Εργαστήριο Φυσικοχημείας
Τομέας Επιστήμης και Τεχνικής Υλικών
Σχολή Χημικών Μηχανικών
Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

Μελέτη και ανάπτυξη υβριδικού ηλεκτρολυτικού αντιδραστήρα για την ταυτόχρονη καθοδική παραγωγή υδρογόνου και ανοδική οξείδωση προϊόντων της ενζυμικής διάσπασης της κυτταρίνης

Πολυχρόνης Παπαδόπουλος

20 Φεβρουαρίου 2024

Περιεχόμενα

1 Εισαγωγή **1**

1.1 Ορυκτά Καύσιμα και Υδρογόνο 1

1.2 Ηλεκτρολυτική Παραγωγή Υδρογόνου 3

1.3 Η Γλυκόζη ως Αντιδρών στην Άνοδο 5

2 Διαχωριστές-Μεμβράνες **9**

2.1 Μεταφορά Μάζας σε Ηλεκτροχημικά Συστήματα 9

2.1.1 Δυναμικό Διάχυσης 9

2.1.2 Βαθμίδα Δυναμικού σε Μία Διάσταση 10

2.2 Δυναμικό Διαχωριστικού Διαφράγματος 13

2.2.1 Προσέγγιση Henderson 13

2.2.2 Ισορροπία στα Άκρα Διαφράγματος 14

2.2.3 Μέτρηση Δυναμικού ως προς Ηλεκτρόδιο Αναφοράς 15

2.2.4 Μέτρηση Δυναμικού μεταξύ δύο Ηλεκτροδίων 16

2.3 Δυναμικό Ημιπερατής Μεμβράνης 18

2.4 Δυναμικό Ιονοανταλλακτικής Μεμβράνης 20

2.5 Μοντελοποίηση και Πειράματα Διάχυσης 22

2.5.1 Μονοδιάστατη Μοντελοποίηση Διάχυσης 22

2.5.2 Δισδιάστατη Μοντελοποίηση Διάχυσης 28

2.6 Διηθητικό Χαρτί ως Διαχωριστής 32
2.7 Οξική Κυτταρίνη ως Διαχωριστής 33
2.7.1 Σύνθεση Μεμβράνης Κυτταρίνης 33
2.7.2 Λειτουργία Μεμβράνης Κυτταρίνης 34
2.8 Ιονοανταλακτική Μεμβράνη 36
2.8.1 Λειτουργία Ιονοανταλακτικής Μεμβράνης 36

3 Σύνθεση και Μελέτη Ηλεκτροδίων 37

3.1 Ηλεκτρόδιο Λευκόχρυσου (Pt) 37
3.1.1 Σύνθεση Ηλεκτροδίου Pt 37
3.2 Ηλεκτρόδιο Οξειδίου του Χαλκού (CuO) 39
3.2.1 Σύνθεση Ηλεκτροδίου CuO 39
3.2.2 Λειτουργία Ηλεκτροδίου CuO - Ηλεκτροχημική Οξείδωση Γλυκόζης 41
3.3 Ηλεκτρόδιο Νικελίου (Ni) 45
3.3.1 Σύνθεση Ηλεκτροδίου Ni 45
3.3.2 Λειτουργία Ηλεκτροδίου Ni - Ηλεκτροχημική Οξείδωση Γλυκόζης 48
3.4 Ηλεκτρόδιο οξυ-υδροξειλίου του Νικελίου (NiO(OH)) 50
3.4.1 Λειτουργία Ηλεκτροδίου NiO(OH) - Ηλεκτροχημική Οξείδωση Γλυκόζης 51

4 Μοντελοποίηση Υβριδικού Αντιδραστήρα 53

4.1 Δισδιάστατο αξονοσυμμετρικό μοντέλο με περιστρεφόμενο άξονα ανάδευσης 53
4.1.1 Γεωμετρία Υβριδικού Αντιδραστήρα 53
4.1.2 Υδροδυναμική του Υβριδικού Αντιδραστήρα 54
4.1.3 Ηλεκτροχημεία του Υβριδικού Αντιδραστήρα 55

4.1.4 Προσομοίωση Υβριδικού Αντιδραστήρα χωρίς Ανάδευση 57

4.1.5 Προσομοίωση Υβριδικού Αντιδραστήρα χωρίς Ανάδευση 60

5 Συμπεράσματα **65**

5.1 Διαχωριστές - Μεμβράνες 65

5.2 Ηλεκτρόδια Ανόδου 66

5.3 Υπολογιστική Μελέτη 67

5.4 Μελλοντικές Βελτιώσεις-Παράμετροι Μελέτης 67

Ευχαριστίες

Πρωτίστως, θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές ευχαριστίες μου στον επιβλέποντα Καθηγητή μου, Δρ. Αντώνη Καραντώνη, που με εμπιστεύτηκε με την μελέτη και τη διεκπεραίωση ενός τόσο ενδιαφέροντος θέματος. Η καθοδήγηση του κατά τη διάρκεια της συνεργασίας μας μέσω των υποδείξεων εξαιτίας των αμέτρητων γνώσεων και εμπειριών που έχει συλλέξει από τα χρόνια τριβής και αγάπης για το αντικείμενο αλλά κυρίως λόγω της αμέριστης προσοχής και υπομονής που έδειξε στις αμέτρητες, ίσως απλές, ερωτήσεις που έθετα συνεχώς ήταν πολύτιμη και θα αποτελέσει θεμελίωση λίθο για την έναρξη της επαγγελματικής μου καριέρας. Έδειξε κατανόηση σε οποιοδήποτε πρόβλημα αντιμετώπισα, ήταν συνεπής και διαθέσιμος κάθε στιγμή ανεξαρτήτως οποιασδήποτε δυσκολίας, με αντιμετώπισε σαν ίσο και είμαι ευγνώμων για όλα όσο μου προσέφερε

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρ. Χρήστο Αργυρούση και την Δρ. Βασιλική Δρίτσα οι οποίοι ήταν πάντα πρόθυμοι να συζητήσουν οποιαδήποτε απορία μου και να μου προσφέρουν βοήθεια αλλά και ιδέες που αποτελούσαν τροφή για σκέψη κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων. Δημιούργησαν ένα ευχάριστο κλίμα υπό το οποίο ο καθένας θα ένιωθε μέρος μιας ομάδας.

Επίσης, είναι απαραίτητο να εκφράσω τις ευχαριστίες μου προς όλους τους συναδέλφους οι οποίοι προηγήθηκαν από μένα και με ενέταξαν στο εργαστήριο, με καθοδήγησαν και μου απαντούσαν απορίες δημιουργώντας ένα κλίμα συναδελφικότητας το οποίο συνέβαλε στην ομαλή συνύπαρξη μας καθ' όλη τη διάρκεια της συνεργασίας μας.

Τέλος, τις βαθύτατες ευχαριστίες έχει η οικογένειά μου που παρ' όλες τις δυσκολίες που παρουσιάστηκαν κατά τη διάρκεια του τελευταίου έτους ήταν παρούσα και με έδειχνε συνεχώς την εμπιστοσύνη της και την υποστήριξή της σε όλη τη διάρκεια αυτού του μαραθώνιου.

Παπαδόπουλος Πολυχρόνης

Φεβρουάριος 2024

Περίληψη

Η παραγωγή ενέργειας ήταν, είναι και θα είναι ένας από τους κύριους προβληματισμούς του ανθρώπου καθ' όλη την ανθρώπινη ιστορία. Από το ξύλο, τα ορυκτά καύσιμα, τη βιομάζα μέχρι το υδρογόνο αλλά και πολλά ακόμη, ο άνθρωπος έχει εφεύρει αμέτρητες τεχνολογίες για την αξιοποίηση τους. Η πιο διαδεδομένη πηγή ενέργειας τη σύγχρονη εποχή σε καθημερινή αλλά και βιομηχανική κλίμακα είναι τα ορυκτά καύσιμα και αποτελούν πλέον θεμελιώδη λίθο για την ομαλή λειτουργία της κοινωνίας. Το αντίτιμο της εξάρτησης του ανθρώπου σε αυτά είναι η περιβαλλοντική επιβάρυνση που προκαλείται μέσω των αμέτρητων ρύπων αλλά και αποβλήτων που παράγονται με μόνο στόχο τη διευκόλυνση των ζωών μας. Μέχρι πριν λίγα χρόνια οι συνέπειες περνούσαν απαρατήρητες και πολλές μελέτες που πραγματοποιήθηκαν παρέμειναν στο παρασκήνιο. Δυστυχώς, οι συνέπειες αυτές είναι όχι μόνο παρατηρήσιμες αλλά απειλούν να διαταράξουν την καθημερινότητα που θεωρούνταν δεδομένη. Ανερχόμενα προβλήματα όπως το φαινόμενο του θερμοκηπίου συζητούνται όλο και συχνότερα από όλο και περισσότερους ανθρώπους προκαλώντας ανησυχία. Η Ευρωπαϊκή Ένωση καταβάλει προσπάθεια να κατευθυνθεί σε πιο "πράσινες" πηγές ενέργειας με το πρόγραμμα Horizon 2030 όπου έχουν επενδυθεί πάνω από 95.5 εκατομμύρια ευρώ.

Το υδρογόνο είναι αντικείμενο μελέτης πολλών επιστημόνων και μηχανικών ως ένα καύσιμο με υψηλή ενεργειακή απόδοση, μηδενική εκπομπή ρύπων κατά την καύση και λόγω της δυνατότητας παραγωγής του με τη χρήση ποικίλων ανανεώσιμων πηγών ενέργειας. Η ηλεκτρόλυση του νερού προς αέριο υδρογόνο είναι μία από τις πιο γνωστές μεθόδους για την παραγωγή "πράσινης" ενέργειας. Βασικό μειονέκτημά της είναι το υψηλό πάγιο και λειτουργικό κόστος της αλλά και η σχετικά μικρή απόδοση της που την καθιστούν, μέχρι στιγμής, μη βιώσιμη σε μεγάλη κλίμακα. Αν και χρησιμοποιείται από πολλές βιομηχανίες για την κάλυψη ενεργειακών αναγκών εντός εργοστασιακών και βιομηχανικών μονάδων τους, η ένταξη του υδρογόνου στην ανθρώπινη καθημερινότητα απέχει αρκετά λόγω και πιο απλών προβλημάτων όπως η διανομή και η αποθήκευση του.

Στην παρούσα διπλωματική θα εξεταστεί η παραγωγή υδρογόνου σε υβριδικό αντιδραστήρα δύο διαμερισμάτων όπου στην κάθοδο θα πραγματοποιείται η αναγωγή του νερού προς αέριο υδρογόνο ενώ στο ανοδικό διαμέρισμα υπάρχει αλκαλικό διάλυμα γλυκόζης (προϊόν της ενζυμικής διάσπασης της κυτταρίνης) η οποία θα οξειδώνεται καταλυτικά με σκοπό την παραλαβή προϊόντων προστιθέμενης αξίας. Πιο συγκεκριμένα, στόχος είναι η βελτιστοποίηση των συνθηκών υπό των οποίων θα γίνονται οι αντιδράσεις

πάνω στα ηλεκτρόδια ώστε η διεργασία να γίνει αποδοτικότερη. Οι κύριες παράμετροι μελέτης είναι το διαχωριστικό μέσο που θα παρεμβάλει μεταξύ των δύο διαμερισμάτων, η μορφή και το υλικό των ηλεκτροδίων και αν η χρήση ανάδευσης είναι απαραίτητη για τη λειτουργία του. Παράλληλα, θα γίνει μοντελοποίηση του παραπάνω αντιδραστήρα, κάνοντας χρήση του λογισμικού πεπερασμένων στοιχείων, με σκοπό την αναπαραγωγή των πειραματικών αποτελεσμάτων και την μελλοντική χρήση των μοντέλων αυτών για την πρόβλεψη και την διεξαγωγή επερχόμενων πειραμάτων.

Ως διαχωριστικά μέσα εξετάστηκαν το απλό διηθητικό χαρτί, εργαστηριακά παραγόμενη μεμβράνη οξικής κυτταρίνης και ιονοανταλλακτική μεμβράνη. Αρχικά, πραγματοποιήθηκαν πειράματα για την ικανότητα των παραπάνω διαχωριστικών να εμποδίσουν την μηχανική ανάμιξη μεταξύ των δύο διαλυμάτων χρησιμοποιώντας διαλύματα χαλκού διαφορετικών συγκεντρώσεων (συγκεκριμένα 0.1 M και 0.01 M). Το διηθητικό χαρτί επέτρεψε την ανάμιξη των διαλυμάτων σε μεγάλο βαθμό εντός διάστημα 12 ωρών και δεν εμφάνισε ικανοποιητική αντοχή σε αλκαλικά διαλύματα. Η μεμβράνη οξικής κυτταρίνης είχε καλύτερη απόδοση όσον αφορά την ανάμιξη των δύο διαλυμάτων χαλκού αλλά κατά τη δοκιμή της σε αλκαλικά διαλύματα παρατηρήθηκε ταχεία φθορά που την καθιστά μη κατάλληλη. Η ιονοανταλλακτική μεμβράνη απέδωσε καλύτερα αποτρέποντας την ανάμιξη των διαλυμάτων χαλκού και δεν παρατηρήθηκε φθορά κατά την εμβάπτιση σε όξινα ή αλκαλικά διαλύματα. Μονοδιάστατα και δισδιάστατα μοντέλα σχεδιάστηκαν με τη χρήση λογισμικού πεπερασμένων στοιχείων για τις περιπτώσεις του απλού διαχωριστικού και της ιονοανταλλακτικής μεμβράνης. Τα αποτελέσματα όσον αφορά τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας διαμέσω διαχωριστικού μέσου συμπίπτουν με τα πειραματικά, καθιστώντας την ιονοανταλλακτική μεμβράνη ως το καταλληλότερο διαχωριστικό μέσο από αυτά που μελετήθηκαν. Η περίπτωση της ημιπερατής μεμβράνης προσομοιώθηκε αλλά το μοντέλο δεν διασταυρώθηκε με πειραματικά δεδομένα εφόσον δεν πραγματοποιήθηκε το αντίστοιχο πείραμα.

Τα ηλεκτρόδια του αντιδραστήρα τοποθετήθηκαν πολύ κοντά στο διαχωριστικό μέσο για να μειωθούν οι ενεργειακές απώλειες λόγω πτώσης τάσης μέσω του ηλεκτρολύτη αλλά και για την ταχύτερη έναρξη της αντίδρασης Ως γεωμετρία του ηλεκτροδίου επιλέχθηκε το πλέγμα λόγω της συνδυαστικής ικανότητάς του να επιτρέπει τη ροή του διαλύματος, και συνεπώς των ειδών που βρίσκονται εντός αυτού, και ταυτόχρονα η επιφάνεια όπου λαμβάνει χώρα η αντίδραση παραμένει ικανοποιητική. Έτσι, μειώνονται οι ενεργειακές απαιτήσεις εφόσον παρεμβάλλεται μικρότερος όγκος διαλύματος μεταξύ των ηλεκτροδίων και λόγω της γεωμετρίας του πλέγματος δεν πλήττεται η απόδοση της αντίδρασης. Από τα υλικά των ηλεκτροδίων που συντέθηκαν δοκιμάστηκαν, το οξείδιο του χαλκού (CuO) αποδείχθηκε το πιο αποδοτικό με βαθμό απόδοσης $a = 44.11\%$ χωρίς να παρουσιάζει κάποια μηχανική φθορά κατά την εμβάπτισή του σε αλκαλικά διαλύματα για μεγάλα χρονικά διαστήματα. Το επινικελωμένο πλέγμα είχε βαθμό απόδοσης $a = 36.76\%$ και δεν παρουσίασε μηχανική φθορά κατά την εμβάπτισή του σε αλκαλικά διαλύματα για μεγάλα χρονικά διαστήματα. Τέλος, το οξυ-υδροξείλιο του νικελίου (NiO(OH)) φάνηκε να αποσυντίθεται κατά την εμβάπτισή του σε αλκαλικά διαλύματα παρουσία γλυκόζης και εκτιμάται ότι γίνεται άμεση οξείδωση της γλυκόζης στην επιφάνειά του. Συνεπώς, καθίσταται ακατάλληλο για την χρήση του ως καταλυτικό ηλε-

κτρόδιο.

Τέλος, πραγματοποιήθηκε δισδιάστατη αξονοσυμμετρική προσομοίωση του υβριδικού αντιδραστήρα, με απλό διαχωριστικό μέσο, με και χωρίς ανάδευση συνυπολογίζοντας τις παραπάνω παραμέτρους για τον σχεδιασμό του μοντέλου. Από τα αποτελέσματα που εξήχθησαν παρατηρήθηκε ότι η οξείδωση της γλυκόζης (για κινητικές προσαρμοσμένες στα πειραματικά δεδομένα) πραγματοποιείται σε εύρος δυναμικών $0.400 - 0.650$ V γεγονός που επαληθεύει τα πειραματικά αποτελέσματα. Η παρουσία ανάδευσης κρίθηκε αναγκαία καθώς απουσίας της μετά από ένα χρονικό διάστημα το σύστημα φτάνει στον χρόνο μετάβασης, δηλαδή η βαθμίδα γλυκόζης παρουσιάζει μέγιστο στην επιφάνεια της ανόδου και είναι πλέον αδύνατη η οξείδωση γλυκόζης με τον απαιτούμενο ρυθμό οπότε αντ' αυτού πραγματοποιείται η οξείδωση του νερού. Μεγαλύτερη ταχύτητα ανάδευσης οδηγεί σε ταχύτερη κατανάλωση της γλυκόζης. Ο χρόνος οξείδωσης της γλυκόζης θεωρώντας απόδοση 100%, για το συγκεκριμένο σύστημα, είναι περίπου 20000 s (13.88 hr) και παρατηρείται ότι μετά από 13000 s έχει αντιδράσει το 90% της συνολικής ποσότητας της γλυκόζης.

Abstract

Energy production was, is and always will be one of the main problems of humanity throughout history. Wood, fossil fuels, biomass even hydrogen and many more, humans have invented countless technologies for their efficient usage. The most common energy source of today used in our everyday lives but also in an industrial scale are fossil fuels and they are now crucial for the proper function of society. The price for being almost fully dependent on them is the environmental damage that is caused by air pollutants and also the wastes that are produced with the sole purpose of making our lives easier. Until a few years ago, those consequences went unnoticed and many studies that were conducted didn't get the deserved attention. Unfortunately, those consequences now threaten to disrupt our everyday life which we thought was guarantied. Rising issues like the greenhouse effect are talked more often nowadays by more people causing global anxiety. The European Union is trying to direct it's resources to the production and usage of "cleaner" energy sources with the Horizon project 2030 having already invested 95.5 million euros.

Hydrogen has been the subject of studies of many scientists and engineers due to it's high energy efficiency, zero emissions and the ability to produce using many alternative energy sources. Water electrolysis for hydrogen production is one of the most known ways of clean energy generation. The main disadvantage of this method is the high maintenance and fixed cost but also the low efficiency that make this method unsustainable in a larger scale. Although it's used by many industries for their own energy needs, hydrogen is still far away from being used in our everyday lives even due to simple difficulties like storage and distribution.

In this study, the production of hydrogen in a two-department hybrid reactor will be examined where in the cathodic department the reduction of water to hydrogen will take place while in the anodic department there will be an alkaline solution containing glucose which will be oxidized using catalytic electrodes and producing high value products. More specifically, the main purpose is the optimization of the reactor and the condition in which the reactions will take place to increased the efficiency. The parameters that will be studied are the spectator which will prevent the mechanical mixing of the solutions in the two departments, the geometry and the material of the electrodes that will be used and also the necessity of stirring. At the same time, modeling of the reactor will take place using a finite elements software to replicate to results of the experiments and the ability to be able to predict and conduct future experiments.

As separators filter paper, a cellulose acetate membrane and an ion exchange membrane were examined. First, experiments were conducted to determine the ability of the above separators to prevent the mechanical mixing of the solutions of the departments of the reactor. In the experiments, solutions of different concentrations of copper sulfate were used (0.1 M and 0.01 M specifically). The filter paper allowed mechanical mixing in a 12 hour span and it presented damage in alkaline solutions. The celluose acetate membrane displayed better ability to prevent the mechanical mixing of the solutions but it also presented damage in alkaline and acidic solutions. The ion exchange membrane performed the best among those three being able prevent the mechanical mixing of the solutions for a long periods of time while it didn't present damage in alkaline and acidic solutions. One dimensional and two dimensional models were designed using a finite elements software for the examination for the cases of the simple seperator and the ion exchange membrane. The results concerning the mass transfer phenomena coincide with experimental, making the ion exchange menbrane the best suited seperator studied for the reactor. The case of the semipermeable was studied using a finite elements software but the results weren't able to be cross-checked since no experiment was conducted.

The electrodes of the reactor were placed close to the seperator to prevent energy losses due to voltage drop through the electrolyte and the faster initiation of the reaction. The mesh geometry was chosen for the electrodes due to the ability to enable the flow of the solution, and therefore the chemical species of it, and simultaneously the area of it remains satisfactory for the reaction to take place. As a result, the energy consumption is reduced because less electrolyte interferes between the electrodes. Of all the materials tested, copper oxide (CuO) proved to be the best with an efficiency grade of $a = 44.11\%$, without presenting and damage in alkaline solutions. The nickel mesh has a efficiency grade of $a = 36.76\%$ and it also didn't present any damage in alkaline solutions. The mickel oxy-hydroxide electrode (NiO(OH)) decomposed in alkaline solutions containing gluocose and it is assumed that the immediate oxidation of glucose took place. Therefore it's unsuitable as an electrode for the reactor.

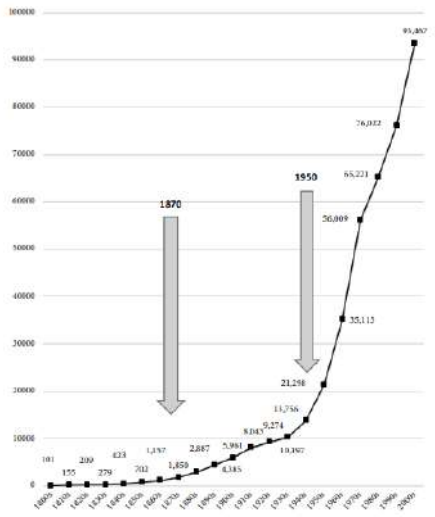
Finally, a two dimensional simulationof the hybrid reactor was designed, using a simple seperator, with and without stirring while using the results of the above experiments and simulations. From the results that were received, the oxidation of glucose (using kinectic variables based on experimental results) happened at 0.400-0.650 V which verifies the experimental results. Stirring was considered necessary since the lack of it caused the system to reach the maximum rate of glucose consumption very early and leads to the oxidation of water to oxygen due to it's inability to further increase the glucose oxidation rate. Also, higher stirring speed leads to faster glucose consumption. The glucose consumption time assuming 100% efficiency is 20000 s (13.88 hr) and after 13000 s, 90% of the total glucose has benn consumed.

— Κεφάλαιο 1 —

Εισαγωγή

1.1 Ορυκτά Καύσιμα και Υδρογόνο

Η κατανάλωση ορυκτών καυσίμων είναι συνυφασμένη με την πρόοδο και την ανάπτυξη της ανθρωπότητας. Σημείο καμπής αποτέλεσε η πρώτη βιομηχανική επανάσταση (1760-1870 μ.Χ.) κατά την οποία, τα ορυκτά καύσιμα πέρα από ένα ακόμη μέσο ανάπτυξης, άρχισαν πλέον να γίνονται αναπόσπαστο κομμάτι της ανθρώπινης καθημερινότητάς ενώ η δεύτερη βιομηχανική επανάσταση ήταν αυτή που εδραίωσε οριστικά αυτή τη θέση.



Σχήμα 1.1: Παραγωγή ορυκτών καυσίμων 1800-2009 (Εκατομμύρια Τόνοι Ισοδύναμου Πετρελαίου/Δεκαετία) [1]

Παρ' όλα αυτά, ερχόμενοι στο σήμερα, είναι πλέον γεγονός ότι η ποσότητα ορυκτών καυσίμων στον πλανήτη μας είναι περιορισμένη. Οι συνεχώς αυξανόμενες ανάγκες του ανθρώπου αλλά και οι εκπομπές ρύπων, οι οποίες είναι υπεύθυνες για την επιβάρυνση

Year	Unit	1990	1995	2000	2005
Oil consumption	Mtonnes	3144.5	3252.4	3537.2	3836.8
Coal consumption	Mtoe	2233.7	2281.9	2360.9	2929.8
	Mtonnes	4675.9	6652.5	4796.1	5938.8
Natural gas	Mtoe	1793.5	1937.7	2191.9	2474.7
consumption	Mtonnes	2227.9	2407.1	2722.8	3074.2
Total consumption	Mtonnes	10048.4	10311.9	11056.2	12849.8

Σχήμα 1.2: Δεδομένα κατανάλωσης κυρίων ορυκτών καυσίμων (Εκατομμύρια Τόνοι Ισοδύναμου Πετρελαίου) [2]

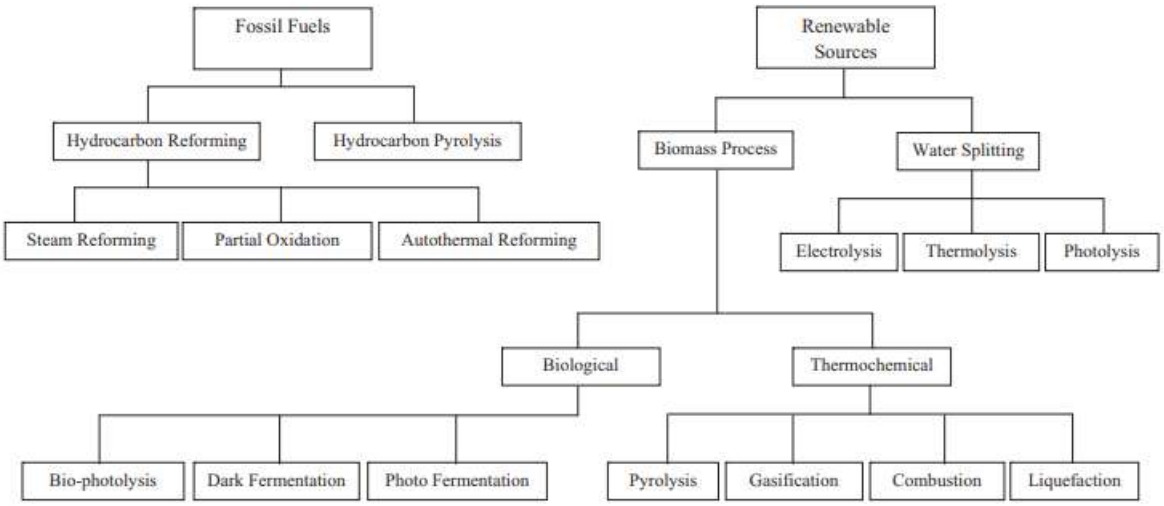
του περιβάλλοντος προκαλώντας φαινόμενα όπως το φαινόμενο του θερμοκηπίου, αποτελούν σημάδια για την στροφή προς εναλλακτικές πηγές ενέργειας ή/και εναλλακτικά καύσιμα. Τέτοιες πηγές ενέργειας είναι η ηλιακή, η αιολική, η γεωθερμική κλπ και το υδρογόνο το οποίο μπορεί να παραχθεί μέσω αυτών ονομαζόμενο ως και ”πράσινο” υδρογόνο. Το πλεονέκτημα του υδρογόνου είναι η μειωμένη, σχεδόν μηδενική εκπομπή ρύπων, η ποικιλομορφία των μεθόδων παραγωγής λόγω των διάφορων ειδών εκμεταλλεύσιμης ενέργειας, έχει την υψηλότερη περιεκτικότητα σε ενέργεια ανά μονάδα μάζας, υψηλή θερμογόνος δύναμη και παράγεται με πρώτη ύλη το νερό, μία πρώτη ύλη άφθονη στον πλανήτη. [2] [3]

Fuel	Energy (Kcal/g)
Hydrogen	34.0
Petroleum	10.3—8.4
Paraffin	10.3—9.8
Graphite (Coal)	7.8
Castor oil	9.4
Wood	4.2

Σχήμα 1.3: Ενέργεια καύσης διάφορων καυσίμων[3]

Η ιδέα για τη χρήση του υδρογόνου ως το καύσιμο που θα αντικαταστήσει τα συμβατικά μελετάται εδώ και δεκαετίες Διάφορες μέθοδοι παραγωγής του (Σχήμα 1.4) έχουν αναπτυχθεί ανά τα χρόνια ενώ πολλές από αυτές χρησιμοποιούνται και σε βιομηχανικό επίπεδο για τις ενεργειακές ανάγκες των βιομηχανιών και όχι μόνο.

