εξάτμιση της αιθανόλης και της ισοπροπανόλης.



Εικόνα 5: MnO₂ και HSF54

- **Γραφιτική πάστα με ενεργό άνθρακα (Activated Carbon – AC) (HSF54 + AC)**

Η ονομασία πάστα με ενεργό άνθρακα δόθηκε στην αγωγή πάστα που δοκιμάστηκε για να αντικαταστήσει την πάστα με MnO₂ με σκοπό την αύξηση της αγωγιμότητας της. Η ιδέα στηρίχθηκε στην αντικατάσταση του MnO₂ με σκόνη ενεργού άνθρακα (activated carbon – AC), ενώ η βάση του διαλύματος (HSF54) παρέμεινε ίδια. Όπως και στην αρχική πάστα οι ποσότητες, η σύσταση και η διαδικασία παραγωγής του

διαλύματος παρέμειναν οι ίδιες με σκοπό την εξαγωγή ασφαλέστερων συμπερασμάτων. Μόνη διαφορά η αντικατάσταση των 5g MnO₂ με 5g ενεργού άνθρακα. Η πάστα αυτή χρησιμοποιήθηκε για την κατασκευή των τελικών κεραμικών καθόδων καθώς η προσπάθεια αύξησης της απόδοσης τους με τη συγκεκριμένη πάστα ήταν επιτυχημένη[14].

2.1.2 Επιπλέον Δοκιμές Πάστας

- **Σπρέι Γραφίτη**

Οι πρώτες προσπάθειες για την εύρεση των κατάλληλων υλικών για την κατασκευή του κεραμικού ηλεκτροδίου της καθόδου εστιάστηκαν στις διάφορες μορφές του γραφίτη και στο πώς αυτές θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν προς όφελος της απόδοσης. Σκοπός κάθε φορά στο εκάστοτε πείραμα ήταν η συλλογή ρεύματος από την κάθοδο, ενώ σαν άνοδος χρησιμοποιούταν πάντα η άνοδος γραφίτη ώστε να υπάρχει κοινή βάση σύγκρισης με την ήδη υπάρχουσα διάταξη. Μια πολύ συνηθισμένη, οικονομική και εύχρηστη μορφή γραφίτη είναι αυτή του σπρέι. Το σπρέι γραφίτη λοιπόν, ψεκάστηκε στο εσωτερικό του κεραμικού ηλεκτροδίου και αφέθηκε να στεγνώσει. Η προσπάθεια αυτή ήταν αποτυχημένη καθώς η συλλογή του ρεύματος από την κάθοδο απαιτεί μία ελάχιστη ποσότητα γραφίτη στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Το ρεύμα που ανιχνεύθηκε ήταν ελάχιστο και κατ' επέκταση θεωρήθηκε αδύνατη η χρήση μόνο του σπρέι ως πάστα στην κάθοδο.



Εικόνα 6: Σπρέι Γραφίτη

- **Συνθετικό αγώγιμο πολυμερές (HSF54)**

Με σκοπό την περαιτέρω μελέτη και με κατεύθυνση τη μείωση του κόστους παραγωγής ηλεκτροδίων μελετήθηκε και η περίπτωση δημιουργίας πάστας με μοναδικό υλικό τη βάση των προηγούμενων διαλυμάτων, δηλαδή το προϊόν HSF54. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι στην συγκεκριμένη προσπάθεια ανιχνεύεται ελάχιστο ρεύμα. Αυτό οδηγεί και στο συμπέρασμα ότι το συγκεκριμένο προϊόν συμμετέχει ελάχιστα, αν όχι καθόλου στην αύξηση της απόδοσης του ηλεκτροδίου και μοναδική του χρησιμότητα είναι στην ουσία η στήριξη του paste στο τοίχωμα του ηλεκτροδίου.

- **Γραφιτική πάστα με βιοξυλάνθρακα (Biochar) (HSF54 + Biochar)**

Ο όρος πάστα βιοξυλάνθρακα αναφέρεται στην πάστα που δημιουργήθηκε με σκοπό τη μείωση του κόστους παραγωγής ηλεκτροδίων. Στη συγκεκριμένη απόπειρα η πάστα αποτελείται από HSF54 και βιοξυλάνθρακα. Το υλικό αυτό μελετήθηκε καθώς είναι πολύ φθηνότερο τόσο του ενεργού άνθρακα (AC) όσο και του MnO_2 . Επίσης, βρίσκεται πολύ πιο εύκολα και σε μεγαλύτερες ποσότητες από τα άλλα δύο υλικά. Ο τρόπος παραγωγής και οι αναλογίες παρέμειναν οι ίδιες. Τα αποτελέσματα ήταν αρκετά ικανοποιητικά με αποτέλεσμα να διατηρηθεί η συγκεκριμένη ιδέα μέχρι το τέλος των πειραμάτων.

2.1.3 Υλικά ανόδου

- **Γραφίτης (Graphite rod)**

Η άνοδος που χρησιμοποιείται στις MKK αυτή τη στιγμή είναι από γραφίτη (*graphite rod*) λόγω της δυνατότητας που παρέχει να αναπτύσσεται στην επιφάνεια του βιοφίλμ, το οποίο είναι απαραίτητο για τη λειτουργία του μικροβιακού κελιού. Η αγωγιμότητα του γραφίτη δεν είναι η καλύτερη δυνατή αλλά είναι αρκετά ανθεκτικό, γεγονός που διευκολύνει τη μελέτη των MKK καθώς κατά τη λειτουργία του κελιού απαιτείται πολύ συχνά αλλαγή του αποβλήτου, πράγμα που προϋποθέτει την αφαίρεση και την επανατοποθέτηση όλων των ηλεκτροδίων.

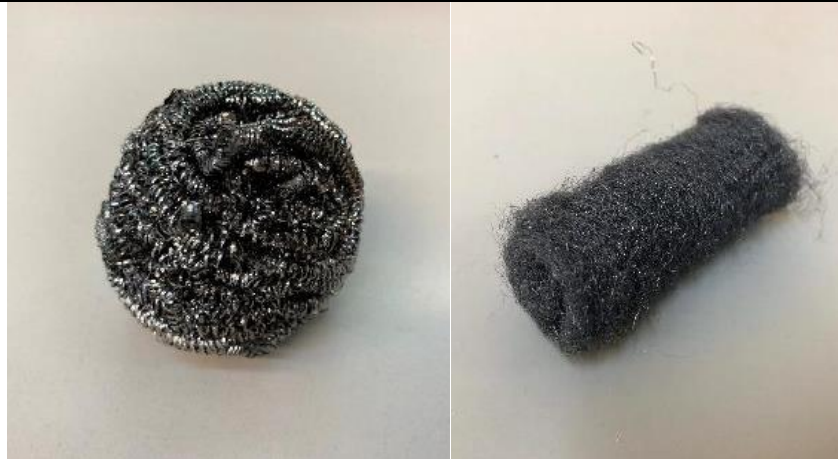


Εικόνα 7: Άνοδος γραφίτη

Για την επίτευξη αποδοτικότερων κελιών έγινε χρήση νέων υλικών που θα μπορούσαν να αντικαταστήσουν τον γραφίτη. Τα υλικά αυτά καλούνταν να έχουν συγκεκριμένες ιδιότητες που να επιτρέπουν την εύκολη χρήση τους ενώ παράλληλα αποτελούν οικονομικές λύσεις που θα μπορούσαν τελικά να αυξήσουν και την απόδοση του κελιού.

- **Σπόγγοι (Sponges)**

Οι άνοδοι με σπογγώδεις δομές είναι στην ουσία σφουγγάρια του εμπορίου από ανοξείδωτο χάλυβα τα οποία κατάφεραν να αυξήσουν την απόδοση του κελιού και χρησιμοποιήθηκαν στον τελικό ηλεκτροχημικό χαρακτηρισμό των κεραμικών καθόδων που κατασκευάστηκαν[41].



Εικόνα 8: Σπόγγοι ανοξειδωτου χάλυβα

2.1.4 Επιπλέον Δοκιμές Υλικών

Πέραν των συγκεκριμένων ηλεκτροδίων έγιναν πειραματισμοί και με παραπάνω υλικά ή συνδυασμούς υλικών στην προσπάθεια αύξησης της απόδοσης της διάταξης. Τέτοιοι συνδυασμοί στηρίζονταν στη λογική μιας σταθερής βάσης, όπως για παράδειγμα αυτή του σωλήνα ανοξειδωτου χάλυβα ή του ίδιου του κεραμικού υλικού, με προσθήκη επιστρώσεων γραφίτη σε μορφή σπρέι. Η βάση θα παρείχε την στήριξη του αγώγιμου υλικού αλλά και την διευκόλυνση στη συλλογή του ρεύματος. Από την άλλη το σπρέι γραφίτη θα παρείχε την απαιτούμενη αγωγιμότητα. Ωστόσο καμία από αυτές τις προσπάθειες δεν έδωσε μεγαλύτερες αποδόσεις ή σταθερά αποτελέσματα και τελικά η έρευνα στράφηκε στις πιο αξιόπιστες λύσεις του γραφίτη και των σπόγγων[41].



Εικόνα 9: Ηλεκτρόδιο ανόδου με βάση σωλήνα ανοξειδωτου χάλυβα και επίστρωση γραφίτη

2.2 Οργάνωση πειραμάτων

2.2.1 Πλάνο πειραμάτων

Όπως έχει ήδη αναφερθεί σκοπός την εργασίας ήταν η κατασκευή αποδοτικότερων ηλεκτροδίων για τη χρήση τους στην κάθοδο των MKK και ο ηλεκτροχημικός τους χαρακτηρισμός. Για την καλύτερη μελέτη και τον προσανατολισμό της πειραματικής πορείας έπρεπε αρχικά να μελετηθούν τα ήδη υπάρχοντα ηλεκτρόδια. Τα πειράματα έγιναν σε υδατικό διάλυμα NaCl περιεκτικότητας 3.5% w/v, ενώ αυτός ο τύπος πειραμάτων συνεχίστηκε μέχρι και το πέρας της πειραματικής διαδικασίας μέχρι και τον χαρακτηρισμό σε Μικροβιακή Κυψελίδα Καυσίμου, ώστε να υπάρχει μία κοινή συγκριτική βάση. Ο όγκος του διαλύματος μεταβαλλόταν ανάλογα με τις ανάγκες του πειράματος με κύριο μέλημα την καταβύθιση όλης της ενεργούς επιφάνειας της καθόδου. Τα ηλεκτρόδια ανόδου και καθόδου βυθίζονται στο διάλυμα και με χρήση ποτενσιοστάτη γίνονται μετρήσεις OCV, LSV και EIS. Το ηλεκτρόδιο αναφοράς που χρησιμοποιήθηκε σε κάθε πείραμα είναι κορεσμένου KCl (Ag/AgCl / KCl (sat'd)). Τα αποτελέσματα της απόδοσης κάθε ηλεκτροδίου που κατασκευάζεται, τα οποία προκύπτουν από την LSV μέτρηση, συγκρίνονται με τα αντίστοιχα του ηλεκτροδίου καθόδου με πλαστική βάση στήριξης και με βάση τα αποτελέσματα της σύγκρισης σχεδιάζεται το επόμενο βήμα της πειραματικής διαδικασίας.

2.2.2 Μελέτη Υλικών – Τεχνικών παραγωγής ηλεκτροδίων

Σημαντικό βήμα στην πορεία της πειραματικής διαδικασίας μέχρι την κατασκευή των τελικών ηλεκτροδίων είναι η μελέτη των υλικών που θα αποτελέσουν την αγωγίμη πάστα που θα χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή των κεραμικών καθόδων με σκοπό την αύξηση της απόδοσης τους. Με βάση τα αποτελέσματα, γίνεται η επιλογή των αποδοτικότερων. Ο τρόπος εισαγωγής της πάστας αυτής στο εσωτερικό του ηλεκτροδίου αποτελεί ένα σημαντικό κεφάλαιο στην κατασκευή των τελικών ηλεκτροδίων καθώς καθορίζει σε μεγάλο βαθμό την απόδοση του αλλά και την επαναληψιμότητα των αποτελεσμάτων του. Οι τεχνικές που θεωρήθηκαν αρκετά αποδοτικές και αξιόπιστες ήταν οι επικάλυψη με έκπλυση, η επικάλυψη με πινέλο και η επικάλυψη με υπερήχους, οι οποίες αναλύονται στη συνέχεια. Ιδιαίτερη προσοχή σε κάθε διαδικασία δίνεται τόσο στη βελτίωση της επαφής πάστας και κεραμικού όσο και στον τρόπο συλλογής του ρεύματος από το εσωτερικό της πάστας[39].

2.2.3 Κατασκευή Τελικών Ηλεκτροδίων – Ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός

Στο τελευταίο στάδιο της μελέτης κατασκευάζονται τα κεραμικά ηλεκτρόδια καθόδου που έδωσαν τα καλύτερα αποτελέσματα από πλευράς απόδοσης αλλά και επαναληψιμότητας και χαρακτηρίζονται ηλεκτροχημικά. Πιο συγκεκριμένα, κατασκευάζονται τρεις τύποι ηλεκτροδίων με τις τεχνικές που προαναφέρθηκαν με χρήση της αποδοτικότερης πάστας που κατασκευάστηκε η οποία ήταν η γραφιτική πάστα ενεργού άνθρακα. Τα ηλεκτρόδια αυτά τοποθετούνται σε Μικροβιακή Κυψελίδα Καυσίμου και σε συνθήκες διαλείποντος έργου χαρακτηρίζονται ηλεκτροχημικά.

2.2.4 Επιπλέον Μελέτη

Στα πλαίσια επιπλέον μελέτης, κατασκευάζονται 2 μικροβιακές κυψελίδες καυσίμου με σκοπό της τοποθέτηση κεραμικών ηλεκτροδίων στις θέσεις των καθόδων. Όταν αυτά είναι έτοιμα για χρήση, τέσσερα ηλεκτρόδια τοποθετούνται σε κάθε κελί και σφραγίζονται αεροστεγώς. Τα κελιά μεταφέρονται στο εργαστήριο για τον εγκλιματισμό και την ηλεκτροχημική τους μελέτη.

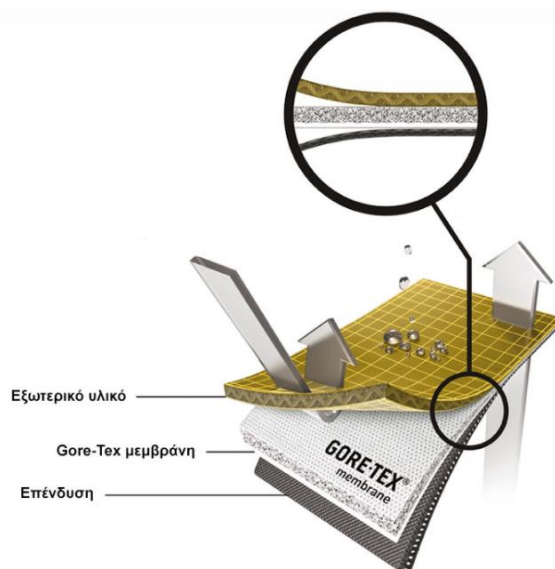
Επίσης, για την καλύτερη μελέτη και κατανόηση μιας διάταξης με ΜΚΚ γίνονται μετρήσεις LSV, OCV και EIS στα τέσσερα ήδη υπάρχοντα κελιά. Τα κελιά αυτά συνδέονται τόσο σε σειρά όσο και παράλληλα και τελικά εξάγονται συμπεράσματα για την απόδοση της διάταξης συνολικά αλλά και κάθε κελιού ξεχωριστά και στις δύο περιπτώσεις σύνδεσης.

2.3 Περιγραφή ηλεκτροδίων καθόδου

2.3.1 Ηλεκτρόδια με πλαστικό υπόστρωμα

Με σκοπό την βελτίωση τους, οι πρώτες μετρήσεις έγιναν για την απόδοση και τον τρόπο λειτουργίας των ήδη υπάρχοντων ηλεκτροδίων. Στα συγκεκριμένα ηλεκτρόδια, η αγώγιμη πάστα (γραφιτική πάστα με MnO_2) τυλίγεται με τη βοήθεια του Goretex στο εξωτερικό του ηλεκτροδίου.

Το Goretex είναι μια ταινία που χρησιμοποιείται για να συγκρατεί την αγώγιμη πάστα στο ηλεκτρόδιο χωρίς όμως να περιορίζει την επαφή της πάστας με το διάλυμα. Πρόκειται για μία αδιάβροχη, υφασμάτινη μεμβράνη η οποία αποτελείται από ελαστικό πολυτετραφθοροαιθυλένιο (PTFE), το οποίο είναι πιο γνωστό από το γενικό εμπορικό σήμα Teflon. Το τέντωμα αυτού του πολυμερούς, σχηματίζει ένα μικροπορώδες υλικό με πάνω από 9 εκατομμύρια πόρους ανά τετραγωνική ίντσα. Οι μικροσκοπικοί πόροι της μεμβράνης είναι περίπου 20.000 φορές μικρότεροι από ένα σταγονίδιο νερού, που σημαίνει ότι δεν μπορεί να περάσει νερό μέσω υφασμάτων που είναι συνδεδεμένα με τη μεμβράνη. Αυτοί οι πόροι, ωστόσο, είναι 700 φορές μεγαλύτεροι από ένα μόριο ατμού υγρασίας. Επιπλέον, η μοριακή δομή της μεμβράνης είναι τόσο περίπλοκη ώστε τα περισσότερα μόρια του αέρα να μην μπορούν να διεισδύσουν στη μεμβράνη[6].



