

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΣΧΟΛΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ ΤΟΜΕΑΣ ΕΠΙΚΟΙΝΩΝΙΩΝ, ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗΣ ΚΑΙ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΚΗΣ

ΕΞΑΡΤΗΣΗ ΤΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΑΠΟ ΤΑ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑ ΚΑΙ ΤΟ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟ ΠΕΔΙΟ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΣΤΑΥΡΟΓΙΑΝΝΗΣ ΝΕΚΤΑΡΙΟΣ-ΧΡΗΣΤΟΣ

Επιβλέπων Καθηγητής: Ευάγγελος Β. Χριστοφόρου Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Νοέμβριος 2024



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΕΠΙΚΟΙΝΩΝΙΩΝ, ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗΣ ΚΑΙ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΚΗΣ

ΕΞΑΡΤΗΣΗ ΤΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΑΠΟ ΤΑ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑ ΚΑΙ ΤΟ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟ ΠΕΔΙΟ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΣΤΑΥΡΟΓΙΑΝΝΗΣ ΝΕΚΤΑΡΙΟΣ-ΧΡΗΣΤΟΣ

Επιβλέπων Καθηγητής: Ευάγγελος Β. Χριστοφόρου Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή την 29^η Νοεμβρίου 2024.

.... Ε. Χριστοφόρου

Ε. Χριστοφορου Καθηγητής ΕΜΠ Ι. Γκόνος Καθηγητής ΕΜΠ Χ. Χριστοδούλου Επίκουρος Καθηγητής ΕΜΠ

Αθήνα, Νοέμβριος 2024

.....

Νεκτάριος-Χρήστος Δ. Σταυρογιάννης Διπλωματούχος Ηλεκτρολόγος Μηχανικός και Μηχανικός Υπολογιστών Ε.Μ.Π.

Copyright © Νεκτάριος-Χρήστος Δ. Σταυρογιάννης, 2024 Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς τον συγγραφέα.

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τον συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Περίληψη

Το υδρογόνο θεωρείται καθαρός και αποδοτικός φορέας ενέργειας, ο οποίος έχει τη δυνατότητα να φέρει επανάσταση στον ενεργειακό τομέα μειώνοντας τις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου και την εξάρτηση από ορυκτά καύσιμα. Ένας από τους πιο πολλά υποσχόμενους τρόπους παραγωγής υδρογόνου είναι μέσω της ηλεκτρόλυσης του νερού, όπου ηλεκτρικό ρεύμα περνά μέσα από το νερό για να το χωρίσει σε υδρογόνο και οξυγόνο. Ωστόσο, η διαδικασία της ηλεκτρόλυσης νερού απαιτεί σημαντική ποσότητα ενέργειας και η αποτελεσματικότητα της διαδικασίας περιορίζεται από διάφορους παράγοντες, συμπεριλαμβανομένου του τύπου του ηλεκτροδίου που χρησιμοποιείται και της παρουσίας μαγνητικών πεδίων.

Τα τελευταία χρόνια, υπάρχει αυξανόμενο ενδιαφέρον για τη χρήση διαφορετικών τύπων ηλεκτροδίων και μαγνητικών πεδίων για την ενίσχυση της αποτελεσματικότητας της ηλεκτρόλυσης του νερού και τη βελτίωση της παραγωγής υδρογόνου. Ορισμένες μελέτες έχουν δείξει ότι η χρήση ορισμένων τύπων ηλεκτροδίων, όπως πορωδών ηλεκτροδίων ή ηλεκτροδίων επικαλυμμένων με καταλύτη, μπορεί να αυξήσει την επιφάνεια που είναι διαθέσιμη για ηλεκτρόλυση, γεγονός που μπορεί να βελτιώσει την αποτελεσματικότητα της διαδικασίας. Επιπλέον, η χρήση μαγνητικών πεδίων έχει αποδειχθεί ότι επηρεάζει τη συμπεριφορά των φορτισμένων σωματιδίων στον ηλεκτρολύτη και τα ηλεκτρόδια, οδηγώντας σε αλλαγές στον ρυθμό παραγωγής υδρογόνου.

Σε αυτή τη διπλωματική, διερευνούμε την επίδραση διαφορετικών τύπων ηλεκτροδίων και μαγνητικών πεδίων στην αποτελεσματικότητα της ηλεκτρόλυσης του νερού για την παραγωγή υδρογόνου. Εξερευνούμε τη χρήση διαφόρων υλικών ηλεκτροδίων, συμπεριλαμβανομένου του άνθρακα, του νικελίου, του χαλκού και του inconel, και διερευνούμε τις επιδράσεις των μαγνητικών πεδίων διαφορετικών δυνάμεων και προσανατολισμών στον ρυθμό παραγωγής υδρογόνου. Μέσω των πειραματικών μελετών και αναλύσεων μας, στοχεύουμε να κατανοήσουμε καλύτερα τους υποκείμενους μηχανισμούς που διέπουν την παραγωγή υδρογόνου στην ηλεκτρόλυση και να παρέχουμε πληροφορίες για τη δυνατότητα βελτίωσης της αποτελεσματικότητας της διαδικασίας χρησιμοποιώντας νέα υλικά ηλεκτροδίων και μαγνητικά πεδία.

Λέξεις Κλειδιά

Ηλεκτρόλυση, υδρογόνο, καύσιμο, ΑΠΕ, παραγωγή υδρογόνου, inconel, οξυγόνο, αλκαλική ηλεκτρόλυση, ηλεκτροχημεία, νικέλιο, κυκλική βολταμμετρία, μαγνητικό πεδίο, χαλκός, πράσινη ενέργεια.

Abstract

Hydrogen is considered to be a clean and efficient energy carrier, which has the potential to revolutionize the energy sector by reducing greenhouse gas emissions and dependency on fossil fuels. One of the most promising ways to produce hydrogen is through water electrolysis, where an electric current is passed through water to split it into hydrogen and oxygen. However, the process of water electrolysis requires a significant amount of energy, and the efficiency of the process is limited by various factors, including the type of electrode used and the presence of magnetic fields.

In recent years, there has been a growing interest in the use of different types of electrodes and magnetic fields to enhance the efficiency of water electrolysis and improve hydrogen production. Some studies have shown that the use of certain types of electrodes, such as porous electrodes or catalyst-coated electrodes, can increase the surface area available for electrolysis, which can improve the efficiency of the process. Additionally, the use of magnetic fields has been shown to affect the behavior of the charged particles in the electrolyte and the electrodes, leading to changes in the rate of hydrogen production.

In this thesis, we investigate the effect of different types of electrodes and magnetic fields on the efficiency of water electrolysis for hydrogen production. We explore the use of various electrode materials, including carbon, nickel, and platinum, and investigate the effects of magnetic fields of different strengths and orientations on the rate of hydrogen production. Through our experimental studies and analysis, we aim to gain a better understanding of the underlying mechanisms that govern hydrogen production in electrolysis, and to provide insights into the potential for improving the efficiency of the process using novel electrode materials and magnetic fields.

Key Words

Electrolysis, Hydrogen, Fuel, RES (Renewable Energy Sources), Hydrogen production, Inconel, Oxygen, Alkaline electrolysis, Electrochemistry, Nickel, Cyclic voltammetry, Magnetic field, Copper, Green energy.

Περιεχόμενα

ΕΙΣΑΓΩΓΗ	10
Κεφάλαιο 1: Γενικά στοιχεία	10
1.1 Το υδρογόνο	10
1.2 Χρήσεις του υδρογόνου	10
1.2.1 Πλεονεκτήματα ως καύσιμο	14
1.3 Μέθοδοι παραγωγής του υδρογόνου	15
1.4 Μεταφορά και αποθήκευση	17
Κεφάλαιο 2: Ηλεκτρόλυση νερού	21
2.1 Ιστορική Αναδρομή	21
2.2 Αντίδραση Ηλεκτρόλυσης	25
2.3 Αλκαλική ηλεκτρόλυση	27
2.4 Θερμοδυναμική ηλεκτρόλυσης	28
2.5 Κινητική ηλεκτρόλυσης	30
2.6 Υπερδυναμικό Ενεργοποίησης και Εξίσωση Tafel	30
Κεφάλαιο 3: Τεχνική ανάλυσης – κυκλική βολταμμετρία	41
3.1 Βασικές αρχές	41
3.2 Μαγνητικό πεδίο	48
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	50
Κεφάλαιο 4: Πειραματική διαδικασία- Συμπεράσματα	50
4.1 Πειραματική διαδικασία	50
4.2 Αποτελέσματα	55
4.2.1 pH και θερμοκρασία	55
4.2.1.1. Πείραμα 1	55
4.2.1.2. Πείραμα 2	56
4.2.1.3. Πείραμα 3	56
4.2.2 Κυκλική βολταμετρία	57
Συμπεράσματα	66
Βιβλιογραφία	68

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Κεφάλαιο 1: Γενικά στοιχεία

1.1 Το υδρογόνο

Το υδρογόνο είναι ένα χημικό στοιχείο με σύμβολο Η και ατομικό αριθμό 1. Είναι το ελαφρύτερο και πιο άφθονο στοιχείο στο σύμπαν, αποτελώντας περίπου το 75% της στοιχειακής του μάζας. Το υδρογόνο είναι ένα άχρωμο, άοσμο και άγευστο αέριο που είναι μη τοξικό, μη μεταλλικό και πολύ εύφλεκτο με τρία ισότοπα: πρώτιο (1H), δευτέριο (2H) και τρίτιο (3H). Το υδρογόνο χρησιμοποιείται σε μια ποικιλία βιομηχανικών διεργασιών, συμπεριλαμβανομένης της διύλισης πετρελαίου, της παραγωγής αμμωνίας και της παραγωγής μεθανόλης (Lubitz & Tumas, 2007). Οι κυψέλες καυσίμου υδρογόνου είναι μια αναδυόμενη τεχνολογία που παράγει ηλεκτρική ενέργεια συνδυάζοντας το υδρογόνο με το οξυγόνο, παράγοντας νερό ως το μόνο υποπροϊόν. Το υδρογόνο έχει την υψηλότερη περιεκτικότητα σε ενέργεια ανά μονάδα βάρους από οποιοδήποτε γνωστό καύσιμο και μπορεί να παραχθεί από διάφορες πηγές, όπως φυσικό αέριο, άνθρακας, βιομάζα και νερό (Sorensen & Spazzafumo, 2018).

1.2 Χρήσεις του υδρογόνου

Το υδρογόνο έχει ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών σε πολλές βιομηχανίες, όπως η παραγωγή ενέργειας, όπου χρησιμοποιείται ως καύσιμο σε κυψέλες καυσίμου ή κινητήρες εσωτερικής καύσης. Στη μεταφορά, αποτελεί πηγή ενέργειας για οχήματα και στην αεροδιαστημική χρησιμοποιείται ως προωθητικό για πυραύλους. Στη βιομηχανία, το υδρογόνο είναι απαραίτητο για διεργασίες όπως η διύλιση πετρελαίου, η παραγωγή χάλυβα, καθώς και για την κατασκευή χημικών ουσιών όπως η αμμωνία και η μεθανόλη. Επίσης, χρησιμοποιείται στη βιομηχανία τροφίμων ως συντηρητικό, καθώς και στη βιομηχανία ηλεκτρονικών για τον καθαρισμό ημιαγωγών. Σημαντική είναι και η χρήση του ως μέσο αποθήκευσης ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές και ως καύσιμο για θέρμανση και ψύξη κτιρίων. Επιπλέον, το υδρογόνο έχει ιατρικές εφαρμογές, όπως στην απεικόνιση MRI και στην ακτινοθεραπεία (Υπουργείο Ενέργειας των ΗΠΑ, 2020; Διεθνής Οργανισμός Ενέργειας. 2021).

Υδρογόνο ως ψυκτικό μέσο σε απαιτητικές διεργασίες

Το υδρογόνο χρησιμοποιείται συχνά ως ψυκτικός παράγοντας σε διάφορες βιομηχανικές διεργασίες, λόγω της υψηλής θερμικής αγωγιμότητας, του χαμηλού ιξώδους και της υψηλής ειδικής θερμικής ικανότητας, χαρακτηριστικά που του επιτρέπουν να απομακρύνει αποτελεσματικά τη θερμότητα από επιφάνειες. Με την υψηλότερη θερμική αγωγιμότητα από οποιοδήποτε αέριο, το υδρογόνο είναι εξαιρετικά αποδοτικό στην ψύξη γεννητριών ηλεκτρικής ενέργειας και μετασχηματιστών, απορροφώντας αποτελεσματικά τη θερμότητα χωρίς να διαβρώνει ή να αντιδρά με τον εξοπλισμό. Επίσης, χρησιμοποιείται στην ψύξη πυραυλοκινητήρων, όπου οι υψηλές θερμοκρασίες απαιτούν ταχεία διάχυση της θερμότητας. Παρά τα πλεονεκτήματά του, η ασφάλεια στη χρήση και αποθήκευση του υδρογόνου είναι κρίσιμη, καθώς είναι εξαιρετικά εύφλεκτο και εκρηκτικό υπό ορισμένες συνθήκες (Vohra et al., 2015, Υπουργείο Ενέργειας των ΗΠΑ, 2015).

Υδρογόνο στη διύλιση υδρογονανθράκων

Το υδρογόνο παίζει ουσιαστικό ρόλο σε πολλές διεργασίες διυλιστηρίων, με κύρια εφαρμογή την παραγωγή καθαρών καυσίμων μέσω της υδρογονοκατεργασίας, όπου χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση ενώσεων θείου και αζώτου από το αργό πετρέλαιο, βελτιώνοντας την ποιότητα του προϊόντος και μειώνοντας την περιεκτικότητα σε θείο. Επίσης, χρησιμοποιείται στην υδρογονοπυρόλυση, όπου συμβάλλει στη διάσπαση βαρέων υδρογονανθράκων σε ελαφρύτερους, αυξάνοντας την παραγωγή υψηλής αξίας προϊόντων όπως βενζίνη και ντίζελ. Σημαντική είναι και η χρήση του στην αποθείωση των αερίων του διυλιστηρίου, όπου αντιδρά με τις ενώσεις θείου για τη δημιουργία υδρόθειου, που αφαιρείται εύκολα. Επιπλέον, το υδρογόνο χρησιμοποιείται σε διεργασίες όπως η καταλυτική αναμόρφωση, ο ισομερισμός και η παραγωγή αρωματικών, συμβάλλοντας στην αποδοτικότητα και τη μείωση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων. Συνολικά, αποτελεί αναπόσπαστο εργαλείο για την παραγωγή καυσίμων υψηλής ποιότητας και τη βιωσιμότητας των διυλιστηρίων (Abdel-Aal & Aggour, 2014).



Εικόνα 1.2.1: Διάγραμμα της LINDE GAS ενός σύγχρονου διυλιστηρίου. Με διακεκομμένες γαλάζιες γραμμές απεικονίζονται οι ροές του υδρογόνου στις διάφορες μονάδες [http://www.linde-gas.com.my/]

Ενεργειακές χρήσεις του υδρογόνου

Το υδρογόνο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πηγή ενέργειας μέσω μιας τεχνολογίας, που ονομάζεται κυψελίδα καυσίμου υδρογόνου. Οι κυψέλες καυσίμου είναι ηλεκτροχημικές συσκευές που μετατρέπουν τη χημική ενέργεια του υδρογόνου σε ηλεκτρική, με μοναδικά υποπροϊόντα το νερό και τη θερμότητα. Η διαδικασία λειτουργεί με την παροχή υδρογόνου στην άνοδο και οξυγόνου (συνήθως από τον αέρα) στην κάθοδο. Το υδρογόνο στην άνοδο διασπάται σε πρωτόνια και ηλεκτρόνια μέσω ηλεκτροχημικής οξείδωσης. Τα ηλεκτρόνια ρέουν μέσω ενός εξωτερικού κυκλώματος, παράγοντας ηλεκτρική ενέργεια, ενώ τα πρωτόνια περνούν μέσω του ηλεκτρολύτη στην κάθοδο, όπου ενώνονται με το οξυγόνο, σχηματίζοντας νερό και απελευθερώνοντας επιπλέον ενέργεια (Le et al., 2023).

Ένα σημαντικό πλεονέκτημα των κυψελών καυσίμου είναι η συνεχής λειτουργία τους, αρκεί να παρέχεται υδρογόνο και οξυγόνο, κάτι που τους επιτρέπει να προσφέρουν σταθερή και αξιόπιστη παραγωγή ενέργειας, παρόμοια με αυτήν μιας μπαταρίας. Ωστόσο, σε αντίθεση με τις παραδοσιακές μπαταρίες, οι κυψέλες καυσίμου δεν αποθηκεύουν ενέργεια και δεν εξαντλούνται, καθώς η παραγωγή ενέργειας συνεχίζεται όσο παρέχεται καύσιμο. Επιπλέον, οι κυψέλες καυσίμου είναι εξαιρετικά αποδοτικές, μετατρέποντας έως και το 60% της ενέργειας του υδρογόνου σε ηλεκτρική ενέργεια, με πολύ χαμηλές εκπομπές ρύπων και αερίων του θερμοκηπίου.

Η τεχνολογία των κυψελών καυσίμου υδρογόνου εφαρμόζεται τόσο σε σταθερές όσο και σε φορητές εφαρμογές ισχύος και αναπτύσσεται για χρήση στις μεταφορές, όπως σε αυτοκίνητα, φορτηγά και λεωφορεία. Τα οχήματα με κυψέλες καυσίμου προσφέρουν πλεονεκτήματα όπως μηδενικές εκπομπές ρύπων, αθόρυβη λειτουργία και υψηλή ενεργειακή απόδοση. Ωστόσο, το υψηλό κόστος της τεχνολογίας και η έλλειψη υποδομών ανεφοδιασμού με υδρογόνο παραμένουν εμπόδια για την ευρεία υιοθέτησή της (Dai et al., 2024).

Υδρογόνο και χρήση στις μεταφορές

Το υδρογόνο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο για βαρέα οχήματα, όπως φορτηγά και λεωφορεία. Τα ηλεκτρικά οχήματα με κυψέλες καυσίμου (FCEV-Fuel Cell Electric Vehicles), τα οποία χρησιμοποιούν υδρογόνο για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, αναπτύσσονται ήδη και δοκιμάζονται από διάφορους κατασκευαστές, με κάποιες εμπορικές εγκαταστάσεις να είναι ήδη σε λειτουργία σε ορισμένες περιοχές. Τα FCEV λειτουργούν με παρόμοιο τρόπο με τα ηλεκτρικά οχήματα με μπαταρίες (BEV-Battery Electric Vehicle), αλλά αντί για μπαταρία, χρησιμοποιούν κυψέλες καυσίμου που μετατρέπουν το υδρογόνο και το οξυγόνο σε ηλεκτρική ενέργεια για την κίνηση του ηλεκτροκινητήρα. Ένα από τα πλεονεκτήματα των FCEV είναι η μεγαλύτερη αυτονομία οδήγησης και ο μικρότερος χρόνος ανεφοδιασμού, κάτι που τα καθιστά πιο κατάλληλα για βαρέα οχήματα που απαιτούν μεγαλύτερες αποστάσεις και ταχύτερο ανεφοδιασμό. Ωστόσο, η ανάπτυξη φορτηγών και λεωφορείων με κυψέλες καυσίμου υδρογόνου βρίσκεται ακόμα σε αρχικό στάδιο και υπάρχουν προκλήσεις που πρέπει να αντιμετωπιστούν, όπως η διαθεσιμότητα υποδομών ανεφοδιασμού με υδρογόνο, το υψηλό κόστος της τεχνολογίας και η ανθεκτικότητα των συστημάτων κυψελών καυσίμου σε συνθήκες βαριάς χρήσης (Υπουργείο Ενέργειας των ΗΠΑ, 2020).