Από όλες αυτές τις μεθόδους η ηλεκτρόλυση του νερού αποτελεί μία από τις ”καθαρές” μεθόδους, η οποία μπορεί να βασιστεί στη χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας προσθέτοντας στον ”πράσινο” χαρακτήρα της μεθόδου. Αν και τα προαναφερθέντα αποτελούν το βασικό πλεονέκτημα της μεθόδου, η όχι τόσο υψηλή απόδοση και το υψηλό πάγιο και λειτουργικό κόστος της, συνοψίζουν τους λόγους για τους οποίους η ηλεκτρόλυση του νερού δεν έχει ενταχθεί σε μεγάλο βαθμό ως μία από τις κύριες και ευρέως χρησιμοποιούμενες μεθόδους παραγωγής ενέργειας.[4]



Σχήμα 1.4: Μέθοδοι παραγωγής υδρογόνου [4]

Summary of the different hydrogen production processes.

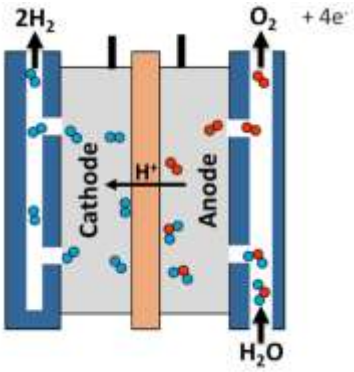
Process	Energy source	Feedstock	Capital cost (M$)	Hydrogen cost [$/kg]	Study year dollars
SMR with CCS	Standard fossil fuels	Natural Gas	226.4	2.27	2005
SMR without CCS	Standard fossil fuels	Natural Gas	180.7	2.08	2005
CG with CCS	Standard fossil fuels	Coal	545.6	1.63	2005
CG without CCS	Standard fossil fuels	Coal	435.9	1.34	2005
ATR of methane with CCS	Standard fossil fuels	Natural Gas	183.8[a]	1.48	2005
Methane Pyrolysis	Internally generated steam	Natural Gas	–	1.59–1.70	1992
Biomass Pyrolysis	Internally generated steam	Woody Biomass	53.4–3.1[b]	1.25–2.20	2004
Biomass Gasification	Internally generated steam	Woody Biomass	149.3–6.4[c]	1.77–2.05	2004
Direct Bio-photolysis	Solar	Water+Algae	50 $/m^2	2.13	2002
Indirect Bio-photolysis	Solar	Water+Algae	135 $/m^2	1.42	2002
Dark Fermentation	-	Organic Biomass	–	2.57	2014
Photo-Fermentation	Solar	Organic Biomass	–	2.83	2014
Solar PV Electrolysis	Solar	Water	12–54.5	5.78–23.27	2007
Solar Thermal Electrolysis	Solar	Water	421–22.1[d]	5.10–10.49	2007
Wind Electrolysis	Wind	Water	504.8–499.6[e]	5.89–6.03	2005
Nuclear Electrolysis	Nuclear	Water	–	4.15–7.00	2006
Nuclear Thermolysis	Nuclear	Water	39.6–2107.6[f]	2.17–2.63	2007
Solar Thermolysis	Solar	Water	5.7–16[g]	7.98–8.40	2007
Photo-electrolysis	Solar	Water	–	10.36	2014

[a] Based on a 600 MW_{H2} power plant with a capital cost of 306.35 $/$kW_{H2}$.
[b] The capital cost of 53.4 M$ corresponds to a plant capacity of 72.9 tn/day, 3.1 M$ is referred to a 2.7 tn/day plant output.
[c] The capital cost of 149.3 M$ corresponds to a plant capacity of 139.7 tn/day, 6.4 M$ is referred to a 2tn/day plant output.
[d] The capital cost of 421 M$ is referred to a power-tower electrolysis plant and 38.4 tn/day of H_2, 22.1 M$ corresponds to stirling-dish technology and 1.4 tn/day.
[e] The cost of 504.8 M$ assumes the coproduction of electricity along with hydrogen whereas, 499.6 M$ represents the cost of only hydrogen production.
[f] The capital cost of 39.6 M$ corresponds to a Cu-Cl plant capacity of 7 tn/day, 2107.6 M$ is referred to a 583 tn/day S-I plant output.
[g] The capital cost of 5.7 M$ corresponds to a plant capacity of 1.2 tn/day, 16 M$ is referred to a 6 tn/day plant output.

Σχήμα 1.5: Συνοπτική σύγκριση μεθόδων παραγωγής υδρογόνου [4]

1.2 Ηλεκτρολυτική Παραγωγή Υδρογόνου

Ένα ηλεκτρολυτικό κελί απαρτίζεται από δύο ηλεκτρόδια, την άνοδο και την κάθοδο, τα οποία λειτουργούν ως θετικός και αρνητικός πόλος του κελιού και τον ηλεκτρολύτη μέσα στον οποίο εμβαπτίζονται. Στην άνοδο πραγματοποιούνται οξειδώσεις, δηλαδή η παραγωγή οξυγόνου, ενώ στην κάθοδο πραγματοποιούνται αναγωγές δηλαδή παράγεται υδρογόνο.



Σχήμα 1.6: Ηλεκτρολυτικό κελί για την ηλεκτρόλυση νερού [5]

Η συνολική αντίδραση στο ηλεκτρολυτικό κελί είναι:

$$2\mathrm{H_2O}(l) \longrightarrow 2\mathrm{H_2}(g) + \mathrm{O_2}(g) \tag{1.1}$$

Σε αλκαλικό περιβάλλον στην άνοδο (Θετικός πόλος) πραγματοποιείται η αντίδραση:

$$4\mathrm{OH^-}(aq) \longrightarrow 2\mathrm{H_2O}(l) + \mathrm{O_2}(g) + 4\mathrm{e^-} \tag{1.2}$$

και στην κάθοδο (αρνητικός πόλος) πραγματοποιείται η αντίδραση:

$$2\mathrm{H_2O}(l) + 2\mathrm{e^-} \longrightarrow \mathrm{H_2}(g) + 2\mathrm{OH^-}(aq) \tag{1.3}$$

Σε όξινο περιβάλλον στην άνοδο (Θετικός πόλος) πραγματοποιείται η αντίδραση:

$$2\mathrm{H^+}(aq) + 2\mathrm{e^-} \longrightarrow \mathrm{H_2}(g) \tag{1.4}$$

και στην κάθοδο (Αρνητικός πόλος) πραγματοποιείται η αντίδραση:

$$2\mathrm{H_2O}(l) \longrightarrow +1/2\mathrm{O_2}(g) + \mathrm{H_2O}(l) + 2\mathrm{e}^- \tag{1.5}$$

Το πρότυπο δυναμικό αναγωγής του υδρογόνου είναι $E^0 = 0.00$ V και το πρότυπο δυναμικό της αντίδρασης οξείδωσης του οξυγόνου είναι $E^0 = 1.23$ V [5]. Λόγω ενεργειακών απωλειών από το σύστημα η τάση που θα εφαρμοστεί θα πρέπει να είναι μεγαλύτερη του 1.23 V.

Τα ηλεκτρόδια με την μεγαλύτερη απόδοση παραγωγής υδρογόνου είναι αυτά των ευγενών μετάλλων (λευκόχρυσος, χρυσός, κ.λπ.) όπου η υψηλή απόδοση συνδυάζεται με την αδράνειά τους σε αλκαλικά και όξινα περιβάλλοντα γεγονός που τα καθιστά ιδανικά για μακροχρόνια χρήση. Σε βιομηχανική κλίμακα, χρησιμοποιούνται ηλεκτρόδια ανοξείδωτου χάλυβα ή νικελίου, το οποίο, κατά την ηλεκτρόλυση του νερού, απενεργοποιείται σε αλκαλικά διαλύματα ως κάθοδος είτε λόγω μείωσης του ρεύματος σε σταθερά δυναμικά είτε λόγω αύξησης της υπέρτασης του υδρογόνου σε σταθερά ρεύματα. Επίσης έχουν κατασκευαστεί ηλεκτρολυτικά κελιά τα οποία χρησιμοποιούν διπολικά ηλεκτρόδια νικελίου τα οποία οδηγούν σε υπέρταση της τάξης των 400 mV [5]. Συνεπώς, για να μειωθεί το συνολικό κόστος της αντίδρασης θα πρέπει είτε να μειωθεί η ενεργειακή κατανάλωση της αντίδρασης είτε να αυξηθεί η απόδοση της αντίδρασης μέσω της χρήσης καταλυτικών ηλεκτροδίων.

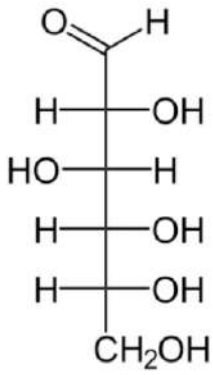
Με στόχο την μείωση των ενεργειακών αναγκών της διεργασίας μέσω της μείωσης της απαιτούμενης τάσης, σχεδιάζεται ηλεκτρολυτικό κελί δύο διαμερισμάτων σε επαφή μέσω διαχωριστικής μεμβράνης όπου στο καθοδικό τμήμα πραγματοποιείται η αναγωγή του υδρογόνου σε όξινο περιβάλλον χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδιο λευκόχρυσου ενώ η βελτιστοποίηση του ανοδικού τμήματος τίθεται υπό εξέταση στην παρούσα διπλωματική. Σε υδατικό διάλυμα NaOH 0.5 M πραγματοποιήθηκε ποτενσιοδυναμικό πείραμα κυκλικής βολταμμετρίας με ηλεκτρόδιο εργασίας CuO (λειτουργεί ως άνοδος), αντίθετο ηλεκτρόδιο λευκόχρυσου (λειτουργεί ως κάθοδος) και αναφορά Ag|AgCl|KCl sat. παρατηρείται ότι η έκλυση του οξυγόνου ξεκινάει για εφαρμογή τάσης περίπου 0.6 V ενώ το ίδιο πείραμα πραγματοποιήθηκε παρουσία 20 mM γλυκόζης και παρατηρήθηκε ότι η αντίδραση οξείδωσης της ξεκινά στα 0.2 V [5]. Εν ολίγοις, με τη χρήση γλυκόζης ως μέσο για την μείωση της απαιτούμενης τάσης των 1.23 V ενώ παράλληλα μελετούνται και παράγοντες όπως η φύση του ηλεκτροδίου πάνω στο οποίο θα πραγματοποιηθεί η οξείδωση της γλυκόζης, το είδος της διαχωριστικής μεμβράνης, η απόσταση των ηλεκτροδίων από αυτή αλλά και η γεωμετρία τους.

1.3 Η Γλυκόζη ως Αντιδρών στην Άνοδο

Η γλυκόζη επιλέχθηκε για τη διεργασία λόγω της αφθονίας της στη φύση ως ένας από τους πιο συχνούς μονοσακχαρίτες που συναντάται. Επιπλέον, σημαντικό ποσοστό

αστικών αποβλήτων είναι οργανικό και συνεπώς με κατάλληλες διεργασίες μπορεί να αποικοδομηθεί σε απλούστερες μορφές με στόχο τη παραγωγή γλυκόζης [6] [7]. Το γεγονός αυτό καθιστά τη διεργασία, οικολογική καθώς συμβάλλει στην προστασία του περιβάλλοντος όχι μόνο με την μείωση των ρύπων αλλά και με την παραγωγή ενός εξαιρετικά αποδοτικού καυσίμου, το υδρογόνο, και αποφεύγεται η παραγωγή τοξικών και επιβλαβών προς το περιβάλλον αποβλήτων παρέχοντας τη δυνατότητα αξιοποίησης αποβλήτων ως πρώτη ύλη . Εξίσου καθοριστικά σε όλη την διεργασία είναι τα προϊόντα οξείδωσης της γλυκόζης. Μεταξύ των διαφόρων οξέων που μπορεί να εντοπιστούν αναφέρονται χαρακτηριστικά το γλουκονικό, το γλουκουρονικό, το γλουκαρικό, το οξαλικό και το φορμικό οξύ με το γλουκονικό οξύ να μπορεί να χρησιμοποιηθεί από τη φαρμακευτική βιομηχανία [7] [8].

Η γλυκόζη είναι ένας μονοσακχαρίτης με χημικό τύπο $C_6H_{12}O_6$, δηλαδή αποτελείται από έξι άτομα άνθρακα, C_1-C_6, όπου ο άνθρακας C_1 είναι μέρος μίας αλδεϋδομάδας και καθένα από τα υπόλοιπα άτομα άνθρακα φέρουν ένα υδροξύλιο. Εντοπίζεται υπό τη μορφή διάφορων στερεοϊσομερών τα οποία χωρίζονται σε δύο κατηγορίες, τα ισομερή που προέρχονται από τη δεξιόστροφη Στην μορφή ανοιχτής αλυσίδας η γλυκόζη έχει τη δομή που παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.7. Παρ᾽ όλα αυτά, σε διαλύματα, η μορφή ανοιχτής αλυσίδας της γλυκόζης έρχεται σε ισορροπία με διάφορα κυκλικά ισομερή, ενώ συγκεκριμένα σε υδατικά διαλύματα το 99% των μορίων εμφανίζονται με τη μορφή της πυρανόζης [9].



Σχήμα 1.7: Ανοιχτή αλυσίδα γλυκόζης

Όπως προαναφέρθηκε, αν και είναι τα ηλεκτρόδια με την μεγαλύτερη απόδοση και και μεγαλύτερη εκλεκτικότητα προς τα επιθυμητά προϊόντα (γλουκονικό,γλουκαρικό και γλουκουρονικό οξύ), ο λευκόχρυσος και ο χρυσός (Pt και Au αντίστοιχα) θα αυξήσουν το κόστος της διεργασίας οπότε αναζητούνται καταλυτικά ηλεκτρόδια μη-πολύτιμων ή/και ημι-πολύτιμων μετάλλων για την οξείδωση της γλυκόζης ώστε με την εξαγωγή επιθυμητών αποτελεσμάτων να ακολουθήσει το scale-up της διεργασίας [10]. Επιπλέον, έχει παρατηρηθεί ότι η εκλεκτικότητα της αντίδρασης της οξείδωσης της γλυκόζης είναι εξαρτώμενη του δυναμικού στο οποίο θα λάβει χώρα και διαφέρει σε κάθε ηλεκτρόδιο [10]. Έχοντας στο νου τους δύο αυτούς παράγοντες (εκλεκτικότητα και εφαρμοζόμενη

τάση) τα ηλεκτρόδια που θα δοκιμαστούν είναι:

- Οξειδίου του χαλκού: CuO
- Νικελίου: Ni
- Οξυ-υδροξυλίου του νικελίου: $NiO(OH)_2$

	Γλυκόζη	Γλουκουρονικό Οξύ
Τιμή	25.20 $/100g	982.00 $/100g

— Κεφάλαιο 2 —

Διαχωριστές-Μεμβράνες

Η ηλεκτρολυτική παραγωγή υδρογόνου σε υβριδικό ηλεκτρολυτικό αντιδραστήρα δύο διαμερισμάτων απαιτεί την χρήση κάποιου είδους διαχωριστή. Οι διαχωριστές αυτοί επιβραδύνουν τη μηχανική ανάμιξη των διαλυμάτων των δύο διαμερισμάτων επιτρέποντας παράλληλα την ηλεκτρική συνέχεια μέσω της κίνησης ιόντων μέσα από αυτούς.

Στο κεφάλαιο αυτό θα μελετηθεί η επίδραση του διαχωριστή στη λειτουργία ενός υβριδικού αντιδραστήρα.

2.1 Μεταφορά Μάζας σε Ηλεκτροχημικά Συστήματα

2.1.1 Δυναμικό Διάχυσης

Η ροή ενός συστατικού k σε ένα ακίνητο ρευστό, καθορίζεται από την εξίσωση Nernst-Planck:

$$\mathbf{j}_k(\mathbf{x},t) = -D_k \nabla c_k(\mathbf{x},t) - z_k F u_k c_k(\mathbf{x},t) \nabla \Phi(\mathbf{x},t) \tag{2.1}$$

όπου:

- $\mathbf{j}_k$ [mol·m^{-2}·s^{-1}]: το διάνυσμα της ροής
- D_k [m^2·s^{-1}]: ο συντελεστής διάχυσης του είδους k
- c_k [mol·m^{-3}]: η συγκέντρωση του
- u_k [mol·m^2·J^{-1}·s^{-1}]: η ευκινησία του
- z_k το φορτίο του, Φ [V]: το ηλεκτρικό δυναμικό
- $F = 96485$ C·mol^{-1}: η σταθερά Faraday

και $\nabla = \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y,}, \frac{\partial}{\partial z}\right)$. Τόσο οι συγκεντρώσεις όσο και το ηλεκτρικό δυναμικό εξαρτώνται από το διάνυσμα της θέσης, $\mathbf{x}$, και τον χρόνο t.

Η πυκνότητα ιοντικού ρεύματος που αντιστοιχεί στη ροή όλων των σωματιδίων του συστήματος, $\mathbf{i}(\mathbf{x}, t) = F \sum_k z_k \mathbf{j}_k(\mathbf{x}, t)$ θα είναι:

$$\mathbf{i}(\mathbf{x}, t) = -\sum_k z_k F D_k \nabla c_k(\mathbf{x}, t) - \sum_k z_k^2 F^2 u_k c_k(\mathbf{x}, t) \nabla \Phi(\mathbf{x}, t) \tag{2.2}$$

Αν η ειδική αγωγιμότητα οριστεί ως:

$$\sigma(\mathbf{x}, t) = \sum_k z_k^2 F^2 u_k c_k(\mathbf{x}, t) \tag{2.3}$$

και γίνει αναδιάταξη των όρων, προκύπτει:

$$\begin{aligned} \nabla \Phi(\mathbf{x}, t) &= -\frac{\mathbf{i}(\mathbf{x}, t)}{\sigma(\mathbf{x}, t)} - \frac{1}{\sigma(\mathbf{x}, t)} \sum_k z_k F D_k \nabla c_k(\mathbf{x}, t) \\ &= \nabla \Phi_{\text{migr}}(\mathbf{x}, t) + \nabla \Phi_{\text{diff}}(\mathbf{x}, t) \end{aligned} \tag{2.4}$$

Παρατηρείται ότι η βαθμίδα δυναμικού καθορίζεται από δύο παράγοντες. Ο πρώτος είναι αποκλειστικά ηλεκτρικός ενώ ο δεύτερος εξαρτάται από τη *βαθμίδα συγκέντρωσης* των χημικών ειδών, δηλαδή τη διάχυση τους. Επίσης, διαπιστώνεται ότι ακόμα και απουσία ρεύματος, $\mathbf{i} = 0$, παρατηρείται βαθμίδα δυναμικού, δηλαδή:

$$\nabla \Phi_{\text{diff}}(\mathbf{x}, t) = -\frac{1}{\sigma(\mathbf{x}, t)} \sum_k z_k F D_k \nabla c_k(\mathbf{x}, t) \tag{2.5}$$

εφόσον, για κάποιο λόγο υπάρχει στο σύστημα βαθμίδα συγκέντρωσης. Να σημειωθεί ότι στη σχέση αυτή, τόσο το δυναμικό λόγω διάχυσης Φ_{diff} όσο οι συγκεντρώσεις c_k και η ειδική αγωγιμότητα σ εξαρτώνται από τη θέση (x, y, z). Η διαφορά δυναμικού που παρατηρείται λόγω βαθμίδας συγκέντρωσης σε ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα θα καλείται *δυναμικό διάχυσης*.

2.1.2 Βαθμίδα Δυναμικού σε Μία Διάσταση

Αν η βαθμίδα συγκέντρωσης (απουσία ρεύματος) συμβαίνει μόνο στη διάσταση x, τότε:

$$\frac{d\Phi_{\text{diff}}}{dx} = -\frac{RT}{F} \frac{\sum_k z_k u_k \frac{dc_k}{dx}}{\sum_k z_k^2 u_k c_k} \tag{2.6}$$

όπου χρησιμοποιήθηκε η σχέση Einstein:

$$D_k = u_k RT \tag{2.7}$$

Ισοδύναμα:

$$\frac{d\Phi_{\text{diff}}}{dx} = -\frac{RT}{F}\frac{\sum_k z_k u_k c_k \frac{d\ln c_k}{dx}}{\sum_k z_k^2 u_k c_k} \tag{2.8}$$

όπου χρησιμοποιήθηκε η σχέση:

$$\frac{d\ln c_k}{dx} = \frac{1}{c_k}\frac{dc_k}{dx}$$

Από τον ορισμό του αριθμού μεταφοράς για το είδος k:

$$t_k = \frac{z_k^2 u_k c_k}{\sum_k z_k^2 u_k c_k} \tag{2.9}$$

Συνεπώς, η σχέση καταλήγει στη σχετικά απλή μορφή:

$$\frac{d\Phi_{\text{diff}}}{dx} = -\frac{RT}{F}\sum_k \frac{t_k}{z_k}\frac{d\ln c_k}{dx} \tag{2.10}$$

Στις παραπάνω σχέσεις, το ηλεκτρικό δυναμικό, οι συγκεντρώσεις και οι αριθμοί μεταφοράς συνεχίζουν να εξαρτώνται από τη θέση x και το χρόνο t.

Για να προσδιοριστεί η πτώσης τάσης (διαφορά δυναμικού) μεταξύ δύο σημείων x_1 και x_2, η τελευταία σχέση πρέπει να ολοκληρωθεί, δηλαδή:

$${}^{x_2}\Delta^{x_1}\Phi_{\text{diff}}(t) = \Phi(x_2,t) - \Phi(x_1,t) = -\frac{RT}{F}\int_{x_1}^{x_2}\sum_k \frac{t_k}{z_k}\frac{d\ln c_k(x,t)}{dx}dx \tag{2.11}$$

Στην ειδική περίπτωση που στο σύστημα υπάρχει μόνο ένας ισχυρός ηλεκτρολύτης τύπου $\mathrm{A}_{\nu_+}\mathrm{B}_{\nu_-}$:

$$\mathrm{A}_{\nu_+}\mathrm{B}_{\nu_-} \rightarrow \nu_+\mathrm{A}^{z_+} + \nu_-\mathrm{B}^{z-}$$

συγκέντρωσης $c(x_1)$ στο σημείο x_1 και $c(x_2)$ στο σημείο x_2. Προφανώς ισχύει, $\nu_+ z_+ = \nu_-|z_-| = z$. Οι συγκεντρώσεις των ιόντων στο σημείο x_1 είναι $c_+(x_1) = \nu_+ c(x_1)$ και $c_-(x_1) = \nu_- c(x_1)$, ενώ στο σημείο x_2 είναι $c_+(x_2) = \nu_+ c(x_2)$ και $c_-(x_2) = \nu_- c(x_2)$. Τότε οι αριθμοί μεταφοράς καθίστανται ανεξάρτητοι της συγκέντρωσης:

$$t_+ = \frac{z_+ u_+}{z_+ u_+ + |z_-| u_-}$$
$$t_- = \frac{|z_-| u_-}{z_+ u_+ + |z_-| u_-}$$

όπου, προφανώς $t_+ + t_- = 1$. Αντικαθιστώντας στην Εξ. (2.11), μετά από ολοκλήρωση η σχέση γίνεται:

$$^{x_2}\Delta^{x_1}\Phi_{\text{diff}}(t) = -\frac{z_+ - (z_+ - z_-)t_+}{z_+ z_-}\frac{RT}{F}\ln\frac{c(x_2,t)}{c(x_1,t)} \tag{2.12}$$

Από τη σχέση αυτή διαπιστώνεται ότι διαφορά δυναμικού λόγω διάχυσης κυμαίνεται μεταξύ μερικών δεκάδων μιλιβόλτ, όταν οι συγκεντρώσεις διαφέρουν δύο τάξεις μεγέθους.

Για παράδειγμα, ας θεωρηθεί ένα διάλυμα θειικού χαλκού, $CuSO_4$, όπου η συγκέντρωση δεν είναι ίδια σε όλα τα σημεία του χώρου που καταλαμβάνει το διάλυμα. Η διάσταση του θειικού χαλκού είναι πλήρης:

$$CuSO_4 \rightarrow Cu^{2+} + SO_4^{2-}$$

Οι συντελεστές διάχυσης των ιόντων (σε άπειρη αραίωση) είναι $D_+ = 0.714 \cdot 10^{-5}$ cm^2/s και $D_- = 1.065 \cdot 10^{-5}$ cm^2/s. Η ευκινησία μπορεί να προσδιορισθεί από την εξίσωση Einstein, $u_k = \frac{D_k}{RT}$. Άρα, για $T = 298$ K έχουμε, $u_+ = 2.88 \cdot 10^{-4}$ cm^2·mol·J^{-1}·s^{-1} και $u_- = 4.30 \cdot 10^{-4}$ cm^2·mol·J^{-1}·s^{-1}. Συνεπώς, ο αριθμός μεταφοράς των ιόντων χαλκού είναι:

$$t_+ = \frac{2^2 \times 2.88 \times 10^{-4}}{2^2 \times 2.88 \times 10^{-4} + 2^2 \times 4.30 \cdot 10^{-4}} = 0.401$$

Η διαφορά δυναμικού μεταξύ δύο σημείων x_1 και x_2 όπου η συγκέντρωση είναι διαφορετική, θα είναι:

$$\begin{aligned} ^{x_2}\Delta^{x_1}\Phi_{\text{diff}}(t) &= -\frac{2 - [2 - (-2)] \times 0.401}{2 \times (-2)}\frac{8.314 \times 298}{96485}\ln\frac{c(x_2,t)}{c(x_1,t)} \\ &= 0.00254 \times \ln\frac{c(x_2,t)}{c(x_1,t)} \end{aligned}$$

Αν τη χρονική στιγμή t οι συγκεντρώσεις του άλατος είναι $c(x_2,t) = 0.01$ mol/L και $c(x_1,t) = 0.1$ mol/L, τότε η διαφορά δυναμικού είναι $^{x_2}\Delta^{x_1}\Phi_{\text{diff}} = -5.85$ mV. Η φυσική σημασία του αρνητικού πρόσημου είναι ότι το δυναμικό στο σημείο x_2 του διαλύματος είναι αρνητικότερο αυτού στο σημείο x_1 του διαλύματος.

2.2 Δυναμικό Διαχωριστικού Διαφράγματος

2.2.1 Προσέγγιση Henderson

Για να προσδιορισθεί η διαφορά δυναμικού $\Delta\Phi$ θα πρέπει να είναι γνωστή η εξάρτηση των συγκεντρώσεων (και των αριθμών μεταφοράς) από τη απόσταση x.

Ας θεωρηθούν δύο διαλύματα διαφορετικών συγκεντρώσεων που διαχωρίζονται από ένα διαχωριστικό διάφραγμα. Θα θεωρηθεί επίσης ότι το διαχωριστικό διάφραγμα *είναι περατό σε όλα τα χημικά είδη* αλλά αποτρέπει την μηχανική ανάμιξη των δύο διαλυμάτων. Συνεπώς, το σύστημα αποτελείται από δύο διαλύματα με σταθερές συγκεντρώσεις σε όλο τον όγκο τους και μία ενδιάμεση περιοχή (το διαχωριστικό διάφραγμα με το οποίο τα διαλύματα βρίσκονται σε επαφή) όπου συμβαίνει διάχυση των χημικών ειδών. Το ένα άκρο του διαχωριστικού βρίσκεται στο σημείο $x_1 = 0$ και το άλλο στο σημείο $x_2 = d$, όπου d το πάχος του διαχωριστικού διαφράγματος.

