

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Ολοκληρώνοντας την παρούσα εργασία νιώθω την ανάγκη να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες στον επιβλέποντα καθηγητή της διπλωματικής μου εργασίας, Καθηγητή κ. Ευάγγελο Χριστοφόρου, ο οποίος από την πρώτη στιγμή με την καταλυτική του παρουσία και τη μεστή του καθοδήγηση έπαιξε ουσιαστικό ρόλο στην ολοκλήρωση της εργασίας αυτής. Επίσης, πρέπει να κάνω ιδιαίτερη μνεία στον υποψήφιο διδάκτορα Κοσσυβάκη Δημήτριο για την πολύτιμη συμπαράστασή του και την άψογη συνεργασία μας.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Πρόλογος	5
Κεφάλαιο 1: Παραγωγή υδρογόνου	
1.1 Εισαγωγικά και ιστορικά στοιχεία για το υδρογόνο	6
1.2 Υδρογόνο από ορυκτά καύσιμα	13
1.2.1 Παραγωγή από το φυσικό αέριο/υδρογονάνθρακες	13
1.2.1.1 Αναμόρφωση μεθανίου με ατμό (SMR)	14
1.2.1.2 Μερική οξείδωση	17
1.2.1.3 Αυτόθερμη αναμόρφωση	19
1.2.1.4 Πυρόλυση υδρογονανθράκων	20
1.2.2 Παραγωγή από άνθρακα	20
1.2.3 Δέσμευση και αποθήκευση του CO ₂	22
Βιβλιογραφία 1 ^{ου} κεφαλαίου	24
Κεφάλαιο 2: Ηλεκτρόλυση και τεχνικές ηλεκτρόλυσης του νερού	
2.1 Εισαγωγικά και ιστορικά στοιχεία για την ηλεκτρόλυση	26
2.1.1 Ιστορική αναδρομή	28
2.1.2 Θεωρία της ηλεκτρόλυσης του νερού	29
2.2 Μέθοδοι παραγωγής υδρογόνου μέσω ηλεκτρόλυσης του νερού	34
2.2.1 Αλκαλική ηλεκτρόλυση	35
2.2.2 Μembrάνη ανταλλαγής πρωτονίων για ηλεκτρόλυση του νερού	37
2.2.3 Ηλεκτρόλυση ατμού	41
2.2.4 Το υδρογόνο ως παραπροϊόν από την παραγωγή χλωρίου-αλκαλίων	43
2.3 Ανάπτυξη ηλεκτροδίων για την ηλεκτρόλυση του νερού	45
2.4 Παραγωγή υδρογόνου από Α.Π.Ε.	51
2.4.1 Ηλεκτρόλυση με ΦωτοΒολταϊκά (Φ/Β)	52

2.4.2 Ηλεκτρόλυση με αιολική ενέργεια	64
2.4.3 Ηλεκτρόλυση με γεωθερμική ενέργεια	73
2.4.4 Φωτοηλεκτρόλυση	74
2.5 Μοντελοποίηση και προσομοίωση της ηλεκτρόλυσης του νερού	76
2.5.1 Μοντελοποίηση της ηλεκτρόλυσης του νερού για την παραγωγή υδρογόνου	76
2.5.2 Εργαλεία προσομοίωσης για την παραγωγή υδρογόνου από Α.Π.Ε.	79
Βιβλιογραφία 2 ^ο κεφαλαίου	83

Κεφάλαιο 3: Περιγραφή του φαινομένου *Glow Discharge* (Λάμψη Αποφόρτισης) & εφαρμογή του στην παραγωγή υδρογόνου

3.1 Εισαγωγή	87
3.2 Περιοχές μεταξύ των ηλεκτροδίων	87
3.2.1 Σκοτεινός χώρος Aston (<i>Aston Dark Space ADS</i>)	90
3.2.2 Καθοδική Λάμψη (<i>Cathodic Glow</i>)	90
3.2.3 Σκοτεινός χώρος Καθόδου	90
3.2.4 Αρνητική Λάμψη (<i>NG</i>)	91
3.2.5 Σκοτεινός χώρος Faraday (<i>Faraday Dark Space FDS</i>)	92
3.2.6 Περιοχή της Θετικής Στήλης	92
3.2.7 Περιοχή της Ανοδικής Λάμψης	93
3.2.8 Περιοχή του Σκοτεινού Χώρου της Ανόδου	93
3.3 Φαινόμενα πλάσματος στην καθημερινή μας ζωή	93
3.4 Η προτεινόμενη καινοτομία παραγωγής υδρογόνου	95
3.4.1 Εισαγωγικά	97
3.5 Πειραματικό μέρος	103
3.5.1 Πειραματική διαδικασία αποκλιμάκωσης	103
3.5.2 Πειραματικά αποτελέσματα της αποκλιμάκωσης	105

<i>3.5.3 Η προτεινόμενη πειραματική διάταξη</i>	<i>111</i>
<i>3.5.4 Θεωρητικές πτυχές</i>	<i>112</i>
<i>Βιβλιογραφία 3^{ου} κεφαλαίου</i>	<i>129</i>

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία έγινε στα πλαίσια του Διατμηματικού Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών «Συστήματα Αυτοματισμού». Το έναυσμα για να ασχοληθώ με το θέμα αυτό, της ηλεκτρόλυσης και του φαινομένου της λάμψης αποφόρτισης, δόθηκε από το μάθημα «Αισθητήρες» με καθηγητή τον κ. Χριστοφόρου.

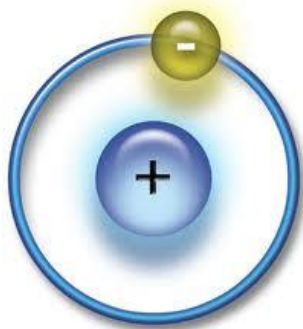
Στη διπλωματική εργασία παρουσιάζονται διάφορες μέθοδοι παραγωγής υδρογόνου από ορυκτά καύσιμα, ποικίλες τεχνικές ηλεκτρόλυσης του νερού, το φαινόμενο Glow Discharge (λάμψη αποφόρτισης) και μια προτεινόμενη καινοτομία παραγωγής υδρογόνου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο

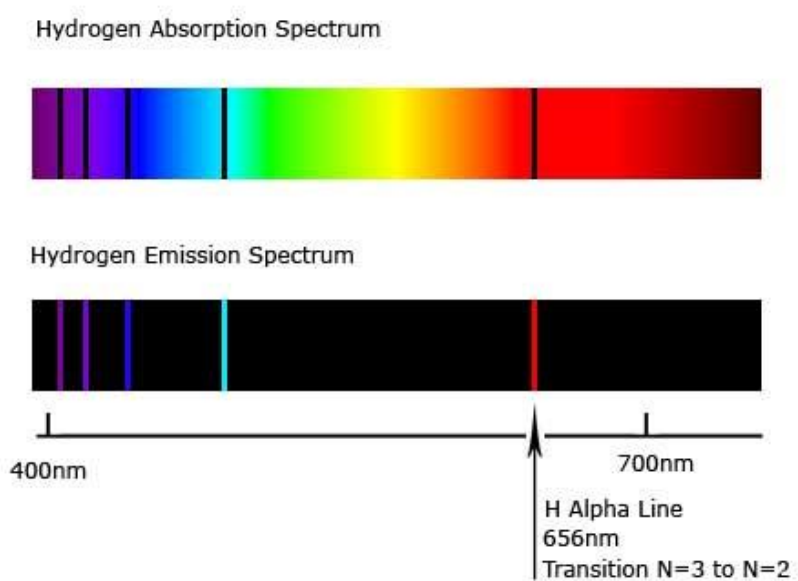
Παραγωγή υδρογόνου

1.1 Εισαγωγικά και ιστορικά στοιχεία για το υδρογόνο.

Το υδρογόνο Η αποτελεί το πρώτο χημικό στοιχείο στον περιοδικό πίνακα. Είναι το ελαφρύτερο χημικό στοιχείο και έχει ατομικό αριθμό 1. Το υδρογόνο είναι άχρωμο, άοσμο, άγευστο, μη τοξικό, αμέταλλο και πολύ εύφλεκτο αέριο (H_2). Δε βρίσκεται στην ατομική του μορφή, καθώς δημιουργεί πολύ εύκολα ομοιοπολικές ενώσεις με τα περισσότερα αμέταλλα στοιχεία.

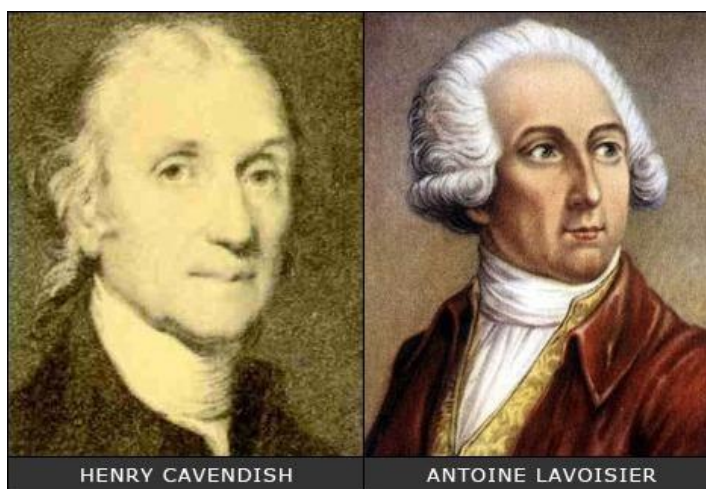


Εικόνα 1-1: Το άτομο του υδρογόνου.

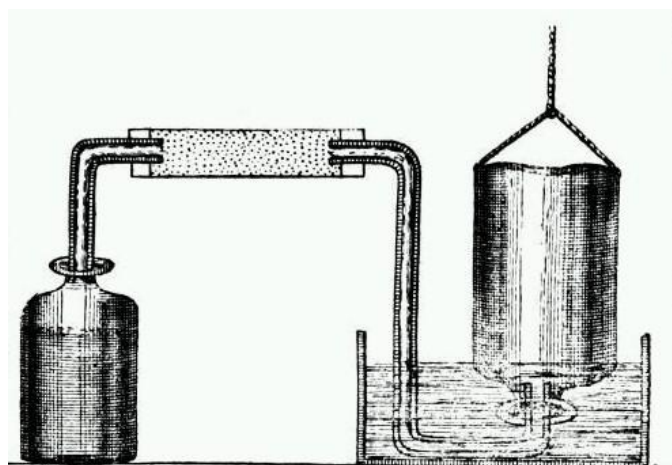


Εικόνα 1-2: Φάσματα απορρόφησης και εκπομπής του υδρογόνου.

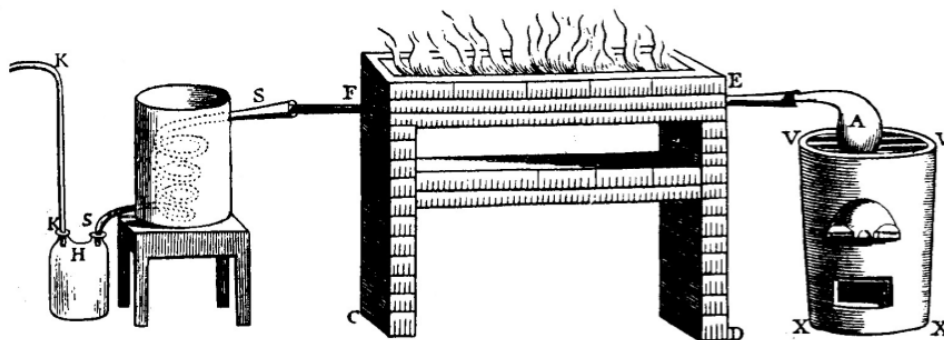
Πολλοί ερευνητές ασχολήθηκαν ή και ανακάλυψαν το υδρογόνο μελετώντας τις ιδιότητές του, χωρίς να γνωρίζουν ότι πρόκειται για το υδρογόνο όπως ο Τ.Φον Χοενχάιμ και ο Ρόμπερτ Μπόιλ (1671). Ο τελευταίος παρατήρησε την παραγωγή αέριου υδρογόνου από την αντίδραση ριניσμάτων σιδήρου σε διαλύματα οξέων. Εκείνος όμως, που αναγνώρισε ως νέο στοιχείο το παραγόμενο αέριο ήταν ο Χένρι Κάβεντις (εικόνα 1-3, 1-4) και αργότερα το 1781 παρατήρησε ότι το υδρογόνο παράγει νερό όταν καίγεται. Η παρατήρηση αυτή ήταν αρκετή στον Αντουάν Λαβουαζιέ (1783) (εικόνα 1-3, 1-5) για να «βαφτίσει» το νέο στοιχείο με το όνομα υδρογόνο, δηλαδή το στοιχείο που (γεννά) δημιουργεί ύδωρ.



Εικόνα 1-3: Χένρυ Καβέντις και Αντουάν Λαβουαζιέ.



Εικόνα 1-4: Συσκευή παραγωγής υδρογόνου από τον Καβέντις.



Εικόνα 1-5: Συσκευή παραγωγής υδρογόνου από το Λαβουαζιέ.

Όπως, αναφέρθηκε και προηγουμένως το υδρογόνο δε βρίσκεται στην ατομική του μορφή, αλλά ενωμένο με άλλα στοιχεία, όπως με το οξυγόνο στο νερό και με τον άνθρακα στους υδρογονάνθρακες. Αν αναλογιστούμε που υπάρχει νερό και υδρογονάνθρακες θα καταλάβουμε πως το υδρογόνο αφθονεί στη φύση, αλλά όχι ελεύθερο. Ξέρουμε πως το νερό είναι:

- Θεμελιώδης παράγοντας για τη δημιουργία και για τη διατήρηση της ζωής στον πλανήτη μας.
- Το πιο διαδεδομένο υγρό στη φύση. Περίπου το 70% της επιφάνειας της Γης καλύπτεται από νερό. Θεωρείται ότι το νερό έπαιξε καθοριστικό ρόλο για την εμφάνιση της ζωής στον πλανήτη μας. Χωρίς το νερό δεν μπορεί να υπάρξει ζωή.
- Το κύριο συστατικό των ζωντανών οργανισμών. Όλα τα ζώα και τα φυτά αποτελούνται από νερό σε ποσοστό μέχρι και 95%. Είναι απαραίτητο για τους οργανισμούς, διότι συμμετέχει στις βιολογικές λειτουργίες τους.
- Το κύριο συστατικό των τροφών και πολλών υλικών. Νερό υπάρχει στα τρόφιμα και σε πολλά υλικά καθημερινής χρήσης (οδοντόκρεμα, υγρά απορρυπαντικά κτλ.).

Ακόμα, όπως είδαμε παραπάνω το νερό είναι σύνθετη ουσία, αφού μπορεί να διασπαστεί σε δύο πιο απλές ουσίες: το υδρογόνο και το οξυγόνο, όπου ο όγκος του υδρογόνου V_H είναι **διπλάσιος** από τον όγκο του οξυγόνου V_O .

Όμως αν ζυγίσουμε τα δύο αέρια, θα βρούμε ότι η μάζα του οξυγόνου m_o είναι **οκταπλάσια** από τη μάζα του υδρογόνου m_H . Όσες φορές και αν διασπάσουμε οποιαδήποτε ποσότητα νερού, θα προκύπτει η ίδια αναλογία μαζών υδρογόνου-οξυγόνου. Επομένως το νερό έχει σταθερή σύσταση:

$$\frac{m_H}{m_o} = \frac{1}{8} \quad \text{και} \quad V_H = 2V_o$$

Σύμφωνα με το Υπουργείο Ενέργειας των ΗΠΑ, η παγκόσμια ετήσια παραγωγική ικανότητα του H_2 προσεγγίζει σήμερα τα 400 δισεκατομμύρια m^3 . Αυτή η ποσότητα ισοδυναμεί με 360 εκατομμύρια τόνους ισοδύναμου πετρελαίου ή με το 10% της παγκόσμιας παραγωγής πετρελαίου ετησίως. Το μεγαλύτερο μέρος αυτής της ποσότητας υδρογόνου παράγεται στις πετροχημικές βιομηχανίες, χρησιμοποιώντας κυρίως υδρατμούς για την αναμόρφωση του φυσικού αερίου. Το υδρογόνο καταναλώνεται συνήθως επί τόπου και δεν πωλείται στην αγορά.

Χρησιμοποιείται κυρίως, ως πρώτη ύλη για τον εξευγενισμό του πετρελαίου (π.χ. υδρογονοαποθείωση) και για την παρασκευή λιπασμάτων, πλαστικών, διαλυτών και άλλων βιομηχανικών προϊόντων. Μόνο το 5% του υδρογόνου μπορεί να χαρακτηριστεί ως «εμπορικό προϊόν» και να μεταφερθεί αλλού σε υγρή ή σε αέρια μορφή [1].

Το υδρογόνο μπορεί:

- να μειώσει την εξάρτηση από τις εισαγωγές πετρελαίου
- να μειώσει τις εκπομπές αερίων που συμβάλλουν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου και
- να αποτελέσει ένα βιώσιμο ενεργειακό σύστημα με ανεξάντλητα αποθέματα.

Το υδρογόνο μπορεί να παραχθεί από μια ποικιλία ευρέως διαθέσιμων πρώτων υλών, συμπεριλαμβανομένων των διάφορων ορυκτών καυσίμων και των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας:

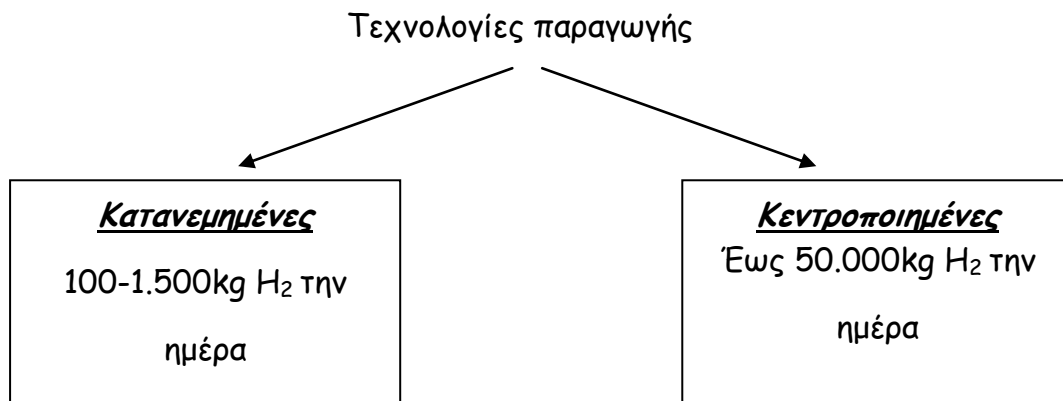
- Ορυκτά καύσιμα (αναμόρφωση του φυσικού αερίου, αεριοποίηση άνθρακα)
- Ανανεώσιμη ενέργεια (διεργασίες αξιοποίησης της βιομάζας, φωτοηλεκτρόλυση, βιολογική παραγωγή, διάσπαση του νερού σε υψηλή θερμοκρασία, διάταξη με ανεμογεννήτριες)
- Πυρηνική ενέργεια
- Ηλεκτρική ενέργεια (ηλεκτρόλυση του νερού)

Οι παραπάνω τεχνολογίες διαφέρουν αρκετά μεταξύ τους, κυρίως στον τομέα της εξέλιξης και της απόδοσης κάθε συστήματος. Ακόμη, για να γίνει η καλύτερη δυνατή επιλογή κάποιας τεχνολογίας θα πρέπει να ληφθούν υπ' όψιν η διαθεσιμότητα των πρώτων υλών, το στάδιο εξέλιξης της τεχνολογίας, η ασφάλεια, οι εφαρμογές, η ζήτηση της αγοράς, ο τρόπος διαχείρισης και φυσικά το κόστος.

Στην αγορά είναι ήδη διαθέσιμες διάφορες τεχνολογίες για τη βιομηχανική παραγωγή του υδρογόνου. Η πρώτη εμπορική τεχνολογία, που χρονολογείται από τις αρχές της δεκαετίας του '20, είναι η ηλεκτρόλυση του νερού. Αργότερα, στη δεκαετία του '60, τη βιομηχανική παραγωγή του υδρογόνου διαδέχτηκε η χρήση του φυσικού αερίου, το οποίο αποτελεί σήμερα την κυριότερη πρώτη ύλη για παραγωγή υδρογόνου.

Ανάλογα με την κλίμακα στην οποία εφαρμόζονται οι τεχνολογίες παραγωγής υδρογόνου, χαρακτηρίζονται ως:

- **κατανεμημένες**, όπου έχουμε μικρές μονάδες σε σταθμούς ανεφοδιασμού με παραγωγική ικανότητα από 100 έως 1500kg H₂ την ημέρα και
- **κεντροποιημένες**, όπου έχουμε μεγάλες εγκαταστάσεις με παραγωγική ικανότητα έως και 50000kg H₂ την ημέρα.

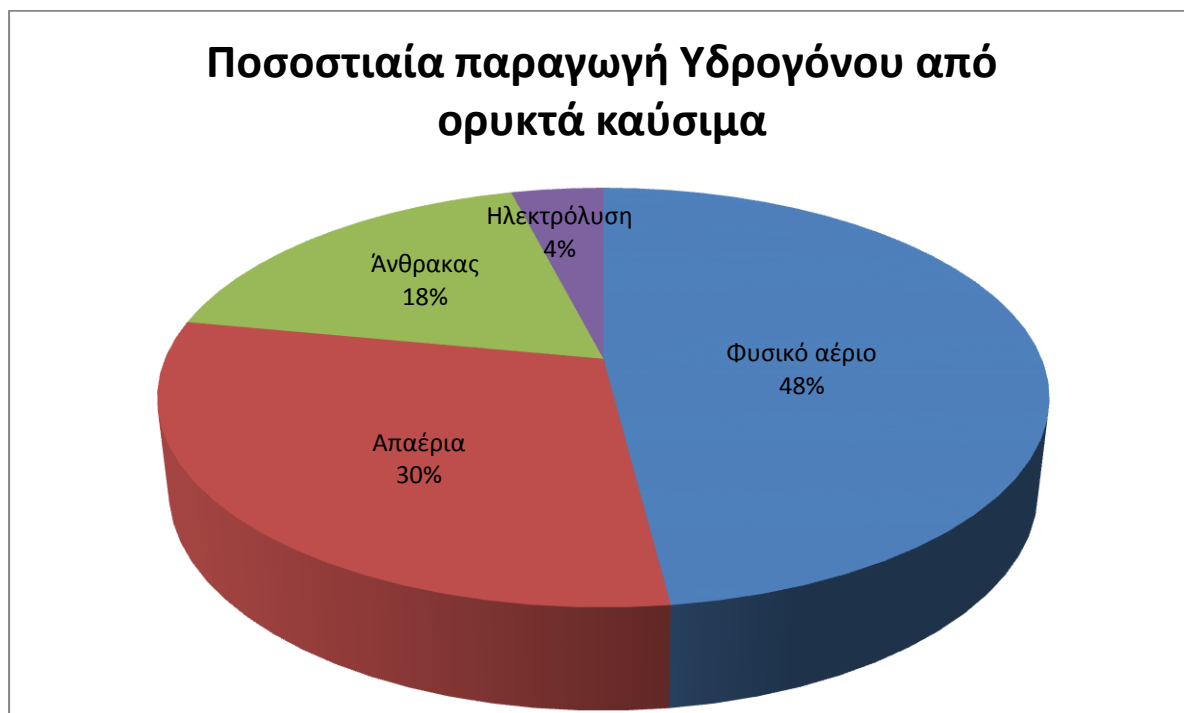


Οι βασικές τεχνολογίες παραγωγής υδρογόνου περιλαμβάνουν:

- την αεριοποίηση του άνθρακα (με προαιρετικές την συμπαραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και τη δέσμευση του άνθρακα),
- την αναμόρφωση του φυσικού αερίου με ατμό (με προαιρετική τη δέσμευση και αποθήκευση του άνθρακα),
- την αεριοποίηση της βιομάζας,
- τις πυρηνικές διεργασίες (θερμοχημική διεργασία Θείου-Ιωδίου υψηλών θερμοκρασιών, συμβατική ηλεκτρόλυση του νερού και ηλεκτρόλυση σε υψηλές θερμοκρασίες),
- την ηλεκτρόλυση με τη χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (με προαιρετική την συμπαραγωγή).

Η παραγωγή H_2 είναι άκρως φιλική με το περιβάλλον υπό προϋποθέσεις, δηλαδή όταν οι διάφορες τεχνολογίες παραγωγής H_2 πλαισιώνονται από τεχνικές δέσμευσης του παραγόμενου άνθρακα (κυρίως με τη μορφή CO_2). Για παράδειγμα όταν το H_2 παράγεται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας ή από πυρηνική ενέργεια ή από φυσικό αέριο ή από τον άνθρακα με δέσμευση και αποθήκευση CO_2 , (Carbon Capture and Storage, CCS) τότε η παραγωγή προϊόντων άνθρακα είναι μηδαμινή. Αν το H_2 παράγεται από την ηλεκτρόλυση του νερού, δημιουργούνται εκπομπές από τις αντίστοιχες διεργασίες παραγωγής της απαιτούμενης ηλεκτρικής ενέργειας, εκτός κι αν αυτή παράγεται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας.

Σήμερα, το H_2 παράγεται κατά ένα μεγάλο μέρος από τα ορυκτά καύσιμα χωρίς *CCS* (εικόνα 1-6) (48% από το φυσικό αέριο, 30% από τα απαέρια πετροχημικών/χημικών διεργασιών, 18% από τον άνθρακα και το υπόλοιπο από την ηλεκτρόλυση).



Εικόνα 1-6: Απεικόνιση της ποσοστιαίας παραγωγής υδρογόνου από ορυκτά καύσιμα.

Εντούτοις, η χρήση του H_2 για ενεργειακές εφαρμογές απαιτεί αποδοτικότερες και χαμηλού κόστους διεργασίες, με ουσιαστικά μηδενικές εκπομπές CO_2 . Η αποκεντρωμένη παραγωγή είναι η καλύτερη επιλογή για την ενίσχυση της αγοράς δεδομένου ότι ελαχιστοποιεί τις ανάγκες για την εγκατάσταση υποδομών διανομής, αφού τόσο η μεταφορά όσο και η αποθήκευση του υδρογόνου με τα σημερινά δεδομένα θεωρείται οικονομικά ασύμφορη. Όμως είναι λιγότερο αποδοτική από τη μεγάλης κλίμακας κεντροποιημένη παραγωγή και καθιστά τις τεχνικές *CCS* μη εφαρμόσιμες στην πράξη.

1.2 Υδρογόνο από ορυκτά καύσιμα

Το υδρογόνο παράγεται από ορυκτά καύσιμα, όπως το κάρβουνο, το πετρέλαιο, αλλά κυρίως το φυσικό αέριο. Αρκετά μεγάλες ποσότητες υδρογόνου παράγονται ετησίως σε παγκόσμια κλίμακα, χρησιμοποιώντας σαν πρώτη ύλη τα ορυκτά καύσιμα. Το υδρογόνο που παράγεται μέσω αυτών, χρησιμοποιείται κυρίως στα διάφορα διυλιστήρια πετρελαίου για την παρασκευή βενζινών και στη χημική βιομηχανία για την παρασκευή χημικών και λιπασμάτων. Στον παρακάτω πίνακα 1-1, φαίνονται οι διάφορες ποσότητες του υδρογόνου που παράγονται σήμερα κατά μέσο όρο παγκοσμίως από τα διάφορα ορυκτά καύσιμα, καθώς και μέσω της ηλεκτρόλυσης του νερού [2].

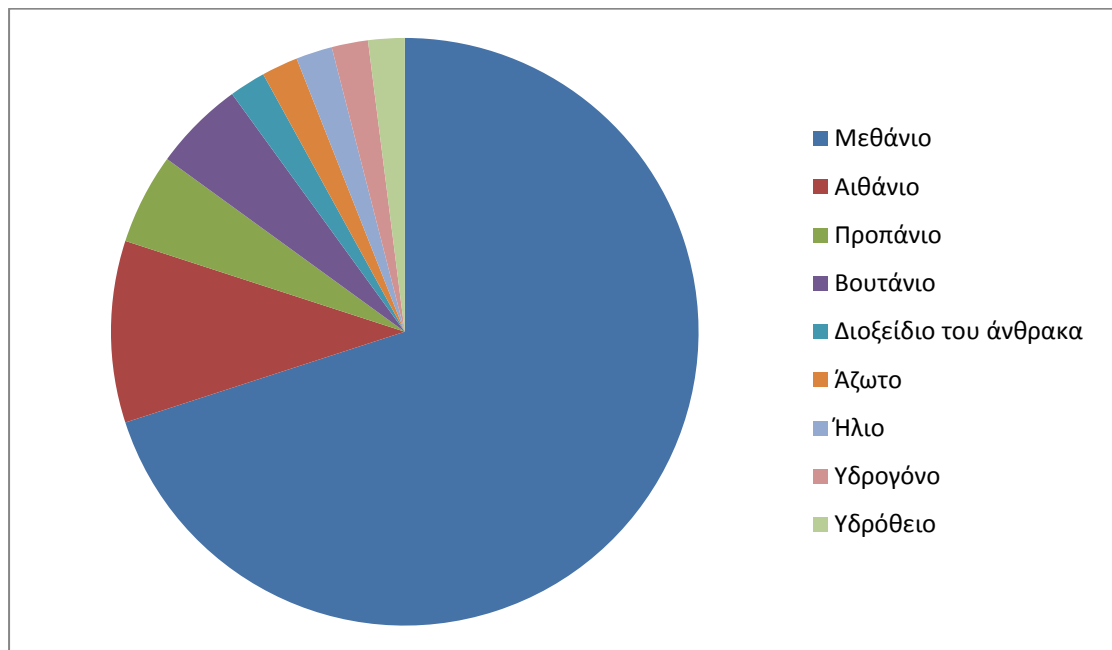
<i>Μέσο</i>	<i>10⁹ m³/έτος</i>	<i>Ποσοστό</i>
Φυσικό αέριο	240	48%
Πετρέλαιο	150	30%
Κάρβουνο	90	18%
Νερό (ηλεκτρόλυση)	20	4%
Συνολικά	500	100%

Πίνακας 1-1: Παγκόσμια παραγωγή υδρογόνου ανά μέσο παραγωγής (2003)

1.2.1 Παραγωγή από το φυσικό αέριο/υδρογονάνθρακες

Το υδρογόνο μπορεί να παραχθεί από το φυσικό αέριο, του οποίου βασικό συστατικό είναι το μεθάνιο (70% με 90%), ενώ συνυπάρχουν σημαντικές ποσότητες αιθανίου (5%-15%), προπανίου (λιγότερο από 5%), βουτανίου (λιγότερο από 5%), όπως και διοξειδίου του άνθρακα, αζώτου, υδρογόνου, ηλίου και υδρόθειου (εικόνα 1-7), χρησιμοποιώντας κάποια από τις παρακάτω τεχνικές:

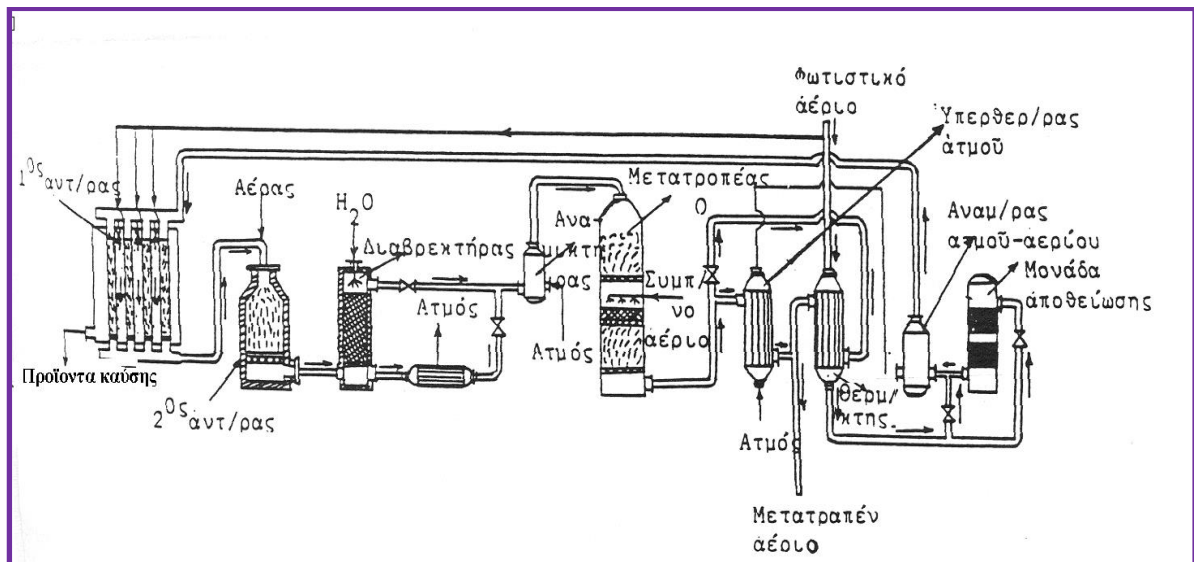
- Αναμόρφωση του μεθανίου με ατμό (SMR: Steam Methane Reforming)
- Μερική οξείδωση (POX: Partial Oxidation)
- Αυτόθερμη αναμόρφωση (ATR: Auto Thermal Reforming)



Εικόνα 1-7: Απεικόνιση της ποσοστιαίας σύστασης του φυσικού αερίου.

