



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ

Εθνικόν και Καποδιστριακόν
Πανεπιστήμιον Αθηνών

ΙΔΡΥΘΕΝ ΤΟ 1837

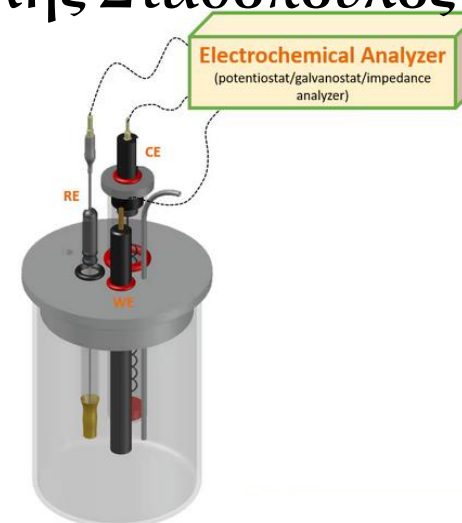
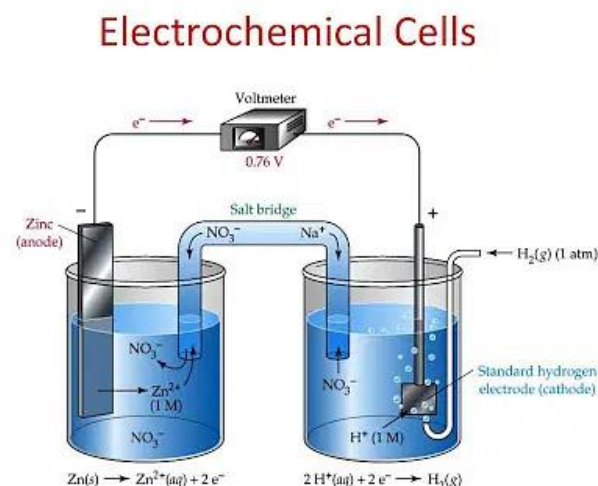
ΤΜΗΜΑ ΑΓΡΟΤΙΚΗΣ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ, ΑΓΡΟΔΙΑΤΡΟΦΗΣ ΚΑΙ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΦΥΣΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ

Αναλυτική Χημεία

ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑ

Καθηγητές

Πάυλος Πανδής, Δημήτρης Φραγκουλης, Βασίλης Σταθόπουλος



Ψαχνά 2026



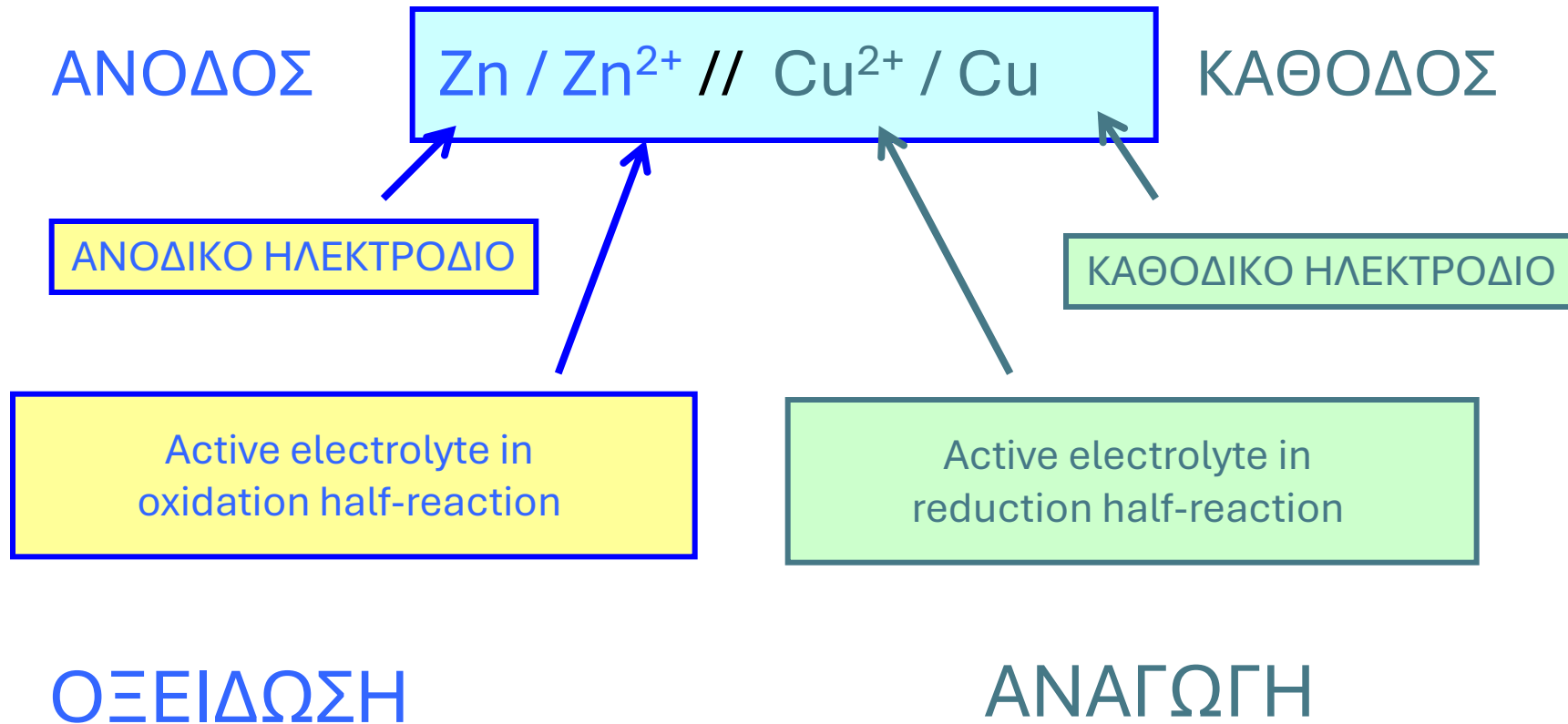
- Τα ηλεκτρολυτικά στοιχεία διακρίνονται σε **γαλβανικά στοιχεία** και **ηλεκτρολυτικά στοιχεία**.
- **Γαλβανικό στοιχείο** είναι το ηλεκτροχημικό στοιχείο στο οποίο πραγματοποιούνται αυθόρμητες ηλεκτροδιακές αντιδράσεις, όταν τα ηλεκτρόδια συνδεθούν εξωτερικά με αγωγό και η χημική ενέργεια μετατρέπεται σε ηλεκτρική.
- **Ηλεκτρολυτικό στοιχείο** είναι το ηλεκτροχημικό στοιχείο στο οποίο δεν πραγματοποιούνται αυθόρμητες αντιδράσεις, αλλά εξαναγκασμένες με διέλευση ηλεκτρικού ρεύματος, που προέρχεται από εξωτερική πηγή
- Τα ηλεκτρολυτικά στοιχεία εξετάζονται στις δυναμικές ηλεκτρολυτικές τεχνικές.
- Τα γαλβανικά στοιχεία σε ισορροπία (μηδενικό ρεύμα) εξετάζονται στην **ποτενσιομετρία**.



- Το ηλεκτρόδιο από το οποίο εξέρχονται ηλεκτρόνια προς τον ηλεκτρολύτη για να προκαλέσουν αναγωγή σε χημικά σωματίδια ονομάζεται **κάθοδος**
- Το ηλεκτρόδιο στο οποίο εισέρχονται ηλεκτρόνια από τη φάση του ηλεκτρολύτη ως αποτέλεσμα οξείδωσης άλλων χημικών σωματιδίων ονομάζεται **άνοδος**
- Ως υλικά για την κατασκευή ηλεκτροδίων χρησιμοποιούνται καλοί αγωγοί του ηλεκτρικού ρεύματος και ημιαγωγά υλικά. Συνήθως επιζητείται τα ηλεκτρόδια να είναι χημικώς αδρανή που προσεγγίζεται ικανοποιητικά από υλικά όπως τα ευγενή μέταλλα (Pt, Au) και οι διάφορες αγωγίμες μορφές του άνθρακα.
- Ως **ηλεκτρολύτης** είναι συνήθως υδατικό διάλυμα ή γενικά διάλυμα σε πολικό διαλύτη μιας τουλάχιστον ιοντικής ένωσης.
- Κάθε ηλεκτρόδιο σε επαφή με ηλεκτρολύτη αποτελεί ένα **ημιστοιχείο (half-cell)**.



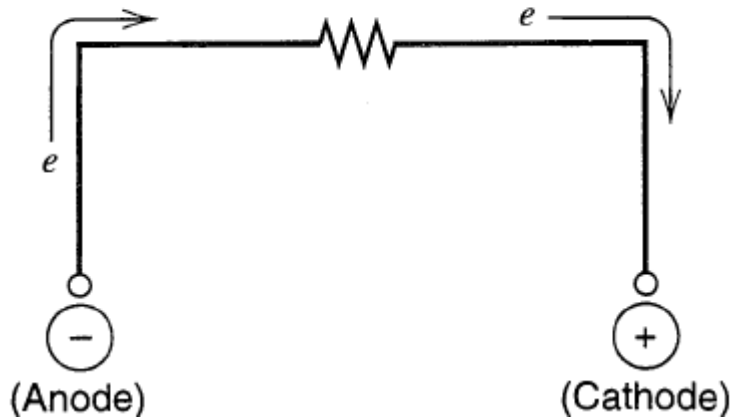
Δυναμικό Γαλβανικού Κελιού





Δυναμικό Γαλβανικού Κελιού

Galvanic cell



$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{red}}^{\circ} (\text{κάθοδος}) - E_{\text{red}}^{\circ} (\text{άνοδος})$$

Βρείτε την τάση του γαλβανικού κελιού

1. $\text{Zn} / \text{Zn}^{2+} // \text{Fe}^{3+} / \text{Fe}$
2. $\text{Al} / \text{Al}^{3+} // \text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$
3. $\text{Cu} / \text{Cu}^{2+} // \text{Ag}^{+} / \text{Ag}$
4. $\text{Ni} / \text{Ni}^{2+} // \text{O}^{2-} / \text{H}_2\text{O}$
5. $\text{Li} / \text{Li}^{+} // \text{Br}^{-} / \text{Br}_2$

ΑΝΟΔΟΣ

ΚΑΘΟΔΟΣ

Potential (V)	Reduction Half-Reaction
+2.87	$\text{F}_2(\text{g}) + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow 2 \text{F}^{-}(\text{aq})$
+1.51	$\text{MnO}_4^{-}(\text{aq}) + 8 \text{H}^{+}(\text{aq}) + 5 \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
+1.36	$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow 2 \text{Cl}^{-}(\text{aq})$
+1.33	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 14 \text{H}^{+}(\text{aq}) + 6 \text{e}^{-} \longrightarrow 2 \text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 7 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
+1.23	$\text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{H}^{+}(\text{aq}) + 4 \text{e}^{-} \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
+1.06	$\text{Br}_2(\text{l}) + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow 2 \text{Br}^{-}(\text{aq})$
+0.96	$\text{NO}_3^{-}(\text{aq}) + 4 \text{H}^{+}(\text{aq}) + 3 \text{e}^{-} \longrightarrow \text{NO}(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
+0.80	$\text{Ag}^{+}(\text{aq}) + \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Ag}(\text{s})$
+0.77	$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$
+0.68	$\text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{H}^{+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$
+0.59	$\text{MnO}_4^{-}(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 3 \text{e}^{-} \longrightarrow \text{MnO}_2(\text{s}) + 4 \text{OH}^{-}(\text{aq})$
+0.54	$\text{I}_2(\text{s}) + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow 2 \text{I}^{-}(\text{aq})$
+0.40	$\text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4 \text{e}^{-} \longrightarrow 4 \text{OH}^{-}(\text{aq})$
+0.34	$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Cu}(\text{s})$
0 [defined]	$2 \text{H}^{+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow \text{H}_2(\text{g})$
-0.28	$\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Ni}(\text{s})$
-0.44	$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Fe}(\text{s})$
-0.76	$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Zn}(\text{s})$
-0.83	$2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{OH}^{-}(\text{aq})$
-1.66	$\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Al}(\text{s})$
-2.71	$\text{Na}^{+}(\text{aq}) + \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Na}(\text{s})$
-3.05	$\text{Li}^{+}(\text{aq}) + \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Li}(\text{s})$