Θα θεωρηθεί η προσέγγιση του L. J. Henderson, σύμφωνα με την οποία, η βαθμίδα συγκέντρωσης όλων των χημικών ειδών στο διαχωριστικό διάφραγμα είναι σταθερή, δηλαδή οι κατανομές των συγκεντρώσεων είναι γραμμικές:

$$c_k(x) = c_k(0) + \frac{c_k(d) - c_k(0)}{d}x = c_k(0) + b_k x \tag{2.13}$$

όπου:

$$b_k = \frac{c_k(d) - c_k(0)}{d} \tag{2.14}$$

η σταθερή κλίση.

Αν η Εξ. (2.11) γραφτεί με την ισοδύναμη μορφή της:

$$\Delta\Phi = -\frac{RT}{F}\sum_k \int_0^d \frac{t_k}{z_k c_k}\frac{dc_k}{dx}dx \tag{2.15}$$

Η κλίση dc_k/dx είναι γνωστή και ίση με b_k. Η αναλυτική εξάρτηση της c_k δίνεται από την Εξ. (2.13). Τέλος:

$$\frac{t_k}{z_k} = \frac{z_k u_k [c_k(0) + b_k x]}{\sum_k z_k^2 u_k [c_k(0) + b_k x]} \tag{2.16}$$

Αντικαθιστώντας όλα τα παραπάνω:

$$\Delta\Phi = -\frac{RT}{F}\sum_k \int_0^d \frac{z_k u_k b_k}{\sum_k z_k^2 u_k c_k(0) + x\sum_k z_k^2 u_k b_k}dx \tag{2.17}$$

Το ολοκλήρωμα είναι της μορφής $\int \frac{a}{b+cx}dx$, με λύση:

$$\Delta\Phi = -\frac{RT}{F}\sum_k \frac{z_k u_k b_k}{\sum_k z_k^2 u_k b_k} \ln(\sum_k z_k^2 u_k c_k(0) + x\sum_k z_k^2 u_k b_k)\Big|_0^d \tag{2.18}$$

δηλαδή:

$$\Delta\Phi = -\frac{RT}{F}\frac{\sum_k z_k u_k[c_k(d)-c_k(0)]}{\sum_k z_k^2 u_k[c_k(d)-c_k(0)]} \ln\frac{\sum_k z_k^2 u_k c_k(d)}{\sum_k z_k^2 u_k c_k(0)} \tag{2.19}$$

Η εξίσωση αυτή είναι γνωστή και ως *εξίσωση Henderson*. Στη σχέση αυτή, τόσο η διαφορά δυναμικού όσο και οι συγκεντρώσεις στα άκρα του διαφράγματος εξαρτώνται από το χρόνο t.

Στην περίπτωση των δύο διαλυμάτων $CuSO_4$ αυτή $c_+(d) = c_-(d) = c(d)$ και $c_+(0) = c_-(0) = c(d)$. Συνεπώς, η εξίσωση Henderson γράφεται:

$$\Delta\Phi = -\frac{RT}{F}\frac{z_+u_+ + z_-u_-}{z_+^2u_+ + z_-^2u_-}\ln\frac{c(d)}{c(0)}$$

ή, ισοδύναμα:

$$\Delta\Phi = -\frac{RT}{F}\Big(\frac{t_+}{z_+} + \frac{t_-}{z_-}\Big)\ln\frac{c(d)}{c(0)}$$

Λαμβάνοντας υπόψη ότι $t_- = 1 - t_+$ η τελευταία σχέση μετασχηματίζεται στην Εξ. (2.12).

2.2.2 Ισορροπία στα Άκρα Διαφράγματος

Υπό συνθήκες ισορροπίας, και δεδομένου ότι το διάφραγμα είναι περατό σε όλα τα χημικά είδη, θα ισχύει $\bar{\mu}_k(0) = \bar{\mu}_k(d)$ για όλα τα είδη. Άρα:

$$\mu_k^0(0) + RT\ln c_k(0) + z_kF\Phi(0) = \mu_k^0(d) + RT\ln c_k(d) + z_kF\Phi(d) \tag{2.20}$$

Συνεπώς:

$$\Delta\Phi = -\frac{RT}{z_kF}\ln\frac{c_k(d)}{c_k(0)} \tag{2.21}$$

Επίσης, θα ισχύει η συνθήκη ηλεκτρικής ουδετερότητας σε κάθε άκρο του διαφράγματος:

$$\begin{aligned}\sum_k z_k c_k(0) &= 0\\ \sum_k z_k c_k(d) &= 0\end{aligned} \tag{2.22}$$

2.2.3 Μέτρηση Δυναμικού ως προς Ηλεκτρόδιο Αναφοράς

Ας θεωρηθούν δύο διαλύματα $CuSO_4$ διαφορετικής συγκέντρωσης που διαχωρίζονται από ένα διαχωριστικό διάφραγμα. Το μέσο του διαφράγματος είναι στη θέση $x = 0$, το ένα άκρο του στη θέση x_2 και το άλλο στη θέση x_3.

Έστω ότι στο ένα διάλυμα (1) και στη θέση x_1 είναι εμβαπτισμένο ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς με δυναμικό E_{ref}. Έστω ότι στο άλλο διάλυμα (2) και στη θέση x_4 είναι εμβαπισμένο ένα ηλεκτρόδιο χαλκού Cu με δυναμικό:

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} + \frac{RT}{2F} \ln c_+(x_4)$$

όπου $E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0.337\,\text{V}$ το πρότυπο δυναμικό ως προς πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου. Το δυναμικό του ηλεκτροδίου χαλκού εξαρτάται από τη συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη στη θέση x_4 ενώ το δυναμικό του ηλεκτροδίου αναφοράς είναι ανεξάρτητο της σύστασης.

Αν συνδεθεί ένα βολτόμετρο με τον θετικό πόλο στο ηλεκτρόδιο χαλκού και τον αρνητικό στο ηλεκτρόδιο αναφοράς, τότε η ένδειξη του θα είναι:

$$\begin{aligned} V = {} & [\phi_{\text{s,Cu}} - \phi_{\text{l}}(x_4)] + [\phi_{\text{l}}(x_4) - \phi_{\text{l}}(x_3)] + [\phi_{\text{l}}(x_3) - \phi_{\text{l}}(x_2)] \\ & + [\phi_{\text{l}}(x_2) - \phi_{\text{l}}(x_1)] + [\phi_{\text{l}}(x_1) - \phi_{\text{s,ref}}] \end{aligned}$$

Στην παραπάνω σχέση αναγνωρίζεται ο πρώτος όρος ως το δυναμικό του ηλεκτροδίου χαλκού:

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = \phi_{\text{s,Cu}} - \phi_{\text{l}}(x_4)$$

τον δεύτερο όρο ως το δυναμικό διάχυσης από το σημείο x_4 ως το σημείο x_3:

$${}^{x_4}\Delta^{x_3}\Phi = \phi_{\text{l}}(x_4) - \phi_{\text{l}}(x_3)$$

λόγω της διαφοράς συγκέντρωσης (εφόσον υπάρχει) μεταξύ των σημείων x_4 και x_3. Ο τρίτος όρος είναι το δυναμικό του διαφράγματος:

$$\Delta\Phi_{\text{m}} = \phi_{\text{l}}(x_3) - \phi_{\text{l}}(x_2)$$

και ο τέταρτος, το δυναμικό διάχυσης από το σημείο x_2 ως το σημείο x_1:

$${}^{x_2}\Delta^{x_1}\Phi = \phi_{\text{l}}(x_2) - \phi_{\text{l}}(x_1)$$

λογω της διαφοράς συγκέντρωσης (εφόσον υπάρχει) μεταξύ των σημείων x_2 και x_1. Τέλος, ο πέμπτος όρος είναι το δυναμικό του ηλεκτροδίου αναφοράς:

$$E_{\text{ref}} = \phi_{\text{s,ref}} - \phi_{\text{l}}(x_1)$$

Άρα, σύμφωνα με τα παραπάνω:

$$V = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} + {}^{x_4}\Delta^{x_3}\Phi + \Delta\Phi_{\text{m}} + {}^{x_2}\Delta^{x_1}\Phi - E_{\text{ref}}$$

Στην παραπάνω σχέση, όλοι οι παράγοντες εξαρτώνται από τις συγκεντρώσεις (κι άρα, κι από το χρόνο) εκτός από τον τελευταίο.

Τη χρονική στιγμή $t = 0$, δηλαδή πριν ξεκινήσει η ροή των ιόντων μεταξύ των διαλυμάτων και διαμέσω το διαφράγματος, οι συγκεντρώσεις στα δύο διαλύματα είναι παντού οι ίδιες και ίσες με τις αρχικές συγκεντρώσεις. Άρα: ${}^{x_4}\Delta^{x_3}\Phi = {}^{x_2}\Delta^{x_1}\Phi = 0$ και:

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} + \frac{RT}{2F}\ln c_2^0$$

Η κατανομή των συγκεντρώσεων εντός του διαφράγματος θα είναι γραμμική και ίση με:

$$\Delta\Phi_{\text{m}} = -\frac{z_+ - (z_+ - z_-)t_+}{z_+ z_-}\frac{RT}{F}\ln\frac{c_2^0}{c_1^0}$$

Συνεπώς, τη χρονική στιγμή $t = 0$:

$$V = E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} + \frac{RT}{2F}\ln c_2^0 - \frac{z_+ - (z_+ - z_-)t_+}{z_+ z_-}\frac{RT}{F}\ln\frac{c_2^0}{c_1^0} - E_{\text{ref}}$$

Ας θεωρηθούν $c_1^0 = 0.1$ mol/L και $c_2^0 = 0.01$ mol/L και ηλεκτρόδιο αναφοράς κορεσμένου καλομέλανα, $E_{\text{ref}} = 0.244$ V. Αντικαθιστώντας τις τιμές στην παραπάνω σχέση:

$$V = 0.278 - 0.00585 - 0.244 = 0.028 \text{ V}$$

Άρα, τη χρονική στιγμή $t = 0$ η ένδειξη του βολτομέτρου θα είναι 28 mV. Προφανώς, για γνωστή αντίδραση στο ηλεκτρόδιο και γνωστό δυναμικό του ηλεκτροδίου αναφοράς, από την ένδειξη του βολτομέτρου μπορεί να προσδιορισθεί το δυναμικό του διαφράγματος πριν την έναρξη της ροής.

2.2.4 Μέτρηση Δυναμικού μεταξύ δύο Ηλεκτροδίων

Ας θεωρηθούν δύο διαλύματα $CuSO_4$ διαφορετικής συγκέντρωσης που διαχωρίζονται από ένα διαχωριστικό διάφραγμα. Το μέσο του διαφράγματος είναι στη θέση $x = 0$, το ένα άκρο του στη θέση x_2 και το άλλο στη θέση x_3.

Έστω ότι στο ένα διάλυμα (1) και στη θέση x_1 είναι εμβαπτισμένο ένα ηλεκτρόδιο χαλκού, Cu, με δυναμικό:

$$E_{\mathrm{Cu^{2+}/Cu1}} = E^0_{\mathrm{Cu^{2+}/Cu}} + \frac{RT}{2F} \ln c_+(x_1)$$

Έστω ότι στο άλλο διάλυμα (2) και στη θέση x_4 είναι εμβαπισμένο ένα ηλεκτρόδιο χαλκού, Cu, με δυναμικό:

$$E_{\mathrm{Cu^{2+}/Cu1}} = E^0_{\mathrm{Cu^{2+}/Cu}} + \frac{RT}{2F} \ln c_+(x_4)$$

όπου και στις δύο περιπτώσεις $E^0_{\mathrm{Cu^{2+}/Cu}} = 0.337$ V το πρότυπο δυναμικό ως προς πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου. Το δυναμικό των ηλεκτροδίων χαλκού εξαρτάται από τη συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη στη θέση x_1 (του πρώτου) και x_4 (του δεύτερου).

Αν συνδεθεί ένα βολτόμετρο με τον θετικό πόλο στο δεύτερο ηλεκτρόδιο χαλκού και τον αρνητικό στο πρώτο, τότε η ένδειξη του θα είναι:

$$\begin{aligned} V = {} & [\phi_{\mathrm{s,Cu2}} - \phi_{\mathrm{l}}(x_4)] + [\phi_{\mathrm{l}}(x_4) - \phi_{\mathrm{l}}(x_3)] + [\phi_{\mathrm{l}}(x_3) - \phi_{\mathrm{l}}(x_2)] \\ & + [\phi_{\mathrm{l}}(x_2) - \phi_{\mathrm{l}}(x_1)] + [\phi_{\mathrm{l}}(x_1) - \phi_{\mathrm{s,Cu1}}] \end{aligned}$$

Στην παραπάνω σχέση αναγνωρίζεται ο πρώτος όρος ως το δυναμικό του δεύτερου ηλεκτροδίου χαλκού:

$$E_{\mathrm{Cu^{2+}/Cu2}} = \phi_{\mathrm{s,Cu2}} - \phi_{\mathrm{l}}(x_4)$$

τον δεύτερο όρο ως το δυναμικό διάχυσης από το σημείο x_4 ως το σημείο x_3:

$${}^{x_4}\Delta^{x_3}\Phi = \phi_{\mathrm{l}}(x_4) - \phi_{\mathrm{l}}(x_3)$$

λόγω της διαφοράς συγκέντρωσης (εφόσον υπάρχει) μεταξύ των σημείων x_4 και x_3. Ο τρίτος όρος είναι το δυναμικό του διαφράγματος:

$$\Delta\Phi_{\mathrm{m}} = \phi_{\mathrm{l}}(x_3) - \phi_{\mathrm{l}}(x_2)$$

και ο τέταρτος, το δυναμικό διάχυσης από το σημείο x_2 ως το σημείο x_1:

$${}^{x_2}\Delta^{x_1}\Phi = \phi_{\mathrm{l}}(x_2) - \phi_{\mathrm{l}}(x_1)$$

λόγω της διαφοράς συγκέντρωσης (εφόσον υπάρχει) μεταξύ των σημείων x_2 και x_1. Τέλος, ο πέμπτος όρος είναι το δυναμικό του πρώτου ηλεκτροδίου χαλκού:

$$E_{\mathrm{Cu^{2+}/Cu2}} = \phi_{\mathrm{s,Cu2}} - \phi_{\mathrm{l}}(x_1)$$

Άρα, σύμφωνα με τα παραπάνω:

$$V = E_{\mathrm{Cu^{2+}/Cu2}} + {}^{x_4}\Delta^{x_3}\Phi + \Delta\Phi_{\mathrm{m}} + {}^{x_2}\Delta^{x_1}\Phi - E_{\mathrm{Cu^{2+}/Cu1}}$$

Στην παραπάνω σχέση, όλοι οι παράγοντες εξαρτώνται από τις συγκεντρώσεις (κι άρα, κι από το χρόνο).

Τη χρονική στιγμή $t = 0$, δηλαδή πριν ξεκινήσει η ροή των ιόντων μεταξύ των διαλυμάτων και διαμέσω το διαφράγματος, οι συγκεντρώσεις στα δύο διαλύματα είναι παντού οι ίδιες και ίσες με τις αρχικές συγκεντρώσεις. Άρα, ${}^{x_4}\Delta^{x_3}\Phi = {}^{x_2}\Delta^{x_1}\Phi = 0$ και:

$$E_{\mathrm{Cu^{2+}/Cu1}} = E^0_{\mathrm{Cu^{2+}/Cu}} + \frac{RT}{2F}\ln c_1^0 \tag{2.23}$$

$$E_{\mathrm{Cu^{2+}/Cu2}} = E^0_{\mathrm{Cu^{2+}/Cu}} + \frac{RT}{2F}\ln c_2^0 \tag{2.24}$$

Η κατανομή των συγκεντρώσεων εντός του διαφράγματος θα είναι γραμμική και ίση με:

$$\Delta\Phi_{\mathrm{m}} = -\frac{z_+ - (z_+ - z_-)t_+}{z_+ z_-}\frac{RT}{F}\ln\frac{c_2^0}{c_1^0}$$

Συνεπώς, τη χρονική στιγμή $t = 0$:

$$V = E^0_{\mathrm{Cu^{2+}/Cu1}} + \frac{RT}{2F}\ln c_2^0 - \frac{z_+ - (z_+ - z_-)t_+}{z_+ z_-}\frac{RT}{F}\ln\frac{c_2^0}{c_1^0} - E^0_{\mathrm{Cu^{2+}/Cu2}} \tag{2.25}$$

2.3 Δυναμικό Ημιπερατής Μεμβράνης

Ας θεωρηθεί μία μεμβράνη που είναι περατή σε ένα μόνο ιόν k με αριθμό φορτίου z και αδιαπέραστη από όλα τα υπόλοιπα είδη στο σύστημα. Έστω c_{k,s_1} η συγκέντρωση του είδους αυτού στην μία πλευρά της μεμβράνης (διάλυμα s_1) και c_{k,s_2} στην άλλη πλευρά (διάλυμα s_2). Ο διαλύτης και στις δύο πλευρές της μεμβράνης είναι ίδιος και η πίεση στις δύο πλευρές είναι ίση.[1] Υπό συνθήκες ισορροπίας το ηλεκτροχημικό δυναμικό του είδους k θα πρέπει να είναι ίδιο και στις δύο πλευρές της μεμβράνης, δηλαδή:

$$\bar{\mu}_{\mathrm{s}_1} = \bar{\mu}_{\mathrm{s}_2} \tag{2.26}$$

ή, ισοδύναμα:

[1] Για αραιά διαλύματα διαφορετικής συγκέντρωσης, η ωσμωτική πίεση μπορεί να θεωρηθεί ίδια.

$$\mu^0 + RT \ln c_{k,\mathrm{s}_1} + zF\Phi_{\mathrm{s}_1} = \mu^0 + RT \ln c_{k,\mathrm{s}_1} + zF\Phi_{\mathrm{s}_2} \tag{2.27}$$

Συνεπώς, για να διασφαλισθεί η ισορροπία φάσεων, στα άκρα της μεμβράνης θα αναπτυχθεί μία διαφορά δυναμικού:

$$\Delta\Phi = \Phi_{\mathrm{s}_2} - \Phi_{\mathrm{s}_1} = \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{k,\mathrm{s}_1}}{c_{k,\mathrm{s}_2}} \tag{2.28}$$

Η έκφραση αυτή είναι γνωστή και ως *δυναμικό μεμβράνης Nernst.*

Ας θεωρήσουμε μία μεμβράνη που διαχωρίζει δύο διαλύματα, ίδιου διαλύτη. Το ένα διάλυμα (πλευρά s_1) περιέχει τα ιόντα $\mathrm{A}^{z_\mathrm{A}}$ και $\mathrm{B}^{z_\mathrm{B}}$, ενώ το άλλο (πλευρά s_2) τα είδη $\mathrm{A}^{z_\mathrm{A}}$, $\mathrm{B}^{z_\mathrm{B}}$ και $\mathrm{X}^{z_\mathrm{X}}$. Έστω ότι η μεμβράνη είναι περατή μόνο στα είδη $\mathrm{A}^{z_\mathrm{A}}$ και $\mathrm{B}^{z_\mathrm{B}}$ κι αδιαπέραστη από τα είδη $\mathrm{X}^{z_\mathrm{X}}$. Στην ισορροπία:

$$\Delta\Phi = -\frac{RT}{z_\mathrm{A}F} \ln \frac{c_{\mathrm{A},\mathrm{s}_2}}{c_{\mathrm{A},\mathrm{s}1}} \tag{2.29}$$

$$\Delta\Phi = -\frac{RT}{z_\mathrm{B}F} \ln \frac{c_{\mathrm{B},\mathrm{s}_2}}{c_{\mathrm{B},\mathrm{s}_1}} \tag{2.30}$$

συνεπώς, στην ισορροπία οι συγκεντρώσεις θα ακολουθούν τη σχέση:

$$\left[\frac{c_{\mathrm{A},\mathrm{s}_2}}{c_{\mathrm{A},\mathrm{s}_1}}\right]^{\frac{1}{z_\mathrm{A}}} = \left[\frac{c_{\mathrm{B},\mathrm{s}_2}}{c_{\mathrm{B},\mathrm{s}_1}}\right]^{\frac{1}{z_\mathrm{B}}} = \lambda \tag{2.31}$$

όπου ο σταθερός λόγος λ καλείται *συντελεστής κατανομής Donnan.* Άρα, στην ισορροπία, στα άκρα της μεμβράνης αναπτύσσεται διαφορά δυναμικού που καθορίζεται από το συντελεστή Donnan, δηλαδή:

$$\Delta\Phi = -\frac{RT}{F} \ln \lambda \tag{2.32}$$

Η εξίσωση αυτή είναι γνωστή κι ως *εξίσωση Donnan.*

Ας θεωρηθεί η περίπτωση όπου $z_\mathrm{A} = 1$, $z_\mathrm{B} = z_\mathrm{X} = -1$. Η συνθήκη ηλεκτροουδετερότητας στην πλευρά 0 είναι:

$$c_{\mathrm{A},\mathrm{s}_1} - c_{\mathrm{B},\mathrm{s}_1} = 0 \tag{2.33}$$

ενώ στην πλευρά d είναι:

$$c_{\mathrm{A},\mathrm{s}_2} - c_{\mathrm{B},\mathrm{s}_2} - c_{\mathrm{X},\mathrm{s}_2} = 0 \tag{2.34}$$

Λόγω της κατανομής Donnan:

$$\frac{c_{\mathrm{A},\mathrm{s}_2}}{c_{\mathrm{A},\mathrm{s}_1}} = \left[\frac{c_{\mathrm{B},\mathrm{s}_2}}{c_{\mathrm{B},\mathrm{s}_1}}\right]^{-1} = \lambda$$

ή, ισοδύναμα:

$$c_{\mathrm{A},\mathrm{s}_1} c_{\mathrm{B},\mathrm{s}_1} = c_{\mathrm{B},\mathrm{s}_2} c_{\mathrm{A},\mathrm{s}_2} \tag{2.35}$$

Αντικαθιστώντας την έκφραση της $c_{\mathrm{A},\mathrm{s}_1}$ και $c_{\mathrm{A},\mathrm{s}_2}$ από τις συνθήκες ηλεκτροουδετερότητας:

$$\lambda = \left[\frac{c_{\mathrm{B},\mathrm{s}_2} + c_{\mathrm{X},\mathrm{s}_2}}{c_{\mathrm{B},\mathrm{s}_2}}\right]^{1/2} \tag{2.36}$$

Ας θεωρηθεί ένα παράδειγμα ενός συστήματος που αποτελείται από δύο διαλύματα διαφορετικής σύστασης διαχωρισμένα με μία ημιπερατή μεμβράνη. Το διάλυμα (1) αποτελείται από ένα διάλυμα ισχυρού ηλεκτρολύτη AB, αρχικής συγκέντρωσης $c^0_{\mathrm{AB},1}$ ενώ το άλλο διάλυμα (2) από διάλυμα ισχυρού ηλεκτρολύτη AB, αρχικής συγκέντρωσης $c^0_{\mathrm{AB},2}$ και ισχυρού ηλεκτρολύτη AX, αρχικής συγκέντρωσης $c^0_{\mathrm{AX},2}$. Η ημιπερατή μεμβράνη *δεν* είναι περατή από το ανιόν $\mathrm{X}^{z_\mathrm{X}}$ ενώ είναι περατή από όλα τα άλλα είδη.

2.4 Δυναμικό Ιονοανταλλακτικής Μεμβράνης

Η ιονοανταλλακτική μεμβράνη είναι μία μεμβράνη που *ακινητοποιημένα φορτία* στον κύριο όγκο της. Ας θεωρηθεί ότι το φορτίο αυτό είναι αρνητικό (ανιόντα τύπου X) με συγκέντρωση c_X. Οι πόροι της μεμβράνης περιέχουν τον ίδιο διαλύτη με αυτόν των διαλυμάτων που διαχωρίζει και τα ιόντα που υπάρχουν σε αυτά (κατιόντα τύπου A και ανιόντα τύπου B), με συγκεντρώσεις $c_{\mathrm{A},\mathrm{s}_1}$ και $c_{\mathrm{B},\mathrm{s}_1}$ στο διάλυμα s_1 και $c_{\mathrm{A},\mathrm{s}_2}$ και $c_{\mathrm{B},\mathrm{s}_2}$ στο διάλυμα s_2. Αν $z_\mathrm{A} = |z_\mathrm{B}| = 1$, οπότε, $c_{\mathrm{A},\mathrm{s}_1} = c_{\mathrm{B},\mathrm{s}_1} = c_{\mathrm{s}_1}$ στο διάλυμα s_1 και $c_{\mathrm{A},\mathrm{s}_2} = c_{\mathrm{B},\mathrm{s}_2} = c_{\mathrm{s}_2}$ στο διάλυμα s_2.

Η πτώση τάσης στα άκρα της μεμβράνης $\Delta\Phi = \Phi_{\mathrm{s}_2} - \Phi_{\mathrm{s}_1}$, θα είναι:

$$\Delta\Phi = [\Phi_{\mathrm{s}_2} - \Phi(d)] + [\Phi(d) - \Phi(0)] + [\Phi(0) - \Phi_{\mathrm{s}_1}] \tag{2.37}$$

Η πρώτη διαφορά παριστάνει την πτώση τάσης στη διεπιφάνεια της μεμβράνης (σημείο d) με το διάλυμα s_2 και αντιστοιχεί σε ένα δυναμικό Donnan. Η δεύτερη παριστάνει την πτώση τάσης εντός της μεμβράνης και αντιστοιχεί σε ένα δυναμικό Henderson. Η τρίτη παριστάνει την πτώση τάσης στη διεπιφάνεια της μεμβράνης (σημείο 0) με το διάλυμα s_1 και αντιστοιχεί σε ένα δυναμικό Donnan.