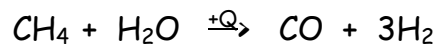
1.2.1.1 Αναμόρφωση μεθανίου με ατμό (SMR)

Η συγκεκριμένη μέθοδος θεωρείται η πιο οικονομική για την παραγωγή υδρογόνου από ορυκτά καύσιμα, γι' αυτό χρησιμοποιείται κατά κόρον σε μεγάλης κλίμακας βιομηχανίες όπως στις πετροχημικές και χημικές βιομηχανίες. Βέβαια υπάρχουν και μικρής κλίμακας συσκευές αναμόρφωσης του μεθανίου με ατμούς (εικόνα 1-8).

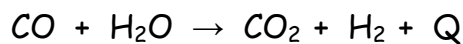


Εικόνα 1-8: Σχηματική αναπαράσταση μικρής κλίμακας συσκευής αναμόρφωσης μεθανίου με ατμούς.

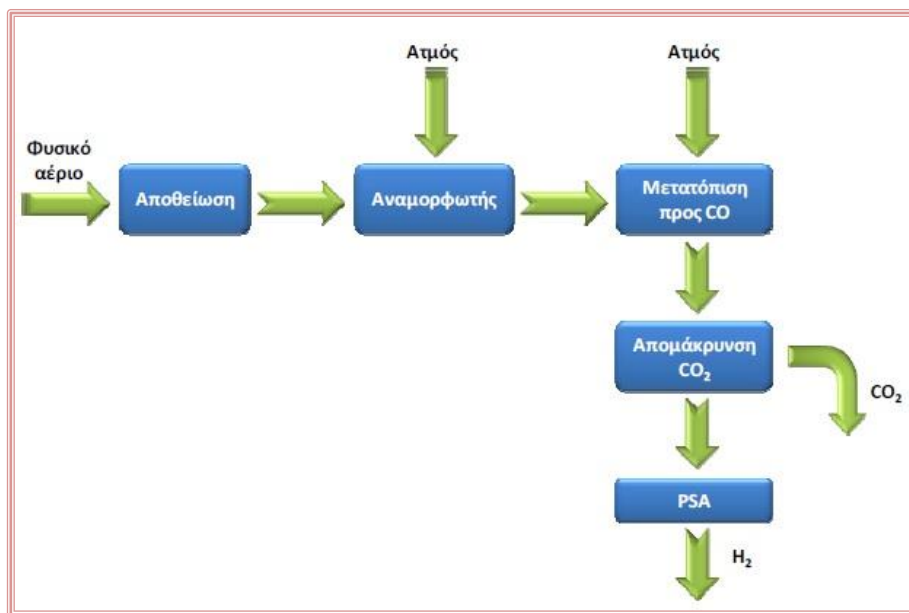
Η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει την ενδόθερμη αναμόρφωση του μεθανίου με ατμό προς παραγωγή αερίου σύνθεσης (μίγμα υδρογόνου και μονοξειδίου του άνθρακα, όπως φαίνεται στην παρακάτω χημική αντίδραση)



Το Q είναι η θερμότητα η οποία παρέχεται συνήθως από την καύση ενός ποσοστού του φυσικού αερίου. Για να γίνει αυτή η αντίδραση χρειάζεται υψηλή θερμοκρασία της τάξεως των 700 με 850°C και πίεση από 3 έως 25 bar. Στα προϊόντα της αντίδρασης εκτός από υδρογόνο περιέχεται και CO σε ποσοστό περίπου 12% το οποίο μπορεί να μετατραπεί σε CO₂ και υδρογόνο (με έκλυση θερμότητας) με την προσθήκη υδρατμών:



Φυσικά, για να πραγματοποιηθούν οι παραπάνω αντιδράσεις χρειάζονται κάποιοι καταλύτες, οι οποίοι είναι συνήθως μέταλλα της VIIIIB ομάδας του περιοδικού πίνακα όπως είναι το νικέλιο (Ni) [3]. Τέλος, για να λάβουμε καθαρό υδρογόνο, το αέριο καθαρίζεται σε μία μονάδα ρόφησης με εναλλαγή πίεσης (PSA: Pressure Swing Adsorption Hydrogen) εικόνα 1-9.



Εικόνα 1-9: Σχηματική απεικόνιση της διεργασίας αναμόρφωσης του μεθανίου με ατμό.

Μια βελτιωμένη εκδοχή της παραπάνω μεθόδου είναι η (sorption enhanced reaction process) διαδικασία αντίδρασης με ενισχυμένη ρόφηση με την οποία μπορούμε ταυτόχρονα να κάνουμε την αντίδραση και το διαχωρισμό, καθώς ο ατμός και το μεθάνιο εισάγονται στους 440 με 550° C σε έναν αντιδραστήρα που περιέχει έναν καταλύτη αναμόρφωσης και ένα προσροφητικό υλικό για την απομάκρυνση του CO_2 [4], [5]. Με τη διαδικασία αυτή καταφέρνουμε να παράγουμε καθαρό υδρογόνο (90%), μειώνοντας τα επακόλουθα στάδια καθαρισμού του υδρογόνου. Αν στην παραπάνω μέθοδο χρησιμοποιήσουμε ένα σύστημα ηλιακών συλλεκτών για τη συγκέντρωση της ηλιακής ενέργειας, ώστε να παρασχεθεί η απαιτούμενη ποσότητα θερμότητας στο σύστημα, όπως πρότειναν οι Moller et al [6] μπορεί να έχουμε εξοικονόμηση καυσίμου μέχρι 40%.

Η απόδοση της ενέργειας με τη διαδικασία της αναμόρφωσης του φυσικού αερίου για τις μικρές μονάδες είναι περίπου 65 με 75%, ενώ για τις μεγάλες μονάδες είναι της τάξης του 85%. Στην περίπτωση που ο ατμός

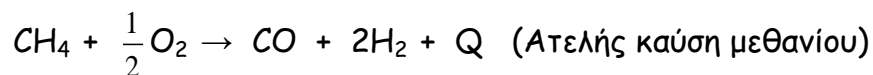
επαναχρησιμοποιείται τότε η συνολική απόδοση μπορεί να γίνει μεγαλύτερη. Επίσης, η συμπίεση του υδρογόνου και η CCS στις μεγάλες μονάδες μπορούν να μειώσουν την απόδοση κατά 5-10%. Η CCS είναι αποτελεσματική και συμφέρουσα οικονομικά στις μεγάλες μονάδες, ενώ στις μικρότερες μονάδες είναι οικονομικά επιζήμια.

Η τιμή του υδρογόνου που παράγεται από την αναμόρφωση τιμολογείται μεταξύ 7-10€/GJ H₂ αν πρόκειται για παραγωγή μεγάλης κλίμακας και μπορεί να φτάσει και πολύ πάνω από 20€/GJ για παραγωγή μικρής κλίμακας (περίπου 30€/GJ). Η τιμή αυτή επηρεάζεται προφανώς τόσο από την τιμή του φυσικού αερίου (περίπου 4-6€/GJ) όσο και από το κόστος των διεργασιών και το μέγεθος της μονάδας (μικρής ή μεγάλης). Σε συμπιεσμένη μορφή (σε φιάλες) το υδρογόνο κοστίζει περίπου 60-70€/GJ. Ακόμα αν συνυπολογίσουμε και το οικολογικό τίμημα με το CCS για τη δέσμευση και αποθήκευση του CO₂ τότε στην τελική τιμή προστίθενται άλλα 2€/GJ τουλάχιστον, ανάλογα με τη διεργασία CCS και το μέγεθος της μονάδας παραγωγής.

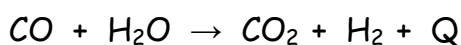
1.2.1.2 Μερική οξείδωση

Η μέθοδος της μερικής οξείδωσης χρησιμοποιείται κυρίως στα διυλιστήρια για τη μετατροπή υδρογονανθράκων (π.χ. μεθάνιο) που παράγονται κατά τη διύλιση του πετρελαίου σε υδρογόνο, CO, CO₂ και νερό. Το μεθάνιο λοιπόν, μπορεί να μετατραπεί σε υδρογόνο με τη διαδικασία της μερικής οξείδωσης η οποία γίνεται είτε με τη συμβολή καταλυτών, είτε χωρίς τη συμβολή καταλυτών, αλλά και με το συνδυασμό αυτών [7]. Κατά τη διάρκεια της μερικής οξείδωσης γίνεται μια αναμόρφωση, όπου τα καύσιμα καίγονται μερικώς σε μία εξώθερμη αντίδραση που παρέχει την απαιτούμενη

Θερμότητα για αντιδράσεις στο σύστημα αναμόρφωσης ώστε να παραχθεί μονοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο:



Το Q είναι η παραγόμενη θερμότητα, ενώ το CO που παράγεται μετατρέπεται σε υδρογόνο, σύμφωνα με την παρακάτω χημική αντίδραση:



η οποία αποτελεί μέρος και της μεθόδου της αναμόρφωσης μεθανίου με ατμό. Εκτός από το μεθάνιο, υδρογόνο μπορούμε να παράγουμε από το πετρέλαιο, τη βενζίνη και τη μεθανόλη μέσω της αναμόρφωσής τους. Όμως η μέθοδος της μερικής οξειδωσης παρουσιάζει ορισμένα μειονεκτήματα όπως είναι η χρήση καθαρού οξυγόνου, η μικρότερη απόδοση σε σχέση με άλλες μεθόδους και φυσικά η μεγαλύτερη εκπομπή διοξειδίου του άνθρακα σε σύγκριση με τη μέθοδο της αναμόρφωσης του μεθανίου με ατμό. Το τελευταίο μειονέκτημα έχει οδηγήσει στην ανάπτυξη τεχνολογιών απομάκρυνσης και δέσμευσης του άνθρακα [1]. Η μέθοδος αυτή γίνεται σε συνθήκες θερμοκρασίας 1300-1500 °C και πίεσης 30-100 bar. Επίσης, η μερική οξειδωση ολοκληρώνεται με μια διαδικασία αποθείωσης, μετατόπισης προς CO και τελικά απομάκρυνσης του CO₂. Η μερική οξειδωση χρησιμοποιείται και για μεγάλους υδρογονάνθρακες, αλλά μόνο για παραγωγή υδρογόνου σε μεγάλη κλίμακα.

1.2.1.3 Αυτόθερμη αναμόρφωση

Η αυτόθερμη αναμόρφωση του μεθανίου σε H_2 γίνεται στους $850^\circ C$, όπου χρησιμοποιούνται οι διαδικασίες της μερικής οξειδωσης και της καταλυτικής αναμόρφωσης [7]. Με τη μέθοδο αυτή παράγεται υδρογόνο από μεθάνιο σε ποσοστό 60-65%. Κατά τη διάρκεια της αυτόθερμης αναμόρφωσης το μεθάνιο οξειδώνεται και παράγονται CO_2 και H_2O , αλλά ταυτόχρονα παράγεται και αέριο σύνθεσης από την περαιτέρω διεργασία αναμόρφωσης του υδρογονάνθρακα. Στον παρακάτω πίνακα (πίνακας 1-2) παρουσιάζονται τα πλεονεκτήματα αλλά και τα μειονεκτήματα των παραπάνω τεχνολογιών παραγωγής H_2 από φυσικό αέριο.

Τεχνολογία	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
SMR	Υψηλή απόδοση Μηδαμινές εκπομπές Σχετικά μικρό κόστος	Πολυπλοκότητα συστήματος Ποιότητα φυσικού αερίου
ATR ή POX	Μικρότερο μέγεθος Απλό σύστημα	Χρήση καθαρού οξυγόνου Υψηλό κόστος για μικρές μονάδες Χαμηλότερη απόδοση Καθαρισμός H_2 Εκπομπές CO_2

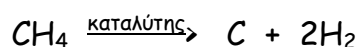
Πίνακας 1-2: Σύγκριση πλεονεκτημάτων και μειονεκτημάτων των διαφόρων τεχνολογιών παραγωγής H_2 .

Από τον παραπάνω πίνακα παρατηρούμε ότι υπάρχει η ανάγκη για χαμηλότερου κόστους παραγωγή H_2 με πρώτη ύλη το φυσικό αέριο, αλλά και μια συσκευή παραγωγής υδρογόνου που να μπορεί να παρασκευάσει υδρογόνο μαζικά, αξιόπιστα, ακίνδυνα και με μικρό κόστος συντήρησης. Ακόμα, αυτές οι

συσκευές θα πρέπει να έχουν μεγάλη απόδοση και να παράγουν υψηλής καθαρότητας υδρογόνο ώστε να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο σε κυψέλες καυσίμου.

1.2.1.4 Πυρόλυση υδρογονανθράκων

Στις περισσότερες μεθόδους αντιμετωπίζουμε το πρόβλημα της δέσμευσης και αποθήκευσης του CO₂, το οποίο παράγεται κατά την καύση των υδρογονανθράκων. Όμως με τη μέθοδο της πυρόλυσης υδρογονανθράκων το πρόβλημα αυτό παύει να υφίσταται, καθώς κατά την πυρόλυση δε χρησιμοποιούμε οξυγόνο, οπότε στα προϊόντα παίρνουμε μόνο άνθρακα C. Αναλυτικότερα, οι υδρογονάνθρακες μετατρέπονται σε υδρογόνο χωρίς την παραγωγή CO₂, αν διασπαστούν σε αρκετά υψηλή θερμοκρασία (χρησιμοποιείται καυστήρας πλάσματος) με απουσία οξυγόνου [8]. Για παράδειγμα το μεθάνιο με την παρουσία καταλύτη μπορεί να διασπαστεί και να παραγάγει υδρογόνο και άνθρακα (οι καταλύτες SrO/La₂O₃ [9] και Mn/Na₂WO₄/SiO₂ [10,11] έχει βρεθεί ότι μπορεί να δώσουν εκλεκτικότητα 80% σε C και μετατροπή μεθανίου 20%).



Ο άνθρακας που παραλαμβάνεται από τα προϊόντα μπορεί είτε να απομονωθεί είτε να χρησιμοποιηθεί για διάφορες χρήσεις στη βιομηχανία, όπως στη μεταλλουργία και στην κατασκευή ελαστικών αυτοκινήτου.

1.2.2 Παραγωγή από άνθρακα

Εκτός από το φυσικό αέριο και ο άνθρακας μπορεί να αναμορφωθεί για να παραχθεί υδρογόνο, μέσω διαφόρων μεθόδων αεριοποίησης, όπως είναι η μέθοδος της σταθερής κλίνης, της ρευστοστερεάς κλίνης κ.α. [12]. Η

αναμόρφωση άνθρακα δεν είναι και τόσο συχνή καθώς δεν είναι φθηνή μέθοδος, αλλά σε περιοχές όπου το φυσικό αέριο είναι ακριβό βρίσκει πρόσφορα έδαφος. Έτσι, χώρες όπως η Ινδία και η Κίνα που έχουν τεράστια αποθέματα άνθρακα (πίνακας 1-3) μπορούν να χρησιμοποιήσουν ως κύρια πρώτη ύλη τον άνθρακα για την παραγωγή υδρογόνου.

Rank ↕	Country/Region ↕	Coal production (million tonnes) ↕	share of total (%) ↕
—	<i>World</i>	7,695	
1	 China	3,520.0	49.5
2	 United States	992.8	14.1
3	 India	588.5	5.6
—	 <i>European Union</i>	576.1	4.2
4	 Australia	415.5	5.8
5	 Russia	333.5	4.0
6	 Indonesia	324.9	5.1
7	 South Africa	255.1	3.6
8	 Germany	188.6	1.1
9	 Poland	139.2	1.4
10	 Kazakhstan	115.9	1.5
11	 Ukraine	86.8	1.1
12	 Colombia	85.8	1.4
13	 Turkey	77.2	0.4
14	 Canada	68.2	0.9
15	 Czech Republic	57.9	0.5
16	 Greece	57.5	0.2
17	 Vietnam	44.5	0.6

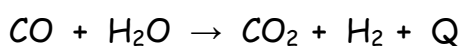
Πίνακας 1-3: Μεγαλύτερες παραγωγού χώρες άνθρακα.

Η αεριοποίηση του άνθρακα είναι μια διεργασία που μετατρέπει το στέρεο άνθρακα σε ένα μίγμα που αποτελείται από H_2 , CO , CO_2 και CH_4 . Η χημική αντίδραση που παρουσιάζει την παραπάνω διεργασία είναι η εξής:



Ανάλογα με την αναλογία του μίγματος άνθρακα, οξυγόνου και ατμού μέσα στον αεριοποιητή ο άνθρακας μπορεί να αεριοποιηθεί με πολλούς τρόπους

[12]. Επειδή η παραπάνω αντίδραση όπως είδαμε είναι ενδόθερμη χρειαζόμαστε επιπλέον θερμότητα, όπως και στην αναμόρφωση του μεθανίου. Το CO που παράγεται μετατρέπεται σε CO₂ και H₂ μέσω της αντίδρασης μετατόπισης:



Η παραγωγή υδρογόνου από τον άνθρακα είναι αρκετά πολύπλοκη σε σχέση με την παραγωγή υδρογόνου με τη μέθοδο αναμόρφωσης με ατμό (SMR). Τέλος, το κόστος του παραγόμενου υδρογόνου είναι μεγαλύτερο εξαιτίας του αεριοποιητή και της απαίτησης για O₂.

1.2.3 Δέσμευση και αποθήκευση του CO₂

Όλες οι μέθοδοι παραγωγής υδρογόνου που στηρίζονται στον άνθρακα έχουν ένα κοινό μειονέκτημα, την ταυτόχρονη παραγωγή και CO₂. Βέβαια, η ποσότητα του CO₂ ποικίλει ανάλογα με την αναλογία υδρογόνου/άνθρακα στο κάθε καύσιμο. Πάντως σε κάθε περίπτωση για να εγκριθεί μια μέθοδος πρέπει να είναι φιλική προς το περιβάλλον, γεγονός που απαιτεί μηδενικές εκπομπές CO₂, οπότε το CO₂ πρέπει να συλλέγεται και να αποθηκεύεται. Στον τομέα αυτό υπάρχουν 3 τρόποι δέσμευσης του CO₂ σε μία αντίδραση καύσης:

ι) Μετά την καύση. Το CO₂ μπορεί να απομακρυνθεί από τα αερίδια της διεργασίας καύσης με χημική προσρόφηση σε διάλυμα αμινών. Το διάλυμα μπορεί να αναγεννηθεί με χρήση θερμότητας και να επαναχρησιμοποιηθεί. Η διεργασία αυτή είναι ιδιαίτερως γνωστή και δοκιμασμένη. Ωστόσο οδηγεί σε

μείωση του βαθμού απόδοσης της εγκατάστασης κατά 24% και αύξηση του κόστους επένδυσης κατά 61% (εκφρασμένη σε \$/kW - [13]).

ii) Πριν την καύση. Το CO_2 δεσμεύεται κατά την παραγωγή του υδρογόνου μέσω των διεργασιών αεριοποίησης του άνθρακα ή κατά την παραγωγή H_2 από φυσικό αέριο. Έτσι το καύσιμο μετασχηματίζεται από άνθρακα ή υδρογονάνθρακα σε H_2 και το CO_2 δεσμεύεται κατά την παραγωγή. Η διεργασία αυτή είναι πολύ περισσότερο οικονομική από τη διεργασία δέσμευσης μετά την καύση αλλά απαιτεί αρχικό σχεδιασμό της μονάδας και δεν αποτελεί επιλογή για υπάρχουσες μονάδες παραγωγής ενέργειας με βάση τον κονιορτοποιημένο άνθρακα.

iii) Καύση με οξυγόνο (Oxyfuel-combustion). Εάν η καύση δεν πραγματοποιηθεί με αέρα αλλά με καθαρό οξυγόνο, τότε η ποσότητα καυσαερίων μειώνεται σημαντικά, λόγω απουσίας N_2 στα απαέρια. Επομένως, τα απαέρια αποτελούνται βασικά από CO_2 και H_2O . Επομένως το CO_2 μπορεί να διαχωριστεί με συμπύκνωση των υδρατμών. Η αύξηση του κόστους εδώ προέρχεται από τη φάση παραγωγής του καθαρού O_2 και από την ανακυκλοφορία καυσαερίου με σκοπό να μειωθεί η θερμοκρασία της καύσης με καθαρό O_2 .

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Dunn S, (2002). Hydrogen futures: toward a sustainable energy system. *International Journal of Hydrogen Energy* 27: 235-264.
- [2] Νικόλαος Ρωμανός, «Το Αυτοκίνητο του Μέλλοντος κινούμενο με Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας (Α.Π.Ε.)», διαθέσιμο στο διαδίκτυο στη διεύθυνση: http://library.tee.gr/digital/m2102/m2102_romanos.pdf.
- [3] Carrette L, Friedrich KA and Stimming U, (2001). Fuel cells fundamentals and applications. *Fuel Cells* 1: 1-35.
- [4] Hufton J, Waldron W, Weigel S, Rao M, Nataraj S, Sircar S, (2000). Sorption enhanced reaction process for the production of hydrogen. *Proceedings of the 2000 US Department of Energy Hydrogen Program Review*, NREL/CP-570-28890.
- [5] Reijers HTJ, Roskam-Bakker DF, Dijkstra JW, de Smidt RP, de Groot A, van den Brink RW, (2003). Hydrogen production through sorption enhanced reforming. *1st European Hydrogen Energy Conference, Grenoble*.
- [6] Moller S, Kaucic D, Sattler S, (2004). Hydrogen production by solar reforming of natural gas: a cost study. *Proceedings of 2004 Solar Conference, July 11-14, Portland, Oregon, USA*.
- [7] Damen K, van Troost M, Faaij A, Turkenburg W, (2006). A comparison of electricity and hydrogen production systems with CO₂ capture and storage. Part A: Review and selection of promising conversion and capture technologies. *Progress in Energy and Combustion Science* 32: 2514-2529.
- [8] Kandiyoti R, Herod AA, Bartle KD, (2006). Pyrolysis: Thermal breakdown of solid fuels in a gaseous environment. *Solid Fuels and Heavy Hydrocarbons Liquids*: 36-90.

- [9] H.Mimoun, A.Robine, S.Bonnaudet, C.J.Cameron, *Appl.Catal*, 58,1990, 269
- [10] S.Pak, P.Qiu, J.H.Lunsford, *J.Catal.*, 179, 1998, 222
- [11] X.Fang,S.Li, J.Lin, J.Gu, D.Yang, *J.Mol, Catal (China)*, 6,1992,427
- [12] Shoko E, McLellan B, Dicks AL, Diniz da Costa JC, (2006). Hydrogen from coal: Production and utilisation technologies. *International. Journal of Coal Geology* 65: 213-222.
- [13] Herzog, H., Meldon, J., Hatton, A. (2009). *Advanced Post-Combustion CO2 Capture*. Prepared for the Clean Air Task Force. MIT Report, p.39. Διαθέσιμο στη διεύθυνση <http://web.mit.edu/mitei/docs/reports/herzog-meldon-hatton.pdf>.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο

Ηλεκτρόλυση και τεχνικές ηλεκτρόλυσης του νερού

2.1 Εισαγωγικά και ιστορικά στοιχεία για την ηλεκτρόλυση.

Η ηλεκτρόλυση είναι μια ηλεκτροχημική διαδικασία στην οποία η ηλεκτρική ενέργεια είναι η κινητήρια δύναμη των χημικών αντιδράσεων. Οι ουσίες αποσυντίθενται, περνώντας ένα ρεύμα μέσα απ' αυτές. Η πρώτη παρατήρηση αυτού του φαινομένου καταγράφηκε το 1789. Nicholson και Carlisle ήταν οι πρώτοι που ανέπτυξαν την τεχνική αυτή πίσω στο 1800 και από τις αρχές του 20ου αιώνα υπήρχαν ήδη 400 βιομηχανικές μονάδες ηλεκτρόλυσης του νερού σε χρήση. Όπως αναφέρθηκε πριν, το νερό διασπάται σε υδρογόνο και οξυγόνο, με το πέρασμα ενός ρεύματος μέσα από αυτό με την παρουσία κατάλληλων ουσιών, που ονομάζονται ηλεκτρολύτες. Το ηλεκτρικό ρεύμα προκαλεί στα θετικά φορτισμένα ιόντα υδρογόνου μετακίνηση στην αρνητικά φορτισμένη κάθοδο, όπου δημιουργείται μια μείωση, προκειμένου να σχηματιστούν άτομα υδρογόνου. Τα άτομα που σχηματίζονται στη συνέχεια ενώνονται για να σχηματίσουν μόρια αερίου υδρογόνου (H_2). Από την άλλη πλευρά, το οξυγόνο σχηματίζεται στο άλλο ηλεκτρόδιο (το θετικά φορτισμένο άνοδος). Η στοιχειομετρία της αντίδρασης είναι δύο όγκοι υδρογόνου για κάθε έναν όγκο οξυγόνου. Το πιο σημαντικό μέρος της κατασκευής των μονάδων ηλεκτρόλυσης είναι να χρησιμοποιούν κατάλληλα ηλεκτρόδια για την αποφυγή ανεπιθύμητων αντιδράσεων, οι οποίες παράγουν ακαθαρσίες στο αέριο υδρογόνο. Ένα άλλο απαραίτητο συστατικό μιας τέτοιας μονάδας είναι μια μεμβράνη διαχωρισμού που επιτρέπει τη διέλευση των ιόντων ή ηλεκτρονίων και όχι του οξυγόνου, ή ατόμων υδρογόνου. Αυτή η μεμβράνη επιτρέπει στα αέρια να φυλάσσονται χωριστά προκειμένου να αποφευχθεί ο κίνδυνος

δημιουργίας ενός εκρηκτικού μίγματος στη μονάδα ηλεκτρόλυσης. Αρχικά τα πρώτα πειράματα της ηλεκτρόλυσης γινόντουσαν με ένα όξινο υδατικό διάλυμα, αλλά στις μέρες μας υπάρχει μια τάση προς αλκαλικούς ηλεκτρολύτες όπως το υδροξείδιο του καλίου (ΚΟΗ). Η τεχνολογία αυτή προσφέρει τα πλεονεκτήματα των υλικών τα οποία είναι φθηνότερα και λιγότερο επιρρεπή σε διάβρωση σε σύγκριση με εκείνα που απαιτούνται για να χρησιμοποιηθούν με οξέα. Ηλεκτρόλυση γίνεται με κανονική ή ελαφρώς αυξημένη πίεση συνήθως λειτουργούν σε θερμοκρασία ηλεκτρολύτη 70-90°C, τάση 1.85-2.05 V και κατανάλωση 4-5 kWh / m³ υδρογόνου, το οποίο λαμβάνεται με καθαρότητα 99,8% και παραπάνω. Η πίεση στις μονάδες ηλεκτρόλυσης κυμαίνεται σε 6-200 bar και δεν υπάρχει σημαντική επίδραση στην κατανάλωση ενέργειας. Λόγω της υψηλής κατανάλωσης ενέργειας η ηλεκτρόλυση του νερού χρησιμοποιείται σήμερα μόνο για το 4% της παγκόσμιας παραγωγής υδρογόνου.

Σήμερα η έρευνα και η ανάπτυξη σε υψηλής απόδοσης ηλεκτρόλυση ανθεί σε πολλούς τομείς. Ένας τρόπος βελτίωση της αποδοτικότητας της μονάδας ηλεκτρόλυσης είναι με την αύξηση της θερμοκρασίας κατά τη διαδικασία, η οποία μειώνει την τάση που απαιτείται για να γίνει η ηλεκτρόλυση στο νερό, αλλά απαιτεί και πιο ακριβά υλικά. Παρά το γεγονός ότι η συνολική ενέργεια που απαιτείται για την ηλεκτροχημική διάσπαση του νερού μειώνεται ελάχιστα με την αύξηση της θερμοκρασίας, το αντιστρεπτό κομμάτι της απαιτούμενης ενέργειας (ΔF), η οποία παρέχεται ως ηλεκτρική ενέργεια, μειώνεται σημαντικά. Επομένως, μια αύξηση στο ποσό της συνολικής ενέργειας θα μπορούσε να παρέχεται ως θερμότητα. Σε μεγάλες θερμοκρασίες (800-900°C), η κατανάλωση της ηλεκτρικής ισχύος είναι περίπου μόνο 3 kWh / m³ υδρογόνου. Πρέπει να σημειωθεί ότι η τεχνολογία αυτή είναι ακόμη στο στάδιο της ανάπτυξης.

Η ηλεκτρόλυση θεωρείται ως ο καθαρότερος τρόπος για την παραγωγή υδρογόνου, όταν η απαιτούμενη ηλεκτρική ενέργεια προέρχεται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Σε χώρες με πολλούς καταρράκτες, η υδροηλεκτρική ενέργεια μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πηγή ενέργειας για την ηλεκτρόλυση του νερού. Άλλες ανανεώσιμες πηγές που θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για την παροχή ενέργειας σε μονάδες ηλεκτρόλυσης είναι η ηλιακή, η αιολική και η γεωθερμική ενέργεια. Ακόμα για την παραγωγή υδρογόνου θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί η φωτοηλεκτρόλυση, στην οποία τα φωτοβολταϊκά στοιχεία είναι επίσης ηλεκτρόδια που αποσυνθέτουν το νερό σε υδρογόνο και αέριο οξυγόνο. Οι τεχνολογίες αυτές θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν προκειμένου να αποθηκεύουν ενέργεια, όπως το υδρογόνο, το οποίο μπορεί να μετατραπεί σε ηλεκτρική ενέργεια σε κυψέλες καυσίμου. Η παραγωγή υδρογόνου μέσω ηλεκτρόλυσης με τη χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας έχει τη μικρότερη επίπτωση στο περιβάλλον.

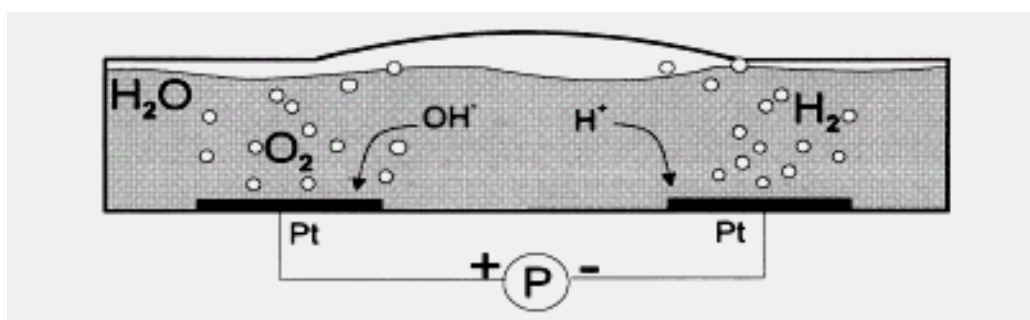
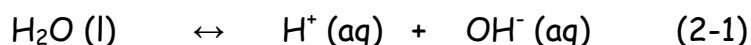
2.1.1 Ιστορική αναδρομή

Η ιστορία της ηλεκτρόλυσης του νερού ξεκίνησε ήδη από την πρώτη βιομηχανική επανάσταση, το 1800, όταν οι Nicholson και Carlisle ήταν οι πρώτοι που ανακάλυψαν την ηλεκτρολυτική διάσπαση του νερού. Το 1902 περισσότερες από 400 βιομηχανικές μονάδες ηλεκτρόλυσης του νερού ήταν σε λειτουργία και το 1939 λειτούργησε η πρώτη μεγάλη μονάδα ηλεκτρόλυσης νερού με χωρητικότητα $10.000 \text{ Nm}^3 \text{ H}_2 / \text{h}$. Το 1948, η πρώτη βιομηχανική μονάδα ηλεκτρόλυσης με συμπίεση κατασκευάστηκε από τους Ždánský / Lonza. Το 1966, το πρώτο σύστημα ηλεκτρόλυσης από στερεό πολυμερές (SPE) χτίστηκε από τη General Electric. Τα πρώτα προηγμένα αλκαλικά συστήματα ξεκίνησαν το 1978. Η ιστορία καταλήγει στις μέρες μας, με την ανάπτυξη των μεμβρανών ανταλλαγής πρωτονίων, που μπορούν να

χρησιμοποιηθούν για τις μονάδες ηλεκτρόλυσης του νερού και των κυψελών καυσίμου, από τη DuPont και άλλους κατασκευαστές, λόγω των εξελίξεων στον τομέα της υψηλής θερμοκρασίας τεχνολογίας στερεών οξειδίων και από τη βελτιστοποίηση και την ανασυγκρότηση των ηλεκτρολυτών του αλκαλικού νερό [1].