Ταξινόμηση ηλεκτροχημικών τεχνικών

- Στις ηλεκτροχημικές τεχνικές η αναλυτική πληροφορία προκύπτει από την αλληλεπίδραση ενός ηλεκτροδίου με το διάλυμα που περιέχει τον αναλύτη.
- Ο αναλύτης μπορεί να βρίσκεται σε ισορροπία με το ηλεκτρόδιο και να καθορίζει το δυναμικό του σε σχέση με εκείνο του διαλύματος. Στην περίπτωση αυτή, το ηλεκτρόδιο είναι ένας **παθητικός μάρτυρας** της σύστασης του διαλύματος. Οι τεχνικές αυτές ονομάζονται **τεχνικές ισορροπίας** με κύριο εκπρόσωπο τις ποτενσιομετρικές τεχνικές (οι αγωγιμομετρικές τεχνικές εμπίπτουν στην κατηγορία αυτή).
- Αντίθετα, είναι δυνατό να επιβάλλεται εξωτερικά ένα δυναμικό στο ηλεκτρόδιο και να παρατηρείται η αντίδραση του διαλύματος που κατά κανόνα γίνεται αντιληπτή από την τιμή ή τον τρόπο μεταβολής του διερχόμενου ρεύματος. Στην περίπτωση αυτή το ηλεκτρόδιο είναι **ενεργητικός μάρτυρας** της σύστασης του διαλύματος. Οι τεχνικές αυτές ονομάζονται **δυναμικές τεχνικές** και εκπροσωπούνται κυρίως από τις βολταμετρικές τεχνικές, τις κουλομετρικές τεχνικές και την ηλεκτροσταθμική ανάλυση.



Ταξινόμηση ηλεκτροχημικών τεχνικών

Τεχνικές ισορροπίας (Ποτενσιομετρία, αγωγιμομετρία)	Μηδενική ροή ρεύματος Απουσία ηλεκτροδιακών αντιδράσεων Μετρήσεις (κατ'αρχήν) μη καταστρεπτικές (ΜΚ) για το μετρούμενο δείγμα
Δυναμικές τεχνικές (Ηλεκτροσταθμική ανάλυση, Κουλομετρίες, Βολταμμετρικές τεχνικές, πολαρογραφία, αναδιαλυτικές τεχνικές, Αμπερομετρία)	Μη μηδενικό ρεύμα Πραγματοποιούνται ηλεκτροδιακές αντιδράσεις Μετρήσεις (κατ'αρχήν) καταστρεπτικές (Κ) για το μετρούμενο δείγμα



Ταξινόμηση ηλεκτροχημικών τεχνικών

Τεχνική	Ελεγχόμενη παράμετρος	Μετρούμενη παράμετρος	MK/K*
1. Ποτενσιομετρία - Άμεση ποτενσιομετρία - Ποτενσ. τιτλοδοτήσεις	$i = 0$ “ “	$E_{\text{ενδ.ηλεκτρ.}}$ “ $E_{\text{ενδ.ηλεκτρ.}}$ ως προς όγκο τιτλοδότη	MK K
2. Αγωγιμομετρία - Άμεση αγωγιμομετρία - Αγωγιμ. τιτλοδοτήσεις	$E_{\text{εφαρμ.}}$ (AC) “ “	S (αγωγιμότητα) = $1/R$ “ S ως προς όγκο τιτλοδότη	MK K

* MK: μη καταστρεπτική μέτρηση για το δείγμα

K: καταστρεπτική μέτρηση για το δείγμα



Ταξινόμηση ηλεκτροχημικών τεχνικών

Εκτός ύλης

Τεχνική	Ελεγχόμενη παράμετρος	Μετρούμενη παράμετρος	ΜΚ/Κ
1. Ηλεκτροσταθμική ανάλυση	$E_{\text{εφαρμ}} \text{ ή } E_{\text{ηλ. εργασ.}}$	m (μάζα)	Κ
2. Κουλομετρία - Ελεγχόμενου δυναμικού - Ελεγχόμενου ρεύματος	$E_{\text{ηλ.εργ}} \quad i_{\text{κυψ}}$	$q = \int i(t) dt \quad q = i t$	Κ Κ
Τεχνική	Ελεγχόμενη παράμετρος	Μετρούμενη παράμετρος	ΜΚ/Κ
3. Βολταμμετρία - Πολαρογραφία - Αναδιαλυτικές τεχνικές	$E_{\text{ηλ. εργασ.}}(t)$	$i_{\text{κυψελ.}} \text{ ως προς } E_{\text{ηλ.εργασ.}}(t)$	ΜΚ
4. Αμπερομετρία - Άμεση - Αμπερομ. τιτλοδοτήσεις	$E_{\text{ηλ.εργ}} \text{ (σταθερό)}$ $E_{\text{ηλ.εργ}} \text{ (σταθερό)}$	$i_{\text{κυψελ.}}$ $i_{\text{κυψελ.}} \text{ ως προς όγκο τιτλοδότη}$	ΜΚ Κ



Εφαρμογές

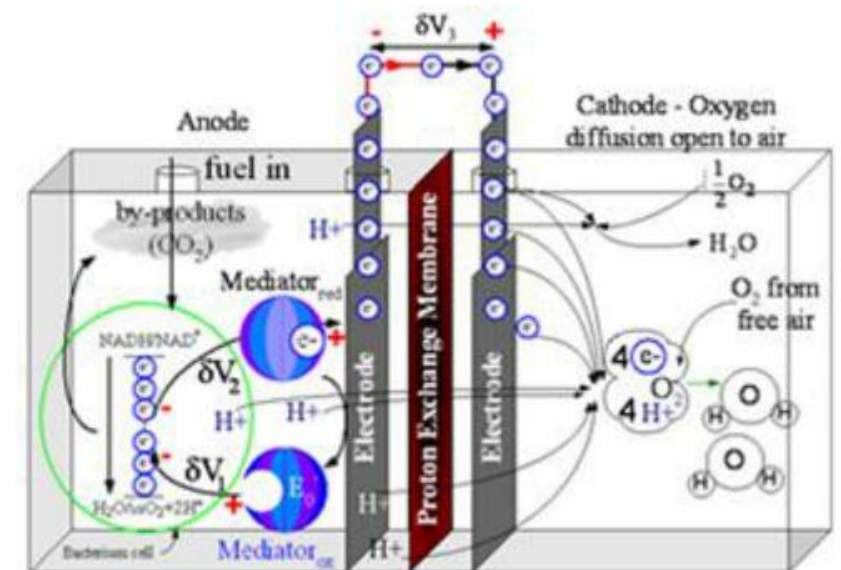
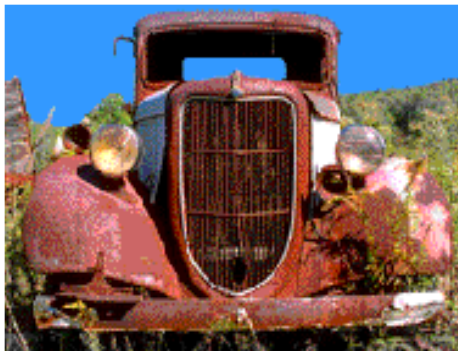
Μπαταρίες/υπερπυκνωτές

Διάβρωση (Corrosion)

Ηλεκτροχημική παραγωγή CO_2

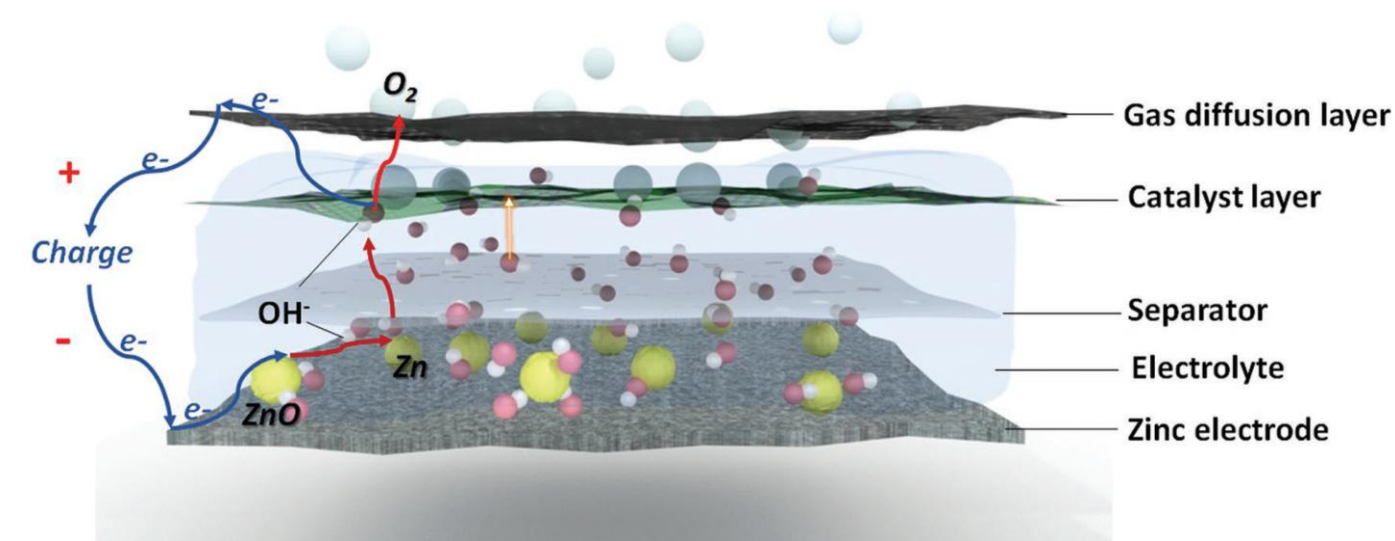
Κελιά Καυσίμου (Μικροβιακά)