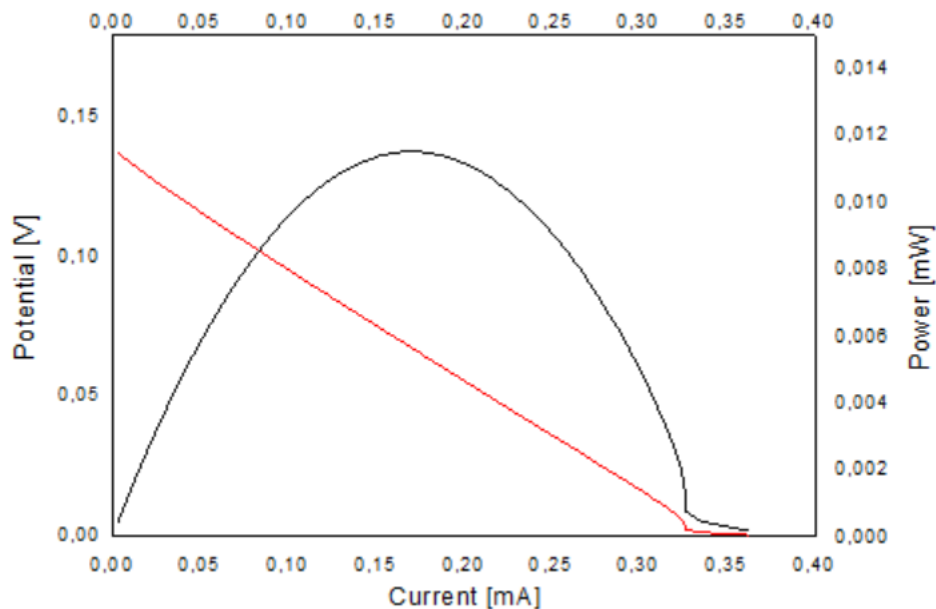
Εικόνα 10: Απεικόνιση μεμβράνης Goretex[6]

Η συλλογή του ρεύματος γίνεται με καλώδιο χαλκού το οποίο απλώνεται ομοιόμορφα στην αγώγιμη πάστα και εξέρχεται από την κορυφή του ηλεκτροδίου για να συνδεθεί με τον ποτενσιοστάτη. Η ORR αντίδραση γίνεται στο εσωτερικό του ηλεκτροδίου το οποίο είναι κενό με αποτέλεσμα να έρχεται σε επαφή με τον ατμοσφαιρικό αέρα και κατ' επέκταση με το οξυγόνο. Αυτό είναι δυνατό γιατί στην περιοχή που απλώνεται η αγώγιμη πάστα υπάρχουν οπές που επιτρέπουν στον αέρα να έρθει σε επαφή με αυτή.



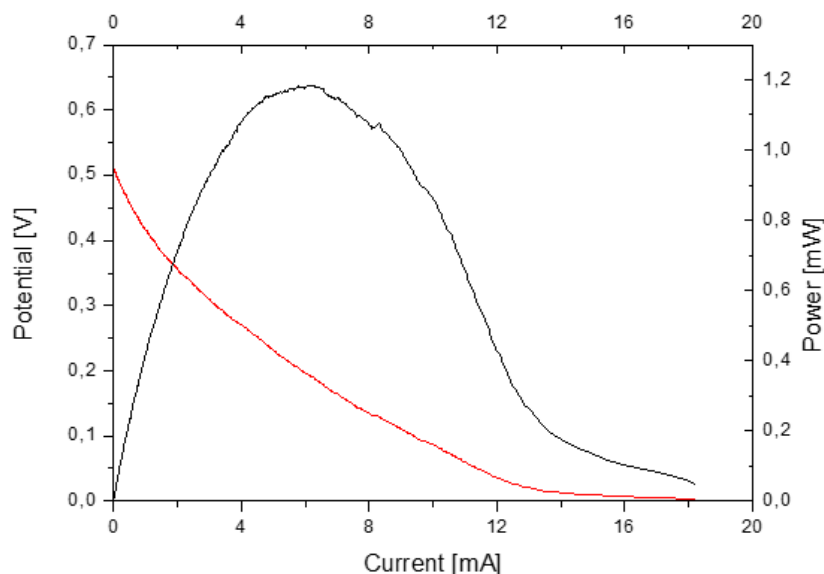
Εικόνα 11: Ηλεκτρόδιο με πλαστικό υπόστρωμα

Για τη μέτρηση της συμπεριφοράς του ηλεκτροδίου έγιναν μετρήσεις EIS, OCV και LSV σε υδατικό διάλυμα NaCl. Τα αποτελέσματα του LSV ήταν τα εξής:



Διάγραμμα 6: Απόδοση ηλεκτροδίου με πλαστικό υπόστρωμα με άνοδο γραφίτη

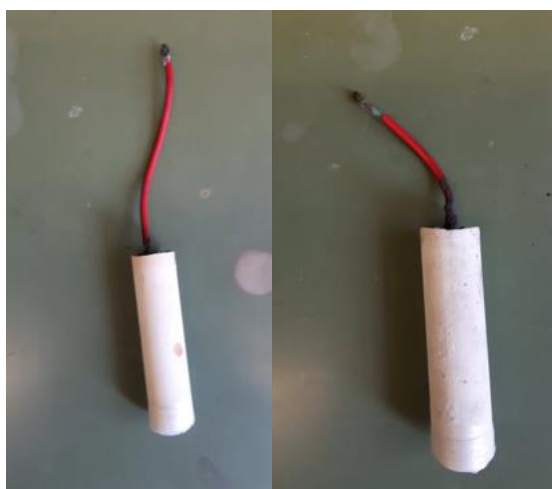
Αυτά τα αποτελέσματα θα αποτελέσουν τη βάση σύγκρισης των υπόλοιπων ηλεκτροδίων καθόδου. Επίσης διατηρώντας αυτή την κάθοδο έγιναν πειράματα στις ίδιες συνθήκες αλλά με χρήση διαφορετικών υλικών στην άνοδο με σκοπό την περαιτέρω μελέτη και βελτίωση των υλικών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν άνοδοι με μοναδικό κριτήριο την μέγιστη ισχύ που μπορούν να παράγουν. Για τη βασική εναλλακτική άνοδο (σπόγγος) τα αποτελέσματα είναι τα εξής:



Διάγραμμα 7: Απόδοση ηλεκτροδίου με πλαστικό υπόστρωμα με άνοδο σπόγγο

2.3.2 Κεραμικό με ενεργό άνθρακα (Ceramic AC) / Κεραμικό με Βιοξυλάνθρακα (Ceramic Biochar):

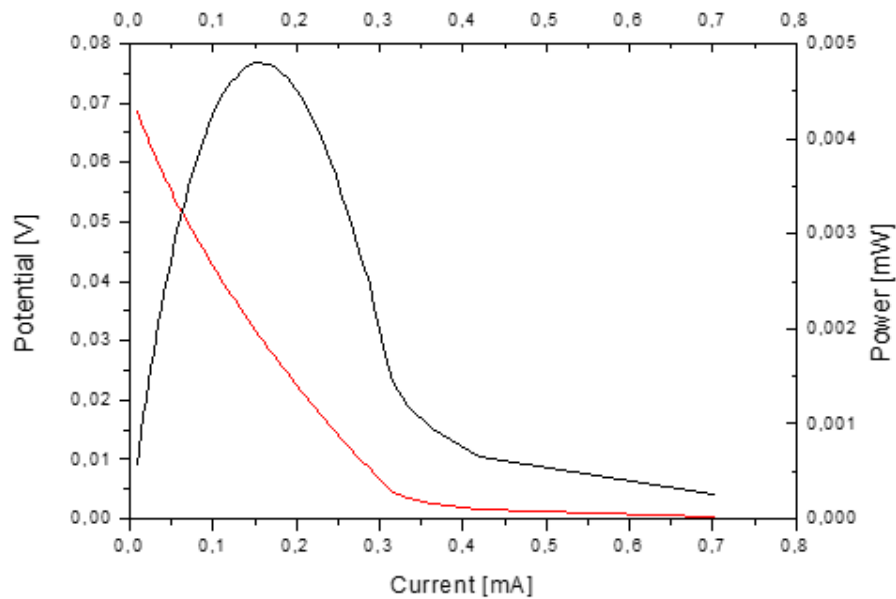
Με το όνομα κεραμικό με ενεργό άνθρακα (Ceramic AC) ονομάστηκαν τα αρχικά κεραμικά ηλεκτρόδια των οποίων η αγώγιμη πάστα ήταν η γραφίτική πάστα με ενεργό άνθρακα (HSF54 + AC), ενώ τα κεραμικά με βιοξυλάνθρακα ήταν τα αντίστοιχα κεραμικά ηλεκτρόδια της πάστας πάστας με βιοξυλάνθρακα (HSF54 + Biochar). Και τα δύο ηλεκτρόδια κατασκευάστηκαν με τον ίδιο τρόπο. Η πάστα τοποθετήθηκε στο εσωτερικό του ηλεκτροδίου, ενώ για τη συλλογή του ρεύματος χρησιμοποιήθηκε καλώδιο χαλκού το οποίο απλώθηκε ομοιόμορφα στον όγκο της αγώγιμης πάστας με σκοπό την καλύτερη σύγκριση των νέων ηλεκτροδίων με το ηλεκτρόδιο με πλαστική βάση. Στο σημείο αυτό δεν δόθηκε ιδιαίτερη σημασία στις τεχνικές τοποθέτησης της πάστας καθώς σκοπός των συγκεκριμένων πειραμάτων ήταν να γίνει μια πρώτη εκτίμηση της απόδοσης, της λειτουργικότητας αλλά και της επαναληψιμότητας των αποτελεσμάτων των ηλεκτροδίων[39][40].



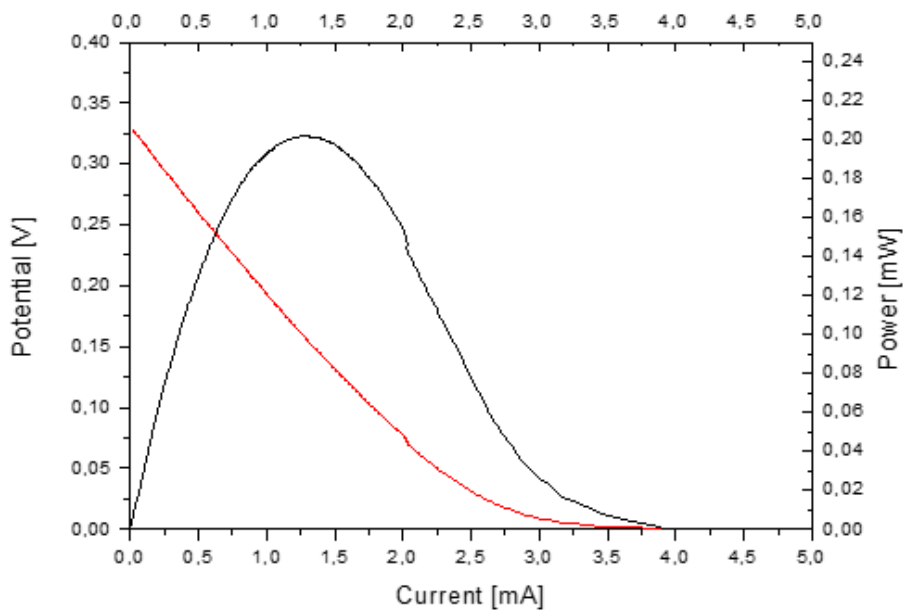
Εικόνα 12: Ηλεκτρόδια καθόδου: Κεραμικό με ενεργό άνθρακα (Ceramic AC) / Κεραμικό με Βιοξυλάνθρακα (Ceramic Biochar)

Για τα δύο αυτά ηλεκτρόδια οι μετρήσεις LSV έδωσαν τα εξής αποτελέσματα:

- **Κεραμικό με ενεργό άνθρακα (Ceramic AC)**

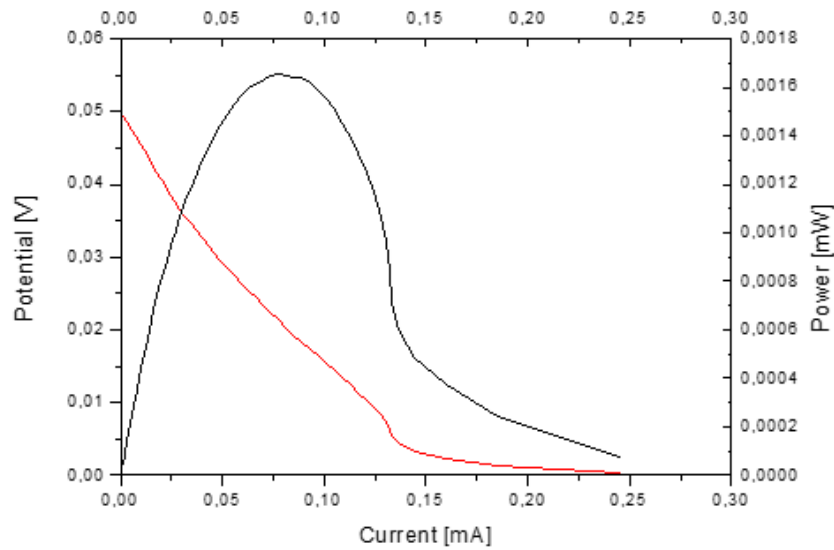


Διάγραμμα 8: Απόδοση κεραμικού με ενεργό άνθρακα (Ceramic AC) με άνοδο γραφίτη

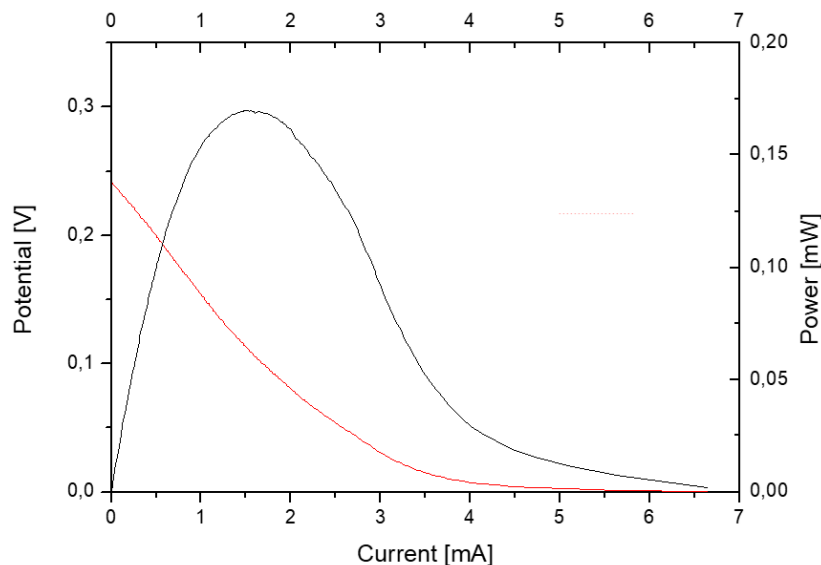


Διάγραμμα 9: Απόδοση κεραμικού με ενεργό άνθρακα (Ceramic AC) με άνοδο σπόγγο

- **Κεραμικό με Βιοξυλάνθρακα (Ceramic Biochar)**



Διάγραμμα 10: Απόδοση κεραμικού με βιοξυλάνθρακα (Ceramic Biochar) με άνοδο γραφίτη



Διάγραμμα 11: Απόδοση κεραμικού με βιοξυλάνθρακα (Ceramic Biochar) με άνοδο σπόγγο

Για την καλύτερη σύγκριση των ηλεκτροδίων, τα αποτελέσματα ισχύος και ρεύματος που απέδωσε το κάθε ηλεκτρόδιο παρουσιάζονται ανά επιφάνεια αγωγίμης πάστας που έρχεται σε επαφή με το διάλυμα. Για το ηλεκτρόδιο Original Cathode η επιφάνεια υπολογίζεται ως εξής: η αγωγή πάστα απλώνεται σε μήκος $l_{original}=8,8\text{cm}$ δημιουργώντας έναν κυλινδρικό τομέα διαμέτρου $d_{original}=2,5\text{cm}$. Ο υπολογισμός της επιφάνειας προκύπτει από τον τύπο

$$S_{original} = \pi d_{original} l_{original} = 69,115\text{cm}^2.$$

Για τα αντίστοιχα κεραμικά ηλεκτρόδια είναι $l_{ceramic}=10\text{cm}$ και $d_{ceramic}=2,0\text{cm}$ (εσωτερική διάμετρος κεραμικού). Αντίστοιχα προκύπτει

$$S_{ceramic} = \pi d_{ceramic} l_{ceramic} = 62,831 cm^2.$$

Συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα των πειραμάτων ως προς τις καθόδους ήταν τα εξής:

CE = Γραφίτης			
WE	OCV (V)	max current (mA/cm ²)	max power (mW/cm ²)
Ηλεκτρόδιο με πλαστικό υπόστρωμα	0,14	0,0052	0,00017
Κεραμικό με ενεργό άνθρακα (AC)	0,07	0,0111	0,00007
Κεραμικό με Βιοξυλάνθρακα	0,05	0,0039	0,000025

Πίνακας 1: Αποτελέσματα ηλεκτροδίων καθόδου ως προς την άνοδο γραφίτη

CE = Σπόγγος			
WE	OCV (V)	max current (mA/cm ²)	max power (mW/cm ²)
Ηλεκτρόδιο με πλαστικό υπόστρωμα	0,5	0,260	0,0173
Κεραμικό με ενεργό άνθρακα (AC)	0,33	0,063	0,0031
Κεραμικό με Βιοξυλάνθρακα	0,25	0,103	0,0025

Πίνακας 2: Αποτελέσματα ηλεκτροδίων καθόδου ως προς την άνοδο σπόγγου

Τα αντίστοιχα αποτελέσματα ως προς τις ανόδους έδωσαν τους παρακάτω πίνακες:

WE = Ηλεκτρόδιο με πλαστικό υπόστρωμα			
CE	OCV (V)	max current (mA/cm ²)	max power (mW/cm ²)
Γραφίτης	0,14	0,0052	0,00017
Σπόγγος	0,5	0,260	0,0173

Πίνακας 3: Απόδοση ηλεκτροδίων ανόδου ως προς την κάθοδο με πλαστικό υπόστρωμα

WE = Κεραμικό με ενεργό άνθρακα (AC)			
CE	OCV (V)	max current (mA/cm ²)	max power (mW/cm ²)
Γραφίτης	0,07	0,0111	0,00007
Σπόγγος	0,33	0,063	0,0031

Πίνακας 4: Απόδοση ηλεκτροδίων ανόδου ως προς την κεραμική κάθοδο με ενεργό άνθρακα

WE = Κεραμικό με Βιοξυλάνθρακα			
CE	OCV (V)	max current (mA/cm ²)	max power (mW/cm ²)
Γραφίτης	0,05	0,0039	0,000025
Σπόγγος	0,25	0,103	0,0025

Πίνακας 5: Απόδοση ηλεκτροδίων ανόδου ως προς την κεραμική κάθοδο με βιοξυλάνθρακα

Στους πίνακες φαίνεται ότι το sponge δίνει αρκετά υψηλότερες τιμές ρεύματος και ισχύος από την άνοδο γραφίτη. Με βάση τα συγκεκριμένα αποτελέσματα και σε περίπτωση που είναι δυνατή η αντικατάσταση της ανόδου γραφίτη, η νέα άνοδος θα μπορούσε να αποτελέσει εναλλακτική λύση αύξησης της απόδοσης.