2.1.2 Θεωρία της ηλεκτρόλυσης του νερού

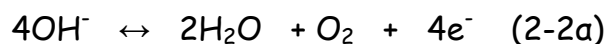
Η ηλεκτρόλυση του νερού θεωρείται γνωστή για την παραγωγή οξυγόνου και αέριου υδρογόνου. Στην εικόνα 2-1 παρουσιάζεται μια σχηματική αναπαράσταση ενός ηλεκτροχημικού στοιχείου. Ο πυρήνας μιας ηλεκτρολυτικής μονάδας είναι ένα ηλεκτροχημικό στοιχείο, το οποίο είναι γεμάτο με καθαρό νερό και έχει δύο ηλεκτρόδια που συνδέονται με μία εξωτερική τροφοδοσία ρεύματος. Σε μια ορισμένη τάση, που ονομάζεται κρίσιμη τάση, μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων, τα ηλεκτρόδια αρχίζουν να παράγουν αέριο υδρογόνο στο αρνητικά πολωμένο ηλεκτρόδιο και αέριο οξυγόνο στο θετικά πολωμένο ηλεκτρόδιο. Η ποσότητα των αερίων που παράγονται ανά μονάδα χρόνου είναι άμεσα συνδεδεμένη με το ρεύμα που περνά μέσα από το ηλεκτροχημικό στοιχείο. Στο νερό, υπάρχει πάντα ένα ορισμένο ποσοστό ιόντων H^+ και OH^- που παρουσιάζεται από την εξίσωση ισορροπίας:



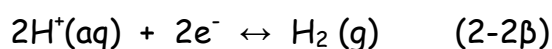
Εικόνα 2-1 : Σχηματική αναπαράσταση ενός ηλεκτροχημικού στοιχείου. [2]

Οξυγόνο και αέριο υδρογόνο μπορεί να παραχθεί σε ηλεκτρόδια από ευγενή μέταλλα κατά την ηλεκτρόλυση του νερού:

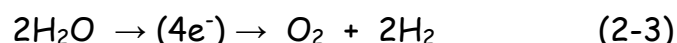
Θετικό ηλεκτρόδιο (άνοδος):



Αρνητικό ηλεκτρόδιο (κάθοδος):



Στην περίπτωση των όξινων ή βασικών διαλυμάτων, οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στη διεπαφή του ηλεκτροδίου είναι ελαφρώς διαφορετικές. Στην ηλεκτρόλυση του νερού δεν υπάρχουν παράπλευρες αντιδράσεις που θα μπορούσαν να δημιουργήσουν ανεπιθύμητα παραπροϊόντα, ως εκ τούτου η καθαρή ισορροπία είναι:



Η ελάχιστη απαιτούμενη τάση για την εκκίνηση της ηλεκτρόλυσης, E δίνεται υπό κανονικές συνθήκες (P , T σταθερά) από την ακόλουθη εξίσωση:

$$E_{cell}^o = -\frac{\Delta G^o}{nF} \quad (2-4)$$

όπου ΔG^o είναι η μεταβολή στην ελεύθερη ενέργεια Gibbs κάτω από πρότυπες συνθήκες, το n είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων που μεταφέρονται και F είναι η σταθερά του Faraday. Στην περίπτωση ενός κλειστού ηλεκτροχημικού στοιχείου, οι συνθήκες αλλάζουν ελαφρώς από τις πρότυπες

συνθήκες, αφού σε ανοιχτό δοχείο έχουμε πίεση P και θερμοκρασία T σταθερά, ενώ σε κλειστό δοχείο έχουμε όγκο V και θερμοκρασία T σταθερά, επειδή η μεταβολή στον όγκο του δοχείου είναι μικρότερη σε σύγκριση με εκείνη της πίεσης. Ως εκ τούτου, αντί να για το ΔG° χρησιμοποιούμε το ΔA° ελεύθερη ενέργεια (Helmholtz). Η απαιτούμενη τάση που χρειάζεται ένα ηλεκτρόνιο για να ξεπεράσει το φράγμα της ενέργειας Helmholtz δίνεται παρακάτω:

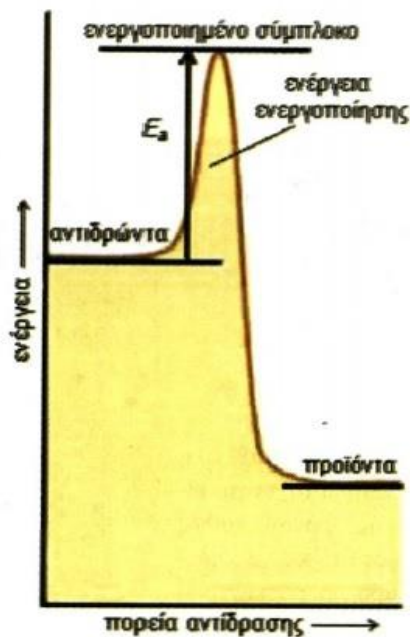
$$E_{cell}^\circ = -\frac{\Delta A^\circ}{nF} \quad (2-5)$$

$$\text{όπου } \Delta A^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot R \cdot \Delta n - T \cdot \Delta S^\circ \quad (2-6)$$

Για την ηλεκτρόλυση του νερού, η πρότυπη ενθαλπία αντίδρασης είναι, $\Delta H^\circ = 285.8$ (kJ / mol), $\Delta n = 1.5$, ΔS° (H_2) = 130.6, ΔS° (O_2) = 205.1, ΔS° (H_2O) (l) = 70 J / mol K, $\Delta S^\circ_{tot} = 130.6 + \frac{1}{2} 205.1 - 70 = 163.14$ J / mol K, και $\Delta A^\circ = 233.1$ (kJ / mol). Έτσι, η ελάχιστη απαιτούμενη τάση είναι $E_{cell} = 1.21$ V. Σε περίπτωση ενός ανοικτού δοχείου, $E_{cell}^\circ = -\Delta G^\circ / nF = 1.23$ V, με $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ = 237.2$ kJ / mol (κανονικές συνθήκες, 1 bar, 25 °C).

Για να ξεκινήσει μια αντίδραση, είναι απαραίτητο να ξεπεραστεί ένα επιπλέον ενεργειακό φράγμα, η ενέργεια ενεργοποίησης E_{ACT} (εικόνα 2-2). Ο αριθμός των μορίων που είναι ικανός να ξεπεράσει αυτό το εμπόδιο είναι ο παράγοντας ελέγχου του ρυθμού αντίδρασης, r , και δίνεται από τη στατιστική σχέση Maxwell-Boltzmann που έχει εκθετική συμπεριφορά: $r \sim \exp r_0 \cdot (-E_{ACT} / RT)$. Έτσι, η ενέργεια ενεργοποίησης εκφράζει την ταχύτητα με την οποία λαμβάνει χώρα μία αντίδραση. Η μέγιστη δυνατή απόδοση ενός ιδανικού κλειστού ηλεκτροχημικού δοχείου ορίζεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$\mathcal{E}_{\max} = \frac{\Delta H}{\Delta A} = -\frac{\Delta H}{nFE_{cell}} \quad (2-7)$$



Εικόνα 2-2: Για να πραγματοποιηθεί μια αντίδραση θα πρέπει τα αντιδρώντα μόρια να έχουν μια ελάχιστη τιμή ενέργειας, την ενέργεια ενεργοποίησης E_a .

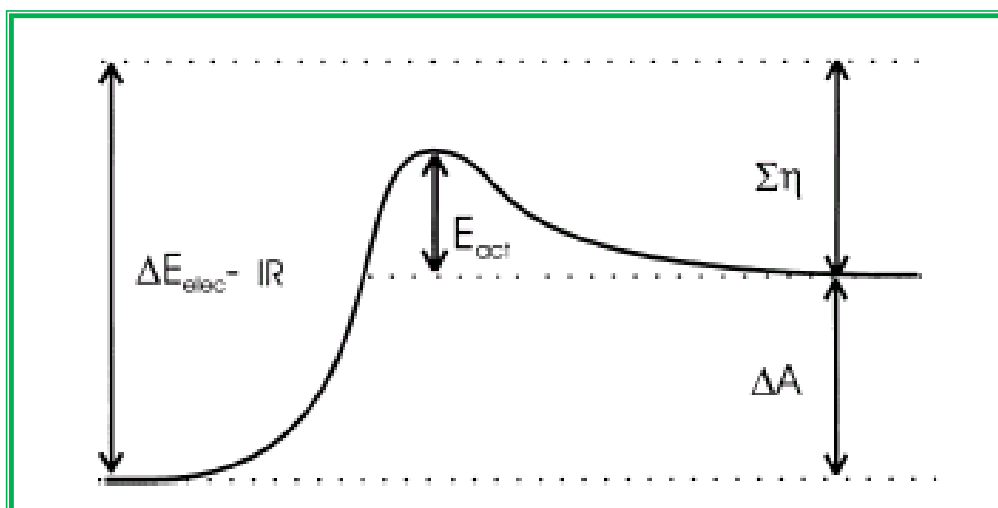
Στην πραγματικότητα, η απόδοση ενός ηλεκτροχημικού στοιχείου δίνεται από τη σχέση:

$$\mathcal{E}_{real} = -\frac{\Delta H}{nE_{elec}} \quad (2-8)$$

όπου ΔE_{elec} είναι η τάση που δίνεται στο ηλεκτροχημικό στοιχείο για να διαρρέεται από ρεύμα I :

$$\Delta E_{elec} = \Delta A + IR + \Sigma \eta \quad (2-9)$$

όπου R είναι η συνολική ωμική αντίσταση στο στοιχείο συμπεριλαμβανομένων των εξωτερικών αντιστάσεων του κυκλώματος, ηλεκτρολύτη, ηλεκτροδίων και του υλικού της μεμβράνης. Το $\Sigma\eta$ είναι το άθροισμα των υπερδυναμικών (υπερδυναμική ενεργοποίηση στα δύο ηλεκτρόδια, και η συγκέντρωση υπερδυναμικού λόγω της μεταφοράς μάζας των αερίων προϊόντων μακριά από τις επιφάνειες ανόδου και καθόδου). Το ενεργειακό ισοζύγιο, ανά mole, κατά την ηλεκτρόλυση νερού εμφανίζεται στην εικόνα 2-3. Η υπερδυναμική ενεργοποίηση αυξάνεται με την αύξηση της πυκνότητας ρεύματος και μπορεί να μειωθεί με τη χρησιμοποίηση ηλεκτροδίων τα οποία έχουν καταλυτική δράση, όπως είναι ο λευκόχρυσος.



Εικόνα 2-3: Ενέργειες που συμμετέχουν στην αντίδραση [2]

Για την ηλεκτρόλυση του νερού, κάτω από ιδανικές αναστρέψιμες συνθήκες, η μέγιστη θεωρητική απόδοση σε σχέση με την πηγή ηλεκτρικής ενέργειας θα είναι $\epsilon_{max} = 120\%$. Ως εκ τούτου, η θερμότητα θα πρέπει να ρέει μέσα στο δοχείο από το περιβάλλον. Όταν η τιμή του παρονομαστή στη σχέση 2-7 γίνει 1,48 nF (με υπερδυναμικό 0.25V), η απόδοση του ηλεκτροχημικού στοιχείου θα είναι 100%. Κάτω από αυτές τις συνθήκες ($\Delta S = 0$, $\Sigma\eta = 0$, οπότε $\Delta G = \Delta H$), το στοιχείο δε θερμαίνεται ούτε ψύχεται και η τιμή του $E_{tn} = \Delta H / nF =$

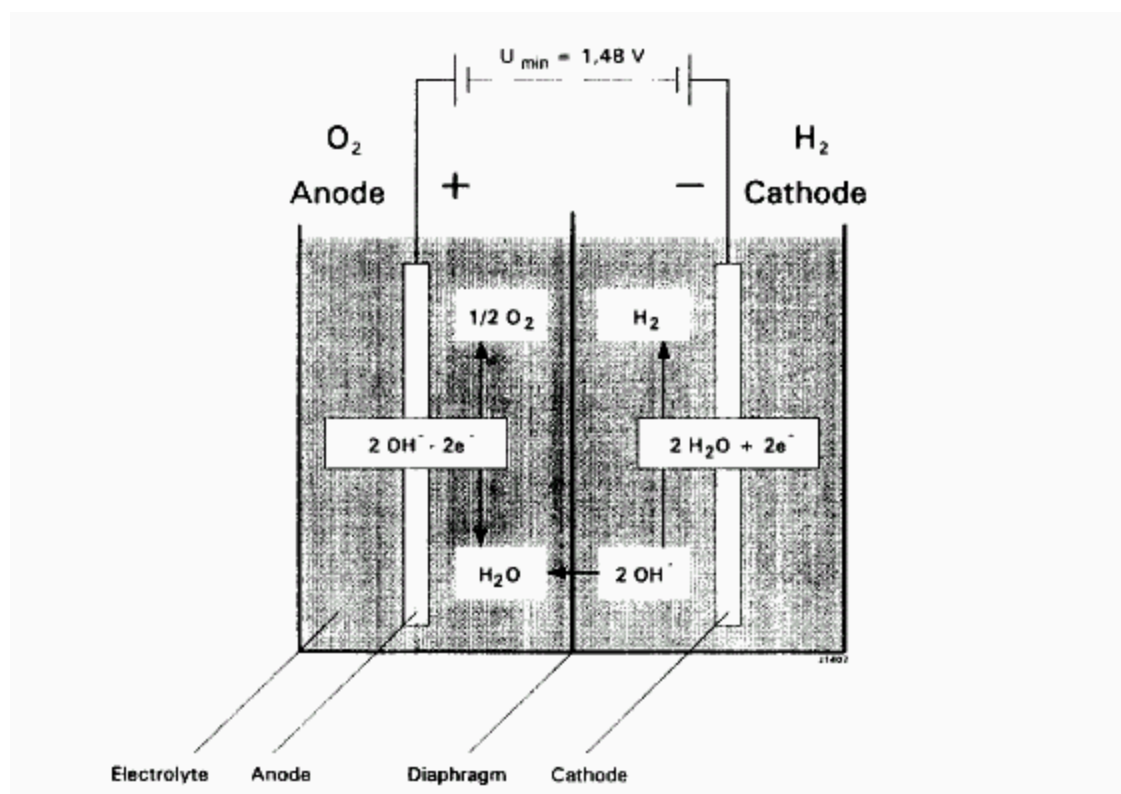
1.48 V ορίζεται ως Θερμοουδέτερο δυναμικό. Το ηλεκτροχημικό στοιχείο παράγει θερμότητα σε δυναμικά πάνω από 1,48 V και παίρνει θερμότητα σε δυναμικά κάτω από την τιμή αυτή, υπό την προϋπόθεση ότι η θερμοκρασία του δοχείου πρέπει να διατηρείται σταθερή. Πρακτικά, η πτώση τάσης IR μπορεί να είναι περίπου 0.25V. Το υπερδυναμικό (overpotential) η θα πρέπει να διατηρείται σε χαμηλά επίπεδα, έτσι ώστε να μεγιστοποιείται η απόδοση και να ελαχιστοποιείται η παραγωγή θερμότητας. Από την άλλη, όσο χαμηλότερο είναι το υπερδυναμικό τόσο πιο αργά θα γίνει η αντίδραση, έτσι πρέπει να κάνουμε ένα συμβιβασμό ανάμεσα στην ταχύτητα της αντίδρασης και την απόδοσή της. Ένας από τους καλύτερους τρόπους για την αύξηση του ρεύματος χωρίς αύξηση του υπερδυναμικού είναι η αύξηση της επιφάνειας επαφής μεταξύ των ηλεκτροδίων και του υγρού [2].

2.2 Μέθοδοι παραγωγής υδρογόνου μέσω ηλεκτρόλυσης του νερού

Παρά το γεγονός ότι η ανακάλυψη της διάσπασης του νερού μέσω της ηλεκτρόλυσης παρατηρήθηκε για πρώτη φορά σε όξινα διαλύματα, σε βιομηχανικές εγκαταστάσεις προτιμάται το αλκαλικό μέσο, επειδή η διάβρωση είναι πιο εύκολα ελεγχόμενη και μπορούν να χρησιμοποιηθούν φθηνότερα κατασκευαστικά υλικά σε σύγκριση με την τεχνολογία της όξινης ηλεκτρόλυσης. Άλλες μέθοδοι παραγωγής υδρογόνου, όπως ηλεκτρόλυση με μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων και ηλεκτρόλυση ατμού έχουν αναπτυχθεί τα τελευταία χρόνια. Το υδρογόνο θα μπορούσε επίσης να παράγεται ως παραπροϊόν κατά τη διάρκεια της παραγωγής χλωροαλκαλίων. Οι τεχνολογίες αυτές είναι περιγράφονται συνοπτικά στις επόμενες παραγράφους.

2.2.1 Αλκαλική ηλεκτρόλυση

Η αρχή λειτουργίας της ηλεκτρόλυσης σε αλκαλικό διάλυμα φαίνεται σχηματικά στην εικόνα 2-4. Τα δύο μόρια του νερού διασπώνται σε ένα μόριο υδρογόνου και δύο ιόντα υδροξυλίου στην κάθοδο. Το υδρογόνο που φεύγει από την επιφάνεια της καθόδου μετατρέπεται σε αέριο και τα ιόντα υδροξυλίου οδεύουν υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου μεταξύ της καθόδου και της ανόδου μέσω του πορώδους διαφράγματος στην άνοδο, όπου γίνονται $\frac{1}{2}$ μόριο οξυγόνου και ένα μόριο νερού.



Εικόνα 2-4: Αρχή λειτουργίας της ηλεκτρόλυσης σε αλκαλικό διάλυμα. [1]

Το οξυγόνο ανασχηματίζεται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και φεύγει σαν αέριο όπως κάνει το υδρογόνο. Ενώ η χωρίς πίεση ηλεκτρόλυση χρησιμοποιείται κυρίως στη μονοπολική ρύθμιση, που είναι η απλούστερη κατασκευή, οι συσκευές ηλεκτρόλυσης υπό πίεση χρησιμοποιούνται στη ρύθμιση διπολικού φίλτρου πίεσης. Οι κύριοι λόγοι χρήσης της διπολικής ρύθμισης είναι η εξοικονόμηση χώρου, ηλεκτρικών γραμμών και των υλικών κατασκευής, ειδικά όταν πρόκειται να κατασκευαστούν μεγάλες μονάδες. Ένα

μικρό μειονέκτημα του διπολικού τύπου, σε σύγκριση με το μονοπολικό, είναι η εμφάνιση παράλληλων ρευμάτων στο εσωτερικό των αγωγών των ηλεκτρολυτών της διπολικής συσκευής ηλεκτρόλυσης. Για να αντιμετωπιστεί αυτό το μειονέκτημα, χρειάζεται ένας πιο εκλεπτυσμένος σχεδιασμός τόσο του ηλεκτρολύτη όσο και των αγωγών του αερίου και η εφαρμογή μιας μικρής προστασίας ρεύματος κατά τη διάρκεια της λειτουργίας διακοπής για διπολικές συσκευές ηλεκτρόλυσης του νερού.

Ένα παράδειγμα συσκευής αλκαλικής ηλεκτρόλυσης με πίεση είναι το πρωτότυπο της GHW (*Gesellschaft für Hochleistungselektrolyseure zur Wasserstoffherzeugung mbH*), μια εταιρεία η οποία ιδρύθηκε από τη Linde AG, MTU-Friedrichshafen και τη HEW. Αυτή η συσκευή ηλεκτρόλυσης δίνει υδρογόνο υπό πίεση 30 bar, η συστοιχία διπολικών στοιχείων εγκλείεται σε ένα δοχείο πίεσης και η συστοιχία στοιχείων αποτελείται από μονάδες ηλεκτρόδια-διαφράγματα που είναι εγκατεστημένα σε ορθογώνια πλαίσια από πολυμερή υλικά. Η συστοιχία στοιχείων στο εσωτερικό του δοχείου πίεσης περιβάλλεται από το νερό που τροφοδοτεί τη διαδικασία της ηλεκτρόλυσης. Το νερό τροφοδοσίας πρώτα περνάει από τον ενδιάμεσο χώρο μεταξύ της συστοιχίας στοιχείων και του δοχείου πίεσης, πριν να κυλήσει μέσα στο βρόχο του καυστικού ηλεκτρολύτη. Ως εκ τούτου, δεν υπάρχει διαφορά πίεσης μεταξύ του εσωτερικού και του εξωτερικού της συστοιχίας και ο μεγάλος αριθμός των περιβλημάτων των στοιχείων διαχωρίζουν μόνο το αλκαλικό διάλυμα από το εσωτερικό κατά του νερού από το εξωτερικό σε μια διαφορά πίεσης μερικών mbar. Επιπλέον, μόνο ένα μεγάλο περίβλημα θα πρέπει να κρατάει την πίεση στην είσοδο του δοχείου πίεσης και να διαχωρίζει όχι μόνο το αλκαλικό διάλυμα από τον αέρα, αλλά και από το νερό. Αυτή η ιδέα έχει το επιπλέον πλεονέκτημα ότι όλα τα ίχνη της καυστικής ποτάσας, η οποία μπορεί να εκλυθεί από τη συστοιχία κυψελών κατά τη διάρκεια της διαδικασίας ανακυκλώνεται αυτόματα στο βρόχο του

ηλεκτρολύτη. Επιπλέον, σε όλα τα στοιχεία ελέγχεται η τάση από υπολογιστή για υπερβολικά υψηλές ή υπερβολικά χαμηλές τιμές καθώς και η καθαρότητα των αερίων προϊόντων. Τα νεότερα στοιχεία ηλεκτρόλυσης και οι νέες μονάδες ηλεκτρόλυσης επιτρέπουν θερμοκρασίες λειτουργίας μέχρι 150°C και πιέσεις που κυμαίνονται από 5 έως 30 bar. Οι νέες μονάδες των στοιχείων αποτελούνται από μια πορώδη κάθοδο, ένα διάφραγμα και την άνοδο και επιτρέπουν πυκνότητες ρεύματος μέχρι 10 kA/m², η οποία είναι περισσότερο από τρεις φορές υψηλότερη από τις συνήθεις τιμές των συμβατικών αλκαλικών μονάδων ηλεκτρόλυσης χαμηλής πίεσης. Σε αυτές τις υψηλές τιμές πυκνοτήτων ρεύματος οι αποδόσεις των στοιχείων μπορούν να φτάσουν πάνω από 80%.

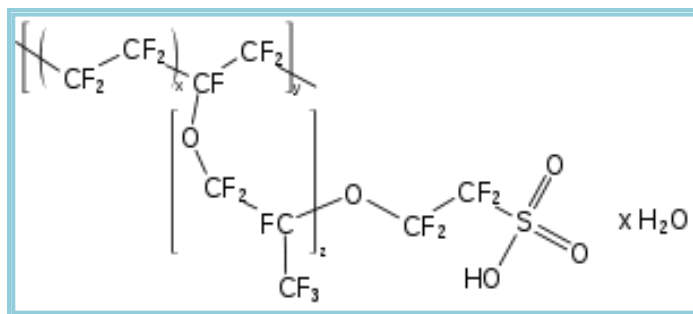
2.2.2 Μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων για ηλεκτρόλυση του νερού

Η μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων για ηλεκτρόλυση του νερού βασίζεται στη χρήση μιας πολυμερούς μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων ως στερεού ηλεκτρολύτη και προτάθηκε για πρώτη φορά από την General Electric για κυψέλη καυσίμου και αργότερα για διάφορες εφαρμογές ηλεκτρόλυσης. Μερικά από τα πλεονεκτήματα της τεχνολογίας πολυμερικού ηλεκτρολύτη ως προς τον αλκαλικό είναι:

- i) μεγαλύτερη ασφάλεια και αξιοπιστία
- ii) προηγούμενες δοκιμές που έγιναν σε γυμνές μεμβράνες έδειξαν ότι ορισμένα από τα υλικά θα μπορούσαν να διατηρήσουν υψηλή διαφορά πίεσης χωρίς φθορές και ήταν αποτελεσματικό στην πρόληψη της ανάμειξης αερίων
- iii) η δυνατότητα της λειτουργίας των στοιχείων έως και με αρκετά αμπέρ ανά τετραγωνικό εκατοστό με πάχος μερικών χιλιοστών [3].

Η άνοδος του στοιχείου ηλεκτρόλυσης η οποία είναι κατασκευασμένη από πορώδες τιτάνιο και ενεργοποιείται από έναν καταλύτη φτιαγμένο από μίγμα

οξειδίων ευγενών μετάλλων τροφοδοτείται με υπερκαθαρό νερό. Η μεμβράνη άγει πρωτόνια από την άνοδο προς την κάθοδο. Με κατάλληλες διαδικασίες μπορούμε να δημιουργήσουμε χαμηλή ωμική αντίσταση που επιτρέπει υψηλή πυκνότητα ρεύματος στα στοιχεία. Το πρότυπο υλικό της μεμβράνης που χρησιμοποιείται στις μονάδες ηλεκτρόλυσης του νερού είναι το Nafion™ 117 (εικόνα 2-5) και κατασκευάζεται από τη DuPont.



Εικόνα 2-5: Η δομή του υλικού Nafion.

Η κάθοδος αποτελείται από ένα συλλέκτη ρεύματος φτιαγμένο από πορώδη γραφίτη και λευκόχρυσο ή ένα μικτό οξείδιο ως ηλεκτροκαταλύτη. Κάποια μεμονωμένα στοιχεία στοιβάζονται σε διπολικές μονάδες με διαχωριστικές πλάκες από γραφίτη και βοηθούν τους συλλέκτες για την τροφοδοσία νερού και την εκκένωση του αερίου. Η λειτουργία των στοιχείων οδηγεί σε ηλεκτροοσμωτική μεταφορά νερού μέσω της μεμβράνης από την πλευρά της ανόδου σε εκείνη της καθόδου. Η τεχνολογία αυτή έχει παρουσιαστεί για εμπορική εκμετάλλευση για μονάδες των 100 kW. Ένα σημαντικό πρόβλημα της ηλεκτρόλυσης του τύπου αυτού είναι η περιορισμένη διάρκεια ζωής των στοιχείων ηλεκτρόλυσης. Οι υπερφθοριωμένες μεμβράνες σουλφονικού οξέος, όπως το Nafion έχει αποδειχθεί ότι είναι εξαιρετικά ανθεκτικές στην οξειδωτική δύναμη του οξυγόνου και του όζοντος που αναπτύσσεται στις ανόδους. Το Nafion (εικόνα 2-5) είναι ένα συμπολυμερές τετραφθοροαιθυλενίου και ένα υπερφθοριωμένο βίνυλο-αιθεροσουλφοφθορίδιο. Αυτό το τελευταίο μονομερές γεννά πλευρικές

αλυσίδες με διακλαδώσεις σουλφονικού οξέος. Η μορφολογία του πολυμερούς και οι σχετικές ιδιότητες αυτών των μεμβρανών έχουν διερευνηθεί σε διάφορες εφαρμογές, με συμπέρασμα ότι ο διαχωρισμός φάσεων εμφανίζεται σε αυτά τα πολυμερή.

Η πρώτη εμπορική μονάδα ηλεκτρόλυσης PEM είχε εγκατασταθεί το 1987 στο *Stellram SA*, σε μια μεταλλουργική εταιρεία, στη Νιόν της Ελβετίας. Η μονάδα σχεδιάστηκε για να παράγει μέχρι και $20 \text{ Nm}^3 / \text{h}$ υδρογόνου σε πίεση 1-2 bar. Η μονάδα αποτελείται από 120 στοιχεία με ενεργή περιοχή $20 \times 20 \text{ cm}^2$ το καθένα, ομαδοποιημένα σε τέσσερις ομάδες των 30 στοιχείων και συνδέονται ηλεκτρικά σε σειρά. Οι ομάδες που ήταν τοποθετημένες σε δύο κάθετες στοίβες συμπιέζονται ξεχωριστά από ένα υδραυλικό σύστημα με μια δύναμη 350 N/cm^2 . Τα μεμονωμένα στοιχεία αποτελούνται από ένα φύλλο *Nafion™ 117*, που έχει επικαλυφθεί με ένα λεπτό στρώμα λευκόχρυσου (Pt) στη μία πλευρά. Το στρώμα λευκόχρυσου εφαρμόστηκε χρησιμοποιώντας μια τεχνική ηλεκτροδιαμόρφωσης και χρησιμοποιήθηκε ως καθοδικός καταλύτης. Πριν την εφαρμογή του καταλύτη, οι μεμβράνες ενυδατώνονταν σε ένα αεροστεγές δοχείο σε θερμοκρασία 130°C για δύο ώρες σε υπερκαθαρό νερό. Μετά την ψύξη, οι μεμβράνες υποβλήθηκαν σε επεξεργασία με διάλυμα συγκέντρωσης 1 M HCl για 30 λεπτά και στη συνέχεια ξεβγάλθηκαν με απιονισμένο νερό. Η άνοδος του καταλύτη ήταν από ένα μικτό οξειδίο (ρουθηνίου / ιριδίου) Ru / Ir, που εφαρμόζεται ως PTFE (πολυτετραφθωροαιθυλένιο) πλέγμα σε σκόνη πάνω στην επιφάνεια ενός πορώδους Ti συλλέκτη ρεύματος, το οποίο αποτελούνταν από ένα γραφίτη-PTFE συνδεδεμένο με ένα σύρμα ορείχαλκου. Νερό κυκλοφορεί μέσω της ανόδου ώστε να διατηρηθεί ίση κατανομή της θερμοκρασίας σε ολόκληρη την περιοχή μεμβράνης / ηλεκτροδίων. Η θερμοκρασία του συστήματος μετράται στην έξοδο του βρόχου ανόδου. Η καθαρότητα των αερίων μετράται χρησιμοποιώντας απευθείας σύνδεση οργάνων. Οι συνθήκες λειτουργίας του

εργοστασίου στη φάση της εκκίνησης ήταν: 400 A (δηλαδή 10 kA/m²), στους 80 °C. Οι τάσεις δοχείου σε αυτές τις συνθήκες λειτουργίας ήταν συνήθως της τάξης των 1,75 V. Το εργοστάσιο λειτούργησε σε μεταβλητό φόρτο, ανάλογα με τις ανάγκες σε υδρογόνο της μεταλλουργικής διαδικασίας, για περίπου 15000 ώρες δούλεψε πριν κλείσει εντελώς το 1990, επειδή η συγκέντρωση υδρογόνου στο οξυγόνο είχε υπερβεί το όριο ασφαλείας (3%). Από αυτή τη στιγμή η τάση στα άκρα ενός αριθμού δοχείων μειώθηκε δραστικά, υποδεικνύοντας τα βραχυκυκλώματα εντός των δοχείων ως το λόγο για τις διαρροές αερίου και τα προβλήματα καθαρότητας του αερίου. Τα 120 δοχεία αποσυναρμολογήθηκαν και μετά αντικαταστάθηκαν όλες οι μεμβράνες και τα ηλεκτροκαταλυτικά στρώματα και μέρος των συλλεκτών ρεύματος και των διπολικών πλακών. Η μονάδα ανακατασκευάστηκε και μεταφέρθηκε σε ένα πειραματικό χώρο της Ελβετικής επιχείρησης ηλεκτρισμού, ATEL το 1991. Εκτός από τον καταλύτη καθόδου, τα δοχεία στην ανανεωμένη έκδοσή τους αποτελούνταν από τα ίδια υλικά. Το εργοστάσιο ATEL ήταν εξοπλισμένο με ηλεκτροκαταλύτες καθόδου φτιαγμένους από μικτά οξείδια του Ir και Ru που χρησιμοποιήθηκαν στην επιφάνεια της καθόδου του συλλέκτη ρεύματος. Ο σχεδιασμός της δεύτερης μονάδας ηλεκτρόλυσης νερού, Solar Wasserstoff Bayern (SWB) (εικόνα 2-6), ήταν ελαφρώς διαφορετική από εκείνη της Stellram. Οι πιο σημαντικές διαφορές είναι:

- i) η μείωση του πάχους των διπολικών πλακών των δοχείων. Και τα 120 δοχεία συναρμολογούνται σε μια στοίβα που αποτελείται από τρεις μονάδες των 40 δοχείων η καθεμία.
- ii) η υδραυλική συμπίεση της στοίβας των δοχείων αντικαταστάθηκε από ένα μηχανικό σύστημα με ελατήρια προκειμένου να επιτρέπει τη θερμική διαστολή. Η πίεση σύσφιξης ήταν η ίδια όπως στη μονάδα Stellram / ATEL.

Όπως και στην ανανεωμένη μονάδα ATEL, ο καταλύτης κάθοδου αποτελείται από το ίδιο υλικό με τον καταλύτη ανόδου (οξειδία Ir / Ru) [4].