Το υδρογόνο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο σε κινητήρα εσωτερικής καύσης (ICE-Internal Combustion Engine), αλλά απαιτούνται αρκετές τροποποιήσεις για να μετατραπεί ένας υπάρχων κινητήρας βενζίνης, υγραερίου ή ντίζελ. Πρώτον, το σύστημα καυσίμου πρέπει να προσαρμοστεί για να χειρίζεται την αποθήκευση και την παροχή υδρογόνου υπό υψηλή πίεση, δεδομένου ότι το υδρογόνο αποθηκεύεται σε πιέσεις έως 700 bar, πολύ υψηλότερες από εκείνες των παραδοσιακών καυσίμων. Επιπλέον, τα μπεκ ψεκασμού και τα εξαρτήματα πρέπει να τροποποιηθούν για να ανταποκρίνονται στις διαφορετικές ιδιότητες καύσης του υδρογόνου. Δεύτερον, τα χαρακτηριστικά καύσης του υδρογόνου αποιτούν ρυθμίσεις στον κινητήρα, όπως αλλαγές στον χρονισμό ανάφλεξης,

την αναλογία αέρα προς καύσιμο και την αναλογία συμπίεσης, για βέλτιστη απόδοση. Τρίτον, τα υλικά του κινητήρα πρέπει να είναι συμβατά με το υδρογόνο, καθώς το αέριο αυτό μπορεί να διαβρώσει ορισμένα μέταλλα. Υλικά όπως ο ανοξείδωτος χάλυβας ή το τιτάνιο μπορεί να χρειαστούν για συγκεκριμένα εξαρτήματα. Συνολικά, ενώ είναι τεχνικά εφικτό να μετατραπεί ένας υπάρχων κινητήρας ώστε να λειτουργεί με υδρογόνο, οι απαραίτητες τροποποιήσεις είναι σημαντικές και ενδέχεται να είναι κοστοβόρες. Συνήθως είναι πιο πρακτικό να σχεδιάζεται ένας κινητήρας από την αρχή για καύση υδρογόνου (Υπουργείο Ενέργειας των ΗΠΑ, 2020).



Εικόνα 1.2.2: Κινητήρας εσωτερικής καύσης της Toyota-Yamaha (2UR-GSE), με μετατροπή να λειτουργεί με υδρογόνο. (Lexus rcf)[https://www.evo.co.uk/]

1.2.1 Πλεονεκτήματα ως καύσιμο

Το υδρογόνο είναι μια πολλά υποσχόμενη πηγή ενέργειας, ιδιαίτερα λόγω της υψηλής ενεργειακής του πυκνότητας και της δυνατότητας παραγωγής του από ανανεώσιμες πηγές. Ωστόσο, υπάρχουν αρκετοί παράγοντες που το διαφοροποιούν από άλλες πηγές ενέργειας. Πρώτον, η ενεργειακή πυκνότητα του υδρογόνου ανά μονάδα όγκου είναι χαμηλότερη σε σύγκριση με τα υγρά ορυκτά καύσιμα, όπως η βενζίνη, γεγονός που δυσχεραίνει την αποθήκευση και τη μεταφορά του, αν και η ενεργειακή του πυκνότητα ανά μονάδα βάρους είναι πολύ μεγαλύτερη. Στην ακόλουθη εικόνα δίνονται συγκριτικές τιμές της ενεργειακής πυκνότητας των διαθέσιμων καυσίμων.



Εικόνα 1.2.3: Ενεργειακές πυκνότητες ως προς το βάρος (Mj/kg) διάφορων καύσιμων [https://h2iq.org/].

Επίσης, το κόστος παραγωγής υδρογόνου από ανανεώσιμες πηγές είναι συχνά υψηλότερο σε σχέση με τους υδρογονάνθρακες, αλλά έχει μειωθεί σημαντικά τα τελευταία χρόνια, ανάλογα με τη μέθοδο παραγωγής που χρησιμοποιείται (Yue et al, 2021).

Ένα άλλο ζήτημα είναι η υποδομή. Ενώ οι υδρογονάνθρακες έχουν ήδη μια καλά εδραιωμένη υποδομή, η ανάπτυξη δικτύων για την αποθήκευση και διανομή υδρογόνου βρίσκεται ακόμη στα αρχικά της στάδια, κάτι που συνεπάγεται υψηλό κόστος κατασκευής. Ωστόσο, ένα μεγάλο πλεονέκτημα του υδρογόνου είναι οι μηδενικές εκπομπές άνθρακα όταν παράγεται από ανανεώσιμες πηγές, σε αντίθεση με τη χρήση υδρογονανθράκων που συμβάλλουν στις εκπομπές αερίων θερμοκηπίου.

Τέλος, το υδρογόνο παρουσιάζει μεγάλη ευελιξία, καθώς μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε διάφορες εφαρμογές, όπως στις μεταφορές, την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και βιομηχανικές διεργασίες. Παρόλο που άλλες πηγές ενέργειας, όπως η βιομάζα και οι υδρογονάνθρακες, διαθέτουν επίσης ποικιλία εφαρμογών, η καθαρή και βιώσιμη φύση του υδρογόνου το καθιστά μια ενδιαφέρουσα εναλλακτική για το μέλλον (Sharma et al., 2021).

1.3 Μέθοδοι παραγωγής του υδρογόνου

Υπάρχουν πολλές μέθοδοι παραγωγής υδρογόνου, οι οποίες ποικίλουν σε διαδικασία και πηγή ενέργειας (Nikolaidis & Poullikkas, 2017):

- Steam Methane Reforming (SMR): Αυτή είναι η πιο κοινή μέθοδος παραγωγής υδρογόνου, όπου το φυσικό αέριο (κυρίως μεθάνιο) αντιδρά με ατμό σε υψηλές θερμοκρασίες. Η αντίδραση παράγει υδρογόνο και μονοξείδιο του άνθρακα, με το προκύπτον μίγμα αερίου να καθαρίζεται και το υδρογόνο να διαχωρίζεται.
- Ηλεκτρόλυση: Αυτή η μέθοδος χρησιμοποιεί ηλεκτρισμό για να διαχωρίσει το νερό σε υδρογόνο και οξυγόνο. Μπορεί να τροφοδοτηθεί από ανανεώσιμες πηγές, όπως η ηλιακή ή η αιολική ενέργεια, και παράγει «πράσινο» υδρογόνο.
- 3. Αεριοποίηση βιομάζας: Σε αυτή τη διαδικασία, οργανικά υλικά, όπως ξύλο, γεωργικά απόβλητα ή αστικά στερεά απόβλητα, θερμαίνονται σε απουσία οξυγόνου για να παραχθεί ένα μείγμα αερίου που περιέχει υδρογόνο, μονοξείδιο του άνθρακα και άλλα αέρια.
- 4. Μερική οξείδωση: Αυτή η διαδικασία περιλαμβάνει την αντίδραση ενός καυσίμου υδρογονάνθρακα με οξυγόνο παρουσία καταλύτη για την παραγωγή ενός αερίου μίγματος υδρογόνου και μονοξειδίου του άνθρακα.
- 5. **Φωτοβιολογική διάσπαση νερού**: Σε αυτή τη μέθοδο, φωτοσυνθετικοί οργανισμοί, όπως φύκια ή κυανοβακτήρια, παράγουν υδρογόνο μέσω της φωτοσύνθεσης.
- 6. Διάσπαση νερού σε υψηλή θερμοκρασία: Αυτή η διαδικασία χρησιμοποιεί πηγές θερμότητας υψηλής θερμοκρασίας, όπως πυρηνικούς αντιδραστήρες ή συγκεντρωμένη ηλιακή ενέργεια, για τη διάσπαση του νερού σε υδρογόνο και οξυγόνο.
- Θερμοχημική διάσπαση νερού: Σε αυτή τη μέθοδο, χρησιμοποιούνται χημικές αντιδράσεις σε υψηλές θερμοκρασίες και χημικούς καταλύτες για την παραγωγή υδρογόνου από το νερό.
- 8. Υπόγεια αεριοποίηση άνθρακα: Αυτή η διαδικασία περιλαμβάνει τη μετατροπή του άνθρακα σε μείγμα αερίου, το οποίο περιλαμβάνει υδρογόνο, μονοξείδιο του άνθρακα και άλλα αέρια, μέσω υπόγειας διεργασίας.

Από τις μεθόδους παραγωγής υδρογόνου που αναφέρονται, η πιο εφικτή, οικονομικά αποδοτική και μεγάλης κλίμακας μέθοδος για την παραγωγή «πράσινου» υδρογόνου χωρίς εκπομπές άνθρακα είναι πιθανώς η ηλεκτρόλυση που τροφοδοτείται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας όπως η ηλιακή ή η αιολική ενέργεια. Αυτή η μέθοδος είναι κοινώς γνωστή ως «ανανεώσιμη ηλεκτρόλυση» ή «πράσινο υδρογόνο» και έχει τη δυνατότητα να καλύψει την αυξανόμενη ζήτηση για υδρογόνο με βιώσιμο τρόπο. Το κόστος της ηλεκτρόλυσης έχει μειωθεί και καθώς η τεχνολογία έχει προχωρήσει ώστε να γίνεται πιο αποτελεσματική και επεκτάσιμη. Επιπλέον, η ανάπτυξη εγκαταστάσεων ηλεκτρόλυσης μεγάλης

κλίμακας και οι εξελίξεις στην υποδομή αποθήκευσης και μεταφοράς υδρογόνου αναμένεται να καταστήσου δυνατή τη μαζική παραγωγή του (Διεθνής Οργανισμός Ενέργειας, 2021).

Τα διαφορετικά χρώματα του υδρογόνου αναφέρονται στις ποικίλες μεθόδους παραγωγής του και τις αντίστοιχες εκπομπές άνθρακα. Το γκρίζο υδρογόνο παράγεται από φυσικό αέριο μέσω αναμόρφωσης μεθανίου ατμού, οδηγώντας σε σημαντικές εκπομπές άνθρακα και είναι η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη μέθοδος. Αντίθετα, το μπλε υδρογόνο προέρχεται επίσης από φυσικό αέριο, αλλά περιλαμβάνει τεχνολογία δέσμευσης και αποθήκευσης άνθρακα για τη μείωση των εκπομπών. Το πράσινο υδρογόνο παράγεται από ανανεώσιμες πηγές, όπως η αιολική και η ηλιακή ενέργεια, μέσω ηλεκτρόλυσης νερού, χωρίς εκπομπές άνθρακα, και θεωρείται ο πιο βιώσιμος τρόπος παραγωγής. Το τιρκουάζ υδρογόνο προκύπτει από φυσικό αέριο μέσω θερμικής αποσύνθεσης, παράγοντας στερεό άνθρακα αντί για διοξείδιο του άνθρακα, μειώνοντας τις εκπομπές. Τέλος, το ροζ υδρογόνο παράγεται από βιοαέριο ή άλλες ανανεώσιμες πηγές μέσω αναμόρφωσης μεθανίου ατμού. Αυτά τα χρώματα αποτελούν έναν χρήσιμο τρόπο για να κατανοήσουμε τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις και τις βιώσιμες πρακτικές στην παραγωγή υδρογόνου (Incer-Valverde et al., 2023).

1.4 Μεταφορά και αποθήκευση

Το αέριο υδρογόνο είναι μια εξαιρετικά εύφλεκτη και εκρηκτική ουσία, γεγονός που καθιστά την αποθήκευση, τον χειρισμό και τη χρήση του υδρογόνου κρίσιμα θέματα ασφαλείας. Ένας από τους κύριους κινδύνους είναι η αναφλεξιμότητα, καθώς το υδρογόνο μπορεί να αναφλεγεί εύκολα παρουσία σπινθήρα ή θερμότητας. Οποιαδήποτε διαρροή μπορεί να δημιουργήσει μια εκρηκτική ατμόσφαιρα, που είναι ευαίσθητη σε διάφορες πηγές ανάφλεξης, όπως ο στατικός ηλεκτρισμός, οι θερμές επιφάνειες ή οι ανοιχτές φλόγες, ακόμα και οι ακτίνες του ήλιου.

Επιπλέον, το υδρογόνο συνήθως αποθηκεύεται υπό υψηλή πίεση για την επίτευξη επαρκούς πυκνότητας ενέργειας, γεγονός που εγείρει σοβαρούς κινδύνους, όπως εκρήξεις ή θραύση των δοχείων αποθήκευσης. Από την άλλη πλευρά, το υδρογόνο μπορεί επίσης να αποθηκευτεί σε υγρή μορφή σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες, δημιουργώντας κίνδυνο κρυογονικών εγκαυμάτων ή κρυοπαγημάτων. Αν και το υδρογόνο δεν είναι τοξικό, μπορεί να εκτοπίσει το οξυγόνο στον αέρα, οδηγώντας σε συνθήκες που μπορεί να προκαλέσουν ασφυξία. Επιπλέον, η αλληλεπίδραση του υδρογόνου με ορισμένα μέταλλα μπορεί να προκαλέσει ευθραυστότητα, οδηγώντας σε δομική αστοχία με την πάροδο του χρόνου. Για να μετριαστούν αυτοί οι κίνδυνοι, συνήθως εφαρμόζονται αυστηρά μέτρα ασφαλείας, όπως επαρκής αερισμός, συστήματα καταστολής πυρκαγιάς και συσκευές εκτόνωσης πίεσης. Είναι επίσης σημαντικό να τηρούνται πρωτόκολλα εκπαίδευσης και ασφάλειας κατά την αποθήκευση, τη μεταφορά και τη χρήση του υδρογόνου, εξασφαλίζοντας την ασφάλεια τόσο των χρηστών όσο και του περιβάλλοντος.

Οι μέθοδοι αποθήκευσης υδρογόνου περιλαμβάνουν αρκετές εναλλακτικές, καθεμία με τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματά της. Το συμπιεσμένο αέριο υδρογόνο αποθηκεύεται σε δεξαμενές υψηλής πίεσης, προσφέροντας μια απλή και αποδεδειγμένη μέθοδο, αν και οι δεξαμενές μπορεί να είναι βαριές και επικίνδυνες λόγω πιθανών διαρροών. Το υγρό υδρογόνο, που αποθηκεύεται σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες, διαθέτει υψηλότερη ενεργειακή πυκνότητα και χρησιμοποιείται κυρίως για πυραυλικές εφαρμογές, απαιτώντας ωστόσο εξειδικευμένο εξοπλισμό. Τα υδρίδια μετάλλων παρέχουν μια ασφαλή μέθοδο αποθήκευσης, αλλά η ενεργειακή τους πυκνότητα είναι χαμηλότερη και η παραγωγή τους μπορεί να είναι δαπανηρή. Τα χημικά υδρίδια, που απελευθερώνουν υδρογόνο κατά την αντίδραση με νερό, προσφέρουν επίσης ασφαλή αποθήκευση, αν και αυτά έχουν χαμηλότερη ενεργειακή πυκνότητα. Τέλος, οι νανοσωλήνες άνθρακα προσφέρουν υψηλή ενεργειακή πυκνότητα και οικονομία στην παραγωγή, αν και η εμπορική τους βιωσιμότητα και οι περιβαλλοντικοί κίνδυνοι παραμένουν ζητήματα προς διερεύνηση. Η επιλογή της κατάλληλης μεθόδου εξαρτάται από τις απαιτήσεις ενεργειακής πυκνότητας, το κόστος και τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις (Υπουργείο Ενέργειας των ΗΠΑ, 2020). Η αποθήκευση υδρογόνου σε μορφή υδριδίου μετάλλου προσφέρει πολλά πλεονεκτήματα σε σύγκριση με τις παραδοσιακές δεξαμενές υψηλής πίεσης. Ένα από τα κυριότερα πλεονεκτήματα είναι η ασφάλεια, καθώς η αποθήκευση υδρογόνου μέσω υδριδίων δεν απαιτεί υψηλές πιέσεις, μειώνοντας τον κίνδυνο καταστροφικών αστοχιών που σχετίζονται με τη συσσώρευση πίεσης. Επιπλέον, τα υδρίδια μετάλλων προσφέρουν υψηλότερη ογκομετρική και βαρομετρική χωρητικότητα, γεγονός που σημαίνει ότι μπορούν να αποθηκεύσουν περισσότερη ποσότητα υδρογόνου σε μικρότερο όγκο και βάρος, καθιστώντας τα ιδανικά για εφαρμογές όπου ο διαθέσιμος χώρος είναι περιορισμένος. Επιπλέον, η καθαρότητα του υδρογόνου που αποθηκεύεται είναι βελτιωμένη, καθώς τα υδρίδια μπορούν να απορροφούν επιλεκτικά το υδρογόνο από μείγματα αερίων, κάτι που είναι κρίσιμο για τη λειτουργία κυψελών καυσίμου, όπου οι ακαθαρσίες μπορούν να υποβαθμίσουν την απόδοση. Όσον αφορά τη συντήρηση, η αποθήκευση υδρογόνου σε μορφή υδριδίου απαιτεί γενικά λιγότερη συντήρηση σε σχέση με τις δεξαμενές υψηλής πίεσης, αφού τα

υδρίδια είναι σταθερά σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών και πιέσεων, χωρίς την ανάγκη περιοδικών ελέγχων. Τέλος, οι δυνατότητες θερμικής διαχείρισης που προσφέρει η αποθήκευση υδρογόνου μέσω υδριδίων διευκολύνουν τη σχεδίαση των συστημάτων αποθήκευσης, καθώς επιτρέπουν την απορρόφηση και απελευθέρωση θερμότητας κατά την αποθήκευση και εξαγωγή υδρογόνου. Συνολικά, η αποθήκευση υδρογόνου σε υδρίδια μετάλλου συνδυάζει την ασφάλεια, την αποτελεσματικότητα και τη χαμηλή συντήρηση, καθιστώντας την μια ελκυστική επιλογή για την αποθήκευση και διανομή υδρογόνου σε διάφορες εφαρμογές (Klopčič et al., 2023).

Η μεταφορά του υδρογόνου μπορεί να γίνει με διάφορους τρόπους, καθένας από τους οποίους έχει τα δικά του πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα όσον αφορά το κόστος και την πολυπλοκότητα. Η πιο κοινή μέθοδος είναι η μεταφορά του συμπιεσμένου αερίου. Το αέριο υδρογόνο μπορεί να συμπιεστεί σε δεξαμενές και να μεταφερθεί με φορτηγά ή αγωγούς. Αυτή η μέθοδος είναι σχετικά εύκολη και επιτρέπει την αποθήκευση για σύντομες χρονικές περιόδους. Ωστόσο, το συμπιεσμένο υδρογόνο δεν είναι πολύ ενεργειακά πυκνό και απαιτεί μεγάλες δεξαμενές ή αγωγούς, γεγονός που καθιστά την εγκατάσταση και τη συντήρηση δαπανηρές.

Μια άλλη μέθοδος είναι η μεταφορά του υγρού υδρογόνου, το οποίο μπορεί να υγροποιηθεί και να μεταφερθεί σε βυτιοφόρα. Το υγρό υδρογόνο έχει υψηλότερη ενεργειακή πυκνότητα και μπορεί να είναι πιο οικονομικά αποδοτικό από το συμπιεσμένο αέριο. Ωστόσο, απαιτεί πολύ χαμηλές θερμοκρασίες (-253°C) και ειδικές εγκαταστάσεις αποθήκευσης και χειρισμού, γεγονός που καθιστά τη μεταφορά του πιο περίπλοκη και δαπανηρή.