Σε σύγκριση με το αρχικό ηλεκτρόδιο καθόδου τα κεραμικά ηλεκτρόδια φαίνεται να υστερούν σε όλες τις περιπτώσεις. Σε κάθε περίπτωση ο συνδυασμός κεραμικού ηλεκτροδίου με άνοδο σπόγγο δίνει υψηλότερες αποδόσεις από τον συνδυασμό ηλεκτροδίου με πλαστικό υπόστρωμα στη θέση της καθόδου και γραφίτη στη θέση της ανόδου. Με τα πειράματα αυτά έγινε η επιλογή της γραφιτικής πάστας με ενεργό άνθρακα (AC paste) για την δημιουργία των τελικών ηλεκτροδίων, καθώς σε συνδυασμό με βελτιωμένη άνοδο είναι δυνατή η αύξηση της συνολικής απόδοσης της Μικροβιακής Κυψελίδας Καυσίμου.

Επόμενο βήμα είναι η ανάπτυξη τεχνικών κατασκευής των ηλεκτροδίων από τις οποίες θα παράγονται λειτουργικά ηλεκτρόδια με την κατάλληλη επαναληψιμότητα. Οι πάστες που επιλέχθηκαν είναι η γραφιτική πάστα με οξείδιο του μαγγανίου (HSF54 + MnO₂) και η γραφιτική πάστα με ενεργό άνθρακα (HSF54 + AC). Η επιλογή αυτή έγινε γιατί φαίνεται πως δεύτερη δίνει σε κάθε περίπτωση ελαφρώς καλύτερα αποτελέσματα από την πάστα με βιοξυλάνθρακα, ενώ επιλέχθηκε και η πρώτη ώστε να υπάρχει μια κοινή βάση σύγκρισης με τα ήδη υπάρχοντα κελιά.

2.4 Τεχνικές παραγωγής κεραμικών καθόδων

2.4.1 Επικάλυψη με πινέλο (Brush coat) / Επικάλυψη με έκπλυση (Wash coat)

Πρόκειται για τις τεχνικές που αναπτύχθηκαν με σκοπό τον ηλεκτροχημικό χαρακτηρισμό των τελικών ηλεκτροδίων. Το ηλεκτρόδιο λειτουργεί ως εξής: το υδατικό διάλυμα διαπερνά το κεραμικό μέσω του πορώδους του (20%) και έρχεται σε επαφή με την αγώγιμη πάστα όπου γίνεται η ORR αντίδραση. Η συλλογή του ρεύματος γίνεται με τη χρήση καλωδίου χαλκού το οποίο τοποθετείται ομοιόμορφα σε όλη τη μάζα της πάστας όπως και στο αρχικό ηλεκτρόδιο με πλαστικό υπόστρωμα και εξέρχεται από την κορυφή του ηλεκτροδίου για να συνδεθεί τελικά με τον ποτενσιοστάση. Η αγώγιμη πάστα στις συγκεκριμένες κατασκευές απλώνεται σε όλη την εσωτερική επιφάνεια του ηλεκτροδίου.

Οι δύο τεχνικές, brush και wash coat αφορούν τον τρόπο εισαγωγής της αγώγιμης πάστας στο ηλεκτρόδιο και δεν απέχουν πολύ η μία από την άλλη καθώς η μόνη διαφορά είναι ότι στη brush coat τεχνική η αγώγιμη πάστα εναποτίθεται με πινέλο στην εσωτερική επιφάνεια του κεραμικού, αντί να αποχύνεται στο εσωτερικό του όπως γίνεται στην wash coat τεχνική. Μετά την πρώτη επίστρωση με πινέλο γίνεται η τοποθέτηση του καλωδίου του οποίου οι ίνες χαλκού απλώνονται ομοιόμορφα σε όλο τον όγκο του ηλεκτροδίου και στη συνέχεια τοποθετείται η υπόλοιπη αγώγιμη πάστα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την καλύτερη επαφή της αγώγιμης πάστας με το κεραμικό, δηλαδή τη δημιουργία μιας πιο ομοιόμορφης διεπιφάνειας, οδηγώντας σε λιγότερες απώλειες και τελικά στην κατασκευή ενός ηλεκτροδίου που έδωσε τα αποτελέσματα με την κατάλληλη επαναληψιμότητα. Από την άλλη τα wash coat ηλεκτρόδια που κατασκευάστηκαν έδειξαν διαφορετικά αποτελέσματα από κατασκευή σε κατασκευή και για το λόγο αυτό δεν προτιμήθηκαν.

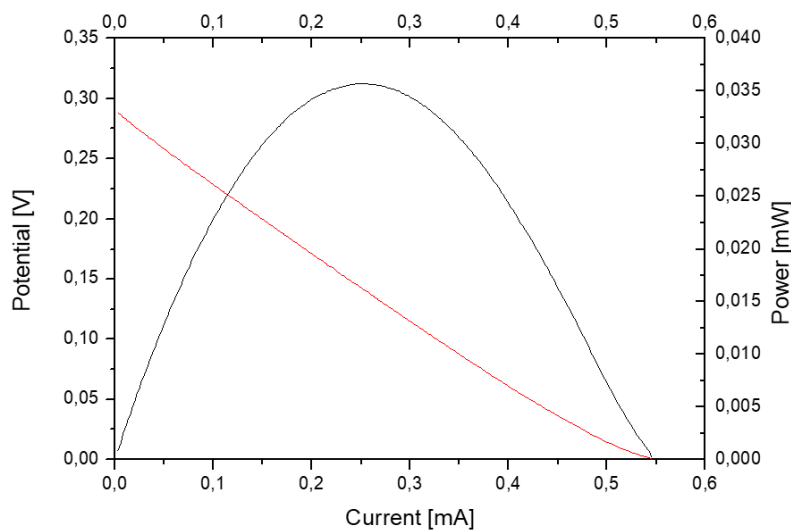


Εικόνα 13: Επικάλυψη με πινέλο (Brush coat) / Επικάλυψη με έκπλυση (Wash coat) – κεραμικά ηλεκτρόδια καθόδου

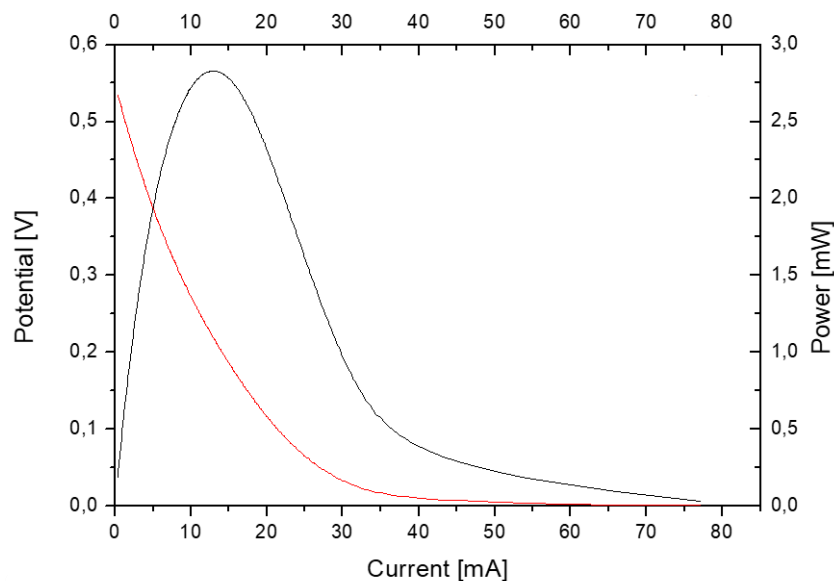
Χαρακτηριστικό της επικάλυψης με έκπλυση είναι ότι επιτρέπει την εισαγωγή μεγάλης ποσότητας μάζας πάστας στο εσωτερικό του ηλεκτροδίου γεγονός που μπορεί να οδηγήσει σε πολύ καλά αποτελέσματα όσον αφορά την απόδοση του ηλεκτροδίου. Ωστόσο αυτό προϋποθέτει καλή επαφή των υλικών στη διεπιφάνεια

μεταξύ του ηλεκτροδίου και της πάστας πράγμα που με αυτή την τεχνική φαίνεται απίθανο. Με βάση τη λογική αυτή αναπτύχθηκε μια τρίτη τεχνική που αποτελεί τον συνδυασμό των δύο παραπάνω τεχνικών δηλαδή με επικάλυψη έκπλυσης και πινέλου - Brush Wash Coat (BWC). Πιο συγκεκριμένα, η πάστα αρχικά αλείφεται με πινέλο στο εσωτερικό του ηλεκτροδίου με σκοπό τη δημιουργία αποδοτικής διεπιφάνειας και στη συνέχεια αποχύνεται η υπόλοιπη μάζα της πάστας στο εσωτερικό του. Η αγώγιμη πάστα που χρησιμοποιήθηκε κατά την κατασκευή των ηλεκτροδίων ήταν η γραφιτική πάστα με οξείδιο του μαγγανίου ώστε να υπάρχει κοινή βάση σύγκρισης με τα αρχικά ηλεκτρόδια καθόδου με πλαστική βάση.

- **Επικάλυψη με έκπλυση (Wash coat ceramic):**

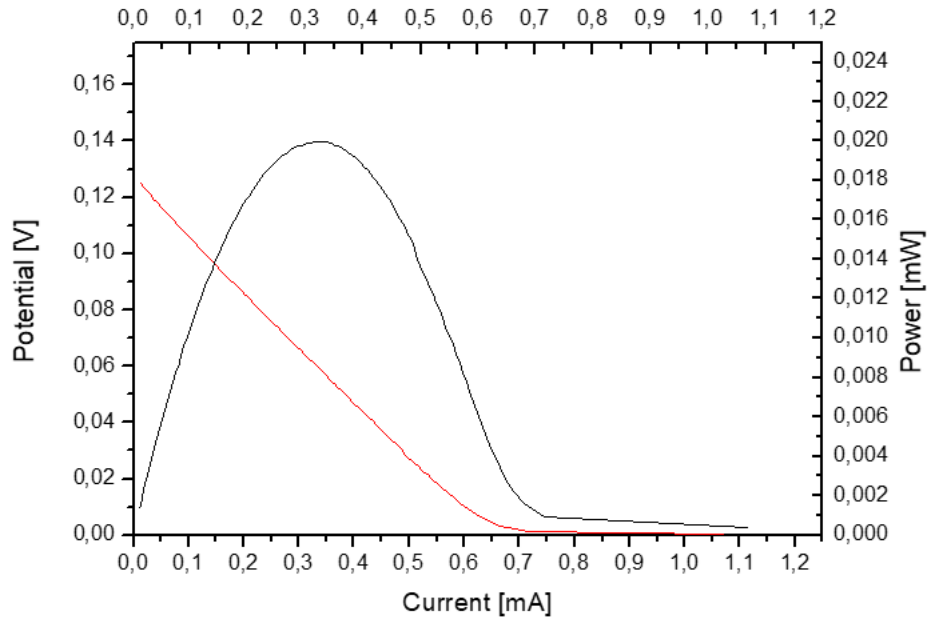


Διάγραμμα 12: Απόδοση κεραμικού ηλεκτροδίου με έκπλυση με άνοδο γραφίτη

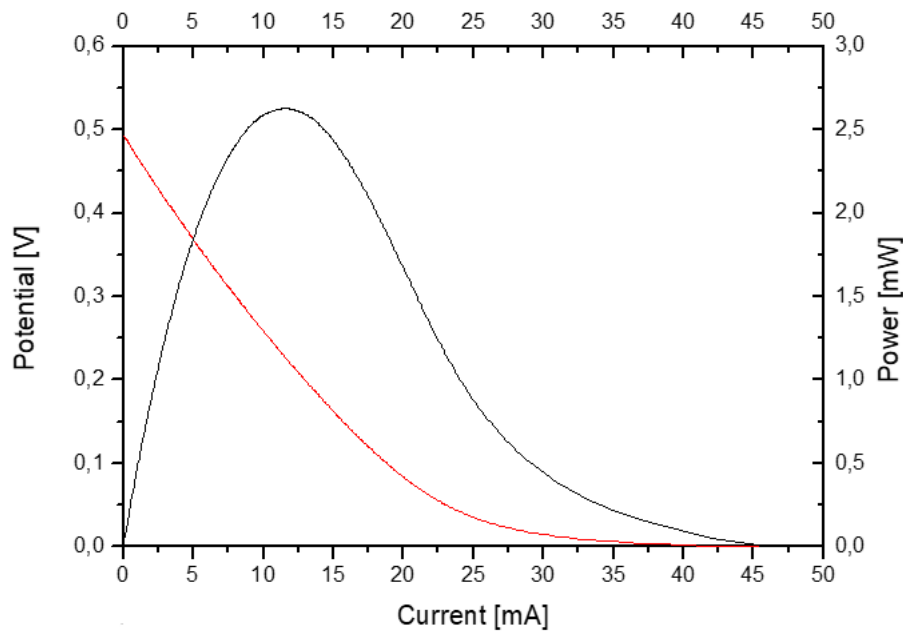


Διάγραμμα 13: Απόδοση κεραμικού ηλεκτροδίου με έκπλυση με άνοδο σπάγγο

- **Επικάλυψη με πινέλο (Brush coat ceramic):**

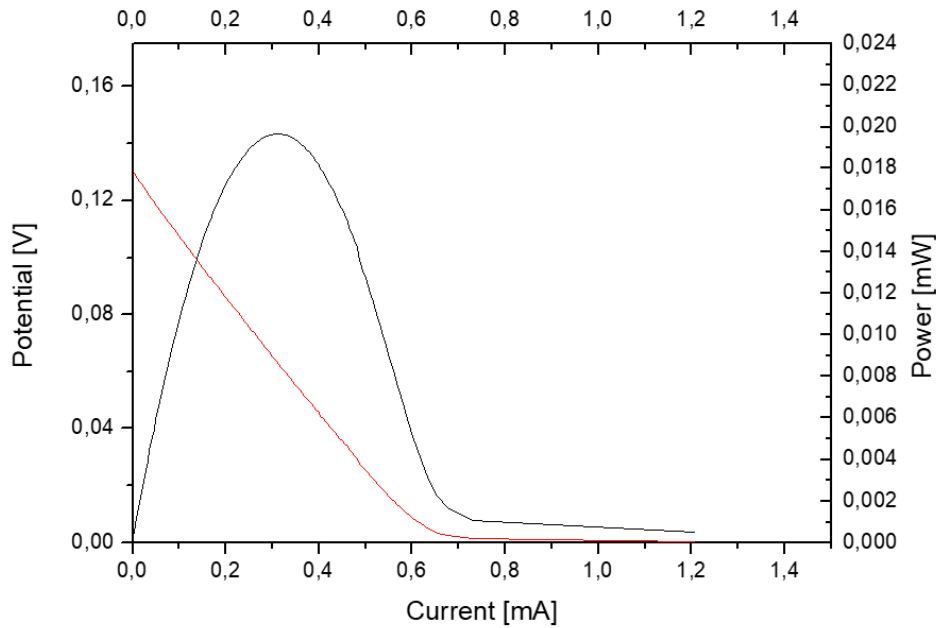


Διάγραμμα 14: Απόδοση κεραμικού ηλεκτροδίου με πινέλο με άνοδο γραφίτη

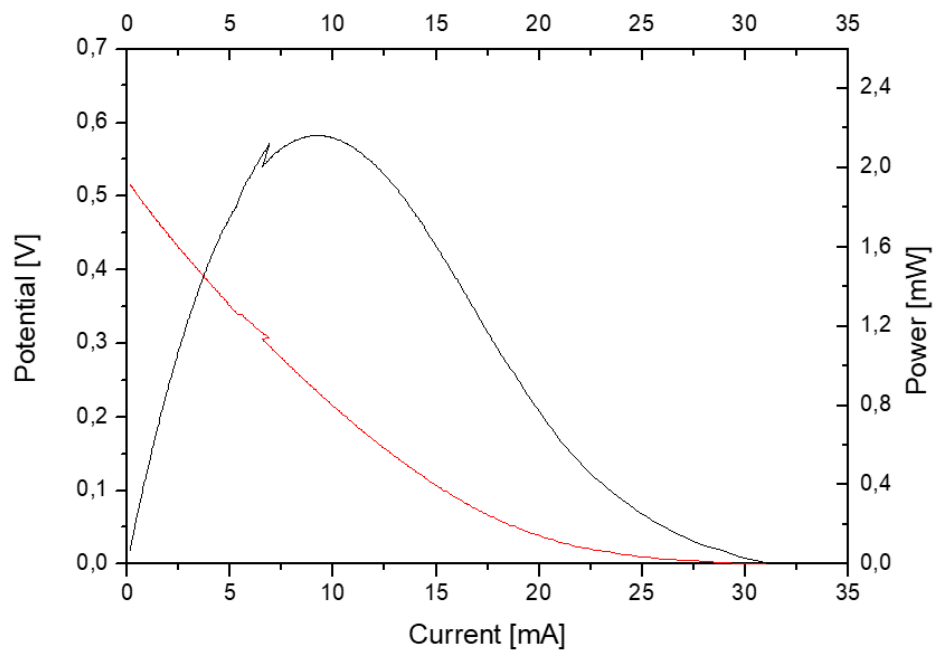


Διάγραμμα 15: Απόδοση κεραμικού ηλεκτροδίου με πινέλο με άνοδο σπόγγο

- **Επικάλυψη με πινέλο και έκπλυση (Brush Wash Coat - BWC ceramic):**



Διάγραμμα 16: Απόδοση BWC ηλεκτροδίου με άνοδο γραφίτη



Διάγραμμα 17: Απόδοση BWC ηλεκτροδίου με άνοδο σπόγγο

Συγκεντρωτικά, από τα αποτελέσματα των πειραμάτων προκύπτει ο παρακάτω πίνακας:

CE	WE	OCV (V)	max current (mA/cm ²)	max power (mW/cm ²)
Γραφίτης	wash coat	0,0048	0,0088	0,0006
	brush coat	0,0021	0,0175	0,0003
	BWC	0,0021	0,0111	0,0003
Σπόγγος	wash coat	0,0088	1,0345	0,0438

brush coat	0,0080	0,7162	0,0417
BWC	0,0080	0,4775	0,0344

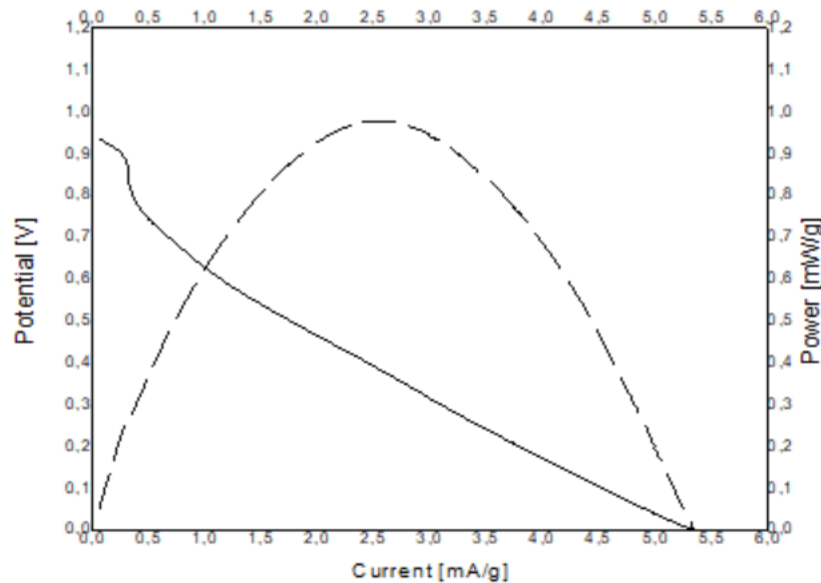
Πίνακας 6: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα των τεχνικών ως προς τις ανόδους γραφίτη και σπόγγου

Στον πίνακα φαίνεται πως τελικά δεν υπήρχε αισθητή διαφορά μεταξύ της επικάλυψης με πινέλο (brush coat) και του συνδυασμού τεχνικών (BWC), γεγονός που υποδεικνύει ότι η διεπιφάνεια μεταξύ κεραμικού και αγώγιμης πάστας είναι αυτή που καθορίζει σε μεγάλο βαθμό τη λειτουργία και την απόδοση του ηλεκτροδίου. Τα αποτελέσματα της επικάλυψης με έκπλυση που εμφανίζονται αναφέρονται στο πιο αποδοτικό ηλεκτρόδιο από όσα κατασκευάστηκαν και με βάση αυτά η συγκεκριμένη τεχνική εμφανίζεται ως η καλύτερη από τις τρεις από πλευράς απόδοσης. Ωστόσο, τα υπόλοιπα ηλεκτρόδια που κατασκευάστηκαν με την ίδια τεχνική έδωσαν πολύ διαφορετικά αποτελέσματα. Λόγω λοιπόν της αδυναμίας της τεχνικής να δώσει την κατάλληλη επαναληψιμότητα η τεχνική επικάλυψης με πινέλο (brush coat) θεωρήθηκε πιο αξιόπιστη. Βέβαια λόγω των πολύ καλών αποτελεσμάτων από πλευράς απόδοσης τους η κατασκευή ηλεκτροδίων με την τεχνική της έκπλυσης συνεχίστηκε μέχρι και την κατασκευή των τελικών ηλεκτροδίων.

