



Πολυτεχνείο Κρήτης
Σχολή Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών
Υπολογιστών

Μοντελοποίηση και Πειραματική Επικύρωση Αλκαλικής
Ηλεκτρόλυσης Νερού σε Νανοδομημένα Ηλεκτροχημικά
Στοιχεία

Διπλωματική Εργασία για την Σχολή Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών
Υπολογιστών

Συγγραφέας
Αλέξανδρος Γεωργακόπουλος

Επιβλέπων Καθηγητής: Γεώργιος Σταυρακάκης
Μέλη Επιτροπής: Αναπληρωτής Καθηγητής Φώτιος Κανέλλος
Καθηγητής Μιχαήλ Κονσολάκης

Μάιος, 2023

Ευχαριστίες

Πρώτα απ' όλα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους καθηγητές μου Γεώργιο Σταυρακάκη και Φώτιο Κανέλλο, για την καθοδήγηση και την υποστήριξή τους καθ' όλη τη διάρκεια αυτής της εργασίας. Στη συνέχεια θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου, για τη συνεχή πίστη και υποστήριξή τους, τους συναδέλφους και τους φίλους μου στο Πολυτεχνείο και ιδιαίτερα, τους κυρίους Μιχαήλ Κονσολάκη και Ιωάννη Ποιμενίδη, για την απίστευτη βοήθεια που μου προσέφεραν κατά τη διεκπεραίωση της παρούσας εργασίας στο εργαστήριο Δομής της Ύλης και Φυσικής Λείζερ, της Σχολής Μηχανικών Παραγωγής και Διοίκησης.

Abstract

The current global energy system is based on fossil fuels, which are the main source of carbon dioxide, a gas that is recognized as the main contributor to the greenhouse effect and thus to global warming. One possible solution would be the extensive use of renewable energy sources. However, some of these sources, such as the sun or the wind, rely on the weather as well as the time of year. This problem highlights the importance of energy storage for use in times of peak demand. To this end, the production, storage and use of hydrogen as an energy carrier has attracted enormous technological interest in recent years. Methane (CH_4) reforming is currently the most efficient production process, as the final cost of hydrogen is very low compared to other methods. However, this method does not lead to the production of green hydrogen as it is accompanied by the emission of carbon dioxide. In recent years, electrochemical water splitting has garnered scientific interest as it is environmentally friendly, flexible and easy to carry out. However, the process is highly energy intensive requiring large amounts of electricity. This thesis focuses on alkaline electrolysis of water in an alkaline environment, with emphasis on the study of innovative electrodes to increase the electrochemical efficiency. Initially, a study of the literature will be carried out in order to highlight the current state of the art in the field of electrode development. Particular emphasis will be given to the structural and morphological characteristics of the electrodes and how these may affect the electrochemical performance of the electrochemical cell. On an experimental level, we will focus on the development of nanostructured nickel electrodes in alkaline solutions with the aim of optimizing the performance and finally, we will move on to the mathematical modelling of this experiment.

Περίληψη

Το τρέχον παγκόσμιο ενεργειακό σύστημα βασίζεται στα ορυκτά καύσιμα, τα οποία αποτελούν την κύρια πηγή διοξειδίου του άνθρακα, ενός αερίου που αναγνωρίζεται ως ο κύριος υπεύθυνος για το φαινόμενο του θερμοκηπίου και κατά συνέπεια για την παγκόσμια θέρμανση. Μία πιθανή λύση θα ήταν η εκτενής χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας. Ωστόσο, ορισμένες από αυτές τις πηγές, όπως ο ήλιος ή ο άνεμος, βασίζονται στις καιρικές συνθήκες καθώς και στην εποχή του χρόνου. Αυτό το πρόβλημα τονίζει τη σημασία της αποθήκευσης ενέργειας για χρήση της, σε περιόδους αυξημένης ανάγκης. Προς την κατεύθυνση αυτή, η παραγωγή, αποθήκευση και χρήση του υδρογόνου, ως ενεργειακού φορέα, έχει συγκεντρώσει τεράστιο τεχνολογικό ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια. Η αναμόρφωση μεθανίου (CH_4) είναι αυτή τη στιγμή η πιο αποδοτική παραγωγική διαδικασία, καθώς το τελικό κόστος του υδρογόνου είναι πολύ χαμηλό σε σύγκριση με άλλες μεθόδους. Ωστόσο, η μέθοδος αυτή δεν οδηγεί στην παραγωγή πράσινου υδρογόνου καθώς συνοδεύεται από την εκπομπή διοξειδίου του άνθρακα. Τα τελευταία χρόνια, η ηλεκτροχημική διάσπαση νερού έχει συγκεντρώσει το επιστημονικό ενδιαφέρον, καθώς είναι φιλική προς το περιβάλλον, ευέλικτη και εύκολη να διεξαχθεί. Ωστόσο, η διαδικασία αυτή είναι εξαιρετικά ενεργοβόρα, αφού απαιτεί μεγάλα ποσά ηλεκτρικής ενέργειας. Η παρούσα διπλωματική εργασία επικεντρώνεται στην ηλεκτρόλυση νερού σε αλκαλικό περιβάλλον (alkaline electrolysis), με έμφαση στη μελέτη καινοτόμων ηλεκτροδίων προς αύξηση της ηλεκτροχημικής απόδοσης. Αρχικά, θα πραγματοποιηθεί μελέτη της βιβλιογραφίας προκειμένου να αναδειχθεί η τρέχουσα τεχνολογική στάθμη στον τομέα της ανάπτυξης ηλεκτροδίων. Ιδιαίτερη έμφαση θα δοθεί στα δομικά και μορφολογικά χαρακτηριστικά των ηλεκτροδίων και στον τρόπο με τον οποίο αυτά δύνανται να επηρεάσουν την ηλεκτροχημική απόδοση του ηλεκτροχημικού κελιού. Σε πειραματικό επίπεδο θα εστιάσουμε στην ανάπτυξη νάνο-δομημένων ηλεκτροδίων νικελίου σε αλκαλικά διαλύματα με στόχο τη βελτιστοποίηση της απόδοσης και τέλος θα προχωρήσουμε στη μαθηματική μοντελοποίηση αυτού του πειράματος.

Περιεχόμενα

Ευχαριστίες	2
Abstract	3
Περίληψη.....	4
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ	7
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ.....	9
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΑΡΧΕΙΩΝ.....	10
Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή.....	11
1.1 Κλιματική Αλλαγή	11
1.1.1 Αιτίες Κλιματικής Αλλαγής.....	11
1.1.2 Επιπτώσεις Κλιματικής Αλλαγής	12
1.1.3 Σημασία Κλιματικής Αλλαγής για τον Άνθρωπο	12
1.2 Συνέπειες από τη Χρήση Συμβατικών Μορφών Ενέργειας	12
1.3 Χρήση Ορυκτών Καυσίμων και Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας στην Ευρώπη	13
1.4 Αναγκαιότητα των Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας	15
Κεφάλαιο 2: Υδρογόνο	17
2.1 Τι είναι το Υδρογόνο	17
2.2 Παραγωγή Υδρογόνου	18
2.2.1 Αναμόρφωση με Ατμό (Steam Reforming).....	18
2.2.2 Μερική Οξείδωση (Partial Oxidation)	19
2.2.3 Αυτόθερμη Αναμόρφωση (Autothermal Reforming)	20
2.2.4 Αεριοποίηση Άνθρακα (Coal Gasification)	21
2.2.5 Ηλιακή Θερμόλυση (Solar Thermolysis)	22
2.3 Hydrogen Evolution Reaction – HER	23
2.4 Αποθήκευση και Μεταφορά Υδρογόνου	24
Κεφάλαιο 3: Ηλεκτροχημική Διάσπαση Νερού.....	25
3.1 Ιστορική Ανασκόπηση.....	25
3.2 Θερμοδυναμική Ηλεκτρόλυσης Νερού	25
3.3 Ηλεκτροχημεία της Ηλεκτρόλυσης Νερού	27
3.4 Αποδοτικότητα	28
Κεφάλαιο 4: Τεχνολογίες Ηλεκτρόλυσης Νερού	29
4.1 Αλκαλική Ηλεκτρόλυση Νερού (AWE)	30
4.2 Ηλεκτρόλυση με Μembrάνη Ηλεκτρολύτη Πολυμερούς (PEM)	31

4.3	Κυψέλη Ηλεκτρόλυσης Στερεού Οξειδίου (SOEC)	33
4.4	Βασικά Στοιχεία Σχεδίασης Αλκαλικού Ηλεκτρολύτη	35
Κεφάλαιο 5: Μέταλλα για Ηλεκτρόλυση		37
5.1	Καταλύτες με Βάση την Πλατίνα (Pt)	37
5.2	Καταλύτες με Βάση το Ρουθήνιο (Ru)	38
5.3	Καταλύτες με Βάση το Ιρίδιο (Ir)	38
5.4	Καταλύτες με Βάση το Νικέλιο (Ni)	39
5.5	Συμπεράσματα	40
Κεφάλαιο 6: Κατασκευή Νανοδομών		42
6.1	Σύνθεση Μέσω Υποστρώματος-Μήτρας (Synthesis Through Template)	43
6.2	Ηλεκτροχημική Εναπόθεση (Electrochemical Deposition)	44
Κεφάλαιο 7: Ηλεκτροεναποθμεμένα Νανοδομημένα Ηλεκτρόδια με Λέιζερ		47
7.1	Πειραματικό Μέρος	47
7.1.1	Νανοδόμηση φύλλων νικελίου με λέιζερ	48
7.1.2	Ηλεκτροεναπόθεση νανοδομημένων με λέιζερ ηλεκτροδίων νικελίου	48
7.1.3	Ηλεκτροχημικές μετρήσεις και αξιολόγηση	49
7.1.4	Μέτρηση της Παραγωγής Υδρογόνου	49
7.1.5	Νανοδόμηση των Ηλεκτροδίων με Λέιζερ	50
7.1.6	Ηλεκτρολυτική Εναπόθεση	50
7.1.7	Ηλεκτροχημική Αξιολόγηση	51
7.1.8	Μετρήσεις Παραγωγής Υδρογόνου	55
7.1.9	Συμπεράσματα Πειράματος	57
Κεφάλαιο 8: Μαθηματική Μοντελοποίηση Συστήματος Αλκαλικού Ηλεκτρολύτη Για Παραγωγή Υδρογόνου		59
8.1	Περιγραφή Μοντέλου	59
8.1.1	Θερμοδυναμικό Μοντέλο	60
8.1.2	Ηλεκτροχημικό Μοντέλο	61
8.2	Επεξεργασία και ανάλυση παραδοχών του προτεινόμενου μαθηματικού μοντέλου	63
8.2.1	Ηλεκτροχημική Αξιολόγηση Μέσω του Μαθηματικού Μοντέλου	64
8.3	ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ	73
Συμπεράσματα		74
Παράρτημα		75
Βιβλιογραφία		86

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

ΣΧΗΜΑ 1: ΑΚΑΘΑΡΙΣΤΗ ΔΙΑΘΕΣΙΜΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ	14
ΣΧΗΜΑ 2: ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΠΡΩΤΟΓΕΝΟΥΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΑΠΟ ΚΑΥΣΙΜΑ	14
ΣΧΗΜΑ 3: ΚΑΤΑΝΑΛΩΣΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΑΠΟ ΚΑΥΣΙΜΑ	14
ΣΧΗΜΑ 4: ΚΑΤΑΝΑΛΩΣΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΑΝΑ ΤΟΜΕΑ.....	15
ΣΧΗΜΑ 5: ΠΑΓΚΟΣΜΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΑΙ ΚΑΤΑΝΑΛΩΣΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ	18
ΣΧΗΜΑ 6: ΑΠΑΙΤΗΣΕΙΣ ΔΗ, ΔΓ, ΤΔΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΔΙΑΣΠΑΣΗΣ ΝΕΡΟΥ ΣΕ 1 BAR	26
ΣΧΗΜΑ 7: ΤΥΠΙΚΟ ΣΧΗΜΑ ΕΝΟΣ ΚΕΛΙΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗΣ	29
ΣΧΗΜΑ 8: ΣΧΕΔΙΟ ΚΥΨΕΛΗΣ ΑΛΚΑΛΙΚΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗΣ	30
ΣΧΗΜΑ 9: ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΡΟΗΣ ΜΙΑΣ ΑΛΚΑΛΙΚΗΣ ΣΥΣΚΕΥΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ Η ₂	31
ΣΧΗΜΑ 10: ΚΥΨΕΛΗ PEM ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗΣ.....	32
ΣΧΗΜΑ 11: ΚΥΨΕΛΗ SOEC.....	33
ΣΧΗΜΑ 12: ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΑΛΚΑΛΙΚΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΩΝ.	35
ΣΧΗΜΑ 13Α.: ΜΟΝΟΠΟΛΙΚΗ ΓΕΩΜΕΤΡΙΑ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ	13B.
ΔΙΠΟΛΙΚΗ ΓΕΩΜΕΤΡΙΑ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ.....	36
ΣΧΗΜΑ 14: Α) ΠΡΙΝ ΤΗΝ ΕΚΠΛΥΣΗ Β) 30 ΛΕΠΤΑ ΜΕΤΑ ΤΗΝ ΕΚΠΛΥΣΗ Γ) 3 ΩΡΕΣ ΜΕΤΑ ΤΗΝ ΕΚΠΛΥΣΗ.....	45
ΣΧΗΜΑ 15: ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΔΙΑΦΟΡΩΝ ΝΑΝΟΔΟΜΗΜΕΝΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΠΟΥ ΠΑΡΑΣΚΕΥΑΖΟΝΤΑΙ ΜΕΣΩ ΤΗΣ ΤΕΧΝΙΚΗΣ TEMPLATING	43
ΣΧΗΜΑ 16: ΣΤΟΙΧΕΙΩΔΕΣ ΣΧΗΜΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΗΛΕΚΤΡΟΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ....	45
ΣΧΗΜΑ 17: ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΝΑΠΑΡΑΣΤΑΣΗ ΤΗΣ ΔΙΑΤΑΞΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗΣ.	49
ΣΧΗΜΑ 18: ΕΙΚΟΝΕΣ SEM (SCANNING ELECTRON MICROSCOPE) ΤΟΥ: LN-ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟΥ (Α, Β), ΤΟΥ ΕΠΙΠΕΔΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟΥ ΣΕ ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΜΕ ΤΟ LN-ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟ (ΕΝΘΕΤΟ) (Α), ΤΟΥ ELN-ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟΥ (Γ, Δ) ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΕΣ ΚΛΙΜΑΚΕΣ ΜΕΓΕΘΥΝΣΗΣ	50
ΣΧΗΜΑ 19: ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΚΑΜΠΥΛΕΣ ΤΩΝ LN, ELN, FLAT ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ : Α) ΚΥΚΛΙΚΑ ΒΟΛΤΑΜΟΓΡΑΦΗΜΑΤΑ ΣΕ 50 mV S ⁻¹ , Β) ΚΑΜΠΥΛΕΣ ΠΟΛΩΣΗΣ ΠΟΥ ΛΑΜΒΑΝΟΝΤΑΙ ΣΕ 1 mV S ⁻¹ C) TAFEL SLOPES..	52
ΣΧΗΜΑ 20: ΤΙΜΕΣ ΥΠΕΡΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΣΕ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ ΡΕΥΜΑΤΟΣ 100 mA CM ⁻² ΓΙΑ ΤΑ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑ ELN, LN ΚΑΙ FLAT.....	54
ΣΧΗΜΑ 21: ΜΕΣΗ ΑΠΟΛΥΤΗ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ ΡΕΥΜΑΤΟΣ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΥ ΡΥΘΜΟΥ ΣΑΡΩΣΗΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΤΗΣ ΧΩΡΗΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΔΙΠΛΗΣ ΣΤΡΩΣΗΣ ΤΩΝ ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΜΕΝΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ, ΣΕ ΡΥΘΜΟΥΣ ΣΑΡΩΣΗΣ 0,015 V S ⁻¹ - 0,4 V S ⁻¹	55
ΣΧΗΜΑ 22: Α) ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΑΕΡΙΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΑΠΟ ΤΑ ΤΡΙΑ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑ ΑΝΑ 5 ΛΕΠΤΑ, Β) ΑΘΡΟΙΣΤΙΚΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΑΕΡΙΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΑΠΟ ΤΑ ΤΡΙΑ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑ ΓΙΑ 1 ΩΡΑ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ.	56
ΣΧΗΜΑ 23: ΤΙΜΕΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ ΡΕΥΜΑΤΟΣ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗ ΤΩΝ ΤΡΙΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ ΣΕ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗ 1 M KOH ΣΕ ΔΥΝΑΜΙΚΟ 3 V.....	57
ΣΧΗΜΑ 24: ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΤΗΣ ΑΛΚΑΛΙΚΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗΣ ΝΕΡΟΥ ..	60
ΣΧΗΜΑ 25: ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΤΩΝ ΤΡΙΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ	65
ΣΧΗΜΑ 26: ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΤΩΝ ΤΡΙΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ (ΧΑΜΗΛΕΣ ΤΑΣΕΙΣ).....	65

ΣΧΗΜΑ 27: ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΤΩΝ ΤΡΙΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ ΓΙΑ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΚΛΙΣΕΩΝ TAFEL.....	66
ΣΧΗΜΑ 28: ΚΑΜΠΥΛΕΣ ΣΥΧΝΟΤΗΤΑΣ ΕΝΤΑΣΗΣ ΡΕΥΜΑΤΟΣ ΜΕ ΡΥΘΜΟ 0,015V/S ΕΩΣ 0,4V/S ΓΙΑ ΤΟΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟ ΤΟΥ CDL	69
ΣΧΗΜΑ 29: ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΑΕΡΙΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΑΝΑ 5 ΛΕΠΤΑ	70
ΣΧΗΜΑ 30: ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΤΙΚΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΓΙΑ ΜΙΑ ΩΡΑ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ, ΥΠΟ ΣΤΑΘΕΡΗ ΤΑΣΗ 3V	71
ΣΧΗΜΑ 31: ΤΙΜΕΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ ΡΕΥΜΑΤΟΣ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗ ΤΩΝ ΤΡΙΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ, ΣΕ ΔΥΝΑΜΙΚΟ 3V	72

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

ΠΙΝΑΚΑΣ 1: ΣΥΝΕΠΕΙΕΣ ΑΠΟ ΤΙΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΕΣ ΕΞΟΡΥΞΗΣ ΚΑΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΣΥΜΒΑΤΙΚΩΝ ΜΟΡΦΩΝ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ.....	13
ΠΙΝΑΚΑΣ 2: ΣΥΝΕΠΕΙΕΣ ΑΠΟ ΤΙΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΕΣ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ – ΜΕΤΑΤΡΟΠΗΣ ΟΡΥΚΤΩΝ ΚΑΥΣΙΜΩΝ	13
ΠΙΝΑΚΑΣ 3: ΤΕΧΝΙΚΑ ΚΑΙ ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΩΝ ΔΙΑΦΟΡΩΝ ΤΥΠΩΝ ΣΥΣΚΕΥΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗΣ.....	34
ΠΙΝΑΚΑΣ 4: ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΤΙΜΕΣ ΤΗΣ ΚΛΙΣΗΣ ΤΑFEL, ΤΟΥ ΥΠΕΡΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΣΕ 10 MA CM-2 ΚΑΙ 100 MA CM-2 ΓΙΑ ΤΑ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑ LN, ELN ΚΑΙ FLAT.	53
ΠΙΝΑΚΑΣ 5: ΤΙΜΕΣ CDL ΠΟΥ ΛΑΜΒΑΝΟΝΤΑΙ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ ΤΗΣ ΚΥΚΛΙΚΗΣ ΒΟΛΤΑΜΜΕΤΡΙΑΣ ΣΕ ΡΥΘΜΟΥΣ ΣΑΡΩΣΗΣ 0,015 V S-1 - 0,4 V S-1, ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΕΝΗ ECSA ΚΑΙ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗΣ ΤΡΑΧΥΤΗΤΑΣ (RF) ΓΙΑ ΤΑ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑ ELN, LN ΚΑΙ FLAT.....	54
ΠΙΝΑΚΑΣ 6: ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΑΠΟ ΤΑ ΕΞΕΤΑΖΟΜΕΝΑ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑ ΣΕ ΣΤΑΘΕΡΟ ΔΥΝΑΜΙΚΟ 3 V.	56
ΠΙΝΑΚΑΣ 7: ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΤΙΜΕΣ ΤΩΝ ΚΛΙΣΕΩΝ ΤΑFEL, ΥΠΕΡΔΥΝΑΜΙΚΩΝ ΣΕ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ ΕΝΤΑΣΗΣ ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΡΕΥΜΑΤΟΣ 10 MA CM2 ΚΑΙ 100 MA CM2 ΓΙΑ ΤΑ LN, ELN ΚΑΙ FLAT ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑ.	68
ΠΙΝΑΚΑΣ 8: ΤΙΜΕΣ CDL ΓΙΑ ΤΑ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑ ELN, LN ΚΑΙ FLAT	69
ΠΙΝΑΚΑΣ 9: ESCA ΓΙΑ ΤΑ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑ ELN, LN ΚΑΙ FLAT	69
ΠΙΝΑΚΑΣ 10: ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΣΤΑ ΥΠΟ ΜΕΛΕΤΗ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑ ΑΝΑ 5 MIN ΚΑΙ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΤΙΚΑ ΓΙΑ 1H ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΣΕ ΣΤΑΘΕΡΟ ΔΥΝΑΜΙΚΟ 3 V.	71

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΑΡΧΕΙΩΝ

ΑΡΧΕΙΟ 1	75
ΑΡΧΕΙΟ 2	76
ΑΡΧΕΙΟ 3	77
ΑΡΧΕΙΟ 4	79
ΑΡΧΕΙΟ 5	80
ΑΡΧΕΙΟ 6	82
ΑΡΧΕΙΟ 7	83
ΑΡΧΕΙΟ 8	84

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή

1.1 Κλιματική Αλλαγή

Η ενέργεια, πέραν της μεγάλης σημασίας για τη δημιουργία βιομηχανικού, εμπορικού και κοινωνικού πλούτου, παρέχει επίσης, προσωπική άνεση και κινητικότητα. Ωστόσο, η παραγωγή και η κατανάλωσή της ασκούν σημαντικές πιέσεις στο περιβάλλον, όπως αέρια θερμοκηπίου και εκπομπές ρύπων, χρήσεις γης, δημιουργία αποβλήτων και πετρελαιοκηλίδες. Αυτές οι πιέσεις συμβάλλουν στην κλιματική αλλαγή, βλάπτουν τα φυσικά οικοσυστήματα και το ανθρωπογενές περιβάλλον, και έχουν δυσμενείς συνέπειες για την ανθρώπινη υγεία. Οι ιδιαίτερα ζεστοί χειμώνες, οι ανεξέλεγκτες πυρκαγιές και το λιώσιμο των πάγων ταχύτερα από το αναμενόμενο, είναι όλα φαινόμενα που οφείλονται στην κλιματική αλλαγή.

Η κλιματική αλλαγή σχετίζεται με μακροπρόθεσμα καιρικά φαινόμενα στη Γη, όπως η απότομη μεταβολή της θερμοκρασίας, η στάθμη της θάλασσας και ο υετός. Το κλίμα της γης έχει αλλάξει ριζικά πολλές φορές από τότε που σχηματίστηκε ο πλανήτης, με διακυμάνσεις μεταξύ θερμών περιόδων και περιόδων παγετώνων, ωστόσο οι κύκλοι αυτοί διαρκούσαν κάθε φορά δεκάδες χιλιάδες ή εκατομμύρια χρόνια. Κατά τα τελευταία 150 έτη (τη λεγόμενη «βιομηχανική εποχή») οι θερμοκρασίες αυξήθηκαν ταχύτερα από ό,τι σε οποιαδήποτε άλλη εποχή (Bossen, 2020).

1.1.1 Αιτίες Κλιματικής Αλλαγής

Η κύρια αιτία της κλιματικής αλλαγής είναι η καύση ορυκτών καυσίμων, όπως το πετρέλαιο, ο άνθρακας και το φυσικό αέριο, κατά την οποία εκπέμπονται αέρια του θερμοκηπίου στην ατμόσφαιρα. Άλλες ανθρώπινες δραστηριότητες, όπως η γεωργία και η αποψίλωση των δασών, συμβάλλουν επίσης στον πολλαπλασιασμό αυτών των αερίων. Το πρόβλημα είναι ότι τα αέρια αυτά παγιδεύουν τη θερμότητα στην ατμόσφαιρα – το λεγόμενο φαινόμενο του θερμοκηπίου. Χωρίς το φαινόμενο του θερμοκηπίου, η μέση θερμοκρασία του πλανήτη θα ήταν 18 °C χαμηλότερη. Ωστόσο, οι καθημερινές ανθρώπινες δραστηριότητες ενισχύουν αυτό το αποτέλεσμα, προκαλώντας ακόμη μεγαλύτερη αύξηση της θερμοκρασίας του πλανήτη. Παρά τις διεθνείς δεσμεύσεις, το επίπεδο διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) στην ατμόσφαιρα εξακολουθεί να αυξάνεται και το 2019 έφθασε σε ένα ακόμη ιστορικό ρεκόρ σύμφωνα με τον Παγκόσμιο Μετεωρολογικό Οργανισμό (σχεδόν +150 % σε σύγκριση με το 1750). (Bossen, 2020).

1.1.2 Επιπτώσεις Κλιματικής Αλλαγής

Ο κύριος αντίκτυπος της κλιματικής αλλαγής είναι η αύξηση της παγκόσμιας θερμοκρασίας του πλανήτη, η οποία έχει αυξηθεί κατά 1,1 °C από την προβιομηχανική περίοδο και μετά. Η περίοδος 2010-2020 είναι μία δεκαετία ιδιαίτερης αύξησης της παγκόσμιας θερμότητας, ενώ το 2019 αποτελεί το δεύτερο θερμότερο έτος που καταγράφηκε ποτέ. Αν συνεχιστεί η τρέχουσα τάση ανόδου της θερμοκρασίας, οι θερμοκρασίες θα μπορούσαν να αυξηθούν κατά 3-5 °C μέχρι το τέλος του τρέχοντος αιώνα, με πιθανές καταστροφικές συνέπειες. Συγκριτικά, 5 °C είναι η αύξηση θερμοκρασίας που παρατηρήθηκε κατά τα τελευταία 10.000 έτη.

Οι όλο και μεγαλύτερες θερμοκρασίες έχουν ως αποτέλεσμα το λιώσιμο των πάγων στους πόλους, γεγονός που με τη σειρά του προκαλεί άνοδο της στάθμης της θάλασσας, οδηγώντας σε πλημμύρες και απειλώντας τα παράκτια περιβάλλοντα. Η κλιματική αλλαγή συμβάλλει επίσης στην αύξηση των συχνών και έντονων ακραίων καιρικών φαινομένων, όπως οι καταιγίδες, η ξηρασία, οι καύσωνες και οι δασικές πυρκαγιές. Υπάρχουν πολύ έντονες περιφερειακές διαφορές όσον αφορά τα φαινόμενα αυτά, ενώ ορισμένα μέρη του κόσμου επηρεάζονται περισσότερο από άλλα.

1.1.3 Σημασία Κλιματικής Αλλαγής για τον Άνθρωπο

Τόσο η υγεία μας όσο και η επισιτιστική μας ασφάλεια απειλούνται, ιδίως στην Αφρική και την Ασία, όπου ζουν ορισμένοι από τους μεγαλύτερους στον κόσμο πληθυσμοί νέων. Όπως αναφέρεται στο Πρόγραμμα των Ηνωμένων Εθνών για το Περιβάλλον (UNEP), η υπερθέρμανση του πλανήτη κατά 2 °C θα έθετε πάνω από το ήμισυ του πληθυσμού της Αφρικής σε κίνδυνο υποσιτισμού. Ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας έχει προειδοποιήσει ότι η υγεία εκατομμυρίων ανθρώπων θα μπορούσε να απειληθεί από την αύξηση της ελονοσίας, των υδατογενών νόσων και του υποσιτισμού. Θα έχει επίσης αντίκτυπο στην ανθρώπινη μετανάστευση, με προβλεπόμενη αύξηση των κλιματικών προσφύγων.

1.2 Συνέπειες από τη Χρήση Συμβατικών Μορφών Ενέργειας

Κατά τη χρήση των συμβατικών μορφών ενέργειας, προκαλούνται αρκετές αρνητικές συνέπειες οι οποίες έχουν αντίκτυπο τόσο στον άνθρωπο όσο και στο περιβάλλον. Μερικά από τα πιο σημαντικά προβλήματα που συναντώνται κατά τη διαδικασία της εξόρυξης, της επεξεργασίας, της μεταφοράς και της χρήσης ορυκτών καυσίμων παρατίθενται στους παρακάτω πίνακες.

Πίνακας 1: Συνέπειες από τις διαδικασίες εξόρυξης και επεξεργασίας συμβατικών μορφών ενέργειας (Γ. Σταυρακάκης)

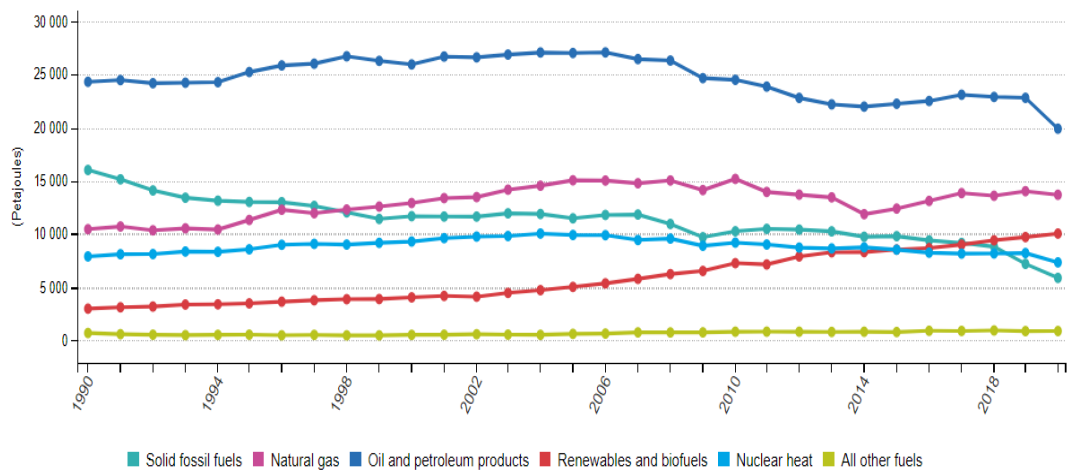
Διαδικασία	Συνέπειες
Έρευνα ύπαρξης κοιτασμάτων Εξερεύνηση νέων πηγών	<ul style="list-style-type: none"> - Ακουστική ενόχληση - Οπτική ενόχληση - Αποψίλωση των δασών
Άντληση – Εξαγωγή	<ul style="list-style-type: none"> - Ακουστική ενόχληση - Αέρια ρύπανση - Ρύπανση υδάτων - Δονήσεις/κραδασμοί - Προβλήματα χρήσης γης
Επεξεργασία – Κατεργασία	<ul style="list-style-type: none"> - Ατμοσφαιρική ρύπανση - Αέρια ρύπανση - Ρύπανση υδάτων - Ρύπανση εδάφους - Κίνδυνοι για την ανθρώπινη υγεία

Πίνακας 2: Συνέπειες από τις διαδικασίες μεταφοράς – μετατροπής ορυκτών καυσίμων (Γ. Σταυρακάκης)

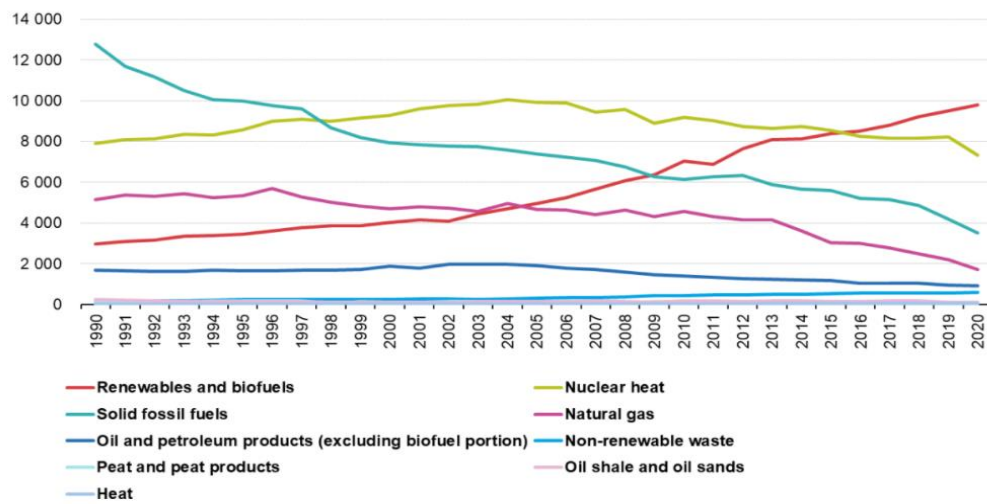
Διαδικασία	Συνέπειες
Μεταφορά καυσίμων και πρώτων υλών	<ul style="list-style-type: none"> - Ατυχήματα - Ακουστική ρύπανση - Ατμοσφαιρική ρύπανση - Ρύπανση υδάτων - Ρύπανση εδάφους
Μετατροπή	<ul style="list-style-type: none"> - Θερμική ρύπανση - Αέρια ρύπανση - Ακτινοβολία - Ρύπανση υδάτων - Ατμοσφαιρική ρύπανση
Μεταφορά ενέργειας - Μετάδοση	<ul style="list-style-type: none"> - Προβλήματα ασφάλειας - Οπτική ενόχληση - Αποψίλωση δασών
Χρήση	<ul style="list-style-type: none"> - Θερμική ρύπανση

1.3 Χρήση Ορυκτών Καυσίμων και Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας στην Ευρώπη

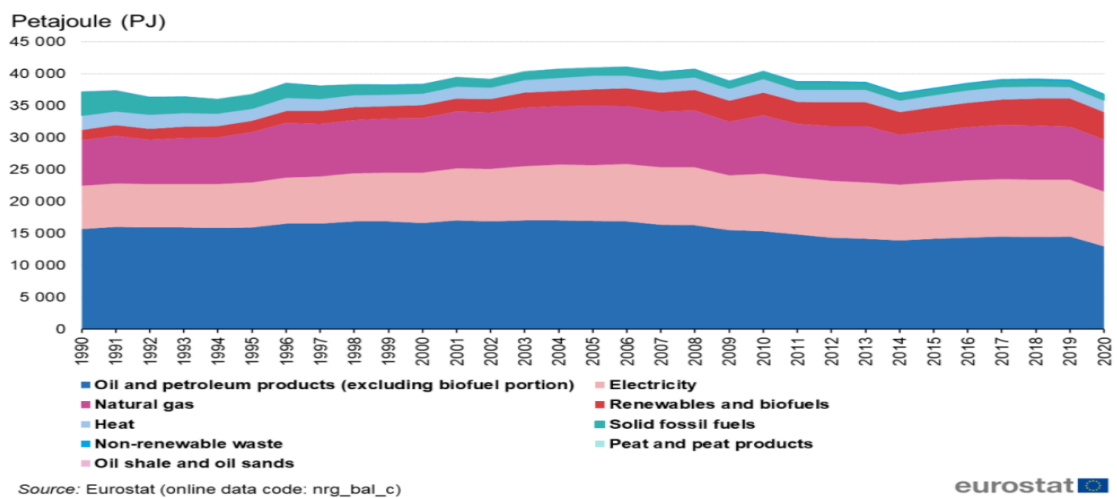
Τα ορυκτά καύσιμα εξακολουθούν να κυριαρχούν στο μείγμα καυσίμων: περίπου το 77% των ενεργειακών αναγκών του μέσου Ευρωπαίου καλύπτεται από πετρέλαιο, φυσικό αέριο και άνθρακα. Η πυρηνική ενέργεια καλύπτει το 14%, ενώ το υπόλοιπο 9% προέρχεται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Ωστόσο, η ανανεώσιμη ενέργεια κερδίζει γρήγορα έδαφος. Το 2010, τα φωτοβολταϊκά συστήματα ήταν η σημαντικότερη πηγή νέας εγκατεστημένης ικανότητας, ενώ οι νέες εγκαταστάσεις φυσικού αερίου και οι αιολικές εγκαταστάσεις κατέλαβαν τη δεύτερη και τρίτη θέση αντίστοιχα. Οι μονάδες πυρηνικής ενέργειας σημείωσαν πολύ μεγαλύτερα ποσοστά παροπλισμού παρά εγκατεστημένης ικανότητας (Αnon., 2021).