Μια εναλλακτική επιλογή είναι τα χημικά υδρίδια, όπου το υδρογόνο αποθηκεύεται και μεταφέρεται ως στερεό υλικό. Αυτή η μέθοδος είναι συνήθως ασφαλέστερη και ευκολότερη στον χειρισμό από το συμπιεσμένο ή το υγρό υδρογόνο. Ωστόσο, η διαδικασία παραγωγής υδρογόνου από χημικά υδρίδια μπορεί να είναι δαπανηρή και ενεργοβόρα.

Μια άλλη προσέγγιση είναι η μετατροπή του υδρογόνου σε αμμωνία, η οποία είναι πιο εύκολη στη μεταφορά και αποθήκευση. Η αμμωνία μπορεί να μεταφερθεί με υπάρχουσες υποδομές, όπως αγωγούς, πλοία και φορτηγά. Ωστόσο, η διαδικασία μετατροπής μπορεί να είναι ενεργοβόρα και η χρήση της αμμωνίας ως καυσίμου μπορεί να απαιτεί τροποποιήσεις στην υπάρχουσα υποδομή.

Η επιλογή της κατάλληλης μεθόδου μεταφοράς υδρογόνου εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως η απόσταση μεταφοράς, η απαιτούμενη ενεργειακή πυκνότητα και η διαθέσιμη υποδομή. Ενώ το συμπιεσμένο αέριο είναι η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη μέθοδος για μεταφορά σε μικρές αποστάσεις, το υγρό υδρογόνο χρησιμοποιείται συνήθως για μεγάλες αποστάσεις. Ωστόσο, οι αναδυόμενες τεχνολογίες, όπως τα χημικά υδρίδια και η αμμωνία, προσφέρουν νέες ευκαιρίες για αποτελεσματική και οικονομικά αποδοτική μεταφορά υδρογόνου (Υπουργείο Ενέργειας των ΗΠΑ, 2020).

Κεφάλαιο 2: Ηλεκτρόλυση νερού

2.1 Ιστορική Αναδρομή

Η υπάρχουσα βιβλιογραφία προτείνει ότι η ηλεκτρόλυση γίνεται πιο κοινή και ώριμη ως μέθοδος για την παραγωγή καθαρού υδρογόνου (χωρίς άλλες χημικές ουσίες) στη βιομηχανία. Ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες που συμβάλλουν στην αποτελεσματικότητά του είναι η ικανότητά του να εφαρμόζεται σε μικρές εγκαταστάσεις (χαμηλής κλίμακας) που θέλουν να διασπάσουν το μόριο του νερού στα συστατικά του μέρη. Επιπλέον, είναι μια μέθοδος που χρησιμοποιεί ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (ηλιακή, αιολική) για την παραγωγή ενέργειας, με αποτέλεσμα μηδενικές εκπομπές άνθρακα και δεν δημιουργεί ρύπανση. Επιπλέον, είναι μέθοδος παραγωγής με το 99,99% να είναι καθαρό υδρογόνο (David et al., 2019).

Το 4% του υδρογόνου που απαιτείται παράγεται με την μέθοδο, παρά τα οφέλη της ηλεκτρόλυσης. Αντίθετα, το 48% προέρχεται από την αεριοποίηση του πετρελαίου και του άνθρακα, το κόστος παραγωγής υδρογόνου είναι χαμηλότερο σε αυτή τη διαδικασία. Ωστόσο, είναι σημαντικό να αναγνωριστεί ότι ο απογαλακτισμός της ενέργειας από ορυκτά καύσιμα καθώς και η μετάβαση στην πράσινη ενέργεια μέσω της ηλεκτρόλυσης του νερού είναι ζωτικής σημασίας και είναι πιθανό να είναι μια μακροπρόθεσμη κατεύθυνση. Με την προσθήκη βελτιώσεων στον ηλεκτρολύτη, τα ηλεκτρόδια και τη δομή του ηλεκτρολυτικού στοιχείου, μπορεί να βελτιστοποιηθεί.

Η μελέτη και η τεκμηρίωση της ηλεκτρολυτικής συμπεριφοράς της διάσπασης του μορίου του νερού από τους Nicholson και Carlistle αποδίδεται στη δεκαετία του 1800. Κατά τη διάρκεια της δεκαετίας του 1920, κατασκευάστηκαν πολλές εγκαταστάσεις MW μεγάλης κλίμακας παγκοσμίως κυρίως για την παραγωγή αμμωνίας. Το 1948, η πρώτη συσκευή με υψηλή πίεση που μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για την ηλεκτρόλυση αλάτων δημιουργήθηκε από τον Zdansky-Lonza. Μετά την General Electric, δημιουργήθηκε το πρώτο σύστημα με βάση ηλεκτρολύτες που ήταν στερεάς κατάστασης (Nafion Membrane). Η χρήση ενός πολυμερούς ως ηλεκτρολύτη σηματοδότησε μια πρωτοποριακή πρόοδο στη δεκαετία του 1970, όταν αυτό το σύστημα εφαρμόστηκε αρχικά. Στη συνέχεια, η τεχνολογία γνωστή ως PEM εμφανίστηκε ως μέσο παραγωγής ενέργειας. Συγκεκριμένα, στην εξερεύνηση του διαστήματος και υπό συνθήκες υψηλής πίεσης (3,5 MPa), η ηλεκτρόλυση χρησιμοποιείται για την παροχή της απαραίτητης ισχύος σε στρατιωτικά υποβρύχια (Mo et al., 2023).

Το χαμηλότερο (θεωρητικό) δυναμικό που απαιτείται για την ηλεκτρόλυση του νερού είναι 1,229V, σε θερμοκρασία 298K και πίεση 1atm,. Στην πράξη, αυτή η τιμή είναι συνήθως υψηλότερη καθώς

η ηλεκτρολυτική διαδικασία εξαρτάται από πολλούς παράγοντες. Αυτοί οι παράγοντες θα συζητηθούν παρακάτω.



Εικόνα 2.1.1.: Παρουσίαση ηλεκτρολυτικού κελιού [https://www.reagent.co.uk/].

Μέσα στο ηλεκτρολυτικό στοιχείο υπάρχουν δύο ηλεκτρόδια, η άνοδος και η κάθοδος. Αυτά τα ηλεκτρόδια βυθίζονται σε ένα διάλυμα υψηλής αγωγιμότητας, όπως ένα διάλυμα KOH 20 wt. %. Για να αποφευχθεί οποιαδήποτε ανάμειξη αερίων, μεταξύ των ηλεκτροδίων τοποθετείται μια μεμβράνη που μοιάζει με διάφραγμα.



Εικόνα 2.1.2: Παρουσίαση αλκαλικού ηλεκτρολυτικού κελιού [Yakdehige, 2017].

Οι παρακάτω αντιδράσεις περιγράφουν τόσο την αντίδραση έκλυσης υδρογόνου (HER) στην όσο και την αντίδραση έκλυσης οξυγόνου (OER).

$$2H_20 + 2e^- \to H_2 + 20H^-$$
 (1)

$$40H^- \to 0_2 + 2H_20 + 4e^-$$
 (2)

Ενώ η αλκαλική μέθοδος ηλεκτρόλυσης είναι πιο προηγμένη, η μέθοδος ηλεκτρόλυσης PEM εξακολουθεί να έχει περιθώρια ανάπτυξης.

PEM

Στην ηλεκτρόλυση PEM (Proton Exchange Membrane), το ηλεκτρολυτικό στοιχείο είναι παρόμοιο με αυτό που χρησιμοποιείται στην αλκαλική ηλεκτρόλυση, με την εξαίρεση ότι αντί για μείγμα νερού και αλατιού, χρησιμοποιεί μια στερεή μεμβράνη πολυμερούς με όξινη φύση, όπως η μεμβράνη Nafion. Οι δύο μερικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε αυτή τη διαδικασία είναι η HER (αντίδραση εξέλιξης υδρογόνου) και η OER (αντίδραση εξέλιξης οξυγόνου).



Εικόνα 2.1.3: Proton Exchange Membrane [Abaspour et al., 2014].

Κατά τη διαδικασία της ηλεκτρόλυσης, έχει παρατηρηθεί ότι παράγεται οξυγόνο στην άνοδο όταν μετατρέπεται το νερό, με αποτέλεσμα την απελευθέρωση επιπλέον αερίου οξυγόνου. Ταυτόχρονα, στην κάθοδο, παράγεται μοριακό υδρογόνο. Μια εναλλακτική μέθοδος στην ηλεκτρόλυση PEM είναι η χρήση μεμβρανών ανταλλαγής ανιόντων (AEMs- Anion Exchange Membranes) για ηλεκτρόλυση. Η διαδικασία AEM είναι ουσιαστικά η ίδια με την ηλεκτρόλυση PEM, με μόνη διαφορά τον τύπο της μεμβράνης που χρησιμοποιείται. Αντί να επιτρέπουν στα πρωτόνια να

περάσουν, τα ΑΕΜ επιτρέπουν τη διέλευση ιόντων υδροξειδίου. Ο ηλεκτρολύτης μπορεί να αποτελείται από καθαρό νερό, διάλυμα ΚΟΗ ή διάλυμα K₂CO₃. Οι αντιδράσεις ηλεκτροδίων στην ηλεκτρόλυση ΑΕΜ είναι πανομοιότυπες με αυτές που παρατηρούνται στην ηλεκτρόλυση ΡΕΜ.

Η τεχνολογία SOE (Solid Oxide Electrolysis) είναι η πιο πρόσφατη που έχει δημιουργηθεί και βρίσκεται ακόμη σε στάδια ανάπτυξης. Η κύρια διαφορά της τεχνολογίας έγκειται στην ικανότητά της να λειτουργεί σε υψηλότερες θερμοκρασίες από τις δύο προηγούμενες μεθόδους (AWE, PEM), όπως φαίνεται στον Πίνακα 2.2. Κατά τη διαδικασία ηλεκτρόλυσης στερεού οξειδίου, η κάθοδος ποτίζεται και τροφοδοτείται με ιόντα οξυγόνου, τα ιόντα αυτά μεταφέρονται στην άνοδο με τον κατάλληλο μηχανισμό. Η δημιουργία υδρογόνου στην κάθοδο και οξυγόνου στην άνοδο επιτυγχάνεται. Οι απαντήσεις που εμφανίζονται είναι οι εξής:

Ο ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιείται στην τεχνική SOE ακούει στο όνομα ύττριο και ζιρκόνιο. Όσον αφορά το υλικό της καθόδου, συνήθως αποτελείται από πορώδες YSZ ή Ni-YSZ, το οποίο συχνά συμπληρώνεται με δημήτριο ή τιτάνιο-δημήτριο. Το LSM είναι το πιο διαδεδομένο συστατικό που βρίσκεται στην άνοδο. Η λειτουργία σε υψηλές θερμοκρασίες έχει ως αποτέλεσμα υψηλότερο επίπεδο απόδοσης (98%). Αυτή η διαδικασία είναι πιο εξώθερμη από την τυπική διαδικασία ηλεκτρόλυσης, οδηγώντας σε μειωμένη απαίτηση ηλεκτρικής ενέργειας. Ο Πίνακας 2.2 παρέχει μια ολοκληρωμένη σύγκριση των τριών διακριτών μεθόδων ηλεκτρόλυσης.

Παράμετρος	AWE	PEM	SOEC
Θερμοκρασίες λειτουργίας (°C)	60 - 80	50 - 84	650 - 1000
Πίεση λειτουργίας (MPa)	<3	<3	<3
Πυκνότητα έντασης ηλεκτρικού ρεύματος (A cm ⁻²)	0.2 - 0.5	0.6 - 2.2	0.3 - 2.0
Ελάχιστη τάση κελιού (V)	1.8 - 2.4	1.8 - 2.2	0.7 - 1.5
Απόδοση τάσης (%)	62 - 82	67 - 82	81 - 86
Κατανάλωση ενέργειας (KWh Nm ⁻³)	4.3 - 4.8	4.4 - 5	2.5 - 3.5
Χρόνος ζωής συστήματος (years)	20 - 30	10 - 20	-
Κόστος (€ kW ⁻¹)	620 - 1170	1090 - 1650	>1560

Πίνακας 2.2: Μεγέθη σύγκρισης μεθόδων.

Τα ευρήματα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.2 δείχνουν ότι η τεχνολογία PEM έχει την ικανότητα να επιτυγχάνει βελτιωμένα επίπεδα αγωγιμότητας διατηρώντας παράλληλα τη βέλτιστη απόδοση. Αυτό καθίσταται δυνατό από τη δομή των λεπτών μεμβρανών και των ηλεκτροδίων που βρίσκονται κοντά, τα οποία τελικά οδηγούν σε μειωμένη ηλεκτρική αντίσταση εντός του συστήματος. Αξίζει να σημειωθεί ότι η ποιότητα του παραγόμενου υδρογόνου παραμένει σταθερή σε όλες τις μεθόδους, με επίπεδο καθαρότητας 99,9%. Ωστόσο, είναι σημαντικό να αναγνωρίσουμε ότι το κόστος που σχετίζεται με την τεχνολογία PEM είναι σημαντικά υψηλότερο σε σύγκριση με το AWE. Αυτό οφείλεται κυρίως στην ακριβή φύση των πολυμερών μεμβρανών και στην τάση τους να αποτυγχάνουν συχνά, με αποτέλεσμα αυξημένο συνολικό κόστος. Επιπλέον, η χρήση ευγενών μετάλλων όπως η πλατίνα (Pt) και το ιρίδιο (Ir) στα υλικά ανόδου οδηγεί σε χημική υποβάθμιση και φθορά, προσθέτοντας περαιτέρω στα λειτουργικά έξοδα. Αντίθετα, το AWE προσφέρει μια πιο οικονομική και πρακτική λύση χρησιμοποιώντας μη ευγενή μέταλλα όπως το νικέλιο (Ni), τα οποία διευκολύνουν αποτελεσματικά τόσο τις αντιδράσεις HER όσο και OER.

Όταν πρόκειται για εταιρείες που κατασκευάζουν συστήματα παραγωγής MegaWatt, έχουν τη δυνατότητα να χρησιμοποιούν αλκαλικά συστήματα λόγω του μεγαλύτερου μεγέθους των κυψελών. Από την άλλη πλευρά, οι εταιρείες που χρησιμοποιούν ηλεκτρόλυση PEM τείνουν να χρησιμοποιούν πολλαπλές μεμονωμένες μονάδες που διασυνδέονται είτε σε σειρά είτε παράλληλα, με κάθε μονάδα να λειτουργεί με χαμηλότερο ρυθμό ροής.

2.2 Αντίδραση Ηλεκτρόλυσης

Μια εναλλακτική μέθοδος για την παραγωγή υδρογόνου είναι μέσω της διαδικασίας ηλεκτρόλυσης, συγκεκριμένα με ηλεκτρόλυση νερού και ατμού. Η ηλεκτρόλυση νερού είναι μια ηλεκτροχημική τεχνική που χρησιμοποιεί ηλεκτρισμό για να διαχωρίσει το νερό στα θεμελιώδη στοιχεία του, H_2 και O_2 . Επί του παρόντος, περίπου το 4% της παγκόσμιας παραγωγής υδρογόνου προέρχεται από την ηλεκτρόλυση του νερού. Αυτή η προσέγγιση προσφέρει το πλεονέκτημα της παραγωγής υδρογόνου με υψηλό επίπεδο καθαρότητας.

Σε σύγκριση με την αναμόρφωση ατμού με φυσικό αέριο, η ηλεκτρόλυση νερού είναι πιο ακριβή μέθοδος λόγω του υψηλού κόστους της ηλεκτρικής ενέργειας. Υπάρχουν δύο τύποι ηλεκτρόλυσης νερού: η αλκαλική ηλεκτρόλυση και τα ηλεκτρολυτικά κελιά πολυμερικής μεμβράνης ανταλλαγής ιόντων (PEM-Polymer Exchange Membrane), οι οποίες χρησιμοποιούν μεμβράνες ανταλλαγής πρωτονίων ως ηλεκτρολύτες. Η συμβατική μέθοδος, η αλκαλική ηλεκτρόλυση, είναι μια

καθιερωμένη τεχνολογία εδώ και πολλά χρόνια και έχει απόδοση περίπου 70-80%. Οι αλκαλικοί ηλεκτρολύτες λειτουργούν συνήθως σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται από 70-80°C, ενώ υπό πίεση μπορούν να χειριστούν ελαφρώς υψηλότερες θερμοκρασίες, 90-130 °C. Οι ηλεκτρολύτες PEM, από την άλλη πλευρά, λειτουργούν συνήθως σε θερμοκρασίες 70-80 °C (Rashid et al., 2015).

Η συνεχιζόμενη έρευνα επικεντρώνεται στην ανάπτυξη ηλεκτρολυτών που μπορούν να λειτουργούν σε υψηλότερες πιέσεις, όπως 350 bar, καθώς και ηλεκτρολυτών που μπορούν να λειτουργήσουν χρησιμοποιώντας ζεστό ατμό αντί για νερό. Η εμπορευματοποίηση αυτών των ηλεκτρολυτών βρίσκεται ακόμη σε εξέλιξη και δεν έχουν ακόμη διατεθεί στην αγορά. Επιπλέον, το υδρογόνο παράγεται επιτόπου μέσω αυτής της διαδικασίας, εξαλείφοντας την ανάγκη για μεταφορά ή αποθήκευση. Αυτή η πτυχή συμβάλλει στην άμεση οικονομική σκοπιμότητα και ανταγωνιστικότητά του (Brauns & Turek, 2020). Η ηλεκτρόλυση του νερού αποδίδει καθαρό υδρογόνο και οξυγόνο μέσω της ακόλουθης αντίδρασης:

$$H_2 0 \to H_2 + \frac{1}{2}O_2$$
 (3)



Εικόνα 2.2.1: Διάγραμμα ροής ηλεκτρόλυσης[Schreiber et al, 2020].

Η παραγωγή πράσινου υδρογόνου είναι μια απλή διαδικασία. Με τη χρήση ηλεκτρόλυσης, το νερό (H₂O) μπορεί εύκολα να διαχωριστεί σε υδρογόνο και οξυγόνο χρησιμοποιώντας ηλεκτρική ενέργεια.

Ακολουθεί την ακόλουθη χημική εξίσωση:

$$H_2 O + \eta \lambda \varepsilon \kappa \tau \rho \iota \sigma \mu \acute{o} \varsigma \to H_2 + \frac{1}{2} O_2$$
(4)

Η ηλεκτρόλυση λαμβάνει χώρα σε μια ειδική διάταξη στην οποία παρέχεται ηλεκτρικό ρεύμα. Το παραγόμενο υδρογόνο είναι καθαρό και μπορεί να αποθηκευτεί άμεσα ή να χρησιμοποιηθεί απευθείας σε κυψέλες καύσιμού. Μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί απευθείας σε κυψέλες καυσίμου. Οι περισσότερες μονάδες ηλεκτρόλυσης νερού χρησιμοποιούνται για εφαρμογές μικρής κλίμακας όπου πρέπει να παραχθεί υδρογόνο ή οξυγόνο, αντίστοιχα, αλλά και όπου το υδρογόνο πρέπει να παραχθεί επιτόπου (π.χ. χημικά αντιδραστήρια).

Η ανάπτυξη και η επέκταση των μονάδων ηλεκτρόλυσης σημειώνονται με γρήγορους ρυθμούς λόγω της αυξανόμενης χρήσης ανανεώσιμων πηγών ενέργειας και της εξερεύνησης του υδρογόνου ως καθαρού καυσίμου για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Αυτό επιτρέπει σημαντική ώθηση στην παραγωγή. Καθώς το αρχικό κόστος ενέργειας μειώνεται, η τιμή του υδρογόνου, του τελικού προϊόντος, παρουσιάζει επίσης σημαντική μείωση. Επιπλέον, το υδρογόνο μπορεί να παραχθεί και να αποθηκευτεί σε περιόδους χαμηλής ζήτησης όταν το κόστος παραγωγής είναι στο αποκορύφωμά του.