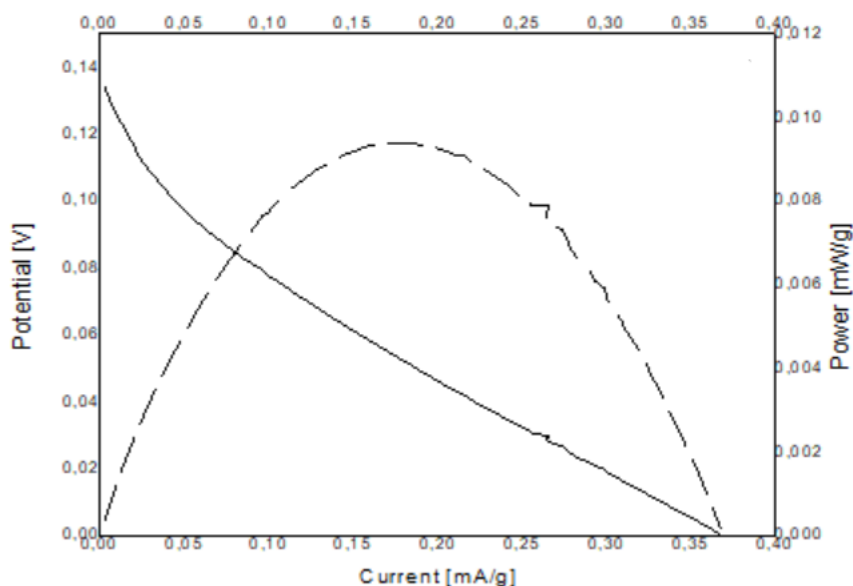
2.4.2 Επικάλυψη με υπερήχους (Sono coat)

Η συγκεκριμένη τεχνική είναι η τελευταία που αναπτύχθηκε για την κατασκευή κεραμικών ηλεκτροδίων. Πρόκειται για μικρά κεραμικά δοκιμαστικά ηλεκτρόδια ($l=5\text{cm}$) τα οποία τοποθετήθηκαν στη συσκευή υπερήχων και ηχοβολήθηκαν για 10 λεπτά στο 19% της έντασης. Οι αγώγιμες πάστες που δημιουργήθηκαν για τις συγκεκριμένες κατασκευές ήταν οι AC paste, η Original Paste και δοκιμάστηκε και μια τρίτη πάστα η οποία αποτελούταν εξολοκλήρου από το διάλυμα γραφίτη (HSF54). Η διαφορά της τεχνικής αυτής με τις προηγούμενες είναι ότι το διάλυμα της εκάστοτε αγώγιμης πάστας αποχύνεται στο εσωτερικό του δοκιμίου αφού πρώτα τοποθετηθεί στο κάτω μέρος του πλαστικό πώμα με σκοπό να συγκρατηθεί η πάστα στο εσωτερικό του. Στη συνέχεια, η μεταλλική άκρη παραγωγής υπερήχων (Vibra cell 750, SONICS, USA) τοποθετείται στο εσωτερικό του ηλεκτροδίου σε απόσταση 1cm από την κορυφή του δοκιμίου και ηχοβολείται από το νοητό κέντρο του κεραμικού σωλήνα σε συχνότητα 20kHz για 10min στο 19% της έντασης του μηχανήματος με αποτέλεσμα να δημιουργείται μια ανθεκτική επιστρωση αγώγιμης πάστας στην διεπιφάνεια γεγονός που αποτελεί κύριο μέλημα κατά την κατασκευή ηλεκτροδίων.

Στις συγκεκριμένες κατασκευές, έγινε προσπάθεια βελτίωσης της συλλογής του ρεύματος από το εσωτερικό της πάστας. Για να γίνει αυτό χρησιμοποιήθηκε πλέγμα ανοξειδωτού χάλυβα το οποίο τοποθετήθηκε στο εσωτερικό του κεραμικού πριν την ηχοβολήση με αποτέλεσμα να κολληθεί μαζί με την αγώγιμη πάστα κατά τη διάρκεια του sonication. Με σκοπό τη διαπίστωση ότι το πλέγμα λειτουργεί αποδοτικότερα από το καλώδιο χαλκού έγιναν ηλεκτροχημικές μετρήσεις με το κάθε υλικό στην κάθοδο ενώ στην άνοδο χρησιμοποιήθηκε γραφίτης. Πραγματικά, η ισχύς του πλέγματος ανοξειδωτού χάλυβα (0,1 mW/g) ήταν κατά πολύ μεγαλύτερη από αυτή του καλωδίου χαλκού (0,01 mW/g).



Διάγραμμα 18: Απόδοση πλέγματος ανοξειδωτού χάλυβα με άνοδο γραφίτη



Διάγραμμα 19: Απόδοση καλωδίου χαλκού με άνοδο γραφίτη

Επίσης, η μορφή του πλέγματος επιτρέπει τη συλλογή του ρεύματος από όλη τη μάζα της αγώγιμης πάστας, πράγμα που πρακτικά σημαίνει ότι απλώνεται σε όλο το εσωτερικό του κεραμικού και συγκρατείται χωρίς την βοήθεια της ξηραμένης πάστας. Αντίθετα με το καλώδιο χαλκού αυτό δεν είναι δυνατό στον ίδιο βαθμό, καθώς ο τρόπος με τον οποίο το καλώδιο τοποθετείται στο εσωτερικό του κεραμικού είναι ο εξής: αρχικά, αφαιρείται το πλαστικό του καλωδίου στην άκρη του και ελευθερώνονται οι χάλκινες άκρες του καλωδίου. Στη συνέχεια, αυτές ανοίγονται και αφού γίνει η πρώτη στρώση αγώγιμης πάστας το καλώδιο απλώνεται σε όλη την εσωτερική επιφάνεια με όσο το δυνατόν πιο ομοιόμορφο τρόπο. Όλη αυτή η περίπλοκη διαδικασία με τη χρήση του πλέγματος παρακάμπτεται και συγχρόνως επιτυγχάνεται καλύτερη αγωγιμότητα και μεγαλύτερη απόδοση.

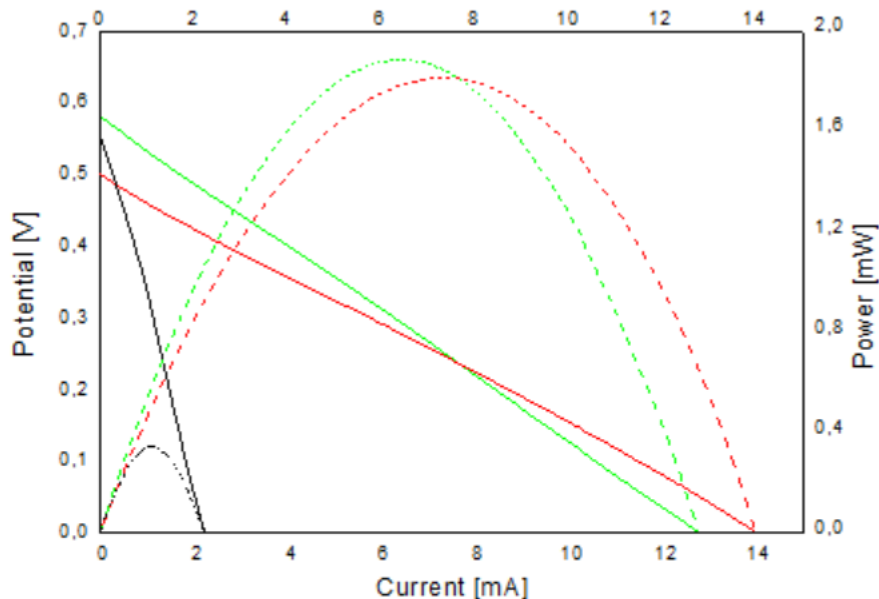


Εικόνα 14: Κεραμικά δοκίμια με επικάλυψη με υπερήχους



Εικόνα 15: Διαδικασία επικάλυψης με υπερήχους

Η ποσότητα πλέγματος που χρησιμοποιήθηκε ως άνοδος ήταν κατά σύμβαση η διπλάσια. Για την μελέτη των ηλεκτροδίων κατασκευάστηκαν 9 στο σύνολο δοκιμαστικά ηλεκτρόδια (3 για κάθε είδος καταλύτη στην κάθοδο) και έγιναν μετρήσεις OCV, LSV και EIS σε διάλυμα NaCl. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο διάγραμμα που ακολουθεί.



Διάγραμμα 20: Αποδόσεις κεραμικών ηλεκτροδίων με χρήση της τεχνικής επικάλυψης με υπερήχους

we	paste	OCV (V)	max current (mA/cm ²)	max power (mW/cm ²)
	HSF54	0,55	0,0636	0,01050
Sono coat	HSF54+MnO ₂	0,50	0,4456	0,05762
	HSF54+AC	0,58	0,3979	0,05984

Πίνακας 7: Αποτελέσματα ρεύματος και ισχύος κεραμικών με υπερήχους

Η μαύρη καμπύλη αντιστοιχεί στα ηλεκτρόδια με HSF54 ενώ η πράσινη και η κόκκινη στα ηλεκτρόδια με πάστα ενεργού άνθρακα (AC) και πάστα με οξειδίο του μαγγανίου (MnO₂) αντίστοιχα. Όπως και με τα ηλεκτρόδια που κατασκευάστηκαν με τις προηγούμενες τεχνικές φαίνεται ότι οι πάστες με ενεργό άνθρακα (AC) ή MnO₂ λειτουργούν πολύ πιο αποδοτικά ($P=1,9\text{mW} - 0,06\text{mW}/\text{cm}^2$). Ωστόσο, στην περίπτωση των ηλεκτροδίων με την τεχνική των υπερήχων είναι δυνατή η κατασκευή αποδοτικών ηλεκτροδίων με χρήση μόνο του προϊόντος HSF54 στην αγωγίμη πάστα καθώς η ισχύς του ($0,3\text{mW} - 0,01\text{mW}/\text{cm}^2$) είναι αρκετά ικανοποιητική δεδομένης της ποσότητας πάστας που έχει εισέλθει στο ηλεκτρόδιο. Συγκριτικά με τα προηγούμενα κεραμικά ηλεκτρόδια, αλλά και με το αρχικό ηλεκτρόδιο πλαστικού υποστρώματος, τα συγκεκριμένα ηλεκτρόδια ξεπερνούν κατά πολύ τις αποδόσεις των προηγούμενων.

Η τεχνική της επικάλυψης με υπερήχους αποτελεί μια αποδοτική και σταθερή (από πλευράς επαναληψιμότητας αποτελεσμάτων) τεχνική που αναπτύχθηκε κατά τη διάρκεια των πειραμάτων καθώς παρακάμπτει κατά πολύ το σφάλμα του ανθρώπινου λάθους κατά την διαδικασία παραγωγής τους, ενώ παράλληλα η χρήση του πλέγματος ως συλλέκτη του ρεύματος αποτελεί καίριο παράγοντα αύξησης της απόδοσης της συνολικής διάταξης. Με βάση αυτό λοιπόν, τα τελικά ηλεκτρόδια που κατασκευάστηκαν και χαρακτηρίστηκαν ηλεκτροχημικά παράκαμψαν την χρήση του καλωδίου σαν συλλέκτη και το πλέγμα ανοξειδωτού χάλυβα πήρε τη θέση του. Οι

τεχνικές που δοκιμάστηκαν σε αυτές τις περιπτώσεις ήταν η επικάλυψη με έκπλυση (wash coat), η επικάλυψη με πινέλο (brush coat) και η επικάλυψη με υπερήχους (sono coat).

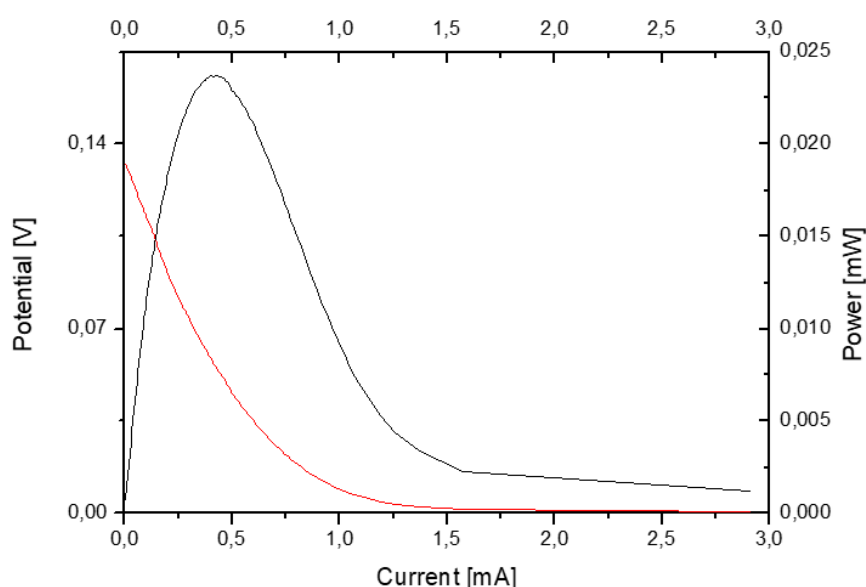
2.4.3 Επίστρωση με υδρόφοβο φιλμ (coating)

Στην εξωτερική επιφάνεια του κεραμικού εξετάστηκε η προσθήκη επιστρώσεων με υδρόφοβο φιλμ (9H MrFix – Auto ceramics coating) ώστε να διαπιστωθεί μέσω των OCV, LSV και EIS μετρήσεων αν το διάλυμα εισέρχεται πιο ομοιόμορφα στο εσωτερικό του κεραμικού με σκοπό να δίνει καλύτερα αποτελέσματα. Για τον προσδιορισμό του αριθμού των coatings έγιναν 3 διαφορετικά πειράματα στα οποία το κεραμικό ηλεκτρόδιο μελετήθηκε έχοντας αρχικά γίνει 3, στη συνέχεια 5 επιστρώσεις (coated ceramic) αλλά και καθόλου coatings (plain ceramic). Η κάθοδος που χρησιμοποιήθηκε για τα συγκεκριμένα πειράματα ήταν με την τεχνική της επικάλυψης με έκπλυση και με αγωγίμη πάστα ενεργού άνθρακα (wash coat ceramic AC), ενώ στη θέση της ανόδου χρησιμοποιήθηκαν τόσο ο γραφίτης όσο και ο σπόγγος ανοξειδωτού χάλυβα (sponge).