Για την πρώτη πτώση τάσης:

$$\Delta\Phi_{\mathrm{D},2} = \Phi_{\mathrm{s}_2} - \Phi(d) = -\frac{RT}{z_{\mathrm{A}}F}\ln\frac{c_{\mathrm{A},\mathrm{s}_2}}{c_{\mathrm{A}}(d)} = -\frac{RT}{z_{\mathrm{B}}F}\ln\frac{c_{\mathrm{B},\mathrm{s}_2}}{c_{\mathrm{B}}(d)} \tag{2.38}$$

Συνεπώς:

$$c_{\mathrm{A},\mathrm{s}_2}c_{\mathrm{B},\mathrm{s}_2} = c_{\mathrm{A}}(d)c_{\mathrm{B}}(d) = c_{\mathrm{s}_2}^2 \tag{2.39}$$

Επίσης, στο όριο d της μεμβράνης, ισχύει η ηλεκτρική ουδετερότητα:

$$c_{\mathrm{A}}(d) = c_{\mathrm{B}}(d) + c_{\mathrm{X}} \tag{2.40}$$

Από τις δύο αυτές σχέσεις υπολογίζεται η συγκέντρωση του είδους A στο όριο d:

$$c_{\mathrm{A}}(d) = \frac{1}{2}c_{\mathrm{X}} + \sqrt{\frac{1}{4}c_{\mathrm{X}}^2 + c_{\mathrm{s}_2}^2} \tag{2.41}$$

και το B στο ίδιο όριο:

$$c_{\mathrm{B}}(d) = -\frac{1}{2}c_{\mathrm{X}} + \sqrt{\frac{1}{4}c_{\mathrm{X}}^2 + c_{\mathrm{s}_2}^2} \tag{2.42}$$

Για την τρίτη πτώση τάσης:

$$\Delta\Phi_{\mathrm{D},1} = \Phi(0) - \Phi_{\mathrm{s}_1} = -\frac{RT}{z_{\mathrm{A}}F}\ln\frac{c_{\mathrm{A}}(0)}{c_{\mathrm{A},\mathrm{s}_1}} = -\frac{RT}{z_{\mathrm{B}}F}\ln\frac{c_{\mathrm{B}}(0)}{c_{\mathrm{B},\mathrm{s}_1}} \tag{2.43}$$

Συνεπώς:

$$c_{\mathrm{A},\mathrm{s}_1}c_{\mathrm{B},\mathrm{s}_1} = c_{\mathrm{A}}(0)c_{\mathrm{B}}(0) = c_{\mathrm{s}_1}^2 \tag{2.44}$$

Επίσης, στο όριο 0 της μεμβράνης, ισχύει η ηλεκτρική ουδετερότητα:

$$c_{\mathrm{A}}(0) = c_{\mathrm{B}}(0) + c_{\mathrm{X}} \tag{2.45}$$

Από τις δύο αυτές σχέσεις υπολογίζεται η συγκέντρωση του είδους A στο όριο 0:

$$c_{\mathrm{A}}(0) = \frac{1}{2}c_{\mathrm{X}} + \sqrt{\frac{1}{4}c_{\mathrm{X}}^2 + c_{\mathrm{s}_1}^2} \tag{2.46}$$

και το B στο ίδιο όριο:

$$c_{\mathrm{B}}(0) = -\frac{1}{2}c_{\mathrm{X}} + \sqrt{\frac{1}{4}c_{\mathrm{X}}^2 + c_{\mathrm{s_1}}^2} \tag{2.47}$$

Τώρα που είναι γνωστές οι συγκεντρώσεις στα όρια της μεμβράνης, μπορεί να υπολογισθεί η δεύτερη πτώση τάσης:

$$\Delta\Phi_{\mathrm{L}} = \Phi(d) - \Phi(0) = -\frac{RT}{F}\frac{u_{\mathrm{A}} - u_{\mathrm{B}}}{u_{\mathrm{A}} + u_{\mathrm{B}}} \ln \frac{(u_{\mathrm{A}} + u_{\mathrm{B}})c_{\mathrm{A}}(d) - u_{\mathrm{B}}c_{\mathrm{X}}}{(u_{\mathrm{A}} + u_{\mathrm{B}})c_{\mathrm{A}}(0) - u_{\mathrm{B}}c_{\mathrm{X}}} \tag{2.48}$$

άρα, η συνολική πτώση τάσης είναι:

$$\begin{aligned}\Delta\Phi = \frac{RT}{F}\ln\frac{c_{\mathrm{A}}(d)}{c_{\mathrm{A,s_2}}} - \frac{RT}{F}\frac{u_{\mathrm{A}} - u_{\mathrm{B}}}{u_{\mathrm{A}} + u_{\mathrm{B}}}\ln\frac{(u_{\mathrm{A}} + u_{\mathrm{B}})c_{\mathrm{A}}(d) - u_{\mathrm{B}}c_{\mathrm{X}}}{(u_{\mathrm{A}} + u_{\mathrm{B}})c_{\mathrm{A}}(0) - u_{\mathrm{B}}c_{\mathrm{X}}} \\ + \frac{RT}{F}\ln\frac{c_{\mathrm{B}}(0)}{c_{\mathrm{B,s_1}}}\end{aligned} \tag{2.49}$$

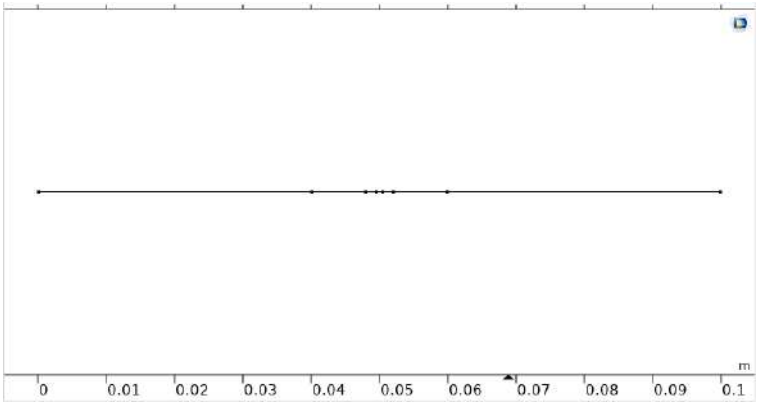
2.5 Μοντελοποίηση και Πειράματα Διάχυσης

2.5.1 Μονοδιάστατη Μοντελοποίηση Διάχυσης

Το πρώτο στάδιο για την μελέτη του φαινομένου της διάχυσης στον αντιδραστήρα πραγματοποιήθηκε η μονοδιάστατη προσομοίωσή του με στόχο την εξαγωγή γρήγορων αποτελεσμάτων και για τα δύο είδη διαχωριστών-μεμβρανών. Η προσομοίωση έγινε χρησιμοποιώντας το πακέτο μελέτης φυσικών φαινομένων ηλεκτροχημείας (Tertiary Current Distribution, Nernst-Planck) ενώ θεωρείται ότι το σύστημα βρίσκεται σε θερμοδυναμική ισορροπία.

Η γεωμετρία του αντιδραστήρα σε μία διάσταση παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.1. Το μήκος του αντιδραστήρα της προσομοίωσης είναι 10 cm, το διαχωριστικό μέσο βρίσκεται στο μέσο του αντιδραστήρα με πάχος 1 mm και τα ηλεκτρόδια βρίσκονται στις θέσεις 0.04 m και 0.06 m. Τα όρια του κελιού, του διαχωριστικού μέσου και τα ηλεκτρόδια προσομοιώνονται ως σημεία. Στο αριστερό τμήμα θεωρείται διάλυμα χαλκού συγκέντρωσης 0.1 M και στο δεξί τμήμα θεωρείται διάλυμα χαλκού συγκέντρωσης 0.01 M. Εφόσον στο διάλυμα υπάρχει μόνο θειικός χαλκός, τα μόνα ιόντα που υπάρχουν είναι τα Cu^{2+} και τα SO^{4-} με συντελεστές διάχυσης ίσους με αυτούς σε άπειρη αραίωση, δηλαδή $D_1 = 0.714 \times 10^{-9}$ m^2/s και $D_2 = 1.065 \times 10^{-9}$ m^2/s, αντίστοιχα ενώ το πορώδες θεωρείται ίσο με $\varepsilon = 0.5$.

Αρχικά ορίζεται το πλέγμα της γεωμετρίας του προβλήματος. Αυτό καθορίζει και την ακρίβεια της λύσης που θα δοθεί από το λογισμικό. Όσο πυκνότερο το πλέγμα που θα οριστεί τόσο πιο ακριβής θα είναι και η λύση του προβλήματός εις βάρος υπολογιστικού χρόνου. Το σημαντικότερο τμήμα της γεωμετρίας και αυτό στο οποίο συμβαίνουν τα



Σχήμα 2.1: Γεωμετρία Μονοδιάστατης Προσομοίωσης

φαινόμενα υπό μελέτη είναι το διαχωριστικό μέσο, συνεπώς το πλέγμα σε αυτό το κομμάτι της γεωμετρίας θα πρέπει να είναι πυκνότερο. Για την κατασκευή του πλέγματος του διαχωριστικού πραγματοποιείται ειδική προσαρμογή των παραμέτρων επιλέγοντας η απόσταση των κόμβων να είναι 0.0001 m και το μέγεθός τους να αυξάνεται κατά 1.2 φορές κατά την απομάκρυνση από το κέντρο του. Για τα υπόλοιπα τμήματα της γεωμετρίας επιλέχθηκε η προεπιλογή πάρα πολύ λεπτομερούς (extremely fine) πλέγματος καθώς θα προσφέρει ακριβέστερη λύση χωρίς να κοστίζει υπολογιστικό χρόνο εφόσον το μοντέλο της συγκεκριμένης προσομοίωσης είναι μονοδιάστατο και αρκετό απλό.

Κατόπιν, ορίζονται οι παράμετροι και οι συνθήκες του ηλεκτροχημικού προβλήματος. Όσον αφορά τον ηλεκτρολύτη, επιλέγονται όλα ευθύγραμμα τμήματα τα οποία τον απαρτίζουν, ορίζεται η θερμοκρασία των 20 °C (Θερμοκρασία περιβάλλοντος), οι συντελεστές διάχυσης των ιόντων που παρευρίσκονται στο διάλυμα, τα φορτία των ιόντων $z_{\mathrm{Cu}} = +2$ και $z_{\mathrm{SO4}} = -2$ για τα Cu^{2+} και SO^{2-} αντίστοιχα, το πορώδες $\varepsilon = 0.5$, μηδενική ταχύτητα ρευστού και η ευκινησία τους υπολογίζεται μέσω της εξίσωσης Nernst-Einstein:

$$u_i = \frac{D_i}{RT} \tag{2.50}$$

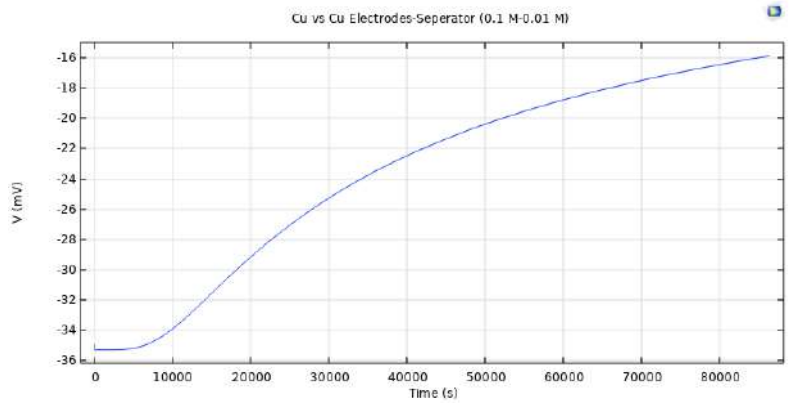
Ως αρχικές τιμές πρέπει να οριστούν οι συγκεντρώσεις του αριστερού και δεξιού τμήματος του κελιού αλλά είναι αναγκαίος και ο ορισμός μία αρχικής συγκέντρωσης για το διαχωριστικό μέσο για αυτό ορίζεται η συγκέντρωση του πυκνότερου διαλύματος θειικού χαλκού. Επίσης, υποχρεωτικός είναι ο ορισμός του δυναμικού σε κάποιο σημείο του διαλύματος οπότε σε ένα από τα δύο άκρα του αντιδραστήρα ορίζεται τιμή δυναμικού 0 V.

Για την περίπτωση του απλού διαχωριστικού φράγματος (seperator) επιλέγεται το αντίστοιχο ευθύγραμμο τμήμα, ορίζεται η θερμοκρασία των 20 °C (Θερμοκρασία περιβάλλοντος), οι συντελεστές διάχυσης των ιόντων που παρευρίσκονται στο διάλυμα, τα

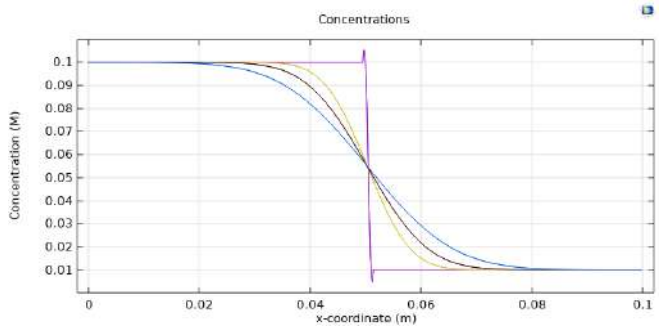
φορτία των ιόντων $z_{\mathrm{Cu}} = +2$ και $z_{\mathrm{SO4}} = -2$ για τα Cu^{2+} και SO^{2-} αντίστοιχα, $\varepsilon = 0.5$, με μηδενική ταχύτητα ρευστού.

Τέλος, τα δύο ηλεκτρόδια προσομοιώνονται ως ηλεκτρόδια αναφοράς (reference electrode) λόγω της ταχείας κινητικής αλλά και κίνησης ιόντων στο διάλυμα όποτε οι σχέσεις που δίνουν την εξάρτηση του δυναμικού των δύο ηλεκτροδίων συναρτήσει του χρόνου είναι οι εξισώσεις (2.23) και (2.24) και η διαφορά τους δίνεται από την σχέση (2.25) όπου $E^0_{\mathrm{Cu^{2+}/Cu}} = 0.337$ V το πρότυπο δυναμικό ως προς πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου. Η μελέτη έγινε για 86400 s (1 ημέρα) με λήψη τιμών ανά 120 s.

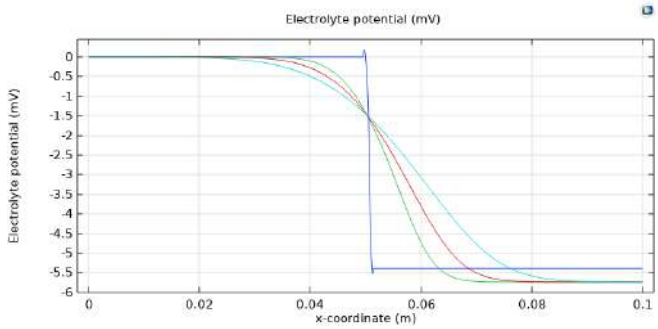
Στα Σχήματα 2.2 και 2.4 παρουσιάζεται η μεταβολή της τάσης και η κατανομή της συγκέντρωσης μεταξύ ηλεκτροδίων χαλκού εμβαπτισμένα σε διαλύματα χαλκού 0.1 M και 0.01 M τα οποία διαχωρίζονται από απλή διαχωριστική μεμβράνη .



Σχήμα 2.2: Διάγραμμα μεταβολής της τάσης για απλό διαχωριστικό μέσο μεταξύ ηλεκτροδίου χαλκού εμβαπτισμένο σε διάλυμα θειικού χαλκού 0.01 M ως προς ηλεκτρόδιο χαλκού εμβαπτισμένο σε διάλυμα θειικού χαλκού 0.1 M (1D προσομοίωση)



Σχήμα 2.3: Διάγραμμα κατανομής της συγκέντρωσης για απλό διαχωριστικό μέσο μεταξύ διαλύματος θειικού χαλκού 0.01 M και διαλύματος θειικού χαλκού 0.1 M για τις χρονικές στιγμές 0 s, 21600 s, 43200 s, 86400 s (1D προσομοίωση)

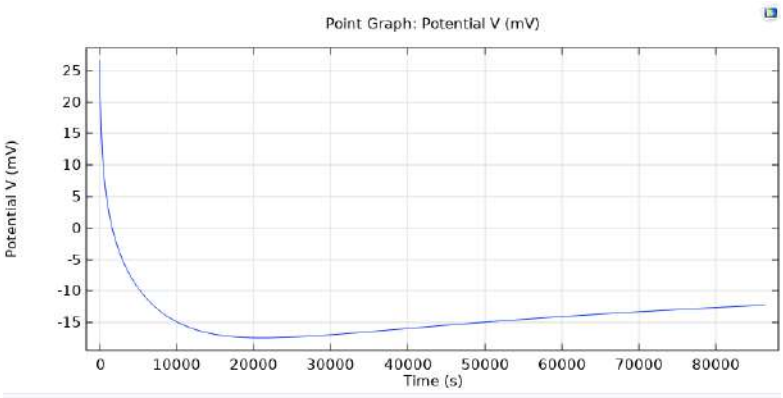


Σχήμα 2.4: Διάγραμμα κατανομής του δυναμικού για απλό διαχωριστικό μέσο μεταξύ διαλύματος θειικού χαλκού 0.01 M και διαλύματος θειικού χαλκού 0.1 M για τις χρονικές στιγμές 0 s, 21600 s, 43200 s, 86400 s (1D προσομοίωση)

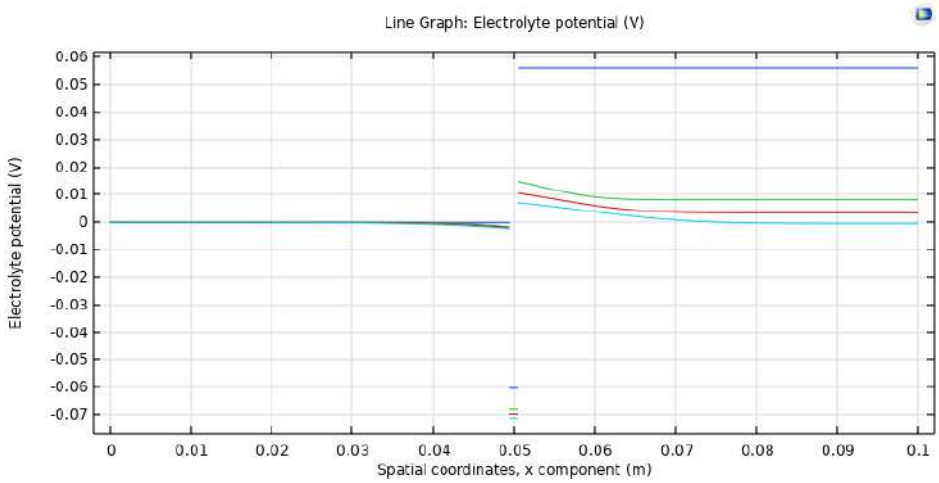
Παρόμοια προσομοίωση πραγματοποιήθηκε και για την περίπτωση την ιονοανταλλακτικής μεμβράνης με μόνες διαφορές στο φορτίο των ιόντων και προφανώς στην προσομοίωση του διαχωριστικού μέσου Όπως και προηγουμένως, ορίζονται οι παράμετροι και οι συνθήκες του ηλεκτροχημικού προβλήματος. Όσον αφορά τον ηλεκτρολύτη, επιλέγονται όλα ευθύγραμμα τμήματα τα οποία τον απαρτίζουν, ορίζεται η θερμοκρασία των 20 °C (Θερμοκρασία περιβάλλοντος), για τους συντελεστές διάχυσης των ιόντων που παρευρίσκονται στο διάλυμα χρησιμοποιούνται οι τιμές των ιόντων του θειικού χαλκού, το πορώδες $\varepsilon = 0.5$, μηδενική ταχύτητα ρευστού, η ευκινησία τους υπολογίζεται μέσω της εξίσωσης Nernst-Einstein αλλά αυτή τη φορά χρησιμοποιείται ηλεκτρολύτης AB με τις συγκεντρώσεις του πυκνού και του αραιού διαλύματος να παραμένουν ίδιες (0.1 M και 0.01 M) και τα φορτία των ιόντων είναι $z_{\mathrm{A}} = +1$ και $z_{\mathrm{B}} = -1$ για τα A^{+} και B^{-} αντίστοιχα.

Για την περίπτωση της ιονοανταλλακτικής μεμβράνης στην οποία, όπως συζητήθηκε στο κεφάλαιο 2.4, ορίζεται η συγκέντρωση των ακινητοποιημένων φορτίων της C_{Mem} όπου μέσω αυτού υπολογίζεται το φορτίο της μεμβράνης μέσω της σχέσης: $q_{\mathrm{mem}} = C_{\mathrm{Mem}} F$ όπου F η σταθερά του Faraday. Συνεπώς, η πυκνότητα του φορτίου εντός της μεμβράνης θα είναι $\rho_{\mathrm{fix}} = -q_{\mathrm{mem}} = -C_{\mathrm{Mem}} F$.

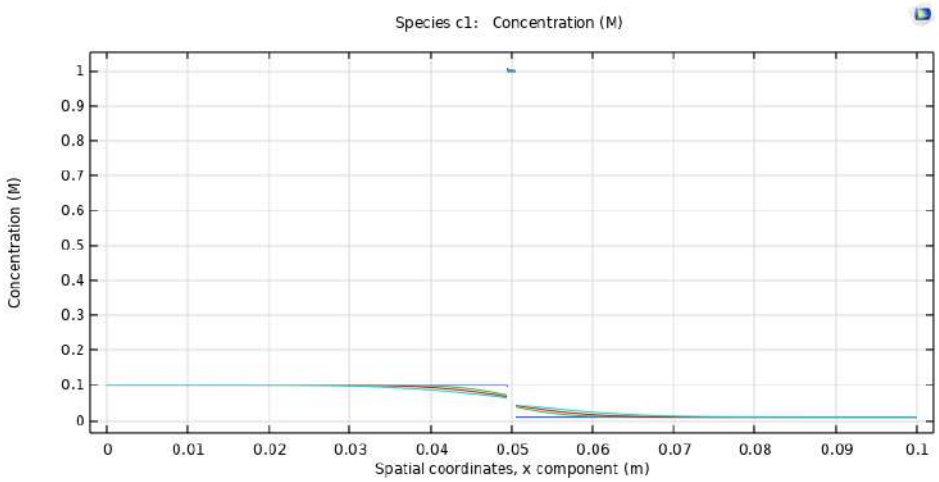
Στα Σχήματα 2.5, 2.6 και 2.7 παρουσιάζεται η μεταβολή της τάσης, του δυναμικού του ηλεκτρολύτη και η κατανομή της συγκέντρωσης μεταξύ ηλεκτροδίων χαλκού εμβαπτισμένα σε διαλύματα χαλκού 0.1 M και 0.01 M τα οποία διαχωρίζονται από ιονοανταλλακτική μεμβράνη.



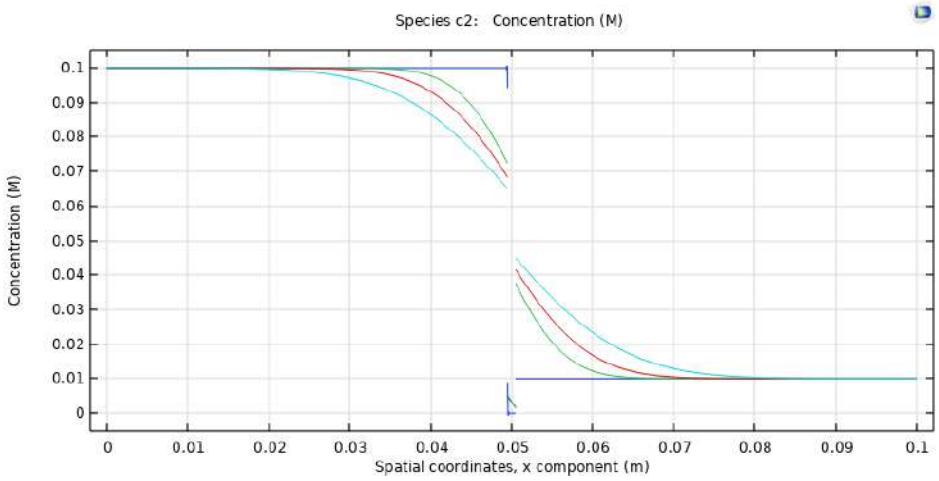
Σχήμα 2.5: Διάγραμμα μεταβολής της τάσης για την ιονοανταλλακτική μεμβράνη μεταξύ ηλεκτροδίου χαλκού εμβαπτισμένο σε διάλυμα του ηλεκτρολύτη AB συγκέντρωσης 0.1 M και ηλεκτροδίου χαλκού εμβαπτισμένο σε διάλυμα του ηλεκτρολύτη AB συγκέντρωσης 0.01 M και φορτίο μεμβράνης $q_{\text{mem}} = -9.65 \times 10^7$ C/m^3 (1D προσομοίωση)



Σχήμα 2.6: Διάγραμμα μεταβολής του δυναμικού του ηλεκτρολύτη για την ιονοανταλλακτική μεμβράνη με ηλεκτρόδια χαλκού εμβαπτισμένα σε διάλυμα του ηλεκτρολύτη AB συγκέντρωσης 0.1 M και διάλυμα του ηλεκτρολύτη AB συγκέντρωσης 0.01 M και φορτίο μεμβράνης $q_{\text{mem}} = -9.65 \times 10^7$ C/m^3 (1D προσομοίωση)



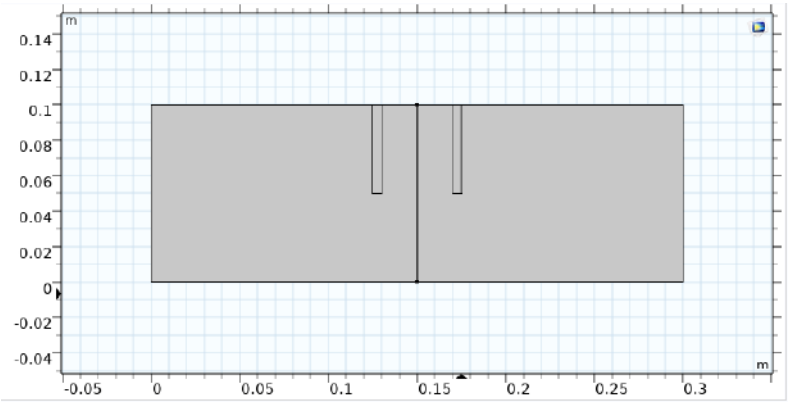
Σχήμα 2.7: Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης για την ιονοανταλλακτική μεμβράνη μεταξύ ηλεκτροδίου χαλκού εμβαπτισμένο σε διάλυμα του ηλεκτρολύτη AB συγκέντρωσης 0.1 M και ηλεκτροδίου χαλκού εμβαπτισμένο σε διάλυμα του ηλεκτρολύτη AB συγκέντρωσης 0.01 M για το ιόν A^+ (1D προσομοίωση)



Σχήμα 2.8: Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης για την ιονοανταλλακτική μεμβράνη μεταξύ ηλεκτροδίου χαλκού εμβαπτισμένο σε διάλυμα του ηλεκτρολύτη AB συγκέντρωσης 0.1 M και ηλεκτροδίου χαλκού εμβαπτισμένο σε διάλυμα του ηλεκτρολύτη AB συγκέντρωσης 0.01 M για το ιόν B^- (1D προσομοίωση)

2.5.2 Δισδιάστατη Μοντελοποίηση Διάχυσης

Η γεωμετρία του αντιδραστήρα σε μία διάσταση παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.9. Το μήκος του αντιδραστήρα της προσομοίωσης είναι 30 cm, το διαχωριστικό μέσο βρίσκεται στο μέσο του αντιδραστήρα με πάχος 1 mm και τα ηλεκτρόδια βρίσκονται στις θέσεις 0.125 m και 0.170 m με πάχος 0.005 m. Τα όρια του κελιού, του διαχωριστικού μέσου και τα ηλεκτρόδια προσομοιώνονται ως ευθύγραμμα τμήματα. Στο αριστερό τμήμα θεωρείται διάλυμα χαλκού συγκέντρωσης 0.1 M και στο δεξί τμήμα θεωρείται διάλυμα χαλκού συγκέντρωσης 0.01 M. Εφόσον στο διάλυμα υπάρχει μόνο θειικός χαλκός, τα μόνα ιόντα που υπάρχουν είναι τα Cu^{2+} και τα SO^{4-} με συντελεστές διάχυσης ίσους με αυτούς σε άπειρη αραίωση, δηλαδή $D_1 = 0.714 \times 10^{-9}$ m^2/s και $D_2 = 1.065 \times 10^{-9}$ m^2/s αντίστοιχα ενώ το πορώδες θεωρείται ίσο με $\varepsilon = 0.5$.