Χαρακτηρισμός Υλικών – Εμπέδηση

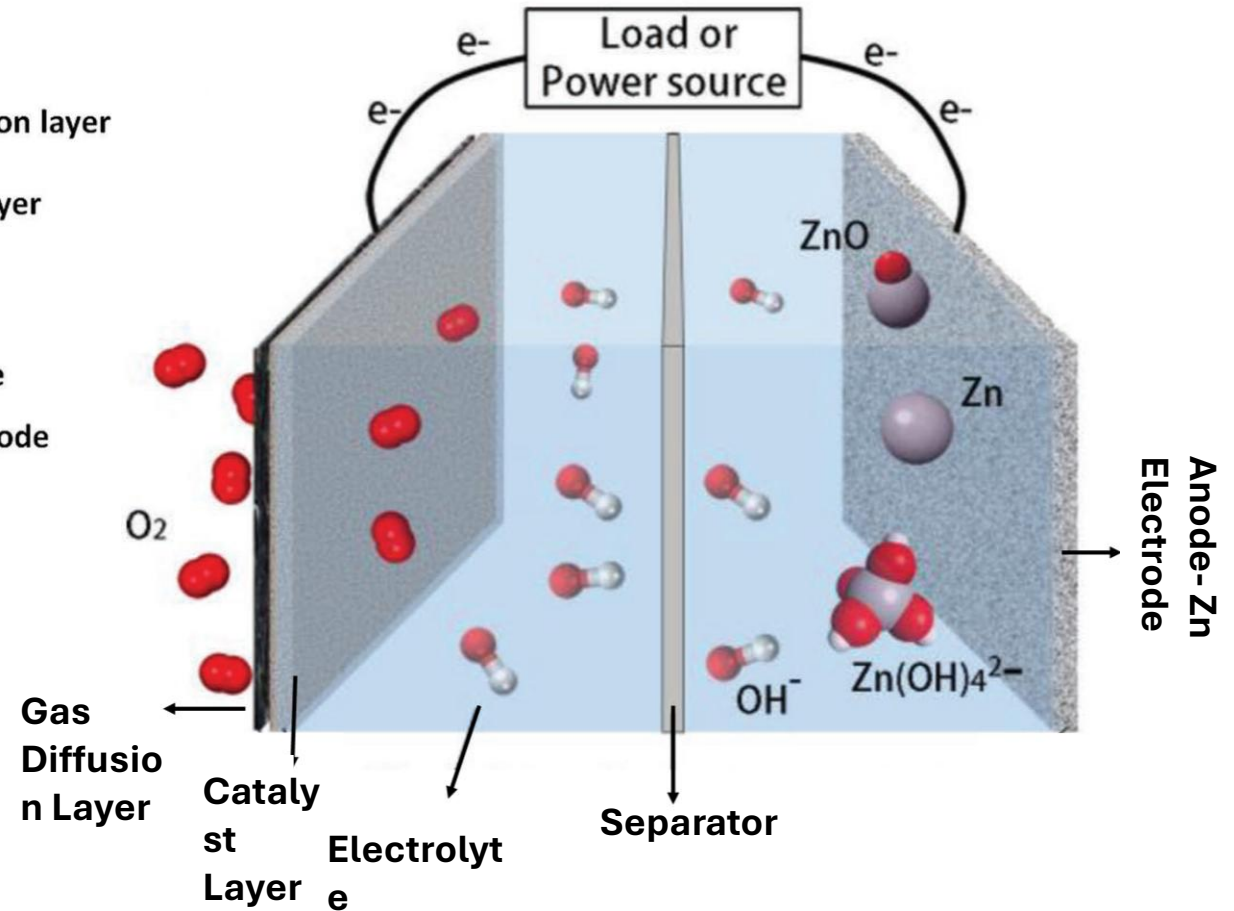




Εφαρμογές



Zinc- Air Batteries differ from conventional batteries. The oxidizing agent is not contained inside the cathode, but it is the oxygen entering directly from the environment.



1. Fu, J., et al., *Electrically Rechargeable Zinc-Air Batteries: Progress, Challenges, and Perspectives*. Advanced Materials, 2016. **29**
2. Chen, X., et al., *Recent Advances in Materials and Design of Electrochemically Rechargeable Zinc-Air Batteries*. Small, 2018. **14**(44): p. 1801929.



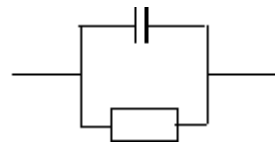
Εφαρμογές

Φασματοσκοπία Ηλεκτροχημικής εμπέδησης

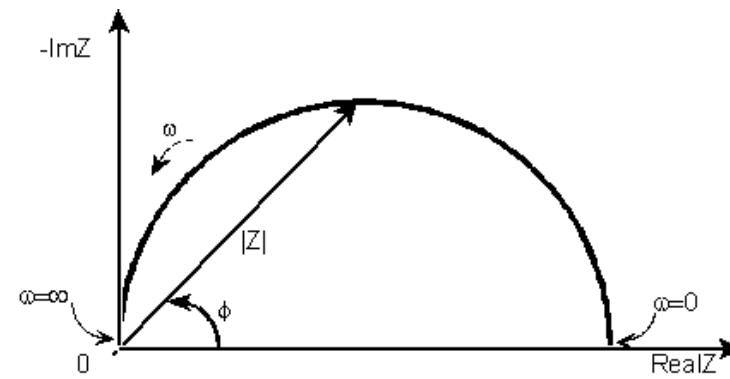
Η χρησιμότητα της **EIS** έγκειται στην ικανότητα **διάκρισης των διηλεκτρικών και ηλεκτρικών ιδιοτήτων** των μεμονωμένων συνεισφορών των υπό διερεύνηση στοιχείων.

Π.χ, εάν απαιτείται η συμπεριφορά μιας επικάλυψης σε ένα μέταλλο όταν βρίσκεται σε αλμυρό νερό,
→ μια τιμή αντίστασης και χωρητικότητας για την επίστρωση μπορεί να προσδιοριστεί μέσω μοντελοποίησης των ηλεκτροχημικών δεδομένων.

Η διαδικασία μοντελοποίησης χρησιμοποιεί ηλεκτρικά κυκλώματα κατασκευασμένα από εξαρτήματα όπως αντιστάσεις και πυκνωτές για να αναπαραστήσουν την ηλεκτροχημική συμπεριφορά της επικάλυψης και του μεταλλικού υποστρώματος. Οι αλλαγές στις τιμές για τα μεμονωμένα στοιχεία υποδεικνύουν τη συμπεριφορά και την απόδοσή τους.



$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{R} + \frac{1}{i\omega C}$$





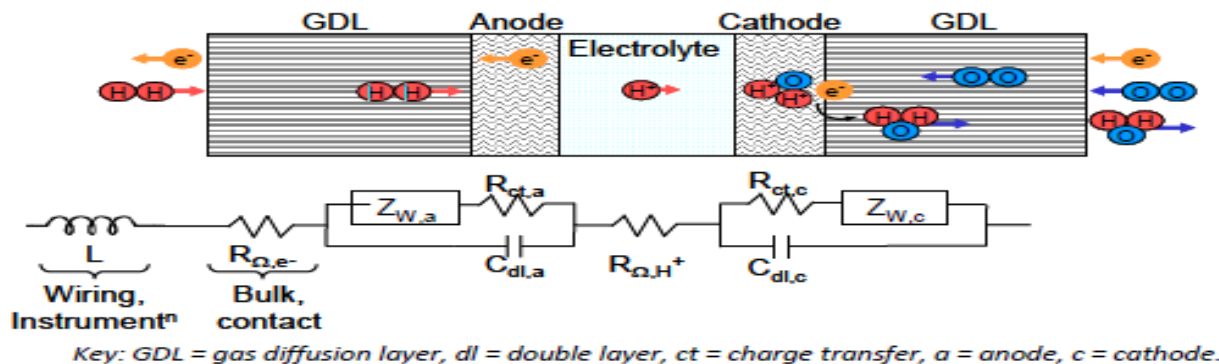
Εφαρμογές

Φασματοσκοπία Ηλεκτροχημικής εμπέδησης

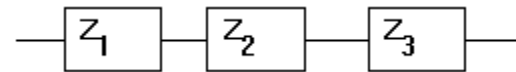
Τα δεδομένα EIS αναλύονται συνήθως προσαρμόζοντάς τα σε ένα ισοδύναμο μοντέλο ηλεκτρικού κυκλώματος.

Τα περισσότερα από τα στοιχεία κυκλώματος στο μοντέλο είναι κοινά ηλεκτρικά στοιχεία όπως αντιστάσεις, πυκνωτές και επαγωγείς. Θα πρέπει να έχουν βάση τη φυσική ηλεκτροχημεία του συστήματος.

Κάποια γνώση της σύνθετης αντίστασης των τυπικών στοιχείων του κυκλώματος είναι επομένως αρκετά χρήσιμη. Παρακάτω παραθέτονται τα κοινά στοιχεία του κυκλώματος, την εξίσωση για τη σχέση ρεύματος προς τάση και την εμπέδησή τους:

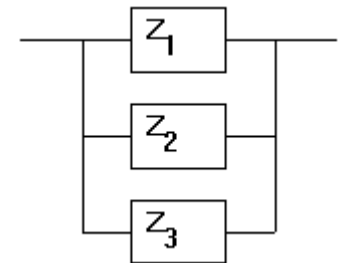


Impedances in Series:



$$Z_{eq} = Z_1 + Z_2 + Z_3$$

Impedances in Parallel



$$\frac{1}{Z_{eq}} = \frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2} + \frac{1}{Z_3}$$



Εφαρμογές

Φασματοσκοπία Ηλεκτροχημικής εμπέδησης

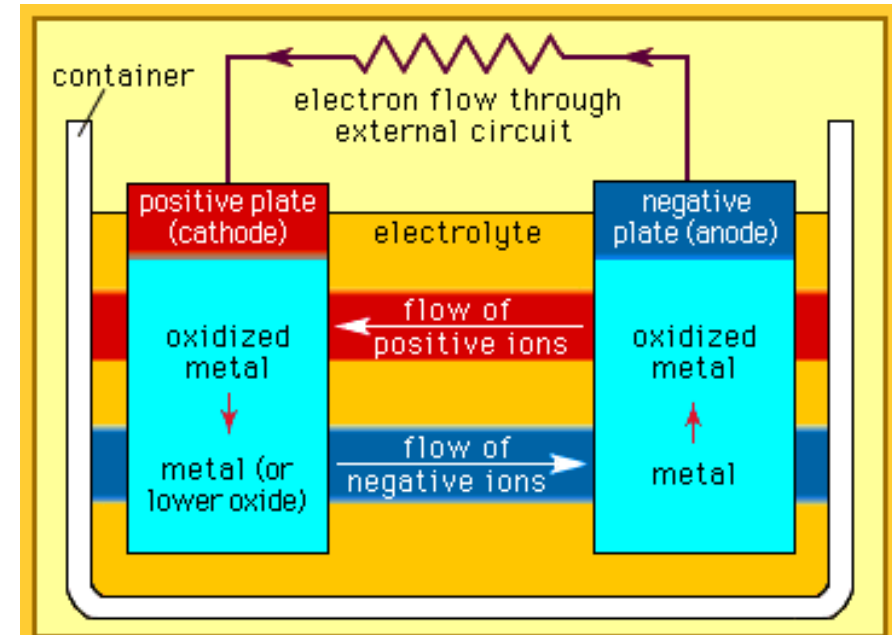
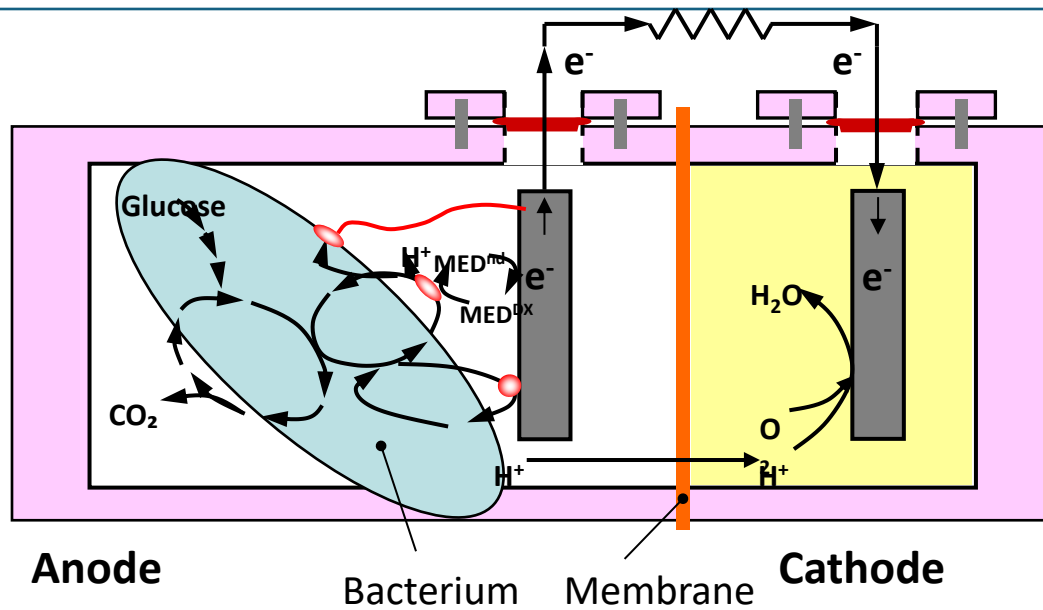
Χρησιμοποιείται ισοδύναμη μοντελοποίηση κυκλώματος δεδομένων EIS για την εξαγωγή φυσικών σημαντικών ιδιοτήτων του ηλεκτροχημικού συστήματος μοντελοποιώντας τα δεδομένα σύνθετης αντίστασης ως προς ένα ηλεκτρικό κύκλωμα που αποτελείται από ιδανικές αντιστάσεις (R), πυκνωτές (C) και επαγωγείς (L).