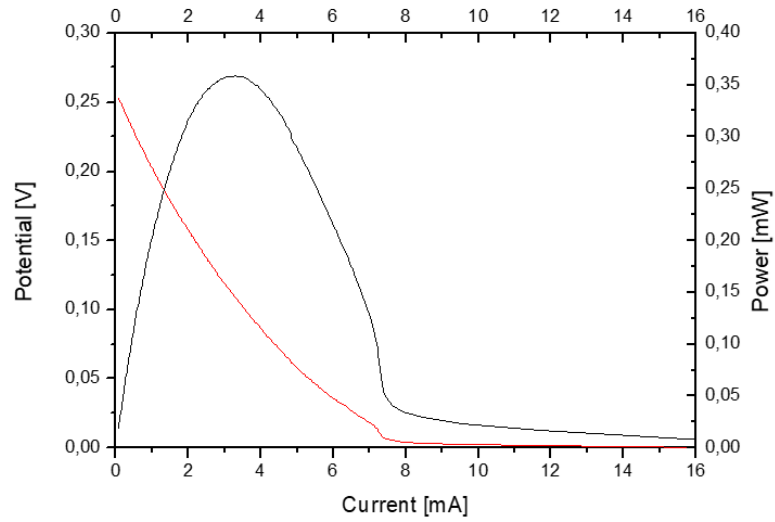


Εικόνα 16: 9H MrFix – Auto ceramics coating

- Κεραμικό χωρίς επίστρωση

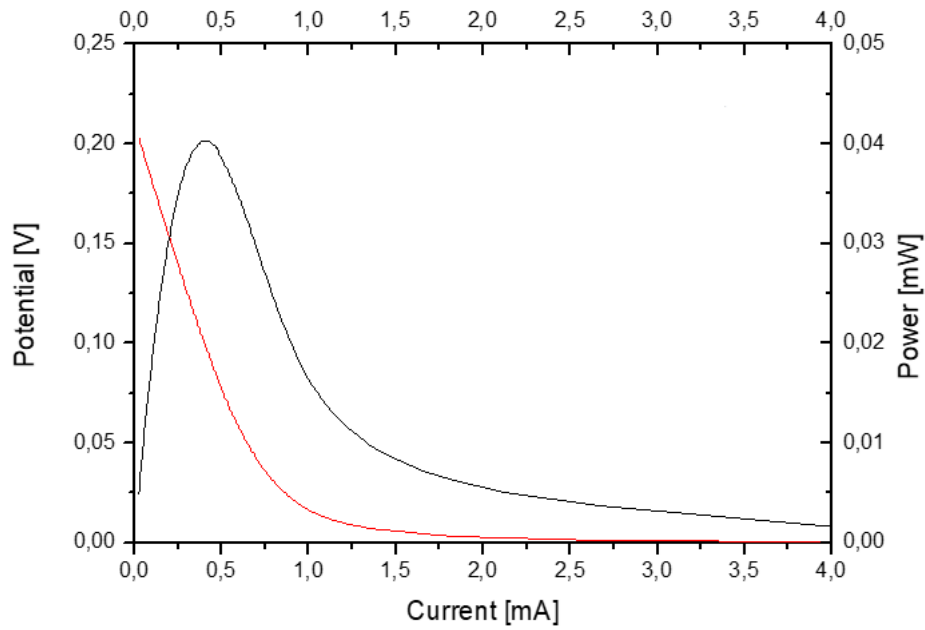


Διάγραμμα 21: Κεραμικό χωρίς επίστρωση με άνοδο γραφίτη

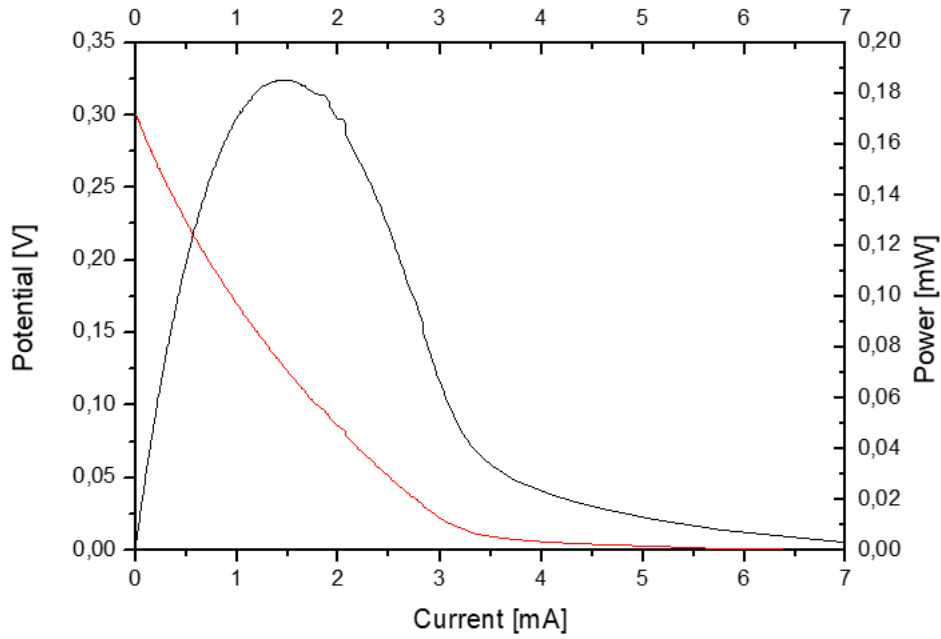


Διάγραμμα 22: Κεραμικό χωρίς επιστρώση με άνοδο σπόγγο

- **Κεραμικό με 3 επιστρώσεις (3x Coated Ceramic):**

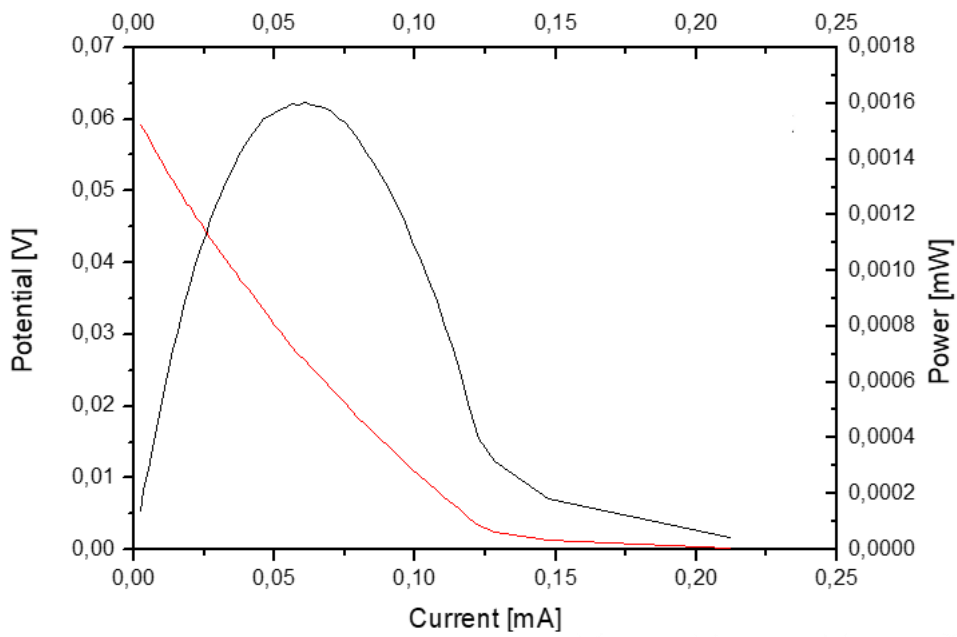


Διάγραμμα 23: Κεραμικό με 3 επιστρώσεις με άνοδο γραφίτη

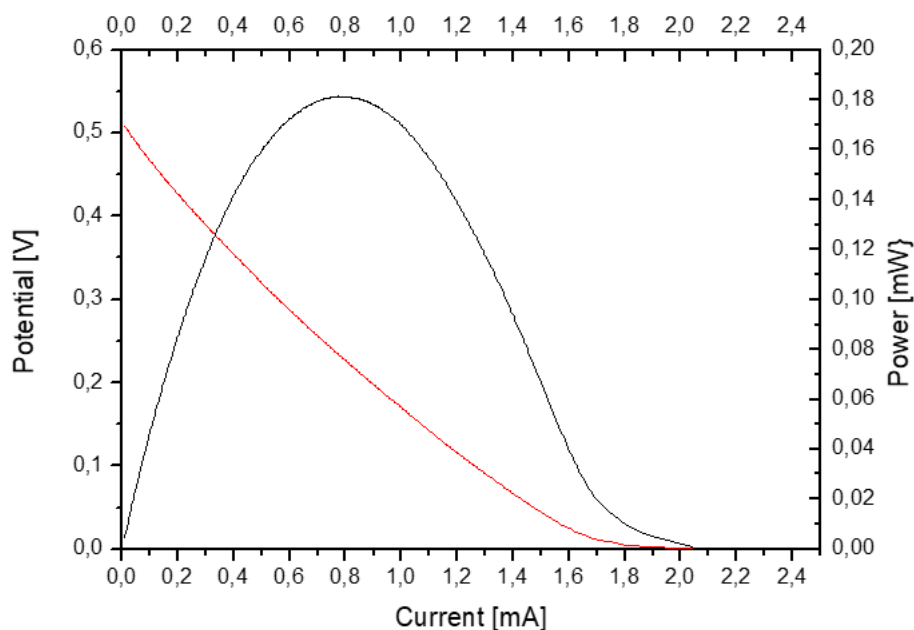


Διάγραμμα 24: Κεραμικό με 3 επιστρώσεις με άνοδο σπόγγο

- **Κεραμικό με 5 επιστρώσεις (5x Coated Ceramic):**



Διάγραμμα 25: Κεραμικό με 5 επιστρώσεις με άνοδο γραφίτη



Διάγραμμα 26: Κεραμικό με 5 επιστρώσεις με άνοδο σπόγγο

CE	WE	OCV (V)	max current (mA/cm ²)	max power (mW/cm ²)
Γραφίτης	5x coated ceramic	0,06	0,00318	0,00003
	3x coated ceramic	0,20	0,06366	0,00064
	0x coated ceramic	0,14	0,04775	0,00038
Σπόγγος	5x coated ceramic	0,50	0,03183	0,00286
	3x coated ceramic	0,30	0,11141	0,00286
	0x coated ceramic	0,25	0,23874	0,00557

Πίνακας 8: Σύγκριση κεραμικών με 5,3 και καθόλου επιστρώσεις

Μετά τη χρήση του συγκεκριμένου κεραμικού ηλεκτροδίου με πάστα ενεργού άνθρακα, είναι δυνατή και η σύγκριση της συγκεκριμένης πάστας με την αντίστοιχη πάστα οξειδίου του μαγγανίου. Για τα δύο ηλεκτρόδια που κατασκευάστηκαν και ελέγχθηκαν στις ίδιες συνθήκες τα αποτελέσματα ήταν τα εξής:

CE	WE	ocv (V)	max current (mA/cm ²)	max power (mW/cm ²)
Γραφίτης	Κεραμικό με HSF54+MnO ₂	0,30	0,00875	0,00056
	Κεραμικό με HSF54+AC	0,14	0,04775	0,00038

Σπόγγος	Κεραμικό με HSF54+MnO ₂	0,55	1,03452	0,04377
	Κεραμικό με HSF54+AC	0,25	0,23874	0,00557

Πίνακας 9: Κεραμικό με HSF54+MnO₂ vs Κεραμικό με HSF54+AC

Από τον πίνακα 9 φαίνεται ότι σε κάθε περίπτωση κεραμικό με HSF54+MnO₂ δίνει καλύτερα αποτελέσματα. Ωστόσο στην περίπτωση της χρήσης του γραφίτη στην άνοδο το ηλεκτρόδιο με ενεργό άνθρακα και 3 επιστρώσεις φαίνεται να αποδίδει καλύτερα από το ηλεκτρόδιο χωρίς επίστρωση και με πάστα οξειδίου του μαγγανίου.

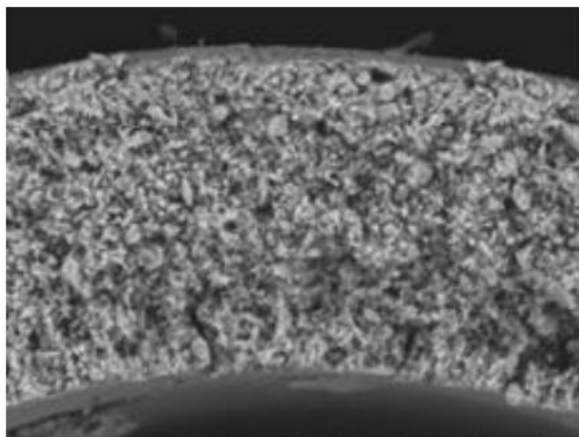
2.5 Τελικά ηλεκτρόδια – Ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός

2.5.1 Γενικά χαρακτηριστικά

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η παραγωγή αποδοτικών κεραμικών ηλεκτροδίων τα οποία θα μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν κάθοδοι σε μικροβιακές κυψελίδες καυσίμου. Για την κατασκευή των τελικών ηλεκτροδίων και τον ηλεκτροχημικό χαρακτηρισμό τους δόθηκε βάση στις εξής παραμέτρους:

- **Λειτουργικότητα ως προς την αντίδραση αναγωγής οξυγόνου (ORR)**

Τα κεραμικά ηλεκτρόδια με βάση μουλίτη έχουν το κατάλληλο πορώδες (20% - υπολογισμένο με τη μέθοδο του Αρχιμήδη) ώστε το διάλυμα (είτε αυτό είναι διάλυμα NaCl είτε απόβλητο) να διαβρέχει την εξωτερική επιφάνεια του κεραμικού, στη συνέχεια να εισέρχεται στο εσωτερικό του και τελικά να έρχεται σε επαφή με την αγώγιμη πάστα που βρίσκεται στο εσωτερικό του κεραμικού ηλεκτροδίου. Εκεί λαμβάνει χώρα η ORR αντίδραση καθώς το εσωτερικό του ηλεκτροδίου είναι εκτεθειμένο στο ατμοσφαιρικό αέρα. [10][11]



Εικόνα 17: Πορώδες σωλήνα μουλίτη (εικόνα από SEM σε τομή του σωλήνα)

- **Ανθεκτικότητα και σταθερότητα στην κατασκευή**

Η δημιουργία ανθεκτικών κατασκευών στοχεύει στην πολλαπλή χρήση των ηλεκτροδίων επιτεύχθηκε με τη δοκιμή διαφορετικών μεθόδων παραγωγής. Οι πιο αξιόπιστες μέθοδοι κρίθηκαν αυτές της επικάλυψης με έκπλυση (wash coat), της επικάλυψης με πινέλο (brush coat) και με υπερήχους (sono coat). Η χρήση του πλέγματος ως συλλέκτη του ρεύματος μείωσε πολύ την αστάθεια τόσο στην κατασκευή όσο και στα αποτελέσματα των ηλεκτροδίων καθώς από τη φύση του το υλικό συγκρατείται στο εσωτερικό του κεραμικού χωρίς τη βοήθεια της αγώγιμης πάστας. Από την άλλη, το καλώδιο το οποίο δεν απλώνεται τόσο ομοιόμορφα στο εσωτερικό και συγκρατείται με τη βοήθεια της πάστας. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να κάνει δυσκολότερη τη χρήση του καλωδίου, ενώ μακροπρόθεσμα οδηγεί σε αστάθεια της κατασκευής επηρεάζοντας ανάλογα τα αποτελέσματα και κατ'

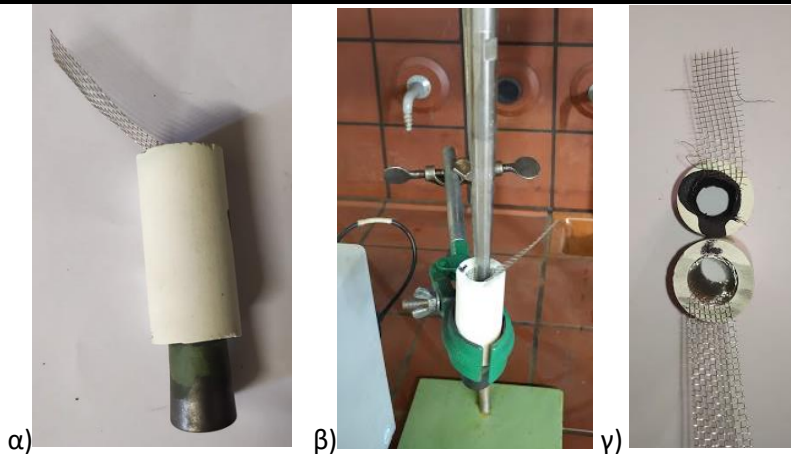
επέκταση την αξιοπιστία του ηλεκτροδίου. Τέλος το πλέγμα ανοξειδωτου χάλυβα σαν υλικό αυξάνει και την απόδοση της διάταξης με αποτέλεσμα να κάνει τη χρήση του την μόνη πραγματική επιλογή στο πεδίο των συλλεκτών ρεύματος.

2.5.2 Κατασκευή τελικών ηλεκτροδίων

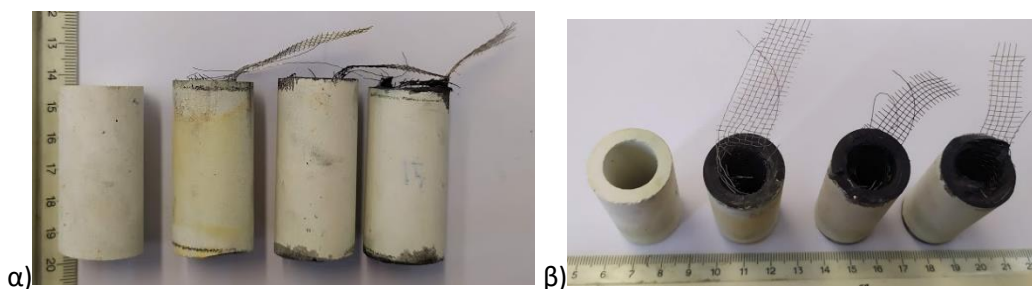
Για την ολοκλήρωση της πειραματικής διαδικασίας και την παρουσίαση των τελικών αποτελεσμάτων της μελέτης κατασκευάστηκαν τρία ηλεκτρόδια με τους τρόπους που αναφέρθηκαν προηγουμένως, ενώ η αγώγιμη πάστα που επιλέχθηκε ήταν αυτή του ενεργού άνθρακα. Πιο συγκεκριμένα, κόπηκαν τρία δοκίμια μήκους 50mm το κάθε ένα από σωλήνα μουλίτη με εξωτερική διάμετρο 25mm και πάχος σωλήνα 5mm. Τα δοκίμια αυτά αποτέλεσαν τη βάση των τριών ηλεκτροδίων στο εσωτερικό των οποίων τοποθετήθηκε η αγώγιμη πάστα και ο συλλέκτης του ρεύματος.

Για την κατασκευή της αγώγιμης πάστας ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία. 5g ενεργού άνθρακα (AC) αναμιγνύονται με 10 ml HSF54 και 45 ml διαλύματος αιθανόλης ισοπροπανόλης αναλογίας 1:1. Το παχύρευστο μίγμα που προέκυψε τοποθετήθηκε σε λουτρό υπερήχων (EMMI 30 HC) για την ομογενοποίηση του. Τα πειράματα καθίζησης των μιγμάτων έδειξαν ότι το μίγμα παραμένει ομογενές για 30 λεπτά, χρονικό διάστημα στο οποίο η αγώγιμη πάστα πρέπει να τοποθετηθεί στο εσωτερικό του σωλήνα.