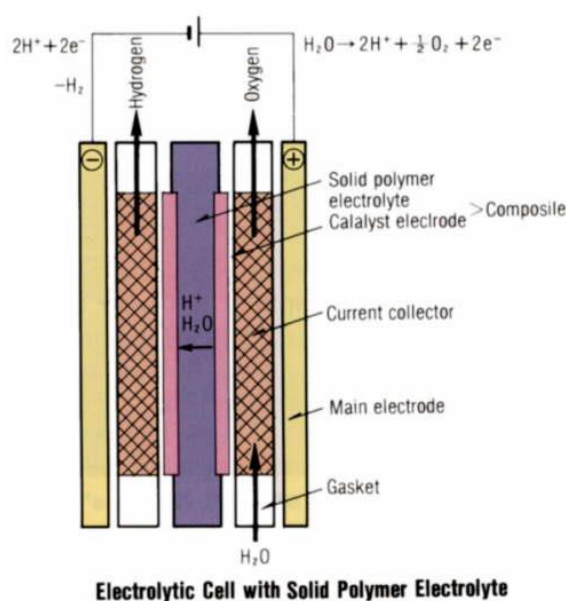


Εικόνα 2-6: Οι εγκαταστάσεις της μονάδας ηλεκτρόλυσης νερού, Solar Wasserstoff Bayern (SWB)

2.2.3 Ηλεκτρόλυση ατμού

Ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα των συμβατικών τεχνικών ηλεκτρόλυσης είναι η υψηλή κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας. Η ηλεκτρόλυση ατμού είναι μια τεχνολογία που πετυχαίνει υψηλότερη ενεργειακή απόδοση σε σύγκριση με την αλκαλική ηλεκτρόλυση και την ηλεκτρόλυση ανταλλαγής πρωτονίων μέσω μεμβράνης. Από τη θερμοδυναμική σκοπιά της διάσπασης νερού, είναι καλύτερα να ηλεκτρολύουμε νερό σε υψηλή θερμοκρασία (800-1000°C) επειδή η ενέργεια παρέχεται σε μικτή μορφή ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας. Το κύριο πλεονέκτημα είναι ότι ένα σημαντικό μέρος της ενέργειας που απαιτείται για τη διαδικασία της ηλεκτρόλυσης προστίθεται ως θερμότητα, η οποία είναι πολύ φθηνότερη από την ηλεκτρική ενέργεια. Επιπλέον, η υψηλή θερμοκρασία επιταχύνει την κινητική της αντίδρασης, μειώνοντας την απώλεια ενέργειας λόγω της πόλωσης των ηλεκτροδίων, αυξάνοντας έτσι τη συνολική απόδοση του

συστήματος. Τυπικά η ηλεκτρόλυση σε υψηλή θερμοκρασία, όπως στο γερμανικό σύστημα HOT ELLY (εικόνα 2-7) επιτυγχάνει 92% ηλεκτρική απόδοση, ενώ η ηλεκτρόλυση με χαμηλή θερμοκρασία μπορεί να φτάσει σε αποδοτικότητα το πολύ έως 85%. Το σύστημα υψηλής θερμοκρασίας χρησιμοποιεί κεραμικό αγωγό ιόντων οξυγόνου ως ηλεκτρολύτη (το ZrO_2 σταθεροποιείται με Y_2O_3 , MgO ή CaO). Το ρευστό για να διαχωριστεί χρειάζεται 200 °C ατμού, το οποίο μετά από περαιτέρω θέρμανση στους 800-1000 °C εισέρχεται από την πλευρά της καθόδου.



Εικόνα 2-7: Το σύστημα ηλεκτρόλυσης HOT ELLY.

Αφού ο ατμός χωρίζεται σε αέριο υδρογόνο και ιόντα O^{2-} , τα ιόντα οξυγόνου μεταφέρονται διαμέσου του κεραμικού υλικού στην άνοδο, όπου αποφορτίζονται και σχηματίζουν αέριο οξυγόνο. Εκτός από την υψηλή απόδοση σε σχέση με την ηλεκτρική ενέργεια, το σύστημα υψηλής θερμοκρασίας παράγει υδρογόνο σε περίπου τέσσερις φορές το κόστος του ανασηματισμένου ατμού υδρογόνου.

Σε συμβατικές συσκευές ηλεκτρόλυσης ατμού, το αέριο που παρέχεται προς την κάθοδο (όπου το νερό αποσυντίθεται) είναι συνήθως ένα μίγμα ατμού και υδρογόνου, ενώ το αέριο που παρέχεται στην άνοδο είναι συνήθως αέρας. Σε

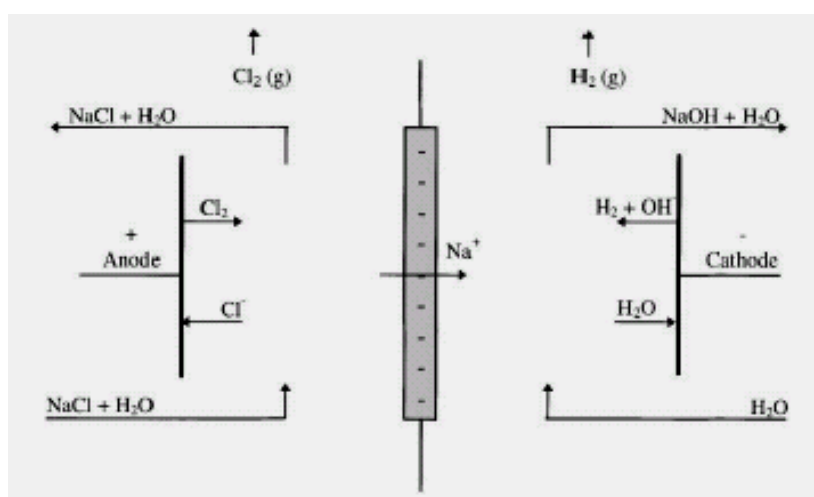
μηδενικό ρεύμα, το σύστημα έχει μία τάση ανοικτού κυκλώματος από 0,8 έως 0,9 V, ανάλογα με την αναλογία υδρογόνου / ατμού και των θερμοκρασιών λειτουργίας. Αυτή η τάση ανοικτού κυκλώματος είναι ακόμα υψηλότερη για την ηλεκτρόλυση του νερού. Προκειμένου να γίνει η ηλεκτρόλυση του νερού, χρειάζεται να εφαρμοστεί μια τάση που να αντιτίθεται και να είναι υψηλότερη από την τάση του ανοικτού κυκλώματος έτσι ώστε να αντλεί το οξυγόνο από την πλευρά του ατμού προς την πλευρά του αέρα. Σαφώς, ένα μεγάλο μέρος της χρησιμοποιούμενης ηλεκτρικής ενέργειας, το 60 με 70% της συνολικής ηλεκτρικής ενέργειας, σπαταλάται αναγκάζοντας την ηλεκτρόλυση να λειτουργεί ενάντια στο υψηλού βαθμού χημικό δυναμικό για το οξυγόνο. Επιπλέον, η απελευθέρωση του οξυγόνου που προέρχεται από την αποσύνθεση του νερού μέσα στο ρεύμα του αέρα στην άνοδο είναι σαφώς άχρηστη.

Μια νέα προσέγγιση για τη μείωση της κατανάλωσης της ηλεκτρικής ενέργειας σε συσκευές ηλεκτρόλυσης επιτεύχθηκε με τη χρήση φυσικού αερίου προκειμένου να μειωθεί η χημική διαφορά δυναμικού στα άκρα του δοχείου ηλεκτρόλυσης. Η ιδέα ονομάζεται Natural-Gas-Assisted-Steam Electrolysis (NGASE). Σε αυτή τη νέα τεχνολογία, ο αέρας στην πλευρά της ανόδου αντικαθίσταται με φυσικό αέριο, προκειμένου να μειωθεί η τάση ανοικτού κυκλώματος και ως εκ τούτου η κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας. Η ιδέα βασίζεται στο ότι το φυσικό αέριο βοηθά στη μείωση της χημικής διαφοράς δυναμικού μεταξύ των δύο πλευρών της συσκευής ηλεκτρόλυσης [5].

2.2.4 Το υδρογόνο ως παραπροϊόν από την παραγωγή χλωρίου-αλκαλίων

Το κύριο προϊόν της ηλεκτρόλυσης χλωρίου-αλκαλίων, η οποία χρησιμοποιεί NaCl ως πρώτη ύλη, είναι το χλώριο. Λόγω περιβαλλοντικών και οικονομικών λόγων, ένα μεγάλο ποσό του απαιτούμενου χλωρίου

παράγεται με σχετικά νέες διαδικασίες μεμβράνης. Σε αυτές τις διεργασίες η περιοχή της καθόδου και της ανόδου στο δοχείο ηλεκτρόλυσης συνήθως χωρίζονται από μια επιλεκτική μεμβράνη κατιόντων πάχους περίπου 50-200 μm. Η περιοχή της ανόδου τροφοδοτείται με ένα διάλυμα άλμης (μια τυπική συγκέντρωση περίπου 180-200g/L NaCl, και pH από 1 έως 4,5). Στην άνοδο τα χλωριούχα ιόντα μετατρέπονται σε αέριο χλώριο. Η περιοχή της καθόδου τροφοδοτείται με νερό και στην κάθοδο το νερό μετατρέπεται σε αέριο υδρογόνο και ιόντα υδροξυλίου. Τα ιόντα νατρίου διαχέονται και μεταφέρονται μέσα από την επιλεκτική μεμβράνη κατιόντων από την άνοδο στην περιοχή της καθόδου. Το νάτριο αντιδρά με τα ιόντα υδροξυλίου και αφήνει τη μεμβράνη του δοχείου ως υδροξείδιο του νατρίου (με συγκέντρωση 23-25% κ.β.) Στην εικόνα 2-8 παρουσιάζεται σχηματικά αυτή η διαδικασία.



Εικόνα 2-8: Παρουσίαση της διαδικασίας στη μονάδα του δοχείου χλωρίου-αλκαλίων.[6]

Μια διαφορά δυναμικού μεταξύ της ανόδου και της καθόδου κυμαίνεται στα 2-4 V ώστε να πάρουμε την επιθυμητή πυκνότητα ρεύματος (2000-5000 A/m²). Η επιφάνεια της μεμβράνης είναι περίπου 1-3 m². Οι μεμβράνες των δοχείων, όπως παρουσιάζονται στο Σχήμα 4 είναι σε σειρά συνδεδεμένες σε μια στοίβα, όπου βρίσκονται περίπου 20 έως πάνω από 100 δοχεία. Οι μεμβράνες που χρησιμοποιούνται στην ηλεκτρόλυση χλωρίου-αλκαλίων είναι

μεμβράνες επιλογής κατιόντων, που κατασκευάζονται από ένα διασυνδεδεμένο πολυμερικό δίκτυο στο οποίο καθορίζονται οι λειτουργικές ομάδες. Στις μεμβράνες που ενσωματώνονται στις μονάδες ηλεκτρόλυσης χλωρίου-αλκαλίων συνδέονται δύο τύποι ενεργών ομάδων: καρβοξυλικές ομάδες και σουλφονικές ομάδες. Οι ιδιότητες μεταφοράς και απορρόφησης ενός συγκεκριμένου στρώματος μπορούν να ρυθμιστούν από τον αριθμό των moles των ενεργών ομάδων ανά χιλιόγραμμο ξηρού πολυμερούς (ισοδύναμο βάρος). Οι σουλφονικές ομάδες των μεμβρανών είναι ενισχυμένες με σύρματα Teflon για να αυξηθεί η μηχανική σταθερότητα της μεμβράνης. Το σουλφονικό στρώμα κυρίως τοποθετείται στην πλευρά της ανόδου του δοχείου ώστε να αποφευχθεί η πρωτονίωση των καρβοξυλικών ομάδων του καρβοξυλικού στρώματος το οποίο θα μπορούσε να συμβεί σε σχετικώς όξινο περιβάλλον, όπως της ανόδου. Υπό την παρουσία μιας μικρής διαφοράς πίεσεως (0.1 bar) μεταξύ της ανόδου και της καθόδου, η μεμβράνη πιέζεται έναντι της ανόδου για να μειωθεί η μάζα που μεταφέρεται από την άνοδο προς την μεμβράνη, όπου εξαιτίας της χαμηλότερης συγκέντρωσης ηλεκτρολύτη, η ηλεκτρική αντίσταση είναι μεγαλύτερη απ' ό,τι στην κάθοδο. Η απόσταση μεταξύ της καθόδου και της μεμβράνης είναι περίπου 1 χιλιοστό. Αυτές οι μονάδες ηλεκτρόλυσης λειτουργούν σε ατμοσφαιρική πίεση και σε θερμοκρασία 80-95 °C [6].

2.3 Ανάπτυξη ηλεκτροδίων για την ηλεκτρόλυση του νερού

Στα βιομηχανικά δοχεία ηλεκτρόλυσης νερού χρησιμοποιούνται συνήθως ηλεκτρόδια από ανοξείδωτο ατσάλι ή με βάση το νικέλιο που λειτουργούν σ' ένα διάλυμα υδροξειδίου του καλίου σ' ένα εύρος συγκέντρωσης από 6-9 mol / l και θερμοκρασία που κυμαίνεται από 60-80 °C . Η συνολική ενεργειακή απόδοση της ηλεκτρόλυσης σχετίζεται εν μέρει με την αντίδραση έκλυσης

υδρογόνου (HER). Το νικέλιο έχει αρχικά μια υψηλή ηλεκτροκαταλυτική δραστικότητα έναντι της HER , ωστόσο, έχει μια εκτεταμένη απενεργοποίηση όταν χρησιμοποιείται ως κάθοδος κατά τη διάρκεια της αλκαλικής ηλεκτρόλυσης του νερού. Η απενεργοποίηση της καθόδου εκδηλώνεται είτε με απώλεια ρεύματος σε ένα σταθερό δυναμικό του ηλεκτροδίου ή με αύξηση του υπερδυναμικού του υδρογόνου σε ένα σταθερό ρεύμα. Προς αποφυγή τέτοιων προβλημάτων και για τη βελτίωση της συνολικής ενεργειακής απόδοσης των μονάδων ηλεκτρόλυσης του νερού, το state-of-the-art των ηλεκτροδίων έχει αναπτυχθεί από πολλούς ερευνητές. Μια σύντομη περίληψη των πιο σημαντικών εξελίξεων στον τομέα αυτό παρουσιάζεται παρακάτω.

Σύμφωνα με τον Abouatallah [7], το πρόβλημα του νικελίου που υφίσταται σημαντική απενεργοποίηση ως κάθοδος κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης σε αλκαλικό διάλυμα κάτω από ορισμένες συνθήκες μπορεί να αντιμετωπιστεί με την προσθήκη του διαλυμένου V_2O_5 (οξειδίο του βαναδίου). Διαπιστώθηκε ότι το διαλυμένο οξειδίο βαναδίου επανενεργοποιεί το νικέλιο της καθόδου και σχηματίζει μια επιφάνεια εναπόθεσης από βανάδιο. Επιπλέον, η προσθήκη βαναδίου δε φαίνεται να ενισχύει την ηλεκτροκαταλυτική δραστηριότητα πέρα από αυτή που είχε η αρχική ποσότητα νικελίου.

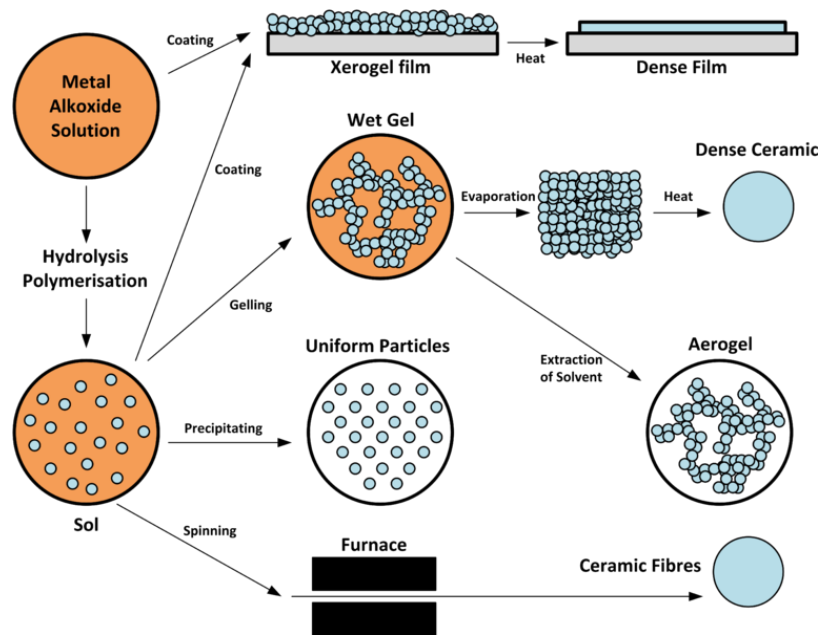
Σε μία άλλη μελέτη του Bocutti [8] διερευνάται η αντίδραση έκλυσης υδρογόνου (HER) σε ηλεκτρόδια από $Ni-LaNi_5$ και $Ni-MmNi_{3.4}Co_{0.8}Al_{0.8}$ σε διάλυμα $1 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaOH}$. Η σταθερή κατάσταση των καμπυλών πόλωσης και τα πειραματικά δεδομένα της φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής αντίστασης έδειξαν μια έντονη βελτίωση στην κινητική της αντίδρασης HER όταν χρησιμοποιήθηκαν τα συγκεκριμένα υλικά ηλεκτροδίων. Τα αποτελέσματα ήταν ηλεκτροχημικά σύμφωνα με τον μηχανισμό Volmer-Heyrovský. Τα αποτελέσματα της κινητικής έδειξαν μια πιο αποτελεσματική βελτίωση στο στάδιο Heyrovský, γεγονός που υποδηλώνει μια ηλεκτροκαταλυτική συνεργιστική δράση του υπερ- ηλεκτρονιακού χαρακτήρα των στοιχείων των

σπάνιων γαιών στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Η κινητική της αντίδρασης έκλυσης υδρογόνου (HER) ενός παρόμοιου κράματος ηλεκτροδίου ($MnNi_{3.6}Co_{0.7}Mn_{0.4}Al_{0.3}$) μελετήθηκε από τον Wei-Xiang Chen [9]. Η ηλεκτροκαταλυτική δραστηριότητα του υδριδίου του μετάλλου (MH) για την HER βελτιώθηκε σημαντικά με την εμφάνιση του ηλεκτροδίου αποθήκευσης υδρογόνου από κράμα σε ένα καυτό αλκαλικό διάλυμα που περιείχε KBH_4 . Μετά την τροποποίηση της επιφάνειας του ηλεκτροδίου (από υδρίδιο μετάλλου), η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής για την HER αυξήθηκε, και η φαινομενική ενέργεια ενεργοποίησης της HER μειώθηκε από 35,6 kJ/mol για το ακατέργαστο ηλεκτρόδιο MH σε 29,4 kJ/mol για το ηλεκτρόδιο MH μετά την επεξεργασία του σε καυτό διάλυμα 6M KOH, και σε 22,7 kJ/mol για το ηλεκτρόδιο MH που περιέχει 0,05 KBH_4 . Το πλούσιο σε νικέλιο στρώμα στην επιφάνεια του κράματος αυξήθηκε μετά την επιφανειακή τροποποίηση, με αποτέλεσμα την ενίσχυση της προσρόφησης του ατόμου του υδρογόνου στην επιφάνεια του κράματος, η οποία είναι ένα ενδιάμεσο στάδιο για την HER. Αυτοί ήταν οι πιο σημαντικοί λόγοι για τη βελτίωση της ηλεκτροκαταλυτικής δραστηριότητας για τη HER στο ηλεκτρόδιο MH.

Ο Hu και ο Lee [10] ανέπτυξαν και δοκίμασαν σύνθετα ηλεκτρόδια για την αντίδραση έκλυσης υδρογόνου. Το ηλεκτρόδιο που χρησιμοποιήθηκε ως κάθοδος αποτελείται από κράμα Ti_2Ni . Ένας ηλεκτροκαταλύτης από Ni-Mo χρησιμοποιήθηκε για αλκαλική ηλεκτρόλυση του νερού. Οι ηλεκτροκαταλυτικές ιδιότητες της αντίδρασης έκλυσης υδρογόνου μελετήθηκαν σε ένα διάλυμα 30% κ.β. KOH στους 70°C. Ακόμα μελετήθηκαν η μορφολογία της επιφάνειας και η χημική σύνθεση της καθόδου. Τα αποτελέσματα αυτής της μελέτης έδειξαν ότι η σύνθετη κάθοδος είχε χαμηλό υπερδυναμικό υδρογόνου (περίπου 60mV στους 70°C σε 30% κ.β. KOH) και πολύ καλή σταθερότητα υπό συνθήκες συνεχούς και διακοπόμενης ηλεκτρόλυσης του νερού.

Ο Ηu το 2000 [11] μελέτησε επίσης και άλλους νέους ηλεκτροκαταλύτες που αποτελούνταν από κράματα, όπως $MmNi_{3.6}Co_{0.75}Mn_{0.4}Al_{0.27}$, $LaNi_{4.9}Si_{0.1}$ και Ti_2Ni . Ακόμα χρησιμοποιήθηκαν και επιστρώσεις νικελίου -μολυβδαινίου. Η ηλεκτροκαταλυτική τους δραστηριότητα για την έκλυση υδρογόνου και η χρονική σταθερότητά τους μελετήθηκαν σε 30% κ.β. διάλυμα KOH στους 70°C. Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι η δραστηριότητα για την έκλυση υδρογόνου αυξάνεται όταν αυξάνεται η περιεκτικότητα του μολυβδαινίου και κυριαρχεί η σύνθεση στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Τα κράματα αποθήκευσης του υδρογόνου μέσα στα ηλεκτρόδια εξυπηρετούν κυρίως τις λειτουργίες ενίσχυσης της αντοχής στη διάβρωση ενάντια στις διακοπές ενέργειας μέσω ηλεκτροχημικής απελευθέρωσης απορροφημένου υδρογόνου. Αυτοί οι νέοι ηλεκτροκαταλύτες αποδείχθηκε ότι όχι μόνο έχουν ένα χαμηλό υπερδυναμικό υδρογόνου, αλλά και εξαιρετική χρονική σταθερότητα κάτω από συνεχή και διακοπτόμενη ηλεκτρόλυση.

Οι Suffredini et al [12] ανέφεραν βελτιώσεις και εναλλακτικές λύσεις για την παρασκευή της υψηλής περιοχής επιστρώσεις Ni και Ni-Co καθώς και την απόθεση ενός ιδιαίτερα ενεργού στρώματος Ni-Fe με μαλακά χαλύβδινα υποστρώματα. Επίσης, περιγράφεται ο σχηματισμός των στρωμάτων σπινελίου $NiCo_2O_4$ σε υποστρώματα σύμφωνα με τη μέθοδο Sol-Gel (εικόνα 2-9). Για να επιτευχθεί υψηλή περιοχή Ni και πολλαπλών στρωμάτων επιστρώσεις κραμάτων Ni-Co, χρησιμοποιήθηκε μια νέα μεθοδολογία ηλεκτροεναπόθεσης που επιτρέπει την πλήρη αφαίρεση του Zn. Αυτό δημιούργησε ιδιαίτερα πορώδεις επιφάνειες με παράγοντες τραχύτητας 2200 για Ni και 4400 για το Ni-Co.



Εικόνα 2-9: Μηχανισμός Sol-Gel.

Το υπερδυναμικό υδρογόνου που μετρήθηκε για αυτές τις επιστρώσεις σε 135 mA/cm^2 και 70°C ήταν 0.1 και 0.09 V αντίστοιχα. Αναλύσεις με SEM και βολταμετρία διάλυσης έδειξαν ότι η ενεργοποίηση αφαίρεσε ένα στρώμα παθητικότητας από την επιφάνεια, αποκαλύπτοντας μια ενεργή φάση Ni-Fe. Με μακροχρόνια λειτουργία σε διάλυμα 4M NaOH με 135 mA/cm^2 μετρήθηκε υπερδυναμικό υδρογόνου $0,16 \text{ V}$ στους 70°C , τιμή σημαντικά χαμηλότερη από τα 0.35 V που βρέθηκαν για το Ni ή 0.49 V για ένα ισοδύναμο μεταλλουργικό κράμα. Παρασκευάστηκαν ενεργές άνοδοι με τη σύνθεση οξειδίων σπινελίου NiCo_2O_4 σε υποστρώματα Ni και Ti. Αυτές οι επικαλύψεις έδειξαν υπερδυναμικό οξυγόνου περίπου 0.3V , το οποίο είναι 0.6V μικρότερο από εκείνο που μετρήθηκε για το ανόδους από καθαρό οξείδιο του Ni, υπό τις ίδιες συνθήκες.

Οι Sheela et al [13] μελέτησαν τη συμπεριφορά του κράματος ψευδαργύρου-νικελίου για την ηλεκτρόλυση του νερού. Σε αυτή τη μελέτη παρασκευάστηκαν κράματα Zn-Ni διαφόρων συνθέσεων. Ακόμα διευκρινίστηκαν οι κατάλληλες συνθήκες για την παραγωγή ενός ηλεκτρολύτη

και κάποιων κραμάτων διαφόρων συνθέσεων. Τα κράματα παράχθηκαν σε φύλλα νικελίου. Τα ηλεκτρόδια δοκιμάστηκαν σε μετρήσεις πόλωσης, ώστε να αξιολογηθούν οι παράμετροι Tafel, η κυκλική βολταμετρία, για να δοκιμαστεί η αλλαγή στις επιφανειακές ιδιότητες, σάρωση με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο για τον προσδιορισμό της μικροδομής τους και περίθλαση ακτίνων Χ. Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι η καταλυτική δραστηριότητα καθώς και η διάρκεια ζωής των ηλεκτροδίων που παράγονται από κράμα ψευδαργύρου 50% είναι καλύτερη από άλλα ηλεκτρόδια. Τα κράματα με μεγαλύτερη περιεκτικότητα νικελίου δεν ήταν τόσο χρήσιμα.

Οι Tavares και Trasatti [14] ανέπτυξαν ένα state-of-the-art για τα ηλεκτρόδια για την έκλυση του υδρογόνου. Σε αυτά τα ηλεκτρόδια επανατοποθετήθηκαν σωματίδια RuO_2 με Ni πάνω σε λεία ή τραχιά επιφάνεια Ni με λουτρό Ni διαφορετικών συνθέσεων, με ονόματα λουτρών Watts, Chloride και Thiosulfate. Για το χαρακτηρισμό της ηλεκτροαπόθεσης χρησιμοποιήθηκαν κυκλική βολταμετρία, ακτίνες Χ, περίθλαση, EDX και SEM. Η ηλεκτροκαταλυτική δραστηριότητα αυτών των στρωμάτων για την έκλυση υδρογόνου από αλκαλικά διαλύματα προσδιορίστηκε με ψευδοστατικές καμπύλες πόλωσης. Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι η δραστηριότητα αυξάνεται με το RuO_2 μαζί με το Ni μέχρι μια οριακή τιμή.

Οι Iwakura et al [15] μελέτησαν τις ηλεκτροχημικές ιδιότητες του Ni/ ($\text{Ni} + \text{RuO}_2$) για χρήση σε δραστικές καθόδους για έκλυση υδρογόνου στη διαδικασία της ηλεκτρόλυσης με χλωρο-αλκάλια. Οι δραστικές κάθοδοι παρασκευάστηκαν με ταυτόχρονη ηλεκτροαπόθεση του Ni και του RuO_2 επί ενός υποστρώματος Ni από ένα διάλυμα ηλεκτρόλυσης (Watts λουτρού) στο οποίο τα σωματίδια RuO_2 έφευγαν με έντονη ανάδευση. Οι κάθοδοι χαρακτηρίστηκαν ηλεκτροχημικά και τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η ενισχυμένη ηλεκτροκαταλυτική δραστηριότητα των καθόδων κυρίως αποδίδεται στην αύξηση της ενεργού περιοχής ή στα σωματίδια RuO_2 . Η

απόδοση αυτών των νέων ηλεκτροδίων ήταν πολύ χρήσιμη σε ηλεκτρόλυση με χλωρο-αλκάλια σε εργαστηριακή κλίμακα. Η υπέρταση του υδρογόνου των καθόδων επιβεβαιώθηκε ότι είναι πολύ χαμηλή και ακόμα παρατηρήθηκε η υψηλή ανθεκτικότητα υπό συνθήκες βιομηχανικής ηλεκτρόλυσης χλωρίου-αλκαλίων. Επιπλέον, αυτές οι κάθοδοι βρέθηκαν να έχουν εξαιρετική ανοχή σε επανειλημμένα βραχυκυκλώματα.

2.4 Παραγωγή υδρογόνου από Α.Π.Ε.

Η ηλεκτρόλυση του νερού είναι ο καλύτερος τρόπος για την παραγωγή υδρογόνου χωρίς να ρυπαίνεται και γενικά να επιβαρύνεται το περιβάλλον. Παρ' όλα αυτά τα ορυκτά καύσιμα χρησιμοποιούνται ως η κύρια πηγή ηλεκτρικής ενέργειας, οπότε το πρόβλημα της ρύπανσης του περιβάλλοντος παραμένει άλυτο. Ως εκ τούτου, η ηλεκτρική ενέργεια που παράγεται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας είναι απαραίτητη για την παραγωγή υδρογόνου χωρίς εκπομπές καυσαερίων, δεδομένου ότι:

- (i) το νερό στη γη είναι άφθονο
- (ii) το υδρογόνο παρέχεται από άφθονες ανανεώσιμες πηγές ενέργειας
- (iii) η οξείδωση του υδρογόνου για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας (σε κυψέλες καυσίμου) παράγει μόνο νερό, το οποίο μπορεί να ανακυκλωθεί.

Η παραγωγή υδρογόνου από την ηλιακή ενέργεια έχει αρκετά υψηλό κόστος, περίπου 100 \$ / GJ. Εκτός από τα φωτοβολταϊκά πάνελ που απαιτούνται γι' αυτή τη διαδικασία, οι μονάδες ηλεκτρόλυσης του νερού είναι επίσης ακριβές. Η χρήση της αιολικής ενέργειας για την παραγωγή υδρογόνου κοστίζει περίπου 15-20 \$ / GJ, αλλά αναμένεται μείωση του κόστους στο μέλλον.

2.4.1 Ηλεκτρόλυση με Φωτοβολταϊκά (Φ/Β)

Σε όλο τον κόσμο έχει εγκατασταθεί ένας σημαντικός αριθμός συστημάτων ενέργειας παραγωγής υδρογόνου από ηλιακή ενέργεια. Αυτά τα συστήματα συνήθως αποτελούνται από φωτοβολταϊκά πλαίσια, από μονάδες ηλεκτρόλυσης νερού και από συστήματα αποθήκευσης υδρογόνου. Ένα τυπικό σύστημα ηλεκτρόλυσης με φωτοβολταϊκά εγκαταστάθηκε κατά τη διάρκεια επίδειξης (Solar-Wasserstoff-Bayern Hydrogen) στο Neunburg vorm Wald της Γερμανίας, όπου δοκιμάστηκαν βασικές τεχνολογίες του κύκλου υδρογόνου χρησιμοποιώντας ηλεκτρική ενέργεια που παράγεται από ηλιακή ενέργεια.

Στην ίδια εκδήλωση παρουσιάστηκαν συστήματα παροχής ενέργειας που βασίζονταν στο υδρογόνο. Τα βασικά στοιχεία των συστημάτων ήταν: ηλιακές φωτοβολταϊκές γεννήτριες, συσκευές ηλεκτρόλυσης νερού, καταλυτικοί και προηγμένοι λέβητες θέρμανσης, κυψέλες καυσίμου για σταθερές και κινητές εφαρμογές, ένας αυτοματοποιημένος σταθμός υγρού ανεφοδιασμού υδρογόνου και ένας σταθμός ανεφοδιασμού αέριου υδρογόνου. Λεπτομερέστερα, εγκαταστάθηκαν εννέα ηλιακές γεννήτριες που περιέχουν μονοκρυσταλλική, πολυκρυσταλλική και άμορφη τεχνολογία πυριτίου με συνολική ισχύ 370 kW και με βελτιώσεις της τάξης του 9-13% (για την κρυσταλλική) και 5% (για την άμορφη). Επίσης υπήρχαν δύο χαμηλής πίεσης συσκευές ηλεκτρόλυσης νερού με ισχύ 111kW και 100 kW και με συνολική μέγιστη παραγωγή υδρογόνου 47 Nm³/h και μια συσκευή αλκαλικής ηλεκτρόλυσης με πίεση, 100 kW στα 32 bar. Επιπλέον, υπήρχαν δύο μονάδες κυψελών καυσίμου που χρησιμοποιούσαν διαφορετικές τεχνολογίες, αλκαλικού τύπου στα 6,5 kW και τύπου φωσφορικού οξέος στα 79,3 kW. Ακόμα δοκιμάστηκε μια μονάδα κυψελών καυσίμου με μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων που λειτουργεί με τον αέρα ως οξειδωτικό και ονομαστική ισχύ 10 kW για κινητές εφαρμογές.

Η μελέτη αυτού του συστήματος έδειξε ότι η λειτουργία των περισσότερων μετατροπέων DC-DC και DC-AC δεν ήταν άμεσα ικανοποιητική λόγω της πρωτότυπης φύσης αυτών των μονάδων. Από την άλλη πλευρά, οι δύο χαμηλής πίεσης και προηγμένης τεχνολογίας συσκευές ηλεκτρόλυσης (απουσία διαφραγμάτων αμιάντου στα ηλεκτρόδια, αυξημένη πυκνότητα ρεύματος) εμφάνισαν σημαντικά χαμηλότερη ειδική κατανάλωση ενέργειας από τις συμβατικές συσκευές ($4,5 \text{ kWh/m}^3 \text{ H}_2$), ενώ και κάποια προβλήματα που συμβαίνουν με την αλκαλική ηλεκτρόλυση, ιδίως η ανεπαρκής καθαρότητα των αερίων, αντιμετωπίστηκαν με επιτυχία. Τα χαρακτηριστικά της αλκαλικής ηλεκτρόλυσης με πίεση ήταν: πίεση 30 bar, λειτουργία με διαλείπουσες πηγές ενέργειας και γρήγορες αποκρίσεις στις αλλαγές φορτίου. Η συγκεκριμένη ηλεκτρόλυση λειτουργεί στους 105°C , με την ενεργειακή κατανάλωση των $4,7 \text{ kWh/m}^3 \text{ H}_2$ και ρεύμα πυκνότητας $8,4 \text{ A/m}^2$.