Αυτά περιλαμβάνουν το στοιχείο γενικευμένης σταθερής φάσης (CPE) και Στοιχείο Warburg (ZW). Το στοιχείο Warburg χρησιμοποιείται για να αναπαραστήσει τη διάχυση ή τη μαζική μεταφορά σύνθετες αντιστάσεις του στοιχείου. Ένα παράδειγμα ενός γενικευμένου ισοδύναμου στοιχείου κυκλώματος για ένα καύσιμο μιας κυψέλης κελί φαίνεται παρακάτω.





Εφαρμογές-Μικροβιακά Κελιά Καυσίμου



- Τα **Microbial fuel cells (MFCs)** είναι ηλεκτροχημικές συσκευές που μετατρέπουν τη βιομάζα κατευθείαν σε ηλεκτρική ενέργεια μέσω μεταβολικής λειτουργίας μικροοργανισμών

Τα μικρόβια (μικροοργανισμοί) μεταβολίζουν τη βιομάζα από ανανεώσιμες πηγές (συνήθως απόβλητα), τη μετατρέπουν σε μία πιο φιλική μορφή προς το περιβάλλον ενώ ταυτόχρονα παράγουν ενέργεια.

Το καύσιμο μπορεί να προέρχεται από διάφορες μορφές βιομάζας

Ηλεκτροχημικά κελιά που λειτουργούν με έναν υγρό (σπάνια στερεό) ηλεκτρολύτη ο οποίος εμπεριέχει μικροβιακούς πληθυσμούς

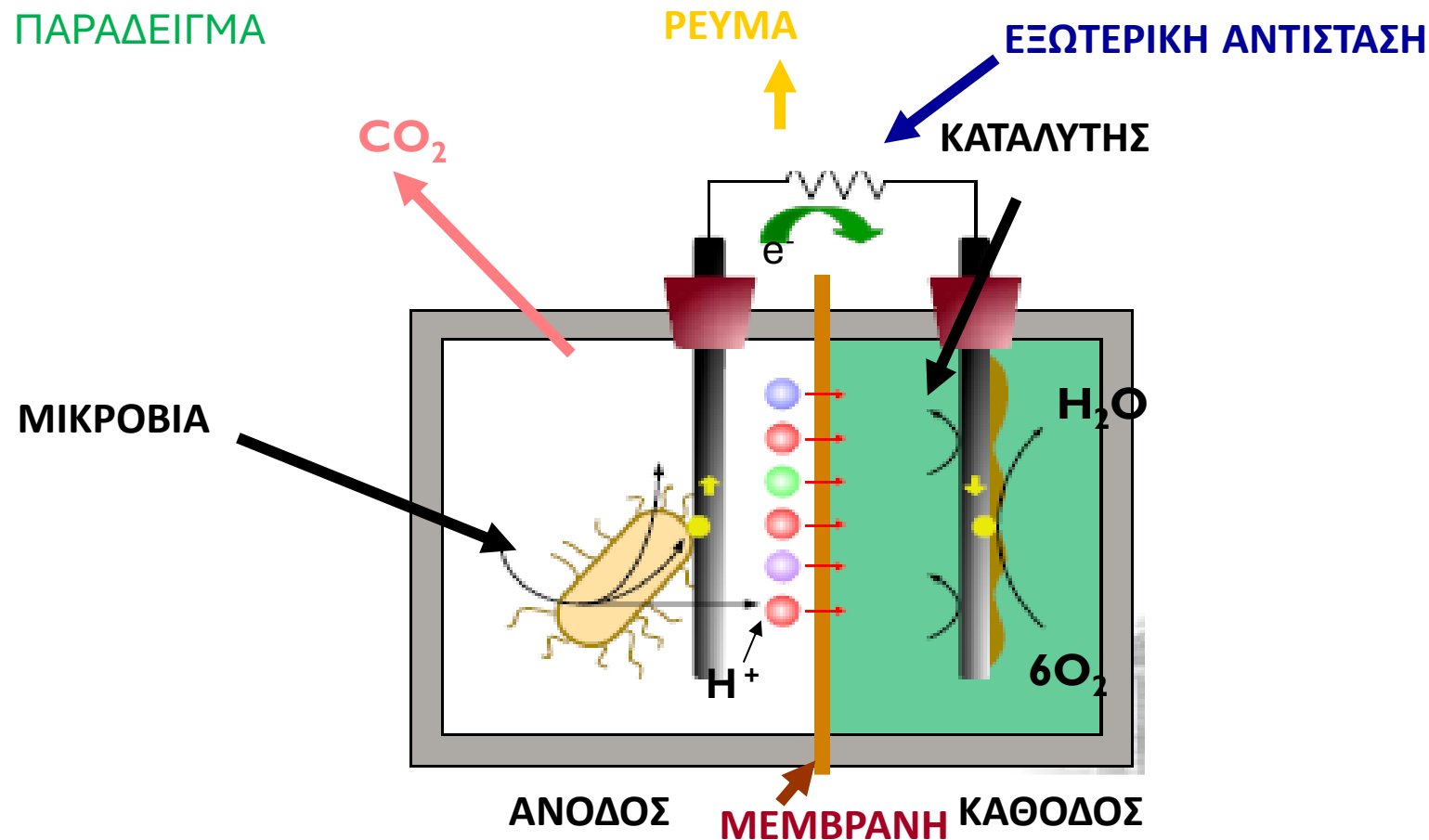
Παραγωγή ρεύματος

Αξιοποίηση αποβλήτου



Εφαρμογές-Μικροβιακά Κελιά Καυσίμου

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ



ΑΝΟΔΟΣ

Αναερόβιες συνθήκες

ΜΙΚΡΟΒΙΑ αναπτύσσονται ως ένα βιοφίλμ στην επιφάνεια της ανόδου → αποδομούν το απόβλητο και παράγουν το πρωτονιακό φορτίο

ΚΑΘΟΔΟΣ

Αερόβιες συνθήκες

ΠΡΩΤΟΝΙΑ → αγωγά μέσω της μεμβράνης στην κάθοδο

ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗΣ

ΚΑΘΟΔΙΚΟΣ ΚΑΤΑΛΥΤΗΣ → ανάγει το O_2 περιεχόμενο (συνήθως σε υψηλό COD/BOD) H^+ και τα O_2^- και σχηματίζουν H_2O

ΜΕΜΒΡΑΝΗ (τύπου PEM)

Επιτρέπει τη διέλευση πρωτονίων (H^+) από την άνοδο στην κάθοδο

ΧΗΜΕΙΑ ΚΕΛΙΟΥ: Ο ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗΣ περιέχει ΔΙΑΛΥΜΑ ΓΛΥΚΟΖΗΣ

ΑΝΟΔΟΣ : $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 6\text{CO}_2 + 24\text{H}^+ + 24e^-$

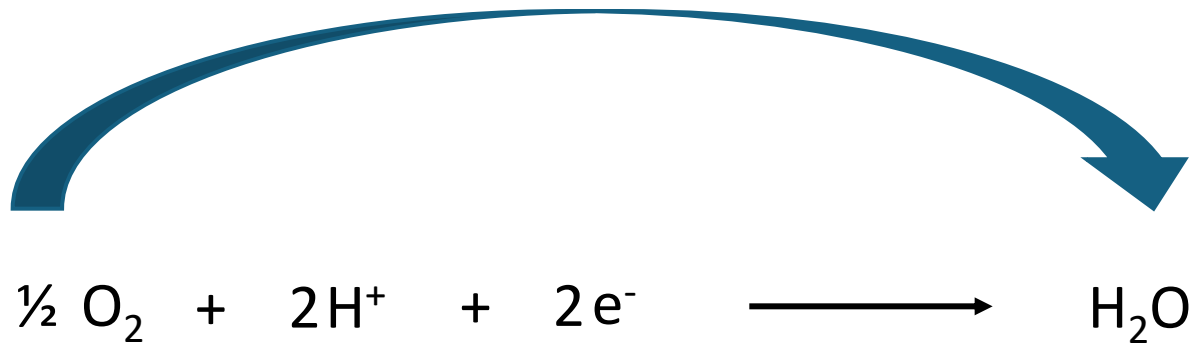
ΚΑΘΟΔΟΣ : $24\text{H}^+ + 24e^- + 6\text{O}_2 \rightarrow 12\text{H}_2\text{O}$

ΜΕΓΙΣΤΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ = 40°C

Λόγω μικροβίων



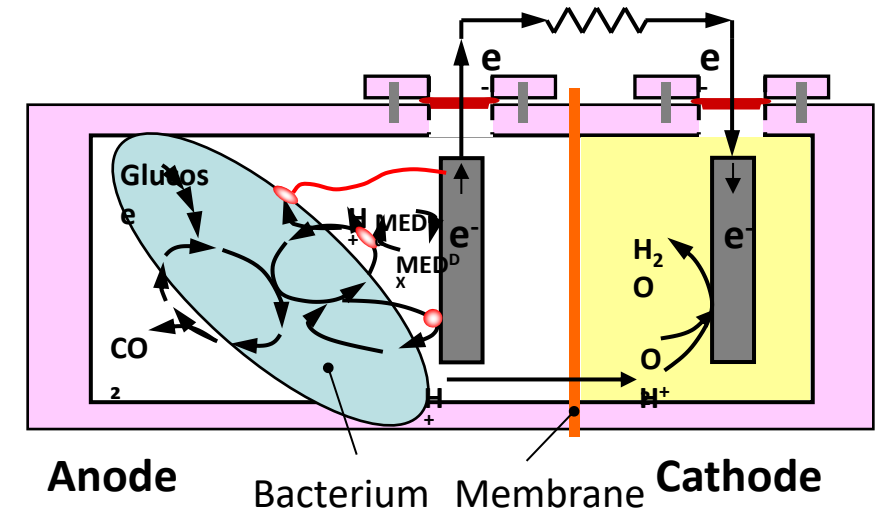
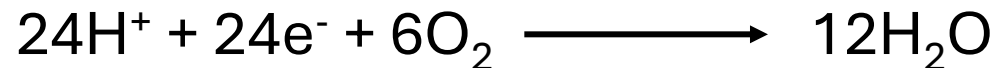
Εφαρμογές-Μικροβιακά Κελιά Καυσίμου