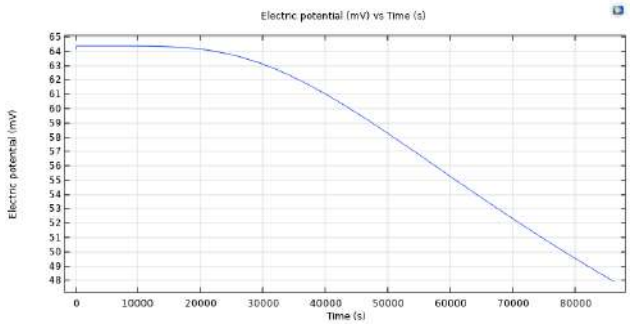


Σχήμα 2.9: Γεωμετρία Δισδιάστατης Προσομοίωσης

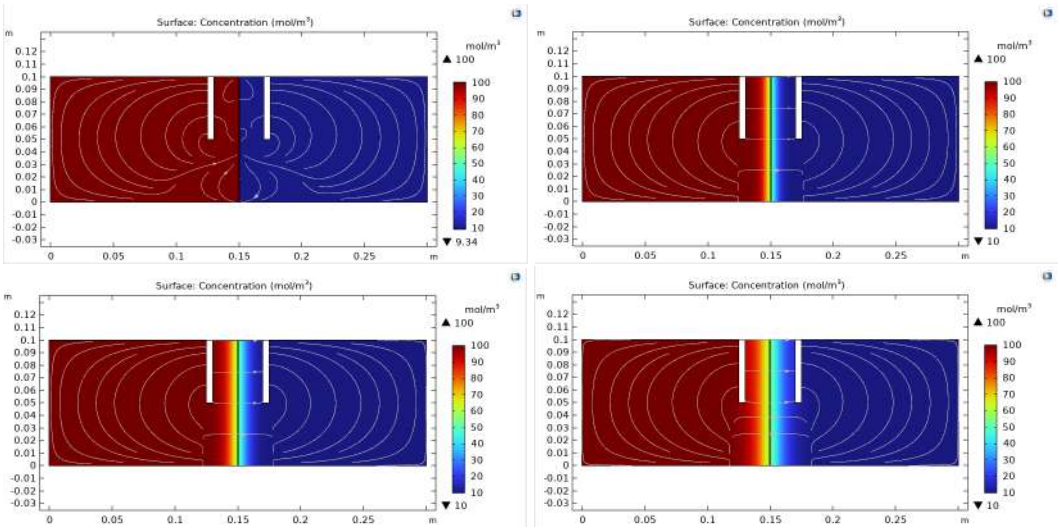
Αρχικά ορίζεται το πλέγμα της γεωμετρίας του προβλήματος. Το σημαντικότερο τμήμα της γεωμετρίας και αυτό στο οποίο συμβαίνουν τα φαινόμενα υπό μελέτη είναι το διαχωριστικό μέσο και τα σημεία κοντά σε αυτό αλλά και τα ηλεκτρόδια, συνεπώς το πλέγμα σε αυτό το κομμάτι της γεωμετρίας θα πρέπει να είναι πυκνότερο. Για την κατασκευή του πλέγματος του διαχωριστικού επιλέχθηκε η προεπιλογή Finer. Για τα υπόλοιπα τμήματα της γεωμετρίας επιλέχθηκε η προεπιλογή Normal καθώς θα προσφέρει ακριβή λύση χωρίς να κοστίζει υπολογιστικό χρόνο εφόσον το μοντέλο της συγκεκριμένης προσομοίωσης είναι δισδιάστατο και με την αύξηση της περιπλοκότητας του προβλήματος θα υπάρξει καθυστέρηση στην λύση του προβλήματος ίσως και αδυναμία επίλυσης του προβλήματος από το λογισμικό με την ακρίβεια που του ζητήθηκε.

Ακολουθώντας την ίδια διαδικασία με τον σχεδιασμό της μονοδιάστατης προσομοίωσης, ορίζονται οι παράμετροι του προβλήματος. Οι διαφορές που εντοπίζονται κατά τον σχεδιασμό της προσομοίωσης είναι η διαδικασία ορισμού των ηλεκτροδίων και η ανάγκη για την εισαγωγή κάποιας αρχικής τιμής δυναμικού εφόσον πλέον υπάρχουν και επιφάνειες όχι μόνο σημεία. Αρχικά, για τα ηλεκτρόδια, χρησιμοποιείται η επιλογή Electrode όπου επιλέγεται η επιφάνεια που αντιστοιχεί σε κάθε ηλεκτρόδιο και ορίζεται η ειδική αγωγιμότητα $\sigma_s = 10000$ S/m με στόχο την προσέγγιση ενός εξαιρετικά

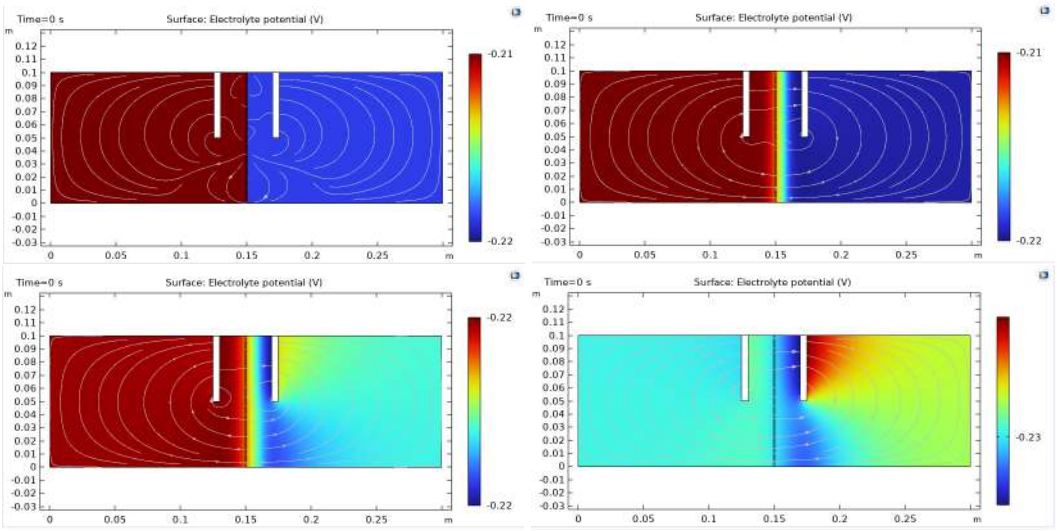
αγώγιμου υλικού. Έπειτα, χρησιμοποιείται η επιλογή Internal Electrode Surface όπου ορίζονται ο αριθμός των ηλεκτρονίων που συμμετέχουν στην αντίδραση πάνω στο ηλεκτρόδιο, ο στοιχειομετρικός συντελεστής του αντιδρώντος και δυναμικό ισορροπίας το οποίο θα δίνεται από την εξίσωση Nernst (Εξίσωση 2.23). Τέλος, για την εισαγωγή της τελευταίας αρχικής συνθήκης που είναι απαραίτητη για την προσομοίωση επιλέγεται το Electric Ground για την επιφάνεια που βρίσκεται εκτός του διαλύματος του ενός μόνο ηλεκτροδίου.



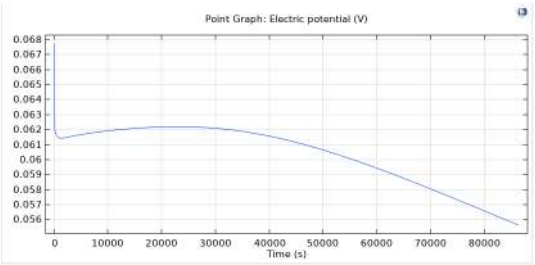
Σχήμα 2.10: Διάγραμμα μεταβολής της τάσης για απλό διαχωριστικό μέσο μεταξύ ηλεκτροδίου χαλκού εμβαπτισμένο σε διάλυμα θειικού χαλκού 0.01 M ως προς ηλεκτρόδιο χαλκού εμβαπτισμένο σε διάλυμα θειικού χαλκού 0.1 M (2D προσομοίωση)



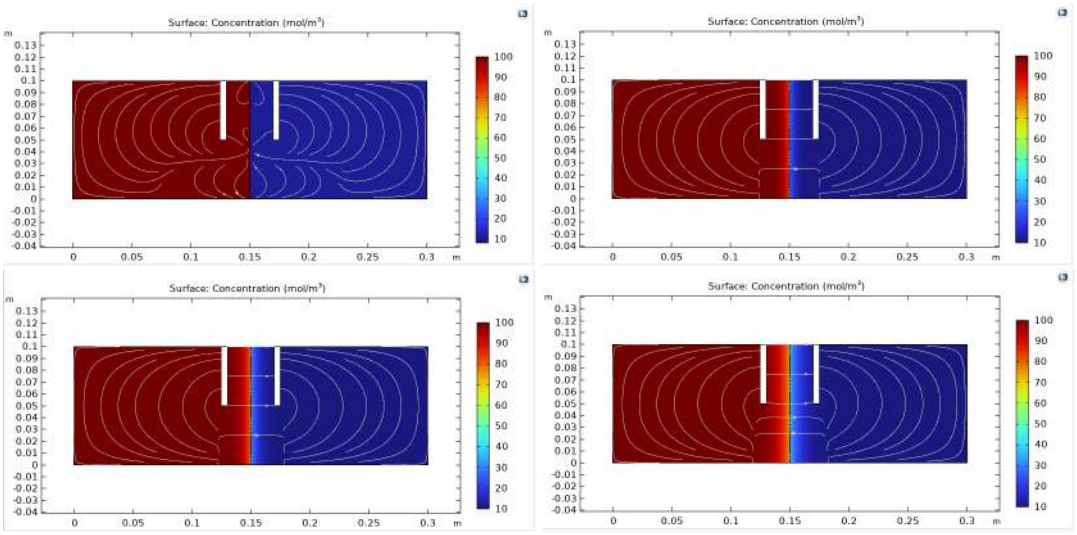
Σχήμα 2.11: Επιφανειακή απεικόνιση κατανομής της συγκέντρωσης για απλό διαχωριστικό μέσο μεταξύ διαλύματος θειικού χαλκού 0.01 M και διαλύματος θειικού χαλκού 0.1 M για τις χρονικές στιγμές 0 s, 21600 s, 43200 s, 86400 s (2D προσομοίωση)



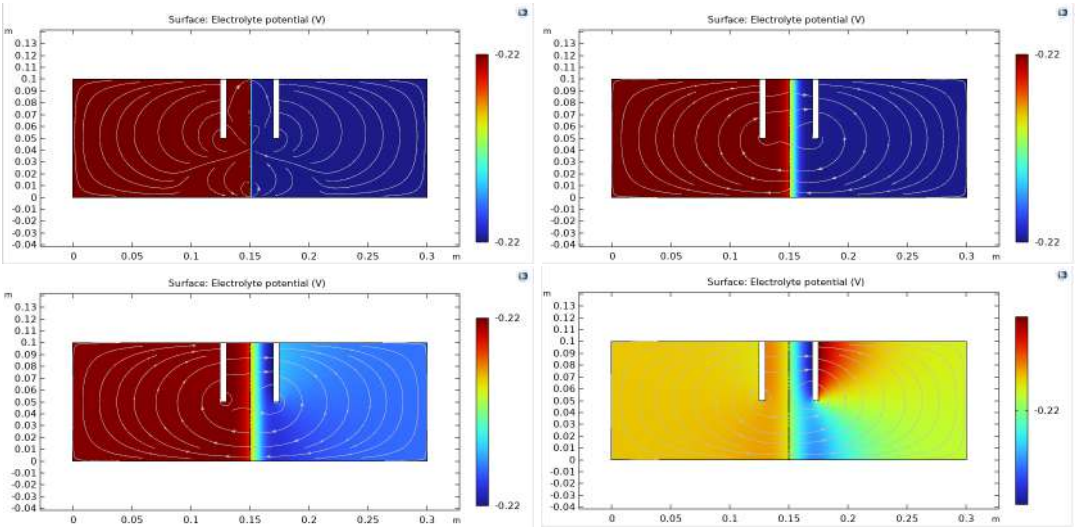
Σχήμα 2.12: Επιφανειακή απεικόνιση κατανομής του δυναμικού για απλό διαχωριστικό μέσο μεταξύ διαλύματος θειικού χαλκού 0.01 M και διαλύματος θειικού χαλκού 0.1 M για τις χρονικές στιγμές 0 s, 21600 s, 43200 s, 86400 s (2D προσομοίωση)



Σχήμα 2.13: Διάγραμμα μεταβολής της τάσης για ιονοανταλλακτική μεμβράνη μεταξύ ηλεκτροδίου χαλκού εμβαπτισμένο σε διάλυμα θειικού χαλκού 0.01 M ως προς ηλεκτρόδιο χαλκού εμβαπτισμένο σε διάλυμα θειικού χαλκού 0.1 M (2D προσομοίωση)



Σχήμα 2.14: Επιφανειακή απεικόνιση κατανομής της συγκέντρωσης για ιονοανταλλακτική μεμβράνη μεταξύ διαλύματος θειικού χαλκού 0.01 M και διαλύματος θειικού χαλκού 0.1 M για τις χρονικές στιγμές 0 s, 21600 s, 43200 s, 86400 s (2D προσομοίωση)



Σχήμα 2.15: Επιφανειακή απεικόνιση κατανομής του δυναμικού για ιονοανταλλακτική μεμβράνη μεταξύ διαλύματος θειικού χαλκού 0.01 M και διαλύματος θειικού χαλκού 0.1 M για τις χρονικές στιγμές 0 s, 21600 s, 43200 s, 86400 s (2D προσομοίωση)

Συγκρίνοντας το απλό διαχωριστικό με την ιονονταλλακτική μεμβράνη στην δισδιάστατη προσομοίωση παρατηρείται ότι μετά το πέρας 1 ημέρας (86400 s) το δυναμικό του πρώτου έχει μεταβληθεί 16.5 mV κατά απόλυτη τιμή ενώ του δεύτερου 5.5 mV (Σχήματα 2.10, 2.13). Επιπλέον, στην περίπτωση του απλού διαχωριστικού παρατηρείται έντονη ανάμιξη των δύο διαλυμάτων κοντά στην περιοχή του διαχωριστικού που φτάνει έως και τα ηλεκτρόδια με την πάροδο 12 ωρών (43200 s) σε αντίθεση με την περίπτωση της ιονοανταλλακτικής μεμβράνης όπου μετά από 1 ημέρα (86400 s) δεν παρατηρείται έντονη ανάμιξη (Σχήματα 2.11, 2.14).

2.6 Διηθητικό Χαρτί ως Διαχωριστής

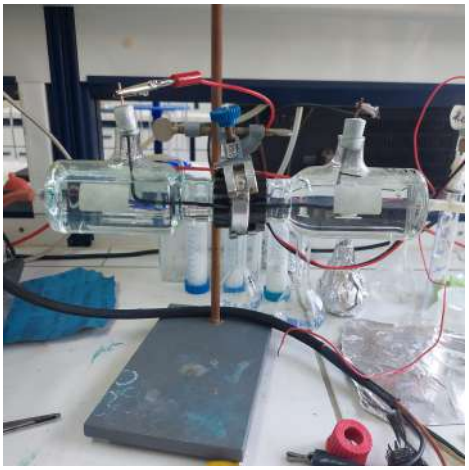
Για την μελέτη όλων των μεμβρανών-διαχωριστικών μέσων χρησιμοποιήθηκε κελί δύο διαμερισμάτων όπου στη μέση τοποθετήθηκε το διαχωριστικό μέσο και στα δύο διαμερίσματα τοποθετήθηκαν διαλύματα θειικού χαλκού διαφορετικών συγκεντρώσεων ενώ ταυτόχρονα καταγραφόταν το δυναμικό συναρτήσει του χρόνου. Ο θειικός χαλκός επιλέχθηκε για να είναι εύκολη και η οπτική επιβεβαίωση των αποτελεσμάτων (Ποιοτικός έλεγχος). Τα ηλεκτρόδια ήταν σύρματα χαλκού όπου στο συγκεκριμένο πείραμα τοποθετήθηκαν πολύ κοντά στο διαχωριστικό μέσο σε απόσταση περίπου 0.5 cm.

Το διηθητικό χαρτί δεν παρουσίασε φθορά αλλά υπήρξε ανάμιξη των διαλυμάτων κατά τη διάρκεια 12 ωρών και συνεπώς δεν διεξάχθηκαν περαιτέρω πειράματα στις πραγματικές λειτουργίες του αντιδραστήρα. Στο Σχήμα 2.17 παρουσιάζεται η πειραματική καμπύλη συναρτήσει της θεωρητικά υπολογισμένης μέσω του λογισμικού. Οι καμπύλες έχουν παρόμοια κλίση με διαφορά το αρχικό τους σημείο.

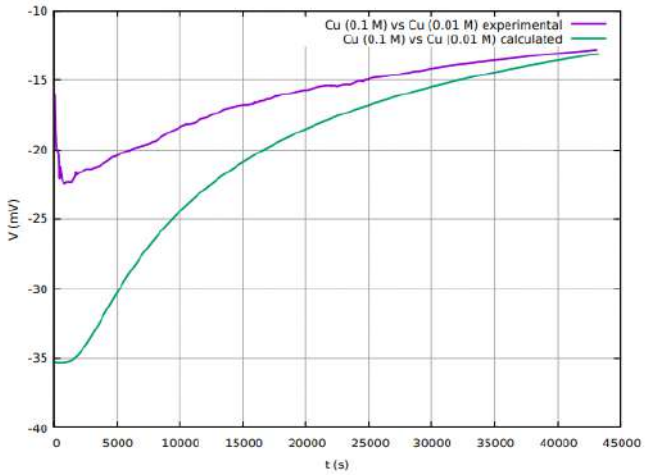
Για συγκεντρώσεις $c_1^0 = 0.1$ mol/L και $c_2^0 = 0.01$ mol/L. Αντικαθιστώντας τις τιμές στην σχέση (2.25):

$$V = 0.278 - 0.00585 - 0.307 = -0.0354 \text{ V}$$

Άρα, τη χρονική στιγμή $t = 0$ η ένδειξη του βολτομέτρου θα είναι -35.4 mV. Προφανώς, για γνωστή αντίδραση στα ηλεκτρόδια, από την ένδειξη του βολτομέτρου μπορεί να προσδιορισθεί το δυναμικό του διαφράγματος πριν την έναρξη της ροής.



Σχήμα 2.16: : Πειραματική μεταβολή της τάσης μεταξύ ηλεκτροδίου χαλκού εμβαπτισμένο σε διάλυμα θειικού χαλκού 0.01 M ως προς ηλεκτρόδιο χαλκού εμβαπτισμένο σε διάλυμα θειικού χαλκού 0.1 M (μοβ καμπύλη). Θεωρητική μεταβολή υπό τις ίδιες συνθήκες (πράσινη καμπύλη).



Σχήμα 2.17: : Πειραματική μεταβολή της τάσης μεταξύ ηλεκτροδίου χαλκού εμβαπτισμένο σε διάλυμα θειικού χαλκού 0.01 M ως προς ηλεκτρόδιο χαλκού εμβαπτισμένο σε διάλυμα θειικού χαλκού 0.1 M (μοβ καμπύλη). Θεωρητική μεταβολή υπό τις ίδιες συνθήκες (πράσινη καμπύλη).

2.7 Οξική Κυτταρίνη ως Διαχωριστής

2.7.1 Σύνθεση Μεμβράνης Κυτταρίνης

Ως απλό διαχωριστικό μέσο εξετάστηκε και μεμβράνη οξικής κυτταρίνης της οποίας η σύνθεση βασίστηκε στην έρευνα των *Adrian Kaiser, Wendelin J. Stark, και Robert N.*

Grass [9]. Για την σύνθεση χρησιμοποιήθηκαν:

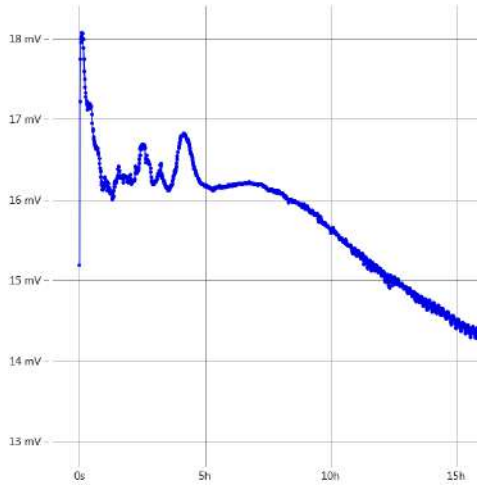
- Οξική Κυτταρίνη
- Ανθρακικό Ασβέστιο
- Ακετόνη
- Γλυκερόλη
- Αιθανόλη
- Υδροχλωρικό Οξύ

Αρχικά, ζυγίστηκαν 20 g οξικής κυτταρίνης και 200 g ακετόνης τα οποία ισοδυναμούν σε 0.255 L ($\rho_{\mathrm{Ac}} = 784\ \mathrm{kg/m^3}$) όπου η προσθήκη της οξικής κυτταρίνης στο διάλυμα γίνεται με αργό ρυθμό και υπό συνεχή ανάδευση για περίπου 1 ώρα ώσπου το διάλυμα να είναι διαυγές. Έπειτα, στο διαυγές διάλυμα που προκύπτει προστίθενται 41 g ανθρακικού ασβεστίου (πραγματοποιείται λειοτρίβιση σε περίπτωση χονδρόκοκκου στερεού για λεία μεμβράνη) και 17.6 g γλυκερόλης τα οποία αντιστοιχούν σε 14mL ($\rho_{\mathrm{G}} = 1260\ \mathrm{kg/m^3}$), το διάλυμα σφραγίζεται για την αποφευχθούν οι απώλειες λόγω εξάτμισης και αναδεύεται για 3 λεπτά. Η ανάδευση μπορεί να πραγματοποιηθεί σε λουτρό υπερήχων για καλύτερη διασπορά των κόκκων ανθρακικού ασβεστίου. Το διάλυμα που προκύπτει είναι λευκό, παχύρρευστο και πτητικό οπότε διατηρείται σφραγισμένο και υπό ανάδευση ώστε να μην δημιουργηθούν στερεά κομμάτια εντός του διαλύματος. Για την παραγωγή της μεμβράνης χρησιμοποιείται γυάλινη πλάκα όπου στα άκρα τυλίγεται με κολλητική ταινία η οποία καθορίζει και το πάχος της μεμβράνης. Η γυάλινη πλάκα τοποθετείται πάνω σε επίπεδη επιφάνεια η οποία εκπλένεται προηγουμένως με αιθανόλη, μικρή ποσότητα τοποθετείται στο πάνω μέρος της και σέρνεται χάρακας κάθετα στην πλάκα για την δημιουργία της μεμβράνης. Τέλος, για την απομάκρυνση των σωματιδίων του ανθρακικού ασβεστίου, η μεμβράνη καταβυθίζεται σε διάλυμα υδροχλωρικού οξέος συγκέντρωσης 0.24 M για 10 λεπτά όπου και παρατηρούνται φυσαλίδες λόγω της αντίδρασης των κόκκων ανθρακικού ασβεστίου με το οξύ και μετά η μεμβράνη ξεπλένεται βυθίζοντάς την σε απιονισμένο νερό.

2.7.2 Λειτουργία Μεμβράνης Κυτταρίνης

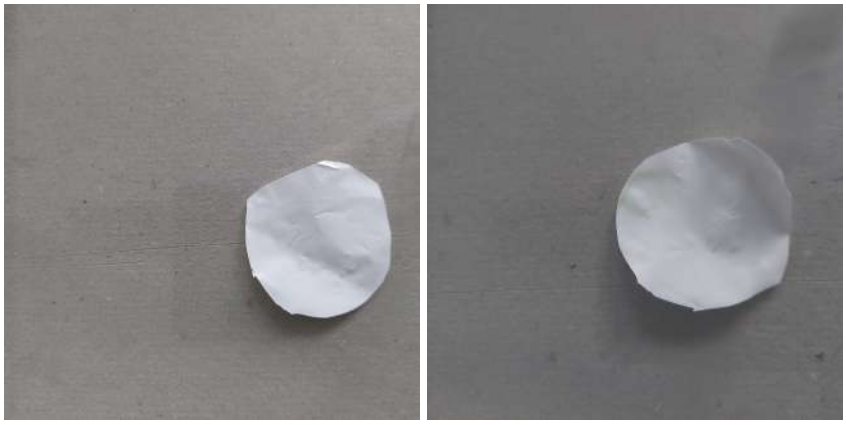
Ομοίως με πριν, η μεμβράνη τοποθετήθηκε ανάμεσα στους θαλάμους του κελιού όπου στο αριστερό και στο δεξί διαμέρισμα υπάρχουν διαλύματα θειικού χαλκού συγκεντρώσεων 0.1 και 0.01 M αντίστοιχα. Η μορφή της καμπύλης είναι παρόμοια με αυτή που παραλήφθηκε από το αντίστοιχο πείραμα με τη χρήση διηθητικού χαρτιού αλλά και της θεωρητικής καμπύλης που σχεδιάστηκε μέσω του λογισμικού με μόνη διαφορά την αρχική τιμή.

Σχήμα 2.18: Μεμβράνη οξικής κυτταρίνης



Σχήμα 2.19: Πειραματική μεταβολή της τάσης μεταξύ ηλεκτροδίου χαλκού εμβαπτισμένο σε διάλυμα θειικού χαλκού 0.01 M ως προς ηλεκτρόδιο χαλκού εμβαπτισμένο σε διάλυμα θειικού χαλκού 0.1 M για μεμβράνη οξικής κυτταρίνης

Έπειτα, δοκιμάστηκε η αντοχή της μεμβράνης στις αλκαλικές συνθήκες του αντιδραστήρα (Ανοδικού τμήματος) όμως μετά το πέρας λίγων ωρών η μεμβράνη είχε υποβαθμιστεί σημαντικά καθώς είχαν δημιουργηθεί κενά τα οποία επέτρεπαν την μηχανική ανάμιξη των δύο διαλυμάτων.



Σχήμα 2.20: Μεμβράνη οξικής κυτταρίνης πριν (αριστερά) και μετά (δεξιά) την εμβάπτιση σε θειικό χαλκό

2.8 Ιονοανταλακτική Μεμβράνη

2.8.1 Λειτουργία Ιονοανταλακτικής Μεμβράνης

Το ίδιο πείραμα πραγματοποιήθηκε και για την ιονοανταλλακτική μεμβράνη (Fumasep FBK-PK-130) κατά το οποίο δεν παρατηρήθηκε κάποια φθορά ούτε και ανάμιξη των διαλυμάτων μετά από 3 μέρες με το δυναμικό να παραμένει κοντά στα 58-60 mV. Τέλος, η ιονοανταλλακτική μεμβράνη δεν παρουσίασε φθορά σε αλκαλικές ή όξινες συνθήκες κατά την εμβάπτισή της για μεγάλα χρονικά διαστήματα.

Σχήμα 2.21: Πειραματική μεταβολή της τάσης μεταξύ ηλεκτροδίου χαλκού εμβαπτισμένο σε διάλυμα θειικού χαλκού 0.01 M ως προς ηλεκτρόδιο χαλκού εμβαπτισμένο σε διάλυμα θειικού χαλκού 0.1 M για ιονοανταλλακτική μεμβράνη

— Κεφάλαιο 3 —

Σύνθεση και Μελέτη Ηλεκτροδίων

Στο Κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της σύνθεσης και μελέτης των ηλεκτροδίων που χρησιμοποιούνται ως κάθοδος και άνοδος στα δύο διαμερίσματα του υβριδικού ηλεκτρολυτικού αντιδραστήρα.

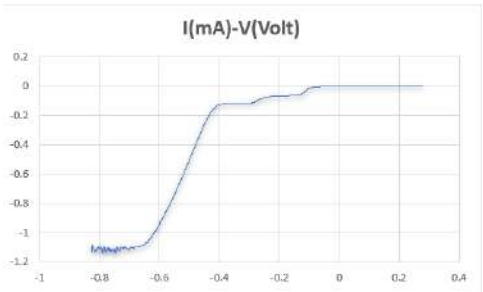
Ως κάθοδος αναπτύχθηκε ένα ηλεκτρόδιο λευκοχρύσου, επί του οποίου συμβαίνει η αναγωγή του νερού προς αέριο υδρογόνο. Ως άνοδοι αναπτύχθηκαν δύο κατηγορίες ηλεκτροδίων, μία βασισμένη στο οξείδιο του δισθενούς χαλκού και μία δεύτερη βασισμένη στο νικέλιο και το οξυ-υδροξείδιου του τρισθενούς νικελίου.