Η αγώγιμη πάστα στη συνέχεια τοποθετείται στα τρία δοκίμια με τρεις διαφορετικούς τρόπους. Στην επικάλυψη με έκπλυση (wash coat) το μίγμα αποχύνεται στο εσωτερικό του δοκιμίου στο οποίο έχει τοποθετηθεί ήδη το πλέγμα, το οποίο συγκρατείται μηχανικά. Για την τοποθέτηση όλης της μάζας αγώγιμης πάστας αρκούν 4 επαναλήψεις της διαδικασίας με απόσταση 2min από την επόμενη, ενώ με το πέρας της τοποθέτησης το ηλεκτρόδιο αφήνεται να ξηρανθεί φυσικά για 24 ώρες με σκοπό την σταθεροποίηση της πάστας και του συλλέκτη του ρεύματος, ενώ παράλληλα εξατμίζονται η αιθανόλη και η ισοπροπανόλη. Στην περίπτωση της επικάλυψης με πινέλο (brush coat) η μόνη διαφορά που εντοπίζεται είναι ότι η πάστα τοποθετείται στο εσωτερικό του σωλήνα με τη χρήση πινέλου. Η υπόλοιπη διαδικασία παραμένει ίδια. Για τα ηλεκτρόδια με την τεχνική των υπερήχων (sono coat) η διαδικασία διαφέρει σε αρκετά σημεία. Αρχικά, στο κάτω μέρος του δοκιμίου τοποθετείται πλαστικό πώμα και στο εσωτερικό του δοκιμίου τοποθετείται ο συλλέκτης του ρεύματος. Στη συνέχεια, η αγώγιμη πάστα αποχύνεται στο εσωτερικό του και το δοκίμιο τοποθετείται για ηχοβόληση με υπερήχους. Η άκρη της συσκευής (Vibra cell 750, SONICS, USA) τοποθετείται σε βάθος 1cm από το άνω άκρο του δοκιμίου. Η συσκευή ρυθμίζεται στο 19% της έντασης (20Khz) για διάρκεια 10min.



Εικόνα 18: α) Δοκίμιο μολίτη με πλαστικό πώμα και πλέγμα, β) Προετοιμασία ηλεκτροδίου με ηχοβόληση γ) Δοκίμιο πριν και μετά την ηχοβόληση



Εικόνα 19: α) Δοκίμιο μολίτη πριν την επεξεργασία και τελικά κεραμικά ηλεκτρόδια καθόδου (κενό, WC, BC, SC – από αριστερά στα δεξιά)

Για την καλύτερη μελέτη των ηλεκτροδίων που παρήχθησαν κάθε δοκίμιο πριν την τοποθέτηση της αγώγιμης πάστας πλύθηκε με νερό και αφέθηκε να ξηραθεί φυσικά. Μετά την ξήρανση του, κάθε ηλεκτρόδιο καλύπτεται με 3 επιστρώσεις υδρόφοβου φιλμ. Στη συνέχεια ζυγίστηκε πριν και μετά την τοποθέτηση της πάστας και του συλλέκτη ρεύματος ο οποίος ζυγίστηκε εξίσου με σκοπό τον καθορισμό της ποσότητας πάστας που τελικά έχει εισέλθει στο ηλεκτρόδιο σε κάθε κατασκευή. Τα δοκίμια στη συνέχεια εστάλησαν στο SEM από το οποίο ελήφθησαν αποτελέσματα για το πάχος της επιφάνειας πάστας που έχει εναποτεθεί σε κάθε ηλεκτρόδιο. Για κάθε τεχνική κατασκευάστηκαν 5 δοκίμια τα οποία μετρήθηκαν και ζυγίστηκαν. Οι μέσοι όροι των αποτελεσμάτων ήταν οι εξής:

Ηλεκτρόδιο	Πάχος αγώγιμης πάστας (mm)	Μάζα αγώγιμης πάστας (g)	Συνθήκες
Wash Coat	1.5	1.5	4 επιστρώσεις
Brush Coat	1.1	0.9	3 επιστρώσεις
Sono Coat	0.8	0.7	10 min

Πίνακας 10: Πάχος και μάζα αγώγιμης πάστας

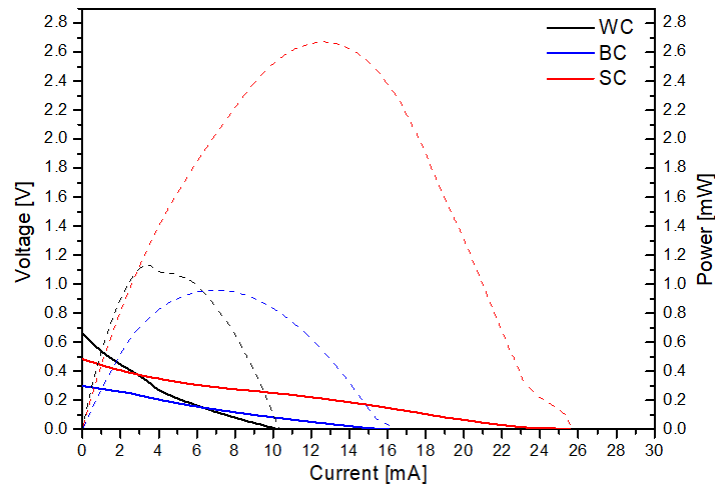
2.5.3 Ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός σε Μικροβιακό Κελί Καυσίμου με πραγματικό απόβλητο

Τρία από τα ηλεκτρόδια που κατασκευάστηκαν (ένα από κάθε τεχνική) λειτούργησαν και μελετήθηκαν σε συνθήκες διαλείποντος έργου σε μικροβιακή κυψελίδα καυσίμου. Το απόβλητο που χρησιμοποιείται είναι το υγρό υπόλειμμα (leachate) που προκύπτει από την αντίστροφη ώσμωση υγρών αποβλήτων από χώρο υγειονομικής ταφής αποβλήτων. Το pH του αποβλήτου μετρήθηκε στο 7,8. Το κάθε κεραμικό ηλεκτρόδιο τοποθετείται στη θέση της καθόδου, ενώ στην άνοδο χρησιμοποιείται η άνοδος sponge. Ο αντιδραστήρας γεμίζεται με το υγρό υπόλειμμα ποσότητας 250 cm³ και σφραγίζεται κατάλληλα ώστε να επικρατήσουν αναερόβιες συνθήκες. Τέλος, τοποθετείται το ηλεκτρόδιο αναφοράς και γίνονται μετρήσεις OCV, LSV και EIS για κάθε ηλεκτρόδιο ξεχωριστά.



Εικόνα 20: α) Αντιδραστήρας προσομοίωσης MKK (Μικρό MFC), β) Συνολική διάταξη τελικών μετρήσεων

Από τις LSV μετρήσεις είναι δυνατός ο υπολογισμός της ισχύος κάθε ηλεκτροδίου, ενώ οι μετρήσεις EIS μας δίνουν πληροφορίες για την αντίσταση που εμφανίζει η κάθε διάταξη. Αναλυτικότερα τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρουσιάζονται στα διαγράμματα που ακολουθούν.

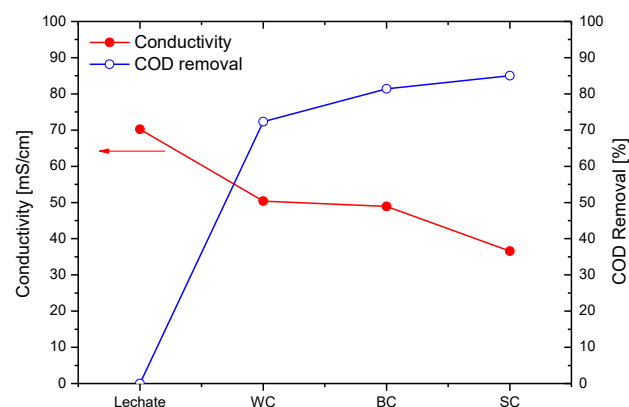


Διάγραμμα 27: Καμπύλες ισχύος και ρεύματος για τα τρία ηλεκτρόδια

Ηλεκτρόδιο	OCV (V)	Power output (mW)	Power output (mW/cm ²)	Power Output (mW/g)	Power Output (mW/g·L)
Wash Coat	0.66	1.12	0,035	0,74	6.00
Brush Coat	0.31	0.96	0,030	1,06	3.84
Sono Coat	0.48	2.67	0,085	3,81	10.68

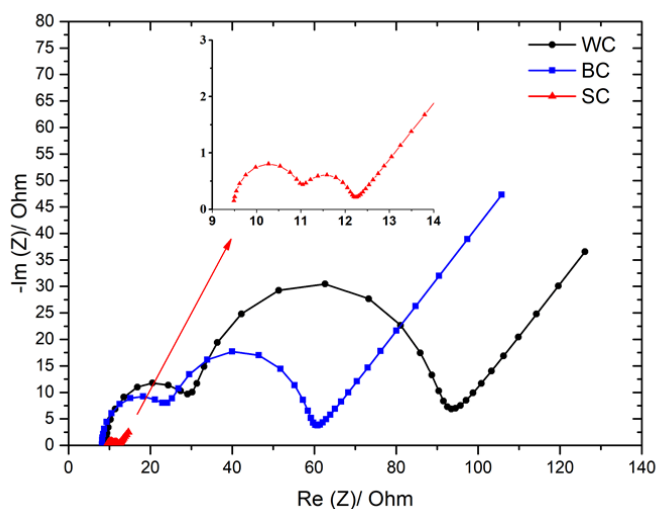
Πίνακας 11: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα ισχύος ηλεκτροδίων

Με βάση τα αποτελέσματα των LSV μετρήσεων είναι εμφανές ότι το πιο αποδοτικό από τα ηλεκτρόδια είναι το ηλεκτρόδιο με την τεχνική των υπερήχων (sono coat). Με την συγκεκριμένη τεχνική επιτυγχάνεται τόσο η μεγαλύτερη καθαρή ισχύς όσο και οι καλύτερες τιμές ισχύος ανά επιφάνεια αγωγίμης πάστας και ανά όγκο υγρού αποβλήτου, ακόμα και με το γεγονός ότι η ποσότητα πάστας που έχει εισέλθει στο ηλεκτρόδιο είναι μικρότερη από τις άλλες δύο τεχνικές. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει ότι παρά τη λιγότερη μάζα πάστας η τεχνική των συγκεκριμένων ηλεκτροδίων είναι πολύ πιο αποδοτική πράγμα που πιθανότατα οφείλεται στην δημιουργία καλύτερης διεπιφάνειας μεταξύ κεραμικού υποστρώματος και αγωγίμης πάστας.



Διάγραμμα 28: Αφαίρεση COD για κάθε ηλεκτρόδιο

Συμπεράσματα μπορούν να εξαχθούν και για την απομάκρυνση του COD όπως φαίνεται στο παραπάνω διάγραμμα. Η μείωση αυτή του COD μπορεί να αποδοθεί στην αρχική ποσότητα μικροοργανισμών που υπάρχουν στο απόβλητο, καθώς για τη συγκεκριμένη λειτουργία δεν έγιναν κύκλοι εγκλιματισμού. Αυτό το γεγονός ενισχύει την υπόθεση ότι το αρχικό απόβλητο, μετά τη διαδικασία αντίστροφης όσμωσης, δεν είναι ελεύθερο μικροβίων. Ακόμα κι αν δεν πραγματοποιηθεί εγκλιματισμός, το COD μειώνεται και έτσι το ποσοστό αφαίρεσης COD είναι υψηλό. Φαίνεται λοιπόν να μην είναι απαραίτητη η διαδικασία εγκλιματισμού για την παραγωγή ενέργειας και αξιοποίησης του αποβλήτου.



Διάγραμμα 29: Διάγραμμα αντίστασης (Nyquist - EIS) για τα τελικά WC, BC, SC ηλεκτρόδια

Από τα διαγράμματα Nyquist μπορούν να αντληθούν σημαντικές πληροφορίες για τις αντιστάσεις που εμφανίζει κάθε διάταξη κατά τη διάρκεια λειτουργίας της. Οι αναμενόμενες καμπύλες που προκύπτουν από την γενικότερη μελέτη των ΜΚΚ είναι της ίδιας μορφής με τα αποτελέσματα των ηλεκτροδίων. Πιο συγκεκριμένα, η πορεία της καμπύλης ακολουθεί δύο αρχικά τόξα τα οποία καταλήγουν στο στοιχείο Warburg το οποίο αναπαρίσταται με την ευθεία που ακολουθούν τα τελευταία σημεία [12]. Συγκεντρωτικά οι τιμές της αντίστασης που αντιστοιχίζονται σε κάθε ηλεκτρόδιο παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Fitted Parameters	Wash coat	Brush coat	Sono coat
R_s (Ω)	9.3	9.2	9.4
R_{BF} (Ω)	8.8	8.6	1.6
C_{BF} (F)	$2.6 \cdot 10^{-7}$	$2.5 \cdot 10^{-7}$	$15 \cdot 10^{-9}$
C_{CT} (F)	$9.1 \cdot 10^{-3}$	$5.0 \cdot 10^{-3}$	$0.7 \cdot 10^{-3}$
R_{CT} (Ω)	21.5	15.11	1.03
R_{INT} (Ω) (calc)	39.6	32.91	23.71

Πίνακας 12: Παράμετροι αντίστασης για κάθε ηλεκτρόδιο

Αρχικά, η αντίσταση του διαλύματος ($R_s \sim 9,3 \Omega$) είναι πρακτικά η ίδια και για τα τρία ηλεκτρόδια. Αυτό πρακτικά σημαίνει ότι η φύση του ηλεκτρολύτη/υπολείμματος δεν επηρεάζει αισθητά τις διαφορετικές αποδόσεις στις τρεις διατάξεις. Δεύτερον, το πρώτο τόξο που αντιπροσωπεύει την αντίσταση από την παραγωγή βιοφίλμ είναι πρακτικά το ίδιο για τα ηλεκτρόδια wash coat και brush coat στις τιμές $R_{BF} = 8,6-8,8 \Omega$. Αυτό το γεγονός μειώνει τη μέγιστη ισχύ εξόδου των κυψελίδων σε σύγκριση με την τιμή στην περίπτωση του ηλεκτροδίου των υπερήχων. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η ανάπτυξη του βιοφίλμ έχει αρνητική επίδραση στη συνολική απόδοση των MKK στην περίπτωση των ηλεκτροδίων με τις τεχνικές έκπλυσης ή πινέλου γεγονός που είναι επίσης εμφανές στις τιμές των χωρητικότητων των βιοφίλμ αυτών των κυψελίδων. Τέλος, τα δεύτερα τόξα δεν είναι ίδια σε κάθε ηλεκτρόδιο. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [5] το δεύτερο τόξο που εμφανίζεται σχετίζεται έντονα με την ανάπτυξη του βιοφίλμ στην άνοδο[24][27][30][37]. Οι τιμές στην αντίσταση μεταφοράς φορτίου είναι πολύ χαμηλότερες στην τεχνική των υπερήχων, γεγονός που σε συνδυασμό με τις χαμηλές τιμές του R_{BF} ευνοούν την παραγωγή ρεύματος και τελικά την επίτευξη υψηλότερης απόδοσης στις διατάξεις με τα συγκεκριμένα ηλεκτρόδια.

2.6 Επιπλέον μελέτη

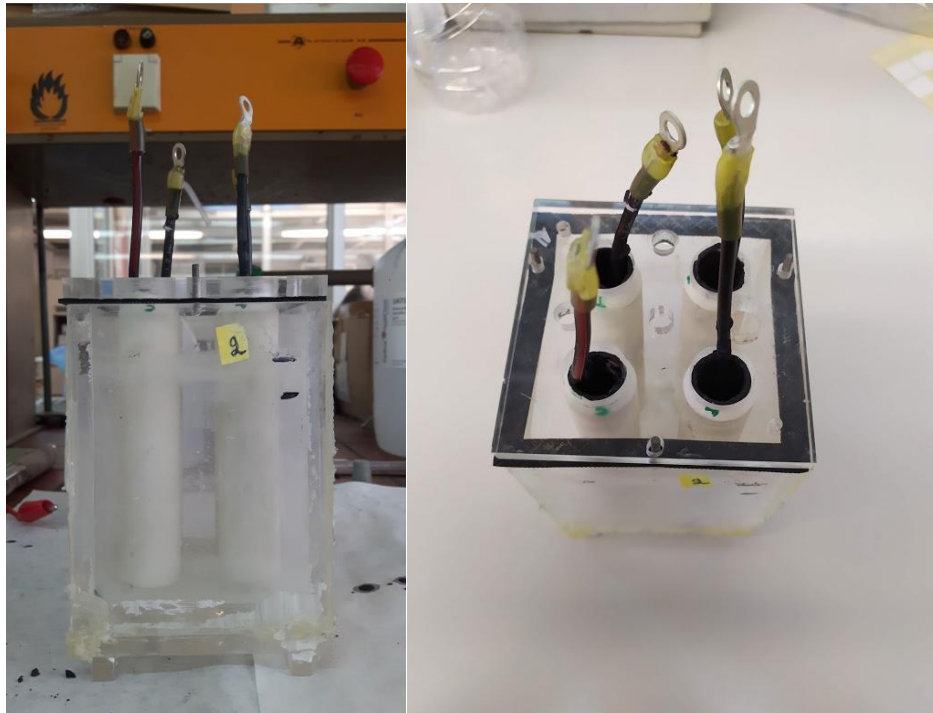
2.6.1 Χρήση κεραμικών ηλεκτροδίων σε κελιά καυσίμου με απόβλητο βιομάζας καταλοίπων τροφίμων (Food Residue Biomass – FORBI)

Τα κελιά που χρησιμοποιούνται είναι ορθογώνιες παραλληλεπίπεδες κατασκευές από Plexiglass, κατάλληλα προσαρμοσμένες για την λειτουργία της κυψελίδας με θέσεις για ένα ηλεκτρόδιο καθόδου, ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς και τέσσερα ηλεκτρόδια καθόδου. Για την δημιουργία των παραδοτέων κελιών δημιουργήθηκαν 8 κεραμικά ηλεκτρόδια με την τεχνική επικάλυψης με πινέλο. Τα πρώτα τέσσερα ηλεκτρόδια (1-4) κατασκευάστηκαν με την αγώγιμη πάστα οξειδίου του μαγγανίου ενώ τα ηλεκτρόδια 5 έως 8 με την αντίστοιχη πάστα με ενεργό άνθρακα (AC) καθώς αυτές αναδείχθηκαν ως οι πιο αποδοτικές. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε είναι η εξής:

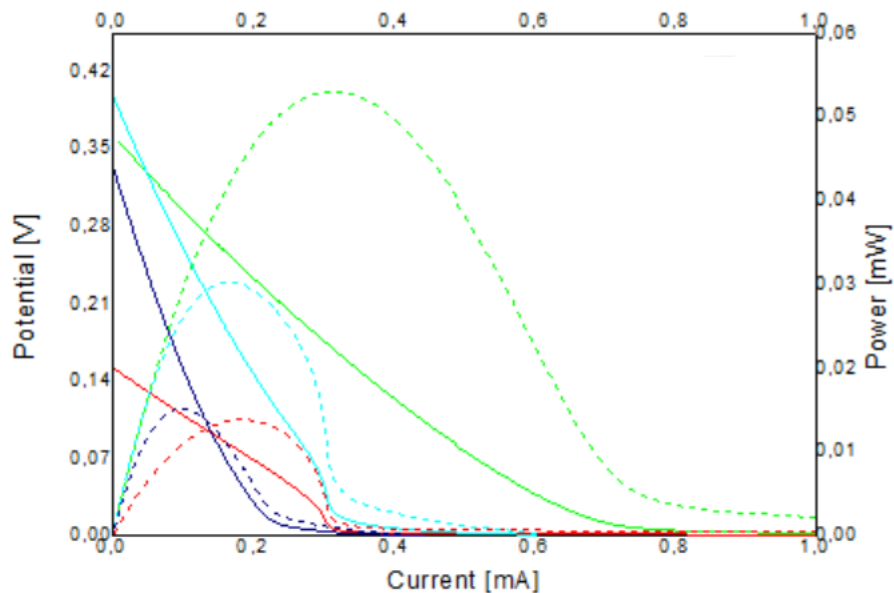
Η βάση και οι κορυφές του ηλεκτροδίου τροχίζονται κατάλληλα ώστε το κελί να κλείνει αεροστεγώς, ενώ ταυτόχρονα το εσωτερικό των ηλεκτροδίων είναι εκτεθειμένο στον ατμοσφαιρικό αέρα με αποτέλεσμα να γίνεται η ORR αντίδραση σε όλο το μήκος του ηλεκτροδίου όπου έχει τοποθετηθεί η αγώγιμη πάστα με την brush coat τεχνική. Αυτό σημαίνει ότι δεν υπάρχουν περιοχές πάστας που να μην διαβρέχονται από το διάλυμα ή περιοχές του κεραμικού που να διαβρέχονται αλλά να μην έρχονται σε επαφή με την αγώγιμη πάστα. Μετά την κατασκευή τους, τα ηλεκτρόδια ελέγχονται με μετρήσεις OCV, LSV και EIS σε διάλυμα NaCl και άνοδο γραφίτη, με σκοπό να γίνει μια πρώτη εκτίμηση της απόδοσης τους και μετά τοποθετούνται στο κελί το οποίο έχει ανακατασκευαστεί και ελεγχθεί για διαρροές. Στο τέλος τα δύο κελιά παραδίδονται για εγκλιματισμό και μπαίνουν σε λειτουργία.