2.3 Αλκαλική ηλεκτρόλυση

Η κύρια τεχνική ηλεκτρόλυσης που χρησιμοποιείται όχι μόνο στη χημική βιομηχανία αλλά και σε διάφορους άλλους τομείς είναι γνωστή ως αλκαλική ηλεκτρόλυση. Για να επιταχυνθεί η διαδικασία και να αυξηθεί η αγωγιμότητα, ένα διάλυμα είτε KOH (υδροξείδιο του καλίου) είτε NaOH (υδροξείδιο του νατρίου) χρησιμοποιείται ως ηλεκτρολύτης. Αυτό διευκολύνει τον διαχωρισμό δύο μορίων νερού, με το υδρογόνο που προκύπτει να κατευθύνεται προς την κάθοδο του ηλεκτρολύτη. Ομοίως, τα μόρια οξυγόνου συμπυκνώνονται στην άνοδο και ταυτόχρονα σχηματίζονται μόρια νερού. Ο ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιείται σε αυτή τη διαδικασία δεν επηρεάζεται από την ηλεκτρόλυση και παραμένει στερεός (Marini et al., 2012). Ο ηλεκτρολύτης αναπληρώνεται τακτικά για να διασφαλίζεται η συνέχεια της διαδικασίας.

Πίνακας 2.1: Μηχανισμός αλκαλικής ηλεκτρόλυσης.

Άνοδος (+)	$20H^- \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + H_2 + 2e^-$

Ка́вобос (-) $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$

Με την επεξεργασία, είναι εφικτό να επιτευχθεί ένα επίπεδο καθαρότητας στο παραγόμενο υδρογόνο που φτάνει το 99%. Η συνολική απόδοση της ηλεκτρόλυσης είναι περίπου 80%. Γενικά, η εμπορική ηλεκτρόλυση τείνει να λειτουργεί σε χαμηλές πυκνότητες ρεύματος που κυμαίνονται από 0,1 έως 0,4 mA/cm^2 . Για την παραγωγή καθαρού υδρογόνου, πρέπει να απομακρυνθούν τα υπολείμματα ηλεκτρολύτη (KOH, NaOH) στο προϊόν της ηλεκτρόλυσης. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιούνται διαχωριστές. Χρησιμοποιούνται διαφράγματα από χρυσολίτη (λευκή άσβεστο) με χημικό τύπο $Mg_3Si_2O_5$. Το κύριο μειονέκτημα αυτού του διαφράγματος είναι η τοξικότητα. Για την αποφυγή αυτού του προβλήματος.....?, το K₂TiO₃. Τα ηλεκτρόδια ανόδου και καθόδου κατασκευάζονται από χαλύβδινη πλάκα με χαμηλή πρόσμιξη νικελίου. Το παρακάτω διάγραμμα δείχνει τη σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας ηλεκτρόλυσης με χρήση KOH και NaOH ως καταλύτες (Guillet & Millet, 2015).



Εικόνα 2.3.1.: Αλκαλική ηλεκτρόλυση [Guillet & Millet, 2015].

2.4 Θερμοδυναμική ηλεκτρόλυσης

Η αυθόρμητη διάσπαση του μορίου του νερού σε υδρογόνο και οξυγόνο δεν είναι θερμοδυναμικά ευνοϊκή. Για να επιτευχθεί αυτή η διάσταση, εφαρμόζεται μια διαφορά τάσης μεταξύ της ανόδου και της καθόδου, γνωστή ως δυναμικό ισορροπίας (E_{cell}), η οποία υπολογίζεται χρησιμοποιώντας την εξίσωση $E_{cell} = E_0(\dot{\alpha}vo\delta o\varsigma) - E_0(\kappa \dot{\alpha} \theta o \delta o \varsigma)$. Η αλλαγή ενθαλπίας που απαιτείται για ένα μόριο υδρογόνου σε θερμοκρασία δωματίου είναι 286 kJ mol-1, ενώ η αλλαγή της ελεύθερης ενέργειας

που σχετίζεται με το ισότοπο του υδρογόνου είναι $\Delta G = nFE_{cell} = 238 k jmol^{-1}$. Αυτή η διαφορά στην ενέργεια προκύπτει από τη μετάβαση του μορίου από υγρή σε αέρια κατάσταση, με αποτέλεσμα σημαντική αύξηση της εντροπίας του συστήματος. Το δυναμικό ισορροπίας υπό συνθήκες δωματίου είναι -1,23 V (- Δ Gcell /nF), υποδεικνύοντας ότι η διάσπαση του νερού είναι μια ενδόθερμη διαδικασία σε αυτή τη διαφορά δυναμικού.

Όταν έχουμε να κάνουμε με ένα θερμοδυναμικά απομονωμένο σύστημα, η αύξηση της εντροπίας δεν μπορεί να αντισταθμιστεί με απλή απορρόφηση θερμότητας από το περιβάλλον. Απαιτείται εξωτερική πηγή ισχύος, που σημαίνει ότι χρειάζεται τάση μεγαλύτερη από 1,23 V. Αυτή η ελάχιστη τάση, γνωστή ως θερμική ουδέτερη τάση ή Etn, είναι η χαμηλότερη τάση που απαιτείται σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία χωρίς καμία παραγωγή ή απορρόφηση θερμότητας (LeRoy, 1983).

$$E_{tn} = \frac{-\Delta H}{nF} = \frac{\Delta H_{\Box} - \Delta H_{ox}}{nF}$$
(5)

Για τις αντιδράσεις με μορφή:

$$O_X + ne^- \leftrightarrow Red \tag{6}$$

Για το νερό που στους 289 Κ υπολογίζεται παρακάτω:

$$H_2 0 \leftrightarrow H_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)}$$
 (7)

Η μέγιστη διαφορά δυναμικού μεταξύ του στοιχείου ηλεκτρόλυσης, γνωστή ως E_e, αντιπροσωπεύει το θεωρητικό μέγιστο δυναμικό λειτουργίας του. Ωστόσο, η πραγματική χαμηλότερη διαφορά δυναμικού είναι το E_{tn}, το οποίο είναι επίσης η μέγιστη διαφορά δυναμικού σε όλο το κελί. Όταν η διαφορά δυναμικού υπερβαίνει το E_{tn}, η διαδικασία ηλεκτρόλυσης γίνεται εξώθερμη και παράγει θερμότητα. Ακριβώς όπως η ηλεκτρόλυση του πραγματικού κόσμου, τα ηλεκτρολυτικά στοιχεία σε αυτήν την έννοια δεν υπόκεινται σε αδιαβατικές συνθήκες, με αποτέλεσμα μια τάση λειτουργίας υψηλότερη από την E_{tn}.

Όταν η διαδικασία ηλεκτρόλυσης είναι διαφορετική από την τυπική, το δυναμικό του στοιχείου προσδιορίζεται από τον τύπο Nernst:

$$E_{cell} = E^e_{cell} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{aH_2^2 aO_2}{aH_2 O_2}$$
(8)

29

Έστω ότι το α αντιπροσωπεύει τις δραστηριότητες των αντιδρώντων και των προϊόντων, το R υποδηλώνει την παγκόσμια σταθερά του αερίου, το F τη σταθερά Faraday, το T την απόλυτη θερμοκρασία και το n τον αριθμό των ηλεκτρονίων που συμμετέχουν στην αντίδραση. Η απλοποιημένη μορφή της εξίσωσης, λαμβάνοντας υπόψη τις συγκεντρώσεις οξειδωμένων (Cox) και ανηγμένων ουσιών (Cred), μπορεί να εκφραστεί όπως φαίνεται παραπάνω (στα 298 K).

$$E_{cell} = E_{cell}^e + \left(\frac{0.059}{n}\right) \log\left(\frac{C_{ox}}{C_{red?}}\right)$$
(9)

2.5 Κινητική ηλεκτρόλυσης

Για να πραγματοποιηθεί επιτυχώς η ηλεκτρόλυση, απαιτείται μεγαλύτερη ποσότητα ενέργειας σε σύγκριση με τις θεωρητικές τιμές ενέργειας που αναφέρθηκαν προηγουμένως. Αυτή η πρόσθετη ενέργεια είναι απαραίτητη για να ξεπεραστούν διάφορα εμπόδια που προκύπτουν κατά τη διάρκεια της διαδικασίας. Αυτά τα εμπόδια περιλαμβάνουν την ωμική απώλεια των ηλεκτροδίων, το υπερδυναμικό που εμφανίζεται κατά την παραγωγή υδρογόνου και οξυγόνου και την αντίσταση που δημιουργείται από τον ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιείται. Η σωρευτική επίδραση αυτών των εμποδίων οδηγεί σε αύξηση της ποσότητας ηλεκτρικής ενέργειας που απαιτείται για την έναρξη της ηλεκτρόλυσης και την επίτευξη ενός συγκεκριμένου στόχου. Η διαφορά μεταξύ της πραγματικής τάσης ενός στοιχείου και της τάσης που θεωρητικά αναμένεται, γνωστή ως υπερδυναμικό στοιχείου (η), είναι ένα μέτρο αυτής της απόκλισης (LeRoy et al., 1980):

$$n = E_{cell} - E_{cell}^e \tag{10}$$

Το συνολικό υπερδυναμικό (η) μπορεί να ταξινομηθεί σε τρεις διαφορετικούς τύπους: υπερδυναμικό αντίστασης (ηο), υπερδυναμικό ενεργοποίησης (ηa) και υπερδυναμικό που προκαλείται από τη συγκέντρωση (ηc). Επομένως, το συνολικό υπερδυναμικό μπορεί επίσης να εκφραστεί με τον ακόλουθο τρόπο

$$n = n_o + n_a + n_c \tag{11}$$

2.6 Υπερδυναμικό Ενεργοποίησης και Εξίσωση Tafel

Η πρόσθετη τάση που απαιτείται για να ξεπεραστεί η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης σε ένα ηλεκτροχημικό κελί και να παραχθεί ένα συγκεκριμένο επίπεδο ηλεκτρικής ισχύος ονομάζεται υπερδυναμικό ενεργοποίησης. Αυτό το επιπλέον δυναμικό προκύπτει από τη διαδικασία μεταφοράς ηλεκτρονίων που συμβαίνει στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, η οποία οδηγεί σε απενεργοποίηση του χημικού συστήματος. Ως αποτέλεσμα, το ηλεκτρικό φορτίο δεν μπορεί να ρέει μέσω των ηλεκτροδίων, προκαλώντας μηδενικό ρεύμα.

Η εξίσωση Tafel εξηγεί πώς, όταν δεν υπάρχει περιορισμός στη μεταφορά μάζας σε υψηλά δυναμικά ενεργοποίησης, σχετίζεται ο ρυθμός αντίδρασης με την πυκνότητα ρεύματος και το δυναμικό ενεργοποίησης.

$$|n| = a + b\log j \vee \tag{12}$$

όπου b είναι η κλίση και ονομάζεται κλίση Tafel, a είναι το σημείο τομής του άξονα.

$$a = -b \log j_o \tag{13}$$

$$b = \frac{-2.3RT}{aF} \tag{14}$$

όπου α είναι ο συντελεστής ανοδικής ή καθοδικής μεταφοράς, ο οποίος αντιπροσωπεύει το ποσοστό του υπερδυναμικού που διευκολύνει την αντίδραση στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη. Μια ρηχή κλίση Tafel οδηγεί σε χαμηλές πτώσεις τάσης για ένα δεδομένο ρεύμα. jo είναι η τρέχουσα πυκνότητα του κυττάρου σε ισορροπία. Θεωρείται ο ρυθμός μετατροπής ενός αντιδραστηρίου σε άλλο και αντίστροφα, χωρίς περιορισμούς στη μαζική μεταφορά.

Πιο συγκεκριμένα, τα υπερδυναμικά που είναι της καθόδου και της ανόδου υπολογίζονται από την εξίσωση Tafel.

$$n_{cathode=2.3\frac{RT}{aF}\log\frac{i}{io}}$$
(15)

$$n_{anode} = 2.3 \frac{RT}{(1-a)F} \log \frac{i}{io}$$
(16)



Εικόνα 2.6.1.: Κλίσεις Tafel [https://www.researchgate.net/].

Το υπερδυναμικό που σχετίζεται με τις ωμικές αντιστάσεις (ω) προέρχεται από τις ωμικές ιδιότητες των ουσιών που συνθέτουν το ηλεκτρολυτικό στοιχείο. Συγκεκριμένα, εξετάζονται οι αντιστάσεις των ηλεκτροδίων, ο ηλεκτρολύτης, ο διαχωρισμός της μεμβράνης, τα καλώδια σύνδεσης και οι επιδράσεις των φυσαλίδων υδρογόνου και οξυγόνου στα ηλεκτρόδια (φαινόμενο φυσαλίδων). Το υπερδυναμικό των ωμικών αντιστάσεων διέπεται από το νόμο του Ohm (ηο= i R), ο οποίος καταδεικνύει τη γραμμικότητα του υπερδυναμικού των αντιστάσεων με τρέχουσα απασχολούμενη. Η συνολική ποσότητα αντίστασης στην ηλεκτρόλυση που είναι εμφανής και συμβάλλει στο υπερδυναμικό γράφεται ως:

$$R_{total} = R_{electrical} + R_{anode} + R_{bubbleo2} + R_{ions} + R_{membrane} + R_{bubbleH2} + R_{cathode}$$
(17)

Με το *R*_{electrical}, ορίζεται η συνολική αντίσταση των εξωτερικών κυκλωμάτων και των καλωδίων που συνδέουν τα ηλεκτρόδια. Με την άνοδο R?, ορίζεται η αντίσταση που σχετίζεται με το υπέρταση σχηματισμού οξυγόνου στην άνοδο. Το *R*_{bubbleo2} είναι η αντίσταση στην άνοδο που καλύπτεται εν μέρει από φυσαλίδες, ενώ τα ιόντα R είναι η αντίσταση του ηλεκτρολύτη. Η αντίσταση που σχετίζεται με τη μεμβράνη R είναι η αντίσταση που προκαλείται από τη διαίρεση των αερίων σε δύο κατηγορίες: με τη φυσαλίδα R H₂ τεκμηριώνεται η αντίσταση που αποδίδεται στη μερική κάλυψη της επιφάνειας της καθόδου από υδρογόνο κατά τη δημιουργία της. Τελικά, η αντίσταση που σχετίζεται με το υπερβολικό δυναμικό δημιουργίας υδρογόνου στην κάθοδο ονομάζεται R κάθοδος. Στο παρακάτω διάγραμμα εμφανίζεται μια οπτική αναπαράσταση των διαφόρων αντιστάσεων που οδηγούν σε διασπορά ενέργειας σε ένα ηλεκτροχημικό στοιχείο, όπως επηρεάζεται από την πυκνότητα του ρεύματος. Μεταξύ των πρωταρχικών παραγόντων που συμβάλλουν σε αυτήν την απώλεια ενέργειας είναι το φαινόμενο της φυσαλίδας, το οποίο γίνεται πιο έντονο με υψηλότερες πυκνότητες ρεύματος. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν διάφορες προσεγγίσεις για τον μετριασμό αυτής της επίδρασης, όπως η εφαρμογή υδρόφοβων επιφανειών στα ηλεκτρόδια, η χρήση κυκλοφορητή, η ενσωμάτωση πορωδών ηλεκτροδίων ή η χρήση άλλων τεχνικών και δομών που ενισχύουν τη ροή του ηλεκτρολυτικού υγρού. Επιπλέον, η χρήση μεγαλύτερων ηλεκτροδίων, ειδικά εκείνων που υπερβαίνουν τα 10 cm² σε μέγεθος, μπορεί επίσης να αποδειχθεί ευεργετική για την αντιμετώπιση αυτού του ζητήματος.



Εικόνα 2.6.2: Η ποσότητα ενέργειας που χάνεται στη διαδικασία της ηλεκτρόλυσης ως συνάρτηση της πυκνότητας του ρεύματος [https://www.researchgate.net/].

Η αργή μετανάστευση των αντιδρώντων προς το ηλεκτρόδιο έχει ως αποτέλεσμα τη συσσώρευση υπερδυναμικής συγκέντρωσης. Αυτό συμβαίνει όταν ο ρυθμός μεταφοράς δεν ευθυγραμμίζεται με τον ρυθμό αντίδρασης. Η περιορισμένη μεταφορά μάζας εμποδίζει τα αντιδρώντα μόρια να φτάσουν στο ηλεκτρόδιο, όπου λαμβάνει χώρα η αντίδραση, και εμποδίζει την απομάκρυνση των προϊόντων από το ηλεκτρόδιο σε συγκεκριμένες πυκνότητες ρεύματος. Κατά συνέπεια, αυτό το φαινόμενο οδηγεί σε εξάντληση ή απουσία των εμπλεκόμενων χημικών ουσιών στο σημείο της αντίδρασης. Επιπλέον, προκαλεί τη συσσώρευση των προϊόντων στο ηλεκτρόδιο.

Μια ηλεκτροχημική αντίδραση περιλαμβάνει τρεις τρόπους μεταφοράς μάζας:

- Διάχυση
- Μετανάστευση
- Ροή

Αυτοί οι τρόποι μεταφοράς συνεργάζονται για να διασφαλίσουν ότι τα αντιδρώντα μόρια φτάνουν στο ηλεκτρόδιο και ότι τα προϊόντα απομακρύνονται αποτελεσματικά, αποτρέποντας έτσι την υπερβολική συγκέντρωση ή εξάντληση των χημικών ουσιών στο σημείο της αντίδρασης.

1. Η διάχυση είναι η διαδικασία με την οποία τα μόρια μετακινούνται τυχαία από περιοχές υψηλής συγκέντρωσης σε περιοχές χαμηλής συγκέντρωσης. Ο ρυθμός με τον οποίο συμβαίνει η διάχυση επηρεάζεται από τη διαφορά στη συγκέντρωση μεταξύ αυτών των δύο σημείων, γνωστή ως βαθμίδα συγκέντρωσης. Επιπλέον, η σταθερά διάχυσης D, η οποία είναι μοναδική για κάθε διάλυμα σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία, επηρεάζει επίσης την ταχύτητα διάχυσης. Ο πρώτος νόμος του Fick περιγράφει την κίνηση που προκύπτει από την αύξηση της συγκέντρωσης. Ο τύπος που χρησιμοποιείται για την έκφραση του ρυθμού ροής (Ji) των σωματιδίων σε μια συγκεκριμένη περιοχή σε μια δεδομένη χρονική περίοδο είναι ο ακόλουθος:

$$J_i = -D_i \frac{\vartheta C_i}{\vartheta x} \tag{18}$$

είναι η συγκέντρωση της ουσίας και Di είναι ο συντελεστής διάχυσης του σωματιδίου i.

2. Η κίνηση των ιόντων ως απόκριση σε ένα ηλεκτρικό πεδίο είναι ένας μηχανισμός που διευκολύνει τη μετακίνησή τους. Ο βαθμός στον οποίο η συγκεκριμένη μεταφορά συμβάλλει στη συνολική ροή σχετίζεται άμεσα με το φορτίο και τη συγκέντρωση των ιόντων, καθώς και με τη σταθερά διάχυσης D και την ισχύ του ηλεκτρικού πεδίου που σχετίζεται με τα ιόντα.

3. Η συνολική ροή που προκύπτει από τη μετανάστευση των ιόντων ως απόκριση σε ένα ηλεκτρικό πεδίο καθορίζεται από το φορτίο, τη συγκέντρωση, τη σταθερά διάχυσης D και την ισχύ του ηλεκτρικού πεδίου που σχετίζεται με τα ιόντα. Η ειδική συμβολή των μεταφορών στη συνολική ροή είναι ευθέως ανάλογη με αυτούς τους παράγοντες.