Άνοδος:



Κάθοδος:



- Τα **Microbial fuel cells (MFCs)** είναι ηλεκτροχημικές συσκευές που μετατρέπουν τη βιομάζα κατευθείαν σε ηλεκτρική ενέργεια μέσω μεταβολικής λειτουργίας μικροοργανισμών

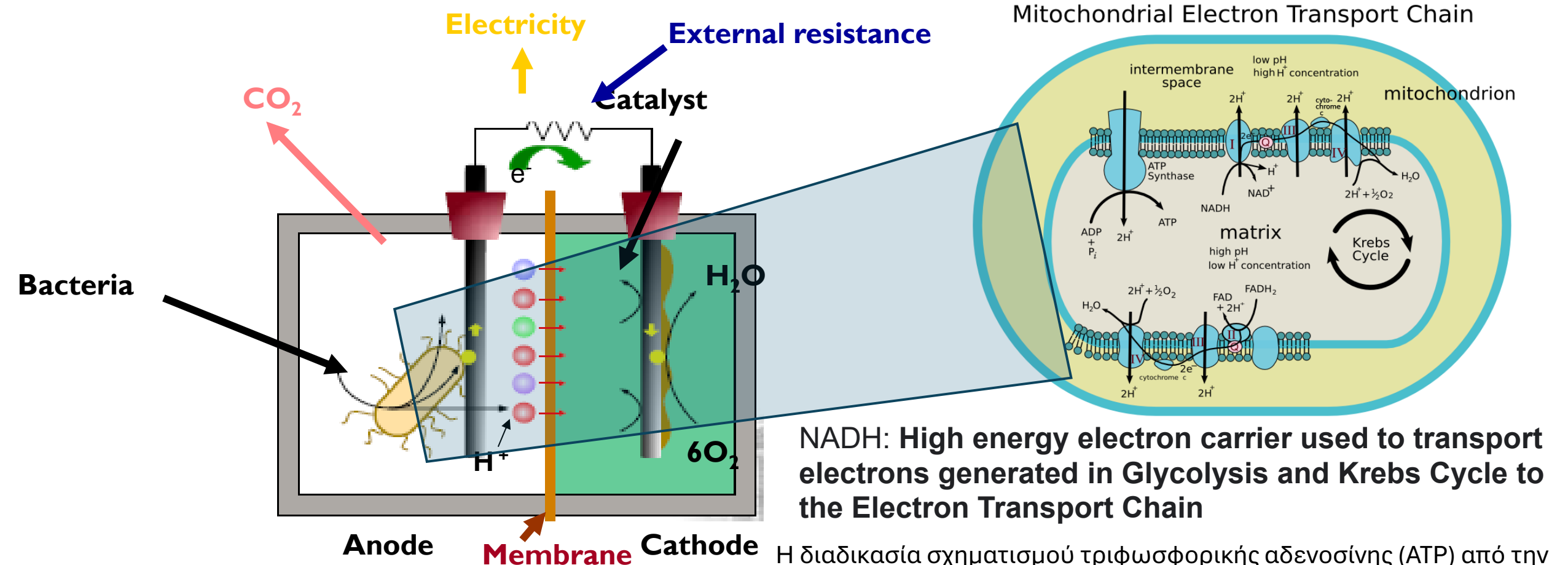
ΧΗΜΕΙΑ ΚΕΛΙΟΥ: Ο ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗΣ περιέχει ΔΙΑΛΥΜΑ ΓΛΥΚΟΖΗΣ

ΑΝΟΔΟΣ : $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 6\text{CO}_2 + 24\text{H}^+ + 24\text{e}^-$

ΚΑΘΟΔΟΣ : $24\text{H}^+ + 24\text{e}^- + 6\text{O}_2 \longrightarrow 12\text{H}_2\text{O}$



Εφαρμογές-Μικροβιακά Κελιά Καυσίμου



NAD = "nicotinamide adenine dinucleotide"

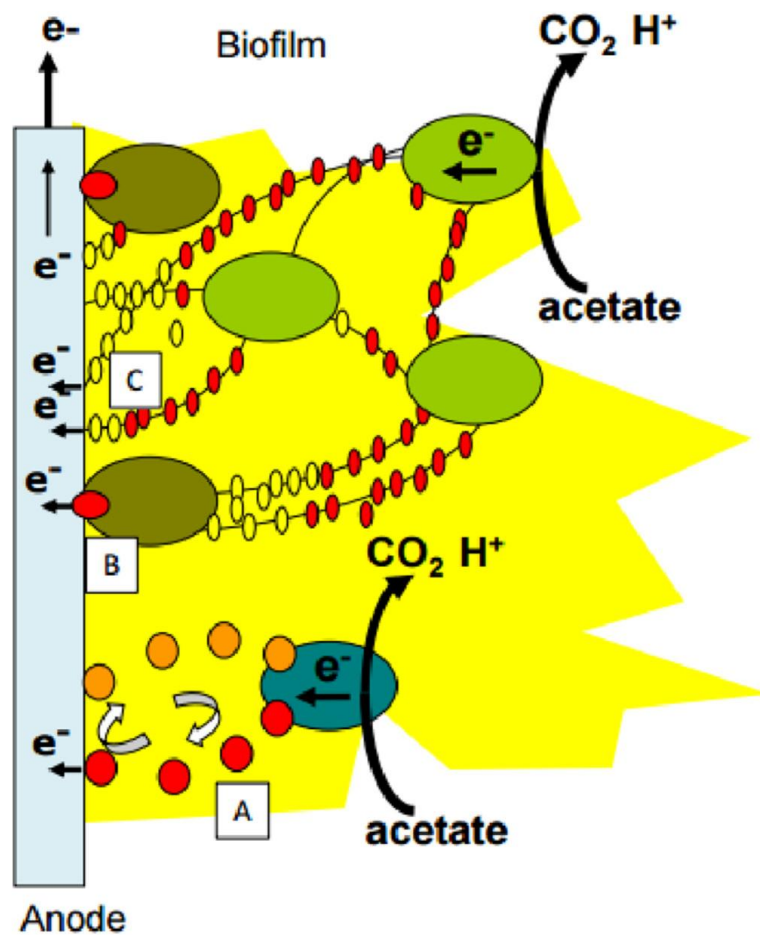
FAD = "Flavin adenine dinucleotide"

NADH: High energy electron carrier used to transport electrons generated in Glycolysis and Krebs Cycle to the Electron Transport Chain

Η διαδικασία σχηματισμού τριφωσφορικής αδενοσίνης (ATP) από την αλυσίδα μεταφοράς ηλεκτρονίων είναι γνωστή ως οξειδωτική φωσφορυλίωση. Τα ηλεκτρόνια που μεταφέρονται από το $\text{NADH} + \text{H}^+$ και το FADH_2 μεταφέρονται στο οξυγόνο μέσω μιας σειράς φορέων ηλεκτρονίων και σχηματίζονται ATP. Τρία ATP σχηματίζονται από κάθε $\text{NADH} + \text{H}^+$ και δύο ATP σχηματίζονται για κάθε FADH_2 σε ευκαρυώτες.



Εφαρμογές-Μικροβιακά Κελιά Καυσίμου



$$E^0_{\text{cathode}} - E^0_{\text{bioanode}}$$

$$E^0_{\text{bioanode}} = E^0_{\text{NADH}} = -0.32 \text{ V}$$

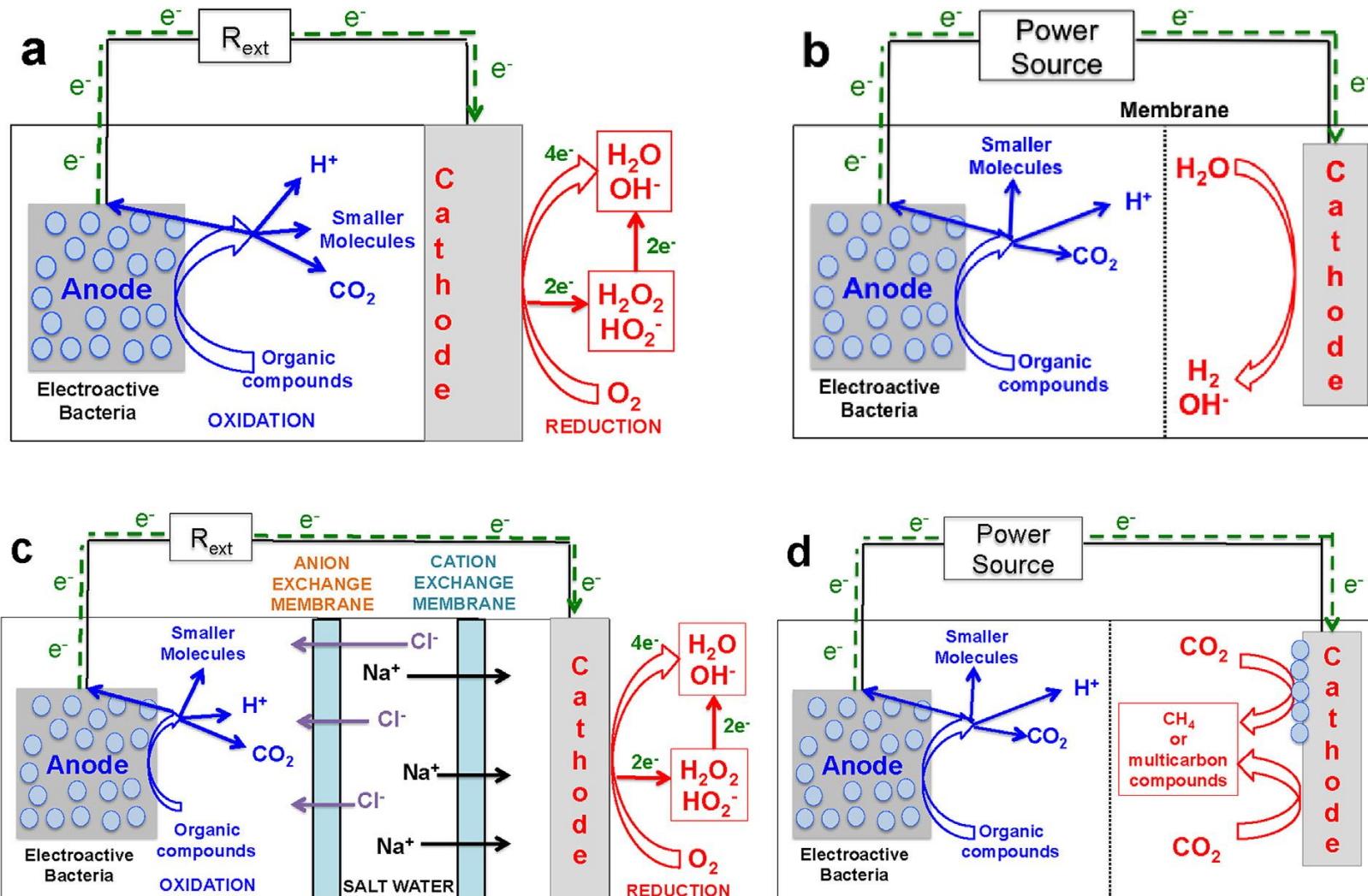
$$E^0_{\text{cathode}} = E^0_{\text{oxygen}} = +0.82 \text{ V}$$