Εικόνα 21: Προετοιμασία κεραμικών ηλεκτροδίων καθόδου / Τελικά κεραμικά ηλεκτρόδια 1-8



Εικόνα 22: Τελικό κελί MKK



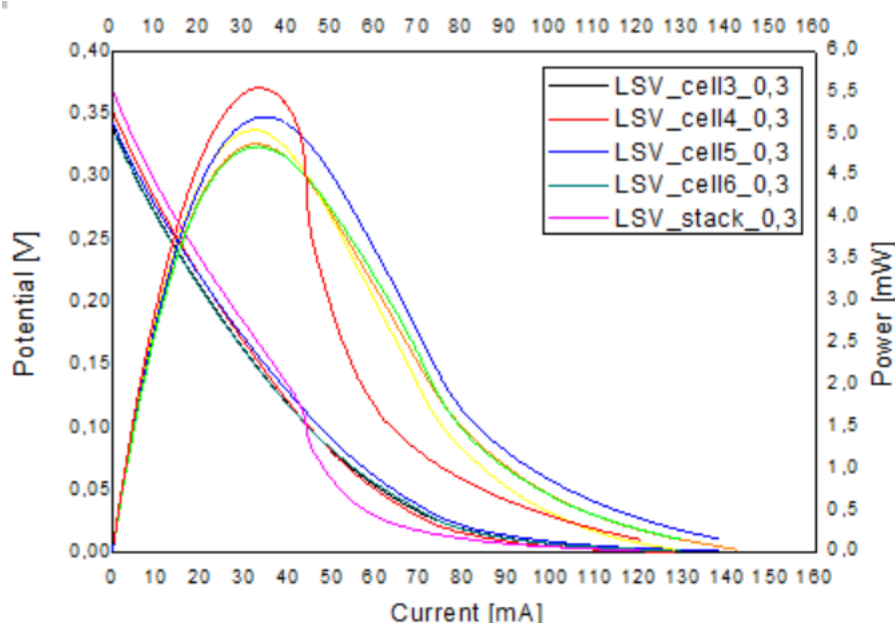
Διάγραμμα 30: Ηλεκτρόδια 1-4 (πάστα οξειδίου του μαγγανίου) με άνοδο γραφίτη σε διάλυμα NaCl

Τα αποτελέσματα απόδοσης των ηλεκτροδίων δεν εμφανίζουν σταθερότητα τόσο από πλευράς ρεύματος όσο και τελικής ισχύος που αποδίδουν. Η αστάθεια αυτή προκύπτει από την κατασκευή τους καθώς στα συγκεκριμένα ηλεκτρόδια η συλλογή

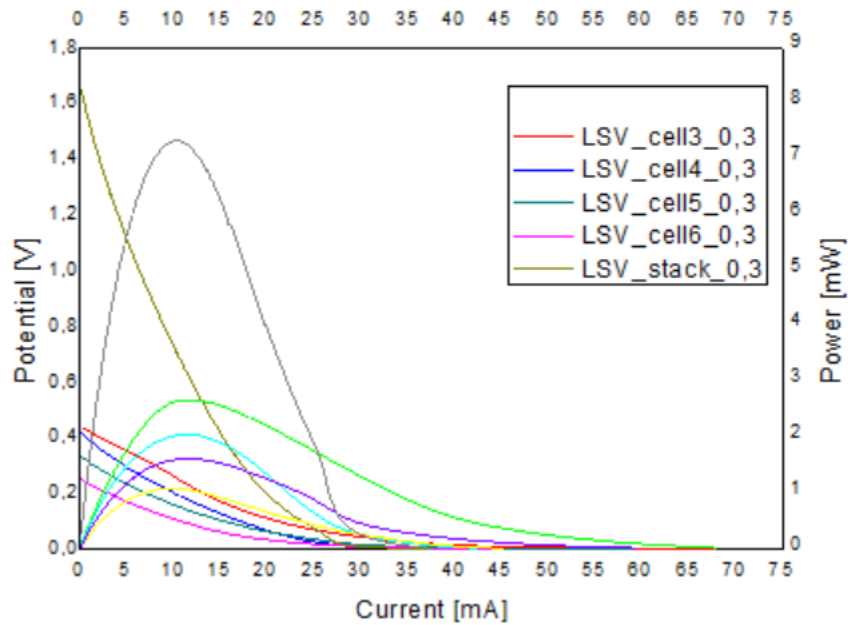
του ρεύματος γίνεται με το ασταθές και βαρύ καλώδιο χαλκού το οποίο μακροπρόθεσμα μπορεί να αλλοιώσει την επαφή της αγώγιμης πάστας με το κεραμικό υπόστρωμα μειώνοντας έτσι και την απόδοση και προσδίδοντας μια σχετική ασάφεια στα αποτελέσματα. Τα κελιά που δημιουργήθηκαν για εγκλιματισμό δεν τέθηκαν ποτέ σε λειτουργία καθώς κατά την μεταχείριση τους τα ηλεκτρόδια κατέληξαν να θεωρηθούν μη λειτουργικά.

2.6.2 Κελιά σε σειρά και παράλληλα

Με σκοπό την περαιτέρω μελέτη της λειτουργίας τους μελετήθηκαν οι 4 ήδη υπάρχουσες MKK. Τα 4 αυτά κελιά συνδέθηκαν αρχικά σε σειρά και μετά παράλληλα και έγιναν μετρήσεις OCV, LSV και EIS με σκοπό την εξαγωγή συμπερασμάτων για το κατά πόσο η σύνδεση τους και η χρήση τους σαν μια ομοιόμορφη μονάδα μπορεί να έχει θετικά αποτελέσματα στην αποδιδόμενη από αυτά ενέργεια. Οι μετρήσεις αυτές έγιναν τόσο για τη σύνδεση των κελιών μεταξύ τους όσο και για το κάθε κελί ξεχωριστά. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρουσιάζονται στα παρακάτω διαγράμματα[36].

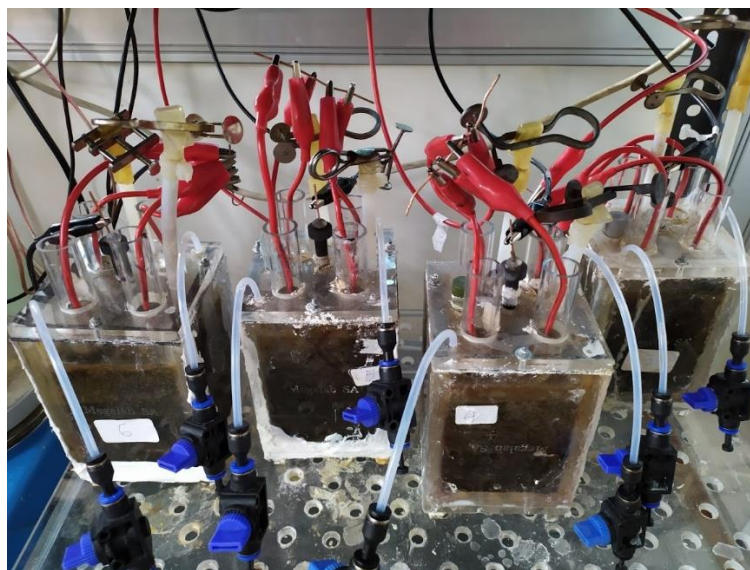


Διάγραμμα 31: Καμπύλες ισχύος παράλληλης σύνδεσης



Διάγραμμα 32: Καμπύλες ισχύος σύνδεσης σε σειρά

Με βάση τα LSV διαγράμματα φαίνεται ότι στη διάταξη σε σειρά η μέγιστη συνολική παραγόμενη ισχύς είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη της παράλληλης σύνδεσης. Πιο συγκεκριμένα, η μέγιστη συνολική ισχύς του stack σε σειρά αγγίζει τα 7,3 mW στη μέγιστη τιμή της, αντίθετα με αυτήν της παράλληλης σύνδεσης που είναι στα 5,5 mW. Ωστόσο στην περίπτωση της σύνδεσης σε σειρά, η ισχύς του κάθε κελιού ξεχωριστά είναι μικρότερη (περίπου 1,5 mW) σε σχέση με την αντίστοιχη σε παράλληλη σύνδεση η οποία αγγίζει κατά μέσο όρο τα 5 mW. Με βάση τη βιβλιογραφία [15], η σχετική αύξηση της απόδοσης της συνολικής διάταξης στη σύνδεση σε σειρά είναι αναμενόμενη. Ωστόσο στην περίπτωση που θεωρηθεί περισσότερο ωφέλιμη η ύπαρξη τεσσάρων κελιών με καλύτερη απόδοση το καθένα, τότε η παράλληλη σύνδεση τους θεωρείται η καλύτερη λύση.



Εικόνα 23: Μικροβιακές Κυψελίδες Καυσίμου σε σειρά και παράλληλα

3. Συμπεράσματα

Σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν η παραγωγή κεραμικών ηλεκτροδίων τα οποία θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν σαν κάθοδοι σε μια μικροβιακή κυψελίδα καυσίμου. Το πρώτο πράγμα που πρέπει να ληφθεί υπ' όψη στην περίπτωση είναι τα ηλεκτρόδια που θα παραχθούν να είναι συμβατά με την λειτουργία της κυψελίδας πράγμα που σημαίνει να μπορούν να υποστηρίξουν την ORR αντίδραση. Αυτό επιτυγχάνεται από το γεγονός ότι η αγώγιμη πάστα, αφού πρώτα διαβραχεί από το διάλυμα του υπολείμματος, έρχεται σε επαφή με τον ατμοσφαιρικό αέρα. Το γεγονός ότι η αγώγιμη πάστα διαβρέχεται από το διάλυμα εξασφαλίζεται από το πορώδες του μολίτη (20%) το οποίο είναι αρκετό ώστε το διάλυμα να εισέλθει από την εξωτερική του επιφάνεια προς την εσωτερική όπου βρίσκεται η διεπιφάνεια κεραμικού υποστρώματος και αγώγιμης πάστας. Στη συνέχεια η προσοχή της μελέτης στράφηκε στην αύξηση της απόδοσης τόσο του ηλεκτροδίου όσο και της συνολικής διάταξης της μικροβιακής κυψελίδας καυσίμου. Για το λόγο αυτό μελετήθηκαν νέα υλικά που θα μπορούσαν να συνθέσουν την αγώγιμη πάστα, αλλά και νέα υλικά που θα λειτουργούσαν σαν άνοδοι στη διάταξη. Τέλος, για την ολοκλήρωση της μελέτης τα πειράματα προσανατολίστηκαν στην παραγωγή αξιόπιστων ηλεκτροδίων τα οποία να αποδίδουν σταθερά από πλευράς επαναληψιμότητας αποτελέσματα απόδοσης, αλλά και κατασκευής ώστε να μπορούν να χρησιμοποιηθούν αρκετές φορές χωρίς να επηρεάζονται τα αποτελέσματά τους.

3.1 Αντίδραση αναγωγής οξυγόνου - ORR

Τα τελικά ηλεκτρόδια που κατασκευάστηκαν ήταν συμβατά με τη λειτουργία της Μικροβιακής κυψελίδας καυσίμου, γεγονός που υποδεικνύει πρακτικά την πραγματοποίηση της αντίδρασης. Το συμπέρασμα αυτό εξάγεται από το γεγονός ότι κάθε ηλεκτρόδιο λειτούργησε αποδοτικά και έδωσε τα αναμενόμενα αποτελέσματα τόσο στις LSV μετρήσεις όσο και στις μετρήσεις της εμπέδησης (EIS).

3.2 Αγώγιμη πάστα

Με την χρήση του ενεργού άνθρακα (AC) στην αγώγιμη πάστα δημιουργήθηκε μια αρκετά αποδοτική και αποτελεσματική αγώγιμη πάστα η οποία χρησιμοποιήθηκε στα τελικά ηλεκτρόδια. Η ιδέα της αντικατάστασης του MnO_2 με ενεργό άνθρακα στηρίζεται στην μεγαλύτερη αγωγιμότητα του ενεργού άνθρακα. Με άξονα την σύγκριση των δύο αγώγιμων παστών οι ποσότητες AC και MnO_2 ήταν ίδιες κατά την παραγωγή της πάστας. Αυτό οδήγησε στο συμπέρασμα ότι η πάστα ενεργού άνθρακα με την κατάλληλη εναπόθεση της μπορεί να είναι, αν όχι περισσότερο αποδοτική, τουλάχιστον τόσο αποδοτική όσο η αντίστοιχη πάστα με MnO_2 . Ανάλογα την τεχνική που χρησιμοποιείται η λειτουργικότητα του ηλεκτροδίου μπορεί να εξασφαλιστεί και με απλούστερες και πιο οικονομικές αγώγιμες πάστες. Στην περίπτωση για παράδειγμα των κεραμικών ηλεκτροδίων με τη χρήση υπερήχων (sono coat) ήταν δυνατή η παραγωγή λειτουργικών ηλεκτροδίων ακόμα και μόνο με τη χρήση του HSF54. Αυτό θα ήταν από τη μία μια πολύ πιο οικονομική λύση, από την άλλη βέβαια η απόδοση της καθόδου θα μειωνόταν κατά πολύ. Με σκοπό την περαιτέρω αύξηση

της απόδοσης θα μπορούσε να γίνει εκτενέστερη μελέτη στη σύσταση της αγώγιμης πάστας και στις ποσότητες των υλικών που χρησιμοποιούνται. Όσον αφορά την ποικιλία των υλικών που μπορούν να δομήσουν την πάστα, είναι εμφανές ότι η λειτουργικότητα της εξασφαλίζεται εύκολα. Η χρήση διάφορων αγώγιμων υλικών (AC, βιοξυλάνθρακα, HSF54) μπορεί να μελετηθεί εκτενέστερα και με μεγαλύτερη ποικιλία σε μελλοντική έρευνα.

3.3 Συλλογή ρεύματος

Ο τρόπος συλλογής του ρεύματος από την αγώγιμη πάστα αποτέλεσε ένα πολύ βασικό ζήτημα κατά την πειραματική διαδικασία. Οι πρώτες προσπάθειες ακολούθησαν τη λύση του καλωδίου χαλκού η οποία ήταν μεν λειτουργική και αρκετά αποδοτική στα ήδη υπάρχοντα ηλεκτρόδια, από την άλλη όμως στα κεραμικά ηλεκτρόδια λόγω της κατασκευής τους οδηγούσαν σε αστάθεια. Πρώτο αρνητικό στην χρήση του συγκεκριμένου συλλέκτη ήταν η δυσκολία στην τοποθέτηση του κατά την κατασκευή του ηλεκτροδίου. Για τη χρήση του καλωδίου ήταν απαραίτητη η απογύμνωση του ώστε να απελευθερωθούν οι ίνες χαλκού και να απλωθούν σε όλη την εσωτερική επιφάνεια του ηλεκτροδίου και σε όλο τον όγκο της αγώγιμης πάστας με όσο το δυνατόν μεγαλύτερη ομοιομορφία. Αυτή η διαδικασία εμπειρεύει σε μεγάλο βαθμό την πιθανότητα του ανθρώπινου λάθους αλλά και την αλλοίωση του ηλεκτροδίου με την πάροδο του χρόνου καθώς, λόγω του βάρους του, το καλώδιο μπορεί να αποκολληθεί από τη πάστα βάζοντας σε κίνδυνο την λειτουργικότητα του ηλεκτροδίου. Η χρήση του πλέγματος όχι μόνο παρακάμπτει όλα τα παραπάνω μειονεκτήματα αλλά αυξάνει και την απόδοση της διάταξης. Επομένως, η χρήση του στα τελικά ηλεκτρόδια αποτελεί στην πραγματικότητα μονόδρομο. Η φύση του πλέγματος ανοξειδωτου χάλυβα σαν υλικό επιτρέπει την τοποθέτηση του σε όλη την επιφάνεια του εσωτερικού του κεραμικού σωλήνα στον οποίο συγκρατείται με ευκολία. Το μικρό του βάρος ευνοεί τη δημιουργία σταθερής κατασκευής καθώς σε βάθος χρόνου δεν οδηγεί σε αποκόλληση της αγώγιμης πάστας.