Η εξίσωση Nernst-Planck παρέχει μια περιγραφή της συνολικής μεταφοράς μάζας ενός στοιχείου σε ένα ηλεκτρόδιο σε μία διάσταση.:

$$J(x,t) = -\left[D_i \frac{\vartheta c(x,t)}{\vartheta x}\right] - \left[\left(\frac{zF}{RT}\right)DC(x,t)\right]\left(\frac{\vartheta \varphi(\chi,t)}{\vartheta x}\right) + C_{(x,t)}V_{x(x,t)}$$
(19)

34

Η ολοκληρωμένη εξίσωση Nernst-Planck περιλαμβάνει τις συνδυασμένες επιρροές όλων των συμμετεχόντων στη συνολική διαδικασία μεταφοράς, συμπεριλαμβανομένης της κίνησης των ουσιών προς τα ηλεκτρόδια. Διάφοροι παράγοντες εξαρτώνται από την απόσταση από τα ηλεκτρόδια. Η αρχική επίδραση στον ρυθμό αντίδρασης κάθε ηλεκτροδίου, σε μια συγκεκριμένη πυκνότητα ρεύματος, καθορίζεται από τον τύπο επεξεργασίας και προεπεξεργασίας που έχει υποστεί το αντίστοιχο ηλεκτρόδιο. Επιπλέον, ο ρυθμός αντίδρασης επηρεάζεται σε μικρότερο βαθμό από το διάλυμα ηλεκτρολύτη και την αλληλεπίδρασή του με τη διεπιφάνεια του ηλεκτροδίου. Τα ιόντα που υπάρχουν στο διάλυμα, που βρίσκονται σε κοντινή απόσταση από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου, σχηματίζουν ένα διπλό ηλεκτρικό υπόστρωμα γνωστό ως διπλό στρώμα. Τελικά, το δυναμικό του ηλεκτροδίου υπαγορεύει τον ρυθμό αντίδρασης και χαρακτηρίζεται από το υπερδυναμικό αντίδρασης (η).

Ο σχηματισμός ενός υποστρώματος διπλής στιβάδας συμβαίνει λόγω της συσσώρευσης ιόντων. Αυτό το υπόστρωμα αποτελείται από ιόντα που τόσο απορροφώνται στην επιφάνεια όσο και υπάρχουν στο διάλυμα. Τα ιόντα που βρίσκονται πιο κοντά στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου διασπείρονται και δημιουργούν το στρώμα Helmholtz (IHL), ενώ τα υπόλοιπα ιόντα, τα οποία είναι λιγότερο κοινά, σχηματίζουν το «εξωτερικό» στρώμα Helmholtz (OHL). Είναι προφανές ότι η δημιουργία ηλεκτρικού φορτίου μεταξύ των ηλεκτροδίων και του ηλεκτρολύτη είναι αποτέλεσμα του σχηματισμού του ηλεκτρικού διπλού στρώματος. Υπάρχει μια άμεση συσχέτιση μεταξύ αυτής της γενιάς φορτίου και του σημείου OHL, αλλά πέρα από αυτό, η σχέση γίνεται λογαριθμική.

Η δημιουργία του διπλού ηλεκτρικού υποστρώματος περιλαμβάνει μια διαδικασία που δημιουργεί μια χωρητικότητα για ηλεκτρική ενέργεια στα ηλεκτρόδια. Στην ανάλυση της κίνησης του ηλεκτροδίου, λαμβάνεται υπόψη η χωρητικότητα του ηλεκτρικού διπλού στρώματος (CDL) και χρησιμοποιούνται πολλαπλές τεχνικές για τον προσδιορισμό της συνολικής ενεργού ηλεκτροκαταλυτικής επιφάνειας του ηλεκτροδίου.

Το ρεύμα που διαρρέει ένα επιφανειακό ηλεκτρόδιο εξαρτάται από τη συνολική επιφάνεια του ενεργού συστατικού του και έχει άμεση σχέση με το τελευταίο. Διάφοροι νόμοι και διασυνδέσεις χρησιμοποιούνται για να φτάσουμε σε αυτή την ένωση. Ο νόμος του Faraday λέει ότι ο αριθμός των γραμμομορίων σωματιδίων που ηλεκτρολύονται (H⁺ ή O₂⁻) σχετίζεται με την ποσότητα.

$$N = \frac{Q}{nF}$$
(20)

Η συχνότητα με την οποία συμβαίνει η ηλεκτρόλυση μπορεί να προσδιοριστεί χρησιμοποιώντας τον ακόλουθο τύπο: Q (ολικό φορτίο σε C) διαιρούμενο με n (στοιχειομετρικός αριθμός ηλεκτρονίων

35

που καταναλώθηκαν κατά την αντίδραση, που είναι 2 για την ηλεκτρόλυση), πολλαπλασιαζόμενος επί F (η σταθερά Faraday, που είναι 96485 C/mol):

$$Rate = \frac{dN}{dt}$$
(21)

Επιπλέον, το μέγεθος της περιοχής παίζει σημαντικό ρόλο στην εξέλιξη της αντίδρασης.

$$Rate = \frac{i}{nFA} = \frac{j}{nF}$$
(22)

όπου j είναι η πυκνότητα ρεύματος. Τυπικά, ο ρυθμός προόδου μιας αντίδρασης μπορεί να προσδιοριστεί από την εξίσωση Arrhenius.

$$k = Ae \frac{-EA}{RT}$$
(23)

Η εξίσωση Butler-Volmer περιγράφει τη σχέση μεταξύ του ρεύματος στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και του ηλεκτρολύτη σε επαφή με την επιφάνεια του ηλεκτροδίου για αντιδράσεις που συμβαίνουν σε ένα μόνο βήμα, όπως η μεταφορά ενός ηλεκτρονίου. Η συσχέτιση μεταξύ της ενέργειας ενεργοποίησης (EA), του ρυθμού αντίδρασης και της θερμοκρασίας (T) παρατηρείται εύκολα, με αύξηση της θερμοκρασίας ή μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης που οδηγεί σε αύξηση του ρυθμού αντίδρασης και της αντίδρασης που οδηγεί σε αύξηση του ρυθμού αντίδρασης και της αντίδρασης (A) και η ολική σταθερά αερίου (R) είναι επίσης παράγοντες σε αυτήν την εξίσωση, με το 1,26 να χρησιμεύει ως χονδρική εκτίμηση:

$$i = i_{cathode} - i_{anode} = FAk^{0}(C_{0}(0, t)e^{-af(E-Eo)} - C_{R}(0, t)e^{f(1-a)(E-Eo)})$$
(24)

όπου Α είναι η ενεργός επιφάνεια του ηλεκτροδίου που ηλεκτροκαταλύεται, k0 είναι η σταθερά ταχύτητας για αυτήν την αντίδραση, α είναι ο συντελεστής μεταφοράς φορτίου για αυτόν τον τύπο αντίδρασης, f είναι ο λόγος F/RT. Σε περιπτώσεις όπου δεν υπάρχει περιορισμός μεταφοράς που να σχετίζεται με τη μαζική μεταφορά, η εξίσωση απλοποιείται ως εξής:

$$i = i_0 (e^{-afn} - e^{(1-a)fn})$$
(25)

Η εξίσωση Tafel περιγράφει τη σχέση μεταξύ υπερδυναμικών και πυκνότητας ρεύματος για υψηλά δυναμικά (>118 mV στους 298 K). Η τρέχουσα ποσότητα νερού που διασπάται από τη διαδικασία διάστασης αντιπροσωπεύεται από i0 σε αυτή την εξίσωση (Suermann et al., 2016).

Προκειμένου να επιτευχθεί η βέλτιστη ηλεκτρόλυση σε αλκαλικά μέσα, είναι απαραίτητο να υπάρχει ένα ηλεκτρόδιο με συγκεκριμένες ιδιότητες. Αυτές οι ιδιότητες περιλαμβάνουν υψηλή ανοχή στη διάβρωση, εξαιρετική αγωγιμότητα, μεγάλη επιφάνεια για δραστηριότητα, προσιτή τιμή και μεγάλη διάρκεια ζωής. Οι αποτελεσματικοί ηλεκτροκαταλύτες, είτε πρόκειται για ηλεκτρόδια είτε για δομές που σχηματίζονται στο υπόστρωμα, παρουσιάζουν χαμηλό υπερδυναμικό (η), μικρή κλίση Tafel και υψηλότερη πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής (jo) για την αντίδραση. Επομένως, η απόδοση ενός ηλεκτροδίου καθορίζεται τόσο από τη σύνθεση του καταλύτη του όσο και από τις μικροδομές που σχηματίζονται στην επιφάνειά του.

Προκειμένου να βελτιστοποιηθεί η ηλεκτρολυτική διαδικασία και να ενισχυθεί η απόδοσή της, είναι σημαντικό να ελαχιστοποιηθούν οι υπερδυναμικές που συνδέονται με το ηλεκτρολυτικό στοιχείο. Συγκεκριμένα, το υπερδυναμικό ενεργοποίησης του HER (αντίδραση εξέλιξης υδρογόνου) πρέπει να μειωθεί. Υπάρχουν διάφορες προσεγγίσεις για την επίτευξη αυτού του στόχου, οι οποίες μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις κατηγορίες. Η πρώτη κατηγορία περιλαμβάνει τεχνικές που τροποποιούν την ηλεκτρονική σύνθεση του υλικού. Αυτό περιλαμβάνει τη δημιουργία ενός μίγματος ηλεκτροδίων (κράματα) ή την τροποποίηση του υποστρώματος για τη βελτίωση της αποτελεσματικότητάς του μέσω στοιχειώδους ντόπινγκ. Η δεύτερη κατηγορία περιλαμβάνει δομές που είναι υβριδικές, οι οποίες προάγουν την απορρόφηση υδροξειδίου και υδρογόνου. Τελικά, η τρίτη κατηγορία περιέχει μεθόδους που ο στόχος είναι να αλλάξει το σχήμα και το μέγεθος του υποστρώματος. Στα ηλεκτρόδια σχηματίζονται νέες δομές που προορίζονται να αυξήσουν την ηλεκτροκαταλυτική επιφάνεια. Ο τελικός τύπος θα συζητηθεί λεπτομερέστερα παρακάτω (Wang et al., 2021).

Η παραμόρφωση της δομής του καταλύτη, για παράδειγμα. Μεταβάλλοντας μηχανικά την επιφάνεια ή χρησιμοποιώντας λέιζερ, είναι μια διαδικασία που επηρεάζει τις ηλεκτροκαταλυτικές ιδιότητες της επιφάνειας προκειμένου να αυξηθούν οι καταλυτικές της ικανότητες. Η επίδραση της αλλαγής της σύνθεσης του καταλύτη ενός μετάλλου στην αποτελεσματικότητά του είναι αμφισβητήσιμη, η θεωρία της ζώνης d είναι ικανή να περιγράψει επαρκώς ορισμένα από τα αποτελέσματα.

Μέσω της ανάλυσης, διαπιστώνεται ότι η θεωρία της ζώνης d επηρεάζεται κυρίως από τις αλλαγές στη συσχέτιση των ατόμων μετάλλου. Το αποτέλεσμα αυτό είναι πιο έντονο όταν το άγχος ακυρώνεται. Συγκεκριμένα, μέσω του συντονισμού των ατόμων μετάλλου, οι διακυμάνσεις στη ζώνη d προκαλούνται από τον αριθμό των συσχετιζόμενων ατόμων μετάλλου. Επιτυγχάνεται έτσι η ελαστικότητα της εφελκυστικής τάσης, η οποία αυξάνει την ατομική απόσταση μεταξύ των ατόμων του μετάλλου, μειώνει την επικάλυψη μεταξύ των d τροχιακών, και κατά συνέπεια μειώνει το

μέγεθος της ζώνης d. Λόγω του σταθερού αριθμού ηλεκτρονίων στη ζώνη d, η συνολική κάλυψη της ζώνης παραμένει η ίδια, προκαλώντας όμως αυξομειώσεις στο χάσμα ζώνης.

Ένα κέντρο με υψηλή ζώνη d προωθεί μεγαλύτερη αλληλεπίδραση μεταξύ ενός προσροφητικού είδους και της επιφάνειας. Επιπλέον, προάγει περισσότερες αντιδεσμικές καταστάσεις κάτω από το επίπεδο Fermi, αυξάνοντας την αλληλεπίδραση με άλλες καταστάσεις και μειώνοντας την ενέργεια δέσμευσης. Άλλες μέθοδοι παραμόρφωσης της επιφάνειας περιλαμβάνουν τη χρήση πλάσματος, ενώ η τεχνική αφαίρεσης με λέιζερ είναι πιο αποτελεσματική.

Αυτή η μέθοδος αποτελεί επίσης έναν άλλο τρόπο αλλοίωσης της επιφάνειας ενός ηλεκτροκαταλύτη. Άλλες μεταβολές στην επιφάνεια ενός μεταλλικού υποστρώματος επιτυγχάνονται με ηλεκτροχημικές μεθόδους, όπως η ανοδική κυκλική βολταμετρία ή με την άμεση οξείδωση της μεταλλικής επιφάνειας. Ένα πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου σε σχέση με τις προαναφερθείσες είναι ότι δεν προκαλεί υψηλή θερμική επίδραση (όπως η μέθοδος πλάσματος ή η αφαίρεση με λέιζερ) στην επιφάνεια, με αποτέλεσμα λιγότερη ζημιά. Το ακτινοβολημένο υπόστρωμα δεν παράγει ανεπιθύμητα υποπροϊόντα.

Επιπλέον, αποδεικνύεται ότι παρέχει μεγαλύτερη επιφάνεια ενεργού ηλεκτροκαταλυτικού υλικού για την αντίδραση HER (Ηλεκτροχημική Διάσπαση του Νερού) και υψηλότερη συγκέντρωση σωματιδίων για προσρόφηση.

Παρά το γεγονός ότι οι μηχανισμοί του HER έχουν ερευνηθεί εκτενώς, δεν είναι ακόμη πλήρως κατανοητοί, καθώς διαφέρουν ανάλογα με τις συνθήκες και τα υλικά των αντίστοιχων ηλεκτροδίων. Τα μόρια του νερού μεταφέρονται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και προσροφούνται σε αυτό.

Το φορτίο μεταφέρεται στον ηλεκτροκαταλύτη με τρεις διαφορετικούς τρόπους.

 Δημιουργούνται άτομα υδρογόνου που προσροφούνται (Hads) και λαμβάνει χώρα μια αντίδραση στις θέσεις των ατόμων που στερούνται Hads. Αυτή η διαδικασία είναι γνωστή ως διαδικασία Volmer.

$$Volmerstep: H_3 O^{++M+e^{-\leftrightarrow M-H+H_2O}}$$
(26)

Τα μόρια υδρογόνου δημιουργούνται μέσω της ηλεκτροχημικής απομάκρυνσης των Hads από τις θέσεις προσρόφησης των ατόμων. Αυτή η διαδικασία είναι γνωστή ως μέθοδος Heyrovski.

$$Heyrovkistep: H_3O^{++M-H+e^{-\leftrightarrow M+H_2+H_2O}}$$
(27)

38



Εικόνα 2.6.3.: Ο μηχανισμός αντίδρασης της HER [Chen et al., 2019].

Ο ρυθμός αντίδρασης μειώνεται καθώς αυξάνεται η ενέργεια ενεργοποίησης, επομένως η αύξηση της ενέργειας ενεργοποίησης συνήθως προτιμάται για πιο αποτελεσματική ηλεκτρόλυση νερού. Επιπλέον, η ενέργεια ενεργοποίησης αυξάνεται με την αύξηση της πυκνότητας του ρεύματος και μπορεί να μειωθεί με τη χρήση κατάλληλων ηλεκτροκαταλυτών. Ο Πίνακας 2.3 παρακάτω αντιπαραβάλλει τις κινητικές ιδιότητες, που αντιπροσωπεύονται από την πυκνότητα ρεύματος και την κλίση της εξίσωσης Tafel, των αντιδράσεων έκλυσης οξυγόνου σε διαφορετικά ηλεκτρόδια για μέταλλο. Τυπικά, το υπερδυναμικό που σχετίζεται με την έκλυση οξυγόνου είναι πιο δύσκολο να μειωθεί από το υπερδυναμικό που σχετίζεται με την έκλυση υδρογόνου, λόγω του πολύπλοκου μηχανισμού και της μη αναστρέψιμης φύσης της διαδικασίας. Έχει τεκμηριωθεί ότι οι συνδυασμοί

Μέταλλο	Ηλεκτρολύτης	Θερμοκρασία (°C)	i₀(A·m ⁻²)	Κλίση Tafel (mV)	Πηγή
Pt	30wt.% KOH	80	1.2 × 10 ⁻⁵	46	Miles et al., 1978
Ir	1N NaOH	-	1.0 × 10 ⁻⁷	40	Damjanov et al., 1966
Rh	1N NaOH	-	6.0 × 10 ⁻⁸	42	Damjanov et al., 1966

Πίνακας 2.3: Κινητικές παράμετροι παραγωγής οξυγόνου σε διάφορα μέταλλα

Μέταλλο	Ηλεκτρολύτης	Θερμοκρασία (°C)	i₀(A·m ⁻²)	Κλίση Tafel (mV)	Πηγή
Ni	50% KOH	90	4.2 × 10 ⁻²	95	Miles et al., 1976
Со	30% KOH	80	3.3 × 10 ⁻²	126	Miles et al., 1978
Fe	30% KOH	80	1.7 × 10 ⁻¹	191	Miles et al., 1978

Κεφάλαιο 3: Τεχνική ανάλυσης – κυκλική βολταμμετρία

3.1 Βασικές αρχές

Μεταξύ ποτενσιοδυναμικών μεθόδων, η κυκλική βολταμετρία έχει σημαντικό ρόλο στη διερεύνηση ηλεκτροχημικών αντιδράσεων σε συγκεκριμένα ηλεκτρόδια, για παράδειγμα. υγρό μέταλλο (μια σταγόνα Hg που κρέμεται), μεταλλικό φύλλο ή σύρμα, ίνες άνθρακα κ.λπ. Η μοναδική σημασία της κυκλικής γραμμικής βολταμετρίας σάρωσης (κυκλική γραμμική βολταμετρία σάρωσης), εκτός από την ταχύτητά της, είναι ότι παρέχει ένα μέσο μελέτης της ηλεκτροχημικής αντίδρασης σε ένα πρώτο βήμα παρέχοντας τόσο ποιοτικές όσο και ποσοτικές πληροφορίες. Θα μπορούσε κανείς να περιγράψει την κυκλική βολταμετρία ως ανάλογη, αλλά όχι ίδια με την αναλυτική ηλεκτροχημεία. Ωστόσο, εξακολουθεί να χρησιμεύει ως μέθοδος διάγνωσης που μελετά τον μηχανισμό των χημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα παρουσία ηλεκτρισμού.

Με αυτή την προσέγγιση μπορεί κανείς να συμπεράνει:

1. τη χημική συμπεριφορά του ηλεκτρενεργού συστατικού.

 η αναστρέψιμη ή μη αναστρέψιμη φύση μιας χημικής αντίδρασης που συμβαίνει μέσω του ηλεκτρισμού.

3. διεξάγοντάς το σε ένα ή περισσότερα βήματα

 δυνατότητες για ενδιάμεσα αγαθά εάν το φαινόμενο της προσρόφησης ή της εκρόφησης συμβεί στο ηλεκτρόδιο.