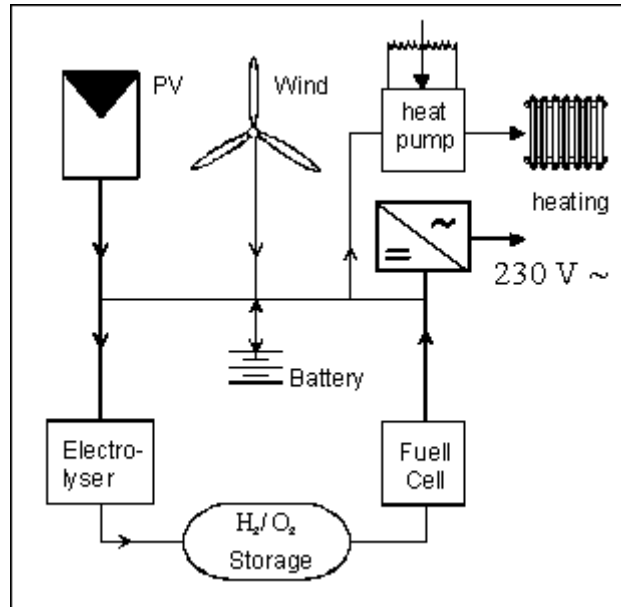
Το υδρογόνο και το οξυγόνο που παράγεται από δύο χαμηλής πίεσης συσκευές ηλεκτρόλυσης για να αποθηκευτούν ως πεπιεσμένα αέρια χρειάζεται κάποια συμπίεση. Και τα δύο αέρια που παράγονται καθαρίζονται από τυχόν προσμίξεις με καταλυτική καύση. Σε γενικές γραμμές, το σύστημα αποθήκευσης λειτουργεί καλά. Όσον αφορά τις μονάδες κυψελών καυσίμου, η αλκαλική μονάδα κυψελών καυσίμου αποδείχθηκε πολύ ευαίσθητη, λόγω της πολυπλοκότητάς της. Επιπλέον υπάρχει ο κίνδυνος μη αναστρέψιμης βλάβης στην άνοδο του νικελίου. Οι κυψέλες καυσίμου φωσφορικού οξέος θεωρήθηκαν ως εναλλακτική λύση στις συμβατικές μονάδες συμπαραγωγής θερμότητα και ενέργειας. Εκτός από κάποιες μικρές περιόδους η μονάδα κυψέλης καυσίμου φωσφορικού οξέος λειτουργεί στην εκτιμώμενη της ικανότητα, ενώ η απόδοση και η απόκριση στην αλλαγή φορτίου ανταποκρίνεται στις προσδοκίες μας. Η κινητή μονάδα κυψέλης καυσίμου (με μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων) αποδείχθηκε ότι είναι κατάλληλη για την παροχή ισχύος σε ένα περονοφόρο φορτηγό [16].

Μια μικρής κλίμακας ηλιακή μονάδα παραγωγής υδρογόνου είχε εγκατασταθεί στο Markus Friedli στην Ελβετία. Αυτό το σύστημα ενέργειας αποτελείται από ένα φωτοβολταϊκό πεδίο με συνολική μέγιστη ισχύ 7.4 kW, από μια μονάδα ελέγχου και ένα DC-DC μετατροπέα, που χρησιμοποιείται για να μεγιστοποιήσει την παραγωγή υδρογόνου, και να αυξήσει την αποδοτικότητα της φόρτισης των μπαταριών μολύβδου, μια εμπορική αλκαλική (KOH) συσκευή ηλεκτρόλυσης τύπου μεμβράνης με μέγιστη ισχύ 10 kW, που αρχικά είχε σχεδιαστεί για συνεχή παραγωγή υδρογόνου από το δίκτυο AC και μια δεξαμενή αποθήκευσης 91 L και 235 kg φτιαγμένη από ένα υδρίδιο μετάλλου που γεμίζεται με ένα κράμα απορρόφησης υδρογόνου (πολυ-υποκατεστημένο παράγωγο του TiMn₂). Μια δεξαμενή αποθήκευσης από υδρίδιο μετάλλου συνδέθηκε σε οικιακές συσκευές, όπως ένας φούρνος και ένα πλυντήριο ρούχων, και μια δεύτερη δεξαμενή αποθήκευσης από υδρίδιο μετάλλου τοποθετήθηκε σε ένα μίνι λεωφορείο που λειτουργεί με υδρογόνο. Ακόμα εγκαταστάθηκαν μία μονάδα καθαρισμού, ένα κυλινδρικό δοχείο χάλυβα μεσαίας αποθήκευσης χωρητικότητας περίπου 450 L, στο εύρος πίεσης 0.6 - 1.9 bar, και ένας συμπιεστής που συμπιέζει υδρογόνο στα 29 bar. Πρέπει να σημειωθεί ότι για τη συγκεκριμένη διακοπτόμενη λειτουργία από φωτοβολταϊκή ενέργεια της μονάδας ηλεκτρόλυσης του νερού η συσκευή AC - DC αντικαταστάθηκε από ένα DC -DC μετατροπέα, και η ισχύς λειτουργίας περιορίστηκε σε ένα κατώτερο όριο των 1.4 kW, για λόγους ασφάλειας, και σε ένα ανώτατο όριο των 4,6 kW για ελαχιστοποίηση της φθοράς. Η ηλιακή μονάδα παραγωγής υδρογόνου, αν και λειτουργεί με διαλείπουσα πηγή ενέργειας, παράγει υδρογόνο χωρίς σημαντικά προβλήματα για μια περίοδο επτά ετών [16].

Μια απλή ηλιακή μονάδα παραγωγής υδρογόνου εγκαταστάθηκε στο χώρο δοκιμών Stuart Energy στο Τορόντο, του Καναδά. Το σύστημα αποτελείται από μια επίπεδη συστοιχία φωτοβολταϊκών πάνελ, η οποία έχει μια

ονομαστική ισχύ 2,45 kW, με την προϋπόθεση να παρέχεται τάση 12V DC σε μία συσκευή ηλεκτρόλυσης που αποτελείται από μια τράπεζα με έξι μετεωρολογικού τύπου κυψέλες ηλεκτρόλυσης. Το οξυγόνο που παράγεται από τη μονάδα ηλεκτρόλυσης πηγαίνει στην ατμόσφαιρα, ενώ το αέριο υδρογόνο πηγαίνει σε ένα δοχείο και στη συνέχεια συμπιέζεται σε πίεση 7 bar και αποθηκεύεται σε μια μικρή δεξαμενή χωρητικότητας 17 m³ στην ίδια πίεση. Μια ξεχωριστή συστοιχία φωτοβολταϊκών εγκαταστάθηκε, προκειμένου να φορτίσει τις μπαταρίες που παρέχουν ενέργεια στο σύστημα ελέγχου και τον κινητήρα του συμπιεστή. Τη συσκευή ηλεκτρόλυσης την προμηθεύτηκαν από την εταιρεία The Electrolyser Corporation Ltd και αποτελείται από 6 SM-4 μετεωρολογικές κυψέλες συνδεδεμένες σε σειρά. Η μέγιστη τιμή του ρεύματος στις κυψέλες ήταν 250 A. Οι κυψέλες ήταν δύο πλάκες μονοπολικού σχεδιασμού με χωρητικότητα 19 λίτρα ηλεκτρολύτη ανά κυψέλη. Δεν υπήρχαν ηλεκτρικές διατάξεις ελέγχου για την συσκευή ηλεκτρόλυσης. Κύριος στόχος αυτού του έργου ήταν να ταιριάζουν καλύτερα τα δύο συστήματα (φωτοβολταϊκό σύστημα και μονάδα ηλεκτρόλυσης). Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι η υψηλότερη παραγωγή επετεύχθει όταν η συσκευή ηλεκτρόλυσης ήταν περιορισμένη ως προς την τάση, και η καμπύλη τάσης-ρεύματος ήταν δεξιά του σημείου μέγιστης ισχύος (maximum power point) στην καμπύλη λειτουργίας, λόγω της βελτιωμένης απόδοσης των κυψελών του συστήματος. Ένα τέτοιο σύστημα θα αυξήσει τον αριθμό των κυψελών και θα μειώσει την πυκνότητα ρεύματος, αυξάνοντας έτσι την αποτελεσματικότητα των κυψελών [16].

Ένα παράδειγμα αποθήκευσης ενέργειας με τη μορφή υδρογόνου που παράγεται από ηλεκτρόλυση με τροφοδότηση από ηλιακή ενέργεια είναι η μονάδα επίδειξης Phoebus Juelich (εικόνα 2-10).



Εικόνα 2-10: Η μονάδα επίδειξης Phoebe Juelich.

Αυτή η μονάδα επίδειξης έχει σχεδιαστεί για να παρέχει αυτόνομο ηλεκτρικό ρεύμα στο κεντρικό κτίριο της βιβλιοθήκης του Κέντρου Ερευνών Juelich με ισχύ 38 kW. Τα κύρια συστατικά της μονάδας ήταν:

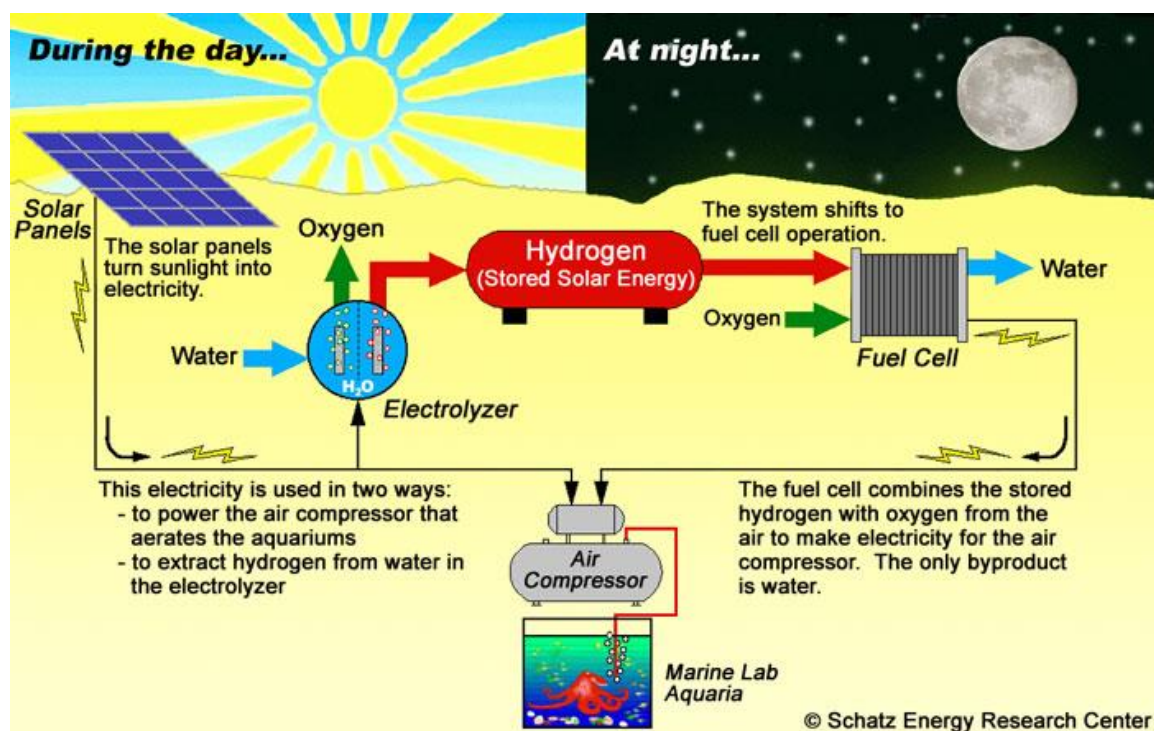
- 1) ένα φωτοβολταϊκό πεδίο μονοκρυσταλλικών μονάδων με μέγιστη ισχύ 43kW,
- 2) ένα ζευγάρι μετατροπών DC-DC (5 kW ο καθένας) για κάθε φωτοβολταϊκό πεδίο,
- 3) ένα σύστημα 110 μπαταριών μολύβδου με χωρητικότητα 304 kWh , 1380 Ah πάνω από 10 ώρες,
- 4) μία διπολική συσκευή ηλεκτρόλυσης με 21 δοχεία με ενεργή περιοχή δοχείου 2500 cm², ρεύμα 750 A, πυκνότητα ρεύματος 3 kA/m² , με διάλυμα 30% KOH, θερμοκρασία λειτουργίας 80 °C, πίεση λειτουργίας 7 bar και απόδοση 90 % σε λειτουργία με ισχύ 26 kW και μέγιστη παραγωγή υδρογόνου 6.5 Nm³/h,
- 5) ένα σύστημα αποθήκευσης για το υδρογόνο και το οξυγόνο της ηλεκτρόλυσης, που αποτελείται από 18 φιάλες πίεσεως όγκου 1.4 m³ η καθεμία και συνολικού όγκου 25 m³ για H₂ (3000 Nm³ H₂), που περιέχει συμπιεσμένο υδρογόνο στα 120 bar , και

6) ένα αλκαλικό σύστημα κυψελών καυσίμου που αποτελείται από ηλεκτρόδιο διάχυσης αερίου KOH κυψέλης καυσίμου που κατασκευάζεται από τη Siemens (τύπου BZA 4-2) με ισχύ 6.5kW σε 48V και 135A, με απόδοση συστήματος 63%.

Ο κύριος στόχος του έργου ήταν να δοκιμάσει το απαιτούμενο σύστημα αποθήκευσης χρησιμοποιώντας υδρογόνο ως φορέα ενέργειας . Κατά τη διάρκεια του έργου έγινε μια προσπάθεια αντικατάστασης της αλκαλικής κυψέλης καυσίμου με δύο κυψέλες καυσίμου με μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων με ισχύ 2.5 kW. Η λειτουργία αυτών των δύο κυψελών καυσίμου δεν ήταν ικανοποιητική. Μια συσκευή ηλεκτρόλυσης υψηλής πίεσης (5 kW στα 120 bar) και ένας ηλιο-θερμικός συμπιεστής υδριδίου μετάλλου (στα 120 bar) αναπτύχθηκαν ως μία εναλλακτική λύση για τη μηχανική συμπίεση. Εν ολίγοις, ο στόχος ενός αυτόνομου ανεφοδιασμού με καθαρά ανανεώσιμες πηγές ενέργειας σε αυτοματοποιημένη λειτουργία επιτεύχθηκε, αλλά το αδύναμο σημείο του εν λόγω συστήματος ήταν η μονάδα κυψελών καυσίμου [16].

Κατά τη διάρκεια του Schatz Solar Hydrogen Project (εικόνα 2-11), το οποίο πραγματοποιήθηκε στο Humboldt State University Telonicher Marine Laboratory, παράχθηκε υδρογόνο από την ηλεκτρόλυση του νερού με ηλιακή ενέργεια. Από τα πειραματικά αποτελέσματα, συμπέραναν ότι το ηλιακό υδρογόνο θα μπορούσε να είναι μια αξιόπιστη και άφθονη πηγή ενέργειας για την κοινωνία μας. Το σύστημα αποτελείται από μια συστοιχία φωτοβολταϊκών, ένα σύνολο μπαταριών, μια συσκευή ηλεκτρόλυσης, τρεις δεξαμενές αποθήκευσης από χάλυβα, μια κυψέλη καυσίμου PEM και ένα μετατροπέα. Λεπτομερέστερα, η συστοιχία φωτοβολταϊκών αποτελείτο από 192 μονάδες Arco M75, διαμορφωμένες σε 12 υποσυστοιχίες που λειτουργούν σε DC τάση 24V. Η ισχύς για τη συστοιχία ήταν 9.2 kW. Το σύστημα περιελάμβανε και μια μπαταρία προκειμένου να λειτουργήσει ως ενδιάμεσος μεταξύ της φωτοβολταϊκής μονάδας και του μετατροπέα,

δεδομένου ότι η ηλιακή ενέργεια δεν είναι συνεχής. Αρχικά, το σύστημα περιείχε μια μπαταρία NiCd 37 Ah, η οποία αντικαταστάθηκε από τέσσερις μπαταρίες Exide GC-4 των 6V και 220Ah.



Εικόνα 2-11: Schatz Solar Hydrogen Project

Η συσκευή ηλεκτρόλυσης που υπήρχε στο σύστημα ήταν μεσαίας πίεσης, διπολική και αλκαλική της Teledyne Brown Engineering, που αποτελείτο από μια μονάδα ηλεκτρόλυσης 12 κυψελών, οι οποίες ήταν σε θέση να δώσουν 20 λίτρα ανά λεπτό αερίου υδρογόνου με ρεύμα 240 A στα 240 V (DC). Αυτή η μονάδα περιείχε έναν ηλεκτρολύτη 25% w/w υδροξειδίου του καλίου. Η συγκεκριμένη μονάδα ηλεκτρόλυσης είχε ισχύ 6.0 kW και παρείχε υδρογόνο υπό πίεση, και έτσι δεν υπήρχε ανάγκη για περαιτέρω συμπίεση. Το αέριο υδρογόνο που παραγόταν (σε πίεση 7.9 bar) αποθηκευόταν σε τρεις συμβατικές δεξαμενές συνολικής χωρητικότητας 5.7 m³ και παρείχαν περίπου 133 kWh στην υψηλότερη τιμή θέρμανσης του υδρογόνου, η οποία λειτουργούσε για 110 ώρες υποθέτοντας ότι η απόδοση των κυψελών

καυσίμου ήταν της τάξης του 50%. Η κυψέλη καυσίμου με μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων χρησιμοποιούσε χαμηλής πίεσης αέρα (0.2 έως 3.5 bar) ως οξειδωτικό και αποτελούνταν από 48 κυψέλες σε σειρά, όπου η καθεμία εκ των οποίων είχε μια ενεργή περιοχή 150cm^2 για μια μέγιστη ισχύ 1.5 kW. Η μεμβράνη και τα ηλεκτρόδια αποτελούνταν από DuPont Nafion™ 115. Οι αποδόσεις κάθε στοιχείου του συστήματος για πάνω από οκτώ χρόνια λειτουργίας είναι οι ακόλουθες:

- Faraday 96,4%
- Συσκευή ηλεκτρόλυσης 79,2%
- Τάση 84,0%
- Κυψέλη καυσίμου 43,1%
- Συνολική αποθήκευση ηλεκτρικής ενέργειας 34,0%

Το INTA (Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial, Ισπανία) ξεκίνησε το 1990 ένα πρόγραμμα στο οποίο η ενέργεια των φωτοβολταϊκών πάνελ τροφοδοτεί μια μονάδα ηλεκτρόλυσης και το αέριο υδρογόνο που παράγεται αποθηκεύεται υπό πίεση σε δεξαμενές από υδρίδιο μετάλλου για χρήση σε κυψέλες καυσίμου σε περιόδους, όπου η φυσική πηγή δε θα είναι διαθέσιμη. Οι κύριες συνιστώσες της πιλοτικής μονάδας ήταν:

- Ένας φωτοβολταϊκός τομέας που αποτελείται από 144 μονάδες (με 36 κυψέλες το καθένα) με συνολική ισχύ 8.5 kW.
- Μια συσκευή αλκαλικής ηλεκτρόλυσης 5.2 kW, εξοπλισμένη με μια ρυθμιζόμενη μονάδα ελέγχου που επιτρέπει τόσο την αυτόματη και ασφαλή λειτουργία όσο και διαφορετικούς τρόπους λειτουργίας. Για την καλύτερη δυνατή άμεση σύνδεση με τη φωτοβολταϊκή γεννήτρια, η μονάδα ελέγχου μπορούσε να επιλέγει τον αριθμό των κυψελών που λειτουργούν ως συνάρτηση της ηλιακής ακτινοβολίας
- Ένα σύστημα αποθήκευσης αποτελούμενο τόσο από μια δεξαμενή αποθήκευσης από υδρίδιο μετάλλου όσο και από μια δεξαμενή πίεσης στα 200

bar. Το υδρογόνο που παράγεται από την συσκευή ηλεκτρόλυσης κατευθύνεται αρχικά σε ένα ενδιάμεσο ρυθμιστή, από τον οποίο μπορεί να μεταφέρεται σε ένα από τα δύο παραπάνω συστήματα αποθήκευσης. Το σύστημα αποθήκευσης από υδρίδιο μετάλλου αποτελείται από έναν ενδιάμεσο ρυθμιστή, μια μονάδα καθαρισμού του υδρογόνου, ένα δοχείο από υδρίδιο μετάλλου και ένα σύστημα ψύξης με νερό. Το πεπιεσμένο σύστημα αερίου χρησιμοποιεί τον ίδιο ενδιάμεσο ρυθμιστή και τη μονάδα καθαρισμού του συστήματος αποθήκευσης από υδρίδιο μετάλλου.

- Ένα σύστημα κυψέλης καυσίμου φωσφορικού οξέος 10 kW αποτελείται από μια μετατροπή μεθανόλης ώστε να επιτρέπεται η λειτουργία με μεθανόλη. Η συστοιχία κυψελών καυσίμου είχε 135 μονές διπολικές κυψέλες συνδεδεμένες σε σειρά που παρείχαν μέγιστο ρεύμα 125A και τάση 85V. Η τάση ανοιχτού κυκλώματος που χρησιμοποιήθηκε ήταν 130 V. Ο ηλεκτρολύτης ήταν 98% H_3PO_4 . Η μονάδα ήταν αερόψυκτη. Ο μετατροπέας μεθανόλης λειτουργούσε σε θερμοκρασία περίπου 370°C και ο συντελεστής μετατροπής μεθανόλης/υδρογόνου έφτανε περισσότερο από 90%.

Η μελέτη των πειραματικών αποτελεσμάτων για μεγάλο χρονικό διάστημα έδειξε ότι η παραγωγή ηλιακού υδρογόνου του INTA, η αποθήκευση και η λειτουργικότητα ήταν πετυχημένα, και οι κύριοι στόχοι του έργου (μελέτη σκοπιμότητας της ηλιακής παραγωγής υδρογόνου, η αξιολόγηση των διαφόρων τεχνολογιών κ.λπ.) επιτεύχθηκαν [16].

Τα μικρού μεγέθους συστήματα φωτοβολταϊκής ενέργειας υδρογόνου προτείνονται για απομακρυσμένες και απομονωμένες εφαρμογές, όπως είναι οι τηλεπικοινωνίες, τα απομονωμένα σπίτια σε μικρά νησιά, καθώς και απομακρυσμένοι σταθμοί παρακολούθησης του περιβάλλοντος. Η αξιολόγηση της απόδοσης του υδρογόνου που χρησιμοποιείται ως μέσο αποθήκευσης της ηλεκτρικής ενέργειας που παράγεται από φωτοβολταϊκά πάνελ, ο σχεδιασμός και η δοκιμή ενός τέτοιου μικρού συστήματος ήταν οι κύριοι στόχοι ενός

έργου που ονομάζεται SAPHYS (Stand-Alone Small Size Photovoltaic HYdrogen Energy System). Το έργο υποστηρίχτηκε από την Ευρωπαϊκή Επιτροπή στο πλαίσιο του προγράμματος μη πυρηνικής ενέργειας Joule-II.

Η μικρού μεγέθους μονάδα αποτελείται από μια συστοιχία φωτοβολταϊκών που υποστηρίζεται από μπαταρία αποθήκευσης, μια συσκευή ηλεκτρόλυσης, ένα σύστημα αποθήκευσης υδρογόνου και μια κυψέλη καυσίμου στερεού πολυμερούς. Η φωτοβολταϊκή συστοιχία αποτελείται από 180 μονό-κρυσταλλικές μονάδες που παράγονται από διαφορετικούς κατασκευαστές (Arcosolar , Helios και Italsolar), και διαμορφώνεται σε 8 υποσυστοιχίες . Όλες οι υποσυστοιχίες κατασκευάστηκαν για λειτουργία 36 V (DC) και η τάση ανοικτού κυκλώματος είναι 60 V (DC) με ισχύ 5.6 kW σε συνθήκες (1000 W/m² , 25°C). Κάθε διάταξη είναι άμεσα συνδεδεμένη με τη γραμμή σύνδεσης . Η εγκατεστημένη μπαταρία είχε μια χωρητικότητα αποθήκευσης της τάξης των 51 kW , ρυθμισμένη ως 34 V(DC) , (1500 Ah) . Η χωρητικότητα αποθήκευσης υδρογόνου σχεδιάστηκε για να είναι περίπου 300m³, αλλά στην πραγματικότητα ήταν κάπως χαμηλότερη. Η μέγιστη πίεση στη δεξαμενή υδρογόνου ήταν περίπου 20 bar.

Η μονάδα ηλεκτρόλυσης αποτελούνταν από ένα πλαίσιο Metkon-Alyzer μοντέλο 0100 αποτελούμενο από προηγμένες κυψέλες που έχουν σχεδιαστεί και κατασκευαστεί από την KFA για ηλιακή εφαρμογή, ικανό να λειτουργεί έως και 20 bar . Εκτός από την υψηλή ενεργειακή απόδοση και την καλή δυναμική επίδοση σε λειτουργία με διαλείπουσες πηγές ενέργειας , μια πολύ σημαντική απαίτηση για συσκευές ηλεκτρόλυσης νερού που λειτουργούν με ηλιακή ενέργεια είναι η δυνατότητα λειτουργίας σε μία ευρεία περιοχή με υψηλές αποδόσεις ρεύματος και επαρκή καθαρότητα αερίου. Για να ταιριάζει με την πραγματική μονάδα παραγωγής ενέργειας , η συγκεκριμένη συσκευή ηλεκτρόλυσης των 2.5kW ανακατασκευάστηκε για 5 kW, όσο είναι η απαιτούμενη ισχύ, σύμφωνα με τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων . Αυτό

έγινε σε συνεργασία με την εταιρεία Casale Chemicals A.E. Η διάταξη της ηλεκτρόλυσης αποτελούνταν από 17 κυψέλες, που συνδέονταν σε μια διπολική διαμόρφωση, με ένα μόνο ηλεκτρόδιο επιφάνειας 600 cm². Η συνολική απόδοση υπολογίζεται περίπου στο 87 % (HHV) στους 80°C με ισχύ 5 kW.

Μια άλλη μονάδα κυψελών καυσίμου που εγκαταστάθηκε, ήταν η μονάδα ηλεκτρικήςγεννήτριας Ballard Power Generator System (PGS) 103A (SPFC). Η ισχύς της ήταν 3 kW, και χρησιμοποιούσε ως οξειδωτικό τον αέρα. Ο ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιήθηκε σε αυτή την κυψέλη καυσίμου ήταν Nafion 117. Είχε σχεδιαστεί κυρίως για επίδειξη και αξιολόγηση. Τα κύρια χαρακτηριστικά των κυψελών καυσίμου ήταν :

- α) η ικανότητα να λειτουργούν σε χαμηλή θερμοκρασία (περίπου 72 °C)
- β) σύντομη περίοδος εκκίνησης
- γ) κανένα σημαντικό πρόβλημα αναμονής
- δ) απλή εγκατάσταση και λειτουργία
- ε) γρήγορη αντίδραση στις μεταβολές φορτίου και
- στ) υψηλή απόδοση.

Είχε διαμορφωθεί για να λειτουργεί ως αυτόνομη μονάδα για πιέσεις υδρογόνου μέχρι και 3.1 bar και για πίεση στο σύστημα αέρα έως και 4.4 bar.

Από το έργο αυτό, εξήχθει το συμπέρασμα ότι υπήρχαν κάποια τεχνικά προβλήματα που σχετίζονταν με την παραγωγή υδρογόνου με ηλεκτρόλυση από φωτοβολταϊκές μονάδες , αλλά τα προβλήματα αυτά δεν ήταν ανυπέβλητα . Κάποιες μετρήσεις που έγιναν πάνω σ' αυτό το θέμα έδειξαν ότι τα συστήματα φωτοβολταϊκών-υδρογόνου είναι εφικτά και αρκετά αξιόπιστα, και απαιτούν περιορισμένη συντήρηση. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του SAPHYS, η τεχνολογία ηλεκτρόλυσης φάνηκε να είναι αρκετά ώριμη για ηλιακές εφαρμογές. Παρά το γεγονός ότι η συσκευή ηλεκτρόλυσης αποδείχθηκε ότι είναι αξιόπιστη και λειτουργεί με επιτυχία, υπήρξαν ορισμένα προβλήματα με το βοηθητικό εξοπλισμό που απαιτείται για

τη λειτουργία του (μονάδα αφαλάτωσης νερού, μονάδα επεξεργασίας πεπιεσμένου αέρα και αδρανούς αερίου). Η κύρια αιτία διακοπής του συστήματος ηλεκτρικής ενέργειας ήταν οι βλάβες των βοηθητικών λειτουργιών. Η πολυπλοκότητα και το υψηλό κόστος των ηλιακών συστημάτων υδρογόνου αυτού του τύπου να περιορίζει την εφαρμογή τους σε απομονωμένες περιοχές όπου οι υψηλές δαπάνες για ηλεκτρική ενέργεια και καύσιμο θα μπορούσε να δημιουργήσει ευνοϊκές συνθήκες για την επιτόπου παραγωγή και αποθήκευση ενέργειας [16].

Κατά τη διάρκεια ενός ερευνητικού προγράμματος παραγωγής υδρογόνου με φωτοβολταϊκά, το οποίο πραγματοποιήθηκε στο Πανεπιστήμιο Τεχνολογίας του Ελσίνκι, οι Vanhanen et al [17] μελέτησαν την απόδοση μιας κυψέλης καυσίμου φωσφορικού οξέος, το οποίο ήταν συνδεδεμένο με ένα μικρής κλίμακας αυτόνομο σύστημα παραγωγής υδρογόνου από ηλιακή ενέργεια. Σε αυτό το ηλιακό σύστημα υδρογόνου, το πλεόνασμα ηλεκτρικής ενέργειας από τα φωτοβολταϊκά το καλοκαίρι τροφοδοτούσε μία συσκευή ηλεκτρόλυσης για την παραγωγή υδρογόνου, το οποίο αποθηκεύθηκε κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού ώστε να μετατραπεί το χειμώνα ξανά σε ηλεκτρική ενέργεια σε μια κυψέλη καυσίμου. Ακόμα χρησιμοποιήθηκε μια μπαταρία για βραχυπρόθεσμη αποθήκευση. Εν περιλήψει, τα κύρια στοιχεία του συγκεκριμένου συστήματος ήταν μια φωτοβολταϊκή συστοιχία 1.3 kW, μια μπαταρία οξέος μολύβδου 14 kWh, μια συσκευή ηλεκτρόλυσης 0.8 kW πίεσης (25 bar), μια κυψέλη καυσίμου φωσφορικού οξέος 0.5 kW, μια δεξαμενή αποθήκευσης υδρογόνου από χάλυβα των 200 m³. Τα εξαρτήματα του συστήματος συνδέθηκαν ηλεκτρικά παράλληλα χωρίς DC - DC μετατροπείς. Όλα τα ηλεκτρικά εξαρτήματα έχουν μοντελοποιηθεί και η διασύνδεσή τους μελετήθηκε από αριθμητικές προσομοιώσεις. Οι πειραματικές μετρήσεις έδειξαν ότι το σύστημα είχε απόδοση τάσεως περίπου 60 %, αλλά οι απώλειες υδρογόνου, λόγω της κατασκευής και οι ηλεκτρικές απώλειες λόγω

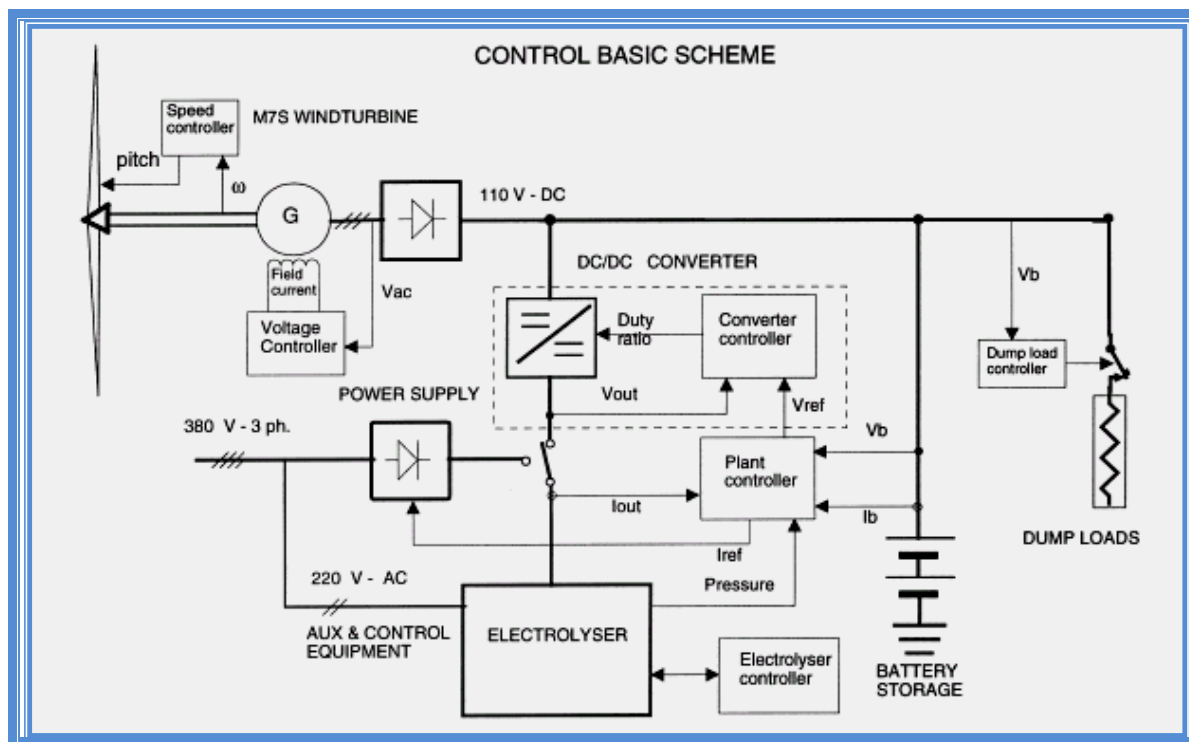
της προθέρμανσης μειώνουν την απόδοση. Σύμφωνα με τη μελέτη αυτή μια απόδοση της τάξης του 48 % θα μπορούσε να επιτευχθεί με τροποποιήσεις στο σύστημα παροχής αερίου και της στρατηγικής λειτουργίας. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι αυτές οι τροποποιήσεις ήταν αρκετά δύσκολο να εφαρμοστούν.