3.1 Ηλεκτρόδιο Λευκόχρυσου (Pt)

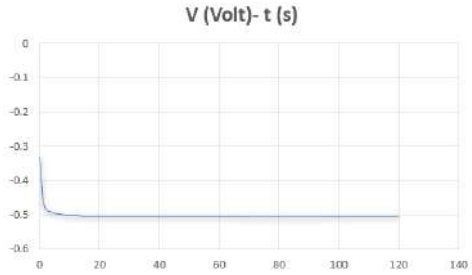
3.1.1 Σύνθεση Ηλεκτροδίου Pt

Για την σύνθεση του ηλεκτροδίου του λευκόχρυσου, χρησιμοποιήθηκε διάλυμα χλωροπλατινικού οξέος για την επικάλυψη του πλέγματος ανοξείδωτου χάλυβα με λευκόχρυσο. Αρχικά, πραγματοποιήθηκε βολταμμετρία από τα -0.800 V έως τα 0.250 V χρησιμοποιώντας ένα από τα σύρματα που απαρτίζουν το πλέγμα διαμέτρου $d = 5$ mm και ύψους $h = 0.5$ cm με ρυθμό σάρωσης 5 mV/s με στόχο τον προσδιορισμό κορυφής στην οποία αντιστοιχεί ο βέλτιστος ρυθμός σχηματισμού του λευκόχρυσου η οποία εντοπίστηκε στα -0.5 V όπου το ρεύμα που μετρήθηκε ήταν ίσο με -0.5 mA όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.1 αλλά και από την αλλαγή χρώματος από ασημί σε μαύρο όπως ήταν αναμενόμενο. Έπειτα, για την επαλήθευση του προηγούμενου πειράματος πραγματοποιήθηκε γαλβανοστατικό πείραμα εφαρμόζοντας σταθερό ρεύμα ίσο με -0.5 mA για 2 min σε διαφορετικό αλλά πανομοιότυπο σύρμα ανοξείδωτου χάλυβα με στόχο την επικάλυψή του από λευκόχρυσο παρατηρώντας μία ευθεία (Σχήμα 3.2) και την αλλαγή χρώματος. Επίσης, πραγματοποιήθηκε κυκλική βολταμμετρία πάνω στο σύρμα επικαλυμένο με λευκόχρυσο από τα -0.300 V έως τα +0.950 V με ρυθμό σάρωσης 100 mV/s σε διάλυμα θειικού οξέος (H_2SO_4) συγκέντρωσης 1 M για πολλαπλούς κυκλούς με σκοπό την επαλήθευση παραγωγής λευκόχρυσου λαμβάνοντας το διάγραμμα με τις αντίστοιχες κορυφές που υποδεικνύουν τον επικάθισή του και την μελέτη της μηχανικής αντοχής

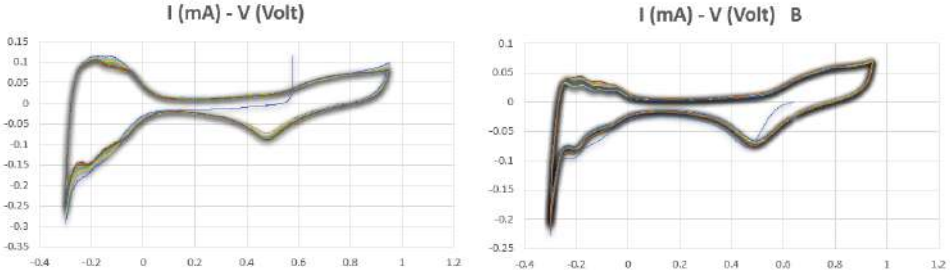
του. Τα διαγράμματα για τα προαναφερθέντα πειράματα παρατίθενται στα Σχήματα 3.1, 3.2, 3.3.



Σχήμα 3.1: Βολταμετρία σύρματος ανοξείδωτου χάλυβα σε εύρος δυναμικών -0.800 V έως 0.250 V με ρυθμό σάρωσης 5 mV/s κατά την επικάλυψη με λευκόχρυσο



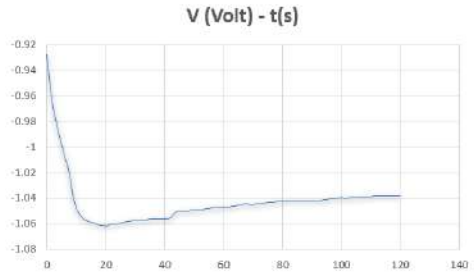
Σχήμα 3.2: Γαλβανοστατικό πείραμα επικάλυψης σύρματος με λευκόχρυσο με σταθερό ρεύμα I=-0.5 mA



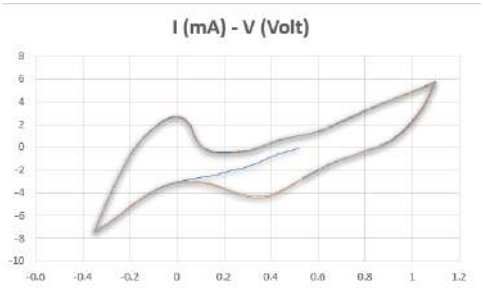
Σχήμα 3.3: Κυκλική βολταμμετρία επικαλυμένου σύρματος λευκόχρυσου σε εύρος δυναμικών -0.300 V έως 0.950 V με ρυθμό σάρωσης 100 mV/s

Γνωρίζοντας τις διαστάσεις του σύρματος ανοξείδωτου χάλυβα υπολογίζεται η επιφάνειά του ίση με 0.000982 cm^2 όποτε πλέγμα αποτελούμενο από 22 σύρματα χάλυβα έχει επιφάνεια ίση με 0.0216 cm^2. Για την επικάλυψη του συκγεκριμένου πλέγματος, πραγματοποιήθηκε αρχικά γαλβανοστατικό πείραμα εφαρμόζοντας σταθερό ρεύμα ίσο με -11 mA για 2 min για τον σχηματισμό στρώματος λευκόχρυσου (Σχήμα 3.4) και μετά ακολούθησε κυκλική βολταμετρία με ρυθμό σάρωσης 50 mV/s σε διάλυμα θειικού οξέος

(H_2SO_4) συγκέντρωσης 1 M για πολλαπλούς κυκλούς με σκοπό την επαλήθευση παραγωγής λευκόχρυσου λαμβάνοντας το διάγραμμα με τις αντίστοιχες κορυφές και την μελέτη της μηχανικής αντοχής του πλέγματος (Σχήμα 3.5). Τα διαγράμματα για τα προαναφερθέντα πειράματα παρατίθενται στα Σχήματα 3.4, 3.5.



Σχήμα 3.4: Γαλβανοστατικό πείραμα επικάλυψης πλέγματος με λευκόχρυσο με σταθερό ρεύμα I=-11 mA



Σχήμα 3.5: Κυκλική βολταμμετρία επικαλυμένου πλέγματος λευκόχρυσου σε εύρος δυναμικών -0.300 V έως 0.950 V με ρυθμό σάρωσης 50 mV/s

Για την τελική παραγωγή του επιθυμητού ηλεκτροδίου, το πλέγμα προς επικάλυψη λειτουργεί ως ηλεκτρόδιο εργασίας, ως αντίθετο ηλεκτρόδιο χρησιμοποιήθηκε κυλινδρικός γραφίτης διαμέτρου 0.5 cm και για ηλεκτρόδιο αναφοράς Ag|AgCl|KCl sat και εφαρμόστηκε ρεύμα I=-11 mA για 5 λεπτά. Για την εξασφάλιση του επαρκούς πάχους και της ομοιόμορφης κατανομής του στρώματος λευκόχρυσου πάνω στο πλέγμα η διαδικασία πραγματοποιήθηκε 2 φορές, μία με κάθε πλευρά του πλέγματος να βρίσκέται απέναντι από το αντίθετο ηλεκτρόδιο.

3.2 Ηλεκτρόδιο Οξειδίου του Χαλκού (CuO)

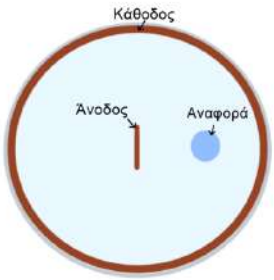
3.2.1 Σύνθεση Ηλεκτροδίου CuO

Για την σύνθεση ηλεκτροδίου του οξειδίου του χαλκού χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της γαλβανοστατικής οξείδωσης του πλέγματος ανοξέιδωτου χάλυβα, στο οποίο είχε

προηγηθέι η επικάλυψη του με χαλκό και έπειτα πραγματοποιήθηκε θέρμανση του ηλεκτρόδίου.

Αρχικά, πραγματοποιείται η ηλεκτροχημική επικάλυψη του πλέγματος με χαλκό εμβαπτίζοντάς το σε διάλυμα θειικού χαλκού συγκέντρωσης 0.1 M με την προσθήκη μικρής ποσότητας θειικού οξέος, το οποίο δρα ως καταλύτης. Συγκεκριμένα, σε διάλυμα όγκου 80 mL προστέθηκαν 10 mL οξέος και ακολούθως εφαρμόστηκε καθοδικό ρεύμα ίσο με $I = -11$ mA για 4 λεπτά. Ως ηλεκτρόδιο αναφοράς χρησιμοποιήθηκε το ηλεκτρόδιο Ag|AgCl KCl sat. και για αντίθετο ηλεκτρόδιο χρησιμοποιήθηκε κυλινδρικός γραφίτης διαμέτρου 0.5 cm. Για την ομοιόμορφη κατανομή του στρώματος χαλκού πάνω στο πλέγμα η διαδικασία πραγματοποιήθηκε 2 φορές, μία με κάθε πλευρά του πλέγματος να βρίσκέται απέναντι από το αντίθετο ηλεκτρόδιο.

Έπειτα, λαμβάνει χώρα η σύνθεση του υδροξειδίου του χαλκού, $Cu(OH)_2$, πάνω στο πλέγμα. Για την σύνθεση του $Cu(OH)_2$ χρησιμοποιείται διάλυμα NaOH 0.5 M όπου το το πλέον χάλκινο πλέγμα λειτουργέι ως άνοδος ενώ ως αντίθετο ηλεκτρόδιο χρησιμοποιήθηκε έλασμα χαλκού το οποίο επικάλυψε τα εσωτερικά τοιχώματα του κελιού και εφαρμόστηκε ρεύμα ίσο με $I = 6$ mA. Στη συγκεκριμένη περίπτωση, η οξείδωση έγινε εντός κυλινδρικού ποτηριού ζέσεως όποτε και το αντιθετό ηλεκτρόδιο είχε μορφή σωλήνα όπως φαίνεται στο σχήμα. Η γαλβανοστατική οξείδωση ολοκληρώθηκε στα 800 s, όπου από σταθερό δυναμικό -0.220 V εμφανίζεται η κορυφή υποδηλώντας την έναρξης της οξείδωσης του οξυγόνου.

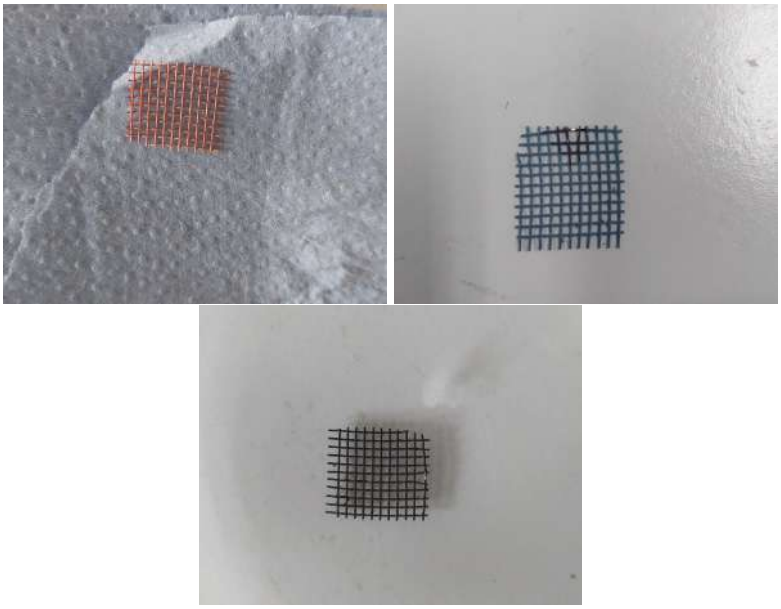


Σχήμα 3.6: Σκαρίφημα Κάτοψης Κελιού Σύνθεσης του Υδροξειδίου του Χαλκού [5]

Η αντίδραση που πραγματοποιείται στην άνοδο είναι:

$$Cu + 2OH^- \longrightarrow Cu(OH)_2 + 2e^- \tag{3.1}$$

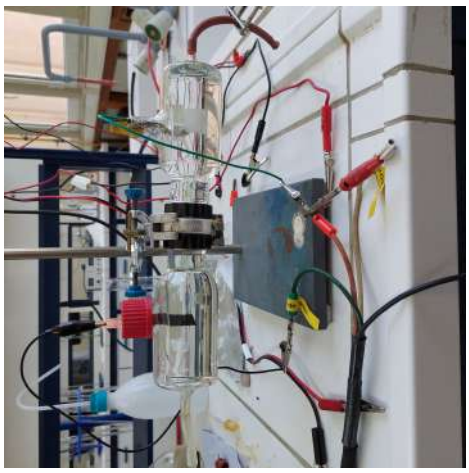
Τέλος, το ηλεκτρόδιο θερμάνθηκε στους 150 °C για 1 ώρα για τον σχηματισμό του επιθυμητού οξειδίου του χαλκού, CuO. Το χρώμα του ηλεκτροδίου που προκύπτει από την γαλβανοστατική οξείδωση είναι μπλε ενώ μετά την θέρμανση είναι μαύρο.



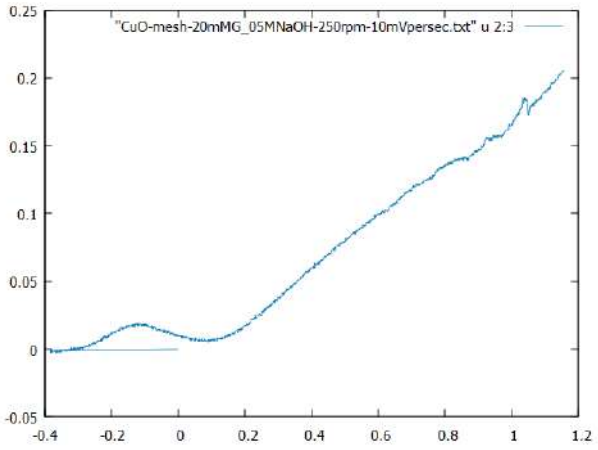
Σχήμα 3.7: Ηλεκτρόδια Χαλκού

3.2.2 Λειτουργία Ηλεκτροδίου CuO - Ηλεκτροχημική Οξείδωση Γλυκόζης

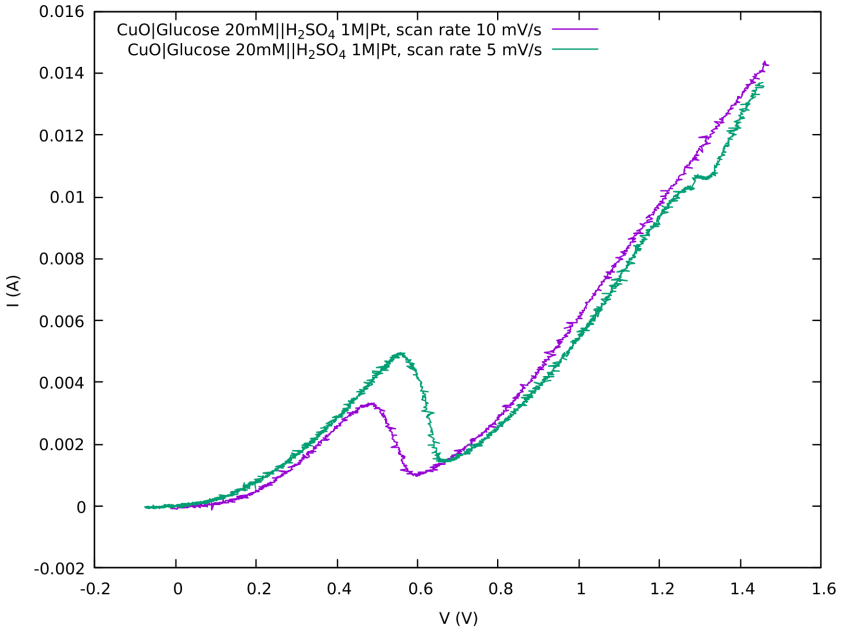
Η ηλεκτροχημική οξείδωση της γλυκόζης πραγματοποιείται σε συνθήκες περιβάλλοντος (1 atm, 20 °C) σε διάλυμα καυστικού νατρίου συγκέντρωσης 0.5 M με συγκέντρωσης γλυκόζης 20 mM και όγκο 80 mL. Το ηλεκτρόδιο εργασίας, στην περίπτωση αυτή το οξείδιο του χαλκού, λειτουργεί ως άνοδος, το αντίθετο ηλεκτρόδιο είναι σύρμα λευκόχρυσου και ως ηλεκτρόδιο αναφοράς χρησιμοποιείται ηλεκτρόδιο Ag|AgCl KCl sat ενώ κατά τη διάρκεια των πειραμάτων η ανάδευση παραμένει σταθερή στα 250 rpm. Πρώτα, πραγματοποιείται βολταμετρία ξεκινώντας από τα -0.400 V έως τα 1.200 V με ταχύτητα σάρωσης 10 mV/s και καταγράφεται παράλληλα το ρεύμα που διαρέεται στο σύστημα. Από το διάγραμμα ρεύματος-δυναμικού που παραλαμβάνεται παρατηρείται κορυφή στα -0.120 V η οποία δεν ξαναεμφανίζεται στον δεύτερο κύκλο, έπειτα εμφανίζεται δεύτερη κορυφή/αλλαγή κλίσης που ξεκινάει από τα 0.200 V έως τα 0.600 V όπου οφείλεται στην οξείδωση της γλυκόζης ενώ αμέσως μετά παρατηρείται η κορυφή της οξείδωσης του νερού προς οξυγόνο περίπου στα 0.750 V (Σχήμα 3.11). Παρόμοιο πείραμα πραγματοποιήθηκε σε υβριδικό αντιδραστήρα με χρήση ιονοανταλλακτικής μεμβράνης όπου στο ανοδικό τμήμα βρισκόταν ηλεκτροδίου πλέγματος CuO σε διάλυμα NaOH συγκέντρωσης 0.5 M και γλυκόζης 20 mM ενώ στο καθοδικό τμήμα ηλεκτρόδιο λευκόχρυσου σε διάλυμα H_2SO_4 συγκέντρωσης 1 M με ταχύτητες σάρωσης 10 mV/s και 5 mV/s για δυναμικά από -0.150 V έως τα 1.400 V (Σχήμα 3.10). Τα αποτελέσματα που προηγούμενου πειράματος επαληθεύονται έχοντας λάβει την κορυφή οξείδωσης της γλυκόζης.



Σχήμα 3.8: Πειραματική διάταξη υβριδικού αντιδραστήρα για την βολταμετρία ηλεκτροδίου CuO σε διάλυμα NaOH 0.5 M και γλυκόζης 20 mM και ηλεκτρόδιο λευκόχρυσου σε διάλυμα H_2SO_4 1 M από -0.150 V έως τα 1.400 V

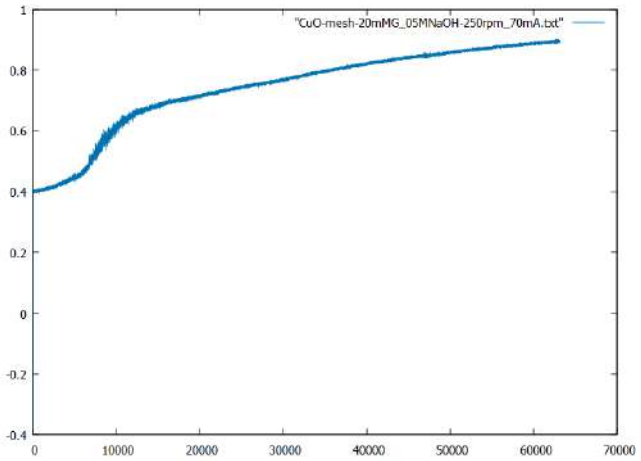


Σχήμα 3.9: Βολταμετρία ηλεκτροδίου πλέγματος CuO σε διάλυμα NaOH 0.5 M και γλυκόζης 20 mM από -0.400 V έως τα 1.2 V



Σχήμα 3.10: Βολταμετρία σε υβριδικό αντιδραστήρα ηλεκτροδίου CuO σε διάλυμα NaOH 0.5 M και γλυκόζης 20 mM και ηλεκτρόδιο λευκόχρυσου σε διάλυμα H_2SO_4 1 M από -0.150 V έως τα 1.400 V

Ακολουθεί η γαλβανοστατική οξείδωση της γλυκόζης με ρεύμα ίσο με 70 mA το οποίο αντιστοιχεί στο δυναμικό της δεύτερης κορυφής που παρατηρήθηκε στο πείραμα της κυκλικής βολταμετρίας. Στο διάγραμμα ρεύματος συναρτήσει του χρόνου λαμβάνεται πράγματι το επιθυμητό δυναμικό ενώ η απότομη μεταβολή της καμπύλης που ξεκινά στα 6000 s και καταλήγει σε πλατώ στα 10000 s υποδηλώνει την ολοκλήρωση της οξείδωσης της γλυκόζης και την έναρξης της οξείδωση του νερού.



Σχήμα 3.11: Γαλβανοστατική οξείδωση ηλεκτροδίου πλέγματος CuO σε διάλυμα NaOH 0.5 M και γλυκόζης 20 mM με σταθερό ρεύμα 70 mA

Από τον χρόνο που λαμβάνεται μπορεί να υπολογιστεί η απόδοση της αντίδρασης μέσω της εξίσωσης:

$$r = \frac{I}{nF}$$

Υπολογίζοντας τα γραμμομόρια γλυκόζης που βρίσκονται εντός του διαλύματος ο χρόνος ολοκλήρωση της αντίδρασης με απόδοση 100% είναι:

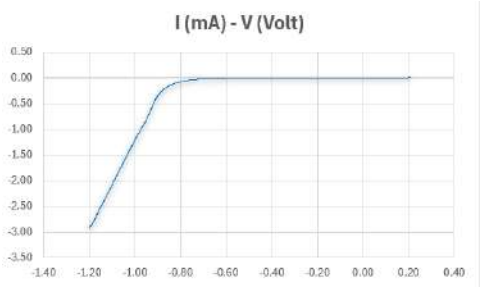
$$t = \frac{0.0016[\text{mol}] \times 2 \times 96500[\text{C/mol}]}{0.07[\text{A}]} \approx 4411 \text{ s}$$

Συνεπώς, η απόδοση του ηλεκτροδίου θεωρώντας ότι ο χρόνος ολοκλήρωσης της αντίδρασης είναι 10000 s είναι $a = 44.11$ %.

3.3 Ηλεκτρόδιο Νικελίου (Ni)

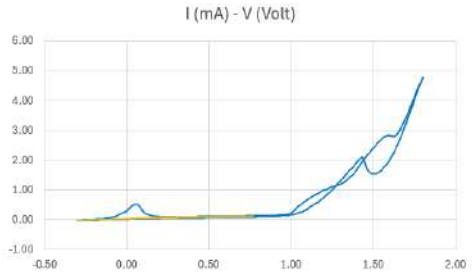
3.3.1 Σύνθεση Ηλεκτροδίου Ni

Για την σύνθεση του ηλεκτροδίου του νικελίου, χρησιμοποιήθηκε το διάλυμα Watts για την επικάλυψη του πλέγματος με νικέλιο. Αρχικά, πραγματοποιήθηκε βολταμετρία από τα -1.200 V εώς τα 0.400 V με ρυθμό σάρωσης 5mV/s χρησιμοποιώντας ένα από τα σύρματα που απαρτίζουν το πλέγμα διαμέτρου $d = 5$ mm και ύψους $h = 0.5$ cm με ρυθμό σάρωσης 5 mV/s με στόχο τον προσδιορισμό κορυφής η οποία αντιστοιχεί στο σχηματισμό του νικελίου η οποία εντοπίστηκε στα -0.900 V όπου το ρεύμα που μετρήθηκε ήταν ίσο με -0.5 mA όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.12. Έπειτα, για την επαλήθευση του προηγούμενου πειράματος πραγματοποιήθηκε γαλβανοστατικό πείραμα εφαρμόζοντας σταθερό ρεύμα ίσο με -0.5 mA για 2 min σε διαφορετικό αλλά πανομοιότυπο σύρμα ανοξείδωτου χάλυβα με στόχο την επικάλυψή του από νικέλιο παρατηρώντας μία ευθεία (Σχήμα 3.13) και την αλλαγή χρώματος. Επίσης, πραγματοποιήθηκε κυκλική βολταμετρία πάνω στο σύρμα επικαλυμένο με νικέλιο από τα -0.300 V εώς τα 1.800 V με ρυθμό σάρωσης 20 mV/s σε διάλυμα θειικού οξέος (H_2SO_4) συγκέντρωσης 1 M για πολλαπλούς κυκλούς με σκοπό την επαλήθευση παραγωγής νικελίου λαμβάνοντας το διάγραμμα με τις αντίστοιχες κορυφές που υποδεικνύουν τον επικάθισή του και καθώς επιβεβαιώθηκε και η μηχανική αντοχή του.



Σχήμα 3.12: Βολταμετρία σύρματος ανοξείδωτου χάλυβα σε εύρος δυναμικών -1.200 V έως 0.400 V με ρυθμό σάρωσης 5 mV/s κατά την επικάλυψη με νικέλιο

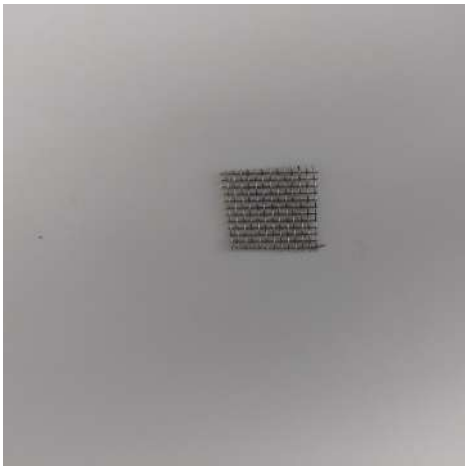
Σχήμα 3.13: Γαλβανοστατικό πείραμα επικάλυψης σύρματος με νικέλιο με σταθερό ρεύμα I=-0.5 mA



Σχήμα 3.14: Κυκλική βολταμμετρία επικαλυμένου πλέγματος νικελίου σε εύρος δυναμικών -0.300 V έως 1.800 V με ρυθμό σάρωσης 20 mV/s

Γνωρίζοντας ότι η επιφάνεια πλέγματος ανοξείδωτου χάλυβα αποτελούμενο από 22 σύρματα είναι ίση 0.0216 cm^2 πραγματοποιείται γαλβανοστατικό πείραμα όπου το πλέγμα προς επικάλυψη λειτουργεί ως ηλεκτρόδιο εργασίας, ως αντίθετο ηλεκτρόδιο χρησιμοποιήθηκε κυλινδρικός γραφίτης διαμέτρου 0.5 cm και για ηλεκτρόδιο αναφοράς Ag|AgCl|KCl sat και εφαρμόστηκε ρεύμα I=-11 mA για 5 λεπτά. Για την ομοιόμορφη κατανομή του στρώματος νικελίου πάνω στο πλέγμα η διαδικασία πραγματοποιήθηκε 2 φορές, μία με κάθε πλευρά του πλέγματος να βρίσκεται απέναντι από το αντίθετο ηλεκτρόδιο.