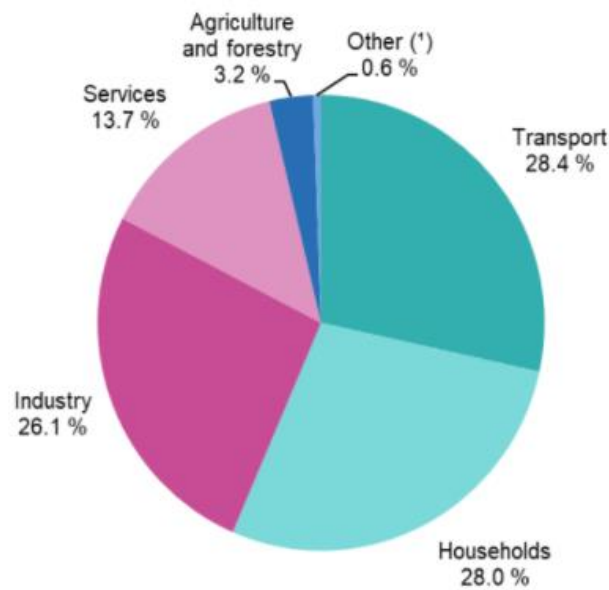
Σχήμα 1: Ακαθάριστη διαθέσιμη ενέργεια (Πηγή: europa eu 2022)



Σχήμα 2: Παραγωγή πρωτογενούς ενέργειας από καύσιμα (Πηγή: europa eu 2022)



Σχήμα 3: Κατανάλωση ενέργειας από καύσιμα (Πηγή: europa eu 2022)



Σχήμα 4: Κατανάλωση ενέργειας ανά τομέα (Πηγή: eurropa eu 2022)

Ο μέσος Ευρωπαίος χρησιμοποιεί 27 megawatt ανά ώρα (MWh) ετησίως, περιλαμβανομένων όλων των οικιακών, βιομηχανικών και μεταφορικών πηγών. Το μέγεθος αυτό ποικίλλει σημαντικά από χώρα σε χώρα, ενώ το ίδιο ισχύει και για τις σχετικές εκπομπές CO₂, οι οποίες εξαρτώνται άμεσα από τη διεύθυνση της ανανεώσιμης και της πυρηνικής ενέργειας. Οι μεταφορές, ο τομέας με την ταχύτερη αύξηση ενεργειακής κατανάλωσης από το 1990, βρίσκονται πλέον στην κορυφή της ενεργειακής κατανάλωσης (Αnon., 2021).

Από τα παραπάνω γραφήματα συμπεραίνουμε ότι τα τελευταία χρόνια (1990-2020) για την παραγωγή ενέργειας βασιστήκαμε κυρίως στην εκμετάλλευση ορυκτών καυσίμων και προϊόντων πετρελαίου. Ωστόσο τα τελευταία δεκαπέντε χρόνια παρατηρούμε μία κατακόρυφη αύξηση στη χρήση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας κάτι που αποτελεί περιβαλλοντική ανάσα για τον πλανήτη.

1.4 Αναγκαιότητα των Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας

Οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας αποτελούν το κλειδί για τις προσπάθειες μακροπρόθεσμου μετριασμού της κλιματικής αλλαγής και θα διαδραματίζουν ολοένα και σημαντικότερο ρόλο στη βελτίωση της συνολικής ενεργειακής ασφάλειας της ΕΕ. Οι ΑΠΕ είναι αναγκαίες όχι μόνο γιατί πρέπει να μειώσουμε το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) και τους άλλους ρύπους, αλλά γιατί είναι το επόμενο λογικό ενεργειακό άλμα. Η αιολική και η ηλιακή ενέργεια είναι αστείρευτες (για τα επόμενα 5δισ χρόνια) (Καρανίκας, 2019). Παράλληλα δεν επηρεάζουν το τοπικό οικοσύστημα όπως ένα εργοστάσιο παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με γαιάνθρακα. Ωστόσο, είναι πιθανό να συνεχιστεί για κάποιο χρονικό διάστημα η ανάγκη μας για ορυκτά καύσιμα, μολονότι η εξάρτησή μας από αυτά έχει αρχίσει να μειώνεται. Εκτός από τους γεωπολιτικούς κινδύνους που εγκυμονούν, τα ορυκτά καύσιμα συνοδεύονται και από δυσανάλογο

εξωτερικό κόστος για την κοινωνία, το οποίο μεταφράζεται σε βλάβες για την υγεία και το περιβάλλον. Τέλος οι ΑΠΕ ενισχύουν την εθνική οικονομία αφού συχνά μπορούν να βασιστούν σε επενδύσεις μέσα στην ίδια τη χώρα, σε αντίθεση με τις αυξημένου κόστους εισαγωγές ενέργειας και ενισχύουν την ενεργειακή ασφάλεια, αφού ανεξαρτητοποιούν ενεργειακά τη χώρα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

Κεφάλαιο 2: Υδρογόνο

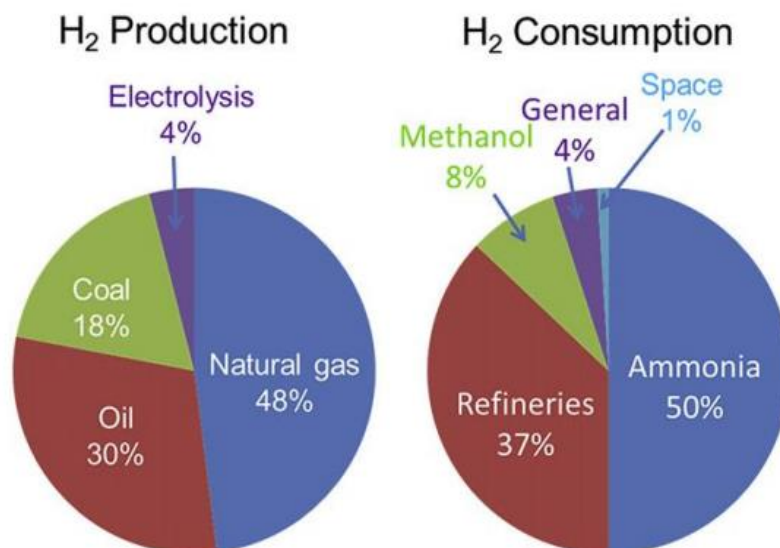
2.1 Τι είναι το Υδρογόνο

Το υδρογόνο είναι το πρώτο στοιχείο του περιοδικού πίνακα και το μικρότερο στοιχείο στο σύμπαν. Είναι επίσης το πιο άφθονο, αφού καταλαμβάνει περίπου το 75 wt.% και 90 vol.% όλης της ύλης. Στη γη, είναι σχεδόν πάντα δεσμευμένο με άλλα στοιχεία, όπως το οξυγόνο (νερό) και τον άνθρακα (υδρογονάνθρακες) και είναι σχεδόν αδύνατο να βρεθεί σε μοριακή μορφή.

Στο STP (Standard conditions for Temperature and Pressure), το υδρογόνο είναι ένα άχρωμο, άοσμο, άγευστο, μη τοξικό, και εξαιρετικά εύφλεκτο διατομικό αέριο. Έχει πολλές σημαντικές ιδιότητες. Τα σημεία σύντηξης και βρασμού του είναι 14,02 K (Kelvin) και 20,27 K, αντίστοιχα. Επίσης, το μοριακό υδρογόνο έχει ένα ευρύ φάσμα αναφλεξιμότητας (4-75% κατ' όγκο) και εκρηκτικότητα (4-74% κατ' όγκο) με αέρα, και η θερμοκρασία αυτανάφλεξης του είναι 500 °C. Είναι το καύσιμο με τις υψηλότερες τιμές θερμότητας (141,80 MJ/kg HHV, 119,96 MJ/kg LHV), περισσότερο από δύο φορές από όλα τα άλλα καύσιμα, αλλά έχει χαμηλή ογκομετρική πυκνότητα ενέργειας (2,1 kJ/m³). Αυτό οφείλεται στη χαμηλή πυκνότητα (0,0899 g/dm³ στο STP). Τέλος, μία ακόμα σημαντική ιδιότητα του υδρογόνου είναι πως κατά την καύση του με οξυγόνο μπορεί να παράγει ενέργεια ή θερμότητα χωρίς παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα.

Το υδρογόνο έχει πολλές χρήσεις. Οι πιο σημαντικές από αυτές είναι η παραγωγή αμμωνίας και μεθανόλης, καθώς και η διύλιση λαδιού (αποθειοποίηση και υδροπυρόλυση), που καταναλώνουν το 95% της παγκόσμιας παραγωγής υδρογόνου (Press R. J., 2009) (Σχήμα 5). Στη βιομηχανία τροφίμων, το υδρογόνο χρησιμοποιείται για υδρογόνωση ακόρεστων φυτικών ελαίων. Στις βιομηχανίες μετάλλων και τσιμέντου, χρησιμοποιείται ως αναγωγικός παράγοντας, ενώ σε εφαρμογές αεροναυπηγικής και διαστήματος, καταναλώνεται ως καύσιμο πυραύλων σε υγρή κατάσταση.

Σήμερα, ένα σχετικό εμπόδιο για την ανάπτυξη της οικονομίας του υδρογόνου είναι η αδυναμία εύρεσης υδρογόνου στη φύση, σε αντίθεση με άλλα καύσιμα. Επιπλέον, η παραγωγή υδρογόνου πραγματοποιείται κυρίως με τη χρήση ορυκτών καυσίμων. Εκτός από το υδρογόνο, αυτές οι διαδικασίες παράγουν επίσης μονοξείδιο και διοξείδιο του άνθρακα, καθιστώντας τις περιβαλλοντικά μη βιώσιμες (Holladay J. D., 2009) (Acar C., 2014) (Dincer I., 2015). Ωστόσο, είναι φθηνότερες σε σύγκριση με άλλες πιο πράσινες διαδικασίες, όπως η ηλεκτρόλυση ή η φωτοηλεκτρόλυση.



Σχήμα 5: Παγκόσμια παραγωγή και κατανάλωση υδρογόνου (Lan R. 2012)

2.2 Παραγωγή Υδρογόνου

Μια πρόσφατη ανάλυση που έγινε από την BOSTON CONSULTING GROUP, εκτιμά ότι η αγορά αποθήκευσης ενέργειας θα αυξηθεί από 6 σε 26 δισεκατομμύρια ευρώ τα επόμενα 15 χρόνια. Μεταξύ των διαφόρων συστημάτων αποθήκευσης, εκτιμάται ότι η μεγαλύτερη ανάπτυξη θα αφορά το υδρογόνο, το οποίο από το 2020 αντιπροσωπεύει το 19% της παγκόσμιας αγοράς.

Η ετήσια παραγωγή υδρογόνου υπολογίζεται σε περίπου 50 εκατομμύρια τόνους (Cell, 2012). Όπως αποδεικνύεται στο Σχήμα 5, η παραγωγή υδρογόνου πραγματοποιείται κυρίως από τη χρήση ορυκτών καυσίμων. Πιο συγκεκριμένα, η παραγωγή υδρογόνου από την αναμόρφωση φυσικού αερίου με ατμό (Steam Reforming) αποτελεί το 48% του συνόλου, η μερική οξείδωση του λαδιού 30%, ενώ η αεριοποίηση του άνθρακα 18%. Ένα άλλο μικρό μέρος του υδρογόνου προέρχεται από ηλεκτρόλυση (4%), η οποία δίνει το πιο καθαρό αέριο, το οποίο είναι ιδιαίτερα επιθυμητό στη βιομηχανία τροφίμων.

Παρακάτω θα αναλύσουμε κάποιες βασικές και ευρέως γνωστές μεθόδους παραγωγής υδρογόνου.

2.2.1 Αναμόρφωση με Ατμό (Steam Reforming)

Η αναμόρφωση με ατμό αναπτύχθηκε στη Γερμανία στις αρχές του 20ου αιώνα, για την παραγωγή υδρογόνου για τη σύνθεση αμμωνίας, ενώ αναπτύχθηκε περαιτέρω τη δεκαετία του 1930, όταν το φυσικό αέριο και άλλοι υδρογονάνθρακες, όπως η νάφθα, έγιναν διαθέσιμοι σε μεγάλη κλίμακα (Chorkendorff I., 2003).

Η αναμόρφωση με ατμό είναι η πιο διαδεδομένη και φθηνότερη διαδικασία για παραγωγή υδρογόνου. Χρησιμοποιεί θερμική ενέργεια για να διαχωρίσει το υδρογόνο από τα μέρη του άνθρακα των υδρογονανθράκων, συνήθως φυσικού αερίου, και περιλαμβάνει την αντίδραση αυτών των καυσίμων με ατμό σε καταλυτικές επιφάνειες (J., 2008). Το πρώτο βήμα της αντίδρασης είναι η αποσύνθεση του καυσίμου σε

υδρογόνο και μονοξείδιο του άνθρακα (Εξίσωση 1), ακολουθούμενη από την αντίδραση μετατόπισης νερού-αερίου του μονοξειδίου του άνθρακα και νερού σε διοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο (Εξίσωση 2).



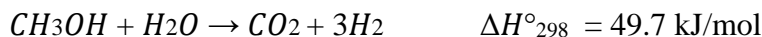
Εξίσωση 1(2.1)



Εξίσωση 2(2.2)

Η αντίδραση αναμόρφωσης ατμού είναι ενδόθερμη, εξ ου και μερικά από τα καύσιμα πρέπει να καίγονται και η θερμότητα να μεταφέρεται στον αναμορφωτή. Η διαδικασία λειτουργεί σε υψηλές θερμοκρασίες (έως 1000 °C) και μέτριες πιέσεις (25–35 bar). Η αναμόρφωση με ατμό είναι καταλυτική διαδικασία, όπου ο καταλύτης τυπικά βασίζεται σε νικέλιο (Ni) και υποστηρίζεται από τριοξείδιο του αργιλίου (Al₂O₃) και αργιλικό μαγνήσιο (MgAl₂O₄). Η απόδοση αναμόρφωσης με ατμό υπολογίζεται περίπου στο 65-70% (Godula-Jopek A., 2012).

Η αναμόρφωση ελαφρού υδρογονάνθρακα με ατμό είναι επίσης μια καθιερωμένη βιομηχανική διαδικασία. Ένα παράδειγμα είναι η αναμόρφωση μεθανόλης με ατμό. Μπορεί να διεξαχθεί από ανανεώσιμες πηγές και η αντίδραση αναμόρφωσης λαμβάνει χώρα σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες, περίπου 240–260°C. Οι πιο συνηθισμένοι καταλύτες βασίζονται στον χαλκό, όπως Cu/ZnO/Al₂O₃. Η διαδικασία αναμόρφωσης μεθανόλης με ατμό μπορεί να περιγραφεί από τις ακόλουθες χημικές αντιδράσεις:



Εξίσωση 3(2.3)



Εξίσωση 4(2.4)



Εξίσωση 5(2.5)

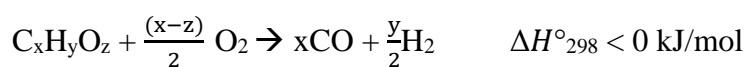
2.2.2 Μερική Οξείδωση (Partial Oxidation)

Η μερική οξείδωση είναι μια εναλλακτική λύση στην αναμόρφωση με ατμό (steam reforming) και χρησιμοποιείται κυρίως με υψηλότερους υδρογονάνθρακες ή, εάν είναι διαθέσιμο, με καθαρό οξυγόνο (G., 2003). Στη μερική οξείδωση, το μεθάνιο και άλλοι υδρογονάνθρακες αντιδρούν με περιορισμένη ποσότητα οξυγόνου (συνήθως από τον αέρα) η οποία δεν είναι αρκετή για να οξειδώσει πλήρως τους υδρογονάνθρακες σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό. Με λιγότερη από τη στοιχειομετρική ποσότητα διαθέσιμου οξυγόνου, τα προϊόντα της αντίδρασης παράγουν κυρίως υδρογόνο και μονοξείδιο του άνθρακα (και άζωτο, εάν η αντίδραση διεξάγεται με αέρα και όχι με καθαρό οξυγόνο) και μια σχετικά μικρή ποσότητα διοξειδίου του άνθρακα και άλλες ενώσεις. Στη συνέχεια, σε μια αντίδραση μετατόπισης νερού-αερίου, το μονοξείδιο του

άνθρακα αντιδρά με το νερό για να σχηματίσει διοξείδιο του άνθρακα και περισσότερο υδρογόνο.

Είναι μια εξώθερμη αντίδραση που μετατρέπει το καύσιμο σε αέριο σύνθεσης (CO και H₂) και μπορεί να συμβεί είτε με καταλύτη είτε χωρίς. Η μη καταλυτική διεργασία λειτουργεί σε θερμοκρασίες μεταξύ 1200-1500 °C και πίεση πάνω από 3 MPa (megaPascal). Με τον καταλύτη, μπορεί να πραγματοποιηθεί μερική οξείδωση σε χαμηλότερη θερμοκρασία (περίπου 1000 °C).

Σε σύγκριση με την αναμόρφωση με ατμό, η καταλυτική μερική οξείδωση έχει το πλεονέκτημα της σύντομης εκκίνησης γιατί η αντίδραση είναι εξώθερμη, αποφεύγοντας έτσι την ανάγκη μεγάλων αντιδραστήρων και μεγάλων ποσοτήτων υπέρθερμου ατμού, αλλά για παραγωγή καθαρού υδρογόνου είναι λιγότερη αποδοτική και πιο ακριβή (A., 2015). Μια γενική εξίσωση για τη μερική οξείδωση φαίνεται παρακάτω.



Εξίσωση 6(2.6)

2.2.3 Αυτόθερμη Αναμόρφωση (Autothermal Reforming)

Η αυτόθερμη αναμόρφωση είναι μια διαδικασία που συνδυάζει τη μερική οξείδωση και την αναμόρφωση με ατμό. Αποτελείται από μια θερμική ζώνη όπου μερική οξείδωση ή καταλυτική μερική οξείδωση χρησιμοποιείται για την παραγωγή της θερμότητας που απαιτείται για την κίνηση των αντιδράσεων αναμόρφωσης του ατμού σε μια καταλυτική ζώνη (Holladay J. D., 2009). Επίσης δεν απαιτείται εξωτερική πηγή θέρμανσης, καθώς η αντίδραση εξώθερμης οξείδωσης παρέχει τη θερμότητα που απαιτείται για την ενδόθερμη αντίδραση αναμόρφωσης με ατμό.

Ένα σημαντικό πλεονέκτημα αυτής της διαδικασίας, έναντι της αναμόρφωσης με ατμό, είναι ότι μπορεί να σταματήσει και να ξεκινήσει πολύ γρήγορα, ενώ σε σύγκριση με τη μερική οξείδωση παράγει αρκετά μεγαλύτερη ποσότητα υδρογόνου. Για την επιθυμητή λειτουργία της διαδικασίας, τόσο η αναλογία οξυγόνου προς καύσιμο, όσο και η αναλογία ατμού προς τον άνθρακα, πρέπει να ελέγχονται σωστά ανά πάσα στιγμή ώστε να είναι εφικτός ο έλεγχος της θερμοκρασίας αντίδρασης και να αποτρέπεται ο σχηματισμός ημίκαυστου άνθρακα.

Η αυτόθερμη αναμόρφωση γενικά λειτουργεί μεταξύ θερμοκρασιών 950–1050°C, πίεσης 30–50 bar, μοριακής αναλογίας ατμού προς άνθρακα (αναλογία S/C) 0,5–1,5 και μοριακής αναλογίας οξυγόνου προς άνθρακα (αναλογία O/C) 0,6–1,0.

Για την αναμόρφωση μεθανίου η θερμική απόδοση είναι συγκρίσιμη με αυτή των αντιδραστήρων μερικής οξείδωσης (60–70%), με βάση την υψηλότερη θέρμανση.

2.2.4 Αεριοποίηση Άνθρακα (Coal Gasification)

Η αεριοποίηση είναι μια τεχνολογική διαδικασία που μπορεί να μετατρέψει οποιαδήποτε ανθρακούχα (με βάση τον άνθρακα) πρώτη ύλη, όπως το κάρβουνο, σε αέριο καύσιμο, γνωστό και ως αέριο σύνθεσης. Η αεριοποίηση είναι η μόνη -μεγάλης κλίμακας- επιλογή για τη μετατροπή στερεών σε αέρια και μία από τις πιο περιβαλλοντικά βιώσιμες τεχνολογίες μετατροπής για στερεά καύσιμα (Moulijn J. A., 2001).

Ιστορικά, ο άνθρακας αεριοποιήθηκε για την παραγωγή αερίου άνθρακα, γνωστό και ως «αέριο πόλης». Το αέριο άνθρακα είναι εύφλεκτο και χρησιμοποιήθηκε για θέρμανση και δημοτικό φωτισμό, πριν από την εμφάνιση μεγάλης κλίμακας εξόρυξης φυσικού αερίου από πετρελαιοπηγές.

Κατά τη διάρκεια της αεριοποίησης, ο άνθρακας διοχετεύεται με οξυγόνο και ατμό, ενώ ταυτόχρονα θερμαίνεται (και σε ορισμένες περιπτώσεις υπό πίεση). Εάν ο άνθρακας θερμαίνεται από εξωτερικές πηγές θερμότητας, η διαδικασία ονομάζεται «αλοθερμική», ενώ η «αυτόθερμη» διαδικασία προϋποθέτει τη θέρμανση του άνθρακα μέσω εξωθερμικών χημικών αντιδράσεων που συμβαίνουν μέσα στον ίδιο τον αεριοποιητή. Είναι απαραίτητο το παρεχόμενο οξειδωτικό να είναι ανεπαρκές για την πλήρη οξείδωση (καύση) του καυσίμου. Κατά τη διάρκεια των αντιδράσεων που αναφέρθηκαν, τα μόρια οξυγόνου και νερού οξειδώνουν τον άνθρακα και παράγουν ένα αέριο μείγμα διοξειδίου του άνθρακα (CO₂), μονοξειδίου του άνθρακα (CO), υδρατμών (H₂O) και μοριακού υδρογόνου (H₂). Το επιθυμητό τελικό προϊόν είναι συνήθως το αέριο σύνθεσης (δηλαδή, ένας συνδυασμός H₂ + CO), αλλά το παραγόμενο αέριο άνθρακα μπορεί επίσης να διυλιστεί περαιτέρω για την παραγωγή πρόσθετων ποσοτήτων H₂.

Η αεριοποίηση μετατρέπει το στερεό καύσιμο σε αέριο σύνθεσης μετά από τις αντιδράσεις (Higman C., 2008):



Εξίσωση 7(2.7)



Εξίσωση 8(2.8)



Εξίσωση 9(2.9)



Εξίσωση 10(2.10)



Εξίσωση 11(2.11)



Εξίσωση 12(2.12)

Η διαδικασία αεριοποίησης λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασίες από 800°C έως 1800°C. Η ακριβής θερμοκρασία εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά της πρώτης ύλης. Υπάρχει σημαντικό πλεονέκτημα στην αεριοποίηση υπό πίεση, καθώς εξοικονομείται ενέργεια και μειώνεται ο απαιτούμενος εξοπλισμός, και έτσι πρακτικά όλες οι σύγχρονες διεργασίες λειτουργούν σε πιέσεις τουλάχιστον από 10 bar έως και 100 bar.

2.2.5 Ηλιακή Θερμόλυση (Solar Thermolysis)

Η θερμική διάσπαση του νερού, γνωστή ως θερμόλυση νερού, μπορεί να δοθεί από την Εξίσωση 13:



Εξίσωση 13(2.13)

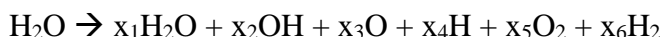
Η αντίδραση χρειάζεται μια πηγή θερμότητας υψηλής θερμοκρασίας, πάνω από 2230°C, για να έχει λογικό βαθμό διάσπασης (Dincer I., 2013). Για να επιτευχθεί αυτή η θερμοκρασία, η θερμική ενέργεια της συγκεντρωμένης ηλιακής ακτινοβολίας χρησιμοποιείται ως πηγή ενέργειας. Ένας αντιδραστήρας θερμόλυσης νερού περιλαμβάνει εξαρτήματα που κατασκευάζονται με πολύ ειδικά πυρίμαχα υλικά ανθεκτικά στο περιβάλλον αντίδρασης, σε θερμοκρασίες γενικά της τάξης των 1230 °C, με κλίσεις και ταλαντώσεις σχετικού μεγέθους.

Η ηλιακή θερμόλυση μπορεί να περιγραφεί με διαφορετικές αντιδράσεις ανάλογα με τη θερμοκρασία. Στο εύρος θερμοκρασίας 1430 - 1630 °C, μια ετερογενής αντίδραση (Εξίσωση 14) περιλαμβάνει μια πρώτης τάξης αντίδραση διαχωρισμού που εντοπίζεται στο θερμαινόμενο τοίχωμα του αντιδραστήρα (Lapicque F., 1985):



Εξίσωση 14(2.14)

Σε υψηλότερες θερμοκρασίες, στην περιοχή 1730-2730 °C, επικρατεί ένας ομοιογενής κινητικός μηχανισμός με λίγα αναστρέψιμα στοιχειώδη βήματα που περιλαμβάνει H₂O, OH, H, O, H₂ και O₂ (Z., 2004). Η συνολική αντίδραση μπορεί να εκφραστεί ως εξής:



Εξίσωση 15(2.15)

Η θερμική διάσπαση του νερού είναι μια αντιστρέψιμη αντίδραση, η οποία είναι απαραίτητη για την αποτροπή της. Έτσι, η απόσβεση αερίου προϊόντος (άμεση ψύξη σε διακοπή της αντίδρασης) ή ο διαχωρισμός του υδρογόνου σε υψηλή θερμοκρασία πρέπει να γίνεται στον αντιδραστήρα.

2.3 Hydrogen Evolution Reaction – HER

Η αντίδραση έκλυσης υδρογόνου (HER) σε διάφορα μέταλλα, σε όξινα ή αλκαλικά μέσα, είναι μία από τις πιο διερευνημένες αντιδράσεις στον τομέα της ηλεκτροχημείας. Η HER έλαβε σημαντική προσοχή επειδή:

- α) το υδρογόνο είναι ένας ενδιαφέρων υποψήφιος ως φορέας ενέργειας για μελλοντικές εφαρμογές κυψελών καυσίμου,
- β) είναι ένα από τα κύρια προϊόντα της αντίδρασης κατά την παραγωγή χλωρίου και
- γ) η HER παρέχει υδρογόνο υψηλής καθαρότητας (Fariba Safizadeh, 2015).

Η HER είναι η κύρια αντίδραση που αναπτύσσεται στην αλκαλική ηλεκτρόλυση νερού. Η HER σε αλκαλικό διάλυμα μέσω ηλεκτρόλυσης μπορεί να παράξει 99% καθαρό υδρογόνο H_2 , στις κυψέλες καυσίμου και κατά τη διάρκεια ορισμένων βιομηχανικών παραγώγων, όπως οι κυψέλες χλωρίου-αλκαλίων και χλωρίου. Ωστόσο, αυτές οι ηλεκτροχημικές διεργασίες καταναλώνουν μεγάλες ποσότητες ηλεκτρικής ενέργειας λόγω της υπέρτασης του υδρογόνου. Ως εκ τούτου, η μείωση της καθοδικής υπέρτασης παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον στις προσπάθειες ελαχιστοποίησης της κατανάλωσης ενέργειας. Διάφορα υλικά μελετήθηκαν για την ανάπτυξη αποτελεσματικών και ανθεκτικών καθοδικών ηλεκτροκαταλυτών για τη μείωση του υπερδυναμικού του HER. Η εφαρμογή των μετάλλων και των κραμάτων ως υλικών υψηλότερων επιδόσεων για HER, έτυχε μεγαλύτερης επιστημονικής και βιομηχανικής προσοχής στο παρελθόν και εξακολουθεί να τυγχάνει. Αυτά τα υλικά ηλεκτροδίων υψηλής απόδοσης πρέπει να πληρούν πολλαπλά κριτήρια, όπως καλή καταλυτική δραστηριότητα, χημική και μηχανική σταθερότητα και χαμηλό κόστος.

Οι ιδιότητες μιας ιδανικής ηλεκτροκαταλυτικής καθόδου είναι:

- α) χαμηλή υπέρταση υδρογόνου σε βιομηχανική πυκνότητα ρεύματος,
- β) καμία μετατόπιση δυναμικού με το χρόνο,
- γ) καλή χημική και ηλεκτροχημική σταθερότητα: μεγάλη διάρκεια ζωής και μη απελευθέρωση επιβλαβών για τη διαδικασία προϊόντων,
- δ) υψηλή πρόσφυση στο φορέα,
- ε) χαμηλή ευαισθησία στη δηλητηρίαση από ακαθαρσίες,
- στ) χαμηλή ευαισθησία στη διακοπή ρεύματος (βραχυκύκλωμα) ή στη διαμόρφωση,
- ζ) μη ύπαρξη προβλημάτων ασφάλειας ή περιβαλλοντικών προβλημάτων κατά τη διαδικασία κατασκευής,
- η) εύκολη παρασκευή με χαμηλή αναλογία κόστους/χρόνου ζωής.

Συνεπώς, λαμβάνοντας υπόψη τα αυστηρά κριτήρια που πρέπει να πληρούνται, η επιλογή του καταλληλότερου υλικού ηλεκτροδίου δεν είναι εύκολη υπόθεση.

Μια καλή βελτίωση των επιδόσεων των υλικών που χρησιμοποιούνται ως ηλεκτρόδια HER θα μπορούσε να επιτευχθεί με τη βελτιστοποίηση των γεωμετρικών παραγόντων, δηλαδή την αύξηση της πραγματικής επιφάνειας και των ηλεκτροχημικών παραγόντων, δηλαδή την αλλαγή της κλίσης Tafel. Αυτό αποτελεί σαφή ένδειξη για το πραγματικό καταλυτικό αποτέλεσμα. Ως εκ τούτου, οι στρατηγικές επιλογής υλικών υψηλής απόδοσης παρουσία υψηλών αλκαλικών διαλυμάτων έχουν επικεντρωθεί κυρίως σε δύο

πτυχές: (i) επιλογή ενός υλικού που παρουσιάζει υψηλό i_0 (πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής) και (ii) αύξηση της ενεργούς ηλεκτροκαταλυτικής επιφάνειας.