2.4.2 Ηλεκτρόλυση με αιολική ενέργεια

Κατά τη διάρκεια των τελευταίων ετών, ο τομέας της αιολικής ενέργειας έχει καθιερωθεί ως ένας οικονομικά αναπτυσσόμενος κλάδος στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, αλλά η χρήση της αιολικής ενέργειας σε αυτόνομα συστήματα ισχύος είναι περιορισμένη, λόγω της έλλειψης των κατάλληλων και οικονομικά βιώσιμων τεχνολογιών για την αποθήκευση της ενέργειας. Το υδρογόνο που παράγεται μέσω της ηλεκτρόλυσης του νερού θα μπορούσε να είναι ένα τέτοιο μέσο αποθήκευσης στο εγγύς μέλλον, ιδίως σε απομονωμένες περιοχές, όπου το κόστος της ηλεκτρικής ενέργειας είναι υψηλό. Ενώ η μεγαλύτερη ερευνητική προσπάθεια έχει επικεντρωθεί στην αξιοποίηση φωτοβολταϊκών συστημάτων για την παραγωγή υδρογόνου μέσω της ηλεκτρόλυσης του νερού, η δυνατότητα σύνδεσης των συσκευών ηλεκτρόλυσης σε ανεμογεννήτριες έχει λάβει λιγότερη προσοχή, δεδομένου ότι οι ανεμογεννήτριες παρέχουν πιο ακανόνιστη ενέργεια σε σύγκριση με μια φωτοβολταϊκή μονάδα.

Το πλέον χαρακτηριστικό παράδειγμα μιας τέτοιας μονάδας είναι η μονάδα επίδειξης παραγωγής υδρογόνου με τροφοδοσία από αιολική ενέργεια στο κέντρο έρευνας ENEA's Casaccia στην Ιταλία. Η μονάδα παραγωγής υδρογόνου με τροφοδοσία από αιολική ενέργεια αποτελείται από μια ανεμογεννήτρια, μια συσκευή ηλεκτρόλυσης, ένα DC-DC μετατροπέα και μια μπαταρία για σύστημα αποθήκευσης. Το εγχείρημα αυτό επικεντρώθηκε στην παραγωγή υδρογόνου και όχι στην αποθήκευση ή τη χρησιμοποίησή του σε

μεγάλη κλίμακα, ως εκ τούτου τα αέρια προϊόντα απελευθερώνονταν στην ατμόσφαιρα. Η μονάδα παρουσιάζεται σχηματικά στην εικόνα 2-12.



Εικόνα 2-12 : Βασικό σύστημα για επίδειξη αιολικής μονάδας παραγωγής υδρογόνου, ENEA Casaccia Ερευνητικό Κέντρο [18].

Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν δύο ανεμογεννήτριες κατά τη διάρκεια αυτού του έργου. Η ανεμογεννήτρια North Wind L-916 από την εταιρεία Northern Power Systems του Vermont, Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής, η οποία εγκαταστάθηκε στο Rutherford Appleton Laboratory's (RAL) Wind Test Site και η ανεμογεννήτρια Riva Calzoni M7S εγκαταστάθηκε στο κέντρο ερευνών ENEA Casaccia κοντά στη Ρώμη. Τελικά, η μονάδα επίδειξης επιλέχθηκε να δημιουργηθεί με την ανεμογεννήτρια Riva Calzoni M7S των 5.2 kW στο ENEA. Αυτή η τουρμπίνα δημιουργούσε στη γεννήτριά της μεταβλητή ταχύτητα. Το μεταβλητής συχνότητας εναλλασσόμενο ρεύμα εξόδου που προέκυπτε στη συνέχεια ανορθωνόταν και μετατρέποταν σε DC που τροφοδοτούσε τη συσκευή ηλεκτρόλυσης και τη

μπαταρία αποθήκευσης. Οι συνθήκες του καιρού ως προς τον άνεμο στην συγκεκριμένη περιοχή δεν ήταν ιδιαίτερα ευνοϊκές (η μέση ετήσια ταχύτητα του ανέμου είναι 2.7 m/s) και οδήγησαν σε χαρακτηρισμό της ισχύος της συσκευής ηλεκτρόλυσης χαμηλότερο από το βέλτιστο που θα επιτυγχανόταν σε μια περιοχή με μεγαλύτερες ταχύτητες ανέμου. Τα αποτελέσματα προσομοίωσης δείχνουν ότι σε μια αυτόνομη εφαρμογή, η πιο οικονομική λύση εξαρτάται από τον άνεμο που πνέει σε κάθε τόπο και την αξιολόγηση των υπολοίπων μερών που χρειάζονται για την αποθήκευση ενέργειας. Για τη συγκεκριμένη μονάδα υδρογόνου, μια προκαταρκτική εκτίμηση της πλέον κατάλληλης συσκευής ηλεκτρόλυσης κατέληξε στο συμπέρασμα ότι μια συσκευή ηλεκτρόλυσης του 1kW θα ήταν η καλύτερη λύση για αυτήν την εφαρμογή.

Η συσκευή ηλεκτρόλυσης επιλέχθηκε για οικονομικούς λόγους από την von Hoerner System GmbH. Το σύστημα είχε τα εξής κύρια χαρακτηριστικά: ισχύς 2.25 kW, τάση 50V, και πίεση λειτουργίας στα 20 bar. Χαρακτηρίζεται από πλήρως αυτόματη λειτουργία (με μόνη εξαίρεση ένα ηλεκτρικό ρεύμα μικρότερο των 20 αμπέρ κατά την έναρξη της λειτουργίας, που πρέπει να εφαρμοστεί ξεχωριστά) . Δεν υπήρχε ανάγκη για αδρανοποίηση του συστήματος και πόλωση της κυψέλης μετά το κλείσιμο . Η μονάδα ηλεκτρόλυσης υποτίθεται πως κρατούσε την εσωτερική πίεση για μερικές ημέρες (ή και εβδομάδες) σε κατάσταση αναμονής (stand-by), και αμέσως εκκινούσε τη διαδικασία, όταν την τροφοδοτούσαμε με ρεύμα και πάλι, αλλά τελικά απέτυχε να το πράξει. Η μέτρηση του ρυθμού ροής του υδρογόνου που προέρχεται από τις μετρήσεις της πίεσης και της θερμοκρασίας που γίνονταν σ' ένα δοχείο (όγκου 50 λίτρων και πίεσης 20 bar) τοποθετημένο στην έξοδο του αερίου υδρογόνου. Μια συσκευή αλκαλικής ηλεκτρόλυσης 10kW HYSOLAR (HE2) από την Casale Chemicals χρησιμοποιήθηκε σε εργαστηριακές δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν από την DLR στη

Στουτγκάρδη για να διερευνηθούν οι επιπτώσεις της διακοπτόμενης λειτουργίας .

Η συσκευή ηλεκτρόλυσης της von Hoerner System σχεδιάστηκε για να λειτουργεί σε τρεις πιθανές "φυσιολογικές" καταστάσεις : έναρξη, κανονική λειτουργία και τερματισμού. Η φάση της έναρξης αντιστοιχεί στην έναρξη της διαδικασίας με μια αρχική πίεση μικρότερη των 20 bar. Κατά την έναρξη, η συσκευή λειτουργεί σε μεταβλητό ρεύμα, με περιορισμό του ρεύματος μέχρι 20 A, εκτός αν η εσωτερική πίεση είναι μεγαλύτερη από 3 bar. Σε υψηλότερες τιμές πίεσης, δε συνιστώνται χαμηλών επιπέδων ρεύματα, προκειμένου να επιτευχθεί η πίεση όσο το δυνατόν συντομότερα. Κατά τη φάση της έναρξης, δε στέλνουμε αέριο στη φιάλη αποθήκευσης, ενώ κάποια ποσότητα αερίου εξαερίζεται στην ατμόσφαιρα προκειμένου να διατηρηθεί η ποιότητα εντός των ορίων ασφαλείας. Όταν επιτευχθεί η πίεση, η συσκευή αρχίζει να προμηθεύει υδρογόνο τη φιάλη αποθήκευσης. Το ρεύμα μεταβαλλόταν σε ένα εύρος από μηδέν έως το μέγιστο ρεύμα (47 A). Ωστόσο, τιμές ρεύματος χαμηλότερες από 20A δε συνιστώνται, επειδή δε διατηρούν καλή ποιότητα στο αέριο. Η φάση αναμονής (stand-by) αντιστοιχεί σε λειτουργία με μηδενικό ρεύμα εισόδου. Σ' αυτές τις συνθήκες, η συσκευή δεν παράγει καμιά ροή αερίου στο δοχείο, αλλά θα έπρεπε να ήταν σε θέση να κρατήσει την εσωτερική πίεση (για μερικές ημέρες ή ακόμα και εβδομάδες, σύμφωνα με τον κατασκευαστή), ενώ αναμένουμε για την αποκατάσταση της παροχής ρεύματος (δηλαδή αμέσως μόλις η αιολική ενέργεια γίνει ξανά διαθέσιμη).

Ο DC-DC μετατροπέας αποτελείται από τρεις μονάδες των 0.8 kW (κατασκευασμένες από την Power Control Systems) που δουλεύουν παράλληλα και θα μπορούσαν να παρέχουν μια μεταβλητή τάση από 7 έως 50V, η οποία ελέγχεται από ένα σήμα 0-10 V (DC). Η μονάδα αποθήκευσης της μπαταρίας περιελάμβανε 54 σειριακά συνδεδεμένες κυψέλες μολύβδου-

οξέος με τάση 2 V το καθένα και χωρητικότητα 330 Ah, για συνολική χωρητικότητα 35.6 kWh. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η χωρητικότητα ίσως δεν ήταν πλήρως διαθέσιμη, λόγω της γήρανσης της μπαταρίας.

Κατά τη διάρκεια λειτουργίας της μονάδας παραγωγής υδρογόνου με αιολική ενέργεια, παρατηρήθηκαν συγκεκριμένα προβλήματα. Όσον αφορά τη μονάδα ηλεκτρόλυσης, τα περισσότερα προβλήματα οφείλονται στα υψηλά επίπεδα προσμίξεων του υδρογόνου σε οξυγόνο κατά τη λειτουργία σε χαμηλού επιπέδου ρεύματα και στα υψηλά επίπεδα προσμίξεων οξυγόνου στο υδρογόνο μετά από μερικές ώρες σε αναμονή λειτουργίας (stand-by), που και οι δύο συνθήκες οδηγούν σε αυτόματη διακοπή της λειτουργίας της μονάδας. Επιπλέον, ο ρυθμός απώλειας πίεσης κατά τη διάρκεια της αναμονής ήταν πολύ υψηλός. Για να αντιμετωπιστούν όλες αυτές οι δυσλειτουργίες, ελέγχθηκαν και σφίχθηκαν όλες οι φλάντζες και οι συνδέσεις των σωληνώσεων, ενώ όλοι οι τεφλόν σωλήνες αντικαταστάθηκαν με σωλήνες από PVC στις γραμμές μέτρησης της ποιότητας του αερίου. Για να αποφευχθεί η πτώση πίεσης κατά τη διάρκεια της αναμονής και για την πρόληψη της ρύπανσης του αισθητήρα ατμόσφαιρας, εγκαταστάθηκαν στους αισθητήρες ποιότητας του αερίου βαλβίδες ελεγχόμενες από τάση, δεδομένου ότι οι αρχικές πλαστικές βαλβίδες αποδείχθηκαν ανεπαρκείς. Αυτές οι ενέργειες έλυσαν τα περισσότερα από τα προβλήματα, με μοναδική εξαίρεση την κακή ποιότητα του οξυγόνου σε χαμηλά ρεύματα. Η συνολική απόδοση της συστοιχίας των κυψελών βρέθηκε να είναι τυπικά γύρω στο 40% , με ανώτατο όριο το 45%. Αυτές οι τιμές ήταν πολύ χαμηλές σε σύγκριση με τις τιμές άνω του 60 %, που βρέθηκαν για την HYSOLAR Electrolyser 2 στο DLR, στη Στουτγκάρδη.

Ένα άλλο σύστημα ανεμογεννήτριας-κυψέλης υδρογόνου έχει εγκατασταθεί στο Πανεπιστήμιο του Κεμπέκ στο Trois - Rivières, στον Καναδά. Το σύστημα αυτό πραγματικά λειτουργεί με αυτόνομη λειτουργία [19]. Τα κύρια

αποτελέσματα αφορούν τη λειτουργία του PEMFC που περιγράφεται από τους Agbossou et al [20]. Το σύστημα αυτό αποτελείται από τα ακόλουθα μέρη :

- Ένα υβριδικό σύστημα ενέργειας από τη Bergey Windpower Co, μοντέλο Excel. Αυτό αποτελείται από μια ανεμογεννήτρια που ήταν σε θέση να δώσει μια μέγιστη ισχύ εξόδου της τάξης των 10 kW. Η ανεμογεννήτρια εγκαταστάθηκε σ' έναν πύργο 30 μέτρων. Η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας ξεκινά με ελάχιστη ταχύτητα ανέμου περίπου στα 3.4 m/s και φτάνει τη μέγιστη ισχύ των 10 kW σε ταχύτητες ανέμου 13.0 m/s.

- Μια συσκευή ηλεκτρόλυσης 5 kW που κατασκευάζεται από τη Stuart Energy Systems, η οποία ήταν σε θέση να δώσει έως 1 m³/h υδρογόνο, το οποίο στη συνέχεια καθαρίζεται, ξηραίνεται και συμπιέζεται στα 7 bar.

- Το υδρογόνο συμπιέζεται περαιτέρω έως τα 10 bar, και κατευθύνεται σε μία δεξαμενή αποθήκευσης με χωρητικότητα 3.8 m³.

- Μια κυψέλη καυσίμου με μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων των 5 kW - 24 V (DC), μοντέλο MK5-E, που κατασκευάζεται από την Ballard Power Systems, με μια τάση εξόδου από 19 - 35V.

- Μπαταρίες 48V για τη σταθεροποίηση τάσης

- Έναν ελεγκτή DC συμπεριλαμβανομένων των μπαταριών για τη μεταφορά της ενέργειας.

- Έναν αντιστροφέα DC-AC, ο οποίος έδινε μια σταθερή έξοδο 60 Hz 115 V προς το φορτίο.

Η διαχείριση της ενέργειας του συστήματος αυτού ελέγχεται αυτόνομα μέσα από την κατάσταση φόρτισης (SOC) των μπαταριών [19]. Αρχικά, οι μπαταρίες SOC είχαν οριστεί να ξεκινούν τη συσκευή ηλεκτρόλυσης στο 99% ή και παραπάνω και να τη σταματούν στο 90% του SOC. Ωστόσο, λόγω του ανεπαρκούς ρεύματος από τις πρωτογενείς πηγές, η συσκευή ηλεκτρόλυσης τροφοδοτούνταν από τις μπαταρίες, έτσι τα επίπεδα SOC ρυθμίστηκαν αργότερα στο 90% και 84% αντίστοιχα. Η απόδοση του συστήματος που

παρουσιάζεται αφορά μια τυπική μέρα και για μακροχρόνια λειτουργία. Κατά τη διάρκεια της τυπικής μέρας, η μέγιστη διαθέσιμη ισχύς ήταν 1.5 kW από την ανεμογεννήτρια και 250 W από τη φωτοβολταϊκή γεννήτρια. Κατά τη διάρκεια της μακροχρόνιας λειτουργίας, η μέγιστη διαθέσιμη ισχύς ήταν 2.7 kW από την ανεμογεννήτρια και 281 W από τα φωτοβολταϊκά. Η διαθέσιμη ισχύς είναι πολύ χαμηλή σε σύγκριση με τη θεωρητική των 11 kW. Υπήρχε ένα διάστημα περίπου 6 λεπτών μεταξύ των λειτουργιών του συμπιεστή διάρκειας 2 λεπτών.

Η απόδοση του ρεύματος, δηλαδή ο παράγοντας χρησιμοποίησης της συσκευής ηλεκτρόλυσης ήταν 85%, η συνολική απόδοση της συσκευής ηλεκτρόλυσης με τη λειτουργία του συμπιεστή ήταν 60%, και η συνολική απόδοση της συσκευής ηλεκτρόλυσης όταν ο συμπιεστής δε λειτουργούσε ήταν 65% [19]. Σύμφωνα με τον ορισμό της σχετικής απόδοσης, η μόνη διαφορά μεταξύ των δύο θα αφορούσε την κατανάλωση ισχύος του συμπιεστή, της μονάδας ελέγχου και της διαρροής του υδρογόνου. Δεν έχει αναφερθεί, αλλά μπορεί επίσης να περιλαμβάνει την κατανάλωση ρεύματος για τον καθαρισμό και την ξήρανση του υδρογόνου.

Σύμφωνα με τους Agbossou et al [20], για το ίδιο σύστημα, η απόδοση της συσκευής ηλεκτρόλυσης χωρίς το συμπιεστή είναι 65% σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (περίπου 23°C) και 71% στους 55°C. Υπάρχει μια μείωση της τάξης του 5 % σε αυτές τις αποδόσεις όταν το υδρογόνο συμπιέζεται. Η αξιολόγηση των πειραματικών αποτελεσμάτων, οδήγησε στο συμπέρασμα ότι για μια μέση ταχύτητα ανέμου (στην περιοχή δοκιμής) της τάξης των 6 m/s, η οποία μεταφράζεται σε μια μέση ισχύ ανεμογεννητριών περίπου 2 kW, ο ρυθμός παραγωγής του υδρογόνου ήταν περίπου 0.4 m³/h. Το υδρογόνο στη συνέχεια κατευθύνθηκε από τη δεξαμενή απομόνωσης μέσω ενός συμπιεστή στο σύστημα αποθήκευσης υδρογόνου. Εκτός από τη χαμηλή πίεση αποθήκευσης, οι Agbossou et al [20] δοκίμασαν επίσης μια υψηλή πίεση της

τάξης των 207 bar χρησιμοποιώντας ένα υψηλής πίεσης συμπιεστή που κατασκευάζεται από την FuelMaker Corporation. Αυτός ο συμπιεστής έχει ροή $4.5 \text{ m}^3/\text{h}$ και χρησιμοποιεί ισχύ 1.6 kW. Το συμπιεσμένο υδρογόνο αποθηκεύεται σε δεξαμενές υψηλής πίεσης όγκου 110 L η κάθε μία.

Το ηλεκτρικό σύστημα αποτελείται από ένα σύστημα κυψέλης καυσίμου των 5 kW συνδεδεμένο σε DC δίκτυο, μέσα από ένα μετατροπέα DC - DC (24/48 V). Η συγκεκριμένη κυψέλη καυσίμου αποτελείται από ένα σύνολο 35 κυψελών που συνδέονται σε σειρά. Κάθε κυψέλη έχει εμβαδόν επιφανείας 225 cm^2 . Η διάταξη της μεμβράνης ηλεκτροδίου αποτελείται κυρίως από ηλεκτρόδια γραφίτη και μια μεμβράνη DowTM. Τα αντιδρώντα αέρια (υδρογόνο και αέρας) είναι υγροποιημένα εντός της στοίβας. Το υδρογόνο επανακυκλοφορεί στην άνοδο και ο αέρας κατευθύνεται προς την κάθοδο. Η πίεση του υδρογόνου στην είσοδο της ανόδου και η πίεση του αέρα στην είσοδο και την έξοδο της καθόδου διατηρούνται στα 3 bar . Ο μετατροπέας DC - DC έχει απόδοση που υπερβαίνει το 95%. Η απόδοση του συστήματος κυψελών καυσίμου για τη μετατροπή του υδρογόνου σε ηλεκτρική ενέργεια είναι περίπου 45% για ισχύ 4 kW. Ως εκ τούτου, η συνολική απόδοση του ηλεκτρικού συστήματος είναι περίπου 42%. Το σύστημα αυτό προτείνεται για τη σταθεροποίηση της παροχής ηλεκτρικής ενέργειας για σταθμούς επικοινωνίας.

Μια άλλη ενδιαφέρουσα εφαρμογή της ηλεκτρόλυσης με τη βοήθεια του αέρα έχει μελετηθεί στο Εργαστήριο Εναλλακτικής Ενέργειας στο Τεχνικό Πανεπιστήμιο Εφαρμοσμένων Επιστημών Στράλσουντ, στη Γερμανία [21]. Η ανεμογεννήτρια που χρησιμοποιήθηκε είναι τύπου Ventis 20-100 (εικόνα 2-13), με ισχύ 100 kW.



Εικόνα 2-13: Ανεμογεννήτρια τύπου Ventis 20-100

Η δύο ταχυτήτων ασύγχρονη γεννήτρια με 20 kW και 100 kW γυρνάει στις 1000 rpm ή 1.500 rpm αντίστοιχα. Ακόμα χρησιμοποιήθηκε ένα αλκαλικό σύστημα ηλεκτρόλυσης από την Elwatec GmbH Grimma που παρείχε υδρογόνο μέχρι και 25 bar και ένας συμπιεστής υδρογόνου που αύξανε την πίεση έως 300 bar. Μετά την έξοδο από τη συσκευή ηλεκτρόλυσης, το υδρογόνο καθαρίζεται και ξηραίνεται. Η δεξαμενή αποθήκευσης υδρογόνου περιέχει 200 m³ H₂ στα 25 bar. Μπορεί να γεμίσει σε 50 ώρες (4 m³ / h H₂).

Για να πετύχουμε λειτουργία σταθερής κατάστασης, η τιμή του ρεύματος ορίστηκε στα 120 A. Αρχικά, όταν το σύστημα βρίσκεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και πίεσης, το σύστημα ελέγχου εφαρμόζει ένα περιορισμό στο ρεύμα μέχρις ότου η πίεση στο σύστημα φτάσει τα 13bar. Σ' αυτό το σημείο, μπορεί να ξεκινήσει η παραγωγή υδρογόνου. Μετά την επίτευξη των 13 bar, παύει ο αρχικός περιορισμός του ρεύματος και πλέον το ρεύμα περιορίζεται μόνο από τη θερμοκρασία. Χρειάζονται περίπου 45 λεπτά στη συσκευή ηλεκτρόλυσης για να επιτευχθεί η θερμοκρασία λειτουργίας των 75°C και ως εκ τούτου το ρεύμα των 120 A. Η αναφερόμενη απόδοση της συσκευής ηλεκτρόλυσης είναι περίπου στο 56 % και σε σχέση με το LHV είναι πολύ χαμηλή [21]. Η συσκευή ηλεκτρόλυσης έχει επίσης δοκιμαστεί υπό ένα

ελεγχόμενο καθεστώς λειτουργίας, πιθανώς μέσω ενός προσομοιωτή μεταβλητής ισχύος. Εξετάζοντας προσεκτικά τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται από το Fachhochschule Stralsund [21, 22], δεν υπήρξε καμία άμεση σύνδεση μεταξύ της ανεμογεννήτριας και της συσκευής ηλεκτρόλυσης, αν και αυτό φαίνεται να είναι ο στόχος της μελέτης.

2.4.3 Ηλεκτρόλυση με γεωθερμική ενέργεια

Η γεωθερμική ενέργεια μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πηγή θερμικής ενέργειας για την παροχή θερμότητας για ηλεκτρόλυση υψηλής θερμοκρασίας και έτσι να υποκαταστήσει ένα μέρος της απαιτούμενης ηλεκτρικής ενέργειας. Οι Jonsson et al [23] διεξήγαγαν μια μελέτη για τη χρήση της γεωθερμικής ενέργειας στην παραγωγή υδρογόνου. Η γεωθερμική ενέργεια θα μπορούσε να προμηθεύσει ενέργεια το γερμανικό μοντέλο υψηλής θερμοκρασίας HOT ELLY, το οποίο λειτουργεί στους 800 - 1000°C. Γεωθερμικό υγρό χρησιμοποιήθηκε για τη θέρμανση νερού έως τους 200 °C, για παραγωγή ατμού. Ο ατμός θερμαίνεται περαιτέρω στους 900 °C χρησιμοποιώντας τη θερμότητα που παράγεται εντός της μονάδας ηλεκτρόλυσης. Η ηλεκτρική ισχύς αυτής της διαδικασίας μειώθηκε από 4.6 kWh ανά κυβικό μέτρο υδρογόνου (kWh/m³ H₂) σε 3.2 kWh/m³ H₂, δηλαδή η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας μειώθηκε κατά 30% περίπου. Η γεωθερμική ενέργεια που απαιτείται κατά τη διαδικασία της παραγωγής υδρογόνου μέσω ηλεκτρόλυσης υψηλής θερμοκρασίας εκτιμάται ότι είναι περίπου 0.5kWh/m³ H₂. Η τιμή της γεωθερμικής ενέργειας ήταν περίπου 8-10 % της ηλεκτρικής ενέργειας. Μ' αυτό τον τρόπο θα μπορούσε να επιτευχθεί μια σημαντική μείωση του κόστους παραγωγής του υδρογόνου. Σύμφωνα μ' αυτή τη μελέτη, η χρήση της ηλεκτρόλυσης υψηλής θερμοκρασίας που τροφοδοτείται με γεωθερμικό ατμό

στους 200°C, θα οδηγούσε σε μείωση του κόστους παραγωγής κατά 19% περίπου.

2.4.4 Φωτοηλεκτρόλυση

Το υδρογόνο μπορεί επίσης να παραχθεί με φωτοηλεκτρόλυση του νερού, η οποία είναι μια άλλη εκδοχή αποσύνθεσης του νερού με χρήση ηλιακής ενέργειας ως κινητήρια δύναμη. Οι Fujishima και Honda [24] ήταν οι πρώτοι που ανέφεραν την παραγωγή υδρογόνου και οξυγόνου σε μια φωτοηλεκτροχημική κυψέλη χρησιμοποιώντας ένα ηλεκτρόδιο από TiO_2 φωτιζόμενο με φως κοντά στο υπεριώδες. Πολλοί άλλοι ερευνητές έχουν μελετήσει το φαινόμενο αυτό από τότε.

Η μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε χρήσιμες μορφές ενέργειας μπορεί να διαχωριστεί σε θερμικές και φωτονικές διαδικασίες. Στις ηλιακές φωτονικές διεργασίες, τα ηλιακά φωτόνια απορροφώνται άμεσα από έναν απορροφητή, χωρίς να γίνει πλήρη μετατροπή της ενέργειας σε θερμότητα. Ο απορροφητής μπορεί είτε να μετατρέψει ένα μέρος της ενέργειας των φωτονίων σε ηλεκτρική (όπως σε μια φωτοβολταϊκή κυψέλη), είτε να αποθηκεύσει μέρος της ως χημική ενέργεια σε μια ενδόθερμη χημική αντίδραση (όπως στη φωτοσύνθεση ή στη διάσπαση του νερού σε υδρογόνο και οξυγόνο). Η τελευταία αυτή διαδικασία είναι η ηλιακή φωτοπαραγωγή ή αλλιώς φωτοηλεκτρόλυση νερού. Τα περισσότερα συστήματα μπορούν να ταξινομηθούν σε μία από τις ακόλουθες κατηγορίες :

i) Φωτοχημικά συστήματα, (ηλιακό φως απορροφάται από μόρια απομονωμένα σε διάλυμα),

ii) Συστήματα ημιαγωγών, (το φως του ήλιου απορροφάται από έναν ημιαγωγό, είτε ως σωματίδιο σε ένα υγρό ή ως μια μακροσκοπική μονάδα σε μια φωτοβολταϊκή κυψέλη ή μια ηλεκτροχημική κυψέλη) ,

iii) Φωτοβιολογικά συστήματα, (ηλιακό φως απορροφάται από ένα χλωροπλάστη ή άλγη σε μια διάταξη συζευγμένη με ένα ένζυμο παραγωγής υδρογόνου) και

iv) Υβριδικά συστήματα, (συνδυασμός των τριών προηγούμενων) .

Σε φωτοχημικά συστήματα, δεδομένου ότι το καθαρό νερό δεν απορροφά την ηλιακή ακτινοβολία, με εξαίρεση στο υπέρυθρο, όπου οι ενέργειες του φωτονίου είναι πολύ χαμηλές για την προσομοίωση φωτοχημικής δράσης, κάθε φωτοχημική διαδικασία που οδηγεί σε διάσπαση του νερού πρέπει να περιλαμβάνει έναν ευαισθητοποιητή, ο οποίος είναι ένα μόριο ή ένας ημιαγωγός που είναι σε θέση να απορροφήσει το φως του ήλιου και να διεγείρει τις φωτοχημικές αντιδράσεις οι οποίες οδηγούν στην παραγωγή αερίων υδρογόνου και οξυγόνου. Το μοναδικό φωτοχημικό σύστημα στο οποίο μια πλήρης αντίδραση διάσπασης του νερού έχει καταγραφεί στο έργο του Κατάκη [25, 26], όπου χρησιμοποιήθηκε ως ευαισθητοποιητής το τρις-[1-(4 - μεθοξυφαινυλ)-2-φαινυλ-1,2-αιθυλενο-διθιολενικό -S , S] βολφραμίου.

Στις φωτοηλεκτροχημικές κυψέλες, χρησιμοποιείται είτε σαν άνοδος είτε σαν κάθοδος

(ή και τα δύο) ένας φωτο-απορροφητικός ημιαγωγός. Στην κυψέλη των Fujishima και Honda [24], χρησιμοποιήθηκε ως φωτοάνοδος ένα ενιαίο κρύσταλλο διοξειδίου του τιτανίου και τα ηλεκτρόνια που απελευθερώνονταν από την άνοδο κατευθύνονταν μέσω ενός καλωδίου σε ένα ηλεκτρόδιο από λευκόχρυσο (Pt), όπου αναπτυσσόταν το υδρογόνο. Οι πιο αποδοτικές κυψέλες (~ 13%) αναφέρεται ότι είναι εκείνες που περιλαμβάνουν μια φωτοκάθοδο από p-InP, πάνω στο οποίο υπάρχουν μικροσκοπικά κομμάτια λευκόχρυσου.

Στα φωτοβιολογικά συστήματα υπάρχουν οι φωτοσυνθετικοί οργανισμοί που αποθηκεύουν την ηλιακή ενέργεια. Κανονικά τα φωτοσυνθετικά συστήματα δεν παράγουν υδρογόνο, αλλά μετατρέπουν το CO₂ σε

υδατάνθρακες. Παρ' όλα αυτά, είναι δυνατόν να τροποποιήσουμε τις συνθήκες αν το αναγωγικό άκρο της φωτοσυνθετικής διαδικασίας συνδεθεί μ' ένα ένζυμο που παράγει υδρογόνο, όπως της υδρογενάσης ή της νιτρογενάσης. Τα πιο αποδοτικά φωτοβιολογικά συστήματα για την παραγωγή υδρογόνου / οξυγόνου είναι εκείνα που χρησιμοποιούν μικροάλγη, όπως η πράσινη άλγη και τα κυανοβακτήρια. Οι αποδόσεις αυτών των συστημάτων υπό ιδανικές συνθήκες προσεγγίζουν περίπου το 10 %, αλλά υπάρχει μια μεγάλη δυσκολία που προκύπτει από το γεγονός ότι τα συστήματα της άλγης παθαίνουν κορεσμό σε μεγάλη ηλιακή ένταση [27].

2.5 Μοντελοποίηση και προσομοίωση της ηλεκτρόλυσης του νερού

Τα τελευταία χρόνια, έχει δημιουργηθεί ένας μεγάλος αριθμός μαθηματικών μοντέλων που περιγράφουν τη διαδικασία της ηλεκτρόλυσης του νερού. Μερικά απ' αυτά τα μοντέλα έχουν ενσωματωθεί σε προγράμματα προσομοίωσης, τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη βελτιστοποίηση και ανάπτυξη των ενεργειακών συστημάτων υδρογόνου.

2.5.1 Μοντελοποίηση της ηλεκτρόλυσης του νερού για την παραγωγή υδρογόνου

Το έργο του Ulleberg [28] είναι το πιο χαρακτηριστικό παράδειγμα της μοντελοποίησης ηλεκτρόλυσης του νερού. Το ηλεκτρόδιο της συσκευής ηλεκτρόλυσης μπορεί να μοντελοποιηθεί μαθηματικά χρησιμοποιώντας εμπειρικές σχέσεις ρεύματος τάσης (I-V). Πολλοί ερευνητές έχουν προτείνει εμπειρικά μοντέλα I-V για ηλεκτρόλυση, αλλά η βασική μορφή της καμπύλης

I-V που θα παρουσιαστεί στη συνέχεια, βασίζεται στο έργο των Griesshaber και Sick [29] και δίνεται από την ακόλουθη εξίσωση, αρκεί η θερμοκρασία να είναι γνωστή:

$$V = V_{avt.} + \frac{r}{A} \cdot I + s \cdot \log\left(\frac{t}{A} \cdot I + 1\right) \quad (2-1)$$

όπου:

V είναι η τάση λειτουργίας της κυψέλης (σε V)

$V_{avt.}$ είναι η αντιστρεπτή τάση της κυψέλης (σε V)

r είναι η ωμική αντίσταση της συσκευής ηλεκτρόλυσης (σε Ω)

s, t είναι συντελεστές για την υπέρταση στα ηλεκτρόδια

A είναι η επιφάνεια του κάθε ηλεκτροδίου (σε m^2)

I είναι η ένταση του ρεύματος που διαρρέει την κυψέλη (σε A).