1.14 V

Redox	E^0_{redox} (mV)
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	-420
$\text{Ferredoxin}(\text{Fe}^{3+}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ferredoxin}(\text{Fe}^{2+})$	-420
$\text{NAD}^+ + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{NADH}$	-320
$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{S}$	-274
$\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	-220
$\text{Pyruvate}^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{lactate}^{2-}$	-185
$\text{FAD} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{FADH}_2$	-180
$\text{Fumarate}^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Succinate}^{2-}$	+31
$\text{Cytochrome } b(\text{Fe}^{3+}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Cytochrome } b(\text{Fe}^{2+})$	+75
$\text{Ubiquinone} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ubiquinone}_{\text{red}}$	+100
$\text{Cytochrome } c(\text{Fe}^{3+}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Cytochrome } c(\text{Fe}^{2+})$	+254
$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	+421
$\text{NO}_2^- + 8\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{NH}_4^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	+440
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+840



Εφαρμογές-Μικροβιακά Κελιά Καυσίμου



❑ Βιοηλεκτροχημικές συσκευές

❑ Τα βακτήρια δρουν ως βιοκαταλύτες (*biocatalysts*) και μετατρέπουν τη βιομάζα (καύσιμο) απευθείας σε ηλεκτρική ενέργεια

ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑ

(a) Μικροβιακή Κυψελίδα Καυσίμου, (b) Μικροβιακή κυψελίδα ηλεκτρόλυσης,
(c) Μικροβιακή κυψελίδα αφαλάτωσης, (d) Μικροβιακή κυψελίδα ηλεκτροσύνθεσης



Εφαρμογές-Μικροβιακά Κελιά Καυσίμου

ΑΝΟΔΟΙ

Φιλικές προς την ανάπτυξη μικροβιακών (ενζυματικών) πληθυσμών

Συνήθως carbon, carbon veil, carbon cloth/felt, carbon rods, stainless steel sheets

ΚΑΘΟΔΟΙ – ΚΑΘΟΔΙΚΟΙ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ

Υλικά που ευνοούν την αντίδραση αναγωγής οξυγόνου

Pt (ο καλύτερος καταλυτής αλλά ΠΑΝΑΚΡΙΒΟΣ), MnO_2 , FeO, Activated Carbon, BIOCHAR (Προϊόντα πυρόλυσης με βάση τον άνθρακα)

MEMBRANE

Πολυμερικές πρωτονιακές μεμβράνες (NAFION, PEM) όπως στα PEM Fuel Cells

ΑΠΑΡΑΙΤΗΤΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

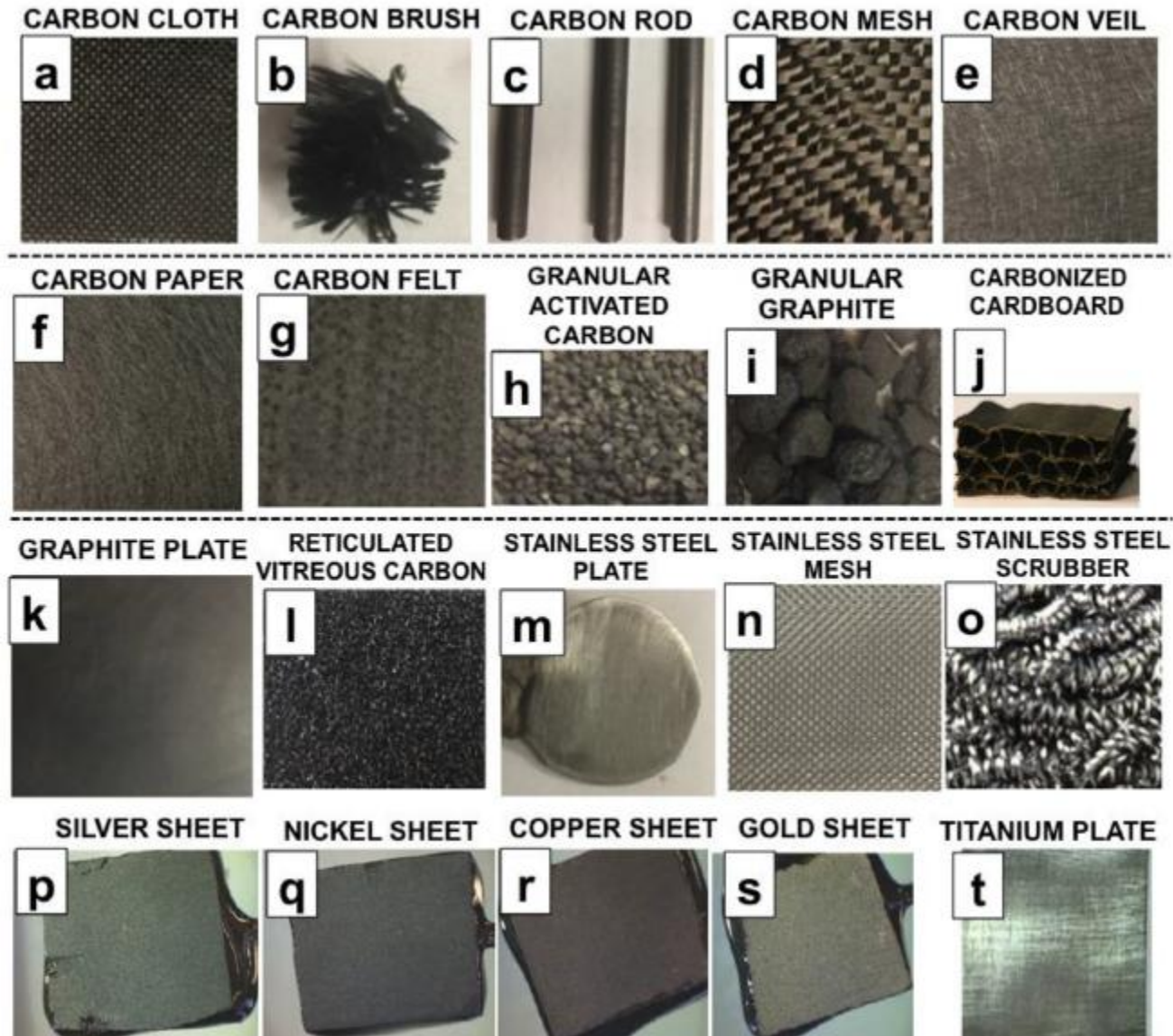
ΑΝΟΔΟΣ : Μεγάλη ειδική επιφάνεια για ανάπτυξη και καλλιέργεια μικροβιακών πληθυσμών

ΚΑΘΟΔΟΣ: Μεγάλη ειδική επιφάνεια για μεγαλύτερη επαφή του καταλύτη με το O_2 της ατμόσφαιρας

MEMBRANE: υψηλή πρωτονιακή αγωγιμότητα



Εφαρμογές-Μικροβιακά Κελιά Καυσίμου

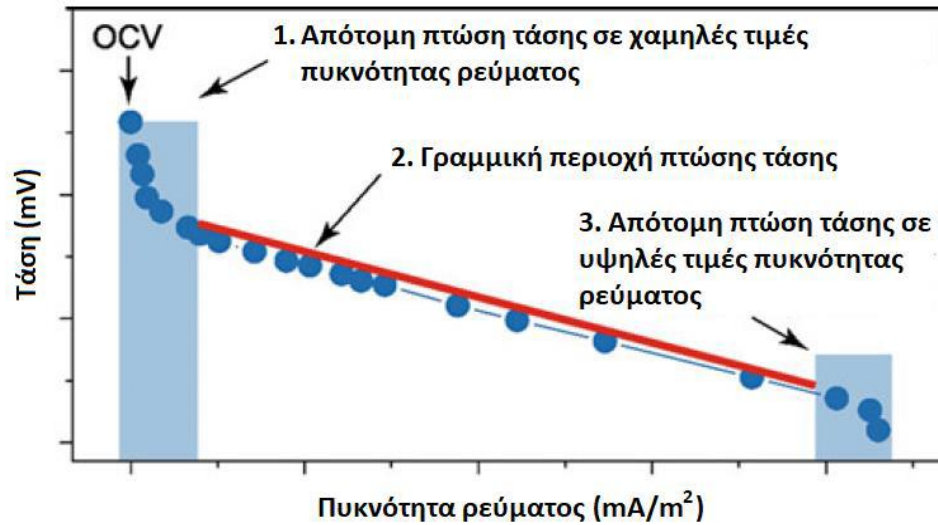


	ΥΛΙΚΑ ΑΝΟΔΟΥ	
	ΒΙΟΣΥΜΒΑΤΟΤΗΤΑ	ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ
ΑΝΘΡΑΚΑΣ	+	-
ΧΑΛΥΒΕΣ	-	+
ΜΕΤΑΛΛΑ	-	+

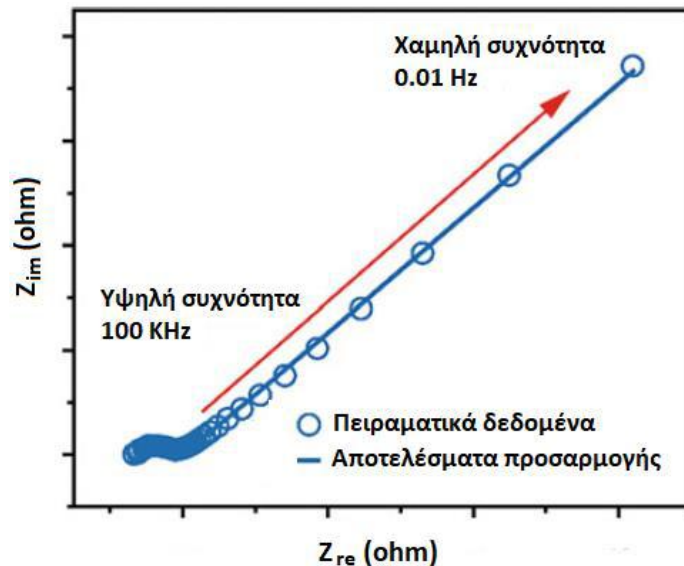
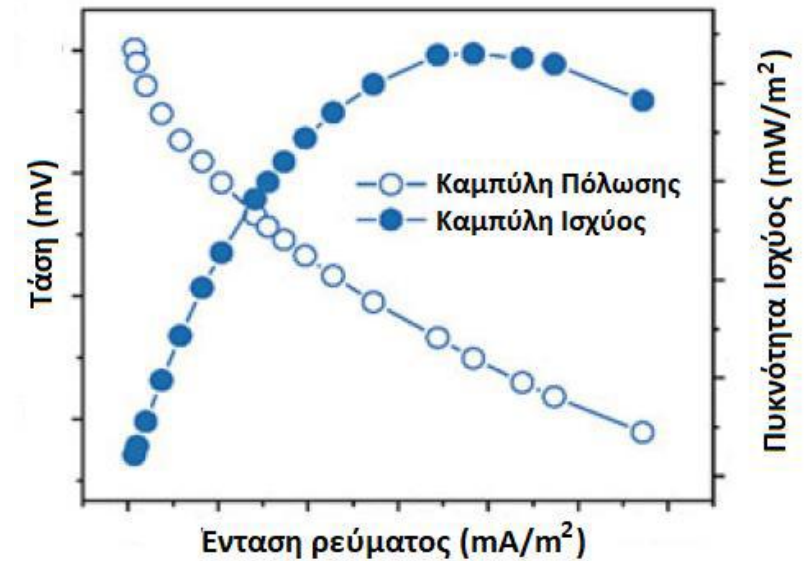