2.4 Αποθήκευση και Μεταφορά Υδρογόνου

Σε σχέση με τις προαναφερθείσες ιδιότητες υδρογόνου, η επίλυση προβλημάτων αποθήκευσης και μεταφοράς υδρογόνου είναι ένας σημαντικός στόχος που πρέπει να επιτευχθεί για την ανάπτυξη της οικονομίας του υδρογόνου. Το υδρογόνο μπορεί να αποθηκευτεί με χρήση διαφόρων μεθόδων, οι οποίες διαχωρίζονται σε δύο ομάδες: στις φυσικές και χημικές μεθόδους. Φυσικές μέθοδοι αποθήκευσης είναι η συμπίεση υψηλής πίεσης (έως 800 bar) και η υγροποίηση σε κρυογονική δεξαμενή (στους 20-21 Kelvin). Οι χημικές μέθοδοι αποθήκευσης περιλαμβάνουν απορρόφηση σε υδρίδια μετάλλων, προσρόφηση σε υλικά με μεγάλη ειδική επιφάνεια, και μετατροπή σε άλλες ενώσεις, όπως μεθανόλη ή αμμωνία. Στις μέρες μας, την πιο αποδεδειγμένη και εμπορικά διαθέσιμη αποθήκευση υδρογόνου τη συναντάμε σε συμπιεσμένη αλλά και σε υγρή μορφή. Ωστόσο, οι μέθοδοι αποθήκευσης υδρογόνου έχουν αρκετά κρίσιμα ζητήματα που πρέπει να επιλυθούν. Σε γενικές γραμμές, το βάρος, ο όγκος και το κόστος αποθήκευσης υδρογόνου είναι πολύ υψηλά και η ανθεκτικότητα δεν είναι επαρκής.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

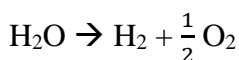
Κεφάλαιο 3: Ηλεκτροχημική Διάσπαση Νερού

3.1 Ιστορική Ανασκόπηση

Η ιστορία της ηλεκτρόλυσης νερού ξεκίνησε ήδη από την πρώτη βιομηχανική επανάσταση, το 1800, όταν ο Alessandro Volta εφηύρε τη βολταϊκή στοίβα, και λίγες εβδομάδες αργότερα ο William Nicholson και ο Anthony Carlisle τη χρησιμοποίησαν για την ηλεκτρόλυση του νερού (Santos D. M. F., 2013). Λίγους μήνες αργότερα, ο χημικός Johann Wilhelm Ritter επανέλαβε το πείραμα των Carlisle και Nicholson στην ηλεκτρόλυση, επιτυγχάνοντας το διαχωρισμό του νερού σε υδρογόνο και οξυγόνο. Μέχρι το 1902 περισσότερες από 400 μονάδες βιομηχανικής ηλεκτρόλυσης νερού ήταν σε λειτουργία και το 1939 η πρώτη μεγάλη μονάδα ηλεκτρόλυσης νερού, χωρητικότητας $10.000 \text{ Nm}^3 \text{ H}_2/\text{h}$, τέθηκε σε λειτουργία. Το 1948, ο πρώτος βιομηχανικός ηλεκτρολύτης υπό πίεση κατασκευάστηκε από τους Zdansky-Lonza. Το 1966 κατασκευάστηκε το πρώτο σύστημα ηλεκτρολυτών στερεού πολυμερούς από την General Ηλεκτρική, και το 1972 αναπτύχθηκε η πρώτη μονάδα ηλεκτρόλυσης νερού στερεού οξειδίου. Τα πρώτα προηγμένα αλκαλικά συστήματα ξεκίνησαν το 1978. Η ιστορία τελειώνει στις μέρες μας με την ανάπτυξη μεμβρανών ανταλλαγής πρωτονίων, που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για μονάδες ηλεκτρόλυσης νερού και κυψέλες καυσίμου, της DuPont και άλλων κατασκευαστών, λόγω των εξελίξεων στον τομέα της τεχνολογίας υψηλής θερμοκρασίας στερεού οξειδίου και από τη βελτιστοποίηση και ανακατασκευή ηλεκτρολυτών αλκαλικού νερού (Kreuter W., 1998).

3.2 Θερμοδυναμική Ηλεκτρόλυσης Νερού

Η ηλεκτρόλυση του νερού είναι μέθοδος παραγωγής υδρογόνου που χρησιμοποιεί ηλεκτρική ενέργεια για να διαχωρίσει το μόριο του νερού σε υδρογόνο και οξυγόνο σύμφωνα με την Εξίσωση 16:



Εξίσωση 16(3.1)

Σε STP το νερό είναι υγρό και τα H_2 και O_2 είναι αέρια. Οι αλλαγές στην ενθαλπία, εντροπία και στα ελεύθερα ενεργειακά πρότυπα Gibbs για την αντίδραση (Εξίσωση 16) είναι, αντίστοιχα (Liu R. S., 2011)

$$\Delta H^\circ_{\text{d}}(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = +285.84 \text{ kJ/mol}$$

Εξίσωση 17(3.2)

$$\Delta S^\circ_{\text{d}}(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = +163.15 \text{ J/(mol K)}$$

Εξίσωση 18(3.3)

$$\Delta G^{\circ}_d(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = \Delta H^{\circ}_d(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) - T \Delta S^{\circ}_d(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = +237.22 \text{ kJ/mol}$$

Εξίσωση 19(3.4)

Οι υδρατμοί μπορούν επίσης να διαχωριστούν σε αέριο υδρογόνο και οξυγόνο. Αλλαγές προτύπων ενέργειας ελεύθερου Gibbs, ενθαλπίας και εντροπίας για αντίδραση με υδρατμούς είναι αντίστοιχα:

$$\Delta H^{\circ}_d(\text{H}_2\text{O}(\text{vap})) = +241.80 \text{ kJ/mol}$$

Εξίσωση 20(3.5)

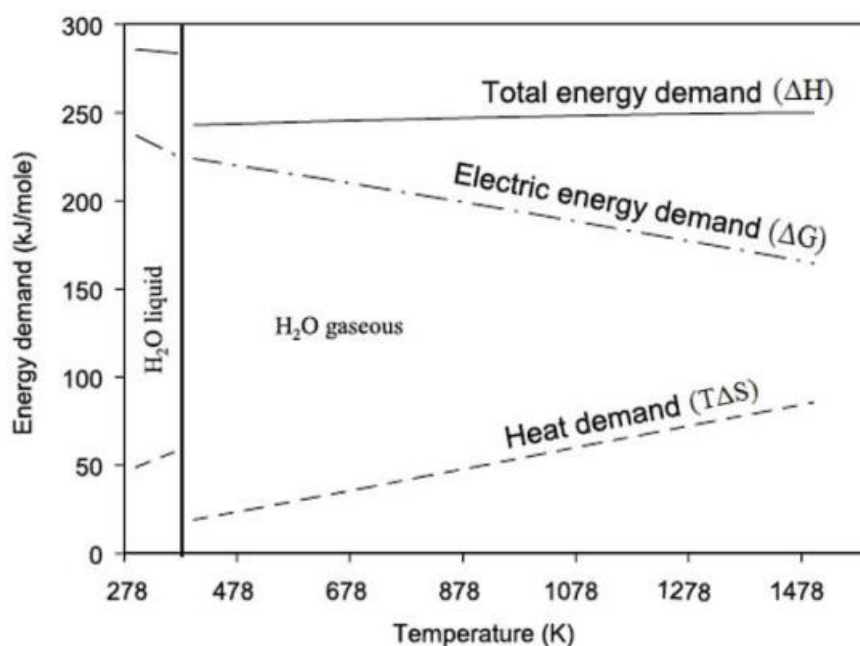
$$\Delta S^{\circ}_d(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = +44.10 \text{ J/(mol K)}$$

Εξίσωση 21(3.6)

$$\Delta G^{\circ}_d(\text{H}_2\text{O}(\text{vap})) = \Delta H^{\circ}_d(\text{H}_2\text{O}(\text{vap})) - T \Delta S^{\circ}_d(\text{H}_2\text{O}(\text{vap})) = +228.66 \text{ kJ/mol}$$

Εξίσωση 22(3.7)

Η συνολική ενέργεια ΔH και η μεταβολή της εντροπίας ΔS που απαιτείται για να διασπάσει 1 γραμμομόριο νερού, είναι σχεδόν σταθερή σε όλο το εύρος θερμοκρασίας. Η μεταβολή Gibbs ελεύθερης ενέργειας ΔG μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, ενώ η θερμότητα $T\Delta S$ αυξάνεται γραμμικά με τη θερμοκρασία. Οι ασυνέχειες στο ΔH και $T\Delta S$ παρατηρούνται στους 373 K και οφείλονται στην εξάτμιση νερού.



Σχήμα 6: Απαιτήσεις ΔH , ΔG , $T\Delta S$ για την αντίδραση διάσπασης νερού σε 1 bar (B. 2015)

Η ελάχιστη ενέργεια που απαιτείται για τη διάσπαση του νερού δίνεται από τη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs ΔG . Στο STP, σύμφωνα με το νόμο Faraday, η ηλεκτρόλυση ενεργού δυναμικού E° , είναι σε βολτ:

$$E^{\circ} = \frac{\Delta G^{\circ d}}{nF} = 1.2293 \text{ V} \approx 1.23 \text{ V}$$

Εξίσωση 23(3.8)

Σε αυτή την τάση κυψέλης, υπάρχει αρκετή ηλεκτρική ενέργεια για την εκκίνηση της διαδικασίας αλλά όχι αρκετή για τη διατήρηση ισοθερμικών συνθηκών. Η αντίδραση είναι ενδόθερμη και η κυψέλη παίρνει τη θερμική ενέργεια (TΔS) από το περιβάλλοντα χώρο. Επιπλέον, η πυκνότητα ρεύματος είναι πολύ χαμηλή, με αποτέλεσμα να μην έχει τεχνολογικό ενδιαφέρον. Για το λόγο αυτό, η θερμο-ουδέτερη τάση V° ορίζεται ως:

$$V^{\circ} = \frac{\Delta H^{\circ d}}{nF} = 1.4813 \text{ V} \approx 1.48 \text{ V}$$

Εξίσωση 24(3.9)

Εάν η τάση του στοιχείου είναι πάνω από V° , υπάρχει αρκετή ηλεκτρική και θερμική ενέργεια για να αυξηθεί η πυκνότητα ρεύματος σε τεχνολογικά αποδεκτές τιμές.

3.3 Ηλεκτροχημεία της Ηλεκτρόλυσης Νερού

Οι προαναφερθείσες θερμοδυναμικές συνθήκες υπάρχουν μόνο για χαμηλές τιμές ρεύματος, συνθήκες που απέχουν αρκετά από τις πραγματικές συνθήκες λειτουργίας της κυψέλης. Στην πραγματικότητα, υπάρχουν πολλές πηγές διασποράς ενέργειας που αθροίζονται για την ενέργεια που απαιτείται για την ηλεκτρόλυση. Το μέγεθος και ο εντοπισμός τους εξαρτώνται από τον σχεδιασμό του κελιού. Έτσι, η τάση του κελιού κατά την ηλεκτρόλυση είναι πάντα υψηλότερη από E° και εξαρτάται από το ρεύμα που περνά από το κελί. Η συνολική τάση κυψέλης E_{cell} μπορεί να γραφτεί ως (Zuttel A., 2008):

$$E_{\text{cell}} = E^{\circ} + iR + |E_{\text{cath}}^{\text{ov}}| + |E_{\text{an}}^{\text{ov}}|$$

Εξίσωση 25(3.10)

Όπου $E_{\text{cath}}^{\text{ov}}$ και $E_{\text{an}}^{\text{ov}}$ είναι καθοδικές και ανοδικές υπερτάσεις αντίδρασης οι οποίες αυξάνονται λογαριθμικά με την πυκνότητα ρεύματος. Το iR είναι η ωμική πτώση τάσης, η οποία είναι συνάρτηση του ηλεκτρολύτη και της αγωγιμότητας του ηλεκτροδίου, της απόστασης μεταξύ των ηλεκτροδίων, της αγωγιμότητας του διαφράγματος ή της μεμβράνης και τις αντιστάσεις επαφής μεταξύ των στοιχείων του κελιού (Zuttel A., 2008).

3.4 Αποδοτικότητα

Η απόδοση της ηλεκτρόλυσης του νερού εκφράζεται συχνά ως ο λόγος του ενεργειακού περιεχομένου του παραγόμενου υδρογόνου προς την ηλεκτρική ενέργεια που καταναλώνεται για την παραγωγή του (Εξίσωση 26)

$$\eta = \frac{\Delta H^\circ d \cdot n_{H2,real}}{W_{el}}$$

Εξίσωση 26(3.11)

Όπου n_{H2} είναι η ποσότητα του παραγόμενου υδρογόνου σε mol. Η Εξίσωση 26 αντιπροσωπεύει τη συνολική απόδοση του συστήματος που μπορεί να αναλυθεί περαιτέρω. Πρώτον, η απόδοση της κυψέλης μπορεί να οριστεί ως ο λόγος είτε της αντιστρεπτής τάσης E° ή της θερμικά ουδέτερης τάσης V° προς την πραγματική τάση του στοιχείου E_{cell} .

$$\eta_{cell \Delta G} = \frac{E^\circ}{E_{cell}}$$

Εξίσωση 27(3.12)

$$\eta_{cell \Delta H} = \frac{V^\circ}{E_{cell}}$$

Εξίσωση 28(3.13)

Αυτές οι αποδόσεις αναφέρονται αντίστοιχα στις θερμοδυναμικές τιμές του μέγιστου έργου (Εξίσωση 27) και της μέγιστης θερμικής ενέργειας (Εξίσωση 28) που μπορούν να ληφθούν από τον συνδυασμό υδρογόνου και οξυγόνου, ενώ και οι δύο μειώνονται με την αύξηση του ρεύματος.

Μια άλλη σημαντική παράμετρος είναι η φαρανταϊκή απόδοση (faradic efficiency) ή το ρεύμα απόδοσης, η οποία είναι ο λόγος του παραγόμενου αερίου προς τη θεωρητική ποσότητα υδρογόνου που παράγεται σύμφωνα με το ηλεκτρικό φορτίο που διέρχεται από τη κυψέλη.

$$\eta_{faraday} = \frac{n_{H2,real}}{n_{H2,ideal}}$$

Εξίσωση 29(3.14)

Λαμβάνει υπόψη τα παρασιτικά ρεύματα στην κυψέλη και τα πιθανά φαινόμενα ανασυνδυασμού αερίων. Στην πραγματικότητα, ιδανικά, το διάφραγμα ή η μεμβράνη της κυψέλης θα πρέπει να είναι αδιαπέραστα από αέρια. Σε πραγματικές συνθήκες, η διαλυτότητα των αερίων στον ηλεκτρολύτη είναι περιορισμένη αλλά όχι μηδενική. Η φαρανταϊκή απόδοση φθάνει συνήθως τιμές άνω του 90 % (Hug W., 1992)

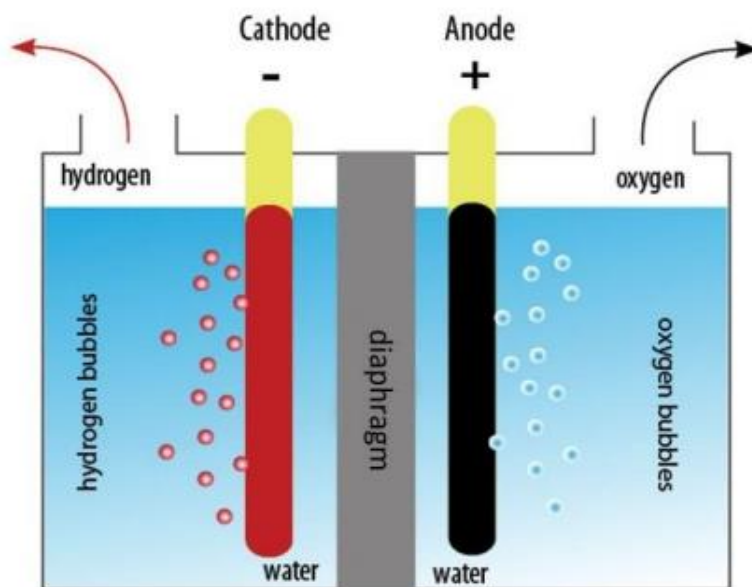
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

Κεφάλαιο 4: Τεχνολογίες Ηλεκτρόλυσης Νερού

Στις μέρες μας, υπάρχουν τρεις τεχνολογίες μέσω των οποίων μπορεί να πραγματοποιηθεί ηλεκτρόλυση νερού, οι οποίες είναι:

- α) η αλκαλική ηλεκτρόλυση νερού (AWE),
- β) η ηλεκτρόλυση με μεμβράνη ηλεκτρολύτη πολυμερούς (PEM), και
- γ) η κυψέλη ηλεκτρόλυσης στερεού οξειδίου (SOEC).

Η αλκαλική και η PEM ηλεκτρόλυση είναι και οι δύο ώριμες τεχνολογίες που έχουν ήδη κυκλοφορήσει στο εμπόριο, ενώ οι SOECs εξακολουθούν να αναπτύσσονται. Ένα τυπικό στοιχείο ηλεκτρόλυσης αποτελείται από δύο ηλεκτρόδια, ένα διάφραγμα ή μια μεμβράνη, έναν ηλεκτρολύτη και μια εξωτερική πηγή ενέργειας.



Σχήμα 7: Τυπικό σχήμα ενός κελιού ηλεκτρόλυσης (Ganci F. 2018).

Τα βασικά χαρακτηριστικά των διάφορων τεχνολογιών ηλεκτρόλυσης θα παρατεθούν παρακάτω.

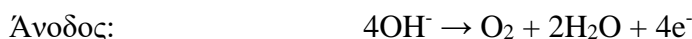
4.1 Αλκαλική Ηλεκτρόλυση Νερού (AWE)

Η αλκαλική ηλεκτρόλυση είναι η πιο ανεπτυγμένη τεχνολογία ηλεκτρόλυσης νερού. Το μεγαλύτερο μέρος του παγκόσμιου ηλεκτρολυτικού υδρογόνου παράγεται από αλκαλικούς ηλεκτρολύτες. Οι αλκαλικοί ηλεκτρολύτες του εμπορίου έχουν τυπική ενεργειακή απόδοση 60-70 %, και διάρκεια ζωής έως και 90- 100.000 ώρες λειτουργίας (Rand D. A. J., 2007). Χρησιμοποιούν συνήθως 20-40% υδατικό διάλυμα υδροξειδίου του καλίου (KOH) σε θερμοκρασία που κυμαίνεται από 60-90°C (Zuttel A., 2008). Ένα από τα δυνατά σημεία αυτής της τεχνολογίας είναι η χρήση ηλεκτροδίων κατασκευασμένα με φθηνά υλικά όπως το νικέλιο (Lehner M., 2014) (Janjua M. B. I., 1985).

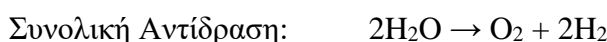
Οι ακόλουθες ηλεκτροχημικές αντιδράσεις πραγματοποιούνται μέσα στην κυψέλη αλκαλικής ηλεκτρόλυσης:



Εξίσωση 30(4.1)

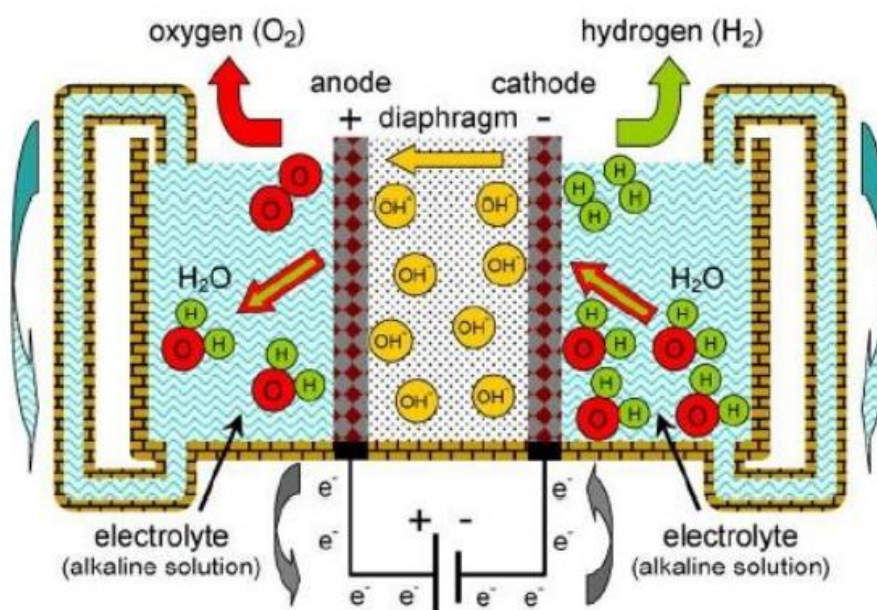


Εξίσωση 31(4.2)



Εξίσωση 32(4.3)

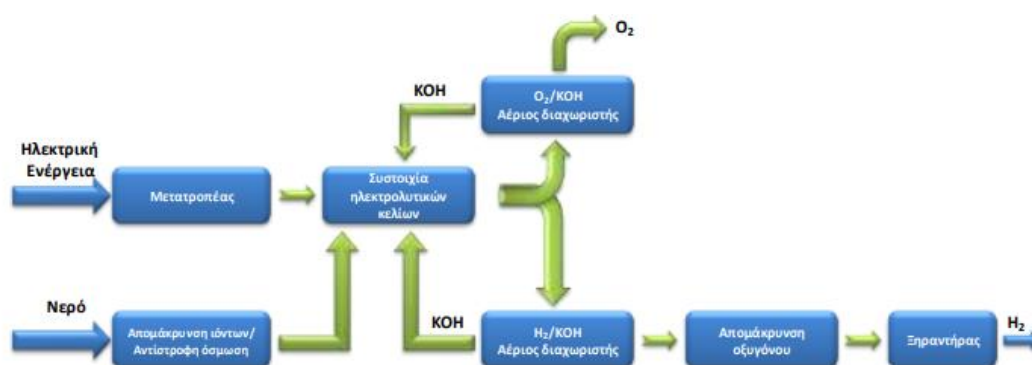
Όπως φαίνεται στο Σχήμα 8 η έκλυση υδρογόνου συμβαίνει στην κάθοδο, όπου το νερό μειώνεται (Εξίσωση 30(4.1)). Διασχίζοντας το διάφραγμα (ή τη μεμβράνη), τα ανιόντα υδροξειδίου συνδυάζονται στην επιφάνεια της ανόδου σύμφωνα με την Εξίσωση 31(4.2), όπου σχηματίζεται νερό και οξυγόνο.



Σχήμα 8: Σχέδιο κυψέλης αλκαλικής ηλεκτρόλυσης (Ursula A. 2012)

Το διάφραγμα διαχωρίζει τα αέρια αποφεύγοντας τον ανασυνδυασμό τους και εγγυάται τη συνέχεια του υγρού. Στο παρελθόν τα διαφράγματα AWE (Alkaline Water Electrolysis) κατασκευάζονταν από αμίαντο (asbestos). Σήμερα βασίζονται σε σουλφονωμένα πολυμερή, σουλφίδιο πολυφαινυλενίου και κάποια σύνθετα υλικά (Vermeiren P. H., 2008).

Συνήθως, οι εμπορικές διατάξεις ηλεκτρόλυσης αποτελούνται από ένα πλήθος ηλεκτρολυτικών κυψελών σε μορφή συστοιχίας. Οι αλκαλικές συσκευές ηλεκτρόλυσης περιέχουν τα κύρια συστατικά που παρουσιάζονται στο Σχήμα 9.

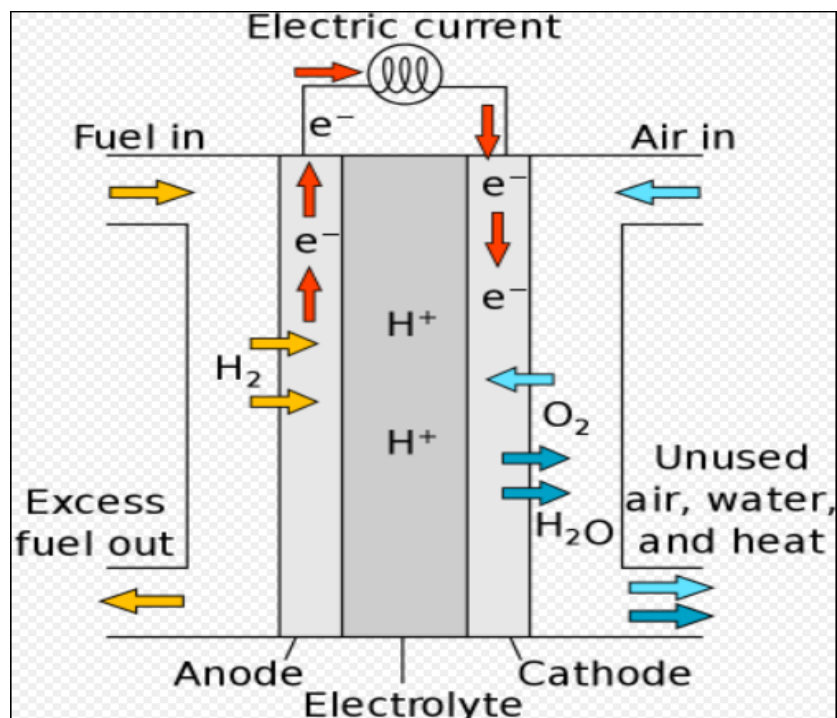


Σχήμα 9: Διάγραμμα ροής μιας αλκαλικής συσκευής ηλεκτρόλυσης για την παραγωγή H₂ (Ganci F. 2018)

Τα τελευταία χρόνια έχει σημειωθεί σημαντική πρόοδος όσον αφορά την αλκαλική ηλεκτρόλυση, κυρίως σε δύο κατευθύνσεις. Από τη μία πλευρά, η ενεργειακή απόδοση των ηλεκτρολυτών έχει βελτιωθεί με στόχο τη μείωση του λειτουργικού κόστους που σχετίζεται με την κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας, βελτιώνοντας έτσι την ηλεκτροκαταλυτική δραστηριότητα και των δύο ηλεκτροδίων, και από την άλλη οι πυκνότητες ρεύματος λειτουργίας έχουν αυξηθεί προκειμένου να μειωθεί το επενδυτικό κόστος.

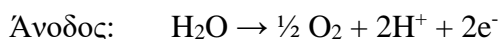
4.2 Ηλεκτρόλυση με Μεμβράνη Ηλεκτρολύτη Πολυμερούς (PEM)

Η PEM ηλεκτρόλυση είναι παρόμοια με την AWE, ωστόσο η κύρια διαφορά τους εντοπίζεται στη φύση του ηλεκτρολύτη. Αντί για υδατικό ηλεκτρολύτη όπως στις κυψέλες της AWE, ο ηλεκτρολύτης των PEM κυψελών είναι μία όξινη στερεή μεμβράνη πολυμερούς. Αυτή η μεμβράνη είναι υπεύθυνη για δύο βασικές λειτουργίες: α) διαχωρίζει τα παραγόμενα αέρια και β) επιτρέπει τη ροή πρωτονίων από την άνοδο στην κάθοδο.



Σχήμα 10: Κυψέλη PEM ηλεκτρόλυσης (Ganci F. 2018).

Οι PEM συσκευές ηλεκτρόλυσης μπορούν να σχεδιαστούν για να λειτουργούν σε πιέσεις μέχρι αρκετές εκατοντάδες bar, και είναι κατάλληλες τόσο για σταθερές όσο και για κινητές εφαρμογές. Τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα των PEM σε σχέση με τις αλκαλικές συσκευές ηλεκτρόλυσης είναι η ευελιξία τους όσον αφορά την λειτουργία τους σε ένα μεγάλο εύρος δυναμικοτήτων, η ασφάλεια τους λόγω της απουσίας του ηλεκτρολύτη KOH, η καλύτερη κατασκευή λόγω των υψηλότερων πυκνοτήτων ισχύος που είναι δυνατό να επιτευχθούν και οι υψηλότερες πιέσεις λειτουργίας (καμία ανάγκη για περαιτέρω συμπίεση).



Εξίσωση 33(4.4)



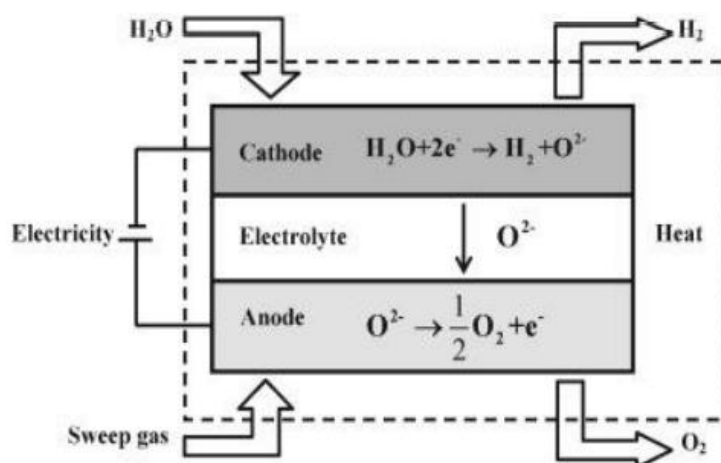
Εξίσωση 34(4.5)

Λόγω όμως του σχετικά υψηλού κόστους, δεδομένου ότι τα υλικά των μεμβρανών τους είναι πολύτιμα μέταλλα όπως Pt, Ir κλπ., της χαμηλής δυναμικότητας, της μικρής απόδοσης και της σύντομης διάρκειας ζωής, οι συσκευές ηλεκτρόλυσης τύπου PEM, οι οποίες είναι διαθέσιμες σήμερα, δεν είναι τόσο ώριμες εμπορικά όσο οι αλκαλικές συσκευές ηλεκτρόλυσης. Αναμένεται ότι η απόδοση των συσκευών ηλεκτρόλυσης PEM μπορεί να αυξηθεί σημαντικά εάν βελτιστοποιηθούν οι διεργασίες παρασκευής των υλικών από τα οποία αποτελείται και ο σχεδιασμός των συστοιχιών, καθώς τα υλικά αυτά είναι επιρρεπή στον «δηλητηριασμό», κάτι που υποσκάπτει την απόδοσή τους

4.3 Κυψέλη Ηλεκτρόλυσης Στερεού Οξειδίου (SOEC)

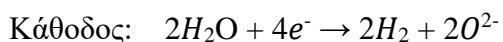
Η κυψέλη ηλεκτρόλυσης στερεού οξειδίου είναι η λιγότερη ώριμη τεχνολογία ηλεκτρόλυσης, παρά το γεγονός ότι είναι μία τεχνολογία που έχει ερευνηθεί από τη δεκαετία του 1960. Ο ηλεκτρολύτης για το SOEC (Solid Oxide Electrolysis Cell) είναι κεραμικό υλικό όπου τα ιόντα οξυγόνου σε υψηλές θερμοκρασίες λειτουργούν ως φορείς ηλεκτρικού φορτίου. Η θερμοκρασία λειτουργίας για αυτές τις κυψέλες είναι συνήθως 700-1000 °C. Το κύριο πλεονέκτημα των SOEC έγκειται στη χαμηλή απαίτηση ηλεκτρικής ενέργειας για την παραγωγή αερίου, που αντικαθίσταται από θερμότητα.

Ωστόσο, για να αντέχουν σε υψηλές θερμοκρασίες, τα υλικά και οι μέθοδοι κατασκευής των κυψελών είναι αρκετά ακριβά. Όπως αναφέρθηκε, ο ηλεκτρολύτης είναι ένα κεραμικό υλικό, συνήθως ζirkόνιο σταθεροποιημένο με ύττρια. Η κάθοδος είναι ένα κεραμομέταλλο, δηλαδή ένα μείγμα νικελίου (Ni) και ζirkονίου σταθεροποιημένου με ύττρια, ενώ η άνοδος είναι συνήθως περοβσκίτης.

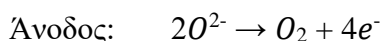


Σχήμα 11:Κυψέλη SOEC (Im-orb K. 2018).

Στην πλευρά της καθόδου, ο υδρατμός μειώνεται σε H₂ και ιόν οξειδίου (O₂). Μέσω του ηλεκτρολύτη τα ανιόντα φτάνουν στην άνοδο και αντιδρούν σχηματίζοντας οξυγόνο.



Εξίσωση 35(4.6)



Εξίσωση 36(4.7)

Το κύριο μειονέκτημα των SOEC είναι η έλλειψη σταθερότητας στην απόδοση από την υποβάθμιση των ηλεκτροδίων, λόγω των υψηλών θερμοκρασιών.

Παρακάτω παρουσιάζεται ένας πίνακας με τα τεχνικά και οικονομικά χαρακτηριστικά των τεχνολογιών ηλεκτρόλυσης που αναφέρθηκαν προηγουμένως.

Πίνακας 3. Τεχνικά και οικονομικά χαρακτηριστικά των διαφόρων τύπων συσκευών ηλεκτρόλυσης (Ganci F. 2018)

		Υψηλής πίεσης αλκαλικές συσκευές ηλεκτρόλυσης		Συσκευές ηλεκτρόλυσης τύπου PEM		SOEC
		Τεχνολογία αιχμής	Μακροπρόθεσμος στόχος	Τεχνολογία αιχμής	Μακροπρόθεσμος στόχος	Μακροπρόθεσμος στόχος
Τεχνικά χαρακτηριστικά						
Παραγωγή Υδρογόνου	Nm ³ /h	5-50000	5-50000	10	30	>10000
Απαιτήσεις σε ηλεκτρική ενέργεια	kW/kW _{H2}	1.43	1.3	2		1.07
Απαιτήσεις σε ατμό	kW/kW _{H2}					0.2
Πίεση	Bar	30	100	1.4	400	
Απόδοση (H ₂ LHV)	%	70	80	50		79
Διάρκεια ζωής	yr	20	20			20
Διάρκεια ζωής συστοιχίας	yr			3-4	5	9
		Οικονομικά στοιχεία				
		<5MW _{el}		>55MW _{el}		
		SotA	LTT	SotA	LTT	
Κόστος Επένδυσης						
Συσκευή ηλεκτρόλυσης	€ ₂₀₀₀ /kW _{H2}	525	450	420	360	1000
Πλήρες σύστημα	€ ₂₀₀₀ /kW _{H2}	600	510	480	410	
Κόστος Επένδυσης						
Συσκευή ηλεκτρόλυσης	€ ₂₀₀₀ /kW _{H2}	750	560	600	450	1270
Πλήρες σύστημα	€ ₂₀₀₀ /kW _{H2}	860	640	690	510	
Σταθερό κόστος	%Invest./yr	2	2	2	2	

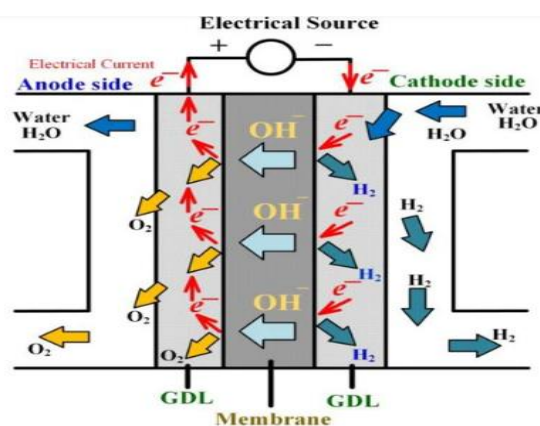
SotA: Τεχνολογία αιχμής

LTT: Μακροπρόθεσμος στόχος

4.4 Βασικά Στοιχεία Σχεδίασης Αλκαλικού Ηλεκτρολύτη

Η ανάπτυξη του μαθηματικού μοντέλου αναφέρεται στην τεχνολογία αλκαλικού ηλεκτρολύτη. Η αρχή του βασίζεται στη χρήση δύο ηλεκτροδίων βυθισμένων σε διάλυμα ηλεκτρολύτη υδροξειδίου του καλίου (KOH) ή υδροξειδίου του νατρίου (NaOH). Μια μεμβράνη που ονομάζεται διάφραγμα διαχωρίζει τα δύο ηλεκτρόδια και επιτρέπει στα ιόντα υδροξειδίου (OH^-) να μετακινηθούν από την κάθοδο στην άνοδο.