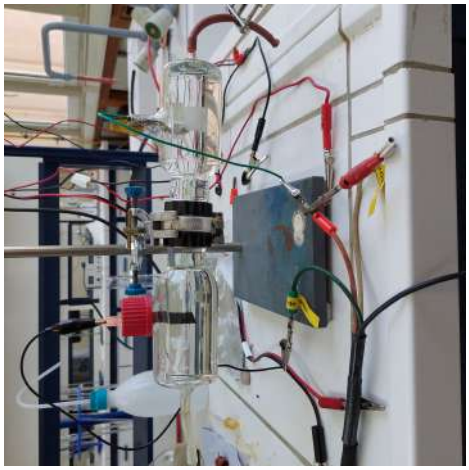
3.3. Ηλεκτρόδιο Νικελίου (Ni)



Σχήμα 3.15: Επινικελωμένο πλέγμα νικελίου

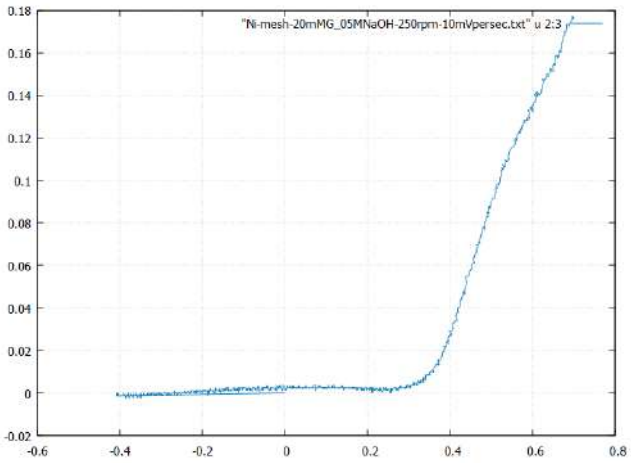
3.3.2 Λειτουργία Ηλεκτροδίου Ni - Ηλεκτροχημική Οξείδωση Γλυκόζης

Στις ίδιες συνθήκες με πριν, η κυκλική βολταμετρία με σκοπό το δυναμικό οξείδωσης της γλυκόζης πραγματοποιείται από τα -0.400 V έώς τα 0.700 V με ταχύτητα σάρωσης 10 mV/s και καταγράφεται παράλληλα το ρεύμα που διαρέεται στο σύστημα. Από το διάγραμμα ρεύματος-δυναμικού που παραλαμβάνεται παρατηρείται αμυδρή κορυφή στα 0.300 V εώς τα 0.600 V όπου οφείλεται στην οξείδωση της γλυκόζης ενώ αμέσως μετά παρατηρείται η κορυφή της οξείδωσης του νερού προς οξυγόνο (Σχήμα 3.17). Παρόμοιο πείραμα πραγματοποιήθηκε σε υβριδικό αντιδραστήρα με χρήση ιονοανταλλακτικής μεμβράνης όπου στο ανοδικό τμήμα βρισκόταν ηλεκτροδίου πλέγματος Ni σε διάλυμα NaOH συγκέντρωσης 0.5 M και γλυκόζης 20 mM ενώ στο καθοδικό τμήμα ηλεκτρόδιο λευκόχρυσου σε διάλυμα H_2SO_4 συγκέντρωσης 1 M με ταχύτητες σάρωσης 10 mV/s και 5 mV/s για δυναμικά από -0.150 V εώς 1.4 V(Σχήμα 3.18). Τα αποτελέσματα που προηγούμενου πειράματος επαληθεύονται έχοντας λάβει την κορυφή οξείδωσης της γλυκόζης η οποία πάλι παρατηρείται αμυδρά εώς και καθόλου.

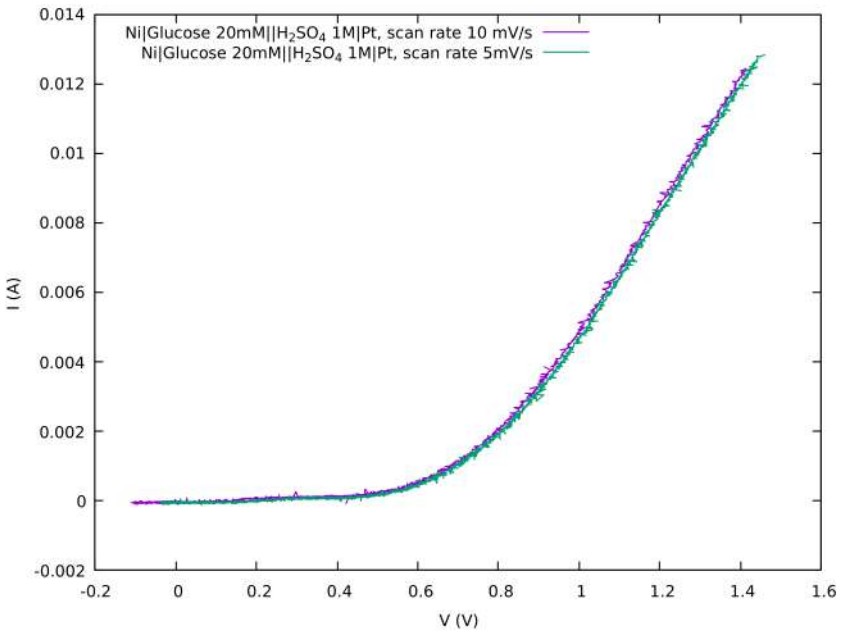


Σχήμα 3.16: Πειραματική διάταξη υβριδικού αντιδραστήρα για την βολταμετρία ηλεκτροδίου Ni σε διάλυμα NaOH 0.5 M και γλυκόζης 20 mM και ηλεκτρόδιο λευκόχρυσου σε διάλυμα H_2SO_4 1 M από -0.150 V έως τα 1.400 V

Σε συμφωνία με τη διαδικασία που ακολουθήκε προηγουμένως,πραγματοποιείται γαλβανοστατική οξείδωση της γλυκόζης με ρεύμα ίσο με 70 mA το οποίο αντιστοιχεί στο δυναμικό της κορυφής που παρατηρήθηκε στο πείραμα της κυκλικής βολταμετρίας. Στο διάγραμμα ρεύματος συναρτήσει του χρόνου λαμβάνεται πράγματι το επιθυμητό δυναμικό ενώ η απότομη μεταβολή της καμπύλης στα 12000 s υποδηλώνει την ολοκλήρωση της οξείδωσης της γλυκόζης και την έναρξης της οξείδωση του νερού (Σχήμα 3.19). Επιπλέον, επιβεβαιώνεται η οξείδωση της γλυκόζης η οποία ήταν αμφίβολη από τα προγούμενα πειράματα κυκλικής βολταμετρίας.

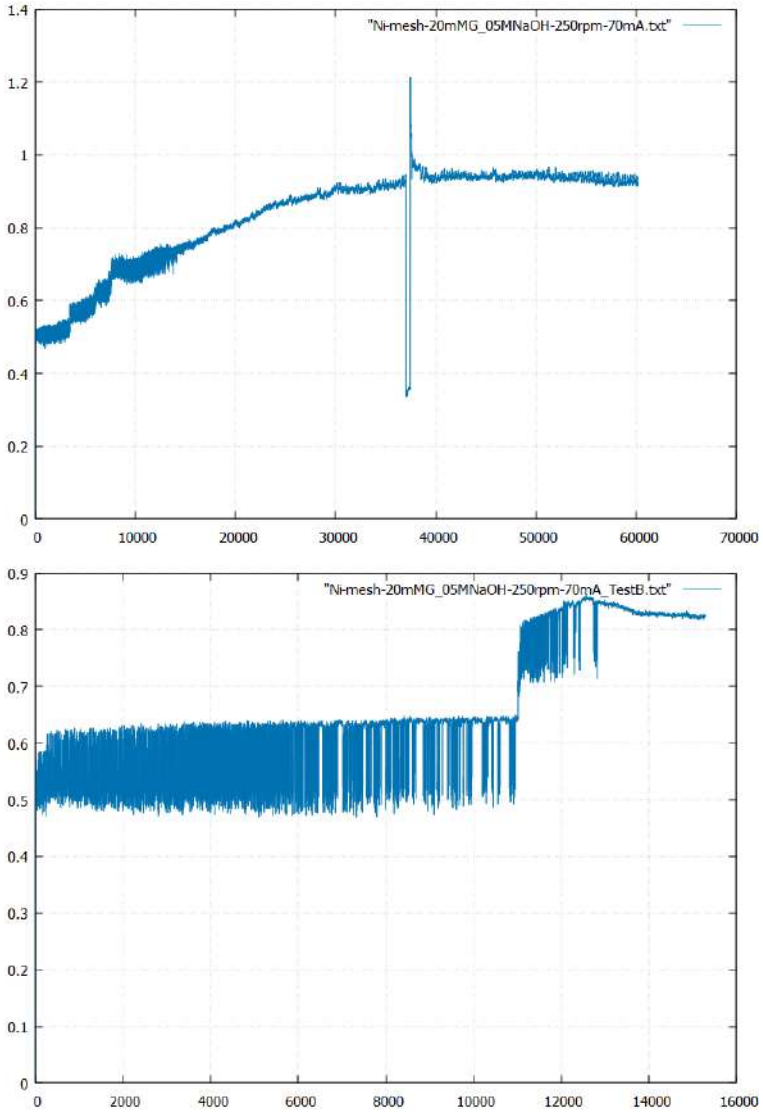


Σχήμα 3.17: Βολταμετρία ηλεκτροδίου πλέγματος Ni σε διάλυμα NaOH 0.5 M και γλυκόζης 20 mM από -0.400 V εώς τα 0.700 V



Σχήμα 3.18: Βολταμετρία σε υβριδικό αντιδραστήρα ηλεκτροδίου πλέγματος Ni σε διάλυμα NaOH 0.5 M και γλυκόζης 20 mM και ηλεκτρόδιο λευκόχρυσου σε διάλυμα H_2SO_4 1 M από -0.150 V εώς τα 1.400 V

Και από τα δύο πειράματα γαλβανοστατικής οξείδωσης της γλυκόζης με το ηλεκτρόδιο νικελίου ο χρόνος ολοκλήρωσης της αντίδρασης εκτιμάται στα 12000 s, συνεπώς, η απόδοση του ηλεκτροδίου θεωρώντας ότι ο χρόνος ολοκλήρωσης της αντίδρασης είναι 12000 s είναι *a=36.76%*



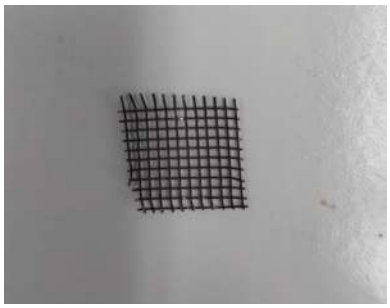
Σχήμα 3.19: Γαλβανοστατική οξείδωση ηλεκτροδίου πλέγματος Ni σε διάλυμα NaOH 0.5 M και γλυκόζης 20 mM με σταθερό ρεύμα 70 mA

3.4 Ηλεκτρόδιο οξυ-υδροξειλίου του Νικελίου (NiO(OH))

Σύνθεση Ηλεκτροδίου NiO(OH)

Για την σύνθεση του ηλεκτροδίου οξυ-υδροξειλίου του νικελίου εφαρμόστηκε η έμμεση μέθοδος των *Sharel P. E, Danqing Liu, Robert A. Lazenby, Jeremy Sloan, Marcio Vidotti, Patrick R. Unwin and Julie V. Macpherson* [..] με ελάχιστες αλλαγές λόγω διαφορετικού συστήματος. Για την σύνθεση του ηλεκτροδίου του οξυ-υδροξυλίου του νικελίου χρησιμοποιήθηκε η έμμεση μέθοδος κατά την οποία το πλέγμα του ανοξείδωτου χάλυβα

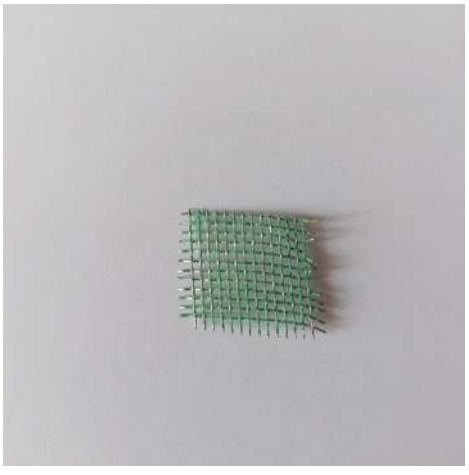
λειτούργησε ως ηλεκτρόδιο εργασίας, με αντίθετο ηλεκτρόδιο πλέγμα λευκόχρυσου και ηλεκτρόδιο αναφοράς Ag|AgCl|KCl sat και εμβαπτίστηκε σε διάλυμα θειικού νικελίου συγκέντρωσης 0.1 M. Έπειτα εφαρμόστηκε σταθερή τάση ίση με -1.5 V για 30 λεπτά ώστε να σχηματιστούν νανοσωματίδια νικελίου σε ένυδρη μορφή ($Ni(OH)_2$) με το πλέγμα να έχει πρασινωπό χρώμα. Τέλος, το πλέγμα εμβαπτίστηκε σε διάλυμα καυστικού νατρίου συγκέντρωσης 0.1 M όπου πραγματοποιήθηκε κυκλική βολταμετρία για δυναμικά από 0.1 V έως 0.5 V για 10 κύκλους παραλαμβάνοντας το επιθυμητό ηλεκτρόδιο μαύρου χρώματος.



Σχήμα 3.20: Ηλεκτρόδιο οξυ-υδροξυλίου του Νικελίου

3.4.1 Λειτουργία Ηλεκτροδίου NiO(OH) - Ηλεκτροχημική Οξείδωση Γλυκόζης

Κατά την εμβάπτιση του ηλεκτροδίου στο διάλυμα καυστικού νατρίου-γλυκόζης προς την οξείδωση της γλυκόζης παρατηρήθηκε η ταχύτατη αποικοδόμηση της εξωτερικής μαύρης στρώσης του ηλεκτροδίου αφήνοντας πίσω το πρασινωπό χρώμα που παρατηρήθηκε στο πρώτο βήμα στης σύνθεσης του ηλεκτροδίου.



Σχήμα 3.21: Ηλεκτρόδιο οξυ-υδροξυλίου του Νικελίου μετά την εμβάπτιση σε διάλυμα NaOH 0.5 M και γλυκόζης 20 mM

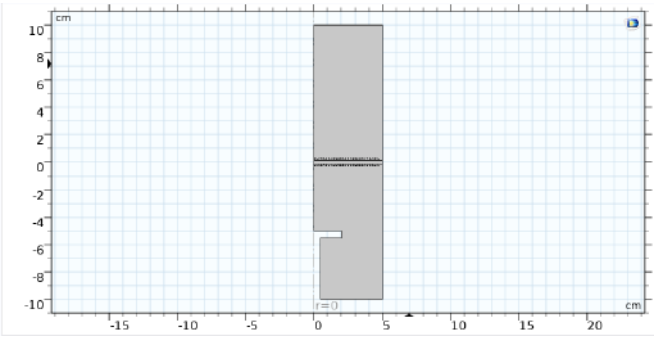
— Κεφάλαιο 4 —

Μοντελοποίηση Υβριδικού Αντιδραστήρα

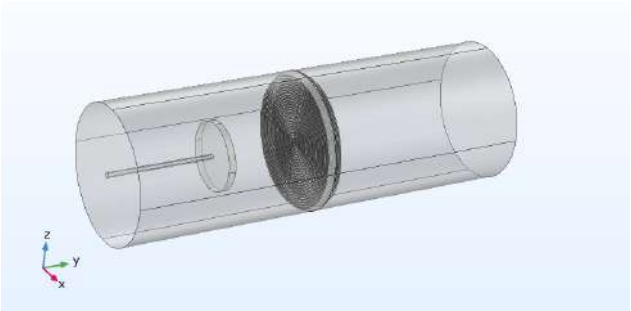
4.1 Δισδιάστατο αξονοσυμμετρικό μοντέλο με περιστρεφόμενο άξονα ανάδευσης

4.1.1 Γεωμετρία Υβριδικού Αντιδραστήρα

Για την συγκεκριμένη προσομοίωση του υβριδικού αντιδραστήρα χρησιμοποιήθηκε η δυνατότητα μοντελοποίησής του ως δισδιάστατου αξονοσυμμετρικού (2D Model) όπου μπορεί να χρησιμοποιηθεί η απλουστευμένη αναπαράσταση του στον χώρο των δύο διαστάσεων (r, z). Η κάθετη ευθεία στο σημείο $r = 0$ είναι ο άξονας συμμετρίας, Σχ. 4.1. Το άνω χωρίο αποτελεί τον καθολύτη που περιλαμβάνει το "πλέγμα" του ηλεκτροδίου της καθόδου (συστοιχία από κύκλους). Το κάτω χωρίο αποτελεί τον ανολύτη περιλαμβάνει και αυτό το "πλέγμα" του ηλεκτροδίου της ανόδου (συστοιχία από κύκλους). Τα δύο χωρία διαχωρίζονται από ένα χωρίο που αποτελεί τη διαχωριστική μεμβράνη. Στον ανοδικό χώρο υπάρχει ο αναδευτήρας που αποτελείται από έναν περιστρεφόμενο δίσκο πάνω σε κυλινδρικό άξονα, Σχ. 4.2. Τα ηλεκτρόδια του αντιδραστήρα σχεδιάζονται ως κύκλοι ακτίνας 0.05 cm, συνολικά σχεδιάζονται 24 κύκλοι, οι οποίοι αντιστοιχούν σε 24 ομόκεντρους κύκλους με απόσταση 0.1 cm μεταξύ τους και 0.1 cm από τη διαχωριστική μεμβράνη. Ο αντιδραστήρας έχει μήκος 10 cm και ακτίνα 5 cm (Ο συνολικός όγκος ισούται με 0.785 L), η διαχωριστική μεμβράνη προσομοιώνεται ως απλό διαχωριστικό μέσο με πάχος 0.2 cm. Στο ανοδικό διαμέρισμα (ανολύτης), που λαμβάνει χώρα η οξείδωση της γλυκόζης, υπάρχει ο αναδευτήρας με άξονά μήκους 4.5 cm και διαμέτρου 0.5 cm, ενώ ο δίσκος που είναι προσαρτημένος στον άξονα έχει ύψος 0.5 cm και ακτίνα 2 cm.



Σχήμα 4.1: Σχηματική αναπαράσταση του αντιδραστήρα όπου αριστερά είναι ο καθολύτης, στο κέντρο η συστοιχία των δύο ηλεκτροδίων και της διαχωριστικής μεμβράνης και δεξιά ο ανολύτης με τον αναδευτήρα



Σχήμα 4.2: Σχηματική αναπαράσταση του αντιδραστήρα σε τρισδιάστατη αναπαράσταση

4.1.2 Υδροδυναμική του Υβριδικού Αντιδραστήρα

Για την επίλυση του συνολικού προβλήματος θα πρέπει να λυθούν το υδροδυναμικό και το ηλεκτροχημικό πρόβλημα. Αρχικά, θεωρείται ότι το υδροδυναμικό πρόβλημα είναι ανεξάρτητο από το ηλεκτροχημικό και ότι η πυκνότητα ρ και το ιξώδες μ μεταβάλλονται ανεξάρτητα από τις μεταβολές των συγκεντρώσεων λόγω των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων που συμβαίνουν στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων.

Υπό συνθήκες μόνιμης κατάστασης, η ταχύτητα και η πίεση του ρευστού δίνονται από την εξίσωση Navier-Stokes:

$$\rho(\mathbf{v} \cdot \nabla)\mathbf{v} = -\nabla \cdot (p\mathbf{I} + \mu\nabla\mathbf{v}) + \rho\mathbf{g} \tag{4.1}$$

όπου v η ταχύτητα του ρευστού, p η πίεση του ρευστού και g η επιτάχυνση της βαρύτητας. Αγνοώντας την επίδραση της βαρύτητας και λαμβάνοντας υπόψη την μη συμπιεστότητα του ρευστού η εξίσωση προς επίλυση είναι:

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0 \tag{4.2}$$

Σε όλα τα τοιχώματα, πλην του αναδευτήρα, θεωρούμε την οριακή συνθήκη μη ολίσθησης. Τα τοιχώματα του αναδευτήρα (άξονας και δίσκος) είναι περιστρεφόμενα. Σε αυτά τα όρια θεωρούμε τις εξής συνθήκες για την εφαπτομενική ταχύτητα UU_{w} (στο επίπεδο r-z) και την συνιστώσα της ταχύτητας κατά την διεύθυνση της γωνίας ϕ, v_ϕ,

$$\begin{aligned} U_{\mathrm{w}} &= 0 \\ v_\phi &= \omega r \end{aligned} \tag{4.3}$$

όπου ω η ταχύτητα περιστροφής (γωνιακή ταχύτητα).

4.1.3 Ηλεκτροχημεία του Υβριδικού Αντιδραστήρα

Όπως και στις προηγούμενες προσομοιώσεις, θεωρείται ότι ισχύει η τριτοταγής κατανομή ρεύματος. Στο ανοδικό διαμέρισμα υπάρχει η γλυκόζη και το καυστικό νάτριο το οποίο διίσταται σε ιόντα νατρίου και υδροξύλια ενώ στο καθοδικό τμήμα υπάρχει μόνο το καυστικό νάτριο. Αν στο καθοδικό τμήμα η συγκέντρωση της γλυκόζης είναι c_1 και η συγκέντρωση του καυστικού νατρίου και κατά συνέπεια των ιόντων Na^+ και OH^- είναι c_2 τότε το ηλεκτρικό δυναμικό Φ υπολογίζεται μέσω της εξίσωσης του ισοζυγίου μάζας και την συνθήκη ηλεκτρικής ουδετερότητας:

$$\frac{\partial c_k}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{j}_k \tag{4.4}$$

$$\mathbf{j_k} = -D_k \nabla c_k - z_k F u_k c_k \nabla \Phi + c_k \mathbf{v} \tag{4.5}$$

για $k = 1, \ldots, 3$, όπου η ροή των χημικών ειδών δίνεται από την εξίσωση Nernst-Planck,

$$\mathbf{j_k} = -D_k \nabla c_k - z_k F u_k c_k \nabla \Phi + c_k \mathbf{v} \tag{4.6}$$

Στην σχέση αυτή D_k και u_k είναι ο συντελεστής διάχυσης και η ευκινησία, αντίστοιχα. Στο καθοδικό διαμέρισμα, η συγκέντρωση της γλυκόζης την χρονική στιγμή t=0 s είναι μηδενική οπότε οι αρχικές συνθήκες του προβλήματος είναι:

$$\begin{aligned} c_1(\mathbf{x}, t = 0) &= 0 \\ c_2(\mathbf{x}, t = 0) &= c_2^0 \end{aligned} \tag{4.7}$$

Οι οριακές συνθήκες στα τοιχώματα του αντιδραστήρα είναι:

$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{j}_k = 0 \tag{4.8}$$

δηλαδή, η κάθετη συνιστώσα της ροής είναι μηδενική. Στην επιφάνεια της καθόδου συμβαίνει η οξείδωση του νερού προς αέριο υδρογόνο και υδροξύλια:

$$2\mathrm{H_2O} + 2\mathrm{e} \rightarrow \mathrm{H_2} + 2\mathrm{OH^-} \tag{4.9}$$

Για την αντίδραση αυτή υποθέτουμε εξάρτηση τύπου Tafel:

$$i_\mathrm{c} = -i_\mathrm{c}^0 10^{-\frac{E-E_{\mathrm{eq,c}}}{\beta_c}} \tag{4.10}$$

οπότε, η οριακή συνθήκη στην επιφάνεια της καθόδου είναι:

$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{j}_k = -\frac{\nu_k i_\mathrm{c}}{n_\mathrm{c} F} \tag{4.11}$$

όπου ν_k ο στοιχειομετρικός συντελεστής κάθε χημικού είδους, δηλαδή $\nu_1 = 0, \nu_2 = 2$ και $\nu_3 = 0$. Το σύμβολο $n_\mathrm{c} = 2$ παριστάνει το πλήθος των ηλεκτρονίων που συμμετέχουν στην αντίδραση.

Στον *ανοδικό χώρο* ισχύει ακριβώς το ίδιο πρόβλημα, με διαφορά στις αρχικές συνθήκες και στις οριακές συνθήκες. Στο ανοδικό διαμέρισμα υπάρχει γλυκόζη οπότε οι αρχικές συνθήκες είναι:

$$\begin{aligned} c_1(\mathbf{x}, t = 0) &= c_1^0 \\ c_2(\mathbf{x}, t = 0) &= c_2^0 \end{aligned} \tag{4.12}$$

Οι οριακές συνθήκες στα τοιχώματα είναι οι ίδιες, αλλά στο ηλεκτρόδιο της ανόδου συμβαίνει η αντίδραση:

$$\mathrm{OHCH_2(CHOH)_4CHO} + 2\mathrm{OH^-} \rightarrow \mathrm{HOCH_2(CHOH)_4COOH} + \mathrm{H_2O} + 2\mathrm{e} \tag{4.13}$$

Εδώ υποθέτουμε ότι η γλυκόζη οξειδώνεται σε γλουκονικό οξύ με μία αντίδραση δύο ηλεκτρονίων, $n_{\mathrm{a},1} = 2$. Για την αντίδραση αυτή υποθέτουμε μία κινητική τύπου Tafel που εξαρτάται από την συγκέντρωση της γλυκόζης:

$$i_{\mathrm{a},1} = i_{\mathrm{a},1}^0 \frac{c_1}{c_1^*} e^{\frac{a_{\mathrm{a},1} F}{RT}(E - E_{\mathrm{eq,a},1})} \tag{4.14}$$

Οι στοιχειομετρικοί συντελεστές είναι, $\nu_{1,1} = 1$, $\nu_{2,1} = 2$ και $\nu_{3,1} = 0$.

Για λόγους πληρότητας, θεωρούμε ότι σε ανοδικότερα δυναμικά είναι εφικτή η οξείδωση του νερού:

$$2\mathrm{H_2O} \rightarrow \mathrm{O_2} + 4\mathrm{OH^-} + 4\mathrm{e} \tag{4.15}$$

με μία αντίδραση $n_{\mathrm{a},2} = 4$ ηλεκτρονίων. Για την αντίδραση αυτή θεωρούμε μία κινητική τύπου Tafel:

$$i_{\mathrm{a},2} = i^0_{\mathrm{a},2} 10^{\frac{E - E_{\mathrm{eq,a,2}}}{\beta_a}} \tag{4.16}$$

Για την αντίδραση αυτή, οι στοιχειομετρικοί συντελεστές είναι, $\nu_{1,2} = 0$, $\nu_{2,2} = -4$ και $\nu_{3,2} = 0$. Επίσης, $E_{\mathrm{eq,a2>E_{eq,a,1}}}$.

Η οριακή συνθήκη στην άνοδο γράφεται:

$$\mathbf{n} \cdot \mathrm{j}_k = -\sum_{m=1}^{2} \frac{\nu_{k,m} i_{\mathrm{a},m}}{n_{\mathrm{a,m}} F} \tag{4.17}$$

Τέλος, για το *διαχωριστικό* θεωρούμε ότι ισχύει η εξής έκφραση της αρχής διατήρησης της μάζας:

$$\varepsilon \frac{\partial c_k}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{j}_k \tag{4.18}$$

όπου ε το πορώδες του διαχωριστικού. Η ροή θα δίνεται από τη σχέση:

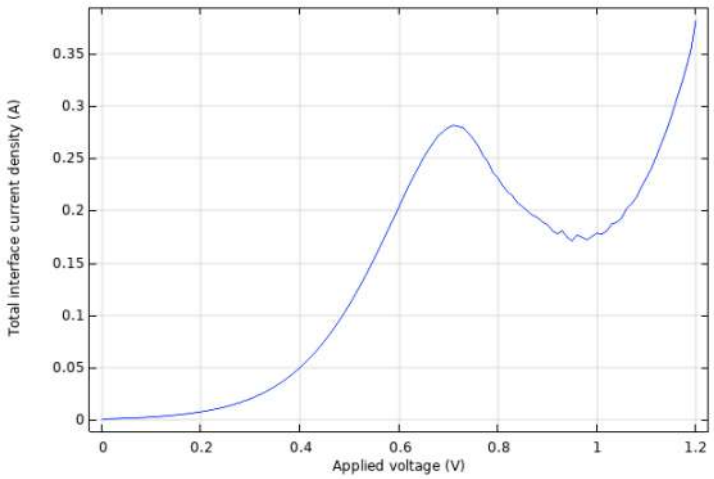
$$\mathbf{j_k} = -D_{k,\mathrm{eff}} \nabla c_k - z_k F u_{k,\mathrm{eff}} c_k \nabla \Phi + c_k \mathbf{v} \tag{4.19}$$

Απουσία διόρθωσης, οι αποτελεσματικές τιμές του συντελεστή διάχυσης και της ευκινησίας είναι ίδιες με αυτές στον ανολύτη και στον καθολύτη.