Εφαρμογές-Μικροβιακά Κελιά Καυσίμου

Καμπύλες Πόλωσης (Polarization Curves)



Καμπύλες Ισχύος (Power Curves)



Ηλεκτροχημική φασματοσκοπία εμπέδησης
(Electrochemical Impedance Spectroscopy-EIS)

Bode-Bode or Nyquist Plots



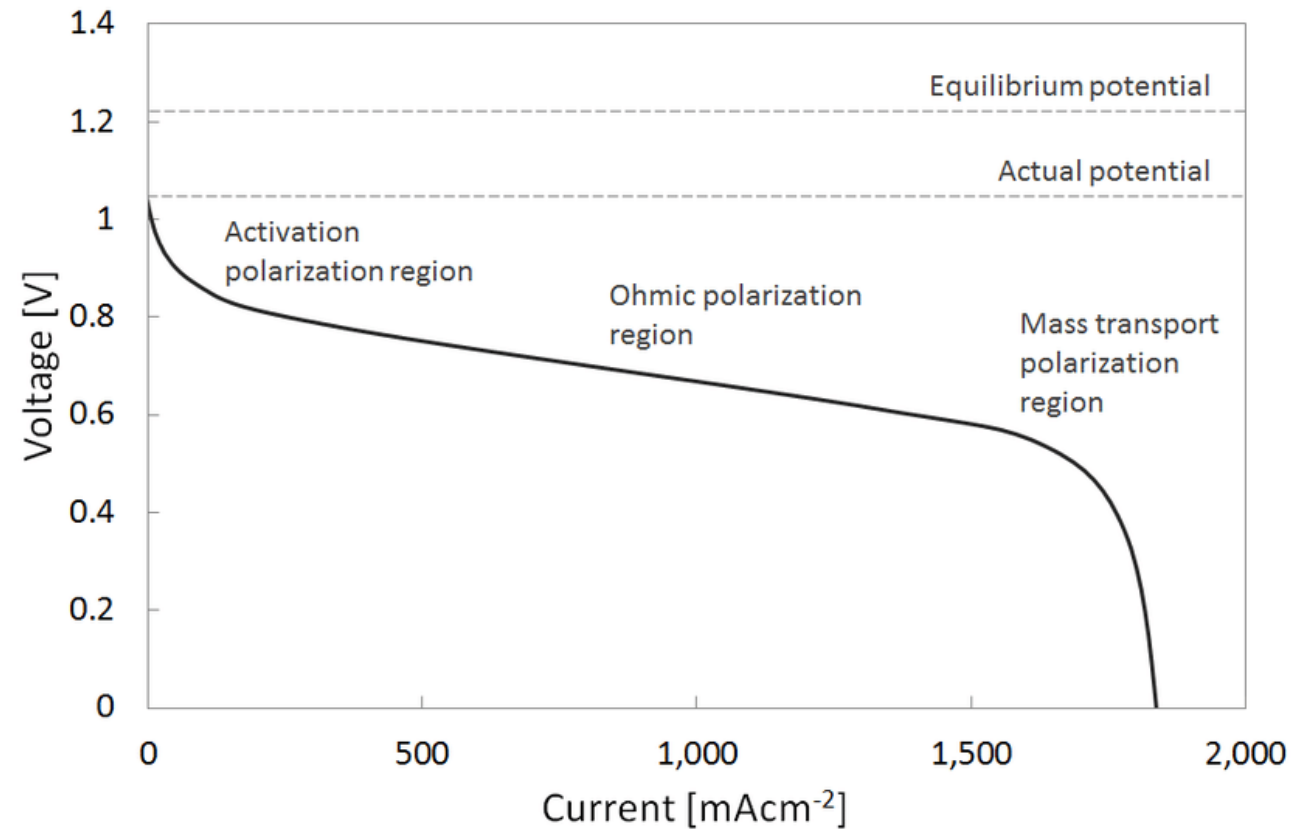
Εφαρμογές-Μικροβιακά Κελιά Καυσίμου

Πόλωση Ενεργοποίησης: είναι η διαφορά δυναμικού πέρα από την τιμή της ισορροπίας που απαιτείται για τη δημιουργία ρευμάτων ανάλογα με την ενεργειακή ενεργοποίηση μιας αντίδρασης οξειδοαναγωγής.

Είναι η ενέργεια ενεργοποίησης που απαιτείται για να μεταφερθούν φορείς ρεύματος από τον ηλεκτρολύτη στην άνοδο

Ωμικές Πολώσεις : Απώλεια τάσης λόγω μεταφοράς φορτίου

Πόλωση λόγω μεταφοράς μάζας: Απώλεια φορτίου λόγω φαινομένων μεταφοράς μάζας (κυρίως διάχυσης στα ηλεκτρόδια)

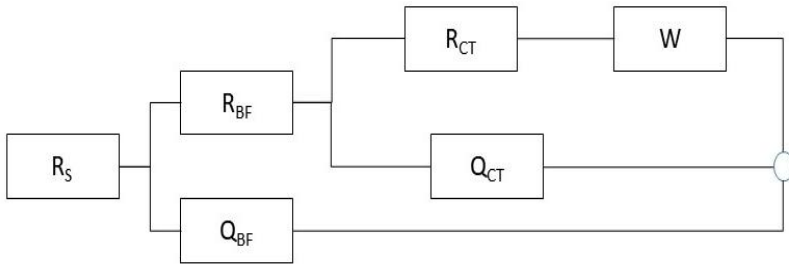




Εφαρμογές-Μικροβιακά Κελιά Καυσίμου

Ηλεκτροχημική φασματοσκοπία εμπέδησης (Electrochemical Impedance Spectroscopy-EIS)

Ηλεκτρικό Ισοδύναμο κύκλωμα (Electrical Equivalent Circuit)



R_s : Αντίσταση ηλεκτρολύτη

R_{CT} : αντίσταση λόγω φαινομένων μεταφοράς

R_{BF} : Αντίσταση βιοφιλμ

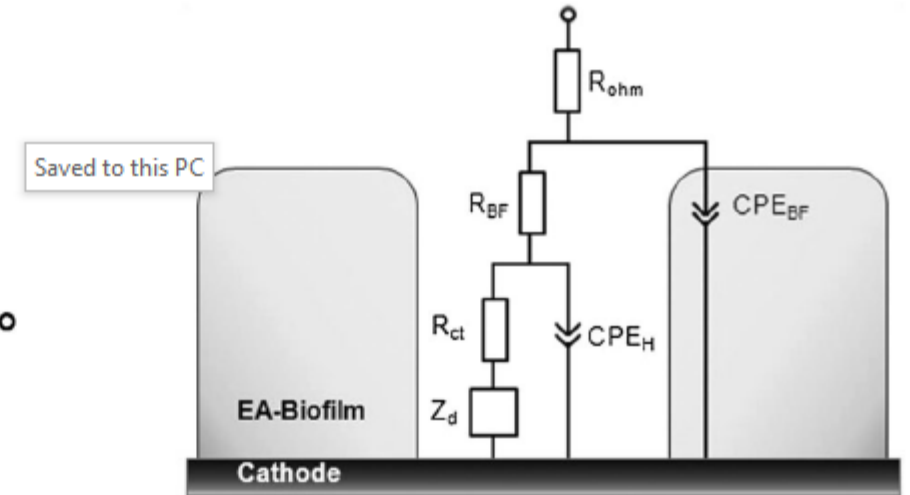
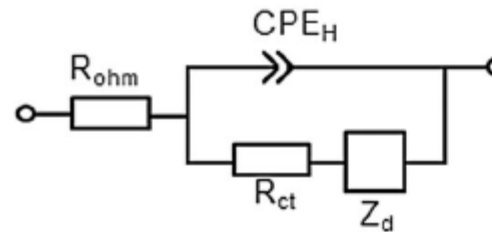
W : αντίσταση λόγω διάχυση (Warburg element)

R_s : solution resistance of the cell

R_{CT} : charge transfer resistance

R_{BF} : biofilm resistance

W :diffusion resistance (Warburg element)



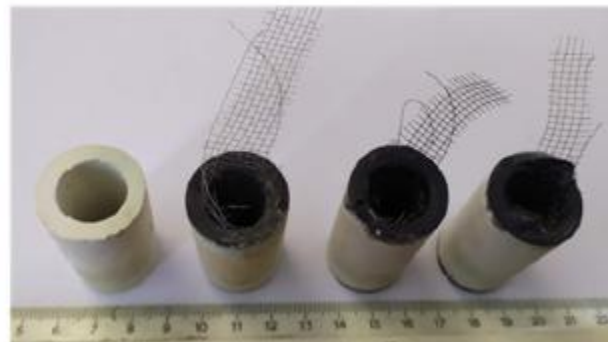
- Manohar AK, Bretschger O, Nealsen KH, Mansfeld F.. Bioelectrochemistry. 2008;72(2):149-54.
- Jung S, Mench MM, Regan JM. Environ Sci Technol. 2011;45(20):9069-74.
- Dominguez-Benetton X, Sevda S, Vanbroekhoven K, Pant D.. Chemical Society reviews. 2012;41(21):7228-46.
- Ramasamy RP, Sekar N. Journal of Microbial & Biochemical Technology. 2013.
- Hidalgo D, Sacco A, Hernandez S, Tommasi T. Bioresource technology. 2015;195:139-46.



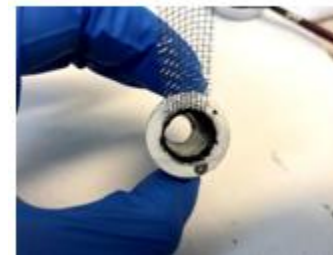
Εφαρμογές-Μικροβιακά Κελιά Καυσίμου

3 ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ

- ✓ ΜΕ ΕΚΠΛΥΣΗ (WASH COAT-WC)
- ✓ ΜΕ ΠΙΝΕΛΟ (BRUSH COAT-BC)
- ✓ ΜΕ ΗΧΟΧΗΜΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟ (SONO COAT-SC)



(a)