Οι κατασκευαστές αλκαλικών ηλεκτρολυτών προτιμούν να χρησιμοποιούν KOH αντί για NaOH καθώς ένα υδατικό διάλυμα με KOH 25–30 wt.% έχει υψηλότερη ειδική αγωγιμότητα ηλεκτρολύτη σε τυπικό εύρος θερμοκρασίας από 50 έως 80 °C. Επίσης η αναφορά σε προηγμένο αλκαλικό καταλύτη αφορά, εκτός από τις θερμοκρασιακές επιλογές (υψηλή θερμοκρασία) και την εκτέλεση πειραμάτων σε υψηλές πιέσεις (το μαθηματικό μοντέλο αφορά πίεση 7bar). Η αρχή λειτουργίας της ηλεκτρόλυσης αλκαλικού νερού παρέχεται στο Σχήμα 12.



Σχήμα 12: Αρχή λειτουργίας αλκαλικών ηλεκτρολυτών.

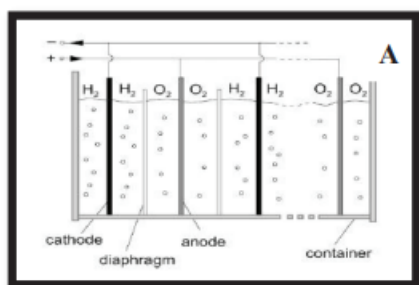
Ονομάζονται προηγμένοι αλκαλικοί καταλύτες γιατί με την χρήση των παραπάνω δεδομένων η τάση του κελιού έχει μειωθεί και η πυκνότητα ρεύματος έχει αυξηθεί σε σύγκριση με τους πιο συμβατικούς ηλεκτρολύτες. Η μείωση της τάσης του κελιού μειώνει το μοναδιαίο κόστος ηλεκτρικής ενέργειας και συνεπώς το κόστος λειτουργίας, ενώ η αύξηση της πυκνότητας ρεύματος μειώνει το κόστος επένδυσης.

Τρεις βασικές βελτιώσεις εφαρμόζονται στον σχεδιασμό προηγμένων αλκαλικών ηλεκτρολυτών:

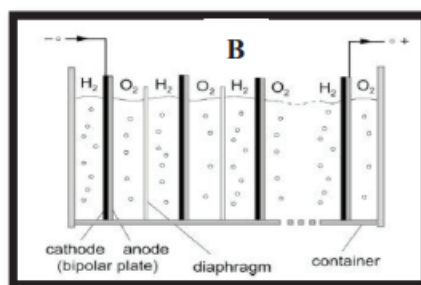
- (1) νέες διαμορφώσεις κυψελών για μείωση της αντίστασης της ειδικής επιφάνειας των κελιών παρά τις αυξημένες πυκνότητες ρεύματος ,
- (2) υψηλότερες θερμοκρασίες διεργασίας (έως 160°C) για μείωση της αντίστασης των ηλεκτρικών κελιών προκειμένου να αυξηθεί η ηλεκτρική αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη, και
- (3) νέοι ηλεκτρολυτικοί καταλύτες για τη μείωση των ανοδικών και καθοδικών δυναμικών (π.χ. επίστρωση μικτών μετάλλων που περιέχει οξείδιο του κοβαλτίου στην άνοδο και επικαλύψεις Raney-νικελίου στην κάθοδο).

Ο ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιείται στους συμβατικούς ηλεκτρολύτες αλκαλικού νερού είναι παραδοσιακά το υδατικό υδροξείδιο του καλίου (KOH), κυρίως με διαλύματα 20-30 wt% λόγω της βέλτιστης αγωγιμότητας και της αξιοσημείωτης αντίστασης στη διάβρωση σε αυτό το εύρος συγκεντρώσεων. Οι τυπικές θερμοκρασίες και πιέσεις λειτουργίας αυτών των ηλεκτρολυτών είναι 70-100°C και 1-30 bar, αντίστοιχα.

Ένας αλκαλικός ηλεκτρολύτης αποτελείται κυρίως από ένα πλαίσιο κυψέλης, ηλεκτρολύτη, άνοδο, κάθοδο και ένα διαχωριστικό διάφραγμα. Οι δύο κύριες διαμορφώσεις σχεδίασης είναι η μονοπολική (δεξαμενή) και η διπολική (πρέσα φίλτρου). Στο μονοπολικό σχέδιο τα ηλεκτρόδια, άνοδοι και κάθοδοι αιωρούνται εναλλακτικά με παράλληλη ηλεκτρική σύνδεση των μεμονωμένων κυψελών (βλ. Σχήμα 13A), ενώ στο διπολικό σχέδιο οι μεμονωμένες κυψέλες συνδέονται σε σειρά ηλεκτρικά και γεωμετρικά (βλ. Σχήμα 13B) (Alhassan Salami Tijania, 2014).



Σχήμα 13Α. Μονοπολική γεωμετρία ηλεκτροδίων



13B. Διπολική γεωμετρία ηλεκτροδίων

Το πλεονέκτημα του μονοπολικού σχεδιασμού είναι ότι απαιτεί σχετικά λίγα εξαρτήματα, πολύ απλά στην κατασκευή και επισκευή τους. Το μειονέκτημα του ωστόσο, είναι ότι λειτουργεί σε χαμηλότερες πυκνότητες ρεύματος και χαμηλότερη θερμοκρασία.

Όσον αφορά το διπολικό σχεδιασμό, το πλεονέκτημα του είναι ότι έχει πιο συμπαγή στοίβες σε σχέση με τα μονοπολικά συστήματα. Αυτό το χαρακτηριστικό δημιουργεί μικρότερες διαδρομές ρεύματος στα ηλεκτρικά καλώδια και τα ηλεκτρόδια με αποτέλεσμα να μειώνονται οι απώλειες λόγω της εσωτερικής ωμικής αντίστασης του ηλεκτρολύτη, και επομένως αυξάνει την απόδοσή του. Από την άλλη πλευρά, το μειονέκτημα του είναι ότι δεν μπορεί να επισκευαστεί χωρίς να επισκευαστεί ολόκληρη η στοίβα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

Κεφάλαιο 5: Μέταλλα για Ηλεκτρόλυση

Οι ηλεκτροκαταλύτες με βάση το νικέλιο (Ni) καθώς και τα ευγενή μέταλλα, όπως η πλατίνα (Pt), το ρουθίνιο (Ru) και το ιρίδιο (Ir), θεωρούνται επί του παρόντος τα πιο ενεργά υλικά για την αντίδραση έκλυσης υδρογόνου (Hydrogen Evolution Reaction - HER). Αν και έχουν συσχετιστεί με υψηλό κόστος, εύκολη συσσωμάτωση και κακή σταθερότητα κατά την αντίδραση HER, οι πρόσφατες προσπάθειες για ενίσχυση καταλυτών με βάση ευγενή μέταλλα οδήγησαν σε σημαντικές βελτιώσεις, με χαμηλότερο κόστος και μεγαλύτερη δραστηριότητα, οι οποίες είναι κρίσιμες για την επίτευξη, μεγάλης σε κλίμακα, παραγωγής καθαρού υδρογόνου. Παρακάτω, εστιάζουμε στις πρόσφατες εξελίξεις στους ηλεκτρολύτες HER με βάση τα προαναφερθέντα ευγενή μέταλλα καθώς και με το νικέλιο (Ni).

5.1 Καταλύτες με Βάση την Πλατίνα (Pt)

Οι καταλύτες με βάση την πλατίνα (Pt) θεωρούνται γενικά ως οι πιο αποτελεσματικοί ηλεκτροκαταλύτες για την αντίδραση έκλυσης υδρογόνου (HER). Δυστυχώς, το Pt είναι ακριβό και σπάνιο, περιορίζοντας τις εμπορικές δυνατότητες για τέτοιους καταλύτες. Η ανάπτυξη ενεργών, σταθερών και φθηνών ηλεκτροκαταλυτών για τη διάσπαση νερού είναι ένα βασικό βήμα για την υλοποίηση μιας οικονομίας υδρογόνου, η οποία βασίζεται στη χρήση μοριακού υδρογόνου για αποθήκευση ενέργειας. Σημαντική προσπάθεια έχει αφιερωθεί στην αναζήτηση καταλυτών HER με βάση μη πολύτιμα μέταλλα, συμπεριλαμβανομένων υλικών με βάση θειούχα. Αν και αυτά τα υποψήφια υλικά παρουσιάζουν υποσχόμενες δραστηριότητες για το HER, η δραστηριότητα αυτών των καταλυτών στην παρούσα μορφή τους είναι ανεπαρκής για βιομηχανικές εφαρμογές.

Για να ξεπεραστούν οι προκλήσεις που σχετίζονται με τους καταλύτες Pt HER και να μειωθεί το κόστος παραγωγής H_2 από την ηλεκτρόλυση νερού, είναι πολύ σημαντικό να μειωθεί σημαντικά η φόρτιση Pt και να αυξηθεί η απόδοση χρήσης Pt. Επί του παρόντος, τα υποστηριζόμενα νανοσωματίδια Pt (NPs) χρησιμοποιούνται συνήθως για την προώθηση της δραστηριότητας Pt προς το HER. Δυστυχώς, η γεωμετρία των NPs περιορίζει την πλειονότητα των ατόμων Pt στον πυρήνα των σωματιδίων, θεωρώντας τα αναποτελεσματικά, καθώς μόνο τα επιφανειακά άτομα εμπλέκονται στην ηλεκτροχημική αντίδραση. Η μείωση του μεγέθους των Pt NPs σε συστάδες ή ακόμη και μεμονωμένα άτομα θα μπορούσε να μειώσει σημαντικά τη χρήση ευγενών μετάλλων και να αυξήσει την καταλυτική τους δραστηριότητα, κάτι που είναι ιδιαίτερα επιθυμητό για την ενίσχυση της χρήσης Pt και τη μείωση του κόστους των ηλεκτροκαταλυτών. Έχει αποδειχθεί ότι μεμονωμένα άτομα Pt διασκορπισμένα σε μια επιφάνεια FeOx έχουν υψηλότερη καταλυτική δράση για οξείδωση CO σε σύγκριση με τα αντίστοιχα Pt NPs. Επιπλέον, οι ατομικά διεσπαρμένοι καταλύτες εμφάνισαν μια σημαντικά βελτιωμένη καταλυτική δράση προς την οξείδωση μεθανόλης, έως και 10 φορές μεγαλύτερη από τους υπερσύγχρονους εμπορικούς καταλύτες Pt (Pt/C) που υποστηρίζονται από άνθρακα (Changqing Li, 2019).

5.2 Καταλύτες με Βάση το Ρουθίνιο (Ru)

Ως φθηνή και βιώσιμη εναλλακτική λύση της πλατίνας (Pt), το ρουθίνιο (Ru) έχει παρόμοια ισχύ δεσμού μετάλλου-υδρογόνου ($\sim 65 \text{ kcal mol}^{-1}$), και αυτό επιτρέπει στο ρουθίνιο να επιδεικνύει δραστηριότητα HER που είναι συγκρίσιμη ή ακόμη και ανώτερη από τη πλατίνα. Ο Beak παρασκεύασε το Ru σε έναν καταλύτη δισδιάστατης δομής C_2N ($\text{Ru}@ \text{C}_2\text{N}$) με αζωτούχο οπή. Η δομή C_2N χρησιμεύει ως μια ευέλικτη πλατφόρμα για την προσρόφηση, τη δημιουργία πυρήνων και την ανάπτυξη των νανοσωματιδίων Ru (NPs) και παρέχει επίσης άφθονες θέσεις συντονισμού για τη διανομή μικρού μεγέθους Ru NP εντός των στρωμάτων C_2N . Ο καταλύτης $\text{Ru}@ \text{C}_2\text{N}$ δοκιμάστηκε αρχικά σε διάλυμα H_2SO_4 0,5 M για να αξιολογηθεί η απόδοση του HER. Το $\text{Ru}@ \text{C}_2\text{N}$ απαιτούσε το χαμηλό υπερδυναμικό των 22 mV για να δώσει πυκνότητα ρεύματος 10 mA cm^{-2} , η οποία είναι κοντά σε αυτή του Pt/C (16 mV) και ανώτερη από το $\text{Co}@ \text{C}_2\text{N}$ (290 mV), $\text{Ni}@ \text{C}_2\text{N}$ (410 mV), $\text{Pd}@ \text{C}_2\text{N}$ (330 mV) και δείγματα $\text{Pt}@ \text{C}_2\text{N}$ (60 mV). Η μικρή τιμή κλίσης Tafel υποδηλώνει ότι το $\text{Ru}@ \text{C}_2\text{N}$ ακολουθεί έναν μηχανισμό αντίδρασης Volmer–Tafel.

Αλλάζοντας το διάλυμα από όξινο σε αλκαλικό, το $\text{Ru}@ \text{C}_2\text{N}$ εμφάνισε ακόμη υψηλότερη δραστηριότητα με προσβάσιμο χαμηλό υπερδυναμικό 17 mV, για να φτάσει το σημείο αναφοράς 10 mA cm^{-2} και μικρή κλίση Tafel 38 mV dec^{-1} , σε σύγκριση με τη πλατίνα Pt/C (20,7 mV, 43 mV dec^{-1}).

Η επιφάνεια $\text{Ru}@ \text{C}_2\text{N}$ έχει γρήγορη ικανότητα προσρόφησης H_2O και διασπά το προσροφημένο H_2O σε H και OH και στη συνέχεια μεταφέρει γρήγορα το πρωτόνιο που απαιτείται για το επόμενο στάδιο αντίδρασης. Αυτό αντισταθμίζει ευνοϊκά την απώλεια απόδοσης κατά το στάδιο Volmer που παράγεται από την ισχυρή δέσμευση OH (Changqing Li, 2019).

5.3 Καταλύτες με Βάση το Ιρίδιο (Ir)

Το ιρίδιο (Ir), με την ασθενή ενέργεια δέσμευσης υδρογόνου, επιλέχθηκε αρχικά για τη χημική απορρόφηση του υδρογόνου. Σε μια δοκιμή προσρόφησης/εκρόφησης υδρογόνου, το ιρίδιο (Ir) με μια συγκεκριμένη (111) όψη είναι θερμικά σταθερό και παρουσιάζει σχετικά ισορροπημένη ικανότητα προσρόφησης/εκρόφησης υδρογόνου, συγκρίσιμο με τη πλατίνα Pt(100). Η θέση του κοντά στην κορυφή του ηφαιστείου HER διασφαλίζει ότι το ιρίδιο (Ir) λαμβάνει μεγάλη προσοχή ως βιώσιμη εναλλακτική λύση της πλατίνας (Pt).

Τόσο τα πειράματα όσο και οι θεωρητικοί υπολογισμοί έχουν επιβεβαιώσει ότι η ύπαρξη βέλτιστης ενέργειας προσρόφησης υδρογόνου είναι απαραίτητη προϋπόθεση για έναν αποτελεσματικό καταλύτη HER, ανάλογα με τον μηχανισμό αντίδρασης HER. Η ανίχνευση των συμπεριφορών προσρόφησης/εκρόφησης υδρογόνου των καταλυτών είναι επομένως κρίσιμη για την ανάπτυξη ενεργών καταλυτών HER. Έτσι, το Ir(111) επιλέχθηκε ως θεωρητικό μοντέλο για να μελετήσουν τη συμπεριφορά του στη χημειορρόφηση υδρογόνου. Τα NP Ir μπορούν να προσαρμοστούν χρησιμοποιώντας μια ηλεκτροαρνητική μήτρα άνθρακα/αζώτου (C/N), εκθέτοντας μια κρυσταλλική όψη Ir(111). Μια προηγούμενη μελέτη πρότεινε ότι τα τροχιακά d έχουν τεράστια επίδραση στην προσρόφηση/εκρόφηση υδρογόνου στην επιφάνεια των μετάλλων μετάπτωσης. Οι προβλεπόμενες κατανομές DOS με προσροφητικά υδρογόνου, Ir και IrNC,

αποκαλύπτουν ότι οι επιφανειακές θέσεις Ir στο IrNC έχουν ισχυρότερους δεσμούς υδρογόνου.

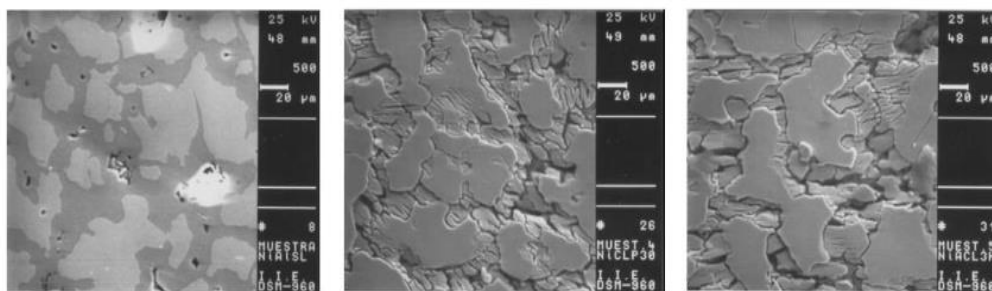
Λαμβάνοντας υπόψη ολόκληρο το μονοπάτι αντίδρασης HER, η μεγάλη τιμή κλίσης των 0,25 eV στις θέσεις Ir μπορεί να μειωθεί σε 0,04 eV εξισορροπώντας το ηλεκτρारνητικό περιβάλλον με θέσεις C/N. Αυτή είναι ακόμη χαμηλότερη από την τιμή του Pt (0,09 eV). Σε αυτή την περίπτωση, η ενέργεια του δεσμού υδρογόνου στην επιφάνεια του IrNC θα ήταν καλύτερα βελτιστοποιημένη για να είναι πιο ευνοϊκή για την προσρόφηση/εκρόφηση υδρογόνου κατά τη διάσπαση του νερού (Changqing Li, 2019).

5.4 Καταλύτες με Βάση το Νικέλιο (Ni)

Ένα από τα υλικά που χρησιμοποιούνται περισσότερο στη βιομηχανία υδρογόνου για την αλκαλική ηλεκτρόλυση είναι το νικέλιο. Αυτό οφείλεται στις εξαιρετικές καταλυτικές του ιδιότητες και στην αντοχή του στη διάβρωση στις υψηλές τιμές pH του ηλεκτρολύτη KOH, ιδίως στο υψηλά επιβαλλόμενο ανοδικό δυναμικό για την αντίδραση οξείδωσης. Συχνά ο Pt μόνος του ή μαζί με Ni, χρησιμοποιείται σε εμπορικά προϊόντα βελτιώνοντας την κινητική απόδοση HER του ηλεκτροδίου, αλλά αυτό αυξάνει το συνολικό κόστος της μονάδας. Τα ηλεκτρόδια κατασκευάζονται έτσι ώστε να παρουσιάζουν μεγάλη ηλεκτροενεργή (ECSA- electrochemical active surface area) επιφάνεια, επομένως κατασκευάζονται συνήθως πορώδη ηλεκτρόδια για να παράγουν ρεύματα μεγάλης πυκνότητας και καλύτερους ρυθμούς παραγωγής υδρογόνου.

Ένας τύπος υλικού ηλεκτροδίου νικελίου που χρησιμοποιείται είναι το Ni Raney ή skeletal Ni, ένα υλικό που αναπτύχθηκε πριν από σχεδόν 100 χρόνια ως καταλύτης για την υδρογόνωση ελαίων. Σήμερα οι καταλύτες με βάση το νικέλιο Raney και το σκελετικό νικέλιο που έχουν μεγάλη επιφάνεια χρησιμοποιούνται συχνά σε εμπορικές AWE. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι καταλύτες με βάση το σκελετικό νικέλιο, οι οποίοι παρουσιάζουν χαμηλές υπερτάσεις και κλίσεις Tafel 40-80 mV/dec σε 6 M KOH σε υψηλές θερμοκρασίες. Το skeletal Ni παρασκευάζεται από κράμα Ni-Al σε συγκεκριμένη συγκέντρωση ανάλογα με τις επιθυμητές ιδιότητες. Το κράμα αυτό εκπλένεται στη συνέχεια σε αλκαλικό διάλυμα για να διαλυθεί η φάση που περιέχει αλουμίνιο αφήνοντας πίσω μια πορώδη δομή.

Επίσης, το εναπομείναν αλουμίνιο μπορεί να λειτουργήσει ως παγίδα για το υδρογόνο, καθώς το μέταλλο αυτό είναι γνωστό ότι προσροφά μόρια υδρογόνου, τα οποία διασπώνται και παράγουν άτομα υδρογόνου μέσα στο μέταλλο. Αυτό το υδρογόνο πιστεύεται ότι χρησιμεύει ως "προετοιμασμένη" επιφάνεια υδρογόνου για την περαιτέρω διαδικασία εξέλιξης του υδρογόνου στην κάθοδο, ανεξάρτητα από τον μηχανισμό της αντίδρασης. Στα ακόλουθα σχήματα παρουσιάζεται η μικροδομή του κράματος Ni-Al και οι τυπικές φάσεις του που σχηματίζονται μετά την κραματοποίηση (α) και μετά τη διαδικασία έκπλυσης (β, γ).



Σχήμα 14: α) Πριν την έκπλυση β) 30 λεπτά μετά την έκπλυση γ) 3 ώρες μετά την έκπλυση

5.5 Συμπεράσματα

Σε αυτό το κεφάλαιο, έχουμε επικεντρωθεί στις πιο πρόσφατες εξελίξεις υλικών με βάση τα ευγενή μέταλλα (Pt, Ru, και Ir) καθώς και το νικέλιο, ως πολλά υποσχόμενοι καταλύτες προς την HER. Η πλατίνα (Pt) με υψηλή τιμή και σχετικά κακή σταθερότητα έχει μελετηθεί ευρύτατα ως ηλεκτροκαταλύτης HER με ανώτερη δραστηριότητα σε ευρύ φάσμα pH. Το ρουθίνιο (Ru) με τη χαμηλότερη τιμή και την υψηλή σταθερότητα διερευνάται ως ένας εξαιρετικός ηλεκτροκαταλύτης HER, για την παραγωγή υδρογόνου τόσο σε όξινες όσο και σε αλκαλικές συνθήκες, ειδικά όταν βρίσκεται στη μήτρα πορώδους άνθρακα με N-doped. Το ιρίδιο (Ir) με την υψηλότερη τιμή και σταθερότητα μπορεί να υιοθετηθεί ως ιδανικό μοντέλο για τη μελέτη της χημικής απορρόφησης υδρογόνου κατά τη διαδικασία HER. Έχουν χρησιμοποιηθεί αρκετές στρατηγικές για την αντιμετώπιση του υψηλού κόστους και των ζητημάτων αστάθειας αυτών των υλικών, συμπεριλαμβανομένης της μείωσης του μεγέθους των ευγενών μετάλλων σε καταλύτες ενός ατόμου, του σχηματισμού κραμάτων ή του υβριδισμού με άλλα φθηνά μέταλλα μετάπτωσης και της μηχανικής διεπαφής.

Τροποποιώντας την επιφανειακή συμπεριφορά προσρόφησης υδρογόνου των καταλυτών, αυτές οι μέθοδοι έχουν βελτιώσει σημαντικά την απόδοση των καταλυτών με βάση ευγενή μέταλλα. Ωστόσο, εξακολουθούν να υπάρχουν προκλήσεις στην ανάπτυξη καταλυτών υψηλής αποδοτικότητας με βάση ευγενή μέταλλα. Για τους καταλύτες ατομικής διασποράς (SAC), οι ενεργές θέσεις παραμένουν αόριστες και μπορεί να προέρχονται από τη συνεργική επίδραση πολύπλοκων δομών στη μήτρα άνθρακα και τις ηλεκτρονικές ιδιότητες τους. Επιπλέον, η σχετικά χαμηλότερη πυκνότητα καθώς και η ανεπιθύμητη τάση για συσσώρευση πρέπει να επιλυθούν περαιτέρω στα SAC. Η παρασκευή κραμάτων με βάση ευγενή μέταλλα είναι πολύ πιο περίπλοκη και προκλητική, και πολλές από τις προτεινόμενες διμεταλλικές δομές τείνουν να αλλάζουν κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Έτσι, η αναγνώριση της ατομικής διάταξης των καταλυτών κράματος είναι κρίσιμη, χρησιμοποιώντας ορισμένες ισχυρές μεθόδους χαρακτηρισμού, όπως *in situ* φασματοσκοπικές ή μικροσκοπικές τεχνικές και/ή EXAFS.

Οι στρατηγικές μηχανικής διεπαφής μπορούν να οδηγήσουν σε διαχωρισμό και διάχυση μετάλλων υπό συνθήκες αντίδρασης, ειδικά κατά τη διάρκεια μακροπρόθεσμων δοκιμών σταθερότητας. Απαιτούνται περαιτέρω πειραματικές και θεωρητικές προσπάθειες για να ελαχιστοποιηθεί το χάσμα μεταξύ της διάσπασης του νερού και της αναμόρφωσης υδρογονανθράκων, για εξαιρετικά αποδοτική παραγωγή υδρογόνου.

Η ελεγχόμενη και μεγάλης κλίμακας σύνθεση σταθερών μεμονωμένων ατόμων και συστάδων παραμένει μια σημαντική πρόκληση λόγω της φυσικής τάσης των ατόμων

μετάλλων να διαχέονται και να συσσωματώνονται, με αποτέλεσμα το σχηματισμό μεγαλύτερων σωματιδίων. Σε πρακτικές εφαρμογές, απαιτείται τα μεμονωμένα άτομα όχι μόνο να έχουν υψηλή δραστηριότητα, αλλά και να παρουσιάζουν ικανοποιητική σταθερότητα. Επιπλέον, είναι επίσης επιθυμητό να παραχθεί μια υψηλή πυκνότητα μεμονωμένων ατόμων για την ικανοποίηση των πρακτικών εφαρμογών. Κατά συνέπεια, ένας ιδανικός καταλύτης ενός ατόμου πρέπει να έχει υψηλή δραστηριότητα, υψηλή σταθερότητα και υψηλή πυκνότητα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

Κεφάλαιο 6: Κατασκευή Νανοδομών

Τις τελευταίες δεκαετίες, η συνεχώς αυξανόμενη ζήτηση για περισσότερο αποδοτικά υλικά οδήγησε στην παραγωγή διαφορετικών υλικών, όπως κράματα μετάλλων, οξειδία και πολυμερή υλικά. Σε αυτό το πλαίσιο, η αυξανόμενη προσοχή έχει αφιερωθεί στα νανοδομημένα υλικά, τα οποία χαρακτηρίζονται από τουλάχιστον μία διάσταση που κυμαίνεται από 1 nm έως 100 nm. Αυτό βρίσκεται σε συμφωνία με τον τρόπο με τον οποίο χρησιμοποιείται ο όρος "νάνο" στην επιστημονική κοινότητα, αν και υπάρχει ένας βαθμός ασάφειας σε σχέση με το ανώτατο όριο του μεγέθους. Σωματίδια και υλικά με τη μικρότερη περιοχή μεταξύ μεγεθών πάνω από ένα micron και ακόμη και μερικές φορές αρκετά μη αναφέρονται μερικές φορές ως "νάνο", αν και αυτό γίνεται όλο και λιγότερο με την αυξανόμενη τυποποίηση της ορολογίας στις νανοεπιστήμες. Οι νανοδομές μπορούν να έχουν μεγάλη ποικιλία σχημάτων. Γενικά, οι πιο εύκολες να υλοποιηθούν είναι οι μονοδιάστατες (1D), όπως σύρματα, ράβδοι, ζώνες και σωλήνες.

Το ακαδημαϊκό και βιομηχανικό ενδιαφέρον για τα νανοδομημένα υλικά είναι λόγω των ειδικών ηλεκτρικών, ηλεκτροχημικών, οπτικών και μαγνητικών χαρακτηριστικών. Υπάρχουν πολλές διαφορετικές εφαρμογές όπου χρησιμοποιούνται ήδη νανοδομές και όπου προβλέπεται η χρήση τους:

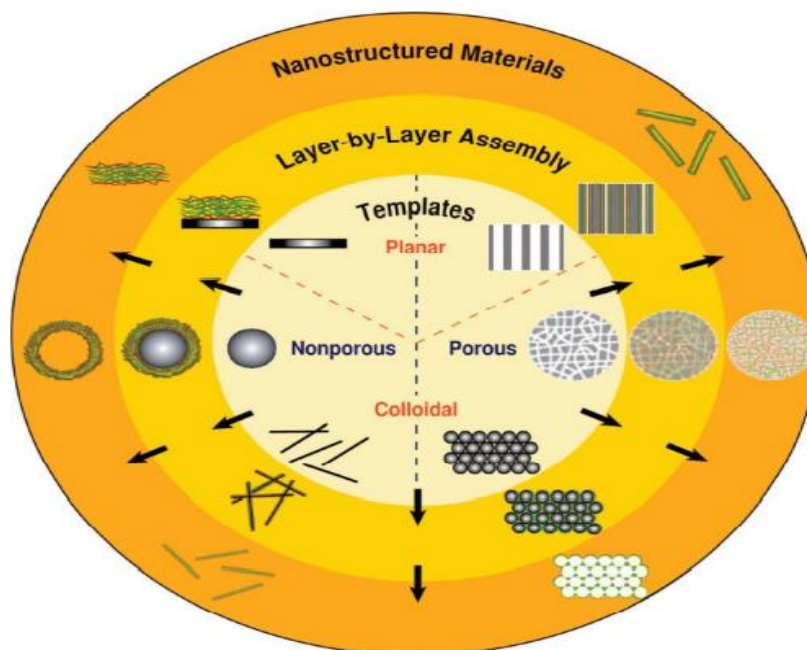
- Νανοϊατρική
- Κατάλυση
- Μετατροπή και αποθήκευση ενέργειας
- Ημιαγωγικές και οπτοηλεκτρονικές διατάξεις.

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο, η προσοχή επικεντρώνεται στα υλικά που συντίθενται μέσω εναπόθεσης σε κάποιο υπόστρωμα-μήτρα (template), τα οποία χρησιμοποιήθηκαν ως ηλεκτρόδια για διάσπαση νερού μετά την αφαίρεση του υποστρώματος.

6.1 Σύνθεση Μέσω Υποστρώματος-Μήτρας (Synthesis Through Template)

Η σύνθεση μέσω ενός υποστρώματος είναι μια εύκολη και ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος για την κατασκευή νανοδομών 1D (Xia Y., 2003). Σε αυτή την προσέγγιση, το πρότυπο χρησιμεύει για να δώσει την επιθυμητή μορφή στις νανοδομές- επομένως είναι εύκολη η διαχείριση του μεγέθους και του σχήματος των νανοδομών με την επιλογή της κατάλληλης μήτρας.

Στο Σχήμα παρουσιάζεται η διαδικασία ανάπτυξης νανοδομών βήμα προς βήμα για κάθε τύπο μήτρας. Οι πιο συνηθισμένοι τύποι μήτρας είναι τα επίπεδα και κολλοειδή, όπου και τα δύο χωρίζονται σε πορώδη και μη πορώδη. Η χρήση πορώδων επίπεδων προτύπων επιτρέπει την παρασκευή υλικών με καλά καθορισμένες τρισδιάστατες μορφολογίες. Συνήθως, ένα πορώδες επίπεδο πρότυπο είναι ένα υλικό που έχει πόρους με ακτίνες που ποικίλλουν από δεκάδες nm έως μερικά μm . Αυτά χρησιμοποιούνται συχνά ως μεμβράνες σε τεχνολογίες φιλτραρίσματος. Μεμβράνη ανοδικού οξειδίου του αλουμινίου και πολυκαρβονική μεμβράνη χρησιμοποιούνται συνήθως για την σύνθεση νανοδομών 1D, οι οποίες είναι συχνά νανοσωλήνες ή νανοκαλώδια (NWs).



Σχήμα 15: Σχηματική απεικόνιση διαφόρων νανοδομημένων υλικών που παρασκευάζονται μέσω της τεχνικής templating (Wang Y. 2007)

Τα κύρια πλεονεκτήματα της χρήσης πολυκαρβονικής μεμβράνης, σε σύγκριση με τη μεμβράνη ανοδικού οξειδίου του αλουμινίου, είναι η υψηλή πυκνότητα των εξαιρετικά διασυνδεδεμένων πόρων και η ευκολία διάλυσης. Επιπλέον, μετά τη διάλυση, είναι δυνατή η ανάκτηση του πολυκαρβονικού από διχλωρομεθάνιο ή χλωροφόρμιο, τα οποία χρησιμοποιούνται ως μέσα χάραξης.

6.2 Ηλεκτροχημική Εναπόθεση (Electrochemical Deposition)

Η ηλεκτροχημική εναπόθεση είναι μια διαδικασία που περιλαμβάνει την αναγωγή μετάλλων από υδατικούς, οργανικούς και λιωμένου άλατος ηλεκτρολύτες. Η αναγωγή ιόντων μετάλλων (M^{z+}) σε υδατικό διάλυμα μπορεί να επιτευχθεί με τρεις διαφορετικές διεργασίες:

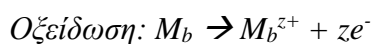
- i) ηλεκτροεναπόθεση,
- ii) ηλεκτρολυτική εναπόθεση,
- iii) εναπόθεση εκτοπίσματος.

Για τις δύο πρώτες διεργασίες, η αντίδραση αναγωγής των μετάλλων αντιπροσωπεύεται από την Εξίσωση 37(6.1).