4.1.4 Προσομοίωση Υβριδικού Αντιδραστήρα χωρίς Ανάδευση

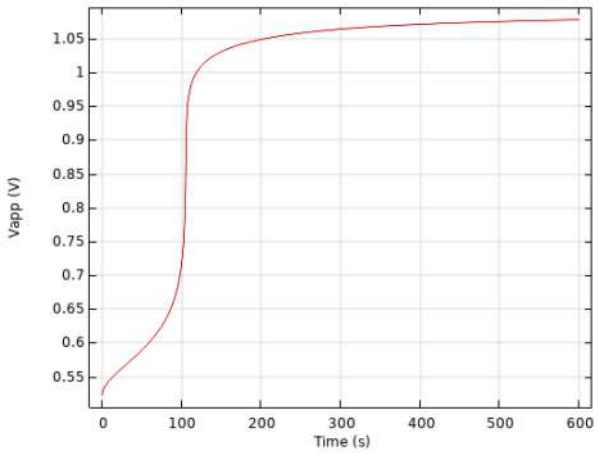
Αρχικά, το πρόβλημα εξετάζεται απουσία ανάδευσης οπότε η ταχύτητα στο ανοδικό διαμέρισμα είναι μηδενική ($\mathbf{v} = 0$) και τα αποτελέσματα εξαρτώνται μόνο από τη λύση του ηλεκτροχημικού προβλήματος. Η διαδικασία σχεδιασμού της προσομοίωσης ακολουθεί τα βήματα που ακολουθήθηκαν και στο Κεφάλαιο 2 για το σύστημα των διαλυμάτων χαλκού με ηλεκτρόδια χαλκού με διαφορά την έκφραση και τις κινητικές σταθερές που θα χρησιμοποιηθούν. Στη συγκεκριμένη προσομοίωση θα εισαχθούν οι ακόλουθες κινητικές σταθερές οι οποίες βασίστηκαν στα πειραματικά αποτελέσματα:

- $i_{\mathrm{c}}^{0} = 10^{-4}$ A/cm^2
- $i_{\mathrm{a},1}^{0} = 10^{-6}$ A/cm^2
- $i_{\mathrm{a},2}^{0} = 10^{-4}$ A/cm^2
- $\beta_{\mathrm{c}} = 118$ mV
- $a_{\mathrm{a},1} = 0.5$
- $\beta_{\mathrm{a}} = 118$ mV
- $E_{\mathrm{eq,c}} = 0$ V
- $E_{\mathrm{eq,a,1}} = 0$ V
- $E_{\mathrm{eq,a,2}} = 0.8$ V
- $c_1^* = 20$ mM
- $c_2^* = 0,5$ M



Σχήμα 4.3: Εξάρτηση του ρεύματος του αντιδραστήρα από την εφαρμοζόμενη τάση μεταξύ ανόδου και καθόδου.

Στο Σχήμα 4.3 παρουσιάζεται η εξάρτηση του ρεύματος του αντιδραστήρα από την εφαρμοζόμενη τάση μεταξύ ανόδου και καθόδου. Παρατηρείται εκθετική αύξηση του ρεύματος μέχρι τα 0.7 V όπου εμφανίζεται μέγιστο με τιμή περίπου στα 0.270 A και έπειτα για τάσεις άνω του 1 V παρατηρείται η οξείδωση του νερού προς οξυγόνο. Για λειτουργία του αντιδραστήρα υπό σταθερό ρεύμα 0.15 A, τιμή για την οποία συμβαίνει η οξείδωση γλυκόζης με ικανοποιητικό ρυθμό, τότε η αναμενόμενη απαιτουμένη τάση ανέρχεται στα 0.55 V. Στο Σχήμα 4.4 παρουσιάζεται η εξάρτηση της τάσης του αντιδραστήρα, για σταθερό ρεύμα $= 0.15$ A, συναρτήσει του χρόνου. Παρατηρείται ότι για τα πρώτα περίπου 100 δευτερόλεπτα πραγματοποιείται η οξείδωση της γλυκόζης όμως μετά το πέρας των 100 s η καμπύλη εμφανίζει μία απότομη μεταβολή η οποία καταλήγει σε πλατώ και οφείλεται στην οξείδωση του νερού προς οξυγόνο. Συνεπώς η γλυκόζη δεν μπορεί να οξειδωθεί σε αντιδραστήρα χωρίς ανάδευση λόγω του ότι μετά το διάστημα των 100 s το σύστημα έχει φτάσει στον χρόνο μετάβασης, δηλαδή η βαθμίδα συγκέντρωσης τη γλυκόζης παρουσιάζει μέγιστο στην επιφάνεια της ανόδου. Καθώς ο ρυθμός με τον οποίο συμβαίνει η οξείδωση της γλυκόζης καθορίζεται από το ρεύμα που διέρχεται από το σύστημα, και είναι σταθερό, παρέχοντας παραπάνω ρεύμα η άνοδος οδηγείται στη οξείδωση του νερού εφόσον αδυνατεί να την οξειδώσει με τον απαιτούμενο ρυθμό.

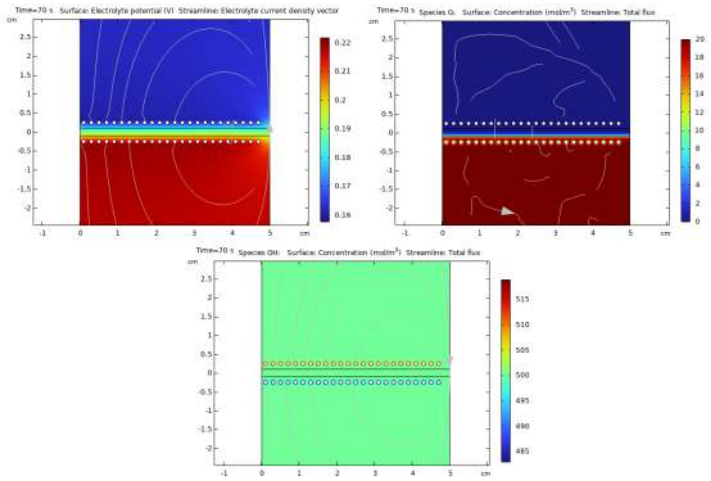


Σχήμα 4.4: Εξάρτηση της τάσης του αντιδραστήρα στο χρόνο για σταθερό ρεύμα $=$ 0.15 A.

4.1.5 Προσομοίωση Υβριδικού Αντιδραστήρα χωρίς Ανάδευση

Για την μελέτη του υβριδικού αντιδραστήρα θεωρείται ότι στο διαμέρισμα που συμβαίνει η ανάδευση η ροή είναι τυρβώδης οπότε επιλέγεται το πακέτο μελέτης (Turbulent Flow, $k-\varepsilon$). Το διάλυμα γλυκόζης στο ανοδικό τμήμα του αντιδραστήρα προσομοιώνεται ως νερό, διαλέγοντάς το στο παράθυρο Materials, θεωρώντας ότι θα έχουν παρόμοιο ιξώδες και πυκνότητα Στο παράθυρο Fluid Properties ορίζεται η θερμοκρασία του συστήματος (293.15 K) ενώ οι ιδιότητες του ρευστού καθορίζονται από υλικό που επιλέχθηκε (νερό). Ως αρχική τιμή ορίζεται ένα σημείο στο οποίο είναι γνωστή η πίεση του ρευστού οπότε επιλέγεται ένα σημείο στο άκρο του ανοδικού τμήματος και ορίζεται η τιμή της πίεσης σε αυτό ως μηδέν. Τέλος, επιλέγονται τα τοιχώματα που απαρτίζουν τον αναδευτήρα και θεωρούνται ως κινούμενα τοιχώματα με ταχύτητα 800 rpm γύρω από τον άξονα συμμετρίας.

Σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης, το ρευστό κινείται προς πλέγμα του ηλεκτροδίου και συνεπώς η μεταφορά μάζας στο σύστημα πραγματοποιείται τόσο μέσω διάχυσης όσο ηλεκτρομεταφοράς αλλά και συναγωγής. Πράγματι, το ρευστό κινείται προς όπως φαίνεται από το Σχήμα 4.6.



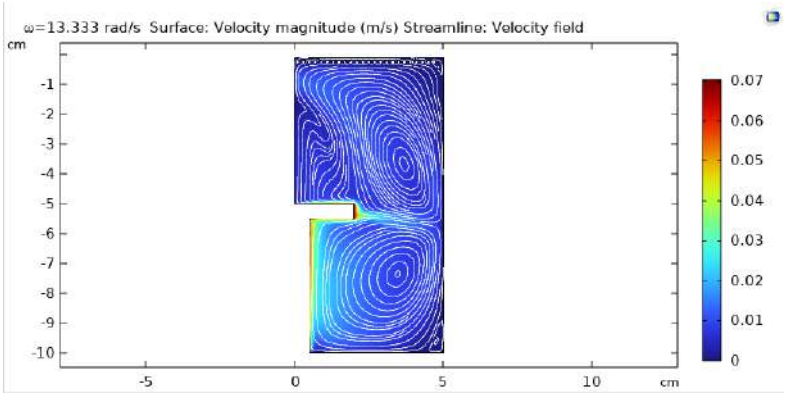
Σχήμα 4.5: Επιφανειακή κατανομή του δυναμικού,της συγκέντρωσης της γλυκόζης, των υδροξυλίων στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα για σταθερή τάση 0.7 V

Στο Σχήμα 4.7 παρουσιάζεται η εξάρτηση του ρεύματος του αντιδραστήρα από την εφαρμοζόμενη με ταχύτητα σάρωσης 10 mV/s και ταχύτητα ανάδευσης 800 rpm. Παρατηρείται ότι το μέγιστο που εντοπίστηκε στο αντίστοιχο διάγραμμα χωρίς την παρουσία ανάδευσης μετατοπίστηκε στα 0.8 V με τιμή 0.370 A, δηλαδή 0.100 A πάνω.

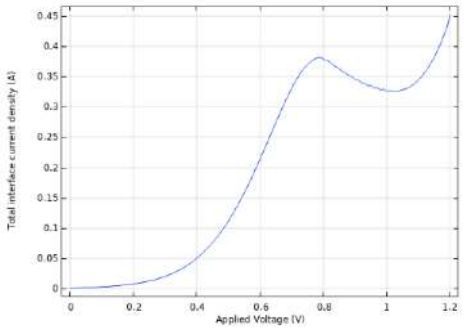
Έπειτα, στο Σχήμα 4.8 παρουσιάζεται το διάγραμμα της τάσης του αντιδραστήρα, για σταθερό ρεύμα I=0.15 A, συναρτήσει του χρόνου για ταχύτητα ανάδευσης 800 rpm και παρατηρείται ότι μετά από το χρονικό διάστημα 3600 s η οξείδωση της γλυκόζης συνεχίζεται και μάλιστα σε χαμηλές τιμές δυναμικού. Από το διάγραμμα της επιφανειακής κατανομής της συγκέντρωσης της γλυκόζης στα 3600 s (Σχήμα 4.9) πράγματι η συγκέντρωσή της δεν ξεπερνά τα 16 mM.

Για να μελετηθεί η επίδραση της ανάδευσης γίνεται 2 προσομοίωση όπου η ταχύτητα ανάδευσης είναι 1600 rpm και όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.10 ότι το μέγιστο που εντοπίστηκε στο αντίστοιχο διάγραμμα με ταχύτητα ανάδευσης 800 rpm μετατοπίστηκε πάνω από τα 0.8 V με τιμή 0.600 A και η οξείδωση του νερού λαμβάνει χώρα άνω των 1.1 V. Για σύγκριση μεταξύ των δύο ταχυτήτων ανάδευσης σχεδιάζεται το διάγραμμα τάσης συναρτήσει χρόνου για ρεύμα 0.15 A και ταχύτητα ανάδευσης 1600 rpm (Σχήμα 4.11). Θεωρώντας ότι η απόδοση της αντίδρασης της οξείδωσης της γλυκόζης είναι 100% τότε ο απαιτούμενος χρόνος για την κατανάλωση όλης της ποσότητας γλυκόζης ($n_1 = 0.02 \times 0.78 = 0.0156$ mol) είναι:

$$t = \frac{0.0156[\text{mol}] \times 2 \times 96500[\text{C/mol}]}{0.15[\text{A}]} \approx 20000 \text{ s}$$



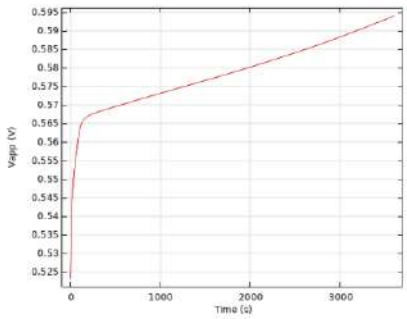
Σχήμα 4.6: Επιφανειακή κατανομή της ταχύτητας του ρευστού για ταχύτητα ανάδευσης 800 rpm



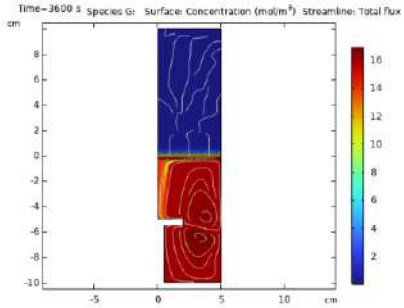
Σχήμα 4.7: Εξάρτηση του ρεύματος του αντιδραστήρα από την εφαρμοζόμενη τάση μεταξύ ανόδου και καθόδου για ταχύτητα ανάδευσης 800 rpm

Παρατηρώντας το Σχήμα 4.11, η οξείδωση της γλυκόζης ολοκληρώνεται, περίπου, στα 13000 s, ενώ στο Σχήμα 4.12 παρουσιάζεται η επιφανειακή κατανομή της συγκέντρωση της γλυκόζης για ταχύτητα ανάδευσης 1600 rpm στα 18000 s και παρατηρείται ότι η συγκέντρωσή της στον κύριο όγκο του διαλύματος είναι 2 mM, δηλαδή έχει καταναλωθεί το 90% της αρχικής ποσότητάς της αλλά και ότι μέσω του απλού διαχωριστικού μέσου έχει περάσει ποσότητα γλυκόζης το καθοδικό τμήμα.

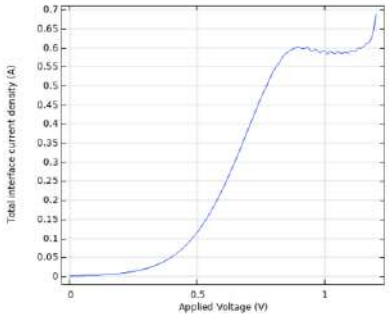
Συγκρίνοντας τους πειραματικούς χρόνους οξείδωσης της γλυκόζης από τα ηλεκτρόδια που συντέθηκαν με τους χρόνους που λήφθηκαν από την προσομοίωση παρατηρείται ικανοποιητική προσέγγιση τους.



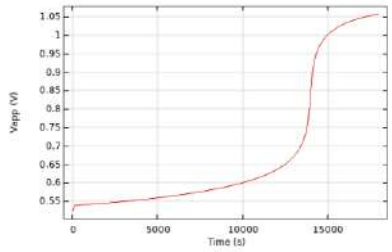
Σχήμα 4.8: Εξάρτηση της τάσης του αντιδραστήρα στο χρόνο για σταθερό ρεύμα $=$ 0.15 A για ταχύτητα ανάδευσης 800 rpm



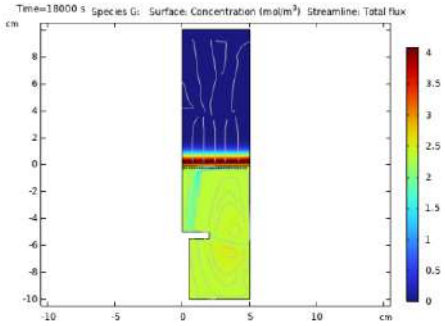
Σχήμα 4.9: Επιφανειακή κατανομή της συγκέντρωση της γλυκόζης μετά από 3600 s, για $I = 0.15$ A για ταχύτητα ανάδευσης 800 rpm



Σχήμα 4.10: Εξάρτηση του ρεύματος του αντιδραστήρα από την εφαρμοζόμενη τάση μεταξύ ανόδου και καθόδου για ταχύτητα ανάδευσης 1600 rpm



Σχήμα 4.11: Εξάρτηση της τάσης του αντιδραστήρα στο χρόνο για σταθερό ρεύμα $=$ 0.15 A για ταχύτητα ανάδευσης 1600 rpm



Σχήμα 4.12: Επιφανειακή κατανομή της συγκέντρωση της γλυκόζης μετά από 18000 s, για $I = 0.15$ A για ταχύτητα ανάδευσης 1600 rpm

— Κεφάλαιο 5 —

Συμπεράσματα

5.1 Διαχωριστές - Μεμβράνες

Από την μελέτη των αποτελεσμάτων των προσομοιώσεων για την μοντελοποίηση των πειραμάτων μεταφοράς μάζας διαμέσω απλού διαχωριστικού και ιονοανταλλακτικής μεμβράνης εξάγονται τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Στην μονοδιάστατη προσομοίωση, με τη χρήση απλού διαχωριστικού ως μεμβράνη, το δυναμικό μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων έχει μειωθεί σχεδόν κατά 55% σε χρονικό διάστημα μίας ημέρας (86400 s), το διάγραμμα κατανομής του δυναμικού του ηλεκτρολύτη και της κατανομής των συγκεντρώσεων υποδηλώνει ότι έχει λάβει χώρα ανάμιξη των δύο διαλυμάτων σε μεγάλο βαθμό.
- Στην μονοδιάστατη προσομοίωση, με τη χρήση ιονοανταλλακτικής μεμβράνης, το δυναμικό του ηλεκτρολύτη έχει μειωθεί κατά το 80% σε χρονικό διάστημα μίας ημέρας (86400 s) και από το διάγραμμα κατανομής της συγκέντρωσης δεν έχει πραγματοποιηθεί η πλήρης ανάμιξη των δύο διαλυμάτων.
- Στην δισδιάστατη προσομοίωση, με τη χρήση απλού διαχωριστικού ως μεμβράνη, το δυναμικό μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων έχει μειωθεί σχεδόν κατά 26% σε χρονικό διάστημα μίας ημέρας (86400 s) και έχει πραγματοποιηθεί σημαντική ανάμιξη των δύο διαλυμάτων στην περιοχή της μεμβράνης και των ηλεκτροδίων μετά από 1 ημέρα.
- Στην δισδιάστατη προσομοίωση, με τη χρήση ιονοανταλλακτικής μεμβράνης, το δυναμικό μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων έχει μειωθεί κατά το 16% σε χρονικό διάστημα μίας ημέρας (86400 s) και δεν έχει πραγματοποιηθεί σημαντική ανάμιξη των δύο διαλυμάτων στην περιοχή της μεμβράνης και των ηλεκτροδίων μετά από 1 ημέρα.
- Τα πειραματικά αποτελέσματα των πειραμάτων μεταφοράς μάζας με τη χρήση της οξικής κυτταρίνης και του διηθητικού χαρτιού που αντιστοιχούν στο μοντέλο του απλού διαχωριστικού είναι σύμφωνα με το θεωρητικό μοντέλο με μόνη διαφορά το δυναμικό τη στιγμή έναρξης των μετρήσεων.

- Τα πειραματικά αποτελέσματά των πειραμάτων μεταφοράς μάζας με τη χρήση ιονοανταλλακτικής μεμβράνης συμπίπτουν με τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων.

Με βάση τα παραπάνω θα πρέπει να ληφθεί υπόψη, κατά τον σχεδιασμό του αντιδραστήρα, η απόσταση των ηλεκτροδίων από το διαχωριστικό μέσο. Απουσία ανάδευσης, η διάχυση πραγματοποιείται με αργό ρυθμό οπότε όσο μεγαλύτερη η απόσταση μεταξύ τόσο πιο αργά θα γίνει αντιληπτή η μεταβολή του δυναμικού του συστήματος ενώ όσο πιο κοντά βρίσκονται στο διαχωριστικό τόσο θα μειωθούν οι ενεργειακές απαιτήσεις του συστήματος λόγω μείωσης της πτώσης τάσης εξαιτίας του μικρότερου όγκου του ηλεκτρολύτη που παρεμβάλλεται μεταξύ τους. Τοποθετώντας τα ηλεκτρόδια κοντά στο διαχωριστικό μέσο δημιουργεί πρόβλημα με τη μεταφορά των χημικών ειδών του συστήματος. Για αυξημένη απόδοση του συστήματος απαιτείται μεγάλη επιφάνεια ηλεκτροδίων συνεπώς επιλέγεται η χρήση γεωμετρίας πλέγματος αντί σύρματος ή λεπτής πλάκας επιτρέποντας της διέλευση των χημικών ειδών διαμέσω των οπών του πλεονεκτώντας έναντι της λεπτής πλάκας και έχει μεγαλύτερη επιφάνεια σε σχέση με τη χρήση μονού σύρματος.

5.2 Ηλεκτρόδια Ανόδου

Από την μελέτη των πειραματικών αποτελεσμάτων για την σύνθεση των καταλυτικών ηλεκτροδίων συμπεραίνουμε τα εξής:

- Το ηλεκτρόδιο του οξειδίου του χαλκού αποδείχθηκε τα πιο αποτελεσματικό με βαθμό απόδοσης 44.11% και δεν εμφάνισε κάποια φθορά κατά την χρήση σε αλκαλικά διαλύματα γλυκόζης μετά από μεγάλα χρονικά διαστήματα. Η οξείδωση ολοκληρώθηκε πλήρως σε 10000 s ενώ στο διάγραμμα δυναμικού-χρόνου παρατηρήθηκε μείωση του ρυθμού από τα 6000 s.
- Παρατηρήθηκε ότι η θεωρητικά υπολογισμένη επιφάνεια του πλέγματος σκέτου ανοξείδωτου χάλυβα σε σχέση με αυτό του επικαλουμένου με χαλκό απέχουν σημαντικά καθώς το ρεύμα που απαιτήθηκε αργότερα για την δημιουργία των οξειδίων του χαλκού ήταν μεγαλύτερο από το αναμενόμενο. Πιθανολογείται ότι ο λόγος για το φαινόμενο αυτό είναι οι δενδρίτες που δημιουργούνται κατά τον σχηματισμό της επιφάνειας χαλκού αυξάνοντας την ενεργή επιφάνεια του ηλεκτροδίου.
- Το ηλεκτρόδιο του νικελίου δεν εμφάνισε φθορά κατά την χρήση σε αλκαλικά διαλύματα γλυκόζης μετά από μεγάλα χρονικά διαστήματα ενώ είναι ικανό να οξειδώσει τη γλυκόζη με βαθμό απόδοσης 36.76%. Η οξείδωση πραγματοποιήθηκε εντός 12000 s.
- Το ηλεκτρόδιο του οξυ-υδροξειδίου του νικελίου αποσυντέθηκε κατά την εμβάπτιση σε αλκαλικό διάλυμα γλυκόζης οπότε καθίσταται ακατάλληλο για χρήση.

Θεωρείται ότι συμβαίνει ταχεία οξείδωση της γλυκόζης η οποία οδηγεί σε αυτό το αποτέλεσμα και χρειάζεται περαιτέρω μελέτη.

5.3 Υπολογιστική Μελέτη

Από την προσομοίωση του αξονοσυμμετρικού δισδιάστατου μοντέλου παρατηρείται η ικανοποιητική προσέγγιση των πειραμάτων καθώς η παρατηρείται η οξείδωση της γλυκόζης σε ίδιο εύρος δυναμικών. Επιπλέον, κρίνεται απαραίτητη η παρουσία ανάδευσης στο σύστημα καθώς η κατανάλωση της γλυκόζης στην επιφάνεια της ανόδου παρουσιάζει μέγιστο σε μικρό χρονικό διάστημα και ο ρυθμός κατανάλωσής της εξαρτάται από το διερχόμενο ρεύμα οπότε το σύστημα οδηγείται στην οξείδωση του νερού προς οξυγόνο. Επίσης, η προσομοίωση της ανάδευσης αν και ικανοποιητική δεν αντιπροσωπεύει την πραγματικότητα οπότε είναι αναγκαία η πιο ρεαλιστική αναπαραγωγή της ανάδευσης του συστήματος.

5.4 Μελλοντικές Βελτιώσεις-Παράμετροι Μελέτης

Για την περαιτέρω μελέτη του συγκεκριμένου συστήματος μπορούν να πραγματοποιηθούν:

- Περαιτέρω δοκιμές με αλλά ηλεκτρόδια βασισμένα σε οξείδια μη πολύτιμων μετάλλων
- Επίδραση του pH στην αντίδραση αναγωγής του νερού προς υδρογόνο
- Αντικατάσταση της ιονοανταλλακτικής μεμβράνης με ημιπερατή μεμβράνη χαμηλού κόστους
- Οξείδωση άλλης ένωσης, πέραν της γλυκόζης
- Ανάπτυξη ρεαλιστικότερου μοντέλου της ανάδευσης του συστήματος
- Δημιουργία τρισδιάστατου μοντέλου για την καλύτερη προσομοίωση του συστήματος
- Ανάπτυξη συστοιχίας αντιδραστήρων για την ολοκλήρωση της συνολικής διεργασίας

Βιβλιογραφία

[1] Simon Pirani. *Burning Up.* Pluto Press, 345 Archway Road, London N6 5AA, 2018.

[2] Ibrahim Dincer Adnan Midilli. Hydrogen as a renewable and sustainable solution in reducing global fossil fuel consumption. *international journal of hy drogen energy*, 33:4209–4222, 2008.

[3] I.P. Jain. Hydrogen the fuel for 21st century. *international journal of hy drogen energy*, 34:7368–7378, 2009.

[4] Andreas Poullikkas Pavlos Nikolaidis. A comparative overview of hydrogen production processes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 67:597–611, 2017.

[5] Αλεξάνδρα Παυλίδη. *Ηλεκτρολυτική παραγωγή υδρογόνου με ταυτόχρονη ανοδική οξείδωση σακχάρων σε ηλεκτρόδια οξειδίων μετάλλων.* Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, Σεπτεμβρίος 2023.

[6] Emmanuel Zoulias Elli Varkaraki Nicolaos Lymberopoulos Christodoulos N. Christodoulou and George N. Karagiorgis. A review on water electrolysis. *Tcjst*, 4(2):41–71, 2004.

[7] Maklawe Essonanawe Edjabou Morten Bang Jensen Ramona Götze Kostyantyn Pivnenko Claus Petersen Charlotte Scheutz Thomas Fruergaard Astrup. Municipal solid waste composition: Sampling methodology, statistical analyses, and case study evaluation. *Waste Management*, 36:12–23, 2015.

[8] Wu-Jun Liu Zhuoran Xu Dongting Zhao Xiao-Qiang Pan Hong-Chao Li Xiao Hu Zhi-Yong Fan Wei-Kang Wang Guo-Hua Zhao Song Jin George Huber and HanQing Yu. Efficient electrochemical production of glucaric acid and h_2 via glucose electrolysis. *Nature Communications*, 11:265, 2020.

[9] Τριανταφυλλιά Βαϊοπούλου. *Παραγωγή υδρογόνου σε υβριδικούς ηλεκτροχημικούς αντιδραστήρες - Οξείδωση προϊόντων της ενζυμικής υδρόλυσης της κυτταρίνης σε ηλεκτρόδια μη-πολύτιμων μετάλλων.* Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, Σεπτεμβρίος 2023.

[10] Giulia Moggia Thomas Kenis Dr. Nick Daems Prof. Dr. Tom Breugelmans. Electrochemical oxidation of d-glucose in alkaline medium: Impact of oxidation

potential and chemical side reactions on the selectivity to d-gluconic and d-glucaric acid. *ChemElectroChem*, 10.1002, 2019.