3.4 Τεχνικές παραγωγής ηλεκτροδίων

Από όλες τις παραμέτρους που υπεισέρχονται στην κατασκευή των κεραμικών ηλεκτροδίων καθόδου αυτή που φαίνεται να έχει τον πρωταγωνιστικό ρόλο είναι η τεχνική με την οποία κατασκευάζονται τα ηλεκτρόδια. Αυτή καθορίζει την απόδοση του και την λειτουργικότητα του σε βάθος χρόνου, ενώ παράλληλα ανάλογα την επιλογή της τεχνικής καθορίζεται και η απόδοση. Στη σύγκριση των τελικών ηλεκτροδίων όπου όλες οι άλλες παράμετροι (αγώγιμη πάστα, συλλέκτης ρεύματος) ήταν σταθερές έγινε φανερό ότι τα ηλεκτρόδια που παρήχθησαν με την τεχνική των υπερήχων είναι τα πιο αποδοτικά και αξιόπιστα στην κατασκευή τους. Η τεχνική με έκπλυση μπορεί να επιτύχει επίσης εξαιρετικά αποτελέσματα απόδοσης κυρίως λόγω της μεγάλης ποσότητας αγώγιμης πάστας που εισέρχεται στο εσωτερικό του ηλεκτροδίου. Ωστόσο, η μοντελοποίηση της συγκεκριμένης τεχνικής είναι πολύ δύσκολη και εξίσου δύσκολος είναι και ο έλεγχος της ποσότητας πάστας που τελικά χρησιμοποιείται ή έρχεται σε επαφή με το κεραμικό υπόστρωμα. Τα μειονεκτήματα αυτά ξεπερνιούνται ως ένα βαθμό με την χρήση του πινέλου. Το πινέλο με το οποίο απλώνεται η αγώγιμη πάστα στο εσωτερικό του κεραμικού δημιουργεί μια πιο

αποδοτική διεπιφάνεια μεταξύ των δύο υλικών, ωστόσο η ποσότητα που μπορεί να εισέλθει παραμένει ακόμα ακαθόριστη. Οι δύο αυτές τεχνικές έχουν πολύ κοινά χαρακτηριστικά και με την εξαίρεση ότι τα ηλεκτρόδια με την τεχνική του πινέλου είναι σχετικά πιο αξιόπιστα στην επαναληψιμότητα των αποτελεσμάτων τους, από πλευράς απόδοσης τα αποτελέσματα δεν διαφέρουν σε βαθμό άξιο αναφοράς. Τα ηλεκτρόδια με την τεχνική των υπερήχων ξεπερνούν όλα τα παραπάνω προβλήματα. Η χρήση των υπερήχων στην τοποθέτηση της πάστας δημιουργεί πολύ σταθερά από πλευράς αποτελεσμάτων ηλεκτρόδια καθώς ο ανθρώπινος παράγοντας σχεδόν απαλείφεται από τη διαδικασία παραγωγής ηλεκτροδίων. Αποτέλεσμα των παραπάνω είναι η παραγωγή πολύ αποδοτικών ηλεκτροδίων και αξιόπιστων σε βάθος χρόνου. Η κατασκευή τους με τη χρήση του πλέγματος είναι πολύ ανθεκτική, ενώ παράλληλα η αγώγιμη πάστα δημιουργεί μια πολύ ισχυρή διεπιφάνεια με το κεραμικό υπόστρωμα λόγω των υπερήχων που χρησιμοποιούνται κατά τη διαδικασία αυτή. Όλα τα παραπάνω γίνονται εμφανή και στην απόδοση των τελικών ηλεκτροδίων. Ενδεικτικά από τις καμπύλες ισχύος των κεραμικών καθόδων φαίνεται ότι τα κεραμικά sono coat αποδίδουν μέχρι και τρεις φορές μεγαλύτερη ισχύ από τους άλλους δύο τύπους ηλεκτροδίων. Η μεγάλη αυτή διαφορά μεταξύ των τεχνικών πιθανότατα οφείλεται στην δημιουργία πολύ καλύτερης διεπιφάνειας μεταξύ κεραμικού υποστρώματος και αγώγιμης πάστας καθώς όλες οι υπόλοιπες παράμετροι στη διαδικασία παραγωγής παραμένουν ίδιες.

3.5 Άνοδοι

Οι άνοδοι που χρησιμοποιήθηκαν σε μεγάλο βαθμό κατά την πειραματική διαδικασία ήταν η άνοδος γραφίτη και η άνοδος sponge από ανοξείδωτο χάλυβα. Η πρώτη άνοδος αν και δεν ευνοεί την αύξηση της απόδοσης του ηλεκτροδίου είναι μια αξιόπιστη λύση για τη σύγκριση ηλεκτροδίων καθώς αποτελεί την άνοδο στις ήδη υπάρχουσες μικροβιακές κυψελίδες καυσίμου. Βέβαια η επιλογή αυτή γίνεται τόσο για την ευκολία στη χρήση του συγκεκριμένου υλικού αλλά και για την ανάπτυξη του βιοφίλμ στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Η ανάγκη αύξησης της ισχύος της συνολικής διάταξης μιας MKK επιτάσσει τη χρήση διαφορετικής ανόδου καθώς ο γραφίτης είναι μεν αγώγιμος αλλά όχι ιδιαίτερα αποδοτικός. Η αλλαγή του υλικού της ανόδου σε ανοξείδωτο χάλυβα (σπόγγος ή πλέγμα) αύξησε κατά πολύ την απόδοση της διάταξης. Επίσης, η μορφή του προϊόντος που χρησιμοποιήθηκε, το γεγονός δηλαδή ότι δεν πρόκειται για μια κυλινδρική σκληρή πλάκα, αλλά για ένα εύπλαστο μεταλλικό σφουγγάρι, διευρύνει κατά πολύ τον ορίζοντα των πιθανών τρόπων χρήσης του. Χωρίς το συγκεκριμένο χαρακτηριστικό δεν θα ήταν δυνατή η συγκεκριμένη κατασκευή του προσομοιωτή της MKK στον οποίο χαρακτηρίστηκαν τα τελικά ηλεκτρόδια. Στην εικόνα 39α φαίνεται ξεκάθαρα ότι η χρήση της ανόδου με αυτό τον τρόπο, περιμετρικά δηλαδή της κεραμικής καθόδου, δεν θα ήταν δυνατή με οποιαδήποτε άλλη άνοδο.

3.6 Επίστρωση με υδρόφοβο φιλμ (coating)

Με σκοπό την ομαλότερη είσοδο του διαλύματος στο κεραμικό υπόστρωμα του ηλεκτροδίου από την εξωτερική στην εσωτερική του διάμετρο, εξετάστηκε η επίστρωση (coating) με υδρόφοβο φιλμ του ηλεκτροδίου πριν την είσοδο του στο

διάλυμα και τη χρήση του. Τα πειράματα της επίδρασης των επιστρώσεων του προϊόντος 9H MrFix δεν έδωσαν σαφή συμπεράσματα. Στην περίπτωση χρήσης του γραφίτη στην άνοδο η υψηλότερη απόδοση παρατηρήθηκε στα ηλεκτρόδια με 3 επιστρώσεις, ενώ με άνοδο τον σπόγγο το ηλεκτρόδιο με την υψηλότερη ισχύ ήταν αυτό χωρίς καμία επίστρωση. Για το λόγο αυτό στην παραγωγή τελικών ηλεκτροδίων, στα οποία έγινε χρήση πάστας με ενεργό άνθρακα, έγιναν 3 επιστρώσεις με υδρόφοβο φιλμ. Στα πειράματα με το σπόγγο στην άνοδο φαίνεται ότι η ύπαρξη επιστρώσεων μειώνει την απόδοση του ηλεκτροδίου ανεξάρτητα των αριθμό των επιστρώσεων. Χαρακτηριστικά, η ισχύς που παράγεται και στις δύο περιπτώσεις είναι 0,18mW έναντι 0,35mW στο ηλεκτρόδιο χωρίς την επίστρωση υδρόφοβου φιλμ. Στην περίπτωση της χρήσης γραφίτη τα δεδομένα είναι διαφορετικά. Οι τρεις επιστρώσεις φαίνεται να λειτουργούν ευεργετικά για το ηλεκτρόδιο καθώς εκεί εμφανίζεται η υψηλότερη ισχύς (0,04 mW έναντι 0,024mW του δεύτερου σε απόδοση). Σε κάθε περίπτωση πάντως, ανεξάρτητα την χρησιμοποιούμενη άνοδο, οι πέντε επιστρώσεις εμφανίζουν τα χαμηλότερα αποτελέσματα. Αυτό πιθανότατα σχετίζεται με το γεγονός ότι οι πολλές επιστρώσεις περισσότερο εμποδίζουν την είσοδο του διαλύματος στο κεραμικό αυξάνοντας την αντίσταση του, παρά ευνοούν την ομαλότερη είσοδο του στο κεραμικό υπόστρωμα.

4. Βιβλιογραφία:

1. Carlo Santoro, Catia Arbizzani, Benjamin Erable, Ioannis Ieropoulos - *Microbial fuel cells: From fundamentals to applications. A review* - *Journal of Power Sources* journal homepage: www.elsevier.com/locate/jpowsour
2. Asimina Tremouli, Michalis Martinos, Gerasimos Lyberatos - *The Effects of Salinity, pH and Temperature on the Performance of a Microbial Fuel Cell* - Received: 13 June 2016 / Accepted: 21 September 2016 - Springer Science+Business Media Dordrecht 2016
3. Baikun Li, Ph.D. University of Connecticut Karl Scheible HydroQual, Inc. Michael Curtis, Ph.D., P.E. Fuss & O'Neill Engineers 2011 - *ELECTRICITY GENERATION FROM ANAEROBIC WASTEWATER TREATMENT IN MICROBIAL FUEL CELLS*
4. https://www.yshield.com/yshield/abschirmfarben/abschirmfarbe_139_1070/
5. Narendran Sekar and Ramaraja P Ramasamy- *Electrochemical Impedance Spectroscopy for Microbial Fuel Cell Characterization-Nano Electrochemistry Laboratory, College of Engineering, University of Georgia, Athens, USA - Microbial & Biochemical Technology*
6. https://www.survival.gr/journal2/blog/post?journal_blog_post_id=3
7. Stefano Freguia, Korneel Rabaey, Zhiguo Yuan, Jürg Keller- *Non-catalyzed cathodic oxygen reduction at graphite granules in microbial fuel cell*- *Advanced Wastewater Management Centre, The University of Queensland, St. Lucia, Qld 4072, Australia*
8. Ioannis Ieropoulos, John Greenman and Chris Melhuish - *Microbial fuel cells based on carbon veil electrodes: Stack configuration and scalability* - Bristol Robotics Laboratory, Bristol Business Park, Coldharbour Lane, Universities of Bristol and of the West of England
9. Korneel Rabaey, Peter Clauwaert, Peter Aelterman, Willy Verstraete - *Tubular Microbial Fuel Cells for Efficient Electricity Generation* - *Laboratory of Microbial Ecology and Technology, Ghent University, Ghent, Belgium*
10. http://homepages.see.leeds.ac.uk/~earpwjg/Pg_EN/CD%20Contents/Formation%20Evaluation%20English/Chapter%205.PDF
11. Pavlos K. Pandis a,d, Konstantinos Bariamis, Ilias Vlachos, Asimina Tremouli, Gerasimos Lyberatos, Vassilis N. Stathopoulos, Christos Argirusis - *Activated carbon ceramic supported electrodes for energy generation from a municipal solid waste landfill concentrated leachate*
12. Xochitl Dominguez-Benetton, Surajbhan Sevda, Karolien Vanbroekhoven and Deepak Panta - *The accurate use of impedance analysis for the study of microbial electrochemical systems* - 30th January 2012
13. Asimina Tremouli, Michalis Martinos, Symeon Bebelis, Gerasimos Lyberatos - *Performance assessment of a four-air cathode single-chamber microbial fuel cell under conditions of synthetic and municipalwastewater treatments*
14. Yaping Zhanga, Yongyou Hua, Sizhe Li, Jian Suna, Bin Houa- *Manganese dioxide-coated carbon nanotubes as an improved cathodic catalyst for oxygen reduction in a microbial fuel cell*

15. A. Gurung and S.-E. OH - *The Performance of Serially and Parallely Connected Microbial Fuel Cells* - Bioenergy Laboratory, Department of Biological Environment, Kangwon - National University, Gangwon-do, South Korea
16. Jonathan Winfield, Iwona Gajda, John Greenman, Ioannis Ieropoulos- *A review into the use of ceramics in microbial fuel cells*
17. EC-Lab – *Software Techniques and Applications*
18. Kraft, A.- *Electrochemical water disinfection: a short review electrodes using platinum group metal oxides* - 2008 - *Platinum Met. Rev.* 52 (3), 177–185
19. Li, M., Wu, G., Guan, Y., Zhang, X. - *Treatment of river water by a hybrid coagulation and ceramic membrane process.* 2011.
20. Li, W., Sheng, G., Liu- *Recent advances in the separators for microbial fuel cells* -
21. Linkov, V.M., Belyakov, V.N.- *Novel ceramic membranes for electrodialysis* - 2001. *Sep. Purif. Technol.*
22. Reuss, F.F. - *Charge-induced flow.* *Proc. Imp. Soc. Nat. Moscow* 3, 327–344 - 1809.
23. Schultz, D.S. - *Electroosmosis technology for soil remediation: laboratory results, field trial, and economic modeling.* *J. Hazard. Mater.* 55 (1–3), 81–91. - 1997.
24. Asimina Tremouli, Ioannis Karydogiannis, Pavlos K. Pandis, Konstantina Papadopoulou, Christos Argirusis, Vassilis N. Stathopoulos, Gerasimos Lyberatos- *Bioelectricity production from fermentable household waste extract using a single chamber microbial fuel cell*
25. Shijie You, Qingliang Zhao, Jinna Zhang, Hong Liu, Junqiu Jiang, Shiqi Zhao- *Increased sustainable electricity generation in up-flow air-cathode microbial fuel cells*
26. Feng Zhao, Robert C. T. Slade and John R. Varcoe - *Techniques for the study and development of microbial fuel cells: an electrochemical perspective* - Received 6th November 2008
27. Annemiek Ter Heijne, Olivier Schaeztle, Sixto Gimenez, Francisco Fabregat-Santiago, Juan Bisquert, David P. B. T. B. Strik, Cees J. N. Buisman and Hubertus V. M. Hamelers - *Identifying charge and mass transfer resistances of an oxygen reducing biocathode* -
28. Bruce E. Logan - *Essential Data and Techniques for Conducting Microbial Fuel Cell and other Types of Bioelectrochemical System Experiments*
29. Xochitl Dominguez-Benetton, Surajbhan Sevda, Karolien Vanbroekhoven and Deepak Panta - *The accurate use of impedance analysis for the study of microbial electrochemical systems* - Received 30th January 2012
30. D. Hidalgo, A. Sacco, S. Hernández, T. Tommasi - *Electrochemical and impedance characterization of Microbial Fuel Cells based on 2D and 3D anodic electrodes working with seawater microorganisms under continuous operation*

-
31. Aswin K. Manohar, Orianna Bretschger, Kenneth H. Neilson, Florian Mansfeld - *The use of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in the evaluation of the electrochemical properties of a microbial fuel cell*
 32. Stefano Freguia, Korneel Rabaey, Zhiguo Yuan, Jürg Keller - *Non-catalyzed cathodic oxygen reduction at graphite granules in microbial fuel cells - Advanced Wastewater Management Centre, The University of Queensland, St. Lucia, Qld 4072, Australia - Received 2 May 2007*
 33. Gude VG (2016) - *Wastewater treatment in microbial fuel cells – an overview - Elsevier Journal of Cleaner Production 122: 293, 300-301.*
 34. Shijie You, Qingliang Zhao, Jinna Zhang, Hong Liu, Junqiu Jiang, Shiqi Zhao - *Increased sustainable electricity generation in up-flow air-cathode microbial fuel cells*
 35. Korneel Rabaey and Willy Verstraete - *Microbial fuel cells: novel biotechnology for energy generation Laboratory of Microbial Ecology and Technology (LabMET), Ghent University, Belgium*
 36. D Chatzikonstantinou, A Tremouli, K Papadopoulou, G Kanellos, I Lampropoulos and G Lyberatos - *Bioelectricity production from fermentable household waste in a dual-chamber microbial fuel cell*
 37. N. Touach, V.M. Ortiz-Martín, M.J. Salar-García, A. Benzaouak, F. Hernández-Fernández, A.P. de los Ríos, N. Labjar, S. Louki, M. El Mahi, E.M. Lotfi - *Influence of the preparation method of MnO₂-based cathodes on the performance of single-chamber MFCs using wastewater*
 38. Xiaodong Xin, Yingqun Ma, Yu Liu - *Electric energy production from food waste: microbial fuel cells versus anaerobic digestion*
 39. Mounika Kodali, Sergio Herrera, Sadia Kabir, Alexey Serov, Carlo Santoro, Ioannis Ieropoulos, Plamen Atanassov - *Enhancement of microbial fuel cell performance by introducing a nano-composite cathode catalyst*
 40. Iwona Gajda, John Greenman, Carlo Santoro, Alexey Serov, Chris Melhuish, Plamen Atanassov, Ioannis A. Ieropoulos - *Improved power and long term performance of microbial fuel cell with Fe-N-C catalyst in air-breathing cathode*
 41. Jayesh M. Sonawane, Sunil A. Patil, Prakash Ghosha, Samuel B. Adeloju - *Low-cost stainless-steel wool anodes modified with polyaniline and polypyrrole for high-performance microbial fuel cells*

5. Δημοσιευμένες εργασίες

- *PRODUCTION OF CATHODIC CERAMIC ELECTRODES FOR MICROBIAL FUEL CELLS FOR MUNICIPAL LANDFILL LECHATE TREATMENT - P.K. PANDIS, E. MICHΟPOULOS A, K. BARIAMIS, I. VLACHOS, G. SOURKOUNI, V.N. STATHOPOULOS, CH. ARGIRUSIS – CRETE 2021 CONFERENCE*
- *Construction of ceramic electrodes for Microbial Fuel Cells (MFCs) - Pandis Pavlos, Eleftherios Michopoulos, Bariamis Konstantinos, Vlachos Ilias, Sourkouni Georgia, Stathopoulos Vassilis, Argirusis Christos - 25 Feb 2021 Symposium CLZ*
- *Activated carbon ceramic supported electrodes for energy generation from a municipal solid waste landfill concentrated leachate - Pandis Pavlosa, Bariamis Konstantinos, Vlachos Ilias, Sourkouni Georgi, Stathopoulos Vassilisc, Argirusis Christos (προς υποβολή)*