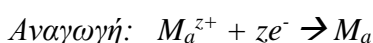


Εξίσωση 37(6.1)

Κατά τη διαδικασία της ηλεκτροεναπόθεσης, τα ηλεκτρόνια που απαιτούνται για την αντίδραση παρέχονται από μια εξωτερική παροχή ρεύματος. Αντίθετα, για την ηλεκτρολυτική εναπόθεση, η πηγή ηλεκτρονίων είναι ένας αναγωγικός παράγοντας που υπάρχει στο διάλυμα. Κατά την εναπόθεση εκτοπίσματος, τα ηλεκτρόνια που απαιτούνται για την αναγωγή των μεταλλικών ιόντων (M_a^{z+}) που υπάρχουν στο διάλυμα παρέχονται από την οξείδωση του μεταλλικού υποστρώματος (M_b), το οποίο συμπεριφέρεται ως άνοδος, σύμφωνα με τις επιμέρους αντιδράσεις:

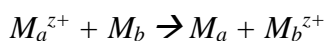


Εξίσωση 38(6.2)



Εξίσωση 39(6.3)

Όπου, η προκύπτουσα αντίδραση είναι:



Εξίσωση 40(6.4)

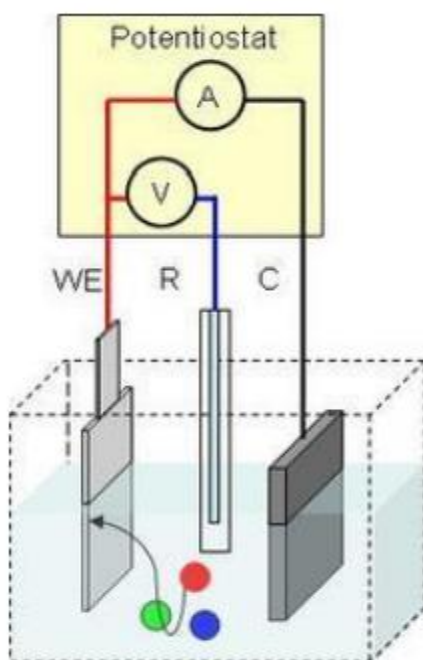
Μεταξύ των διαδικασιών που αναφέρονται παραπάνω, η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη είναι η ηλεκτροεναπόθεση. Η διαδικασία ηλεκτροεναπόθεσης παρουσιάζει πολλά πλεονεκτήματα έναντι φυσικών και χημικών μεθόδων εναπόθεσης, όπως:

- i) δεν χρειάζεται κενό εξοπλισμού,
- ii) εύκολος χειρισμός,
- iii) υψηλότεροι ρυθμοί εναπόθεσης με επίσης υψηλή επιφάνεια, και
- iv) εύκολη παρασκευή συνεχών στρωμάτων σταθερά προσκολλημένων στο φορέα.

Στα πλεονεκτήματα περιλαμβάνονται επίσης η ευκολία κατασκευής, το χαμηλό κόστος, η ομοιογένεια του δείγματος και ο ακριβής έλεγχος της ποσότητας του ηλεκτροεναποτιθέμενου υλικού. Επιπλέον, οι ηλεκτροχημικοί μέθοδοι εναπόθεσης είναι συχνά συμβατές με άλλες τεχνικές κατασκευής, όπως οι διαδικασίες εξάτμισης ή η φωτολιθογραφία.

Η ηλεκτροεναπόθεση απαιτεί τη χρήση μιας απλής συσκευής, όπως φαίνεται στο Σχήμα, που αποτελείται από:

- έναν ποτενσιοστάτη για τη ρύθμιση του δυναμικού ή του ρεύματος,
- ένα ηλεκτρόδιο εργασίας (Working Electrode), όπου γίνεται η εναπόθεση,
- ένα ηλεκτρόδιο – μετρητή (counter-electrode)
- ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς, το οποίο επιτρέπει την εφαρμογή του επιθυμητού δυναμικού στο Working Electrode
- ένα διάλυμα, που περιέχει τα πρόδρομα άλατα των στοιχείων που εναποτίθενται



Σχήμα 16: Στοιχειώδες σχήμα συστήματος ηλεκτροεναπόθεσης

Εν ολίγοις, η διαδικασία ηλεκτροεναπόθεσης περιλαμβάνει εξωτερική πόλωση του ηλεκτροδίου εργασίας (WE). Καθώς το ρεύμα διέρχεται σε όλο το κελί, μια αντίδραση οξείδωσης λαμβάνει χώρα στην άνοδο (counter-electrode), ενώ μια αντίδραση αναγωγής λαμβάνει χώρα στην κάθοδο (ηλεκτρόδιο εργασίας), με εναπόθεση του επιθυμητού υλικού. Πολλές χημικές και λειτουργικές παράμετροι πρέπει να ελεγχθούν για την επιτυχή διεξαγωγή της ηλεκτροεναπόθεσης. Τέτοιες παράμετροι είναι η πυκνότητα ρεύματος, η συγκέντρωση ηλεκτρολύτη, το pH, η θερμοκρασία, η ανάδευση του ηλεκτρολύτη, οι ιδιότητες του υποστρώματος και η διαδικασία καθαρισμού.

Επιπλέον, το ηλεκτρόδιο εργασίας μπορεί να πολωθεί μέσω της πυκνότητας ρεύματος ή του δυναμικού και κατά συνέπεια, η διαδικασία εναπόθεσης μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω ποτενσιοστατικής, σταθερού ρεύματος, κυκλικής βολταμμετρίας, παλμικού δυναμικού ή με τετραγωνικού ρεύματος πόλωσης. Η επιλογή της τεχνικής σχετίζεται με την ηλεκτροχημική συμπεριφορά του επιθυμητού υλικού.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

Κεφάλαιο 7: Ηλεκτροεναποθεμένα Νανοδομημένα Ηλεκτρόδια με Λείζερ

7.1 Πειραματικό Μέρος

Όπως έχουμε τονίσει και παραπάνω, το υδρογόνο είναι ένα ανανεώσιμο, πρακτικά ανεξάντλητο, πράσινο καύσιμο και μια πολλά υποσχόμενη πηγή ενέργειας με τριπλάσια θερμογόνο δύναμη από οποιοδήποτε άλλο ορυκτό καύσιμο. Η ηλεκτρόλυση του νερού παράγει καθαρό υδρογόνο και είναι μια βασική μέθοδος HER (Hydrogen Evolution Reaction) που χρησιμοποιείται προς την κατεύθυνση της πράσινης ενεργειακής μετάβασης. Για την αυξημένη παραγωγή υδρογόνου χρησιμοποιούνται ηλεκτρόδια με ισχυρή καταλυτική δραστηριότητα. Τέτοια ηλεκτρόδια αποτελούνται από πλατίνα και κράματα πλατίνας, ωστόσο η πλατίνα είναι ένα ευγενές μέταλλο υψηλού κόστους που μπορεί εύκολα να μολυνθεί, με αποτέλεσμα τη μείωση της δραστηριότητας. Έτσι, η προσοχή στρέφεται σε άλλα μέταλλα και διεργασίες που θα αποφέρουν μείωση του κόστους παραγωγής υδρογόνου μέσω της ηλεκτρόλυσης νερού.

Είναι γνωστό ότι η απόδοση της HER εξαρτάται από την ηλεκτροκαταλυτικά ενεργή επιφάνεια του ηλεκτροδίου και την εγγενή δραστηριότητα του υποστρώματος του ηλεκτροδίου. Εξαιτίας αυτού, οι ερευνητές χρησιμοποιούν πολλές μεθόδους για να διευρύνουν την ηλεκτροκαταλυτικά ενεργή περιοχή ενός ηλεκτροδίου και, με τη σειρά τους, να ενισχύσουν την ηλεκτροκαταλυτική δραστηριότητα της HER, όπως η χημική επίστρωση, η ηλεκτροεναπόθεση, ο ηλεκτροψεκασμός και η κατεργασία με λείζερ.

Στη παρούσα εργασία, επικεντρωνόμαστε κυρίως σε διαδικασίες και δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν στη μελέτη του κύριου Ιωάννη Ποιμενίδη (Ioannis A. Poimenidis, 2022) για τη μέθοδο κατασκευής νανοδομημένων ηλεκτροδίων με λείζερ (Laser). Στη συνέχεια δημιουργούμε ένα μαθηματικό μοντέλο, όπου με τις κατάλληλες εξισώσεις, παραμέτρους και δεδομένα συγκρίνουμε και αξιολογούμε τα πειραματικά αποτελέσματα της μελέτης του κυρίου Ποιμενίδη με τα θεωρητικά αποτελέσματα του μοντέλου.

Η εν λόγω εργασία έλαβε μέρος στο εργαστήριο Δομής της Ύλης και Φυσικής Λείζερ στη Σχολή Μηχανικών Παραγωγής και Διοίκησης και πραγματοποιήθηκε σε δύο φάσεις. Στο πρώτο βήμα, χρησιμοποιήθηκαν υπερβραχείς παλμοί λείζερ, οι οποίοι μεγεθύνουν την ενεργό επιφάνεια μέσω νανοδομής του υποστρώματος. Στο δεύτερο βήμα αυτής της προσέγγισης, τα νανοσωματίδια Ni (νικέλιο) εναποτίθενται με χρονοαμπερομετρία στην επιφάνεια του νανοδομημένου με λείζερ νικελίου, ενισχύοντας ακόμη περισσότερο την ηλεκτροκαταλυτικά ενεργή περιοχή του ηλεκτροδίου LN (ηλεκτρόδιο νικελίου με νανοδομή με λείζερ).

Οι ηλεκτροχημικές τιμές όλων των κατασκευασμένων ηλεκτροδίων μετρήθηκαν και συγκρίθηκαν με κυκλική βολταμμετρία, καμπύλες πόλωσης, μετρήσεις χωρητικότητας διπλής στιβάδας και με τον υπολογισμό των κλίσεων Tafel, της ECSA και του συντελεστή τραχύτητας κάθε ηλεκτροδίου. Επιπλέον, τα κατασκευασμένα ηλεκτρόδια

Ni χρησιμοποιήθηκαν για την παραγωγή και τη μέτρηση της παραγωγής αερίου υδρογόνου σε πραγματικές συνθήκες ηλεκτρόλυσης σε μια προσαρμοσμένη διάταξη ηλεκτρόλυσης. Οι λαμβανόμενες βελτιωμένες ηλεκτροχημικές τιμές του ηλεκτροδίου (ELN- ηλεκτρόδιο νικελίου με ηλεκτροεναπόθεση με λέιζερ) και η αύξηση της παραγωγής υδρογόνου (~ 20%) σε σύγκριση με το ηλεκτρόδιο (LN), καθιστούν ένα βελτιωμένο και κατάλληλο υποψήφιο ηλεκτρόδιο για αλκαλική ηλεκτρόλυση, το οποίο μπορεί να αποδειχθεί πολύτιμο στο στόχο της πράσινης ενεργειακής μετάβασης.

Πειραματικά Δεδομένα

7.1.1 Νανοδόμηση φύλλων νικελίου με λέιζερ

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν φύλλα Ni υψηλής καθαρότητας (99%) (Goodfellow). Όλα τα φύλλα γυαλίστηκαν προσεκτικά για να αποκτήσουν ανακλαστική επιφάνεια. Στη συνέχεια, υποβλήθηκαν σε υπερήχους σε καθαρή αιθανόλη για 10 λεπτά, για την απομάκρυνση της οργανικής μόλυνσης και των επιφανειακών σωματιδίων, ελαχιστοποιώντας έτσι την ανεπιθύμητη σκέδαση της δέσμης λέιζερ. Στη συνέχεια, ξεπλύθηκαν δύο φορές με απιονισμένο νερό. Για την νανοδόμηση της επιφάνειας (ή του υποστρώματος νικελίου) και τη δημιουργία του LN ηλεκτροδίου χρησιμοποιήθηκε ένα σύστημα λέιζερ (Femtopower Compact Pro, Femtolasers GmbH) βασισμένο σε ενισχυτή λέιζερ Ti: Sapphire πολλαπλών διόδων που παρήγαγε παλμούς λέιζερ εξαιρετικά μικρής διάρκειας με ρυθμό επανάληψης 1 kHz, μέγιστη ενέργεια ανά παλμό 0,5 mJ και ελάχιστη διάρκεια παλμού 30 fs. Η πραγματική ενέργεια παλμού που χρησιμοποιήθηκε για την ακτινοβολήση της επιφάνειας ήταν 0,05 mJ. Η επιφάνεια του νικελίου σαρώθηκε σε ένα επίπεδο κάθετο στην προσπίπτουσα δέσμη λέιζερ χρησιμοποιώντας ένα βηματικό κινητήρα δύο αξόνων με ταχύτητα σάρωσης 250 μm/s. Η πυκνότητα του λέιζερ ήταν $F = 0,47 \pm 0,02 \text{ J cm}^{-2}$ και όλα τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν, ακτινοβολήθηκαν σε ατμοσφαιρικές συνθήκες.

7.1.2 Ηλεκτροεναπόθεση νανοδομημένων με λέιζερ ηλεκτροδίων νικελίου

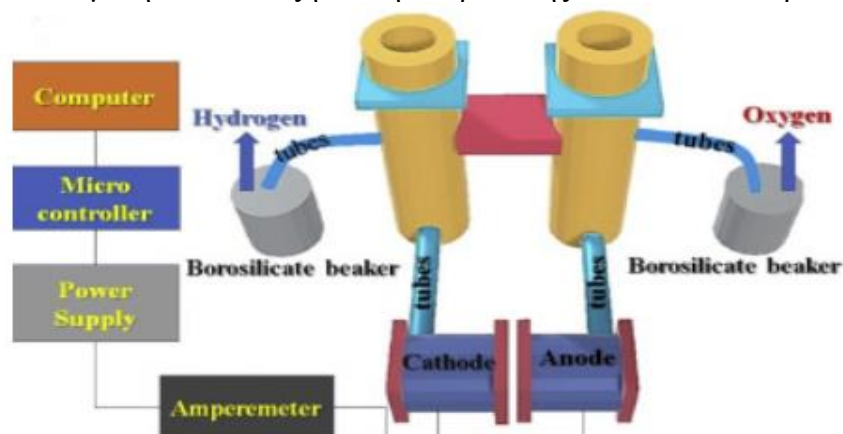
Η ηλεκτροχημική εναπόθεση νικελίου πραγματοποιήθηκε με χρονοαμπερομετρία σε τυποποιημένο ηλεκτροχημικό κελί τριών ηλεκτροδίων, με τη χρήση ποτενσιοστάτη*, από διάλυμα που περιείχε $1,9 \text{ mol L}^{-1} \text{ NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (technical grade), $0,38 \text{ mol L}^{-1} \text{ NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99% Sigma-Aldrich) και $0,64 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_3\text{BO}_3$ (99%). Το pH του διαλύματος ήταν 4,5 και κατά τη διάρκεια της εναπόθεσης χρησιμοποιήθηκε μαγνητικός αναδευτήρας. Ένα φύλλο νικελίου (99% Goodfellow) χρησιμοποιήθηκε ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο. Το βοηθητικό ηλεκτρόδιο γυαλίστηκε, υποβλήθηκε σε υπερήχους (για 10 λεπτά) και ξεπλύθηκε δύο φορές με απιονισμένο νερό- ως ηλεκτρόδιο εργασίας χρησιμοποιήθηκε ένα ηλεκτρόδιο LN. Πριν από την ηλεκτροεναπόθεση, το ηλεκτρόδιο εργασίας υποβλήθηκε σε υπερήχους σε καθαρή αιθανόλη και ξεπλύθηκε δύο φορές με απιονισμένο νερό. Το ηλεκτρόδιο αναφοράς ήταν ένα ηλεκτρόδιο Ag/AgCl (3,5 M KCl) εξοπλισμένο με (Luggin capillary). Παρ' όλα αυτά, όλες οι τιμές δυναμικού στο παρόν κείμενο μετατράπηκαν σε τιμές του ηλεκτροδίου αναφοράς RHE με την εξίσωση $\text{RHE} = (E \text{ (vs Ag/AgCl)} + 0,197 + 0,059 \text{ pH}) \text{ V}$. Η ηλεκτροεναπόθεση πραγματοποιήθηκε σε -0,184 V (vs RHE) στους 298 K για διάφορα χρονικά διαστήματα (5-20 min).

7.1.3 Ηλεκτροχημικές μετρήσεις και αξιολόγηση

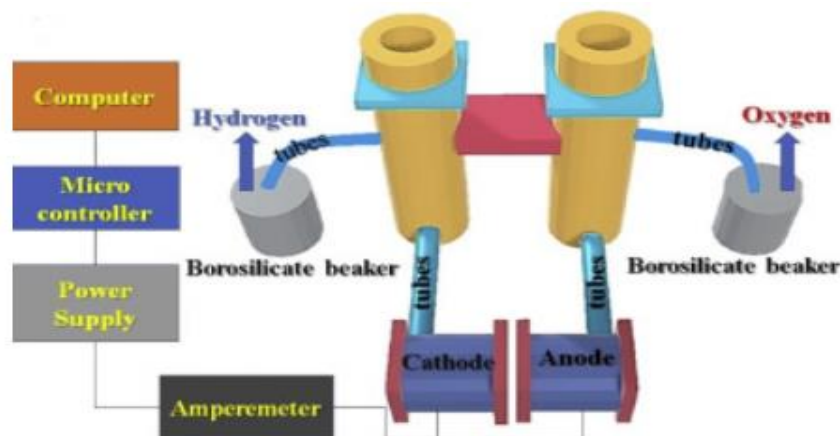
Οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση ποτενσιοστάτη στους 298 K. Μια τυπική ηλεκτροχημική κυψέλη τριών ηλεκτροδίων εξοπλισμένη με ένα καθαρό βοηθητικό ηλεκτρόδιο Pt (99,9%) (Goodfellow), ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς Ag/AgCl (3,5 M KCl) (PalmSens), ενώ το LN, το ELN και το επίπεδο ηλεκτρόδιο, χρησιμοποιήθηκαν ως ηλεκτρόδια εργασίας, ένα κάθε φορά. Χρησιμοποιήθηκε ένα τριχοειδές Luggin σε απόσταση 1 mm από την επιφάνεια του παραπάνω ηλεκτροδίου για την ελαχιστοποίηση της αντίστασης του ηλεκτρολύτη. Ως ηλεκτρολύτης σε αυτά τα πειράματα χρησιμοποιήθηκε διάλυμα KOH 1 M (Sigma Aldrich). Επίσης, η ροή αερίου N₂ διοχετεύθηκε στο κελί τριών ηλεκτροδίων για 10 λεπτά πριν από κάθε πείραμα για την απομάκρυνση του διαλυμένου οξυγόνου του διαλύματος. Για όλες τις ηλεκτροχημικές μετρήσεις, χρησιμοποιήθηκαν τα ίδια ηλεκτρόδια δείγματος (LN, ELN, Flat), με φρέσκο ηλεκτρολύτη και αφού η κυψέλη είχε φθάσει στο δυναμικό ισορροπίας (OCP= open circuit potential). Όλες οι δοκιμές επαναλήφθηκαν αρκετές φορές για την επιβεβαίωση των αποτελεσμάτων.

7.1.4 Μέτρηση της Παραγωγής Υδρογόνου

Οι μετρήσεις της παραγωγής υδρογόνου πραγματοποιήθηκαν σε μια ειδικά κατασκευασμένη διάταξη ηλεκτρολύσης που παρουσιάζεται στο



Σχήμα . Συνοπτικά, η διάταξη αποτελείται από δύο κυλινδρικούς θαλάμους για τη ροή του ηλεκτρολύτη, μια αλκαλική μεμβράνη (Zirfon Perl 500) για τον διαχωρισμό των αερίων, το ηλεκτρόδιο προς δοκιμή (κάθοδος A = 0,8 cm²), το ηλεκτρόδιο της ανόδου (καθαρό Ni), το τροφοδοτικό και καλώδια Ti για την τροφοδοσία των ηλεκτροδίων. Η ηλεκτρόλυση πραγματοποιήθηκε σε διάλυμα 1 KOH στους 298 K, με τροφοδοσία από σταθερό δυναμικό (3 V). Τα παραγόμενα αέρια αξιολογήθηκαν με τη μέτρηση της μετατόπισης του ηλεκτρολύτη μέσω δύο ημιπερατών μεμβρανών που ήταν προσαρτημένες σε ένα αποκολλημένο σύστημα.

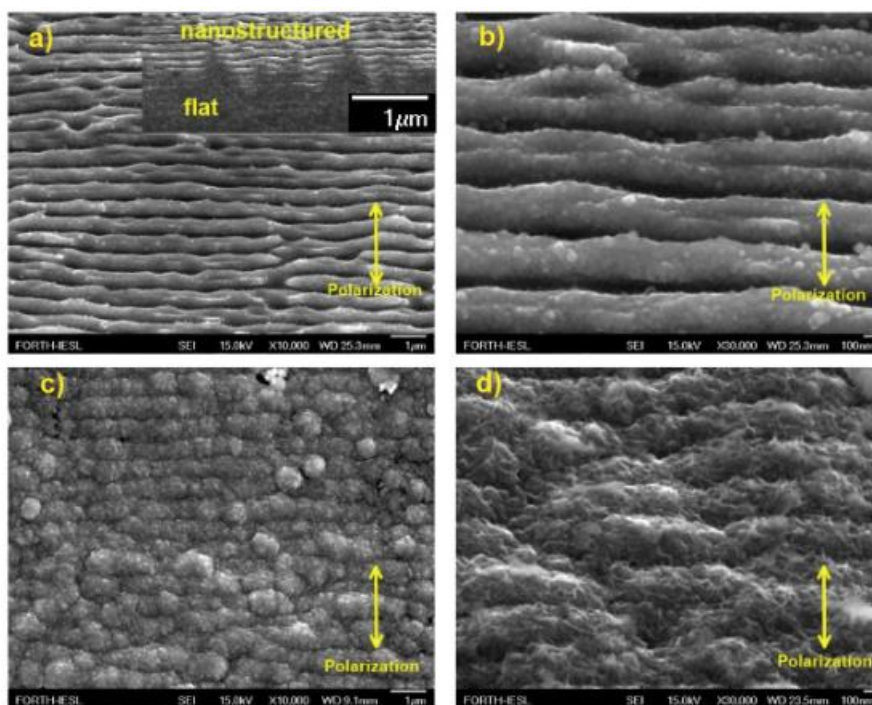


Σχήμα 17: Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης ηλεκτρόλυσης (Ioannis A. Poimenidis 2022)

Αποτελέσματα και Συζήτηση

7.1.5 Νανοδόμηση των Ηλεκτροδίων με Λείζερ

Υπερβραχείς παλμοί λέιζερ (ultrashort laser pulses) έχουν χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή LIPSS (ή απλά κυματισμών) σε επιφάνειες νικελίου. Η επεξεργασία αυτή διευρύνει την ηλεκτροκαταλυτικά ενεργή περιοχή και ενισχύει την παραγωγή υδρογόνου στο ηλεκτρόδιο Ni. Με έναν κινητήρα δύο αξόνων, η επιφάνεια του ηλεκτροδίου σαρώθηκε προσεκτικά γραμμή προς γραμμή για την κατασκευή μιας πλήρως σαρωμένης περιοχής. Οι νανοδομημένες με λέιζερ επιφάνειες είναι περιοδικές με περίοδο $\lambda_{\text{ripple}} = (570 \pm 30) \text{ nm}$ (Σχήμα α και β) και καλύπτονται από νανοσωματίδια (protrusions) πολύ μικρότερων διαστάσεων που είναι τυχαία διασκορπισμένα στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου (Σχήμα β). Οι προεξοχές (protrusions) αυτές έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία και έχει διαπιστωθεί ότι συμβάλλουν σημαντικά στην αύξηση της τραχύτητας του ηλεκτροδίου.



Σχήμα 18: Εικόνες SEM (Scanning Electron Microscope) του: LN-ηλεκτροδίου (α, β), του επίπεδου ηλεκτροδίου σε σύγκριση με το LN-ηλεκτρόδιο (ένθετο) (α), του ELN-ηλεκτροδίου (γ, δ) σε διάφορες κλίμακες μεγέθυνσης (Ioannis A. Poimenidis 2022).

7.1.6 Ηλεκτρολυτική Εναπόθεση

Έχει παρατηρηθεί ότι τα ηλεκτρόδια LN Ni ενισχύουν την παραγωγή αερίου υδρογόνου (3,7 φορές), γεγονός που αποδίδεται στην αύξηση της ηλεκτροκαταλυτικά ενεργής επιφάνειας του ηλεκτροδίου ($15 \pm 2,5$ φορές). Επιπλέον, η ηλεκτροεναπόθεση σωματιδίων σε διάφορα υποστρώματα ενισχύει την ηλεκτροκαταλυτική επιφάνεια ενός ηλεκτροδίου, με αποτέλεσμα την αύξηση του ρεύματος αιχμής σε ένα κυκλοβολταμετρικό πείραμα σύμφωνα με την εξίσωση Randles - Sevcik. Ως εκ τούτου, για να διευρυνθεί περαιτέρω η ηλεκτροκαταλυτικά ενεργός περιοχή του ηλεκτροδίου, πραγματοποιήθηκε ηλεκτροεναπόθεση σωματιδίων Ni σε ηλεκτρόδιο LN Ni. Στόχος ήταν η διεύρυνση της ηλεκτροκαταλυτικά ενεργής περιοχής και η περαιτέρω μελέτη του τρόπου με τον οποίο η διεύρυνση αυτή επηρεάζει την HER χωρίς να μεταβάλλονται τα εγγενή χαρακτηριστικά του ηλεκτροδίου.

Στο Σχήμα γ, μετά την ηλεκτροεναπόθεση, οι γραμμικές-στριφοειδείς νανοδομές (Σχήμα α και β) διαταράσσονται με την ηλεκτροεναπόθεση (δημιουργία) νέων σφαιρικών δομών. Οι νέες σφαιρικές δομές συμβάλλουν δραστικά στην ηλεκτροκαταλυτικά ενεργή περιοχή του ηλεκτροδίου ELN. Από την εικόνα SEM υψηλότερης μεγέθυνσης στο Σχήμα δ, φαίνεται ότι τα σωματίδια που έχουν εναποτεθεί με ηλεκτροεναπόθεση σχηματίζουν μια πορώδη δομή τύπου δενδρίτη (μορφολογία που μοιάζει με διακλαδισμένο δέντρο) στην επιφάνεια του LN. Αυτή η δενδριτική μορφολογία έχει αποδειχθεί ότι οδηγεί σε καλύτερες ηλεκτροχημικές τιμές, οι οποίες θα εξεταστούν επίσης αργότερα στην ενότητα Ηλεκτροχημική Αξιολόγηση. Στο Σχήμα δ φαίνεται περαιτέρω ότι η μορφολογία που μοιάζει με δενδρίτη βελτιώνει τη συνδεσιμότητα μεταξύ των παρατηρούμενων σφαιρικών δομών και διευρύνει τη διαστατικότητα της νανοδομής καθιστώντας την 3D μορφολογία με αποτέλεσμα

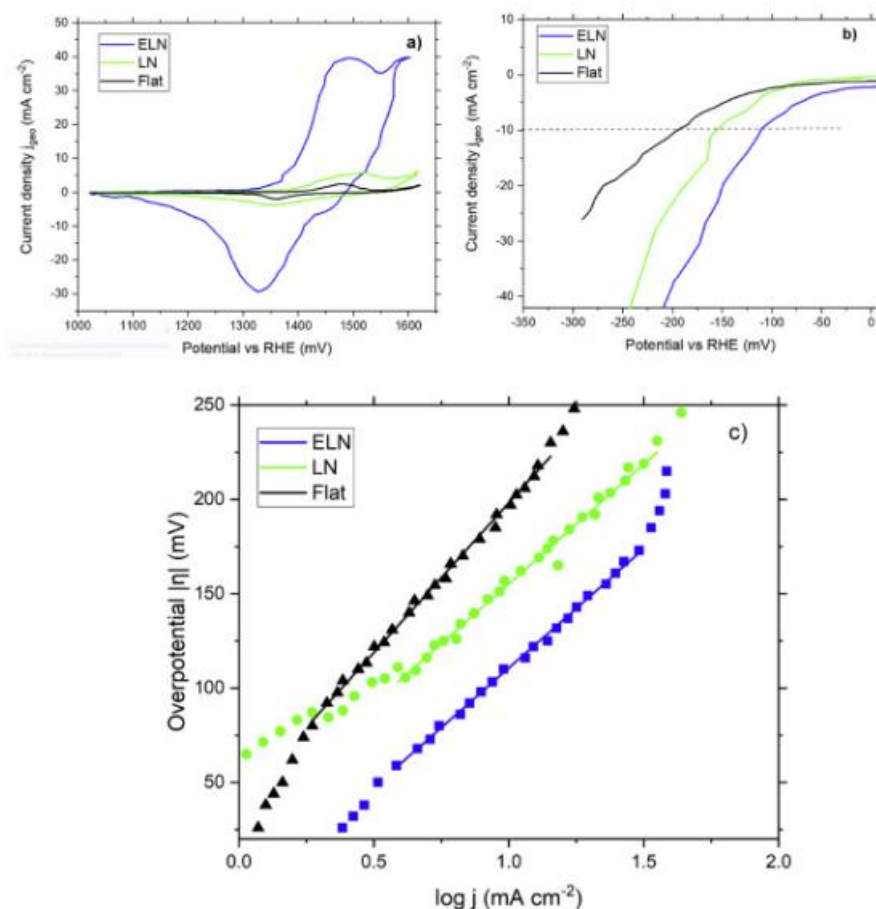
υψηλότερη ηλεκτροκαταλυτικά ενεργή επιφάνεια με καλύτερη ηλεκτρική αγωγιμότητα από τις κυματιστές νανοδομές λόγω του δικτύου διακλαδώσεων που καλύπτει πλήρως την επιφάνεια του ηλεκτροδίου ELN.

Επιπλέον, από το Σχήμα γ και δ, διαπιστώνεται ότι η εναπόθεση των νανοσωματιδίων ακολουθεί γενικά το μοτίβο των κυματισμών, των οποίων η περιοδικότητα παραμένει σταθερή. Επίσης, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, η αυξημένη τραχύτητα του ηλεκτροδίου που δημιουργείται από την ακτινοβολή με λέιζερ αυξάνει την προσκολλητικότητα, η οποία είναι πολύ χρήσιμη για το στάδιο της ηλεκτροεναπόθεσης. Από τις εικόνες SEM μπορεί πράγματι να επαληθευτεί η εξαιρετική ποιότητα του ηλεκτροδίου ELN που προέκυψε.

7.1.7 Ηλεκτροχημική Αξιολόγηση

Κατά την κυκλική βολταμετρία (cyclic voltammetry) του Ni σε αλκαλικό μέσο, λαμβάνει χώρα η ακόλουθη αντίδραση: $\text{Ni} + 2\text{OH}^- \rightarrow \alpha\text{-Ni(OH)}_2 + 2\text{e}^-$.

Σε δυναμικά από περίπου +1100 mV έως +1365 mV (vs RHE) δημιουργείται β - Ni(OH)_2 και σε δυναμικά από περίπου +1430 mV (vs RHE) έως +1500 mV (vs RHE) το Ni οξειδώνεται σε Ni^{+3} . Τα ληφθέντα κυκλικά βολταμογραφήματα, που παρουσιάζονται στο **Σφάλμα! Το αρχείο προέλευσης της αναφοράς δεν βρέθηκε.α**, συμφωνούν με τη βιβλιογραφία.



Σχήμα 19: Ηλεκτροχημικές καμπύλες των LN, ELN, Flat ηλεκτροδίων : a) κυκλικά βολταμογραφήματα σε 50 mV s⁻¹, b) Καμπύλες πόλωσης που λαμβάνονται σε 1 mV s⁻¹ c) Tafel slopes (Ioannis A. Poimenidis 2022)

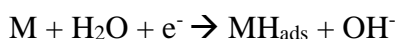
Με τον τρόπο αυτό φαίνεται σαφώς ότι το ηλεκτρόδιο ELN παρουσιάζει την υψηλότερη πυκνότητα ρεύματος (J_{peak}), η οποία είναι σχεδόν επτά φορές υψηλότερη από το ηλεκτρόδιο LN. Οι υψηλές τιμές της J_{peak} είναι αποτέλεσμα της αύξησης της ηλεκτροκαταλυτικά ενεργής περιοχής.

Οι καμπύλες καθοδικής πόλωσης (0 mV έως -300 mV έναντι RHE) ελήφθησαν για τα κατασκευασμένα ηλεκτρόδια με ρυθμό σάρωσης 1 mV s^{-1} (Σχήμα b) για την εκτίμηση της κινητικής HER των ηλεκτροδίων. Επιπλέον, υπολογίστηκαν οι κλίσεις Tafel (Σχήμα c) στις γραμμικές περιοχές των καμπυλών σε αυτές τις υπερτάσεις. Τα ηλεκτρόδια ELN και LN παρουσιάζουν τις καλύτερες ηλεκτροχημικές τιμές για την HER (Πίνακας 6). Κρίνοντας από τον Πίνακα 4, ο συνδυασμός της νανοδομής με λείζερ και της ηλεκτροεναπόθεσης ενός ηλεκτροδίου σε μια διαδικασία δύο βημάτων ενισχύει την κινητική HER περισσότερο μόνο με την ηλεκτροεναπόθεση ή μόνο με τη νανοδομή με λείζερ. Σε πυκνότητα ρεύματος 10 mA cm^{-2} , το ηλεκτρόδιο ELN έχει υπερδυναμικό $|\eta_{10}| = 108 \text{ mV}$, το οποίο βελτιώνει σημαντικά την τιμή υπερδυναμικού $|\eta_{10}| = 162 \text{ mV}$ του ηλεκτροδίου LN. Επιπλέον, η κλίση Tafel του ηλεκτροδίου ELN παρέχει μεγαλύτερη μείωση από οποιοδήποτε άλλο κατασκευασμένο ηλεκτρόδιο στην παρούσα εργασία. Αυτή η βελτίωση αποδίδεται στη διεύρυνση της επιφάνειας (αυξημένη ECSA και Rf) λόγω της επιφανειακής μορφολογίας του ηλεκτροδίου που μοιάζει με δενδρίτη και προκύπτει από τα σχήματα SEM.