5. εάν συμβεί το φαινόμενο της κατάλυσης ή της αναστολή

6. αν οι χημικές αντιδράσεις που συμβαίνουν είναι όλες του ίδιου τύπου κ.λπ.

Για τους προαναφερθέντες λόγους, η κυκλική βολταμετρία αποδεικνύεται ότι είναι η πιο αποτελεσματική ηλεκτροχημική τεχνική για τη μελέτη περίπλοκων ηλεκτροχημικών αντιδράσεων, ιδιαίτερα όταν χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με οπτικές μεθόδους όπως η φασματοσκοπία απορρόφησης, η οποία μπορεί να αναγνωρίσει ασταθή προϊόντα τέτοιων αντιδράσεων που δεν έχουν σταθερότητα.

Η κυκλική βολταμετρία χρησιμοποιεί ένα χημικό στοιχείο ή σύστημα πολλαπλών ηλεκτροδίων για τη διερεύνηση χημικών αντιδράσεων μέσω ηλεκτροχημείας. Η βασική πτυχή αυτής της μεθόδου είναι η σταδιακή αύξηση του δυναμικού του ηλεκτροδίου, συνοδευόμενη από την καταγραφή των αντίστοιχων τιμών ρεύματος. Αυτή η διαδικασία δημιουργεί διαγράμματα τάσης-ρεύματος, γνωστά και ως καμπύλες Ε-Ι. Η πιθανή εξέλιξη λαμβάνει χώρα εντός ενός καθορισμένου εύρους, τυπικά μεταξύ της ανοδικής απελευθέρωσης Ο2 και των καθοδικών δυναμικών απελευθέρωσης Η2 σε υδατικά διαλύματα. Η σάρωση είναι αυτοματοποιημένη και όταν το ηλεκτρόδιο φτάσει σε αυτά τα δυναμικά, η σάρωση αντιστρέφει την κατεύθυνση. Συγκεκριμένα, αυτή η τεχνική διατηρεί την ακεραιότητα και την ενεργοποίηση της επιφάνειας του ηλεκτροδίου, εξαλείφει τις ενδιάμεσες χημικές αντιδράσεις κατά την ηλεκτρόλυση άλατος και διασφαλίζει ότι τα απελευθερωμένα αέρια αλληλεπιδρούν με άτομα οξυγόνου και υδρογόνου (Yamada et al., 2022).

Η εικόνα 3.1 απεικονίζει την τυπική γραμμική διακύμανση του δυναμικού με το χρόνο, οι δυναμικές τιμές των ανοδικών (EO₂) και καθοδικών (EH₂) απελευθερώσεων του O2 και του H2 θεωρούνται ως σημεία σάρωσης. Λόγω του τριγωνικού σχήματος της καμπύλης E-t, αυτή η προσέγγιση είναι επίσης γνωστή ως μέθοδος ποτενσιοστατικής τάσης.

Οι μερίδες 1-2-1', 1'-2'-1" κ.λπ. αποτελούν το πρώτο, το δεύτερο κ.ο.κ. ο κύκλος σάρωσης του δυναμικού, ενώ τα αύξοντα (1-2, 1'-2') και τα φθίνοντα (2-1', 2'-1") μέρη κάθε κύκλου αντιπροσωπεύουν ανοδικές σαρώσεις και καθοδικές σαρώσεις, οι οποίες ακολουθούνται από ένα αλλο. Κατά την ανοδική κίνηση στο ηλεκτρόδιο, υπάρχει. Η παραγωγή οξυγόνου συνοδεύεται από κατανάλωση σιδήρου και η παραγωγή νερού συνοδεύεται από εξάτμιση διοξειδίου του άνθρακα.



Εικόνα 3.1.1.: Διάγραμμα τριγωνικής μεταβολής του δυναμικού του ηλεκτροδίου[Borchert & Borchert, 2014]. Η ταχύτητα ή η διάρκεια της σάρωσης επηρεάζει άμεσα την ένταση του ρεύματος σε ολόκληρη την επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Αυτό οφείλεται στη συνεκτίμηση της πιθανής ταχύτητας σάρωσης, γνωστή και ως ρυθμός σάρωσης. Είναι απαραίτητο η χρονική παράγωγος του Ε να παραμένει σταθερή, μετρούμενη σε mVs-1 ή Vs⁻¹) (Borchert & Borchert, 2014).

Όταν η ταχύτητα σάρωσης είναι χαμηλή (0,1 έως 1 mV/sec), το ηλεκτρόδιο θεωρείται ότι έχει μια περίπου σταθερή τάση για μεγάλο χρονικό διάστημα. Στη συνέχεια, δηλώνουμε ότι η αντίδραση διεξάγεται υπό συνθήκες ισορροπίας. Αυτό περιλαμβάνει την κοινή (συνηθισμένη) μέθοδο της πολαρογραφίας.

Σε περιπτώσεις όπου ο ρυθμός σάρωσης υπερβαίνει τα 10 mV/s, το ηλεκτρόδιο θεωρείται ότι λειτουργεί υπό συνθήκες μη ισορροπίας. Η τάση που εφαρμόζεται στο ηλεκτρόδιο εργασίας, το οποίο έχει τη μορφή τριγωνικής κυματομορφής, παράγεται από μια γεννήτρια τάσης, όπως φαίνεται στο σχήμα 3.1. Περιλαμβάνεται επίσης μια διαγραμματική απεικόνιση της πειραματικής ρύθμισης για την κυκλική βολταμετρία.

Προκειμένου να διατηρηθεί ένα γραμμικό δυναμικό με την πάροδο του χρόνου στο ηλεκτρόδιο εργασίας, είναι σημαντικό να συγκρίνετε συνεχώς την πραγματική διαφορά δυναμικού (Ea) μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας (WE) και του ηλεκτροδίου αναφοράς (RE) με την ονομαστική τιμή (En) που παρέχεται από η γεννήτρια. Αυτή η εξίσωση, που εφαρμόζεται μέσω του ποτενσιοστάτη, υπολογίζει με ακρίβεια το δυναμικό των Ea και En με χρόνο ταχείας απόκρισης μικρότερο από 10-5 δευτερόλεπτα (Zeng & Zhang, 2010).



Εικόνα 3.1.2: Σχηματική παράσταση διάταξης Κυκλικής Βολταμετρίας[https://www.researchgate.net/]. Τα διαγράμματα της τάσης έναντι του ρεύματος που λαμβάνονται χρησιμοποιώντας τη διαμόρφωση που φαίνεται στο Σχήμα 3.2 είναι κοινώς γνωστά ως κυκλικά βολταμογράμματα. Αυτά τα διαγράμματα αντιπροσωπεύουν τη συμπεριφορά του ηλεκτροχημικού συστήματος όταν η τάση του ηλεκτροδίου αυξάνεται σταθερά και συνεχώς. Καθώς αυξάνεται η τάση του ηλεκτροδίου,

λαμβάνουν χώρα χημικές αντιδράσεις μέσα στο σύστημα, με αποτέλεσμα την αύξηση της έντασης του ρεύματος. Κάθε κορυφή που παρατηρείται στο βολταμμογράφημα αντιστοιχεί είτε σε ανοδική είτε σε καθοδική αντίδραση, υποδεικνύοντας μια ηλεκτροχημική διαδικασία οξείδωσης ή αναγωγής. Το μέγεθος του ρεύματος είναι ευθέως ανάλογο με τον ρυθμό αντίδρασης, με υψηλότερο ρυθμό να οδηγεί σε ισχυρότερο ρεύμα.



Εικόνα 3.1.3.: Κυκλικό βολταμογράφημα για μία αντιστρεπτή δράση [Bogdan et al., 2014]. Στο παρεχόμενο σχήμα, απεικονίζεται το εύρος των δυνατοτήτων σάρωσης, ξεκινώντας από το E1 και ολοκληρώνεται στο E2. Η αναγωγή του κυττάρου ΟΧ στο ερυθρό κύτταρο διέπεται πλέον από τη διάχυση. Καθώς το δυναμικό πλησιάζει το τυπικό δυναμικό ανόπτησης E₀, παρατηρείται μείωση του δυναμικού. Αυτό οδηγεί σε αύξηση του ρεύματος λόγω μείωσης της επιφανειακής συγκέντρωσης του ΟΧ, με αποτέλεσμα μια αυξημένη ροή (dC_{0x}/dx_(x=0)) του ΟΧ προς την επιφάνεια. Μετά το υποθετικό E₀, η συγκέντρωση του ΟΧ στην επιφάνεια θα μειωθεί προοδευτικά, ενώ η ροή θα φτάσει στο αποκορύφωμά της και στη συνέχεια θα μειωθεί καθώς η περιοχή γύρω από το ηλεκτρόδιο εξαντλείται από το στοιχείο ΟΧ και το στρώμα διάχυσης διαστέλλεται. Αυτό το συνολικό μοτίβο αντανακλάται σε γραφήματα τάσης-ρεύματος, τα οποία εμφανίζουν ρεύμα αιχμής αμέσως μετά την επίτευξη του κανοικού δυναμικού Ε₀. Είναι προφανές ότι η ταχύτητα με την οποία αλλάζει το δυναμικό επηρεάζει άμεσα το μέγεθος της ανόδου και της πτώσης του ρεύματος. Επιπλέον, μια μικρότερη σάρωση δυναμικού μεταξύ των δύο ακραίων τιμών αντιστοιχεί σε υψηλότερη μέγιστη τιμή ρεύματος.

Όταν ο ρυθμός μεταβολής του δυναμικού είναι μικρός, το γράφημα τάσης-τάσης εμφανίζει ένα τυπικό σιγμοειδές σχήμα, που μοιάζει με στατικό γράφημα. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, τα ύψη υποτίθεται ότι βρίσκονται σε ισορροπία για ταχύτητες u=dE/dt<0,1 mV/s. Εάν η κατεύθυνση της δυνητικής σάρωσης αντιστραφεί στο σημείο E2, θα συμβεί μια νέα γραμμική σάρωση με την ίδια ταχύτητα όπως πριν. Σε αυτό το σημείο, υπάρχει μια αξιοσημείωτη αύξηση στη συγκέντρωση του προϊόντος αναγωγής κοντά στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Ακόμη και κατά την αντίστροφη εξέλιξη του δυναμικού, το κόκκινο συστατικό συνεχίζει να παράγεται. Καθώς το δυναμικό πλησιάζει το E0, η συχνότητα του σχηματισμού Ερυθρού μειώνεται, αλλά μπορεί ακόμα να οξειδωθεί πίσω στο αρχικό συστατικό Υχ.

Αφού φτάσει το δυναμικό E0, το καθοδικό ρεύμα μεταβαίνει σε ανοδικό ρεύμα και φτάνει στο μέγιστο. Στη συνέχεια, επανέρχεται στο αρχικό δυναμικό του E1. Σε αυτό το στάδιο, το ανοδικό ρεύμα είναι χαμηλότερο από το καθοδικό ρεύμα που παρατηρείται στο δυναμικό E2. Αυτή η διαφορά προκύπτει λόγω της απουσίας του κόκκινου συστατικού στο διάλυμα. Κατά τη διάρκεια της αναγωγής του Ox, ένα μέρος του κόκκινου συστατικού δημιουργείται αλλά δεν επιστρέφει στο ηλεκτρόδιο. Αντίθετα, διαχέεται στο μεγαλύτερο μέρος του διαλύματος.

Καθώς επιτυγχάνονται τα πιθανά κέρδη από το αρχικό του ποσό, ολοκληρώνεται ένας κύκλος. Το παραπάνω σχήμα απεικονίζει τα μέγιστα καθοδικά και μέγιστα ρεύματα ανόδου, καθώς και το δυναμικό που σχετίζεται με αυτά τα δύο μέγιστα. Αυτές οι τιμές χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό, τον χαρακτηρισμό και τον ποσοτικό προσδιορισμό των διαφορετικών ουσιών στα διάφορα ηλεκτρόδια.

Η μέγιστη τιμή του ρεύματος (το ρεύμα στην κορυφή) είναι:

$$I_p = (2.69 * 10^5) n^{3/2} A D_0^{1/2} u^{1/2} C_0$$
⁽²⁸⁾

Όπου Ιp: κορυφή ανοδικού ρεύματος [A] n: αριθμός ηλεκτρονίων που εναλλάσσονται A: γεωμετρική επιφάνεια [cm²] Do: συντελεστής διάχυσης [cm²/s] Co: συγκέντρωση [mol/cm³] u: ρυθμός σάρωσης [V/s] Σε θερμοκρασία 25° C, τα διαγνωστικά κριτήρια για μια αναστρέψιμη ηλεκτροχημική αντίδραση είναι τα εξής: η κορυφή ρεύματος (ip) είναι ευθέως ανάλογη με την τετραγωνική ρίζα του δυναμικού (u), το δυναμικό κορυφής (Ep) δεν επηρεάζεται από το δυναμικό (u), ο λόγος του ανοδικού ρεύματος αιχμής (ipA) προς το ρεύμα καθοδικής κορυφής (ipC) είναι ίσος με 1, η διαφορά στα δυναμικά κορυφής (ΔEp) μεταξύ της ανοδικής κορυφής (EpA) και της καθοδικής κορυφής (EpC) είναι 56,5/n millivolts και η απόλυτη διαφορά μεταξύ του δυναμικού κορυφής (Ep/2) είναι 56,5/n millivolts.

Συμπερασματικά, μπορεί να υποστηριχθεί ότι κατά την εξέταση της αντίστροφης διαδρομής, το κυκλικό βολταμμογράφημα θα εμφανίσει ένα καμπύλο σχήμα που περιλαμβάνει δύο κύματα περίπου ίσου μεγέθους. Το ένα κύμα αντιστοιχεί στην ανοδική σάρωση, ενώ το άλλο αντιστοιχεί στην καθοδική σάρωση.

Όταν ο ρυθμός σάρωσης είναι χαμηλός, η μεταφορά μάζας γίνεται με πιο αργό ρυθμό σε σύγκριση με τη μεταφορά φορτίου. Αυτό οδηγεί σε ένα αναστρέψιμο κυκλικό βολταμμογράφημα. Ωστόσο, καθώς το δυναμικό αλλάζει με ταχύτερο ρυθμό, η μεταφορά μάζας αυξάνεται επίσης μέχρι να γίνει συγκρίσιμη με τον ρυθμό μεταφοράς φορτίου. Κατά συνέπεια, η απόκριση της αναστρέψιμης αντίδρασης γίνεται όλο και πιο μη αναστρέψιμη, προκαλώντας έναν προοδευτικό διαχωρισμό μεταξύ των κυμάτων προς τα κάτω και προς τα πάνω. Αυτό το φαινόμενο μπορεί να παρατηρηθεί στο σχήμα (3.4), το οποίο απεικονίζει τα κυκλικά βολταμογράμματα μιας μη αναστρέψιμης αντίδρασης σε διάφορους ρυθμούς μεταβολής τάσης. Είναι σημαντικό να τηρείτε τις οδηγίες του εκπαιδευτή κατά την ερμηνεία αυτών των αριθμών.

Καθώς ο ρυθμός μεταβολής του δυναμικού αυξάνεται σε μη αναστρέψιμες αντιδράσεις, τόσο το EpC όσο και το EpA αποκλίνουν περαιτέρω από το τυπικό δυναμικό αντίδρασης. Επιπλέον, υπάρχει μείωση στο ρεύμα αιχμής (Ip) σε σύγκριση με το ρεύμα της αντίστροφης αντίδρασης. Η σύνδεση μεταξύ μη αναστρέψιμων αντιδράσεων και Ip μπορεί να περιγραφεί ως εξής:

$$(Ip)_{irr} = (2.99 * 10^5)n(a_c n_a)^{1/2} A D_0^{1/2} u^{1/2} C_0$$
⁽²⁹⁾

Οι παράμετροι που εμπλέκονται στην ηλεκτροχημική αντίδραση περιλαμβάνουν την κορυφή του ανοδικού μη αναστρέψιμου ρεύματος (Ip), τον συνολικό αριθμό ηλεκτρονίων που συμμετέχουν στην αντίδραση ([A]n), τον αριθμό των ηλεκτρονίων (na), τον συντελεστή διέλευσης ρεύματος (αc), η γεωμετρική επιφάνεια (A) σε τετραγωνικά εκατοστά, ο συντελεστής διάχυσης (Do) σε τετραγωνικά

εκατοστά ανά δευτερόλεπτο, η συγκέντρωση (Co) σε moles ανά κυβικό εκατοστό και ο ρυθμός σάρωσης (u) σε βολτ ανά δευτερόλεπτο.

Συμπερασματικά, παρόμοια με τις αναστρέψιμες αντιδράσεις, η τιμή της Ιρ στις μη αναστρέψιμες αντιδράσεις είναι περίπου ανάλογη με την τετραγωνική ρίζα του παράγοντα μετάπτωσης αC και η συγκέντρωση του ηλεκτρενεργού συστατικού πλησιάζει το μηδέν. Ωστόσο, υπάρχει μια αξιοσημείωτη διάκριση μεταξύ αναστρέψιμων και μη αναστρέψιμων αντιδράσεων: η τιμή της Ιρ στις μη αναστρέψιμες αντιδράσεις επηρεάζεται τόσο από τον παράγοντα μετάπτωσης αC όσο και από την τιμή του na, που μπορεί να διαφέρει από τον συνολικό αριθμό ηλεκτρονίων που συμμετέχουν στην αντίδραση, που αντιπροσωπεύεται από n. Ο συντελεστής μετάβασης αC χρησιμεύει ως χρήσιμος δείκτης για τον προσδιορισμό του αν μια αντίδραση είναι μη αναστρέψιμη, καθώς αντιπροσωπεύει το μέγιστο δυναμικό ρεύμα. Στις αναστρέψιμες αντιδράσεις, το Ερ παραμένει σταθερό και δεν επηρεάζεται από τον ρυθμό μεταβολής του δυναμικού, ενώ στις μη αναστρέψιμες αντιδράσεις, το Ερ μετατοπίζεται σε υψηλότερες τάσεις καθώς αυξάνεται ο ρυθμός μεταβολής του δυναμικού. Τα κριτήρια για τον εντοπισμό μη αναστρέψιμων αντιδράσεων σε θερμοκρασία 25 βαθμών Κελσίου είναι τα εξής:

Η διαφορά μεταξύ των δυναμικών (Ep)A και (Ep)C είναι μεγαλύτερη από 57/n mV, ενώ η απόλυτη διαφορά |Ep- είναι ίση με 48 mV. Επιπλέον, όταν το u αυξάνεται κατά δέκατο, υπάρχει μια μετατόπιση του Ep προς τα θετικά ή αρνητικά δυναμικά κατά 30 mV. Επιπλέον, το Ip είναι ευθέως ανάλογο με το u.

Σε χαμηλότερους ρυθμούς πιθανής μεταβολής, μια απόκριση θεωρείται αναστρέψιμη. Ωστόσο, όσο αυξάνονται τα ποσοστά, γίνεται μη αναστρέψιμο. Η μετάβαση από την αναστρέψιμη σε μη αναστρέψιμη συμπεριφορά, ή το αντίστροφο, περιλαμβάνει τη διέλευση από ένα εύρος ενδιάμεσων ταχυτήτων, τις οποίες αναφέρουμε ως ημι-αναστρέψιμη συμπεριφορά. Κατά τη διάρκεια αυτής της μεταβατικής φάσης, τόσο οι καθοδικές όσο και οι ανοδικές αντιδράσεις συμβάλλουν στο συνολικό ρεύμα. Για να προσδιοριστεί εάν η συμπεριφορά είναι ημι-αναστρέψιμη στους 25 βαθμούς Κελσίου, χρησιμοποιούνται τα ακόλουθα κριτήρια:

Καθώς αυξάνεται το u, αυξάνεται επίσης το Ip, αλλά όχι με γραμμικό τρόπο. Όταν τα αC και αA είναι και τα δύο 0,5, το Ip/Ip ισούται με 1. Η μεταβολή στο Ep είναι μεγαλύτερη από 56,5/n mV και αυξάνεται περαιτέρω καθώς αυξάνεται το u. Επιπλέον, το Ep μετατοπίζεται προς πιο αρνητικές τιμές καθώς αυξάνεται το u.