Για να μοντελοποιήσουμε σωστά τη θερμοκρασιακή εξάρτηση των υπερτάσεων, πρέπει η προηγούμενη εξίσωση να τροποποιηθεί με ένα πιο λεπτομερές μοντέλο I-V που να λαμβάνει υπόψη του τη θερμοκρασιακή εξάρτηση της ωμικής αντίστασης r και τους συντελεστές για την υπέρταση s και t . Η ακόλουθη εξίσωση, η οποία περιγράφει το θερμοκρασιακά εξαρτώμενο μοντέλο, προτάθηκε από τον Ulleberg [28]:

$$V = V_{avt.} + \frac{r_1 + r_2 \cdot T}{A} \cdot I + (s_1 + s_2 \cdot T + s_3 \cdot T^2) \cdot \log\left(\frac{t_1 + t_2/T + t_3/T^2}{A} \cdot I + 1\right) \quad (2-2)$$

όπου:

r_i είναι παράμετροι για την ωμική αντίσταση της συσκευής ηλεκτρόλυσης, ($i=1...2$)

s_i, t_i είναι παράμετροι για την υπέρταση στα ηλεκτρόδια, ($i=1...3$)

A είναι η επιφάνεια του κάθε ηλεκτροδίου (σε m^2)

T είναι η θερμοκρασία της συσκευής ηλεκτρόλυσης (σε °C).

Οι εμπειρικές παράμετροι που προαναφέρθηκαν μπορούν να υπολογιστούν αριθμητικά χρησιμοποιώντας τεχνικές μη-γραμμικής παλινδρόμησης.

Η θερμοκρασία του ηλεκτρολύτη, η οποία επηρεάζει την καμπύλη I-V και την απόδοση Faraday μπορεί να υπολογιστεί χρησιμοποιώντας απλά και περισσότερο σύνθετα θερμικά μοντέλα. Ο Ulleberg [28] πρότεινε μια μέθοδο στην οποία η θερμοκρασία T υπολογίζεται από ένα μοντέλο που συγκεντρώνει τις θερμικές χωρητικότητες. Σε γενικές γραμμές, η θερμική ενέργεια που παράγεται στην ηλεκτρόλυση λόγω αναποτελεσματικότητας στις κυψέλες αποθηκεύεται εν μέρει στην περιβάλλουσα μάζα και εν μέρει μεταφέρεται στο περιβάλλον, είτε με φυσικές διεργασίες είτε με βοηθητική ψύξη.

Το συνολικό θερμικό ισοζύγιο ενέργειας στη συσκευή ηλεκτρόλυσης θα μπορούσε να εκφραστεί με τη γραμμική, πρώτης τάξεως, ανομοιογενή διαφορική εξίσωση:

$$\frac{dT}{dt} + aT - b = 0 \quad (2-3)$$

από την οποία προκύπτει η παρακάτω λύση:

$$T(t) = \left(T_{ini} - \frac{b}{a}\right) \exp(-at) + \frac{b}{a} \quad (2-4)$$

όπου T_{ini} είναι η θερμοκρασία της κυψέλης στις αρχικές συνθήκες (σε °C).

Η θερμοκρασία T της συσκευής ηλεκτρόλυσης μπορεί να υπολογιστεί χρησιμοποιώντας μεθόδους διαδοχικών αντικαταστάσεων [28].

2.5.2 Εργαλεία προσομοίωσης για την παραγωγή υδρογόνου από ΑΠΕ

Τα μαθηματικά μοντέλα της ηλεκτρόλυσης του νερού σε συνδυασμό με τα μοντέλα που περιγράφουν τη συμπεριφορά των άλλων μερών των συστημάτων παραγωγής ενέργειας από υδρογόνο έχουν ενσωματωθεί σε πακέτα λογισμικού (TRNSYS, MATLAB Simulink, κλπ), τα οποία μπορούν να προσομοιώσουν ένα σύστημα όπου το υδρογόνο παράγεται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Το TRNSYS είναι ένα παροδικό πρόγραμμα προσομοίωσης, το οποίο είναι σε θέση να εκτελέσει παραμετρικές μελέτες προκειμένου να βρεθούν πιθανοί σχηματισμοί του συστήματος για διαφορετικές συνθήκες και φορτία. Μια επιπλέον βιβλιοθήκη του TRNSYS που περιέχει μοντέλα παραγωγής ενέργειας από υδρογόνο ονομάζεται HYDROGEMS και έχει επίσης δημιουργηθεί στο Ινστιτούτο Ενεργειακής Τεχνολογίας (IFE, Νορβηγία). Αυτή η βιβλιοθήκη περιλαμβάνει μεταξύ άλλων υπορουτίνες για αλκαλική ηλεκτρόλυση του νερού, για υψηλής πίεσης αποθήκευση αερίου υδρογόνου, για κυψέλες καυσίμου με μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC) και για αλκαλικές κυψέλες καυσίμου (AFC). Τα μοντέλα ελέγχθηκαν και επαληθεύτηκαν ως προς τις διάφορες μονάδες επίδειξης παραγωγής ενέργειας από υδρογόνο. Σύμφωνα με τους προγραμματιστές της, αυτή η βιβλιοθήκη με μερικές τροποποιήσεις μπορεί να χρησιμοποιηθεί και σε άλλα προγράμματα προσομοίωσης όπως το MATLAB Simulink [30].

Οι Ulleberg και Morner [31] χρησιμοποίησαν αυτά τα εργαλεία για να προσομοιώσουν ένα ηλιακό σύστημα υδρογόνου που αποτελείται από μια φωτοβολταϊκή συστοιχία, μια συσκευή ηλεκτρόλυσης, ένα σύστημα αποθήκευσης υδρογόνου, μια κυψέλη καυσίμου, έναν καταλυτικό καυστήρα, μια μπαταρία μολύβδου-οξέος, μετατροπείς DC/DC και DC/AC, έναν ηλιακό συλλέκτη και μια δεξαμενή αποθήκευσης νερού. Σε αυτή τη μελέτη οι προσομοιώσεις διεξήχθησαν για συμβατικές κατοικίες χαμηλής ενέργειας που

βρίσκονται στα βόρεια γεωγραφικά πλάτη. Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης έδειξαν ότι το μέγεθος του ηλιακού συστήματος υδρογόνου για ένα συμβατικό χαμηλής ενεργειακής κατανάλωσης σπίτι που βρίσκεται στο Τρόντχάιμ της Νορβηγίας (63°B) θα πρέπει να είναι αρκετά μεγάλο. Αυτό θα μπορούσε να αποδοθεί στις υψηλές απαιτήσεις ενέργειας και στη χαμηλή ηλιακή ακτινοβολία που είναι διαθέσιμη σ' αυτές τις περιοχές. Για το ίδιο σπίτι, αλλά σε χαμηλότερα γεωγραφικά πλάτη, όπου οι περιοχές έχουν μεγαλύτερη ηλιοφάνεια, ή και με χαμηλότερες ενεργειακές απαιτήσεις έτρεξε μια προσομοίωση, η οποία έδειξε ότι το μέγεθος του ηλιακού συστήματος υδρογόνου θα μπορούσε να μειωθεί σημαντικά. Σύμφωνα μ' αυτή τη μελέτη, είναι σημαντική η ελαχιστοποίηση των θερμικών και ηλεκτρικών φορτίων πριν από το σχεδιασμό ενός ηλιακού συστήματος υδρογόνου για την ενεργειακή αυτάρκεια των κτιρίων.

Οι Ulleberg και Pryor [32] προσπάθησαν να βελτιστοποιήσουν και να ενσωματώσουν τα συστήματα υδρογόνου που τροφοδοτούνται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας σε μηχανές diesel μικρού δικτύου. Χρησιμοποίησαν το TRNSYS προκειμένου να προσομοιάσουν την ενσωμάτωση ενός συστήματος μετατροπής της αιολικής ενέργειας και ενός συστήματος υδρογόνου που αποτελείται από μια συσκευή ηλεκτρόλυσης, μια δεξαμενή αποθήκευσης υδρογόνου και μια κυψέλη καυσίμου σε ένα σύστημα κινητήρα diesel. Η υπάρχουσα μηχανή diesel έχει ισχύ 1.5 MW και 4 GWh/έτος και βρίσκεται σε ένα νησί περίπου 40 χιλιόμετρα από τις ακτές της Δυτικής Αυστραλίας. Στην τοποθεσία αυτή έχουμε υψηλές ταχύτητες ανέμου και σχετικά υψηλό κόστος καυσίμων. Στην αρχή έγινε προσομοίωση της ενσωμάτωσης μιας ανεμογεννήτριας (σύστημα ανεμογεννήτριας-Diesel) και στη συνέχεια μελετήθηκε και το ενεργειακό σύστημα υδρογόνου (Diesel - ανεμογεννήτρια - υδρογόνο). Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης έδειξαν ότι η αντικατάσταση μιας γεννήτριας πετρελαίου με ένα σύστημα κυψέλης

καυσίμου υδρογόνου μπορεί να οδηγήσει σε σημαντική εξοικονόμηση καυσίμων σε συνδυασμό με μια πολύ σημαντική μείωση της χαμένης ενέργειας σε σύγκριση με το σύστημα πετρελαίου μόνο, ή εναλλακτικά με το σύστημα πετρελαίου-ανεμογεννήτριας.

Οι Glockner et al [33] παρουσίασαν μια παρόμοια μελέτη προσομοίωσης σε υπολογιστή που αναφερόταν σε ένα προγραμματισμένο έργο επίδειξης συστήματος ανεμογεννήτριας-υδρογόνου σε ένα νησί στα ανοικτά της δυτικής ακτής της Νορβηγίας. Ο σκοπός αυτής της μελέτης ήταν να παρουσιάσει λύσεις σχετικά με τον έλεγχο και το σχεδιασμό του συστήματος ανεμογεννήτριας - υδρογόνου για εφαρμογή σε κτίρια. Παράλληλα αναπτύχθηκε και ένα οικονομικό μοντέλο το οποίο συνδέθηκε με τα αποτελέσματα της μελέτης προσομοίωσης. Προτάθηκαν δύο λύσεις: η πρώτη όπου το σύστημα μετατροπής της αιολικής ενέργειας είχε τέτοιες διαστάσεις ώστε να εκμεταλλευτεί τις πολύ καλές συνθήκες στο νησί και να εξάγει το πλεόνασμα ενέργειας στο τοπικό δίκτυο, και η δεύτερη, όπου το σύστημα ανεμογεννήτριας -υδρογόνου να λειτουργεί σε αυτόνομη λειτουργία. Το σύστημα υδρογόνου που προσομοιώθηκε αποτελείται από μια προηγμένη συσκευή ηλεκτρόλυσης υψηλής πίεσης από την GHW με ισχύ 225 kW σε κανονικές συνθήκες λειτουργίας των 30 bar και 80°C, από μια κυψέλη καυσίμου με μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων με λειτουργία σε θερμοκρασία 80°C και παροχή αερίου σε πίεση 3 bar, ένα συμπιεστή, ένα σύστημα αποθήκευσης υδρογόνου και ένα καυστήρα υδρογόνου με ενεργειακή απόδοση 95%. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων το μέγεθος του συστήματος αποθήκευσης υδρογόνου εξαρτάται από το μέγεθος της ανεμογεννήτριας και του τρόπου λειτουργίας του συστήματος. Για την αυτόνομη λειτουργία η μονάδα αποθήκευσης συμβάλλει σημαντικά στις επενδυτικές δαπάνες. Μια προκαταρκτική οικονομική ανάλυση που έγινε στην παρούσα μελέτη έδειξε ότι το σύστημα ανεμογεννήτριας-υδρογόνου έχει

κόστος επένδυσης τέσσερις φορές υψηλότερο απ' ό τι ένα αντίστοιχο σύστημα ανεμογεννήτριας-ντίζελ. Χρησιμοποιώντας μια συσκευή ρύθμισης της θερμότητας και αυξάνοντας τη μέγιστη ισχύ της ανεμογεννήτριας θα μπορούσε να μειωθεί η ποσότητα του αποθηκευμένου υδρογόνου. Σε περιόδους με περίσσεια αιολικής ενέργειας το σύστημα μετατροπής της αιολικής ενέργειας θα μπορούσε να προμηθεύσει με ενέργεια έναν ηλεκτρικό λέβητα που θα συνδέεται με ένα ρυθμιστή θερμότητας. Στην περίπτωση αυτή, η ισχύς του υδρογόνου μπορεί να μη χρειάζεται καθόλου ή τουλάχιστον το μέγεθος της θα μπορούσε να μειωθεί σημαντικά.

Οι El-Shatter et al [34] χρησιμοποίησαν το λογισμικό MATLAB SIMULINK για να προσομοιώσουν ένα υβριδικό σύστημα φωτοβολταϊκών-κυψελών καυσίμου. Το σύστημα αποτελείται από μια συστοιχία πολυκρυσταλλικών φωτοβολταϊκών τύπου Solarex MSX-56, μια συσκευή ηλεκτρόλυσης Unipolar Stuart, μια δεξαμενή αποθήκευσης υδρογόνου, μια συστοιχία κυψελών καυσίμου με μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Kreuter W, and Hofmann H, 1998, "Electrolysis: the important energy transformer in a world of sustainable energy", *Int. J. Hydrogen Energy* 23(8): 661-666.
- [2] Neagu C, Jansen H, Gardeniers H, and Elwenspoek M, 2000, "The electrolysis of water: An actuation principle for MEMS with a big opportunity", *Mechatronics*: 571-581.
- [3] Millet P, Andolfatto F and Durand R, 1996, "Design and performance of a solid polymer electrolyte water electrolyser", *Int. J. Hydrogen Energy* 21(2): 87-93.
- [4] Stucki S, Scherer GG, Schlagowski S, Fischer E, 1998, "PEM water electrolyzers: evidence for membrane failure in 100 kW demonstration plants", *J. Applied Electrochemistry*, 28:1041-1049.
- [5] Proceedings of the 2001 DOE Hydrogen Program Review, NREL/CP-570-30535.
- [6] Van der Stegen JHG, Van der Veen AJ, Weerdenburg H, Hogendoorn JA, and Versteeg GF, 1999, Application of the Maxwell-Stefan theory to the transport in ion-selective membranes used in the chlor-alkali electrolysis process", *Chemical Engineering Science* 54: 2501-2511.
- [7] Abouatallah RM, Kirk DW, Thorpe SJ, and Graydon JW, 2001, Reactivation of nickel cathodes by dissolved vanadium species during hydrogen evolution in alkaline media", *Electrochimica Acta*, 47: 613-621.
- [8] Bocutti R, Saeki MJ, Florentino AO, Oliveira CLF, and Angelo ACD, 2000, The hydrogen evolution reaction on codeposited Ni-hydrogen

storage intermetallic particles in alkaline medium], *Int. J. of Hydrogen Energy* 25: 1051-1058.

[9] Wei-Xiang Chen, 2001, [Kinetics of hydrogen evolution reaction on hydrogen storage alloy electrode in alkaline solution and effects of surface modification on the electrocatalytic activity for hydrogen evolution reaction], *Int. J. Hydrogen Energy* 26: 603-608.

[10] Hu W and Lee JY 1998, [Electrocatalytic properties of Ti₂Ni/Ni-Mo composite electrodes for hydrogen evolution reaction], *Int. J. Hydrogen Energy*, 23(4): 253-257.

[11] Hu W 2000, [Electrocatalytic properties of new electrocatalysts for hydrogen evolution in alkaline water electrolysis], *Int. J. Hydrogen Energy* 25: 111-118.

[12] Suffredini HB, Cerne JL, Crnkovic FC, Machado SAS, Avaca LA 2000, [Recent developments in electrode materials for water electrolysis], *Int. J. Hydrogen Energy* 25: 415-423.

[13] Sheela G, Pushpavanam M, and Pushpavanam S 2002, [Zinc-nickel alloy electrodeposits for water electrolysis], *Int. J. Hydrogen Energy* 27: 627-633.

[14] Tavares AC, Trasatti S 2000, [Ni + RuO₂ co-deposited electrodes for hydrogen evolution], *Electrochimica Acta* 45: 4195-4202.

[15] Iwakura C, Tanaka M, Nakamatsu S, Inoue H, Matsuoka M and Furukawa N 1995, [Electrochemical properties of Ni/(Ni + RuO₂) active cathodes for hydrogen evolution in chlor-alkali electrolysis], *Electrochimica Acta* 40(8): 977-982.

[16] Schucan T, [IEA Hydrogen Implementing Agreement Task 11: Integrated systems-Final Report of subtask A: Case studies of integrated hydrogen energy systems], 1998, p. 5-102, 117-145.

- [17] Vanhanen JP, Kauranen PS and Lund PD, 1997, "Operation experiences of a phosphoric acid fuel cell in a solar hydrogen energy system", *Int. J. Hydrogen Energy*, 22(7): 707-713.
- [18] Dutton AG, Bleijs JAM, Dienhart H, Falchetta M, Hug W, Prischich D, and Rudell AJ 2000, "Experience in the design, sizing, economics, and implementation of autonomous wind-powered hydrogen production systems", *Int. J. Hydrogen Energy* 25:705-722.
- [19] Kolhe M, Agbossou K, Kelouwani S, Anouar A, Fournier M, Hamelin J, and Bose TK, "Long-term performance of stand-alone renewable energy system for hydrogen production", *WHEC 2002 - 14th World Hydrogen Energy Conference, Montreal, 9-13 June 2002*.
- [20] Agbossou K, Chahine R, Hamelin J, Laurencelle F, Anouar A, St-Arnaud J-M, Bose TK 2001, "Renewable energy systems based on hydrogen for remote applications", *Journal of Power Sources* 96:168-172.
- [21] Menzl F., Wenske M., Lehmann J, "Windmill-electrolyser-system for a hydrogen based energy supply, in *Wissenschaftliche Schriftenreihe Fachhochschule Stralsund, Nummer 2: Regenerative Energien*, 2001.
- [22] Lehmann J., Lushtinetz T., Menzl F., "The wind-hydrogen-fuel cell chain", in *14th World Hydrogen Energy Conference, Montreal, Canada, June 9-13, 2002*.
- [23] Jonsson VK, Gunarsson RL, Arnason B, and Sigfusson TI 1992, "The feasibility of using geothermal energy in hydrogen production", *Geothermics* 21(5/6): 673-681.
- [24] Fujishima AK, Honda K 1972, "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature (London)* 238: 37-38.
- [25] Katakis D, Mitsopoulou C, Vrachnou E, 1994, "Photocatalytic splitting of water: increase in conversion and energy storage efficiency", *J. Photochem. Photobiol. A:Chem.* 81: 103-106.

- [26] Katakis DF, Mitsopoulou C, Konstantatos J, Vrachnou E, Falaras P, 1992, Photocatalytic splitting of water, *J. Photochem. Photobiol. A:Chem.* 68: 375-388.
- [27] Bolton JR 1996, "Solar photoproduction of water", IEA, Technical Report, p. 3, 15-27.
- [28] Ulleberg O 1997, "Stand-alone power systems for the future: Optimal design, operation and control of solarhydrogen energy systems" Ph.d thesis, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, p.97-104.
- [29] Griesshaber W and Sick F, 1991, "Simulation of hydrogen-oxygen systems with PV for the self-sufficient solar house. FhG-ISE, Freiburg in Breisgau, Germany.
- [30] Ulleberg O, Glockner R 2002, "HYDROGEMS Hydrogen Energy Models", WHEC 2002 - 14th World Hydrogen Energy Conference, Montreal, 9-13 June 2002.
- [31] Ulleberg O, Morner, SO 1997, "TRNSYS Simulation models for solar-hydrogen systems", *Solar Energy* 59(4-6): 271-279.
- [32] Ulleberg O, Pryor TL 2002, "Optimization of integrated renewable energy hydrogen systems in diesel engine mini-grids, WHEC 2002 - 14th World Hydrogen Energy Conference, Montreal, 9-13 June 2002.
- [33] Glockner R, Kloed C, Nyhammer F and Ulleberg O 2002, Wind/hydrogen systems for remote areas A Norwegian case study, WHEC 2002 - 14th World Hydrogen Energy Conference, Montreal, 9-13 June 2002.
- [34] El-Shatter TF, Eskandar MN, El-Hagry MT 2002, "Technical note: Hybrid PV/fuel cell system design and simulation", *Renewable Energy* 27:479-485.

Κεφάλαιο 3^ο

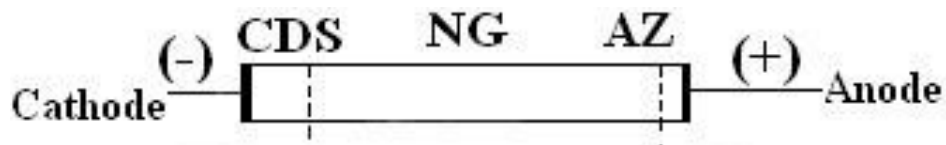
Περιγραφή του φαινομένου Glow Discharge (Λάμψη Αποφόρτισης) & εφαρμογή του στην παραγωγή υδρογόνου

3.1 Εισαγωγή

Το φαινόμενο της λάμψης αποφόρτισης (Glow Discharge) οφείλει το όνομά του στη φωτεινή λάμψη του πλάσματος. Όταν ένα αρκετά ισχυρό ηλεκτρικό πεδίο εφαρμόζεται σε ένα αέριο μέσο, τα άτομα και τα μόρια εντός του μέσου θα καταρρεύσουν ηλεκτρικώς, επιτρέποντας τη ροή ρεύματος. Η αρχική κατάρρευση δημιουργείται από ελεύθερα ηλεκτρόνια που παράγονται από τις συγκρούσεις με τα κοσμικά σωματίδια που συνεχώς βομβαρδίζουν τη γη. Αυτά τα ελεύθερα ηλεκτρόνια επιταχύνονται στο ηλεκτρικό πεδίο. Αν αποκτήσουν αρκετή ενέργεια για να προκαλέσουν ιονισμό των ουδέτερων ατόμων του αερίου, μια αλυσιδωτή αντίδραση θα ξεκινήσει τη δημιουργία όλο και περισσότερο ελεύθερων φορτίων.

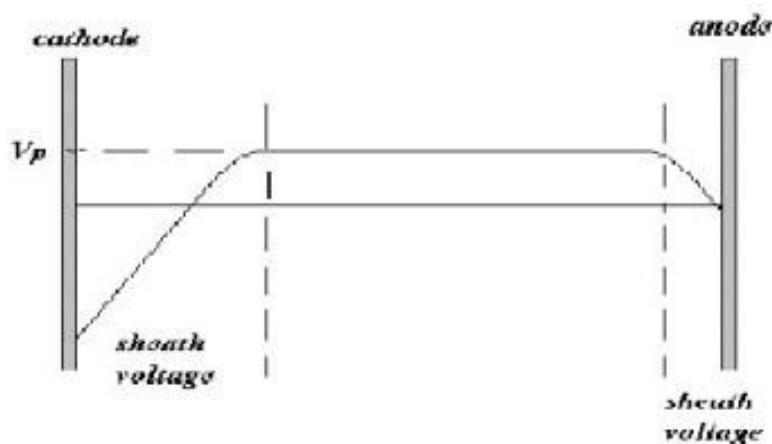
3.2 Περιοχές μεταξύ των ηλεκτροδίων

Η απλούστερη συσκευή εκκένωσης αίγλης αποτελείται από δύο παράλληλες πλάκες (ηλεκτρόδια) που βρίσκονται σε διαφορετικό ηλεκτρικό δυναμικό. Το ένα ηλεκτρόδιο ονομάζεται κάθοδος και είναι αρνητικά φορτισμένο, ενώ το άλλο είναι η άνοδος και είναι θετικά φορτισμένο. Μόλις σταθεροποιηθεί η λάμψη αποφόρτισης το δυναμικό πέφτει ταχέως κοντά στην κάθοδο, μεταβάλλεται αργά στο πλάσμα, και αλλάζει και πάλι κοντά στην άνοδο. Συνεπώς, το ηλεκτρικό πεδίο είναι ισχυρό κοντά στην κάθοδο (Σκοτεινός Χώρος Καθόδου, CDS) και την άνοδο (Ζώνη Ανόδου) AZ, (οι ζώνες φαίνονται στην παρακάτω εικόνα 3-1).



Εικόνα 3-1: Κύριες ζώνες μεταξύ των ηλεκτροδίων.

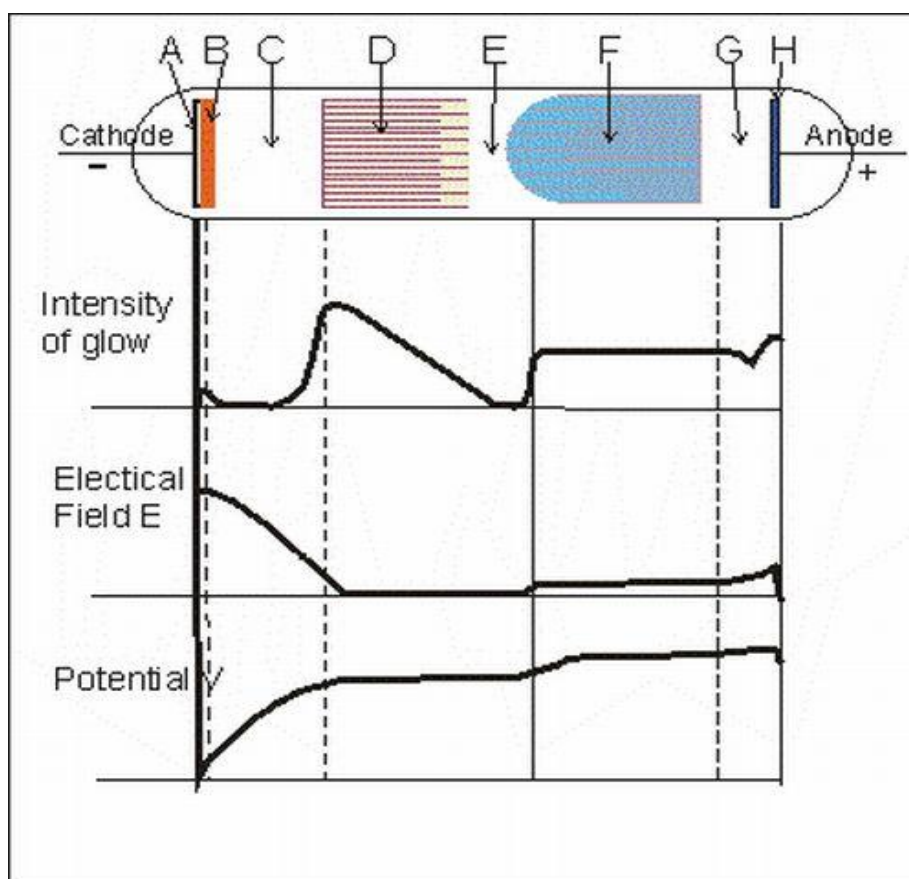
Το πλάσμα, ή ακριβέστερα η αρνητική λάμψη (NG) είναι ουσιαστικά ένα πεδίο ελεύθερο. Τα ηλεκτρικά πεδία στο σύστημα περιορίζονται σε περιοχές που γειτνιάζουν με κάθε ένα από τα ηλεκτρόδια. Οι περιοχές αυτές των πεδίων απωθούν τα ηλεκτρόνια, που αποκτούν έτσι ακόμα μεγαλύτερη κινητικότητα από τα ιόντα, προσπαθώντας να πλησιάσουν τα ηλεκτρόδια. Στην πραγματικότητα, το δυναμικό του πλάσματος είναι πάντοτε υψηλότερο από τα παρακείμενα τοιχώματα (εικόνα 3-2), μειώνοντας έτσι το ποσοστό απώλειας των ηλεκτρονίων προς τα τοιχώματα. Ηλεκτρόνια που προέρχονται από την κάθοδο θα πρέπει να επιταχυνθούν, να συγκρουστούν, να ιονιστούν, να μεταφέρουν ενέργεια και να "εξαφανιστούν" με ανασυνδυασμό με ένα θετικά φορτισμένο σωματίδιο. Μερικά φτάνουν στην άνοδο και μεταφέρονται στο εξωτερικό κύκλωμα [1].



Εικόνα 3-2: Το δυναμικό μεταξύ των ηλεκτροδίων

Η φωτεινή λάμψη παράγεται επειδή τα ηλεκτρόνια έχουν επαρκή ενέργεια για να δημιουργήσουν ορατό φως λόγω της διέγερσης από τις συγκρούσεις με το φέρον αέριο του πλάσματος. Δεδομένου ότι υπάρχει μια συνεχής απώλεια

ηλεκτρονίων και ιόντων πρέπει να υπάρχει ένας ίσος βαθμός ιονισμού ώστε να διατηρείται μια σταθερή κατάσταση. Η ενέργεια χάνεται συνεχώς από την αποφόρτιση και επομένως η ενεργειακή ισορροπία πρέπει να αποκαθίσταται. Απλούστερα, τα ηλεκτρόνια απορροφούν ενέργεια από το πεδίο για να επιταχυνθούν, να ιονίσουν ορισμένα άτομα και η διαδικασία αυτή γίνεται συνέχεια. Πρόσθετα ηλεκτρόνια πρέπει να παράγονται με δευτερεύουσα εκπομπή ηλεκτρονίων από την κάθοδο. Αυτά είναι πολύ σημαντικά για τη διατήρηση μιας βιώσιμης αποφόρτισης. Η αποφόρτιση αίγλης διακρίνεται σε τρεις κύριες περιοχές: την περιοχή καθόδου, τις περιοχές λάμψης και την περιοχή ανόδου, οι οποίες με τη σειρά τους περιέχουν άλλες μικρότερες περιοχές, όπως φαίνεται και στο παρακάτω σχήμα (εικόνα 3-3).



Εικόνα 3-3: Απεικόνιση των περιοχών μεταξύ ανόδου-καθόδου σε σχέση με την ένταση της λάμψης, του ηλεκτρικού πεδίου και του δυναμικού.

3.2.1 Σκοτεινός χώρος Aston (Aston Dark Space ADS)

Ο σκοτεινός χώρος Aston (Aston Dark Space) (A) είναι μια λεπτή περιοχή κοντά στην κάθοδο όπως φαίνεται στην παραπάνω εικόνα 3-3. Το ηλεκτρικό πεδίο είναι ισχυρό στην περιοχή αυτή επιταχύνοντας τα ηλεκτρόνια μακριά από την κάθοδο. Ο σκοτεινός χώρος Aston έχει αρνητικό φορτίο χώρου, πράγμα που σημαίνει ότι τα ηλεκτρόνια ξεπερνούν τα θετικά ιόντα σ' αυτήν την περιοχή. Η πυκνότητα των ηλεκτρονίων και η ενέργεια είναι πολύ χαμηλή για να διεγείρει αποτελεσματικά το αέριο, με συνέπεια να έχουμε σκοτάδι.

3.2.2 Καθοδική Λάμψη (Cathodic Glow)

Ακριβώς δίπλα στο σκοτεινό χώρο Aston (A) βρίσκεται η καθοδική λάμψη (Cathodic Glow) (B), όπου τα ηλεκτρόνια είναι αρκετά ενεργητικά για να διεγείρουν τα ουδέτερα άτομα κατά τη διάρκεια των συγκρούσεων. Η καθοδική λάμψη έχει μια σχετικά υψηλή πυκνότητα ιόντων. Η καθοδική λάμψη μερικές φορές καλύπτει την περιοχή του σκοτεινού χώρου Aston καθώς πλησιάζει την κάθοδο. Το αξονικό μήκος της καθοδικής λάμψης εξαρτάται από το φέρον αέριο, την πίεση και τη θερμοκρασία.

3.2.3 Σκοτεινός χώρος Καθόδου

Ο σκοτεινός χώρος καθόδου (Crooks, Hittorf) (C) είναι μια σχετικά σκοτεινή περιοχή που έχει ένα ισχυρό ηλεκτρικό πεδίο, ένα θετικό φορτίο χώρου και μια σχετικά υψηλή πυκνότητα ιόντων. Η αξονική της επέκταση εξαρτάται από την πίεση και την εφαρμοζόμενη τάση. Για τις αποφορτίσεις που γίνονται σε μερικά hPa (1 hPa = 100 Pa) το μήκος αυτής της περιοχής

είναι περίπου 0,5 mm. Στην περιοχή αυτή τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται από το ηλεκτρικό πεδίο. Θετικά ιόντα επιταχύνονται προς την κάθοδο. Μπορούν να προκαλέσουν την κονιοποίηση του υλικού της καθόδου και την εκπομπή των δευτερογενών ηλεκτρονίων. Αυτά τα ηλεκτρόνια θα πρέπει να επιταχυνθούν και να προκαλέσουν τη δημιουργία νέων ιόντων μέσω της σύγκρουσης με ουδέτερα σώματα. Η μεγαλύτερη διαφορά δυναμικού μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων είναι σε μια στενή περιοχή γύρω από την κάθοδο. Ως εκ τούτου, ο σκοτεινός χώρος καθόδου CDS ονομάζεται επίσης και «πτώση καθόδου».