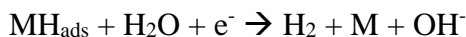
Πίνακας 4 Ηλεκτροχημικές τιμές της κλίσης Tafel, του υπερδυναμικού σε 10 mA cm^{-2} και 100 mA cm^{-2} για τα ηλεκτρόδια LN, ELN και Flat. (Ioannis A. Poimenidis 2022)

Electrodes	Tafel slope (mV dec ⁻¹)	$ \eta_{10} $ (mV)	$ \eta_{100} $ (mV)
ELN	-121.3 ± 2.6	108	264 ± 0.003
LN	-126.3 ± 3.1	162	310 ± 0.005
Flat	-157.8 ± 3.9	196	196 ± 0.007

Οι λαμβανόμενες τιμές κλίσης Tafel δείχνουν ότι η αντίδραση ακολουθεί τον μηχανισμό Volmer - Heyrovsky:



Εξίσωση 41(Volmer)

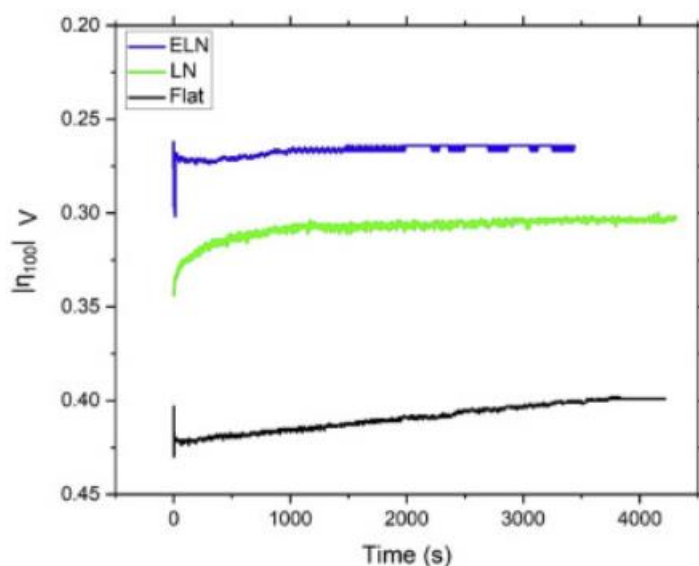


Εξίσωση 42(Heyrovsky)

Το M συμβολίζει το τμήμα της επιφάνειας του μετάλλου που δεν περιέχει υδρογόνο, ενώ το MH_{ads} είναι το τμήμα της επιφάνειας του μετάλλου που καλύπτεται από άτομα υδρογόνου.

Για την αξιολόγηση της συμπεριφοράς και της σταθερότητας των ηλεκτροδίων σε υψηλότερες πυκνότητες ρεύματος, τα κατασκευασμένα ηλεκτρόδια δοκιμάστηκαν σε 100 mA cm^{-2} και λήφθηκαν τιμές υπερδυναμικού (Σχήμα). Το ηλεκτρόδιο ELN παρουσιάζει τη χαμηλότερη τιμή υπερδυναμικού $|\eta_{100}| = 264 \text{ mV}$ (Πίνακας 6). Η τιμή του υπερδυναμικού και η κλίση Tafel είναι βελτιωμένες σε σύγκριση με τα κράματα

νικελίου που αναφέρονται στη βιβλιογραφία και συγκρίσιμες ή βελτιωμένες σε σχέση με τα πορώδη κράματα νικελίου. Στο σημείο αυτό πρέπει να αναφερθεί ότι ορισμένα από τα ηλεκτρόδια που αναφέρονται στην ανωτέρω βιβλιογραφία δοκιμάζονται σε πυκνότερα διαλύματα (σε 6 M KOH), βελτιώνοντας την αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη και παρέχοντας καλύτερες ηλεκτροχημικές τιμές. Έχοντας αυτό κατά νου, το ηλεκτρόδιο ELN αναμένεται να παρέχει ακόμη καλύτερες ηλεκτροχημικές τιμές εάν δοκιμαστεί σε πυκνότερα διαλύματα. Επιπλέον, το υπερδυναμικό του ηλεκτροδίου ELN σε σύγκριση με άλλα ηλεκτρόδια που έχουν παραχθεί με δομή με λείζερ είναι συγκρίσιμο ή βελτιωμένο, επειδή αυτά τα ηλεκτρόδια με δομή με λείζερ δοκιμάστηκαν σε πυκνότερους ηλεκτρολύτες και σε υψηλότερη θερμοκρασία, συνθήκες που είναι γνωστό ότι βελτιώνουν την HER.



Σχήμα 20: Τιμές υπερδυναμικού σε πυκνότητα ρεύματος 100 mA cm^{-2} για τα ηλεκτρόδια ELN, LN και Flat.

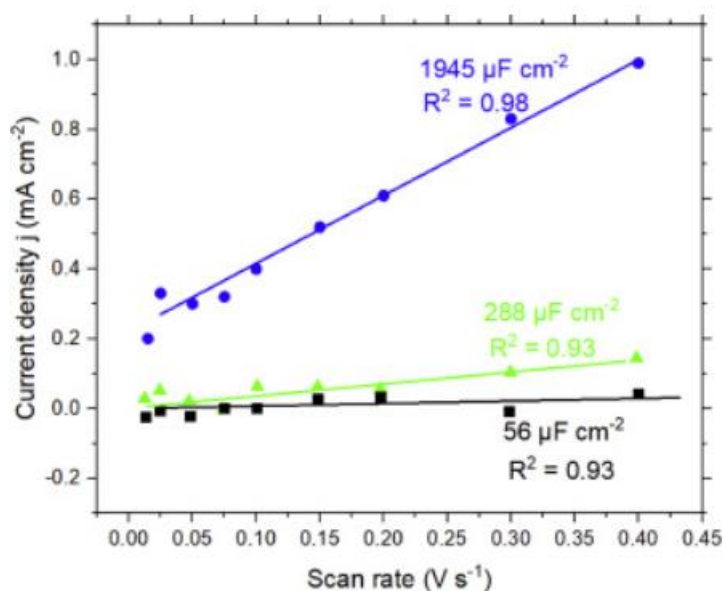
Επίσης, οι ληφθείσες υπερτάσεις των ηλεκτροδίων στα 100 mA cm^{-2} είναι υψηλότερες από τις αναμενόμενες, κρίνοντας μόνο από την κλίση Tafel. Αυτές οι παρατηρήσεις μπορούν να αποδοθούν στο φαινόμενο της φυσαλίδας (bubble effect), το οποίο μπλοκάρει την επιφάνεια του ηλεκτροδίου και οδηγεί σε απώλειες απόδοσης για την HER. Επίσης, μπορεί να αποδοθούν σε παράλληλες αντιδράσεις που δημιουργούνται από προσμίξεις, οι οποίες οδηγούν σε αλλαγή του μηχανισμού αντίδρασης και στην ετερογένεια της ηλεκτροεναπόθεσης, η οποία μεταβάλλει τη μορφολογία και στη συνέχεια την αξιοποίηση της ενεργού περιοχής ηλεκτρόλυσης. Όλα τα παραπάνω προβλήματα είναι κοινά για τις πραγματικές διατάξεις ηλεκτρολυτικών κελιών.

Στη συνέχεια, για να εκτιμηθεί η πραγματική ηλεκτροκαταλυτικά ενεργή επιφάνεια (ECSA) μετρήθηκαν η χωρητικότητα διπλής στρώσης C_{DL} των ηλεκτροδίων, η ECSA και ο συντελεστής τραχύτητας ($R_f = \text{ECSA} / \text{διαμετρούμενη με τη γεωμετρική επιφάνεια κάθε ηλεκτροδίου}$) (Πίνακας 7) με τη μέθοδο της κυκλικής βολταμετρίας σε διάφορους ρυθμούς σάρωσης, γύρω από το OCP σε μη φαρανταϊκή περιοχή. Η χωρητικότητα

υπολογίστηκε με τη γραφική παράσταση της μέσης ανοδικής και καθοδικής πυκνότητας ρεύματος για κάθε ρυθμό σάρωσης και τη λήψη της κλίσης (Σχήμα).

Πίνακας 5 Τιμές C_{DL} που λαμβάνονται με τη μέθοδο της κυκλικής βολταμετρίας σε ρυθμούς σάρωσης $0,015 \text{ V s}^{-1}$ - $0,4 \text{ V s}^{-1}$, υπολογισμένη ECSA και συντελεστής τραχύτητας (R_f) για τα ηλεκτρόδια ELN, LN και Flat.

Electrodes	C_{DL} values ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	ECSA (cm^{-2})	Roughness factor (R_f)
ELN	1945 ± 9	97.3 ± 2	685.8 ± 14
LN	288 ± 12	14.4 ± 3	88.8 ± 18
Flat	56 ± 5	2.8 ± 1	13.4 ± 5
Perfectly smooth Ni electrode	20 ± 4	1 ± 0.2	



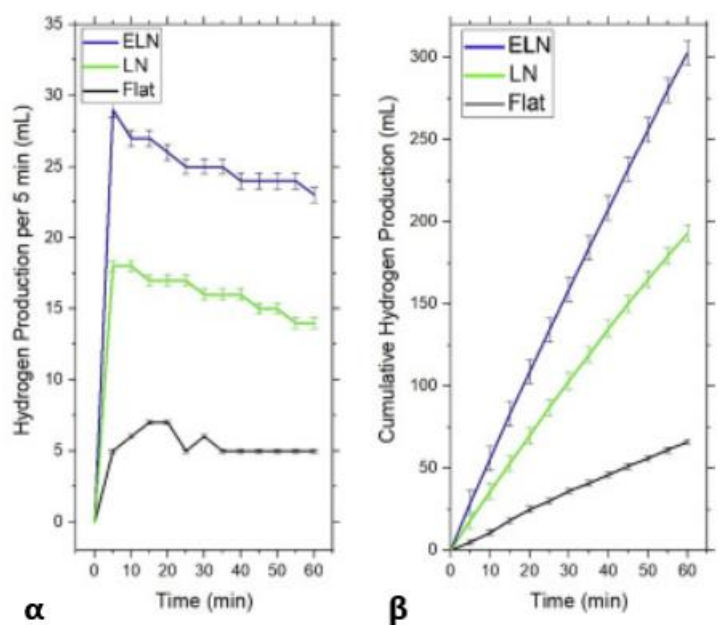
Σχήμα 21: Μέση απόλυτη πυκνότητα ρεύματος συναρτήσει του ρυθμού σάρωσης για την εκτίμηση της χωρητικότητας διπλής στρώσης των κατασκευασμένων ηλεκτροδίων, σε ρυθμούς σάρωσης $0,015 \text{ V s}^{-1}$ - $0,4 \text{ V s}^{-1}$.

Κρίνοντας από τις τιμές που λαμβάνονται (Πίνακας 6 και Πίνακας 7) είναι σαφές ότι οι ηλεκτροχημικές τιμές και το C_{DL} είναι ενισχυμένα για το ηλεκτρόδιο ELN. Η τιμή C_{DL} του ηλεκτροδίου ELN ενισχύεται κατά 6,75 φορές σε σύγκριση με την τιμή του ηλεκτροδίου LN και κατά 35,2 φορές σε σύγκριση με την τιμή του ηλεκτροδίου Flat.

Προκειμένου να εξαχθεί η πραγματική ηλεκτροκαταλυτικά ενεργή περιοχή, υπολογίστηκαν η ECSA και η R_f για κάθε ηλεκτρόδιο (Πίνακας 7). Χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση $ECSA = C_{DL} / 20$, όπου το C_{DL} για ένα απόλυτα λείο και επίπεδο ηλεκτρόδιο Ni είναι $20 \mu\text{F cm}^{-2}$. Κρίνοντας από τις τιμές που εμφανίζονται στον Πίνακα 5, οι ενισχυμένες ηλεκτροχημικές τιμές (C_{DL}) είναι σύμφωνες με τη διεύρυνση της ενεργού ηλεκτροκαταλυτικής περιοχής. Η ηλεκτροεναπόθεση αύξησε την ηλεκτροκαταλυτικά ενεργή περιοχή του ELN 97,3 φορές σε σύγκριση με ένα απόλυτα λείο ηλεκτρόδιο Ni.

7.1.8 Μετρήσεις Παραγωγής Υδρογόνου

Για να συγκριθεί η παραγωγή αερίου υδρογόνου από τα ηλεκτρόδια, δοκιμάστηκαν σε μια ειδικά κατασκευασμένη διάταξη ηλεκτρόλυσης. Κάθε ηλεκτρόδιο έχει επιφάνεια $0,8 \text{ cm}^2$ και χρησιμοποιήθηκε ως κάθοδος σε σταθερό δυναμικό 3 V κατά την αλκαλική ηλεκτρόλυση. Η άνοδος ήταν ένα επίπεδο ηλεκτρόδιο νικελίου και χρησιμοποιήθηκε ως ηλεκτρόδιο αναφοράς. Στο Σχήμα 14α παρουσιάζεται ο ρυθμός παραγωγής υδρογόνου ανά 5 λεπτά ηλεκτρόλυσης και στο Σχήμα 14β παρουσιάζεται η αθροιστική παραγωγή υδρογόνου. Ο Πίνακας παραθέτει τις τιμές παραγωγής όλων των ηλεκτροδίων. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 14 και στον Πίνακα, η παραγωγή υδρογόνου για το ηλεκτρόδιο ELN είναι αυξημένη κατά 4,5 φορές σε σύγκριση με το ηλεκτρόδιο Flat και κατά 1,57 φορές σε σύγκριση με το ηλεκτρόδιο LN. Αυτή η σημαντική περαιτέρω αύξηση της παραγωγής υδρογόνου αποδίδεται στη διεύρυνση της ηλεκτροκαταλυτικής περιοχής λόγω της δενδριτικής γεωμετρίας του ηλεκτροδίου ELN, όπως προέκυψε από τον συντελεστή ECSA και τον συντελεστή τραχύτητας (Πίνακας 7). Η δενδριτική μορφολογία του ηλεκτροδίου ELN παρέχει δομικό πλεονέκτημα λόγω της πορώδους και 3D μορφολογίας του, μειώνοντας το υπερδυναμικό HER και αυξάνοντας ακόμη περισσότερο την παραγωγή υδρογόνου σε σύγκριση με το ηλεκτρόδιο LN.



Σχήμα 14: α) Παραγωγή αερίου υδρογόνου από τα τρία ηλεκτρόδια ανά 5 λεπτά, β) αθροιστική παραγωγή αερίου υδρογόνου από τα τρία ηλεκτρόδια για 1 ώρα λειτουργίας.

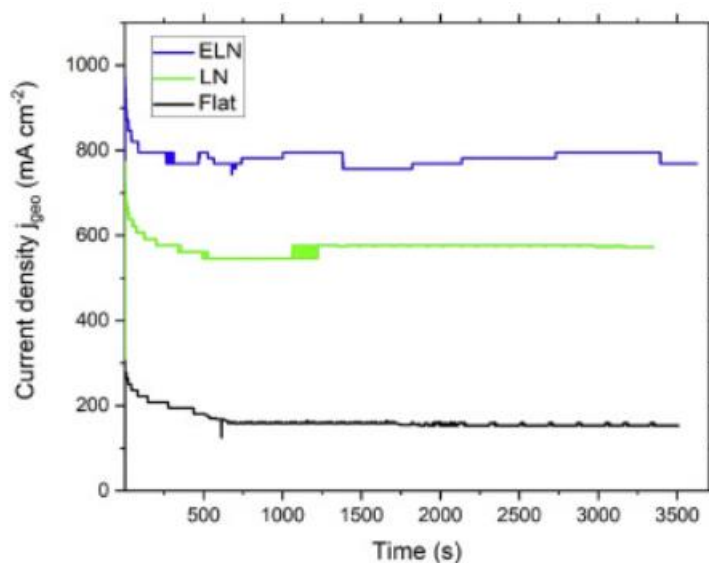
Πίνακας 6 Παραγωγή υδρογόνου από τα εξεταζόμενα ηλεκτρόδια σε σταθερό δυναμικό 3 V .

Electrodes	Production per 5 min (mL)	Cumulative production 1 h (mL)
ELN	23-29	303 ± 7.4
LN	14-18	193 ± 5
Flat	5-7	66 ± 1.6

Όπως αναφέρεται στον Πίνακα 5 και αναφέρεται στην ενότητα Ηλεκτροχημική Αξιολόγηση, υπάρχει αύξηση της ECSA του ηλεκτροδίου ELN σε σύγκριση με το επίπεδο ηλεκτρόδιο. Η αύξηση της ECSA είναι πολύ μεγαλύτερη (97,3) από την αύξηση της παραγωγής υδρογόνου (4,5). Αυτή η απόκλιση μπορεί να αποδοθεί στο φαινόμενο των φυσαλίδων, το οποίο δημιουργεί εμπόδια στη διεπιφάνεια μεταξύ του ηλεκτροδίου και του ηλεκτρολύτη - κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης, ειδικά σε υψηλές πυκνότητες ρεύματος. Επίσης, οι επιφανειακές ανωμαλίες κατά την επεξεργασία με λέιζερ ή την ηλεκτροεναπόθεση νανοσωματιδίων εισάγουν ρωγμές και ασυνέχειες στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, με αποτέλεσμα τη σκέδαση και παγίδευση ηλεκτρονίων σε αυτές τις ανωμαλίες. Το φαινόμενο αυτό μειώνει την αγωγιμότητα του ηλεκτροδίου και παράγει χαμηλότερο ρεύμα κατά την ηλεκτρόλυση. Επιπλέον, η ανομοιογένεια της ηλεκτρολυτικής εναπόθεσης και η δημιουργία συσσωματωμάτων πιθανόν να εμποδίζουν τη ροή του ηλεκτρολύτη μέσω της επιφάνειας του ηλεκτροδίου, με αποτέλεσμα τη χαμηλότερη από την αναμενόμενη ροή ρεύματος.

Παρ' όλα αυτά, η αύξηση της απόδοσης του υδρογόνου κατά 4,5 φορές σε σύγκριση με ένα επίπεδο ηλεκτρόδιο Ni είναι σημαντική και το ηλεκτρόδιο ELN είναι ένας πολύτιμος υποψήφιος ως κάθοδος σε μια διάταξη ηλεκτρόλυσης, όπως αποδεικνύεται στην ενότητα Μετρήσεις Παραγωγής Υδρογόνου. Βελτιώνει επίσης τα χαρακτηριστικά του ηλεκτροδίου LN.

Η πυκνότητα ρεύματος συναρτήσει του χρόνου κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης (στα 3 V) μετρήθηκε και παρατίθεται στο **Σφάλμα! Το αρχείο προέλευσης της αναφοράς δεν βρέθηκε..** Από τις μετρήσεις αυτές ελέγχθηκε η σταθερότητα των ηλεκτροδίων ως καθόδων κατά την ηλεκτρόλυση και συνδέθηκε η παραγωγή υδρογόνου με την πυκνότητα ρεύματος κατά την ηλεκτρόλυση. Το ηλεκτρόδιο ELN παρουσιάζει την υψηλότερη πυκνότητα ρεύματος, με αποτέλεσμα την υψηλότερη παραγωγή υδρογόνου. Στο **Σφάλμα! Το αρχείο προέλευσης της αναφοράς δεν βρέθηκε.** παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της χρονικής εξέλιξης για περίοδο ηλεκτρόλυσης 1 h, αλλά τα ίδια δείγματα ηλεκτροδίων μελετήθηκαν για αρκετές δοκιμές (που κάλυψαν περίοδο δοκιμών αρκετών εβδομάδων), παρέχοντας τα ίδια αποτελέσματα.



Σχήμα 23: Τιμές πυκνότητας ρεύματος συναρτήσει του χρόνου κατά την ηλεκτρόλυση των τριών ηλεκτροδίων σε ηλεκτρολύτη 1 M KOH σε δυναμικό 3 V.

7.1.9 Συμπεράσματα Πειράματος

Στην παρούσα εργασία παρουσιάζεται μια ολοκληρωμένη σύγκριση και μελέτη της παραγωγής υδρογόνου και των ηλεκτροχημικών χαρακτηριστικών κατά τη διάρκεια της HER για τρία ηλεκτρόδια: ένα ηλεκτρόδιο νικελίου με νανοδομή με λέιζερ (LN), ένα ηλεκτρόδιο νικελίου με ηλεκτροεναπόθεση με λέιζερ (ELN) και ένα επίπεδο (δηλαδή χωρίς καμία επεξεργασία) ηλεκτρόδιο νικελίου. Η σύγκριση περιλαμβάνει την ηλεκτροχημική αξιολόγηση, τον χαρακτηρισμό της μορφολογίας των ηλεκτροδίων και τον ρυθμό παραγωγής υδρογόνου σε αλκαλικό διάλυμα 1 M KOH κατά την ηλεκτρόλυση.

Το ηλεκτρόδιο ELN παρουσίασε την υψηλότερη τιμή χωρητικότητας διπλού στρώματος ($1945 \mu\text{F cm}^{-2}$), την υψηλότερη ECSA (97 cm^{-2}) και τον υψηλότερο συντελεστή τραχύτητας (685), το χαμηλότερο υπερδυναμικό (264 mV) σε υψηλές πυκνότητες ρεύματος 100 mA cm^{-2} και παράγαγε 4,5 φορές περισσότερο αέριο υδρογόνο από ένα επίπεδο ηλεκτρόδιο Ni. Η παραπάνω παραγωγή υδρογόνου αποτελεί βελτίωση κατά σχεδόν 20% σε σύγκριση με ένα ηλεκτρόδιο με νανοδομή λέιζερ (LN). Ο υψηλότερος ρυθμός παραγωγής υδρογόνου αποδόθηκε στην παρατήρηση της διεύρυνσης της ηλεκτροκαταλυτικά ενεργής περιοχής του ηλεκτροδίου, η οποία προέρχεται από τη συνδυασμένη επίδραση της επιφανειακής νανοδομής από την ακτινοβολία με λέιζερ και της δενδριτικής μορφολογίας ως αποτέλεσμα της επακόλουθης ηλεκτροεναπόθεσης. Επίσης, οι παραπάνω παρατηρήσεις συνοδεύονται από αυξημένες πυκνότητες ρεύματος κατά την ηλεκτρόλυση, με αποτέλεσμα υψηλότερους ρυθμούς παραγωγής υδρογόνου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

Κεφάλαιο 8: Μαθηματική Μοντελοποίηση Συστήματος Αλκαλικού Ηλεκτρολύτη Για Παραγωγή Υδρογόνου

Αναπτύχθηκε ένα μαθηματικό μοντέλο για έναν προηγμένο αλκαλικό ηλεκτρολύτη. Το μοντέλο βασίζεται σε έναν συνδυασμό θεμελιώδους θερμοδυναμικής, θεωρίας μεταφοράς θερμότητας και εμπειρικών ηλεκτροχημικών σχέσεων. Συγκρίσεις μεταξύ θεωρητικών και πειραματικών δεδομένων δείχνουν ότι το μοντέλο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την πρόβλεψη της τάσης της κυψέλης, της παραγωγής υδρογόνου και των αποδόσεων.

Στόχος της παρούσας εργασίας είναι η ανάπτυξη ενός μοντέλου που προβλέπει με ακρίβεια την ηλεκτροχημική συμπεριφορά αλκαλικού ηλεκτρολύτη. Το μοντέλο προορίζεται κυρίως για χρήση σε μελέτες προσομοίωσης ολοκληρωμένων συστημάτων ανανεώσιμων πηγών ενέργειας που περιλαμβάνουν υποσυστήματα όπως φωτοβολταϊκές συστοιχίες, συστήματα μετατροπής αιολικής ενέργειας, ηλεκτρολύτες, κυψέλες καυσίμου και αποθήκευση υδρογόνου.

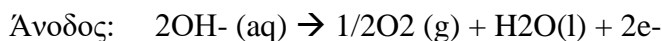
8.1 Περιγραφή Μοντέλου

Η διάσπαση του νερού σε υδρογόνο και οξυγόνο μπορεί να επιτευχθεί με τη διέλευση ηλεκτρικού ρεύματος (DC) μεταξύ δύο ηλεκτροδίων που χωρίζονται από έναν υδατικό ηλεκτρολύτη με καλή ιοντική αγωγιμότητα (Divisek, 1990). Η συνολική αντίδραση για τη διάσπαση του νερού είναι:

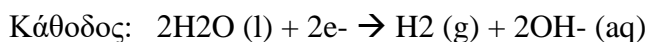


Εξίσωση 43(8.1)

Για να συμβεί αυτή η αντίδραση πρέπει να εφαρμοστεί μια ελάχιστη ηλεκτρική τάση στα δύο ηλεκτρόδια. Αυτή η ελάχιστη τάση, ή αντιστρεπτή τάση, μπορεί να προσδιοριστεί από την ενέργεια Gibbs για τη διάσπαση του νερού (περιγράφεται παραπάνω). Σε έναν αλκαλικό ηλεκτρολύτη ο ηλεκτρολύτης είναι συνήθως υδατικό υδροξείδιο του καλίου (KOH), όπου τα ιόντα καλίου K^+ και υδροξειδίου OH^- φροντίζουν για την ιοντική μεταφορά. Οι ανοδικές και καθοδικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα εδώ είναι οι εξής:

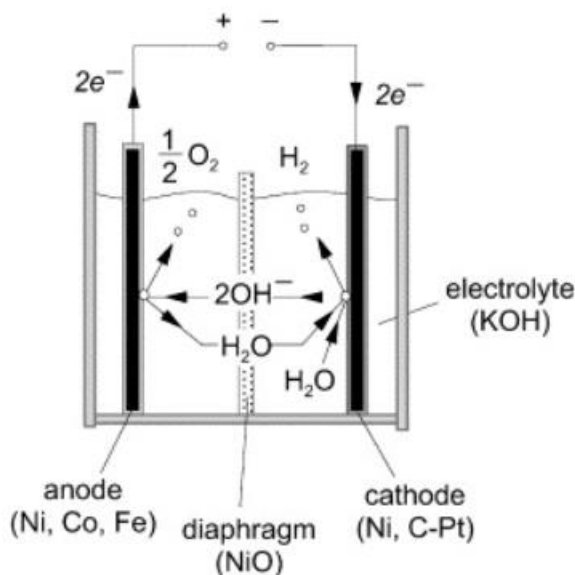


Εξίσωση 44(8.2)



Εξίσωση 45(8.3)

Σε ένα αλκαλικό διάλυμα τα ηλεκτρόδια πρέπει να είναι ανθεκτικά στη διάβρωση και να έχουν καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα και καταλυτικές ιδιότητες, καθώς και καλή δομική ακεραιότητα, ενώ το διάφραγμα πρέπει να έχει χαμηλή ηλεκτρική αντίσταση. Αυτό μπορεί, για παράδειγμα, να επιτευχθεί με τη χρήση ανοδίων με βάση το νικέλιο, το κοβάλτιο και το σίδηρο (Ni, Co, Fe), καθόδων με βάση το νικέλιο με καταλύτη ενεργού άνθρακα από λευκόχρυσο (Ni, C-Pt) και διαφραγμάτων οξειδίου του νικελίου (NiO). Στο Σχήμα 15 απεικονίζεται η αρχή λειτουργίας της αλκαλικής ηλεκτρόλυσης νερού.



Σχήμα 15: Αρχή λειτουργίας της αλκαλικής ηλεκτρόλυσης νερού

8.1.1 Θερμοδυναμικό Μοντέλο

Η θερμοδυναμική παρέχει ένα πλαίσιο για την περιγραφή της ισορροπίας των αντιδράσεων και των θερμικών επιδράσεων στους ηλεκτροχημικούς αντιδραστήρες. Παρέχει επίσης μια βάση για τον ορισμό των κινητήριων δυνάμεων για τα φαινόμενα μεταφοράς στους ηλεκτρολύτες και οδηγεί στην περιγραφή των ιδιοτήτων των διαλυμάτων ηλεκτρολυτών (Rousar, 1989). Λεπτομέρειες σχετικά με τις θεμελιώδεις εξισώσεις για τους ηλεκτροχημικούς αντιδραστήρες ή ηλεκτρολύτες βρίσκονται στη βιβλιογραφία (Pickett, 1979). Ακολουθεί μια σύντομη περιγραφή της θερμοδυναμικής των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων υδρογόνου-οξυγόνου χαμηλής θερμοκρασίας που χρησιμοποιούνται στο μοντέλο του ηλεκτρολύτη. (Στην παρούσα μελέτη θεωρήθηκε μέγιστη θερμοκρασία ηλεκτρολύτη 100 °C).

Για την αντίδραση διάσπασης του νερού μπορούν να γίνουν οι ακόλουθες παραδοχές: α) το υδρογόνο και το οξυγόνο είναι ιδανικά αέρια, β) το νερό είναι ασυμπίεστο ρευστό και γ) η αέρια και η υγρή φάση είναι χωριστές. Με βάση αυτές τις παραδοχές μπορεί να υπολογιστεί η μεταβολή της ενθαλπίας ΔH , της εντροπίας ΔS και της ενέργειας Gibbs ΔG της αντίδρασης διάσπασης του νερού σε σχέση με το καθαρό υδρογόνο (H_2), το οξυγόνο (O_2) και το νερό (H_2O) σε κανονική θερμοκρασία και πίεση (25°C και 1 bar). Η συνολική μεταβολή της ενθαλπίας για τη διάσπαση του νερού είναι η διαφορά ενθαλπίας μεταξύ των προϊόντων (H_2 και O_2) και των αντιδρώντων (H_2O). Το ίδιο ισχύει

και για τη συνολική μεταβολή της εντροπίας. Η μεταβολή της ενέργειας Gibbs εκφράζεται ως εξής

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Εξίσωση 46(8.4)

Σε κανονικές συνθήκες (25° και 1 bar) η διάσπαση του νερού είναι μια μη αυθόρμητη αντίδραση, πράγμα που σημαίνει ότι η μεταβολή της ενέργειας Gibbs είναι θετική. Η τυπική ενέργεια Gibbs για τη διάσπαση του νερού είναι $\Delta G^\circ = 237 \text{ kJ mol}^{-1}$. Για μια ηλεκτροχημική διεργασία που λειτουργεί σε σταθερή πίεση και θερμοκρασία το μέγιστο δυνατό χρήσιμο έργο (δηλαδή το αντιστρεπτό έργο) είναι ίσο με τη μεταβολή της ενέργειας Gibbs ΔG . Ο νόμος του Faraday συσχετίζει την ηλεκτρική ενέργεια που απαιτείται για τη διάσπαση του νερού με το ρυθμό χημικής μετατροπής σε μοριακές ποσότητες. Η emf για μια αντιστρεπτή ηλεκτροχημική διεργασία ή η αντιστρεπτή τάση του στοιχείου εκφράζεται ως εξής:

$$U_{\text{rev}} = \Delta G / zF$$

Εξίσωση 47(8.5)

Η συνολική ποσότητα ενέργειας που απαιτείται για την ηλεκτρόλυση του νερού είναι ισοδύναμη με τη μεταβολή της ενθαλπίας ΔH . Από την εξίσωση (8.4) φαίνεται ότι η ΔG περιλαμβάνει τη θερμική μη-αναστρεψιμότητα $T\Delta S$, η οποία για μια αναστρέψιμη διεργασία είναι ίση με τη ζήτηση θερμότητας. Η τυπική ενθαλπία για τη διάσπαση του νερού είναι $\Delta H^\circ = 286 \text{ kJ mol}^{-1}$. Η συνολική ζήτηση ενέργειας ΔH σχετίζεται με τη θερμικά ουδέτερη τάση του κελιού με την έκφραση:

$$U_{\text{tn}} = \Delta H / zF$$

Εξίσωση 48(8.6)

Υπό κανονικές συνθήκες $U_{\text{rev}} = 1.229 \text{ V}$ και $U_{\text{tn}} = 1.482 \text{ V}$, αλλά αυτά θα αλλάξουν με τη θερμοκρασία και την πίεση. Στην εφαρμοστέα περιοχή θερμοκρασιών η U_{rev} μειώνεται ελαφρώς με την αύξηση της θερμοκρασίας ($U_{\text{rev}@80^\circ\text{C}, 1\text{bar}} = 1.184 \text{ V}$), ενώ η U_{tn} παραμένει σχεδόν σταθερή ($U_{\text{tn}@80^\circ\text{C}, 1\text{bar}} = 1.473 \text{ V}$). Η αύξηση της πίεσης αυξάνει ελαφρώς το U_{rev} ($U_{\text{rev}@25^\circ\text{C}, 30\text{bar}} = 1.295 \text{ V}$), ενώ το U_{tn} παραμένει σταθερό.

8.1.2 Ηλεκτροχημικό Μοντέλο

Η κινητική των ηλεκτροδίων μιας κυψέλης ηλεκτρολύτη μπορεί να μοντελοποιηθεί χρησιμοποιώντας εμπειρικές σχέσεις ρεύματος-τάσης (I-U). Έχουν προταθεί διάφορα εμπειρικά μοντέλα I-U για ηλεκτρολύτες (Griesshaber W, 1991), (W. Hug, 1992). Η βασική μορφή της καμπύλης I-U που χρησιμοποιείται στην παρούσα μελέτη είναι, για δεδομένη θερμοκρασία

$$U = U_{\text{rev}} + rAI + s \log tAI + 1.$$

Εξίσωση 49(8.7)

Για τη σωστή μοντελοποίηση της θερμοκρασιακής εξάρτησης των υπερτάσεων η εξίσωση (7.7) μπορεί να τροποποιηθεί σε ένα πιο λεπτομερές μοντέλο I-U, το οποίο λαμβάνει υπόψη τη θερμοκρασιακή εξάρτηση της παραμέτρου της ωμικής αντίστασης r και των συντελεστών υπερτάσεων s και t . Ένα μοντέλο I-U που εξαρτάται από τη θερμοκρασία έχει προταθεί από τον συγγραφέα (Ulleberg, 1997):

$$U = U_{rev} + rI + r_2 T A I + s \log t_1 + t_2/T + t_3/T^2 A I + 1.$$

Εξίσωση 50(8.8)

Η απόδοση Faraday ορίζεται ως ο λόγος μεταξύ της πραγματικής και της θεωρητικής μέγιστης ποσότητας υδρογόνου που παράγεται στον ηλεκτρολύτη. Δεδομένου ότι η απόδοση Faraday προκαλείται από τις παρασιτικές απώλειες ρεύματος κατά μήκος των αγωγών αερίου, συχνά αποκαλείται απόδοση ρεύματος. Τα παρασιτικά ρεύματα αυξάνονται με τη μείωση των πυκνοτήτων ρεύματος λόγω της αύξησης του μεριδίου του ηλεκτρολύτη και επομένως και της χαμηλότερης ηλεκτρικής αντίστασης (W. Hug, 1992). Επιπλέον, το παρασιτικό ρεύμα σε μια κυψέλη είναι γραμμικό προς το δυναμικό της κυψέλης (Εξίσωση 50). Ως εκ τούτου, το κλάσμα των παρασιτικών ρευμάτων προς το συνολικό ρεύμα αυξάνεται με τη μείωση των πυκνοτήτων ρεύματος. Η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε χαμηλότερη αντίσταση, περισσότερες απώλειες παρασιτικών ρευμάτων και χαμηλότερες αποδόσεις Faraday. Μια εμπειρική έκφραση που απεικονίζει με ακρίβεια αυτά τα φαινόμενα για δεδομένη θερμοκρασία είναι

$$\eta_F = (I/A)^2 f_1 + (I/A)^2 f_2.$$

Εξίσωση 51(8.9)

Σύμφωνα με το νόμο του Faraday, ο ρυθμός παραγωγής υδρογόνου σε ένα κελί ηλεκτρολύτη είναι ευθέως ανάλογος του ρυθμού μεταφοράς ηλεκτρονίων στα ηλεκτρόδια, ο οποίος με τη σειρά του είναι ισοδύναμος με το ηλεκτρικό ρεύμα στο εξωτερικό κύκλωμα. Ως εκ τούτου, ο συνολικός ρυθμός παραγωγής υδρογόνου σε έναν ηλεκτρολύτη, ο οποίος αποτελείται από πολλά κελιά συνδεδεμένα σε σειρά, μπορεί να εκφραστεί ως εξής:

$$\dot{n}_{H_2} = \eta_F n_C I z F$$

Εξίσωση 52(8.10)

Οι ρυθμοί κατανάλωσης νερού και παραγωγής οξυγόνου βρίσκονται απλά από τη στοιχειομετρία Εξίσωση 43(8.1) η οποία σε μοριακή βάση είναι:

$$\dot{n}_{H_2O} = \dot{n}_{H_2} = 2\dot{n}_{O_2}$$

Εξίσωση 53(8.11)

Η παραγωγή θερμότητας σε έναν ηλεκτρολύτη οφείλεται κυρίως στην ηλεκτρική αναποτελεσματικότητα. Η ενεργειακή απόδοση μπορεί να υπολογιστεί από τη θερμικά ουδέτερη τάση (Εξίσωση 48) και την τάση της κυψέλης (Εξίσωση 50) μέσω της έκφρασης:

$$\eta_e = U_{tn} U$$

Εξίσωση 54(8.12)

Για δεδομένη θερμοκρασία, η αύξηση της παραγωγής υδρογόνου (δηλαδή η αύξηση της πυκνότητας ρεύματος) αυξάνει την τάση του στοιχείου, η οποία κατά συνέπεια μειώνει την ενεργειακή απόδοση. Για δεδομένη πυκνότητα ρεύματος, η ενεργειακή απόδοση αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας της κυψέλης. Πρέπει να σημειωθεί εδώ ότι

η Εξίσωση 54 ισχύει μόνο για συστήματα στα οποία δεν προστίθεται στο σύστημα βοηθητική θερμότητα. (Εάν προστεθεί βοηθητική θερμότητα, η τάση μπορεί, σε πολύ χαμηλές πυκνότητες ρεύματος, να πέσει στην περιοχή μεταξύ της αναστρέψιμης και της θερμικά ουδέτερης τάσης και η απόδοση θα ήταν μεγαλύτερη από 100%). Στην ηλεκτρόλυση σε χαμηλές θερμοκρασίες, η τάση της κυψέλης κατά την κανονική λειτουργία (50-80°C και 40-300mA cm⁻²) θα είναι πάντα πολύ πάνω από τη θερμοουδέτερη τάση, όπως παρατηρείται στο Σχήμα 4. Ωστόσο, μπορεί να απαιτηθεί κάποια αρχική θέρμανση κατά την εκκίνηση, εάν ο ηλεκτρολύτης έχει αφεθεί να κρυώσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (~20°C).