3.2 Μαγνητικό πεδίο

Το μαγνητικό πεδίο είναι ένα διανυσματικό πεδίο που ασκεί μαγνητική δύναμη σε κινούμενα φορτισμένα σωματίδια και μαγνητικά υλικά, που αντιπροσωπεύεται από το σύμβολο B και μετριέται σε tesla (T). Όλα τα φορτισμένα σωματίδια δημιουργούν ηλεκτρικά πεδία και αυτά τα πεδία μπορούν να ανιχνευθούν από άλλα φορτισμένα σωματίδια με αποτέλεσμα ηλεκτρική δύναμη. Όλα τα κινούμενα φορτισμένα δημιουργούν μαγνητικά πεδία και όλα τα κινούμενα σωματίδια δημιουργούν μαγνητική πεδία και αυτά το σύμβολο B και μετριέται σε tesla (T). Όλα τα φορτισμένα σωματίδια δημιουργούν ηλεκτρικά πεδία και αυτά τα πεδία μπορούν να ανιχνευθούν από άλλα φορτισμένα σωματίδια με αποτέλεσμα ηλεκτρική δύναμη. Όλα τα κινούμενα φορτισμένα σωματίδια δημιουργούν μαγνητικά πεδία και όλα τα κινούμενα φορτισμένα σωματίδια με αποτέλεσμα τη μαγνητική δύναμη.

Τα μαγνητικά πεδία προέρχονται από διάφορες πηγές, συμπεριλαμβανομένων των μόνιμων μαγνητών, οι οποίοι περιέχουν υλικά όπως ο σίδηρος και το νικέλιο που έχουν εγγενείς μαγνητικές ιδιότητες και οι ηλεκτρομαγνήτες, οι οποίοι δημιουργούνται με τη διέλευση ηλεκτρικού ρεύματος μέσω των συρμάτινων πηνίων. Η αλληλεπίδραση ενός μαγνητικού πεδίου με ένα κινούμενο ηλεκτρικό φορτίο περιγράφεται από τη δύναμη Lorentz, η οποία δρα κάθετα τόσο στην ταχύτητα του φορτίου όσο και στην κατεύθυνση του μαγνητικού πεδίου. Αυτή η σχέση μπορεί να απεικονιστεί χρησιμοποιώντας γραμμές μαγνητικού πεδίου που προέρχονται από τον βόρειο πόλο ενός μαγνήτη και εισέρχονται στον νότιο πόλο, με την πυκνότητα αυτών των γραμμών να υποδηλώνει την ισχύ του πεδίου (Roth, 2011).

Σύμφωνα με το νόμο του Gauss για τον μαγνητισμό, η συνολική μαγνητική ροή μέσω κάθε κλειστής επιφάνειας είναι μηδέν, που σημαίνει ότι οι γραμμές μαγνητικού πεδίου είναι συνεχείς και δεν ξεκινούν ή τελειώνουν. Αυτές οι αρχές στηρίζουν ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών, από ηλεκτρικούς κινητήρες που μετατρέπουν την ηλεκτρική ενέργεια σε μηχανική ενέργεια έως μετασχηματιστές που βασίζονται σε μαγνητικά πεδία για αποτελεσματική μεταφορά ενέργειας (Fundamentals of Magnetic Fields, 2002).

Μελέτες έχουν δείξει ότι η εφαρμογή ενός μαγνητικού πεδίου μπορεί να ενισχύσει την παραγωγή υδρογόνου σε πρακτικές εφαρμογές. Ο μηχανισμός πίσω από αυτή τη βελτίωση αποδίδεται στη δύναμη Lorentz, γνωστή και ως μαγνητοϋδροδυναμική δύναμη (MHD- MagnetoHydroDynamic). Αυτή η δύναμη δημιουργεί συναγωγή, η οποία ενισχύει τη μεταφορά μάζας και μειώνει τόσο την ωμική πτώση τάσης. Μεταξύ των διαφορετικών υλικών, τα σιδηρομαγνητικά υλικά όπως το νικέλιο έχουν βρεθεί ότι είναι καλύτερα υλικά καθόδου υπό μαγνητικό πεδίο σε σύγκριση με τα παραμαγνητικά (πλατίνα) και τα διαμαγνητικά (γραφίτης). Επιπλέον, η συναγωγική ροή που προκαλείται από το μαγνητικό πεδίο αυξάνει την απομάκρυνση των φυσαλίδων, μειώνοντας έτσι την κάλυψη της ενεργής επιφάνειας των ηλεκτροδίων. Έχει επίσης αποδειχθεί ότι διαφορετικές

διαμορφώσεις μαγνητικού πεδίου μπορούν να παράγουν διακριτά μοτίβα μεταφοράς ροής, καθένα από τα οποία έχει μοναδικά αποτελέσματα στη διαδικασία ηλεκτρόλυσης του νερού (Chen et al., 2022).

Η έρευνα για τις επιδράσεις των μαγνητικών δυνάμεων στην ηλεκτροχημεία έχει επικεντρωθεί σε μεγάλο βαθμό στην ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση, όπου η εισαγωγή μαγνητικού πεδίου κατά την ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση χαμηλού ρεύματος ενισχύει τη μεταφορά του ηλεκτρολυτικού διαλύματος μέσω της δύναμης Lorentz. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα μειωμένη συγκέντρωση και ωμική πόλωση, αυξάνοντας τελικά την πυκνότητα ρεύματος. Οι Matsushima et al. εφάρμοσαν μαγνητικά πεδία στην επιμετάλλωση χαλκού, παρατηρώντας ότι τα ηλεκτρομαγνητικά φαινόμενα ενισχύουν τη συναγωγική κίνηση των ιόντων, η οποία αυξάνει τη διάχυση της συγκέντρωσης ιόντων, την πυκνότητα ρεύματος και τους ρυθμούς εναπόθεσης στις επιφάνειες. Ομοίως, οι Bund et al. ερεύνησαν την περιοριστική πυκνότητα ρεύματος σε διαφορετικές περιοχές ηλεκτροδίων και προσανατολισμούς μαγνητικού πεδίου μέσα σε ένα σταθερό μαγνητικό πεδίο 1 Τ, διαπιστώνοντας ότι η κατεύθυνση του μαγνητικού πεδίου επηρεάζει τις δυνάμεις Lorentz, οι οποίες με τη σειρά τους επηρεάζουν τη φυσική συναγωγή και τη μεταφορά μάζας. Οι Weier et al. μέτρησαν τις μέγιστες ταχύτητες του ηλεκτρολυτικού διαλύματος χρησιμοποιώντας ψηφιακή ταχύτητα μέτρησης εικόνας σωματιδίων και σημείωσε ότι οι προκύπτουσες συναγωγικές ροές, που οδηγούνται από μεταβαλλόμενες κατευθύνσεις της δύναμης Lorentz, παρουσιάζουν διακριτά μοτίβα προς τα πάνω και προς τα κάτω (Lin, M.-Y et al., 2012).

Να αναφερθεί βέβαια ότι το μέγεθος του μαγνητικού πεδίου επηρεάζει την παραγωγή υδρογόνου στη διαδικασία ηλεκτρόλυσης του νερού, αλλά ο πιο επιδραστικός παράγοντας είναι το βαθμωτό μαγνητικό πεδίο που χρησιμοποιείται για την ηλεκτρόλυση του νερού. Ένα μαγνητικό πεδίο που είναι κανονικό στην επιφάνεια του οριζόντιου ηλεκτροδίου προκαλεί φυσαλίδες να περιστρέφονται και να εξαπλώνονται μεταξύ των ηλεκτροδίων, γεγονός που αυξάνει την απόδοση της ηλεκτρόλυσης (Chen et al., 2022).

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Κεφάλαιο 4: Πειραματική διαδικασία-Συμπεράσματα

4.1 Πειραματική διαδικασία

Πείραμα 1: Ηλεκτρόλυση Νερού με Διάλυμα 30% w/v NaOH

Υλικά:

- 60g NaOH (υδροξείδιο του νατρίου)
- 200 ml απιονισμένο νερό
- Ογκομετρικός κύλινδρος
- Ζυγαριά ακριβείας
- Επιπλατινωμένο φύλλο τιτανίου και Inconel 625 (κράμα νικελίου) ως ηλεκτρόδια

Διαδικασία:

1. Ζυγίσαμε 60g NaOH με τη χρήση ζυγαριάς ακριβείας.

2. Προσθέσαμε το NaOH σε 200ml απιονισμένου νερού, ανακατεύοντας συνεχώς μέχρι να διαλυθεί πλήρως.

3. Τοποθετήσαμε το διάλυμα σε δοχείο ηλεκτρόλυσης.

- 4. Συναρμολογήσαμε την ηλεκτρολυτική διάταξη, χρησιμοποιώντας πλατίνα ως ανόδο και Inconel ωςκάθοδο.
- 5. Ρυθμίσαμε το πείραμα να τρέχει με dc για καθορισμένο χρονικό διάστημα.
- 6. Μετρήσαμε το pH και τη θερμοκρασία του διαλύματος πριν και μετά την ηλεκτρόλυση.

Αναλυτικά:

Η αρχική δοκιμή ηλεκτρόλυσης νερού πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας ένα διάλυμα που αποτελείται από 30% w/v υδροξείδιο του νατρίου (NaOH) σε απιονισμένο νερό. Για να δημιουργηθεί αυτό το διάλυμα, ζυγίστηκε προσεκτικά μια ακριβής μέτρηση 60 γραμμαρίων NaOH και συνδυάστηκε με 200 ml απιονισμένο νερού, εξασφαλίζοντας συνεχή ανάδευση μέχρι την πλήρη διάλυση. Το προκύπτον διάλυμα στη συνέχεια μεταφέρθηκε σε ένα δοχείο ηλεκτρόλυσης, όπου η ηλεκτρολυτική κυψέλη κατασκευάστηκε χρησιμοποιώντας πλατίνα ως άνοδο και Inconel ως κάθοδο. Καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος, εφαρμόστηκε για προκαθορισμένη διάρκεια. Οι αξιοσημείωτες παρατηρήσεις περιελάμβαναν την καταγραφή των μετρήσεων του pH και της θερμοκρασίας πριν και μετά τη διαδικασία ηλεκτρόλυσης. Αρχικά, το διάλυμα έδειξε τιμή pH 13,5 και θερμοκρασία 37,0°C. Με την ολοκλήρωση του πειράματος, το επίπεδο pH μειώθηκε στο 13,02, ενώ η θερμοκρασία αυξήθηκε ελαφρά στους 38,7 °C.

Πείραμα 2: Ηλεκτρόλυση Νερού με Πλατίνα και Γραφίτη

Υλικά:

- Πλατίνα και γραφίτης ως ηλεκτρόδια
- Διάλυμα NaOH
- Ογκομετρικός κύλινδρος
- Ζυγαριά ακριβείας

Διαδικασία:

1. Προετοιμάσαμε διάλυμα NaOH.

Συναρμολογήσαμε την ηλεκτρολυτική διάταξη, χρησιμοποιώντας πλατίνα ως άνοδο και γραφίτη ως κάθοδο.

3. Ρυθμίσαμε το πείραμα να τρέχει με σταθερό ρεύμα για καθορισμένο χρονικό διάστημα.

4. Μετρήσαμε το pH και τη θερμοκρασία του διαλύματος πριν και μετά την ηλεκτρόλυση.

Αναλυτικά:

Η δεύτερη δοκιμή της ηλεκτρόλυσης νερού με χρήση ηλεκτροδίων πλατίνας και γραφίτη πραγματοποιήθηκε στις 3 Φεβρουαρίου 2023. Για να επαναληφθεί το πρώτο πείραμα, παρασκευάστηκε ένα διάλυμα NaOH. Η διάταξη για την ηλεκτρόλυση περιελάμβανε τη συναρμολόγηση της πλατίνας ως άνοδος και του γραφίτη ως καθόδου. Εφαρμόστηκε σταθερό ρεύμα σε όλη την καθορισμένη διάρκεια του πειράματος. Έγιναν αξιοσημείωτες μετρήσεις του pH και της θερμοκρασίας του διαλύματος πριν και μετά την ηλεκτρόλυση. Αρχικά, το διάλυμα είχε ρΗ 13,63 και θερμοκρασία 35,2°C. Μετά την ολοκλήρωση της δοκιμής, το pH έπεσε στο 13,31 και η θερμοκρασία μειώθηκε στους 31,7°C.

Πείραμα 3: Ηλεκτρόλυση Νερού με Πλατίνα και Inconel

Υλικά:

- Πλατίνα και Inconel ως ηλεκτρόδια
- Διάλυμα NaOH
- Ογκομετρικός κύλινδρος
- Ζυγαριά ακριβείας

Διαδικασία:

1. Προετοιμάσαμε διάλυμα NaOH.

 Συναρμολογήσαμε την ηλεκτρολυτική διάταξη, χρησιμοποιώντας πλατίνα ως ανόδιο και Inconel ως καθόδιο.

3. Ρυθμίσαμε το πείραμα να τρέχει με σταθερό ρεύμα για καθορισμένο χρονικό διάστημα.

4. Μετρήσαμε το pH και τη θερμοκρασία του διαλύματος πριν και μετά την ηλεκτρόλυση.

Αναλυτικά:

Η τρίτη δοκιμή που αφορούσε την ηλεκτρόλυση νερού με χρήση ηλεκτροδίων πλατίνας και Inconel πραγματοποιήθηκε στις 8 Σεπτεμβρίου 2023. Για την παρασκευή του διαλύματος NaOH ακολουθήθηκε η ίδια μέθοδος από προηγούμενα πειράματα. Το συγκρότημα για την ηλεκτρόλυση αποτελούνταν από πλατίνα ως άνοδο και Inconel ως κάθοδο. Το πείραμα προχώρησε με σταθερό ρεύμα για συγκεκριμένη διάρκεια. Σε όλη τη διάρκεια της διαδικασίας πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις για το pH και τη θερμοκρασία του διαλύματος πριν και μετά την ηλεκτρόλυση. Αρχικά, το διάλυμα είχε ρΗ 13,71 και θερμοκρασία 30,78°C. Με την ολοκλήρωση του πειράματος, το pH έπεσε στο 13,51, ενώ η θερμοκρασία μειώθηκε στους 27,6°C.



Εικόνα 4.1.1.: Ζύγιση NaOH, 11.1g.



Εικόνα 4.1.2.: Συσκευασία Sodium Hydroxide (NaOH)



Εικόνα 4.1.3.: Ογκομετρικός κύλινδρος με νερό.



Εικόνα 4.1.4: <mark>Απ</mark>ιονισμένο νερό σε φιάλη.



Εικόνα 4.1.5.: Φιάλη με απιονισμένο νερό και βάρος 11.1g.



Εικόνα 4.1.6.: Διατάξεις μέτρησης.

4.2 Αποτελέσματα

4.2.1 pH και θερμοκρασία

4.2.1.1. Πείραμα 1

Η εναρκτήρια δοκιμή που περιελάμβανε ένα διάλυμα αποτελούμενο από 30% w/v NaOH διαλυμένο σε απιονισμένο νερό. Οι αρχικές μετρήσεις κατέγραψαν επίπεδο pH 13,5 και θερμοκρασία 37,0 °C. Μετά την ολοκλήρωση της διαδικασίας ηλεκτρόλυσης, το επίπεδο του pH παρουσίασε πτώση στο

13,02, συνοδευόμενο από ελαφρά αύξηση της θερμοκρασίας στους 38,7°C. Η μείωση του pH σημαίνει τη δημιουργία ιόντων που μειώνουν την αλκαλικότητα του διαλύματος, ενώ η αύξηση της θερμοκρασίας μπορεί να αποδοθεί στην απελευθέρωση ενέργειας κατά την ηλεκτρόλυση.Η ηλεκτρόλυση έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή ιόντων που μειώνουν την αλκαλικότητα του διαλύματος, η οποία υποδεικνύεται από τη μείωση του pH. Επιπλέον, η απελευθέρωση ενέργειας κατά την ηλεκτρόλυση ενέργειας κατά την ηλεκτρόλυση του διαλύματος.

4.2.1.2. Πείραμα 2

Στο πείραμα 2 όπου ως ηλεκτρόδια χρησιμοποιήθηκαν πλατίνα και γραφίτης αρχικά το pH μετρήθηκε στο 13,63, συνοδευόμενο από θερμοκρασία 35,2 °C. Με την ολοκλήρωση της ηλεκτρόλυσης, το επίπεδο pH μειώθηκε στο 13,31, ενώ η θερμοκρασία μειώθηκε στους 31,7 °C. Αυτές οι μεταβολές στο pH και τη θερμοκρασία υποδηλώνουν ότι η δυναμική της αντίδρασης στο δεύτερο πείραμα διέφερε από το πρώτο, πιθανώς να αποδοθεί στη χρήση διαφορετικών ηλεκτροδίων. Με βάση τη μείωση της θερμοκρασίας και την πτώση του pH, μπορεί να συναχθεί ότι το δεύτερο πείραμα είχε διακριτά χαρακτηριστικά σε σύγκριση με το πρώτο. Η συμπερίληψη του γραφίτη μπορεί να έχει επηρεάσει τόσο τη χημική αντίδραση όσο και τη ρύθμιση της θερμοκρασίας θα μπορούσε να αποδοθεί είτε σε προσαρμογές στη διαμόρφωση της συσκευής είτε σε παραλλαγές στο περιβάλλον.

4.2.1.3. Πείραμα 3

Στο πείραμα 3 όπου ως ηλεκτρόδια χρησιμοποιήθηκαν η πλατίνα και Inconel αρχικά το pH καταγράφηκε στο 13,71, συνοδευόμενο από θερμοκρασία 30,78 °C. Με την ολοκλήρωση της διαδικασίας ηλεκτρόλυσης, το επίπεδο pH μειώθηκε στο 13,51, ενώ η θερμοκρασία έπεσε στους 27,6°C. Αυτή η μείωση του pH ευθυγραμμίζεται με προηγούμενα ευρήματα, ενώ η μείωση της θερμοκρασίας σημαίνει βελτιωμένο θερμικό έλεγχο που επιτυγχάνεται με τη χρήση του Inconel ως υλικό ηλεκτροδίου.Η μείωση του pH ευθυγραμμίζεται με τα ευρήματα από προηγούμενα πειράματα, υποδεικνύοντας συνέπεια. Η μείωση της θερμοκρασίας υποδηλώνει ότι το Inconel μπορεί να διαθέτει ανώτερες δυνατότητες στη θερμική ρύθμιση σε σύγκριση με τα άλλα υλικά που χρησιμοποιούνται. Η χρήση του Inconel ως ηλεκτροδίου στην ηλεκτρόλυση θα μπορούσε ενδεχομένως να βελτιώσει την απόδοση όσον αφορά τη διαχείριση των θερμοκρασιών του συστήματος.

Τα αποτελέσματα δίνονται συνολικά στο ακόλουθο πίνακα.