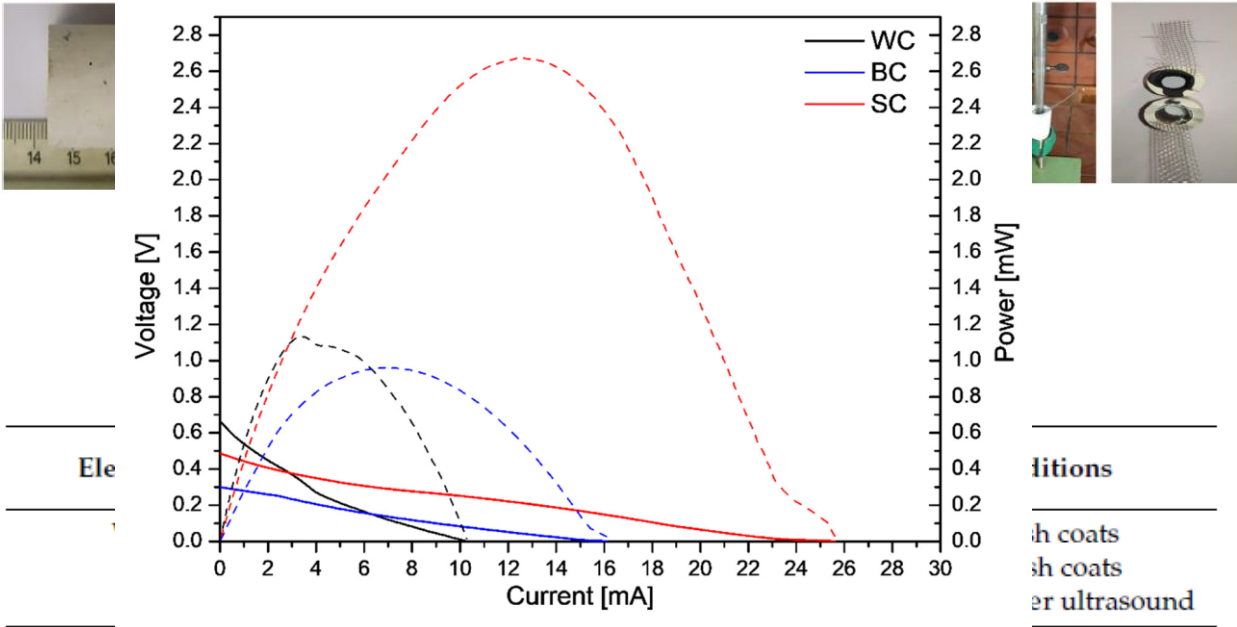
Electrode	Coat Thickness (mm)	Catalyst Mass (g)	Conditions
WC	1.5	1.5	4 wash coats
BC	1.1	0.9	3 brush coats
SC	0.8	0.7	10 min under ultrasound



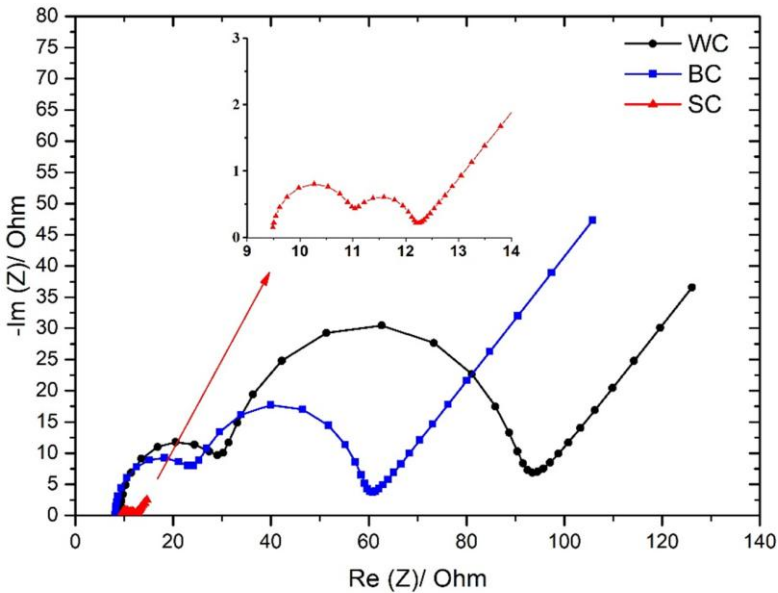
Εφαρμογές-Μικροβιακά Κελιά Καυσίμου

3 ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΚΑΘΟΔΙΚΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ ΜΕ ACTIVATED CARBON – ΑΝΟΔΟΙ ΑΝΟΞΕΙΔΩΤΟ ΣΥΡΜΑ

- ✓ ΜΕ ΕΚΠΛΥΣΗ (WASH COAT-WC)
- ✓ ΜΕ ΠΙΝΕΛΟ (BRUSH COAT-BC)
- ✓ ΜΕ ΗΧΟΧΗΜΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟ (SONO COAT-SC)



Electrode	OCV (V)	Power Output (mW)	Power Output (mW·g ⁻¹)	Power Output (mW·g ⁻¹ ·L ⁻¹)
WC	0.66	1.12	1.5	6.00
BC	0.31	0.96	0.9	3.84
SC	0.48	2.67	0.7	10.68



Fitted Parameters	WC	BC	SC
RS (Ω)	9.3	9.2	9.4
RBF (Ω)	8.8	8.6	1.6
RCT (Ω)	21.5	15.1	1.03
CBF (F)	2.6×10^{-7}	2.5×10^{-7}	0.15×10^{-7}
CCT (F)	9.1×10^{-3}	5.0×10^{-3}	0.7×10^{-3}
R _{INT} (Ω) *	39.6	32.91	23.71

* calculated.

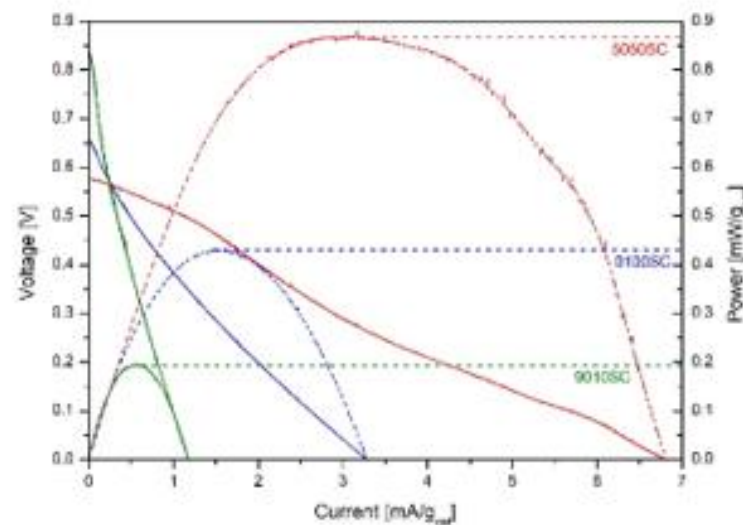
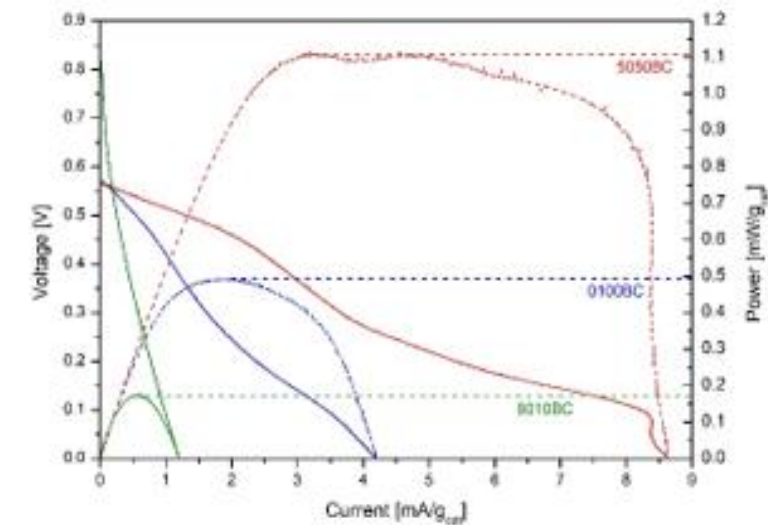
Pandis PK, Kamperidis T, Bariamis K, Vlachos I, Argirusis C, Stathopoulos VN, Lyberatos G, Tremouli A. Comparative Study of Different Production Methods of Activated Carbon Cathodic Electrodes in Single Chamber MFC Treating Municipal Landfill Leachate. Applied Sciences. 2022;12(6):2991



Εφαρμογές-Μικροβιακά Κελιά Καυσίμου

2 ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ ΜΕ ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ (FLY ASH)

- ✓ ΜΕ ΠΙΝΕΛΟ (BRUSH COAT-BC)
- ✓ ΜΕ ΗΧΟΧΗΜΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟ (SONO COAT-SC)

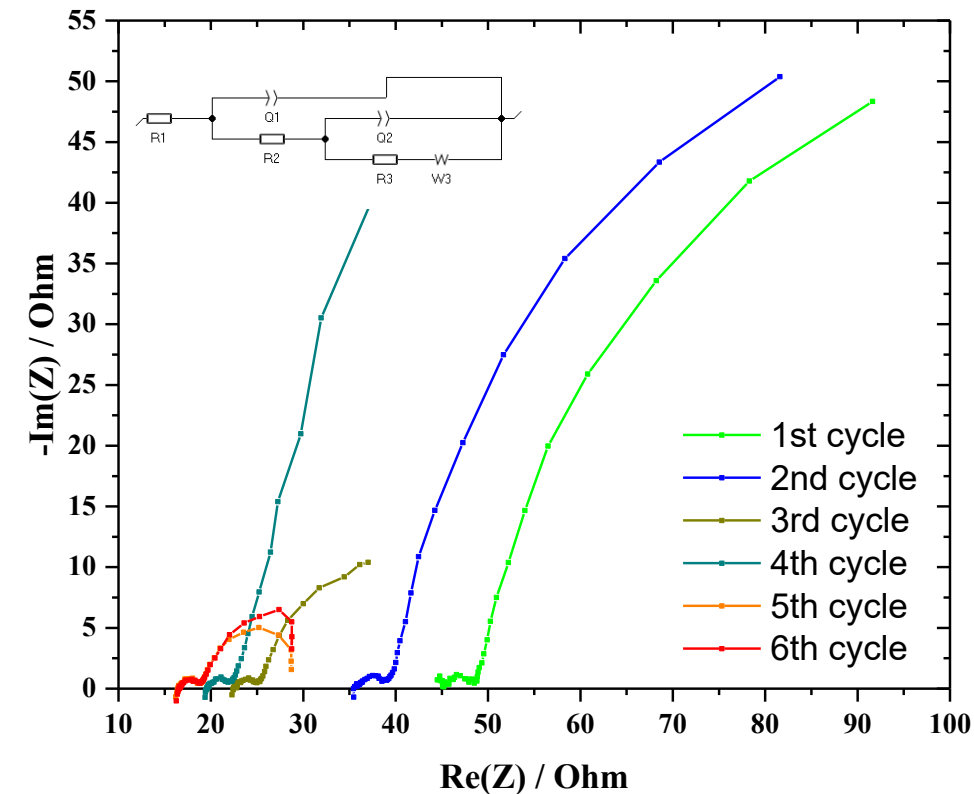


BC				SC			
OCV	I	Power Output		OCV	I	Power Output	
[V]	[mA/g _{cat}]	[mW/g _{cat}]	[mW/g _{cat} × m ²]	[V]	[mA/g _{cat}]	[mW/g _{cat}]	[mW/g _{cat} × m ²]
0.57	4.21	0.49	1.58	0.66	3.28	0.43	1.39
0.56	8.67	1.12	3.61	0.58	6.81	0.88	2.84
0.83	1.21	0.18	0.58	0.83	1.18	0.20	0.65

Wt% of catalyst
0100=0% FA + 100%HSF
5050=50% FA + 50%HSF
9010=90% FA + 10%HSF

Έλεγχος εγκλιματισμού με EIS

Fitted Parameters	Cycle #1	Cycle#2	Cycle #3	Cycle #4	Cycle #5	Cycle #6
R _s (Ω)	44.7	35.4	22.2	19.3	16.2	16.2
R _{BF} (Ω)	1.2 · 10 ⁻³	1.8 · 10 ⁻¹	0.2	1.3	2.4	2.5
R _{CT} (Ω)	48.2	46.3	26.4	23.2	10.3	10.2





Εφαρμογές-Μικροβιακά Κελιά Καυσίμου