Για τον υπολογισμό της συνολικής απόδοσης ενός συστήματος ηλεκτρολύτη, απαιτούνται πληροφορίες σχετικά με τον αριθμό των κυψελών σε σειρά ή/και παράλληλα ανά στοίβα και τον αριθμό των κελιών ανά μονάδα. Η ονομαστική τάση μιας στοίβας ηλεκτρολύτη βρίσκεται από τον αριθμό των κυψελών σε σειρά, ενώ ο αριθμός των κυψελών παράλληλα δίνει το ονομαστικό ρεύμα (και την παραγωγή H₂). Η συνολική ισχύς είναι απλώς το γινόμενο του ρεύματος και της τάσης.

8.2 Επεξεργασία και ανάλυση παραδοχών του προτεινόμενου μαθηματικού μοντέλου

Η έρευνα εστιάζεται στην δυνατότητα του μαθηματικού μοντέλου, για προηγμένους αλκαλικούς καταλύτες, να συντονιστεί με τα πειραματικά αποτελέσματα που αφορούν την χρήση νανοδομημένων ηλεκτροδίων σε αλκαλικά διαλύματα στην αντίδραση της ηλεκτρόλυσης.

Δεδομένα πειραματικής διεργασίας

Το ηλεκτρολυτικό κελί που χρησιμοποιήθηκε στις ηλεκτροχημικές μετρήσεις είναι απλό, με ηλεκτρόδιο αναφοράς Ag/AgCl 3,5 M KCl συνδεδεμένο με ένα Luggin Capillary για την μείωση των ωμικών αντιστάσεων, ένα βοηθητικό ηλεκτρόδιο Pt και το ηλεκτρόδιο προς μελέτη ήταν τα διαφοροποιημένα ηλεκτρόδια ELN, LN, FLAT. Ο ηλεκτρολύτης ήταν KOH 1M και τα πειράματα έγιναν σε T=298K και P=1atm.

Το δυναμικό ισορροπίας για τις παραπάνω συνθήκες θεωρήθηκε U=1,023V. Η ενεργός επιφάνεια όπως διαμορφώθηκε μετά από επεξεργασία ήταν για το κάθε ηλεκτρόδιο ως εξής:

FLAT (2,8cm²), ELN (97,3cm²), LN (14,4cm²).

Δεδομένα μαθηματικού μοντέλου

Για τον σχεδιασμό των αλκαλικών ηλεκτρολυτών χρησιμοποιήθηκαν:

α) κυψέλες μηδενικού διαστήματος για την μείωση της αντίστασής τους για αυξημένες πυκνότητες ρεύματος που χωρίζονται από διαφράγματα NiO. Το διάφραγμα του NiO που χρησιμοποιείται έχει λεπτούς πόρους, καλές μηχανικές ιδιότητες, πολύ χαμηλή ηλεκτρική αντίσταση επιφάνειας, καλή ικανότητα διαχωρισμού για τα αέρια του προϊόντος και εξαιρετική σταθερότητα στη διάβρωση σε θερμοκρασίες έως 120°C και η διαδικασία κατασκευής του είναι, επιπλέον, πολύ απλή.

β) υψηλότερες θερμοκρασίες διεργασίας.

γ) επίστρωση μικτού μετάλλου που περιέχει κοβάλτιο στην άνοδο και επικαλύψεις νικελίου -Raney στην κάθοδο.

Ο αλκαλικός ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιήθηκε λειτουργεί σε πίεση 7 bar και θερμοκρασία 80 °C.

Ο ηλεκτρολύτης είναι ένα σταθερό διάλυμα KOH 30%w/v. Υπάρχουν 21 κελιά συνδεδεμένα σε σειρά που δίνουν τάση λειτουργίας 30-40V. Η ενεργός επιφάνεια του ηλεκτροδίου είναι 0,25m². Το δυναμικό ισορροπίας είναι 1,229 V.

Παράμετροι

Χρησιμοποιήθηκαν έξι παράμετροι που απαιτούνται για την έκφραση της εμπειρικής σχέσης I-V (Εξίσωση 50) και δυο παράμετροι που απαιτούνται για την έκφραση nF (Εξίσωση 51). Οι συγκεκριμένες παράμετροι είναι :

α) r1, r2 (παράμετροι που σχετίζονται με την ωμική αντίσταση του ηλεκτρολύτη) $r1 = 5 \Omega \text{ m}^2$, $r2 = 7 \Omega \text{ m}^2 \text{ C}^{-1}$.

β) s (συντελεστής υπέρτασης των ηλεκτροδίων) $s = 0,185 \text{ V}$

γ) t1 ,t2 ,t3 (συντελεστές υπέρτασης των ηλεκτροδίων) $t1 = -1,002 \text{ A}^{-1} \text{ m}^2$, $t2 = 8,424 \text{ A}^{-1} \text{ m}^2 \text{ C}$, $t3 = 247,3 \text{ A}^{-1} \text{ m}^2 \text{ C}^2$

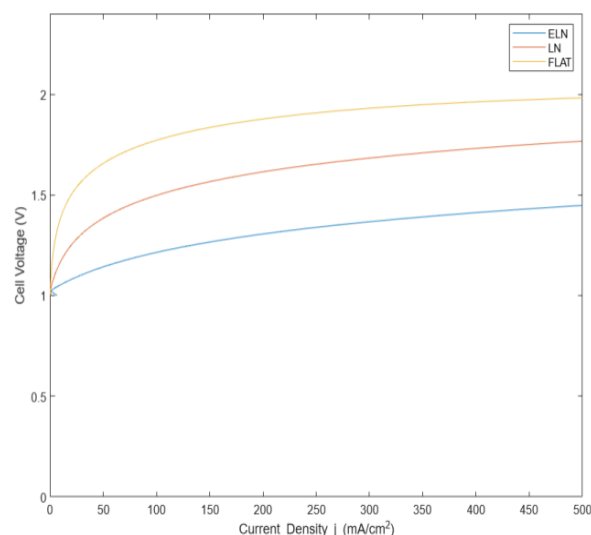
δ) f1 , f2 (παράμετροι που σχετίζονται με την απόδοση Faraday) $f1 = 250 \text{ mA}^2 \text{ cm}^{-4}$, $f2 = 0,96$ (για θερμοκρασίες 80°C).

Για να υπολογιστούν οι συσχετισμοί των εξισώσεων του μαθηματικού ηλεκτροχημικού μοντέλου δημιουργήθηκε αρχείο Matlab με τις εξισώσεις που είναι απαραίτητες για τον υπολογισμό μεγεθών προκειμένου να γίνει σύγκριση με τα πειραματικά αποτελέσματα. Αλλαγή μεγεθών στο πρόγραμμα ,μας επιτρέπει να κάνουμε συγκρίσεις για διαφορετικά δεδομένα (π.χ. αλλαγές στην θερμοκρασία T).

Παραθέτοντας τις παραπάνω διαφοροποιήσεις ,θεωρούμε λογική αριθμητική ασυμφωνία μεταξύ πειραματικών και θεωρητικών μεγεθών.

8.2.1 Ηλεκτροχημική Αξιολόγηση Μέσω του Μαθηματικού Μοντέλου

Δημιουργήθηκε αρχείο Matlab (Αρχείο I) προκειμένου να βρεθεί η πυκνότητα ρεύματος για δυναμικά από 1100 mV έως 1365 mV και από 1430 έως 1500 mV (τα όρια τέθηκαν λόγω διαφορετικών αντιδράσεων του Ni λόγω της μεταβολής του δυναμικού).

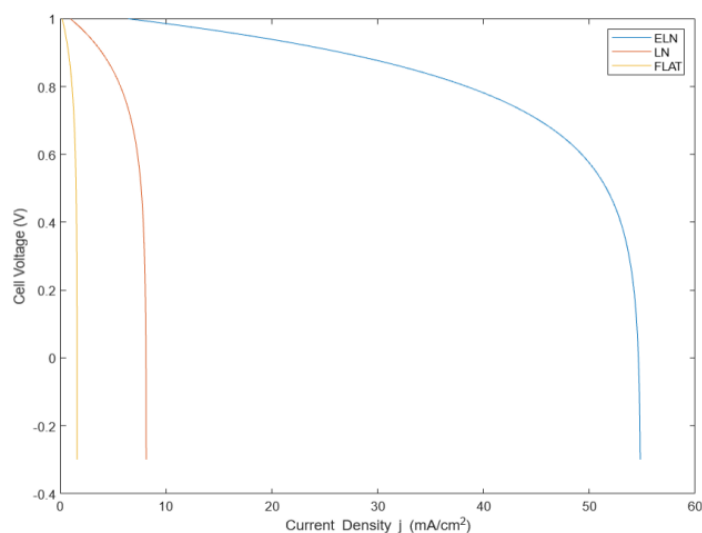


Σχήμα 16: Ηλεκτροχημικές μετρήσεις των τριών ηλεκτροδίων

Το Σχήμα 16 συγκρίνεται με το Σχήμα α και διαπιστώνεται ότι, παρά την αριθμητική διαφοροποίηση, η πυκνότητα του ρεύματος είναι σαφώς μεγαλύτερη στα ηλεκτρόδια ELN σε σχέση με τα υπόλοιπα ηλεκτρόδια. Οι μεγάλες τιμές πυκνότητας ρεύματος δίνουν μια εκτίμηση ότι η ενεργός ηλεκτρολυτική επιφάνεια του συγκεκριμένου ηλεκτροδίου, είναι μεγαλύτερη σε σχέση με τα υπόλοιπα δυο ηλεκτρόδια.

Αναφέρουμε ως παρατήρηση ότι σε τιμές δυναμικού κελιού μεγαλύτερο από 2V το μαθηματικό μοντέλο δίνει μιγαδικές λύσεις.

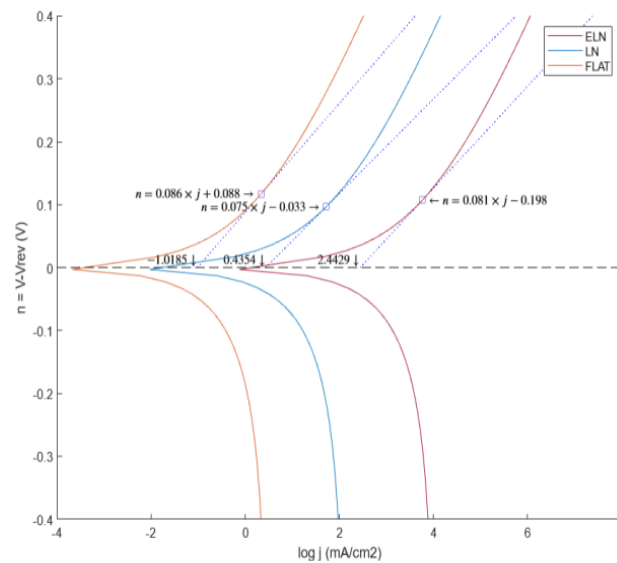
Ανάλογο αρχείο Matlab (Αρχείο 2) δημιουργήθηκε για τιμές τάσης από 400mV έως -300mV.



Σχήμα 17: Ηλεκτροχημικές μετρήσεις των τριών ηλεκτροδίων (χαμηλές τάσεις)

Επίσης επιβεβαιώνονται τα πειραματικά αποτελέσματα όπως φαίνονται στο Σχήμα b που αφορούν τις εκτιμήσεις της ενεργούς επιφάνειας των ηλεκτροδίων.

Προκειμένου να υπολογιστούν οι κλίσεις Tafel κάθε ηλεκτροδίου λήφθηκε το γράφημα ($\log j, n$) (Αρχείο 3).



Σχήμα 18: Ηλεκτροχημικές μετρήσεις των τριών ηλεκτροδίων για προσδιορισμό κλίσεων Tafel

Η εξίσωση Tafel είναι μια εξίσωση στην ηλεκτροχημική κινητική που σχετίζει τον ρυθμό μιας ηλεκτροχημικής αντίδρασης με την υπέρταση.

Περιγράφει πώς το ηλεκτρικό ρεύμα μέσω ενός ηλεκτροδίου εξαρτάται από τη διαφορά τάσης μεταξύ του ηλεκτροδίου και του ηλεκτρολύτη για μια απλή, μονομοριακή αντίδραση οξειδοαναγωγής.

Η σχέση που δίνει την εξίσωση Tafel

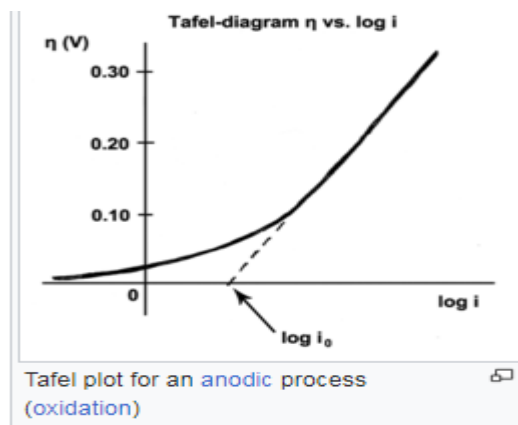
$$\eta = \pm A \cdot \log_{10} \left(\frac{i}{i_0} \right)$$

n : Υπέρταση V

A : Κλίση της καμπύλης V

i : πυκνότητα ρεύματος A/m²

i_0 : πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής A/m²



Στην ηλεκτροχημεία, η πυκνότητα του ρεύματος ανταλλαγής είναι μια παράμετρος που χρησιμοποιείται στην εξίσωση Tafel, στην εξίσωση Butler–Volmer και σε άλλες ηλεκτροχημικές εκφράσεις κινητικής.

Οι πυκνότητες του ρεύματος ανταλλαγής παρουσιάζουν ρυθμούς μεταφοράς ηλεκτρονίων μεταξύ μιας αναλυόμενης ουσίας και του ηλεκτροδίου. Τέτοιοι ρυθμοί παρέχουν πληροφορίες για τη δομή και τη σύνδεση της αναλυόμενης ουσίας και του ηλεκτροδίου. Για παράδειγμα, οι πυκνότητες του ρεύματος ανταλλαγής για την πλατίνα και τα ηλεκτρόδια υδραργύρου για τη μείωση των πρωτονίων διαφέρουν κατά ένα συντελεστή 10^{10} , ενδεικτικό των εξαιρετικών καταλυτικών ιδιοτήτων της πλατίνας. Λόγω αυτής της διαφοράς, ο υδράργυρος είναι προτιμώμενο υλικό ηλεκτροδίων στη μείωση των (καθοδικών) δυναμικών σε υδατικό διάλυμα.

Εφόσον εξετάζουμε ηλεκτρόδια διαφορετικής φύσης είναι απαραίτητος ο υπολογισμός της κλίσης Tafel.

Προσδιορίζεται η υπέρταση για πυκνότητα ρεύματος $j=10\text{mA/cm}^2$ και $j=100\text{mA/cm}^2$ και από την κλίση ο συντελεστής Tafel (Αρχείο 4).

ELN

Για πυκνότητα 10mA/cm^2 ($S=0.8\text{cm}^2$) $\rightarrow V = 1.053911\text{V}$, $V_{\text{rev}} - V = 0.030911\text{V}$

Για πυκνότητα 100mA/cm^2 ($S=0.8\text{cm}^2$) $\rightarrow V = 1.214346\text{V}$, $V_{\text{rev}} - V = 0.191346\text{V}$

LN

Για πυκνότητα 10mA/cm^2 ($S=0.8\text{cm}^2$) $\rightarrow V = 1.171076\text{V}$, $V_{\text{rev}} - V = 0.148076\text{V}$

Για πυκνότητα 100mA/cm^2 ($S=0.8\text{cm}^2$) $\rightarrow V = 1.497798\text{V}$, $V_{\text{rev}} - V = 0.474798\text{V}$

Flat

Για πυκνότητα 10mA/cm^2 ($S=0.8\text{cm}^2$) $\rightarrow V = 1.389466\text{V}$, $V_{\text{rev}} - V = 0.036646\text{V}$

Για πυκνότητα 100mA/cm^2 ($S=0.8\text{cm}^2$) $\rightarrow V = 1.772062\text{V}$, $V_{\text{rev}} - V = 0.749062\text{V}$

Με βάση τα παραπάνω προκύπτει ο Πίνακας 7 που συσχετίζεται με τον (Πίνακας 4, κεφ.7).

Πίνακας 7 Ηλεκτροχημικές τιμές των κλίσεων Tafel, υπερδυναμικών σε πυκνότητα έντασης ηλεκτρικού ρεύματος 10 mA cm² και 100 mA cm² για τα LN, ELN και FLAT ηλεκτρόδια.

Electrodes	Tafel Slopes(mV dec ⁻¹)	n10 (V)	n100(V)
ELN	102,6	0,031	0,191
LN	111,2	0,148	0,474
FLAT	130,7	0,036	0,749

Χρησιμοποιήθηκε ο τύπος: Tafel Slope(mV/dec)=(10^{Slope})/1000/10 όπου Slope=κλίση της υπολογιζόμενης ευθείας

Το 1/1000 επειδή η τάση είναι σε V και όχι σε mV

Από τον πίνακα 7 και το Σχήμα 27 είναι προφανές ότι το ELN ηλεκτρόδιο παρουσιάζει καλύτερες ηλεκτροχημικές τιμές, ανάλογα με τα πειραματικά ευρήματα. Σε πυκνότητα έντασης ρεύματος 10 mA cm² έχει υπερδυναμικό $|n| = 31\text{mV}$ το οποίο είναι μειωμένο σε σχέση με το LN ηλεκτρόδιο που εμφανίζει υπερδυναμικό $|n| = 148\text{mV}$. Επίσης είναι βελτιωμένο σε σχέση με το ηλεκτρόδιο FLAT.

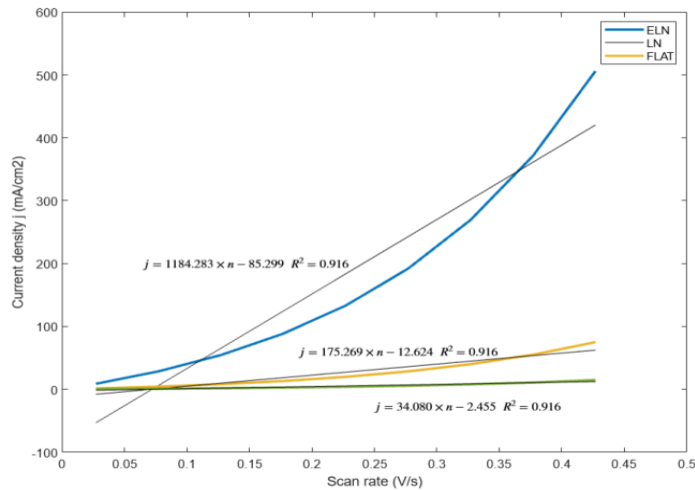
Η καμπύλη Tafel του ELN ηλεκτροδίου είναι βελτιωμένη σε σχέση με τα άλλα ηλεκτρόδια. Οι βελτιωμένες ηλεκτροχημικές τιμές οφείλονται στην αύξηση της ηλεκτρολυτικής επιφάνειας.

Οι μετρήσεις σε πυκνότητα έντασης ρεύματος 100 mA cm⁻² δείχνουν βελτίωση του LN ηλεκτροδίου. Το ELN ηλεκτρόδιο εμφανίζει υπερδυναμικό $|n_{100}| = 191\text{mV}$ ενώ το LN $|n_{100}| = 474\text{mV}$.

Λαμβάνουμε υπόψη ότι οι τιμές είναι διαφορετικές στο μαθηματικό μοντέλο από ότι στο πείραμα δεδομένου ότι το διάλυμα του KOH στο πρώτο είναι πολύ πυκνότερο (30% w/v έναντι 5,6% w/v) και σε υψηλότερη θερμοκρασία (80°C έναντι 25°C), γεγονός που συνεπάγεται μεγαλύτερη αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη.

Έπειτα δημιουργήθηκε αρχείο (Αρχείο 5) για την εκτίμηση της χωρητικότητας των ηλεκτροδίων (C_{DL}) και για τον υπολογισμό του ECSA.

Υπολογίστηκαν οι χωρητικότητες κάθε ηλεκτροδίου συσχετίζοντας την πυκνότητα ρεύματος με την ταχύτητα σάρωσης από 0,015V/s έως 0,4V/s.



Σχήμα 19: Καμπύλες συχνότητας έντασης ρεύματος με ρυθμό 0,015V/s έως 0,4V/s για τον υπολογισμό του CDL

Η παραγόμενη ποσότητα H₂ ανά (t) δίνεται από τη σχέση:

$$\dot{n}_{H_2} = \eta_F n_C I z F,$$

ανεξάρτητη του χρόνου άρα ευθεία παράλληλη στον άξονα (t) χωρίς σφάλμα.

Προκύπτει ο παρακάτω πίνακας:

Πίνακας 8 Τιμές C_{DL} για τα ηλεκτρόδια ELN, LN και FLAT.

Electrodes	C _{DL} Values (μFcm ⁻²)
ELN	1184,283
LN	175,296
FLAT	34,080

Για την εκτίμηση της ηλεκτρολυτικής επιφάνειας χρησιμοποιούμε την εξίσωση ESCA = C_{DL} /20 όπου ο συντελεστής 20 είναι η χωρητικότητα για ένα απόλυτο λείο ηλεκτρόδιο νικελίου (20 μFcm⁻²).

Πίνακας 9 ESCA για τα ηλεκτρόδια ELN, LN και FLAT.

Electrodes	ECSA(cm ⁻²)
ELN	59
LN	8,75
FLAT	1,7
Τελείως λείο ηλεκτρόδιο Ni	1

Από τις τιμές του πίνακα 9 φαίνεται η αύξηση της ESCA για το ELN σε σύγκριση με το LN και το FLAT ηλεκτρόδιο. Τα αποτελέσματα είναι ανάλογα των πειραματικών (Κεφ. 7, Πίνακας 5, Σχήμα).

Για τον υπολογισμό της παραγόμενης ποσότητας αερίου υδρογόνου, χρησιμοποιήθηκαν ως κάθοδος τα ηλεκτρόδια ELN, LN και FLAT με τις ίδιες γεωμετρικές διαστάσεις (23*3,3mm²-0,8cm²) αλλά και την διαμορφωμένη ενεργή επιφάνεια. Η διαδικασία της αλκαλικής ηλεκτρόλυσης πραγματοποιήθηκε για όλα τα

ηλεκτρόδια υπό σταθερά διαφορά δυναμικού 3V. Το διάλυμα KOH του μαθηματικού μοντέλου έχει διαφορετική τιμή από το διάλυμα του πειράματος, όπως έχει ήδη αναφερθεί.

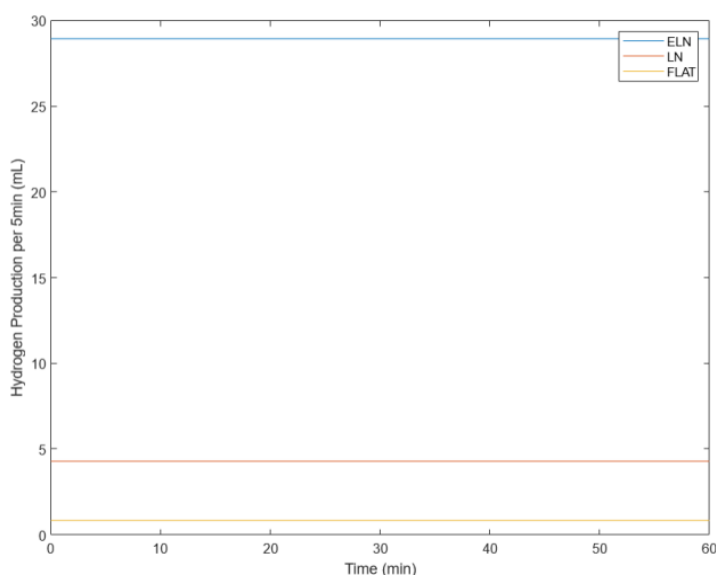
A. Τα νούμερα που προκύπτουν είναι αυτά που δίνουν οι μαθηματικές σχέσεις του μοντέλου όταν όμως χρησιμοποιηθούν τα δεδομένα και οι συνθήκες του πειράματος που διαφέρουν από τα αντίστοιχα δεδομένα πάνω στα οποία στηρίχθηκε το μοντέλο.

B. Η συνολική τάση αφορά και τα 21 κελιά του μαθηματικού μοντέλου.

Προφανώς δεν παράγεται η ίδια ποσότητα γιατί διαφέρουν οι συνθήκες και τα δεδομένα.

Η χρήση του μαθηματικού μοντέλου επιχειρεί να δείξει τους συσχετισμούς αναλογιών με το πείραμα και όχι τις απόλυτες ποσότητες παραγωγής H_2 .

Η σχέση που δίνει τον ρυθμό παραγωγής είναι η Εξίσωση 52 όπου nF η απόδοση Faraday, αδιάστατος αριθμός, όπου δίνεται από τη σχέση Εξίσωση 51 (Αρχείο 6).



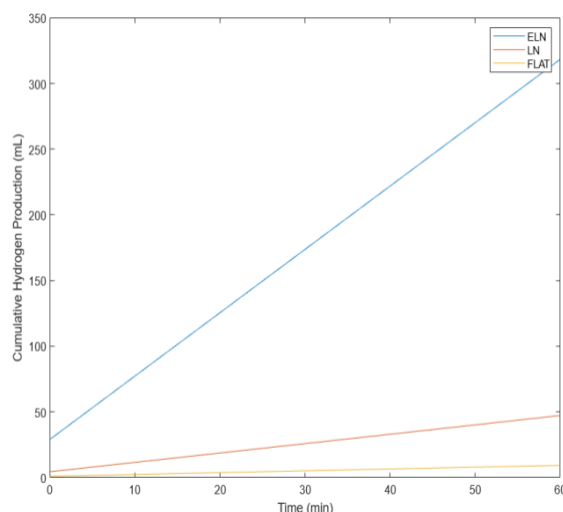
Σχήμα 20: Παραγωγή αέριου υδρογόνου ανά 5 λεπτά

Όπως φαίνεται από το Σχήμα 20, η παραγωγή του υδρογόνου είναι σταθερή στο χρόνο και στο ELN ηλεκτρόδιο είναι εξαπλάσια αυτής του LN. Το μαθηματικό μοντέλο δίνει συσχετισμούς αρκετά καλούς με τα πειραματικά αποτελέσματα (κεφ. 7, Σχήμα 22α), όχι όμως τελείως ανάλογους. Στα πειραματικά αποτελέσματα η αύξηση της παραγωγής υδρογόνου στο ELN ηλεκτρόδιο είναι 4,5 φορές μεγαλύτερη σε σχέση με το FLAT ηλεκτρόδιο και 1,6 φορές μεγαλύτερη σε σχέση με το LN ηλεκτρόδιο.

Η διαφορά οφείλεται στις διαφορετικές συνθήκες του μαθηματικού μοντέλου (πίεση, συγκέντρωση ηλεκτρολύτη, αριθμός κελιών, διαφοροποιείται ο συντελεστής nc και η τάση λειτουργίας που επηρεάζει την ένταση του ρεύματος).

Υπολογίζεται η συγκεντρωτική παραγωγή υδρογόνου για τα προς μελέτη ηλεκτρόδια ανά πέντε λεπτά και διάρκεια μίας ώρας (

Αρχείο 7).



Σχήμα 21: Συγκεντρωτική παραγωγή υδρογόνου για μία ώρα λειτουργίας, υπό σταθερή τάση 3V

Πίνακας 10 Παραγωγή υδρογόνου στα υπό μελέτη ηλεκτρόδια ανά 5 min και συγκεντρωτικά για 1h λειτουργίας σε σταθερό δυναμικό 3 V.

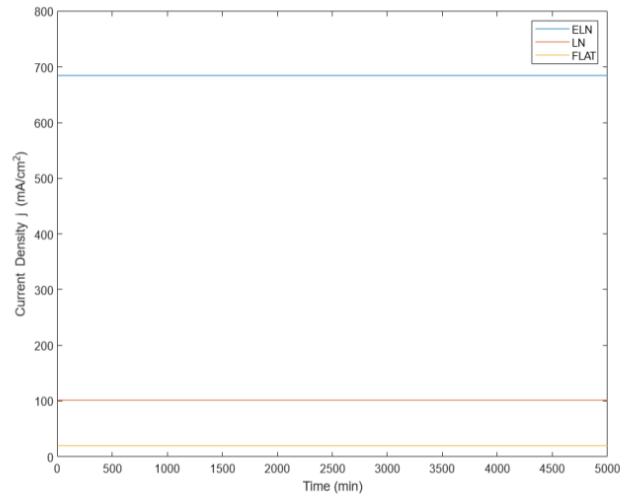
Electrodes	Production per 5min(ml)	Cumulative production 1 h (mL)
ELN	28	310
LN	4.5	50
FLAT	2	28

Διαπιστώνεται ότι η παραγωγή υδρογόνου στο ELN ηλεκτρόδιο είναι 6πλάσια αυτής του LN ηλεκτροδίου. Όπως ήδη έχει αναφερθεί, διατηρούνται οι πειραματικές διαπιστώσεις όχι όμως οι αριθμητικές αναλογίες (Κεφ. 7, Σχήμα 22b)

Το μαθηματικό μοντέλο δίνει γραμμική σχέση παραγωγής υδρογόνου (ml) και χρόνου (min).

Συμπεραίνουμε, όπως παρουσιάστηκε και πειραματικά, ότι τα ELN ηλεκτρόδια μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως κάθοδοι σε μια ηλεκτρολυτική διάταξη με σημαντικά βελτιωμένα αποτελέσματα.

Για να επιβεβαιωθεί η σταθερότητα της ηλεκτρολυτικής διαδικασίας και για να αποδοθεί η συσχέτιση του ηλεκτρικού ρεύματος με την παραγωγή υδρογόνου, δημιουργήθηκε η σχέση μεταξύ πυκνότητας έντασης του ηλεκτρικού ρεύματος σε συνάρτηση με τον χρόνο (Αρχείο 8).



Σχήμα 22: Τιμές πυκνότητας ρεύματος συναρτήσει του χρόνου κατά την ηλεκτρόλυση των τριών ηλεκτροδίων, σε δυναμικό 3V

Διαπιστώνεται ότι η πυκνότητα έντασης του ηλεκτρικού ρεύματος συναρτήσει του χρόνου είναι σταθερή για κάθε είδος ηλεκτροδίου. Παρατηρείται δε ότι είναι μεγαλύτερη για τα ELN ηλεκτρόδια, παρατήρηση που συμφωνεί με τις πειραματικές μετρήσεις (κεφ.7, Σχήμα).

8.3 ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ

Οι επιδράσεις των παραμέτρων λειτουργίας, όπως η πυκνότητα του ρεύματος, η υπέρταση στην τάση λειτουργίας του στοιχείου, η απόδοση Faraday, περιλαμβάνουν την επίδραση της θερμοκρασίας στην ωμική αντίσταση. Ο ρυθμός παραγωγής όγκου υδρογόνου αναλύθηκε εντός εύρους δεδομένης πυκνότητας ρεύματος ($10 \text{ mA cm}^{-2} - 500 \text{ mA cm}^{-2}$). Τα αποτελέσματα του μαθηματικού μοντέλου συμφωνούσαν με τα πειραματικά ευρήματα. Δεν υπήρχαν αριθμητικές αναλογίες του μαθηματικού μοντέλου και του πειράματος λόγω των διαφορετικών δεδομένων που αφορούσαν τις συνθήκες θερμοκρασίας, πίεσης, συγκέντρωσης ηλεκτρολύτη, διαφορετικός αριθμός ηλεκτρολυτικών κελιών.