Υλικά	Αρχικές Συνθήκες (pH, T)	Τελικές Συνθήκες (pH, T)	Ζυγίσεις (g)
30% NaOH σε απιονισμένο νερό	13.5, 37.0 °C	13.02, 38.7 °C	60.09, 60.14
30% NaOH σε απιονισμένο νερό, Πλατίνα, γραφίτης	13.63, 35.2 °C	13.31, 31.7 °C	60.09, 60.14
30% NaOH σε απιονισμένο νερό, Πλατίνα, Inconel	13.71, 30.78 °C	13.51, 27.6 °C	60.09, 60.14

Πίνακας 4.2. Συνοπτική παρουσίαση των αποτελεσμάτων των τριών πειραμάτων

Παρατηρώντας τις τιμές φαίνεται ότι ανεξάρτητα από τα ηλεκτρόδια που χρησιμοποιήθηκαν, τα πειράματα έδειξαν ότι το pH του διαλύματος NaOH μειώνεται κατά την ηλεκτρόλυση του νερού. Ωστόσο, η επιλογή του υλικού ηλεκτροδίου επηρεάζει τη θερμοκρασία του συστήματος.

4.2.2 Κυκλική βολταμετρία

Στόχος των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν ήταν η διερεύνηση της διαδικασίας της ηλεκτρόλυσης του νερού και η μέτρηση των ηλεκτρικών χαρακτηριστικών (ρεύμα και τάση) σε διάφορα σενάρια, χρησιμοποιώντας διαφορετικά υλικά ηλεκτροδίων. Αυτά τα σενάρια περιλάμβαναν διαφορετικές ταχύτητες σάρωσης και την ενσωμάτωση μαγνητών. Η επακόλουθη ανάλυση παρέχει μια ολοκληρωμένη αξιολόγηση των ευρημάτων του πειράματος:

Μετρήσεις με Χαλκό

Οι μετρήσεις για τον Χαλκό (COPPER) διεξήχθησαν χρησιμοποιώντας ρυθμούς σάρωσης 20 mVs⁻¹ και 50 mVs⁻¹. Στα ακόλουθα διαγράμματα δίνονται τα κυκλικά βολταμογραφήματα.

A)



I-V



I-V

Εικόνα 4.2.2.1. Κυκλικά βολταμογραφήματα χαλκού σε A) 20 mVs⁻¹ και B) 50 mVs⁻¹.

Τα ευρήματα έδειξαν ότι καθώς αυξανόταν η ταχύτητα σάρωσης, υπήρχε αντίστοιχη αύξηση του ρεύματος σε κάθε επίπεδο τάσης. Αυτή η παρατήρηση υποδηλώνει ότι η αντίδραση γίνεται πιο εμφανής καθώς αυξάνεται η ταχύτητα σάρωσης, με αποτέλεσμα μεγαλύτερη κινητοποίηση ιόντων. Μεταξύ των διαφορετικών ταχυτήτων παρατηρείται κυρίως αλλαγής στην τιμή του ρεύματος καθόδου. Η καμπύλη στη δεύτερη περίπτωση είναι λιγότερο οξεία και φτάνει χαμηλότερη τιμή σε σχέση με τη μικρότερη ταχύτητα σάρωσης. Επίσης στη δεύτερη περίπτωση αλλάζει και η τιμή του δυναμικού. Η μετατόπιση αυτή υποδεικνύει ότι η αντίδραση ελέγχεται από την ταχύτητα και όχι από τη διάχυση.

Μετρήσεις με CuNi (Επινικελωμένος χαλκός)

Οι μετρήσεις για το κράμα CuNi διεξήχθησαν χρησιμοποιώντας ρυθμούς σάρωσης 20 mVs⁻¹ και 50 mVs⁻¹. Στα ακόλουθα διαγράμματα δίνονται τα κυκλικά βολταμογραφήματα.





Καθώς η τάση και η ταχύτητα σάρωσης αυξάνονταν, οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν με CuNi παρουσίασαν συγκρίσιμη τάση με τον χαλκό, δείχνοντας αύξηση του ρεύματος, ωστόσο η τιμή του ανοδικού και καθοδικού ρεύματος είναι πιο χαμηλή σε σχέση με τον χαλκό. Επιπλέον, σε υψηλότερη ταχύτητα σάρωσης η τιμή του ανοδικού ρεύματος σχεδόν διπλασιάζεται Αυτά τα ευρήματα παρέχουν περαιτέρω στοιχεία για την υψηλή αντιδραστικότητα των ηλεκτροδίων CuNi όταν υποβάλλονται σε υψηλότερες ταχύτητες σάρωσης. Ωστόσο στην αναγωγική πορεία παρατηρούνται δύο κορυφές καθοδικού ρεύματος.

• Μετρήσεις με Inconel

Οι μετρήσεις για το κράμα Inconel διεξήχθησαν αντίστοιχα όπως και στις προηγούμενες περιπτώσεις χρησιμοποιώντας ρυθμούς σάρωσης 20 mVs⁻¹ και 50 mVs⁻¹. Στα ακόλουθα διαγράμματα δίνονται τα κυκλικά βολταμογραφήματα.





Η χρήση του Inconel στις μετρήσεις έδωσε ενδιαφέροντα ευρήματα, επιδεικνύοντας αξιέπαινη θερμική ρύθμιση και απόδοση σε διάφορα σενάρια. Και στις δύο ταχύτητες σάρωσης το σχήμα της καμπύλης παραμένει συμμετρικκό. Τα αποτελέσματα παρουσίασαν συνεπείς και ασφαλείς μετρήσεις, με το ρεύμα να παρουσιάζει άμεση συσχέτιση τόσο με την τάση όσο και με την ταχύτητα σάρωσης.

Επίσης, στην περίπτωση αυτή εφαρμόστηκε και μαγνητικό πεδίο με ένα μαγνήτη και τα αποτελέσματα δίνονται ακολούθως. Όπως φαίνεται η εφαρμογή του μαγνητικού πεδίου δεν

επηρέασε τις κορυφές και γενικά τις τιμές στην χαμηλή ταχύτητα σάρωσης ωστόσο στην υψηλή ταχύτητα σάρωσης μειώθηκε το ρεύμα καθόδου.



Εικόνα 4.2.2.3. Κυκλικά βολταμογραφήματα Inconel σε A) 20 mVs⁻¹ και B) 50 mVs⁻¹ με την εφαρμογή μαγνητικού πεδίου.

Κατά την εφαρμογή του μαγνητικού πεδίου με χρήση ενός μαγνήτη στην πλευρά του ηλεκτροδίου αναφοράς τα κυκλικά βολταμογραφήματα δίνονται παρακάτω. Παρατηρείται μετατόπιση της αιχμής του φαινομένου.





Στην περίπτωση που ο μαγνήτης εφαρμόστηκε από την απέναντι πλευρά του ηλεκτροδίου η αιχμή του ρεύματος είναι σε πιο χαμηλές τιμές σε σχέση με το πείραμα που ο μαγνήτης ήταν στην πλευρά του ηλεκτροδίου. Επίσης οι κορυφές είναι πιο ευρείς και εμφανίζονται διπλές.





Τέλος στην περίπτωση που εφαρμόστηκαν 4 μαγνήτες τα κυκλικά βολταμογραφήματα δίνονται στην ακόλουθη εικόνα. Σε αυτή την περίπτωση η τιμή αιχμής ρεύματος εντοπίζεται ακόμη πιο χαμηλά. Στην περίπτωση που εφαρμόστηκαν 4 μαγνήτες από την αντίθετη πλευρά του ηλεκτροδίου αναφοράς η αιχμή ρεύματος όπως φαίνεται και στην Εικόνα 4.2.2.7. είναι υψηλότερη σε σχέση με την περίπτωση που το μαγνητικό πεδίο των 4 μαγνητών εφαρμόζεται από την πλευρά του ηλεκτροδίου αναφοράς



Εικόνα 4.2.2.6. Κυκλικά βολταμογραφήματα Inconel σε A) 20 mVs⁻¹ και B) 50 mVs⁻¹ με την εφαρμογή μαγνητικού πεδίου από την πλευρά του ηλεκτροδίου αναφοράς.



Εικόνα 4.2.2.7. Κυκλικά βολταμογραφήματα Inconel σε A) 20 mVs⁻¹ και B) 50 mVs⁻¹ με την εφαρμογή μαγνητικού πεδίου από την αντίθετη πλευρά του ηλεκτροδίου αναφοράς.

• Μετρήσεις με Γραφίτη (Graphite)

Οι μετρήσεις με γραφίτη έδειξαν μικρότερα ρεύματα σε σύγκριση με τα άλλα υλικά, κάτι που αναμενόταν λόγω της διαφορετικής φύσης του γραφίτη ως ηλεκτρόδιο. Επίσης, δεν παρατηρείται συμμετρία στο γράφημα καθώς το καθοδικό ρεύμα έχει πολύ χαμηλή τιμή. Ωστόσο, οι μετρήσεις ήταν σταθερές και επαναλήψιμες.



Εικόνα 4.2.2.8. Κυκλικά βολταμογραφήματα γραφίτη σε 20 mVs⁻¹.

Συμπεράσματα

Η απόδοση της ηλεκτρόλυσης επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από την επιλογή των υλικών των ηλεκτροδίων και την ταχύτητα σάρωσης, όπως αποδεικνύεται από τα πειράματα. Παρατηρήθηκε ότι το Inconel και η πλατίνα συμβάλλουν στη βελτιωμένη θερμική διαχείριση, ενώ ο χαλκός και το CuNi παρουσιάζουν υψηλότερα ρεύματα όταν αυξάνονται οι ταχύτητες σάρωσης. Η αξιοπιστία των πειραμάτων επικυρώνεται από τις συνεπείς και αναπαραγώγιμες μετρήσεις, οι οποίες προσφέρουν πολύτιμες γνώσεις για τη βελτίωση των διαδικασιών ηλεκτρόλυσης και την επιλογή των καταλληλότερων υλικών για συγκεκριμένες εφαρμογές.

Μέσα από τα πειράματα που διεξήχθησαν, παρατηρήθηκε ότι η διαδικασία ηλεκτρόλυσης του νερού με τη βοήθεια διαλύματος NaOH προκαλεί μεταβολές τόσο στο pH όσο και στη θερμοκρασία του διαλύματος. Συγκεκριμένα, η πλατίνα και το Inconel παρουσιάζουν ανώτερη θερμική ρύθμιση σε σύγκριση με τον γραφίτη. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα άλλων μελετών έχει φανεί ότι σε υψηλότερη θερμοκρασία του ηλεκτρολύτη ο ρυθμός παραγωγής υδρογόνου είναι υψηλότερος. Μάλιστα αυτού του τύπου το ηλεκτρόδιο έχει αποδειχθεί ανθεκτικό. Οι Nikiforov et al., (2011) εφάρμοσαν βολταμετρία σταθερής κατάστασης χρησιμοποιήθηκε σε συνδυασμό με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης και φασματοσκοπία ακτίνων Χ ενεργειακής διασποράς για την αξιολόγηση της σταθερότητας των αναφερθέντων υλικών. Διαπιστώθηκε ότι οι ανοξείδωτοι χάλυβες ήταν οι λιγότερο ανθεκτικοί στη διάβρωση υπό ισχυρή ανοδική πόλωση. Μεταξύ των κραμάτων, αυτά που βασιζόταν στο νικέλιο παρουσίασαν την υψηλότερη αντίσταση στη διάβρωση στο προσομοιωμένο

μέσο ηλεκτρολύτη PEM. Συγκεκριμένα, το Inconel® 625 ήταν το πιο πολλά υποσχόμενο από τα δοκιμασμένα ανθεκτικά στη διάβρωση κράματα για το ανοδικό διαμέρισμα στην ηλεκτρόλυση ατμού υψηλής θερμοκρασίας (Nikiforov et al., 2011).

Ο έλεγχος της θερμοκρασίας κατά την ηλεκτρόλυση επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από την επιλογή των υλικών των ηλεκτροδίων, όπως αποδεικνύεται από τις μετρήσεις. Επιπλέον, η μείωση του pH που παρατηρήθηκε σε όλες τις δοκιμές υποδηλώνει τη δημιουργία υδροξυλίων ή άλλων ιόντων που μειώνουν την αλκαλικότητα του διαλύματος. Η χρήση διαφορετικών ηλεκτροδίων μπορεί να επηρεάσει τόσο την αποτελεσματικότητα της ηλεκτρόλυσης όσο και την αποδοτικότητα της παραγωγής υδρογόνου ή άλλων αποτελεσμάτων αντίδρασης.

Με την επιτυχή αναπαραγωγή των πειραμάτων και τη λήψη συγκρίσιμων αποτελεσμάτων, επιβεβαιώθηκε η σταθερότητα και η αξιοπιστία των μετρήσεων. Αυτά τα πολύτιμα δεδομένα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη βελτίωση των τεχνικών ηλεκτρόλυσης και τον προσδιορισμό των καταλληλότερων υλικών για διάφορες εφαρμογές.

Βιβλιογραφία

Abdel-Aal, H. K., & Aggour, M. S. (2014). Διύλιση πετρελαίου: τεχνολογία και οικονομία. Τύπος CRC.

Abaspour, A., Parsa, N. T., & Sadeghi, M. (2014). A new feedback Linearization-NSGA-II based control design for PEM fuel cell. *International Journal of Computer Applications*, 97(10).

Brauns, J., & Turek, T. (2020). Alkaline water electrolysis powered by renewable energy: A review. *Processes*, 8(2), 248.

Chen, Y.-J., Li, Y.-H., & Chen, C.-Y. (2022). Studying the effect of electrode material and magnetic field on hydrogen production efficiency. *Magnetochemistry*, 8(5), 53. https://doi.org/10.3390/magnetochemistry8050053

Dai, S., Shen, P., Deng, W., & Yu, Q. (2024). Hydrogen energy in electrical power systems: A review and future outlook. *Electronics*, *13*(17), 3370. <u>https://doi.org/10.3390/electronics13173370</u>.

David, M., Ocampo-Martínez, C., & Sánchez-Peña, R. (2019). Advances in alkaline water electrolyzers: A review. Journal of Energy Storage, 23, 392-403.

Evo, https://www.evo.co.uk

Fundamentals of Magnetic Fields. (2002). *Electromagnetics Explained*, *51–74*. doi:10.1016/b978-075067403-4/50004-5.

Guillet, N., & Millet, P. (2015). Alkaline water electrolysis. *Hydrogen production: electrolysis*, 117-166.

Incer-Valverde, J., Korayem, A., Tsatsaronis, G., & Morosuk, T. (2023). "Colors" of hydrogen: Definitions and carbon intensity. *Energy Conversion and Management*, 291, 117294. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2023.117294.

Klopčič, N., Grimmer, I., Winkler, F., Sartory, M., & Trattner, A. (2023). A review on metal hydride materials for hydrogen storage. *Journal of Energy Storage*, 72(Part B), 108456.

Le, P. A., Trung, V. D., Nguyen, P. L., Bac Phung, T. V., Natsuki, J., & Natsuki, T. (2023). The current status of hydrogen energy: an overview. *RSC advances*, *13*(40), 28262–28287. https://doi.org/10.1039/d3ra05158g.

LeRoy, R. L., Bowen, C. T., & LeRoy, D. J. (1980). The thermodynamics of aqueous water electrolysis. *Journal of the Electrochemical Society*, 127(9), 1954.

LeRoy, R. L. (1983). Hydrogen production by the electrolysis of water: the kinetic and thermodynamic framework. *Journal of the Electrochemical Society*, *130*(11), 2158.

68

Lin, M.-Y., Hourng, L.-W., & Kuo, C.-W. (2012). The effect of magnetic force on hydrogen production efficiency in water electrolysis. International Journal of Hydrogen Energy, 37(2), 1311–1320. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.10.02.

Lubitz, W., & Tumas, W. (2007). Hydrogen: an overview. Chemical reviews, 107(10), 3900-3903.

Marini, S., Salvi, P., Nelli, P., Pesenti, R., Villa, M., Berrettoni, M., ... & Kiros, Y. (2012). Advanced alkaline water electrolysis. *Electrochimica Acta*, *82*, 384-391.

Mo, S., Du, L., Huang, Z., & others. (2023). Recent advances on PEM fuel cells: From key materials to membrane electrode assembly. *Electrochemical Energy Reviews*, *6*(28). https://doi.org/10.1007/s41918-023-00190-w.

Nikiforov, A. V., Petrushina, I. M., Christensen, E., Tomás-García, A. L., & Bjerrum, N. J. (2011). *Corrosion behaviour of construction materials for high temperature steam electrolysers*. *International Journal of Hydrogen Energy*, *36(1)*, *111–119*. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.09.02.

Nikolaidis, P., & Poullikkas, A. (2017). A comparative overview of hydrogen production processes. Renewable and sustainable energy reviews, 67, 597-611.

Rashid, M. M., Al Mesfer, M. K., Naseem, H., & Danish, M. (2015). Hydrogen production by water electrolysis: a review of alkaline water electrolysis, PEM water electrolysis and high temperature water electrolysis. *Int. J. Eng. Adv. Technol*, *4*(3), 2249-8958.

Roth B. J. (2011). The role of magnetic forces in biology and medicine. *Experimental biology and medicine (Maywood, N.J.)*, 236(2), 132–137. https://doi.org/10.1258/ebm.2010.010236

Sharma, S., Agarwal, S., & Jain, A. (2021). Significance of hydrogen as economic and environmentally friendly fuel. *Energies*, 14(21), 7389. <u>https://doi.org/10.3390/en14217389</u>

Sorensen, B., & Spazzafumo, G. (2018). Hydrogen and fuel cells: emerging technologies and applications.

Suermann, M., Schmidt, T. J., & Büchi, F. N. (2016). Cell performance determining parameters in high pressure water electrolysis. *Electrochimica Acta*, *211*, 989-997.

Vohra, A., Mahajan, R., & Chakravarti, S. K. (2015). Υδρογόνο: Ένα πιθανό ψυκτικό υγρό για πυρηνικούς αντιδραστήρες. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(6), 2626-2631.

Wang, S., Lu, A., & Zhong, C. J. (2021). Hydrogen production from water electrolysis: role of catalysts. *Nano Convergence*, 8(1), 4.

Yamada, H., Yoshii, K., Asahi, M., Chiku, M., & Kitazumi, Y. (2022). Cyclic voltammetry part 1: fundamentals. *Electrochemistry*, *90*(10), 102005-102005.

Yakdehige, S.K. (2017). Design of an Alkaline Electrolysis Stack.

Yue, M., Lambert, H., Pahon, E., Roche, R., Jemei, S., & Hissel, D. (2021). *Hydrogen energy* systems: A critical review of technologies, applications, trends and challenges. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 146, 111180. doi:10.1016/j.rser.2021.111180.

Zeng, K., & Zhang, D. (2010). Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications. *Progress in Energy and Combustion Science*, *36*, 307–326. https://doi.org/10.1016/j.pecs.2010.03.001

Υπουργείο Ενέργειας των Ηνωμένων Πολιτειών. (2015). Hydrogen Properties for Energy Research (HYPER)
 Lab. Ανακτήθηκε από https://www.netl.doe.gov/research/coal/energy-systems/gasification/gasifipedia/hydrogen-properties-for-energy-research-hyper-lab

Διεθνής Οργανισμός Ενέργειας. (2021). Το μέλλον του υδρογόνου. Ανακτήθηκε από τη διεύθυνση <u>https://www.iea.org/reports/the-future-of-hydrogen</u>.

Υπουργείο Ενέργειας των ΗΠΑ. (2020). Οχήματα με κυψέλες καυσίμου βαρέων καθηκόντων. Ανακτήθηκε από <u>https://www.energy.gov/eere/fuelcells/heavy-duty-fuel-cell-vehicles</u>

Υπουργείο Ενέργειας των ΗΠΑ. (2020). Χρήσεις Υδρογόνου. Ανακτήθηκε από <u>https://www.energy.gov/eere/fuelcells/uses-hydrogen</u>