Μπορούμε να θεωρήσουμε ως περίπτωση που θα επηρέαζε το αποτέλεσμα την θερμοκρασία. Οι πειραματικές μετρήσεις έγιναν σε 25°C ενώ για το μαθηματικό μοντέλο χρησιμοποιήθηκαν παράμετροι που αφορούσαν τους 80°C , ενώ και οι εξισώσεις που διατυπώθηκαν ήταν συνδυασμός εμπειρικών γνώσεων και πειραμάτων στην προηγούμενη θερμοκρασία.

Υπάρχουν υπολογισμένοι παράμετροι που αφορούν εύρος θερμοκρασιών $40,60,80^{\circ}\text{C}$ και θα μπορούσαν να γίνουν περισσότερες δοκιμές (εφόσον θα είχαμε και αντίστοιχες πειραματικές μετρήσεις) προκειμένου να αξιολογηθεί η τιμή της πτώσης τάσης ή οι απώλειες τάσης σε ένα ηλεκτροχημικό στοιχείο κάθε φορά που η θερμοκρασία αυξάνεται.

Τα προηγούμενα μπορεί να ελεγχθούν στην ποικιλία τάσης λειτουργίας του στοιχείου σε σχέση με την πυκνότητα έντασης ρεύματος. Μπορεί να παρατηρηθεί ότι στην θερμοκρασία των 25°C (πειραματικές μετρήσεις), η τάση λειτουργίας του στοιχείου αυξάνεται αρχικά απότομα σε χαμηλές τιμές πυκνότητας έντασης ρεύματος και αργά στην συνέχεια σε μεγαλύτερες τιμές.

Είναι σκόπιμο να αξιολογήσουμε αναλογίες σε διαφορετικές θερμοκρασίες(Οι τιμές των παραμέτρων που χρησιμοποιήθηκαν ήταν για 80°C ενώ η θερμοκρασία που χρησιμοποιήθηκε στην σχέση που συνδέει την τάση με την πυκνότητα έντασης ρεύματος ήταν 25°C).

Ένας παράγοντας που πρέπει να ληφθεί υπόψη είναι η περιεκτικότητα του ηλεκτρολυτικού διαλύματος. Το διάλυμα του πειράματος ήταν χαμηλής συγκέντρωσης (1M KOH) έναντι του αντιστοίχου που χρησιμοποιήθηκε για τον σχεδιασμό του μαθηματικού μοντέλου ($30\%\text{w/v KOH} \approx 5,3\text{M KOH}$). Η μεγάλη συγκέντρωση ηλεκτρολυτικού διαλύματος αυξάνει την αγωγιμότητα με αποτέλεσμα την αύξηση του ρυθμού παραγωγής υδρογόνου.

Το μαθηματικό μοντέλο επίσης χρησιμοποιεί 21 ηλεκτρολυτικά κελιά έναντι 1 του πειράματος και συνολική τάση 40V έναντι 3V , που διαφοροποιεί και την τάση λειτουργίας ανά στοιχείο. Η προηγούμενη διαφοροποίηση επιδρά στην σχέση παραγωγής υδρογόνου (μεταβάλλεται το nc) επηρεάζοντας την αθροιστική παραγωγή.

Συγκρίνοντας τα πειραματικά και τα θεωρητικά αποτελέσματα διαπιστώνουμε ότι καταλήγουμε στα ίδια συμπεράσματα που αφορούν τα υπό μελέτη ηλεκτρόδια, τηρουμένων των αναλογιών χωρίς αυτό να σημαίνει και αριθμητική ταύτιση.

Συμπεράσματα

Στις μέρες μας, όπου η περιβαλλοντική και κλιματική κρίση αποτελούν ένα από τα πρωτεύοντα θέματα που προβληματίζουν τον κόσμο, η στροφή στις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και πιο συγκεκριμένα στη χρήση και αποθήκευση του υδρογόνου, πέραν από ωφέλιμη είναι και αναγκαία. Υπάρχουν αρκετές μέθοδοι για την παραγωγή υδρογόνου, ωστόσο αυτή που μελετήσαμε περαιτέρω είναι μέσω της αλκαλικής ηλεκτρόλυσης νερού. Εντοπίσαμε μέταλλα τα οποία είναι δραστικά ως καταλύτες σε αυτή τη μέθοδο, τα συγκρίναμε και καταλήξαμε στο συμπέρασμα ότι το Νικέλιο (Ni) πληροί όλα τα κριτήρια για χρήση στην αλκαλική ηλεκτρόλυση νερού. Έπειτα αναζητήσαμε μεθόδους για την αύξηση της παραγωγής του υδρογόνου και διαπιστώσαμε ότι αυτό επιτυγχάνεται με την αύξηση της επιφάνειας του ηλεκτροδίου νικελίου με τη χρήση λείζερ. Έτσι, μέσα από πειραματικά δεδομένα και δοκιμές καταλήξαμε στο συμπέρασμα ότι ένα ηλεκτρόδιο νικελίου με ηλεκτροεναπόθεση με λείζερ (ELN), παράγει αρκετές φορές περισσότερο υδρογόνο από ένα μη επεξεργασμένο ηλεκτρόδιο χωρίς σημαντική επιβάρυνση στο κόστος. Τα αποτελέσματα αυτά είναι ευνοϊκά για την ανάπτυξη αποδοτικότερων συσκευών HER, υποστηρίζοντας την πράσινη φιλοσοφία και τους παγκόσμιους περιβαλλοντικούς στόχους. Όσον αφορά το μαθηματικό μοντέλο και τη σύσταση ηλεκτροδίων προτείνεται να χρησιμοποιηθούν διαφορετικής σύστασης ηλεκτρόδια (μεταλλικά κράματα, κεραμικά, προστατευόμενα ηλεκτρόδια με ρητίνες), να αναπαραχθούν οι συνθήκες ηλεκτρόλυσης του μαθηματικού μοντέλου στο εργαστήριο και να γίνει ακριβής σύγκριση πειραματικών και υπολογιστικών αποτελεσμάτων. Είναι σκόπιμο να γίνει δοκιμή με ηλεκτρόδια που βρίσκουν ευρεία εφαρμογή στην βιομηχανία (π.χ εμπορικό ηλεκτρόδιο Pt/C, ηλεκτρόδια-καταλύτες Pt διεσπαρμένοι σε οξειδικό μείγμα TiO_2/WO_3 με συμπαρουσία του άνθρακα) ώστε να διαπιστωθεί η σύγκλιση ή όχι πειραματικών και μαθηματικών μετρήσεων. Ανάλογες μετρήσεις μπορεί να γίνουν και με αλλαγές στο διαχωριστικό υλικό των κελιών.

Παράρτημα

Αρχείο 1

```
syms A r1 r2 s T t1 t2 t3 Vr x;
S = 0.8; %cm2
Aeln = 0.00973; %m2 97.3cm2
Aln = 0.00144; %m2 14.4cm2
Aflat = 0.00028; %m2 2.8cm2
r1 = 8.05e-5;
r2 = -2.5e-7;
s = 0.1850;
T = 24; %80oC=353 24oC=298?
t1 = -1.0020;
t2 = 8.4240;
t3 = 247.3;
Vr = 1.0230;
Geln=[]; Gln=[]; Gflat=[];

V1=1.000:0.01:2.200;
for k=1: numel(V1)
    V=V1(k);

    A=Aeln;
    eqn = Vr - V + x*(r1 + T*r2)/A + s*log(x*(t1 + (t2/T) + (t3/T^2)))/A + 1) == 0;
    I = vpasolve(eqn)*1000; %convert to mA
    Geln(k) = abs(I/S); %mA/cm2

    A=Aln;
    eqn = Vr - V + x*(r1 + T*r2)/A + s*log(x*(t1 + (t2/T) + (t3/T^2)))/A + 1) == 0;
    I = vpasolve(eqn)*1000; %convert to mA
    Gln(k) = abs(I/S); %mA/cm2

    A=Aflat;
    eqn = Vr - V + x*(r1 + T*r2)/A + s*log(x*(t1 + (t2/T) + (t3/T^2)))/A + 1) == 0;
    I = vpasolve(eqn)*1000; %convert to mA

    Gflat(k) = abs(I/S); %mA/cm2

end
plot(Geln,V1,Gln,V1,Gflat,V1);
xlabel('Current Density j (mA/cm^2)')
ylabel('Cell Voltage (V)')
xlim([0 500]);
ylim([0 2.4]);
legend("ELN","LN","FLAT");
```

Αρχείο 2

```

syms A r1 r2 s T t1 t2 t3 Vr x;
S = 0.8; %cm2
Aeln = 0.00973; %m2 97.3cm2
Aln = 0.00144; %m2 14.4cm2
Aflat = 0.00028; %m2 2.8cm2
r1 = 8.05e-5;
r2 = -2.5e-7;
s = 0.1850;
T = 24; %80oC=353 24oC=298?
t1 = -1.0020;
t2 = 8.4240;
t3 = 247.3;
Vr = 1.0230;
Geln=[]; Gln=[]; Gflat=[];

V1=-0.300:0.01:1.000;
for k=1: numel(V1)
    V=V1(k);

    A=Aeln;
    eqn = Vr - V + x*(r1 + T*r2)/A + s*log(x*(t1 + (t2/T) + (t3/T^2)))/A + 1) == 0;
    I = vpasolve(eqn)*1000; %convert to mA
    Geln(k) = abs(I/S); %mA/cm2

    A=Aln;
    eqn = Vr - V + x*(r1 + T*r2)/A + s*log(x*(t1 + (t2/T) + (t3/T^2)))/A + 1) == 0;
    I = vpasolve(eqn)*1000; %convert to mA
    Gln(k) = abs(I/S); %mA/cm2

    A=Aflat;
    eqn = Vr - V + x*(r1 + T*r2)/A + s*log(x*(t1 + (t2/T) + (t3/T^2)))/A + 1) == 0;
    I = vpasolve(eqn)*1000; %convert to mA

    Gflat(k) = abs(I/S); %mA/cm2

end
plot(Geln,V1,Gln,V1,Gflat,V1);
xlabel('Current Density j (mA/cm^2)')
ylabel('Cell Voltage (V)')
%xlim([0 400]);
%ylim([0 2.6]);
legend("ELN","LN","FLAT");

```

Αρχείο 3

```

syms A r1 r2 s T t1 t2 t3 Vr x;
S = 0.8; %cm2
Aeln = 0.00973; %m2 97.3cm2
Aln = 0.00144; %m2 14.4cm2
Aflat = 0.00028; %m2 2.8cm2
r1 = 8.05e-5;
r2 = -2.5e-7;
s = 0.1850;
T = 24; %80oC=353 24oC=298?
t1 = -1.0020;
t2 = 8.4240;
t3 = 247.3;
Vr = 1.023;
Geln=[]; Gln=[]; Gflat=[];
|
V1=1.000:0.005:1.500;
for k=1: numel(V1)
    V=V1(k);

    Vt(k)=V-Vr;

    A=Aeln;
    eqn = Vr - V + x*(r1 + T*r2)/A + s*log(x*(t1 + (t2/T) + (t3/T^2))/A + 1) == 0;
    I = vpasolve(eqn)*1000; %convert to mA
    Geln(k) = log(abs(I/S)); %mA/cm2

    A=Aln;
    eqn = Vr - V + x*(r1 + T*r2)/A + s*log(x*(t1 + (t2/T) + (t3/T^2))/A + 1) == 0;
    I = vpasolve(eqn)*1000; %convert to mA
    Gln(k) = log(abs(I/S)); %mA/cm2

    A=Aflat;
    eqn = Vr - V + x*(r1 + T*r2)/A + s*log(x*(t1 + (t2/T) + (t3/T^2))/A + 1) == 0;
    I = vpasolve(eqn)*1000; %convert to mA
    Gflat(k) = log(abs(I/S)); %mA/cm2

end

```

```

% Find tangent
dY = gradient(Vt);
dX = gradient(Geln);
Xi = 1.3;
Yi = interp1(Geln, Vt, Xi);
dXi = interp1(Geln, dX, Xi);
dYi = interp1(Geln, dY, Xi);
Slope = dYi/dXi;
SlopeELN = (10*Slope)/0.01;
YIntercept = Yi - Slope * Xi;
XIntercept = -YIntercept / Slope;
hold on;
plot(Xi, Yi, 'sb');
plot([XIntercept 8], [XIntercept 8]*Slope+YIntercept, ':b');
text(Xi, Yi+0.01, sprintf('Tafel slope =%0.1f mV/dec', SlopeELN), 'Horiz','right', 'Vert','middle', 'Interpreter','latex')

% Find tangent
dY = gradient(Vt);
dX = gradient(Gln);
Xi = 1;
Yi = interp1(Gln, Vt, Xi);
dXi = interp1(Gln, dX, Xi);
dYi = interp1(Gln, dY, Xi);
Slope = dYi/dXi;
SlopeLN = (10*Slope)/0.01;
YIntercept = Yi - Slope * Xi;
XIntercept = -YIntercept / Slope;
plot(Xi, Yi, 'sb');
plot([XIntercept 8], [XIntercept 8]*Slope+YIntercept, ':b');
text(Xi, Yi+0.01, sprintf('Tafel slope =%0.1f mV/dec', SlopeLN), 'Horiz','right', 'Vert','middle', 'Interpreter','latex')

% Find tangent
dY = gradient(Vt);
dX = gradient(Gflat);
Xi = 1;
Yi = interp1(Gflat, Vt, Xi);
dXi = interp1(Gflat, dX, Xi);
dYi = interp1(Gflat, dY, Xi);
Slope = dYi/dXi;
SlopeFLAT = (10*Slope)/0.01;
YIntercept = Yi - Slope * Xi;
XIntercept = -YIntercept / Slope;
plot(Xi, Yi, 'sb');
plot([XIntercept 8], [XIntercept 8]*Slope+YIntercept, ':b');
text(Xi, Yi+0.01, sprintf('Tafel slope =%0.1f mV/dec', SlopeFLAT), 'Horiz','right', 'Vert','middle', 'Interpreter','latex')

plot(Geln,Vt,Gln,Vt,Gflat,Vt,[-4 8],[0 0],'k--');
xlabel('log j (mA/cm2)')
ylabel('n = V-Vrev (V)')
xlim([0 2.5]);
ylim([0 0.3]);
legend('','','','ELN','LN','FLAT');
hold off;

```

Αρχείο 4

```

syms A r1 r2 s T t1 t2 t3 Vr x;
S = 0.8; %cm2
Aeln = 0.00973; %m2 97.3cm2
Aln = 0.00144; %m2 14.4cm2
Aflat = 0.00028; %m2 2.8cm2
r1 = 8.05e-5;
r2 = -2.5e-7;
s = 0.1850;
T = 24; %80oC=353 24oC=298?
t1 = -1.0020;
t2 = 8.4240;
t3 = 247.3;
Vr = 1.0230;

A=Aflat;
I = -10*S/1000;
eqn = Vr - x + I*(r1 + T*r2)/A + s*log(I*(t1 + (t2/T) + (t3/T^2))/A + 1) == 0;
Veln_10 = vpasolve(eqn)
Velno_10 = abs(Vr-Veln_10)
I = -100*S/1000;
eqn = Vr - x + I*(r1 + T*r2)/A + s*log(I*(t1 + (t2/T) + (t3/T^2))/A + 1) == 0;
Veln_100 = vpasolve(eqn)
Velno_100 = abs(Vr-Veln_100)

```

ELN

Για πυκνότητα 10mA/cm2 (S=0.8cm2) -> V = 1.053911 V, Vrev-V = 0.030911 V

Για πυκνότητα 100mA/cm2 (S=0.8cm2) -> V = 1.214346 V, Vrev-V = 0.191346 V

LN

Για πυκνότητα 10mA/cm2 (S=0.8cm2) -> V = 1.171076 V, Vrev-V = 0.148076 V

Για πυκνότητα 100mA/cm2 (S=0.8cm2) -> V = 1.497798 V, Vrev-V = 0.474798 V

Flat

Για πυκνότητα 10mA/cm2 (S=0.8cm2) -> V = 1.389466 V, Vrev-V = 0.0366466 V

Για πυκνότητα 100mA/cm2 (S=0.8cm2) -> V = 1.7720629 V, Vrev-V = 0.7490629 V

Αρχείο 5

```

syms A r1 r2 s T t1 t2 t3 Vr x;
S = 0.8; %cm2
Aeln = 0.00973; %m2 97.3cm2
Aln = 0.00144; %m2 14.4cm2
Aflat = 0.00028; %m2 2.8cm2
r1 = 8.05e-5;
r2 = -2.5e-7;
s = 0.1850;
T = 24; %80oC=353 24oC=298?
t1 = -1.0020;
t2 = 8.4240;
t3 = 247.3;
Vr = 1.023;
Geln=[]; Gln=[]; Gflat=[];Vt=[];

V1=1.050:0.05:1.473;
Vt=abs(Vr-V1);
for k=1:numel(V1)
    V=V1(k);

    A=Aeln;
    eqn = Vr - V + x*(r1 + T*r2)/A + s*log(x*(t1 + (t2/T) + (t3/T^2))/A + 1) == 0;
    I = vpasolve(eqn)*1000; %convert to mA
    Geln(k) = abs(I/S); %mA/cm2

    A=Aln;
    eqn = Vr - V + x*(r1 + T*r2)/A + s*log(x*(t1 + (t2/T) + (t3/T^2))/A + 1) == 0;
    I = vpasolve(eqn)*1000; %convert to mA
    Gln(k) = abs(I/S); %mA/cm2

    A=Aflat;
    eqn = Vr - V + x*(r1 + T*r2)/A + s*log(x*(t1 + (t2/T) + (t3/T^2))/A + 1) == 0;
    I = vpasolve(eqn)*1000; %convert to mA
    Gflat(k) = abs(I/S); %mA/cm2

    X(k,1)=abs(Vr-V);
    Yeln(k,1)=Geln(k);
    Yln(k,1)=Gln(k);
    Yflat(k,1)=Gflat(k);
end
%slope=diff(Geln)/diff(Vt);
%a = mean(slope);
%y=a*Vt;

fel=fit(X,Yeln,"poly1")
yel=fel.p1*Vt+fel.p2;

fln=fit(X,Yln,"poly1")
yln=fln.p1*Vt+fln.p2;

fflat=fit(X,Yflat,"poly1")
yflat=fflat.p1*Vt+fflat.p2;

fteln=fitlm(X,Yeln);
ftln=fitlm(X,Yln);
ftlat=fitlm(X,Yflat);

Reln=fteln.Rsquared.Ordinary;
Rln=ftln.Rsquared.Ordinary;
Rflat=ftlat.Rsquared.Ordinary;

p=plot(Vt,Geln,Vt,yeln,"k",Vt,Gln,Vt,yln,"k",Vt,Gflat,Vt,yflat,"k");
text(0.23, 200, sprintf('$\\ j = %.3f \\times n \"+.3f \\ R^2 = %.3f $', fel.p1, fel.p2,Reln),
'Horiz','right', 'Vert','middle', 'Interpreter','latex')

```



```

text(0.35, 60, sprintf('$\\ j = %.3f \\times n \"+.3f \\ R^2 = %.3f $', fln.p1, fln.p2,Rln),
'Horiz','right', 'Vert','middle', 'Interpreter','latex')
text(0.40, -27, sprintf('$\\ j = %.3f \\times n \"+.3f \\ R^2 = %.3f $', fflat.p1,
fflat.p2,Rflat), 'Horiz','right', 'Vert','middle', 'Interpreter','latex')

p(1).LineWidth = 2;
p(3).LineWidth = 2;
p(5).LineWidth = 2;

ylabel('Current density j (mA/cm2)')
xlabel('Scan rate (V/s)')
xlim([0 0.5]);
%ylim([-2 20]);
legend("ELN","LN","FLAT","","","");

```

Αρχείο 6

```

syms A r1 r2 s T t1 t2 t3 Vr x;
S = 0.8; %cm2
Aeln = 0.00973; %m2 97.3cm2
Aln = 0.00144; %m2 14.4cm2
Aflat = 0.00028; %m2 2.8cm2
r1 = 8.05e-5;
r2 = -2.5e-7;
s = 0.1850;
T = 24; %80oC=353 24oC=298?
t1 = -1.0020;
t2 = 8.4240;
t3 = 247.3;
f1 = 150;
f2 = 0.990;
nc = 2;
z = 2;
F = 96485;
Vr = 1.0230;
V = 3;
nheln=[]; nhln=[]; nhflat=[];

T1=0:0.1:1.0;
Tt=T1*60;
for k=1: numel(T1)

    A=Aeln;
    eqn = Vr - V + x*(r1 + T*r2)/A + s*log(x*(t1 + (t2/T) + (t3/T^2))/A + 1) == 0;
    I = abs(vpasolve(eqn))
    A=A*10000; %convert to cm2
    nf = f2*(I*A*1000)^2/(f1+(I*A*1000)^2); %convert to mA
    nheln(k) = abs(1e2*nf*nc*I/(z * F)*300); %5min = 300s

    A=Aln;
    eqn = Vr - V + x*(r1 + T*r2)/A + s*log(x*(t1 + (t2/T) + (t3/T^2))/A + 1) == 0;
    I = vpasolve(eqn); %convert to mA
    A=A*10000;
    nf = f2*(I*A*1000)^2/(f1+(I*A*1000)^2);
    nhln(k) = abs(1e2*nf*nc*I/(z * F)*300); %5min = 300s

    A=Aflat;
    eqn = Vr - V + x*(r1 + T*r2)/A + s*log(x*(t1 + (t2/T) + (t3/T^2))/A + 1) == 0;
    I = vpasolve(eqn); %convert to mA
    A=A*10000;
    nf = f2*(I*A*1000)^2/(f1+(I*A*1000)^2);
    nhflat(k) = abs(1e2*nf*nc*I/(z * F)*300); %5min = 300s

end
plot(Tt,nheln,Tt,nhln,Tt,nhflat);
xlabel('Time (min)')
ylabel('Hydrogen Production per 5min (mL)')
%xlim([0 400]);
%ylim([0 2.4]);
legend("ELN","LN","FLAT");

```

Αρχείο 7

```

syms A r1 r2 s T t1 t2 t3 Vr x;
S = 0.8; %cm2
Aeln = 0.00973; %m2 97.3cm2
Aln = 0.00144; %m2 14.4cm2
Aflat = 0.00028; %m2 2.8cm2
r1 = 8.05e-5;
r2 = -2.5e-7;
s = 0.1850;
T = 24; %80oC=353 24oC=298?
t1 = -1.0020;
t2 = 8.4240;
t3 = 247.3;
f1 = 150;
f2 = 0.990;
nc = 2;
z = 2;
F = 96485;
Vr = 1.0230;
V = 3;
nheln=[]; nhln=[]; nhflat=[];

T1=0:0.1:1.0;
Tt=T1*60;
for k=1: numel(T1)

    A=Aeln;
    eqn = Vr - V + x*(r1 + T*r2)/A + s*log(x*(t1 + (t2/T) + (t3/T^2))/A + 1) == 0;
    I = abs(vpasolve(eqn));
    A=A*10000; %convert to cm2
    nf = f2*(I*A*1000)^2/(f1+(I*A*1000)^2); %convert to mA

    if k==1
        nheln(k) = abs(1e2*nf*nc*I/(z * F)*300); %5min = 300s
    else
        nheln(k) = nheln(k-1) + abs(1e2*nf*nc*I/(z * F)*300); %5min = 300s
    end

    A=Aln;
    eqn = Vr - V + x*(r1 + T*r2)/A + s*log(x*(t1 + (t2/T) + (t3/T^2))/A + 1) == 0;
    I = vpasolve(eqn); %convert to mA
    A=A*10000;
    nf = f2*(I*A*1000)^2/(f1+(I*A*1000)^2);
    if k==1
        nhln(k) = abs(1e2*nf*nc*I/(z * F)*300); %5min = 300s
    else
        nhln(k) = nhln(k-1) + abs(1e2*nf*nc*I/(z * F)*300); %5min = 300s
    end

    A=Aflat;
    eqn = Vr - V + x*(r1 + T*r2)/A + s*log(x*(t1 + (t2/T) + (t3/T^2))/A + 1) == 0;
    I = vpasolve(eqn); %convert to mA
    A=A*10000;
    nf = f2*(I*A*1000)^2/(f1+(I*A*1000)^2);
    if k==1
        nhflat(k) = abs(1e2*nf*nc*I/(z * F)*300); %5min = 300s
    else
        nhflat(k) = nhflat(k-1) + abs(1e2*nf*nc*I/(z * F)*300); %5min = 300s
    end
end
plot(Tt,nheln,Tt,nhln,Tt,nhflat);
xlabel('Time (min)')
ylabel('Cumulative Hydrogen Production (mL)')
%xlim([0 400]);
%ylim([0 2.4]);
legend("ELN", "LN", "FLAT");

```

Αρχείο 8

```

syms A r1 r2 s T t1 t2 t3 Vr x;
S = 0.8; %cm2
Aeln = 0.00973; %m2 97.3cm2
Aln = 0.00144; %m2 14.4cm2
Aflat = 0.00028; %m2 2.8cm2
r1 = 8.05e-5;
r2 = -2.5e-7;
s = 0.1850;
T = 24; %80oC=353 24oC=298?
t1 = -1.0020;
t2 = 8.4240;
t3 = 247.3;
f1 = 150;
f2 = 0.990;
nc = 2;
z = 2;
F = 96485;
Vr = 1.0230;
V = 1.5;
Geln=[]; Gln=[]; Gflat=[];

T1=0:0.1:1.4;
Tt=T1*60*60;
for k=1:numel(T1)

    A=Aeln;
    eqn = Vr - V + x*(r1 + T*r2)/A + s*log(x*(t1 + (t2/T) + (t3/T^2))/A + 1) == 0;
    I = abs(vpasolve(eqn))*1000; %convert to mA
    Geln(k)=abs(I/S); %mA/cm2

    A=Aln;
    eqn = Vr - V + x*(r1 + T*r2)/A + s*log(x*(t1 + (t2/T) + (t3/T^2))/A + 1) == 0;
    I = vpasolve(eqn)*1000; %convert to mA
    Gln(k)=abs(I/S); %mA/cm2

    A=Aflat;
    eqn = Vr - V + x*(r1 + T*r2)/A + s*log(x*(t1 + (t2/T) + (t3/T^2))/A + 1) == 0;
    I = vpasolve(eqn)*1000; %convert to mA
    Gflat(k)=abs(I/S); %mA/cm2

end
plot(Tt,Geln,Tt,Gln,Tt,Gflat);
xlabel('Time (min)')
ylabel('Current Density j (mA/cm^2)')
xlim([0 5000]);
ylim([0 800]);
legend("ELN","LN","FLAT");

```

Ονοματολογία

A	area of electrode, m^2
Aq	water based solution
Emf	electromotive force, V
f_1	parameter related to Faraday efficiency, $mA^2\ cm^{-4}$
f_2	parameter related to Faraday efficiency
g	gas
I	current, A
L	liquid
n_c	number of cells in series per stack
p	pressure, bar
r	parameter related to ohmic resistance of electrolyte, Ωm^2
s	coefficient for overvoltage on electrodes, V
t	coefficient for overvoltage on electrodes, $A^{-1}\ m^2$
T	temperature, K or $^{\circ}C$
U	voltage, V
ΔG	change in Gibbs energy, $Jmol^{-1}$
ΔH	change in enthalpy, $Jmol^{-1}$
ΔS	change in entropy, $JK^{-1}\ mol^{-1}$
Δt	time interval, s
\dot{n}	molar flow rate, mol/s
Constants	
F	$96485\ C\ mol^{-1}$ or $As\ mol^{-1}$ Faraday constant
z	2 number of electrons transferred per reaction

Βιβλιογραφία

A., G.-J., 2015. *Hydrogen Production, by Electrolysis*. Weinheim: Wiley VCH Verlag & co.KGaA.

Acar C., D. I., 2014. Comparative assessment of hydrogen production methods from renewable and non-renewable sources. Στο: *International Journal of Hydrogen Energy*. s.l.:Elsevier, p. 39.

Alhassan Salami Tijania, N. A. B. Y. A. H. A. R., 2014. *Mathematical modelling and simulation analysis of advanced alkaline electrolyzer system for hydrogen production*. Selangor: s.n.

Anon., 2021. *europa.eu*. [Ηλεκτρονικό]
Available at: <https://www.eea.europa.eu/el/themes/energy/intro>
[Πρόσβαση 07 06 2022].

Bossen, W., 2020. *Europa EU*. [Ηλεκτρονικό]
Available at: https://europa.eu/youth/get-involved/sustainable-development/what-climate-change_el

Bossen, W., 2020. *europa.eu*. [Ηλεκτρονικό]
Available at: https://youth.europa.eu/get-involved/sustainable-development/what-climate-change_el
[Πρόσβαση 15 06 2022].

Cell, F. A. o. H. a. F., 2012. Production d'hydrogene par dissociation de l'eau partir d'un reacteur nucleaire.. Στο: *Memento de l'Hydrogene Fiche*. s.l.:French Association of Hydrogen .

Changqing Li, J.-B. B., 2019. *Recent Advances in Noble Metal (Pt, Ru, and Ir)-Based Electrocatalysts for Efficient Hydrogen Evolution Reaction*. s.l.:ACS Omega.

Chorkendorff I., N. J. W., 2003. *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

Dincer I., A. C., 2015. Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability. Στο: *International Journal of Hydrogen Energy*. s.l.:Elsevier, p. 40.

Dincer I., J. A. S., 2013. *Solar Based Hydrogen Production*. NY: Springer.

Divisek, J., 1990. Water electrolysis in low- and medium-temperature regime. Στο: *Electrochemical hydrogen technologies-electrochemical production and combustion of hydrogen*. Oxford: Elsevier.

Fariba Safizadeh, E. G. G. H., 2015. *ScienceDirect*. [Ηλεκτρονικό]
Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319914029826>
[Πρόσβαση 21 July 2022].

- G., H., 2003. *Fuel Cell Technology Handbook*. s.l.:CRC Press.
- Godula-Jopek A., J. W. W. J., 2012. New Materials, Transport and Infrastructure. Στο: *Hydrogen Storage Technologies*. Weinheim: Wiley VCH Verlag & co.KGaA.
- Griesshaber W, S. F., 1991. *Simulation of Hydrogen–Oxygen–Systems with PV for the Self-Sufficient Solar House*. Freiburg: FhG-ISE.
- Higman C., v. d. B. M., 2008. *Gasificatio*. Oxford: Elsevier Science.
- Holladay J. D., H. J. K. D. L. W. Y., 2009. An overview of hydrogen production technologies. Στο: *Catalysis Today*. s.l.:Elsevier, p. 139.
- Hug W., D. J. M. J. S. W. S. H., 1992. Highly efficient advanced alkaline electrolyzer for solar operation. Στο: *International Journal Of Hydrogen Energy*. s.l.:Elsevier, p. 17.
- Ioannis A. Poimenidis, N. P. A. A. K. M. S. D. P. A., 2022. Electrodeposited laser – nanostructured electrodes for increased hydrogen production. Στο: *International Journal of Hydrogen Energy*. s.l.:Elsevier, p. 9.
- J., M. D., 2008. *Hydrogen Production by Catalytic Reforming of Gaseous Hydrocarbons (Methane & LPG)*. Catal Surv Asia: Springer.
- Janjua M. B. I., L. R. R., 1985. Electrocatalyst performance in industrial water electrolyzers. Στο: *International Journal Of Hydrogen Energy*. s.l.:s.n., p. 10.
- Kreuter W., H. H., 1998. Electrolysis: the Important Energy Transformer in a World of Sustainable Energy. Στο: *International Journal of Hydrogen Energy*. s.l.:Pergamon, p. 23.
- Lapicque F., L. J. V. J. C. B. B. J. F., 1985. Research on the production of hydrogen by direct thermal dissociation of water vapor. Στο: *International Journal of Chemical Engineering*. s.l.:s.n., p. 25.
- Lehner M., T. R. S. H. K. M., 2014. *Power-to-Gas: Technology and Business Models*. New York: Springer International Publishing.
- Liu R. S., Z. L. S. X. L. H. Z. J., 2011. *Electrochemical Technologies for Energy Storage and Conversion*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA.
- Moulijn J. A., M. M. v. D. A., 2001. *Chemical Process Technology*. s.l.:John Wiley & Sons.
- Pickett, D., 1979. *Electrochemical reactor design*. New York: Elsevier.
- Press R. J., S. K. S. V. M. M. J. B. A. V. T. G., 2009. *Introduction to Hydrogen Technology*. s.l.:John Wiley & Sons.
- Rand D. A. J., D. R. M., 2007. *Hydrogen Energy: Challenges and Prospects*. s.l.:Royal Society of Chemistry Energy Series.

Rousar, I., 1989. Fundamentals of electrochemical reactors. Στο: *Electrochemical reactors: their science and technology part A*. Amsterdam: Elsevier.

Santos D. M. F., S. C. A. C. F. J. L., 2013. *Hydrogen production by alkaline water electrolysis*, s.l.: Química Nova.

Ulleberg, 1997. *Simulation of autonomous PV-H₂ systems: analysis of the PHOEBUS plant design, operation and energy management*. Taejon: Solar World Congress.

Vermeiren P. H., L. R. B. H. M. J. P. C. A., 2008. The influence of manufacturing parameters on the properties of macroporous Zirfon® separators. Στο: *Journal of Porous Materials*. s.l.:s.n.

W. Hug, J. D. J. M. W. S. H. S., 1992. Highly efficient advanced alkaline electrolyzer for solar operation. Στο: *Int J Hydrogen Energy*. s.l.:s.n., pp. 699-705.

Xia Y., Y. P. S. Y. W. Y. M. B. G. B. Y. Y. K. F. Y. H., 2003. One-Dimensional Nanostructures: Synthesis, Characterization, and Applications. Στο: *Advanced Materials*. s.l.:Wiley-VCH, p. 15.

Z., B. S., 2004. Experimental Solar Water Thermolysis. Στο: *International Journal of Hydrogen Energy*. s.l.:Elsevier, p. 29.

Zuttel A., B. A. S. L., 2008. *Hydrogen as a Future Energy Carrier*. Weinheim: Wiley VCH Verlag & co.KGaA.

Zuttel A., B. A. S. L., 2008. *Hydrogen as a Future Energy Carrier*. Weinheim: Wiley VCH Verlag & co.KGaA.

Καρανίκας, Τ., 2019. *Η αναγκαιότητα των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας*, s.l.: s.n.