3.2.4 Αρνητική Λάμψη (NG)

Η αρνητική λάμψη NG (D) είναι η πιο λαμπερή περιοχή ολόκληρης της αποφόρτισης. Συνήθως εκτείνεται περίπου 2-3 mm από το δείγμα. Τα ηλεκτρόνια μεταφέρουν σχεδόν το σύνολο του ρεύματος στην περιοχή αρνητικής λάμψης. Τα ηλεκτρόνια που έχουν επιταχυνθεί στην περιοχή της καθόδου σε υψηλές ταχύτητες παράγουν ιονισμό, και πιο αργά ηλεκτρόνια που είχαν ανελαστικές συγκρούσεις προκαλούν διεγέρσεις. Η αρνητική λάμψη κατά κύριο λόγο δημιουργείται από τα αργά ηλεκτρόνια, όμως άλλες διεργασίες είναι αυτές που παίζουν σημαντικό ρόλο. Η περιοχή της αρνητικής λάμψης NG (D) είναι η περιοχή όπου συμβαίνουν οι πιο διεγερμένες και ιονίζουσες διαδικασίες σύγκρουσης λόγω της υψηλής πυκνότητας τόσο για τα αρνητικά όσο και για τα θετικά φορτισμένα σωματίδια αυτής της περιοχής. Ως εκ τούτου, αυτή η περιοχή είναι η πηγή του φωτός και επιτρέπει την απόκτηση αναλυτικών πληροφοριών για την περαιτέρω μελέτη του φαινομένου. Με την παρουσία ιόντων αργού, τα ηλεκτρόνια μπορούν να προσδιορίσουν το φορτίο χώρου. Πράγματι, σ' αυτή την περιοχή, τα θετικά και τ' αρνητικά φορτία χώρου είναι ίσα μεταξύ τους, με αποτέλεσμα την ουδετερότητα του φορτίου.

Ωστόσο, το ηλεκτρικό ρεύμα στην περιοχή NG μεταφέρεται κατά κύριο λόγο από τα ηλεκτρόνια, λόγω της υψηλής τους κινητικότητας. Στο τέλος της περιοχής της αρνητικής λάμπης NG, τα ηλεκτρόνια έχουν χάσει το μεγαλύτερο μέρος της ενέργειάς τους και οι διαδικασίες διέγερσης και ιονισμού παύουν να υφίστανται. Αυτή είναι η αρχή της επόμενης σκοτεινής περιοχής.

3.2.5 Σκοτεινός χώρος Faraday (Faraday Dark Space FDS)

Ο σκοτεινός χώρος Faraday (E) διαχωρίζει την περιοχή της αρνητικής λάμπης NG (D) από την περιοχή της θετικής στήλης, που θ' αναλύσουμε παρακάτω. Η ενέργεια των ηλεκτρονίων είναι χαμηλή σ' αυτή την περιοχή. Το καθαρό φορτίο χώρου είναι πολύ χαμηλό και το αξονικό ηλεκτρικό πεδίο είναι μικρό.

3.2.6 Περιοχή της Θετικής Στήλης

Η περιοχή της θετικής στήλης (F) είναι μια φωτεινή περιοχή που επιμηκύνει την περιοχή της αρνητικής λάμπης στην άνοδο. Έχει μικρή καθαρή πυκνότητα φορτίου, μόνο ένα μικρό ηλεκτρικό πεδίο έντασης περίπου 1 V/cm. Το ηλεκτρικό πεδίο είναι αρκετά μεγάλο ώστε να διατηρηθεί ο βαθμός ιονισμού μέχρι την άνοδο. Καθώς το μήκος του σωλήνα εκκένωσης αυξάνεται σε σταθερή πίεση, οι δομές της καθόδου δεν αλλάζουν σε μέγεθος. Όμως επιμηκύνεται η περιοχή της θετικής στήλης για να σχηματίσει μια μακριά, ομοιόμορφη περιοχή λάμπης. Η ομοιομορφία μπορεί εύκολα να διαταραχθεί όταν παρατηρηθούν μόνιμες ή κινούμενες αυλακώσεις.

3.2.7 Περιοχή της Ανοδικής Λάμψης

Η περιοχή της Ανοδικής λάμψης (G) είναι ελαφρώς πιο φωτεινή από την περιοχή της Θετικής στήλης, όμως δεν παρατηρείται πάντοτε. Η περιοχή της ανοδικής λάμψης είναι το όριο της περιοχής της ανόδου.

3.2.8 Περιοχή του Σκοτεινού Χώρου της Ανόδου

Η περιοχή του σκοτεινού χώρου της ανόδου (H) ή όριο της ανόδου είναι ο χώρος μεταξύ της ανόδου και της ανοδικής λάμψης που είδαμε παραπάνω. Έχει έναν αρνητικό χώρο με καθαρή πυκνότητα φορτίου που οφείλεται στα ηλεκτρόνια που ταξιδεύουν προς την άνοδο. Το ηλεκτρικό πεδίο είναι υψηλότερο απ' ό,τι στην περιοχή της Θετικής στήλης (F).

3.3 Φαινόμενα πλάσματος στην καθημερινή μας ζωή

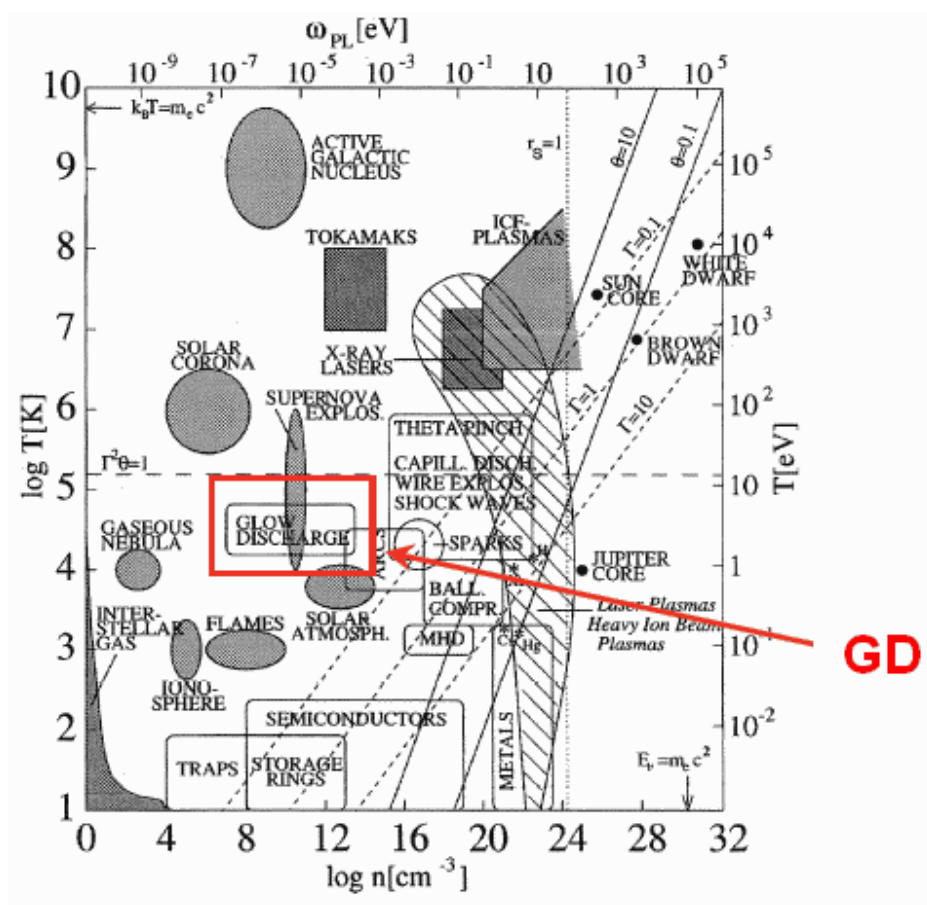
Το φαινόμενο του πλάσματος είναι πολύ διαδεδομένο στο περιβάλλον μας.



Εικόνα 3-4: Το Βόρειο Σέλας.

Μπορούμε να το δούμε στη φύση, στην καθημερινή μας ζωή, στο εργαστήριο και στη βιομηχανία, στον Ήλιο και τα άλλα αστέρια, στο Σέλας (εικόνα 3-4),

στις λάμπες νέον στους δρόμους ή στις οθόνες της τηλεόρασής μας, στα λέιζερ των εργαστηρίων κ.α. Συνήθως δε δίνουμε καμιά σημασία στον τρόπο λειτουργίας αυτών των συσκευών, αλλά ούτε και στα φαινόμενα, αλλά όλα αυτά οφείλονται σε φαινόμενα πλάσματος. Όμως αυτά τα φαινόμενα είναι πολύ διαφορετικά και ανάλογα με τα χαρακτηριστικά τους μπορούμε να τα χωρίσουμε σε πολλούς τύπους. Στην παρακάτω εικόνα (3-5) μπορούμε να δούμε τους ποικίλους τύπους πλάσματος σε συνάρτηση με κάποιες παραμέτρους τους.



Εικόνα 3-5: Διάφοροι τύποι πλάσματος συναρτήσει παραμέτρων τους. Το κόκκινο βέλος υποδεικνύει την περιοχή του Glow Discharge [2].

Ο αριστερός κατακόρυφος άξονας γ δείχνει το λογάριθμο της θερμοκρασίας του πλάσματος $\log T$ με μονάδες Κ. Ο δεξιά κατακόρυφος άξονας γ δείχνει επίσης θερμοκρασία, αλλά έχει την έννοια της ενέργειας (αντιστοιχεί με

σωματίδια πηγές ενέργειας) με μονάδες eV. Ο άνω οριζόντιος άξονας x δείχνει τη λεγόμενη " συχνότητα πλάσματος " (πυκνότητα των φορτίων που δίδονται ως προς την πυκνότητα του συνολικού αερίου) σε μονάδες eV. Ο κάτω οριζόντιος άξονας x δείχνει το λογάριθμο της πυκνότητας ιόντων (αριθμός των ιόντων σε μια μονάδα όγκου) $\log n$ σε μονάδες cm^{-3} . Κάποιες ενδεικτικές τιμές παραμέτρων για το φαινόμενο της λάμψης αποφόρτισης παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα (εικόνα 3-6).

Πίεση	0,01 - 10 Torr
Διαστάσεις	0,1 - 10 cm
Τάση	100 - 2000 V
Ρεύμα	0,1 - 100 mA
Θερμοκρασία	300 - 1000 K
Πυκνότητα φορτισμένων σωματιδίων	$10^6 - 10^{13} \text{ cm}^{-3}$
Ενέργεια ηλεκτρονίων πλάσματος	0,1 - 1 eV
Ενέργεια ιόντων στην κάθοδο	1 - 1000 eV

Εικόνα 3-6: Πίνακας ενδεικτικών τιμών παραμέτρων για το φαινόμενο της λάμψης αποφόρτισης.

3.4 Η προτεινόμενη καινοτομία παραγωγής υδρογόνου

Η προτεινόμενη μέθοδος για παραγωγή H_2 βασίζεται στην ικανότητα του νερού να συσσωρεύει ενέργεια στο δεσμό H-OH και στο δεσμό O-H λόγω της παρουσίας του μαγνητικού πεδίου κάθετα στην κίνησή του, καθώς και λόγω της ικανότητάς του να άγει (δηλ. αλατόνερο) ώστε να ακολουθεί το φαινόμενο της ηλεκτρόλυσης πλάσματος σε συνθήκες τεράστιας πυκνότητας ρεύματος. Ο συνδυασμός πολωμένου μαγνητικού πεδίου μαζί με την ηλεκτρόλυση του πλάσματος μπορεί να επιτρέψει τη σταθεροποίηση της παραγωγής H_2 με

ηλεκτρόλυση του πλάσματος μέσω της ενέργειας συσσώρευσης στους κινητήρες H_2O , επιτρέποντας πιθανώς σημαντική απόδοση στην παραγωγή H_2 . Ένα παράδειγμα μιας τέτοιας σημαντικής χρήσης της ροής H_2O είναι η διαδικασία αποκλιμάκωσης των αγωγών από ανοξείδωτο χάλυβα. Με εφαρμογή 1.2T εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, το 90% των διαλυτών μορίων $CaCO_3$ στο νερό επικάθονται στον ανοξείδωτο χάλυβα 316 στερεό/υγρό με τη μορφή αραγωνίτη/βατερίτη [3]. Το μαγνητικό πεδίο αυξάνει τοπικά τα θερμοδυναμικά δυναμικά στις διεπιφάνειες, ευνοώντας περισσότερο το σχηματισμό του αραγωνίτη από εκείνον του ασβεστίτη, παρά το γεγονός ότι το ελεύθερο πεδίο της γειωμένης ηλεκτρονικής κατάστασης του αραγωνίτη βρίσκεται υψηλότερα από εκείνο του ασβεστίτη. Ένα κβαντικό μηχανικό μοντέλο προβλέπει ότι οι μαγνητικές διακυμάνσεις στο εσωτερικό του υγρού μπορούν να ενισχυθούν με την ανταλλαγή ενέργειας μ' ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο μέσω της στροφορμής των υδατικών μορίων και με την μακροσκοπική στροφορμή της τυρβώδους ροής. Το θεωρητικό μοντέλο προβλέπει ότι η ενίσχυση είναι μεγαλύτερη όταν το μαγνητικό πεδίο είναι σε συντονισμό με τις συχνότητες περιστροφής των μορίων ή/και τις χαμηλές συχνότητες της τυρβώδους ροής και ότι η συγκέντρωση αραγωνίτη αυξάνεται στα 0.4 T. Σε αντίθεση με τον ασβεστίτη, ο αραγωνίτης συνδέεται ασθενώς σε επιφάνειες ροής και ως εκ τούτου η διαδικασία έχει σημαντικές βιομηχανικές και περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Η διαδικασία περιγράφεται από το ίδιο σύνολο εξισώσεων με την παραμετρική ενίσχυση και τη θεωρία του MASER.

3.4.1 Εισαγωγικά

Παρά την απλότητα της χημικής αντίδρασης σχηματισμού του CaCO_3 και άλλων συστατικών στις επιφάνειες των στοιχείων ροής του νερού, η κλιμάκωση από μόνη της είναι μια πολύπλοκη διαδικασία, όπως ο ρυθμός εναπόθεσης και η συνοχή των καταβυθισθέντων σωματιδίων στις επιφάνειες ροής που είναι ανάλογα με την αντοχή και τον τύπο του χημικού δεσμού μεταξύ των σωματιδίων και των επιφανειών, τα οποία εξαρτώνται κυρίως από τη χημική σύνθεση των σωματιδίων, τα ηλεκτρο-κινητικά δυναμικά της συσσώρευσης στο σημείο συμπύκνωσης, ο τύπος και η τραχύτητα των επιφανειών ροής, η παρουσία των τροποποιητών ανάπτυξης κρυστάλλων και η λειτουργικότητα της επιφάνειας [4], κλπ. Επιπλέον, η αντοχή του χημικού δεσμού των νανοσύνθετων κρυστάλλων παρόμοιας χημικής δομής εξαρτάται από τη συμμετρία τους, (κρυσταλλογραφικό σημείο ομάδας). Είναι πλέον ευρέως αποδεκτό ότι η αρχική φάση της δημιουργίας πυρήνων είναι ζωτικής σημασίας για την εξέλιξη των χημικών αντιδράσεων σε μια συγκεκριμένη κατεύθυνση, με ορθές περιβαλλοντικές, τεχνολογικές και οικονομικές επιπτώσεις, καθώς αποτελεί τον αρχικό κρύσταλλο, στον οποίο τα προϊόντα της κλιμάκωσης θα συνεχίσουν να συσσωματώνονται σε κρυσταλλική μορφή. Καθώς η δύναμη προσκόλλησης των νανοκρυστάλλων καθίζησης στις επιφάνειες ροής εξαρτάται από τη συμμετρία του αρχικού κρυστάλλου, ο βαθμός της κλιμάκωσης εξαρτάται επίσης από το αρχικό στάδιο της κρυστάλλωσης των προϊόντων καταβύθισης . Επιπλέον , το πρώτο στάδιο της δημιουργίας πυρήνων και η κρυστάλλωση εξαρτάται εκτός από την κατάλυση ατομικών/μοριακών μπλοκ των επιφανειών ροής και σε πρόσθετους παράγοντες, όπως η παρουσία των μαγνητικών πεδίων κατά τη διάρκεια του πρώτου σταδίου σχηματισμού πυρήνων, και την αρχική κατάσταση των

ατόμων και των μορίων στη ροή , (ενέργεια, ορμή, την κατάσταση της ροής, κλπ), [5].

Επιπλέον, τα ισχυρά μαγνητικά πεδία μπορούν να παραχθούν μέσα στη στροβιλώδη ροή ιοντικών υγρών [6], τα οποία μεταβάλλουν την τοπική θερμοδυναμική ισορροπία της διεπιφάνειας υγρού/στερεού. Το πιο κοινό βιομηχανικό παράδειγμα διαβρωτικού παράγοντα κλιμάκωσης είναι το CaCO_3 , το οποίο φυσιολογικά υπάρχει σε τρεις διαφορετικές κρυσταλλικές μορφές. Σε κανονικές συνθήκες, η πιο σταθερή μορφή είναι ο ασβεστίτης (ρομβοεδρικός - εξαγωνική μονάδα κυψελίδας), η πιο κοινή μορφή στη φύση. Ο αραγωνίτης έχει χαμηλότερη συμμετρία με ορθορομβική μονάδα κυψελίδας. Σχεδόν ποτέ το CaCO_3 δε βρίσκεται στη λιγότερο σταθερή μορφή του βατερίτη, ο οποίος τελικά υποβάλλεται σε μετάπτωση φάσης για να γίνει ασβεστίτης ή αραγωνίτης. Σε αντίθεση με τον ασβεστίτη, ο αραγωνίτης μετατρέπεται ασθενώς στις υγρές/ στερεές διεπαφές και η κλιμάκωση μπορεί να ελαχιστοποιηθεί με την προϋπόθεση ότι θα διαμορφωθεί αραγωνίτης αντί για ασβεστίτη.

Οι παραδοσιακές χημικές μέθοδοι ελέγχου κλίμακας περιλαμβάνουν είτε την προ - πτώση της κλίμακας μορφοποίησης με ασβέστη ή σόδα, η προσθήκη της κλίμακας αναστέλλει τα αντιδραστήρια [7], ή η αντικατάσταση της κλίμακας μορφοποίησης με διαλυτή ανταλλαγής ιόντων. Όλες αυτές οι μέθοδοι είναι αποτελεσματικές στον έλεγχο της κλίμακας, όμως αλλάζουν ουσιαστικά τις φυσικοχημικές ιδιότητες των διαλυμάτων.

Ως εναλλακτική λύση στη χημική αποκλιμάκωση, έχει αναφερθεί η μαγνητική αντι-κλιμάκωση ως αποτελεσματική περιορίζοντας το ρυθμό εναπόθεσης της κλίμακας, απομακρύνοντας την υπάρχουσα κλίμακα, ή παράγοντας μαλακότερες και λιγότερο επίμονες επιδράσεις επιφάνειας. Πολλές έρευνες υποστηρίζουν ότι έτσι επιτυγχάνεται μεγάλη εξοικονόμηση

ενέργειας από τον καθαρισμό και τη διακοπή της διαδικασίας και από την εγκατάσταση των μαγνητικών βελτιωτικών νερού σε πραγματικά συστήματα.

Οι έρευνες σχετικά με την επίδραση του μαγνητικού πεδίου στην κλιμάκωση εστιάζεται κυρίως στη διαδικασία της δημιουργίας πυρήνων ή κρυσταλλοποίησης του CaCO_3 , στην κρυσταλλική δομή του CaCO_3 , στην κολλοειδή σταθερότητα των υδατικών διασπορών, στην αλλαγή του δυναμικού ζήτα (ζ) των κολλοειδών σωματιδίων και στις φυσικοχημικές ιδιότητες του νερού ή διαλυμάτων του, όπως η επιφανειακή τάση, κλπ.

Η πρώτη συστηματική έρευνα σχετικά με την επίδραση των μαγνητικών πεδίων στο δυναμικό ζήτα εναιωρημάτων CaCO_3 , διεξήχθη από τους Krylon et. al [8]. Παρουσιάστηκε ένα εξωτερικά εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο που μείωνε το δυναμικό ζήτα (ζ) του CaCO_3 και η επίδραση πεδίου στο δυναμικό ζήτα αυξανόταν με το χρόνο. Η επίδραση του μαγνητικού πεδίου σε συστήματα ροής νερού κάτω από καλά ελεγχόμενες εργαστηριακές συνθήκες έδειξε ότι υπήρχε σημαντική επίδραση του ρυθμού καθίζησης των κρυστάλλων CaSO_4 . Η αγωγιμότητα, η διαλυτότητα του ασβεστίου, και το δυναμικό ζήτα μειώθηκαν, ενώ το ποσό των ολικών αιωρούμενων στερεών αυξήθηκε.

Επιπλέον οι Tombz et. al. [9] μελέτησαν την επίδραση ασθενών μαγνητικών πεδίων για την κατάσταση συσσωμάτωσης και της ηλεκτροφορητικής κινητικότητας κομματιών αιματίτη σε συστήματα που ρέουν ως συνάρτηση του χρόνου και της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη [9]. Ενώ από τη μια παρατηρήθηκε ενισχυμένη συσσωμάτωση αιματίτη μετά την εφαρμογή των μαγνητικών πεδίων (αλλαγή στη θολότητα, διάθλαση φωτός), από την άλλη παρατηρήθηκε μικρή επίδραση στην κατάσταση συσσωμάτωσης για τα στατικά συστήματα ή για τα ρέοντα συστήματα εν απουσία μαγνητικού πεδίου. Επίσης αυξήθηκε η κινητικότητα κατά τη διάρκεια της αρχικής φάσης της στατικής και δυναμικής εφαρμογής μαγνητικών πεδίων. Αλλαγές στην

κινητικότητα και τη συσσωμάτωση σωματιδίων έδειξε μία σημαντική εξάρτηση από τη συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη. Οι επιδράσεις αυτές συζητήθηκαν από την άποψη μιας μαγνητο-υδροδυναμικής αλληλεπίδρασης μεταξύ του μαγνητικού πεδίου και των ιόντων. Οι Busch *et. al.* [10] διερεύνησαν την κατάσταση συσσωμάτωσης ρέοντων κολλοειδών διασπορών μικροσφαιριδίων πολυστυρενίου latex. Συγκρίσιμα αποτελέσματα δεν παρατηρήθηκαν όταν εναιωρήματα χοληστερόλης επανακυκλοφορούσαν απουσία μαγνητικού πεδίου ή όταν τα εναιωρήματα εκτέθηκαν σε ένα ισοδύναμο μαγνητικό πεδίο εν απουσία ροής.

Για εναιωρήματα χοληστερόλης, η αύξηση των διαστάσεων των σωματιδίων ήταν περισσότερο έντονη μεταξύ 0.15-1.0Τ. Παρατηρήθηκε επίσης συσσωμάτωση για τους δύο τύπους των εναιωρημάτων, στις περιοχές κοντά στην κρίσιμη συγκέντρωση της πήξης.

Τα ποσοστά πτώσης και καθίζησης του CaCO_3 σε μαγνητικά πεδία ήταν σημαντικά διαφορετικά από το διάλυμα σε μηδενικές εντάσεις πεδίου. Επίσης τα δυναμικά ζήτα, τα ποσοστά δημιουργίας πυρήνων και η επιφανειακή τάση του συνόλου των *in situ* καταβυθισμένων σωματιδίων επηρεάστηκε σημαντικά σε σύγκριση με το σύστημα αναφοράς.

Πρόσθετες έρευνες από τους Chibowsky *et. al.* [11] επιβεβαιώνουν διαφορετικές κρυσταλλικές μορφές και διαφορετικά ποσοστά με την εφαρμογή εξωτερικών μαγνητικών πεδίων. Ακόμα συστηματική μελέτη για την πυρήνωση των κρυστάλλων διαφόρων μορίων όπως το Na_2CO_3 σε διαλύματα νερού και ηλεκτρολυτών με μαγνητικά πεδία έγινε από τους Higashitani *et. al.* Ομοίως, οι ίδιοι συγγραφείς ερεύνησαν την επίδραση μαγνητικών πεδίων σε διαλύματα Na_2CO_3 , CaCl_2 και CaCO_3 που καταβυθίστηκαν, και την επίδραση του στατικού μαγνητικού πεδίου για το δυναμικό ζήτα και τη διάχυση των κολλοειδών σωματιδίων σε διαλύματα ηλεκτρολυτών. Όλες οι παραπάνω μελέτες υποδεικνύουν ξεκάθαρα την αντιστοιχία μεταξύ των

κρυσταλλικών μορφών των καταβυθισμένων σωματιδίων και του μαγνητικού πεδίου και της κατάστασης της ροής. Ωστόσο, παρά το μεγάλο αριθμό των πειραματικών αποτελεσμάτων, τα οποία διευκρινίζουν τους όρους της μείωσης κατά 90 % στην κλίμακα του σχηματισμού του CaCO_3 με τα μαγνητικά πεδία, η ερμηνεία της διαδικασίας εξακολουθεί να είναι ένα ανοικτό ζήτημα.

Πράγματι, μέχρι σήμερα έχουν προταθεί διάφοροι μηχανισμοί για να ερμηνεύσουν τη φυσική αντι-κλιμάκωση. Κανένας, όμως απ' αυτούς δεν είναι πλήρως τεκμηριωμένος για να εξηγήσει όλα τα πειραματικά αποτελέσματα.

Αλλαγές στις κρυσταλλικές δομές προκαλούνται μόνο μαγνητικά, δηλαδή ασβεστίτης σε αραγωνίτη, μέσω υδροδυναμικής αλληλεπίδρασης μεταξύ του μαγνητικού πεδίου και της ροής θα μπορούσαμε να ερμηνεύσουμε τα πειραματικά αποτελέσματα με την προϋπόθεση ότι ισχυρά μαγνητικά πεδία μπορούν να αναπτυχθούν μέσα στη ροή. Ο μαγνητισμός που προκαλείται από τις αλλαγές στη δομή του κρυστάλλου στις διεπιφάνειες, συνεπάγεται ότι ισχυρά μαγνητικά πεδία αναπτύσσονται σε τοπικό επίπεδο, τα οποία μεταβάλλουν τα άνευ πεδίου θερμοδυναμικά δυναμικά του συστήματος αλλάζοντας έτσι την κρυσταλλική δομή των καταβυθισμένων σωματιδίων. Ωστόσο, καμία απ' αυτές τις θεωρίες δεν μπορεί να εξηγήσει τη μείωση της κλιμάκωσης με συνεκτικό τρόπο, επειδή μέχρι τώρα έχουν εφαρμοστεί μόνο κλασικές θεωρίες.

Προκειμένου να εξηγήσουν το σχηματισμό του αραγωνίτη παρουσία μαγνητικών πεδίων στις διεπαφές διεξήχθησαν υπολογισμοί σχετικά με τη δομή των ηλεκτρονικών καταστάσεων για τις δύο δομικές μορφές του CaCO_3 . Οι υπολογισμοί για τις γειωμένες ηλεκτρονικές καταστάσεις του αραγωνίτη και του ασβεστίτη δείχνουν ότι η γειωμένη ηλεκτρονική κατάσταση του αραγωνίτη βρίσκεται 28 eV υψηλότερα από εκείνη του ασβεστίτη. Από την άλλη, η κλίση της γειωμένης ηλεκτρονικής κατάστασης του αραγωνίτη είναι

πολύ πιο άκαμπτη από εκείνη του ασβεστίτη, και ως εκ τούτου τα ιόντα Ca^{2+} και CO_3^{2-} θα πρέπει να έχουν υψηλότερη κινητική ενέργεια για να ξεπεραστούν οι απωθητικές δυνάμεις του δυναμικού φράγματος. Ως εκ τούτου, ο σχηματισμός του ασβεστίτη είναι ενεργειακά προτιμότερος από εκείνον του αραγωνίτη. Τα θεωρητικά αποτελέσματα είναι σε συμφωνία με τα πειράματα όπου ο αραγωνίτης σχηματίζεται σε υψηλή θερμοκρασία και πίεση από τήγματα. Η απαιτούμενη κινητική ενέργεια των ιόντων μπορεί να παρέχεται από ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο. Στην περίπτωση αυτή η εντοπισμένη ελεύθερη ενέργεια F ανά μονάδα όγκου είναι μεγαλύτερη από την ελεύθερη ενέργεια απουσία εξωτερικών μαγνητικών πεδίων.

Από προηγούμενους υπολογισμούς προκύπτει ότι η ενέργεια των 28 eV, η οποία είναι απαραίτητη για να γεφυρωθεί το χάσμα μεταξύ των γειωμένων ηλεκτρονικών καταστάσεων ασβεστίτη - αραγωνίτη, μπορεί να παρέχεται από ένα μαγνητικό πεδίο 45 T σε μια τυπική απόσταση 0,5 nm μεταξύ των ιόντων Ca^{2+} και CO_3^{2-} . Ο σχηματισμός του αραγωνίτη εξηγήθηκε από την παραδοχή ότι η μεταφορά ενέργειας λαμβάνει χώρα μεταξύ του μαγνητικού πεδίου και της τυρβώδους ροής και περιγράφεται ποσοτικά με τις εξισώσεις Navier-Stokes και του Maxwell [12]. Σύμφωνα μ' αυτό το μοντέλο, το μαγνητικό πεδίο μπορεί να ενισχύεται σε υψηλές τιμές όπως η κινητική ενέργεια της τυρβώδους ροής που μεταφέρεται στο μαγνητικό πεδίο. Η μεταφορά της ενέργειας ενισχύεται γύρω από αγώγιμες επιφάνειες, και οι θεωρητικές προβλέψεις είναι σε συμφωνία με τα πειραματικά αποτελέσματα.

Στο παρελθόν έχει μελετηθεί η επίδραση μαγνητικού πεδίου στην αρχική κατάσταση της πυρήνωσης του $CaCO_3$ σε διεπαφή στερεού / υγρού ενός σωλήνα από ανοξείδωτο χάλυβα 316 υπό σαφώς καθορισμένες συνθήκες με την εφαρμογή ενός εξωτερικού μαγνητικού πεδίου των 1,2 T. Με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης και με ποσοτική ανάλυση περίθλασης ακτίνων X διαπιστώθηκε ότι υπό την παρουσία των μαγνητικών πεδίων το 93,2% του

CaCO_3 κρυσταλλώνεται κυρίως με τη μορφή του αραγωνίτη και βατερίτη παρά μ' εκείνη του ασβεστίτη, το οποίο παρατηρήθηκε και σε προηγούμενες έρευνες.

Επιπλέον, η εμφάνιση μεγάλων μαγνητικών πεδίων, τα οποία απαιτούνται για να σχηματιστεί ο αραγωνίτης, ερμηνεύθηκε για πρώτη φορά με την εφαρμογή μιας κβαντομηχανικής μικροσκοπικής προσέγγισης. Η σύζευξη του μαγνητικού πεδίου με το μοριακό σύστημα περιγράφεται από την κβαντοποίηση της ροής, του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου και του μοριακού συστήματος.

Χρησιμοποιώντας την κβαντομηχανική προσέγγιση, το θεωρητικό μοντέλο προβλέπει ότι η ενίσχυση είναι υψηλή όταν το μαγνητικό πεδίο είναι σε συντονισμό με τις συχνότητες περιστροφής των μορίων ή με τις χαμηλές συχνότητες της τυρβώδους ροής. Η συγκέντρωση του αραγωνίτη αυξάνεται συνεχώς με την ένταση του μαγνητικού πεδίου και η ενίσχυση είναι υψηλή στα 0,4T, σε συμφωνία με τα πειραματικά αποτελέσματα, όπου η συγκέντρωση του αραγωνίτη είναι υψηλότερη από 80% στα 0,6T. Τα αποτελέσματα βρίσκονται σε συμφωνία με τα πρόσφατα πειράματα, στα οποία λαμβάνονται υπόψη τα κβαντικά φαινόμενα μέσα στη ροή ώστε να εξηγηθεί ο σχηματισμός πυρήνων CaCO_3 .

3.5 Πειραματικό μέρος

3.5.1 Πειραματική διαδικασία αποκλιμάκωσης

Για την πειραματική διαδικασία της διεργασίας αποκλιμάκωσης χρησιμοποιείται ανάλυση περίθλασης ακτίνων X σε περιθλασίμετρο Philips ακτίνων X ώστε να μελετηθεί η επίδραση του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου στη σύνθεση των φάσεων. Δείγματα διαλυμάτων όξινου ανθρακικού ασβεστίου $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ παρασκευάστηκαν με διάλυση λεπτοαλεσμένης σκόνης ανθρακικού ασβεστίου σε απιονισμένο νερό με αντίσταση $R=18 \text{ M}\Omega$. Λόγω της

πολύ χαμηλής διαλυτότητας (3.8×10^{-9}) το CaCO_3 διαλύθηκε στο λεγόμενο " μοντέλο νερού " με εμφύσηση CO_2 μέσω ενός πορώδους ηθμού. Το προκύπτον διάλυμα είναι ένα σύστημα ισορροπίας $\text{CaCO}_3 - \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$. Για την περαιτέρω καθίζηση CaCO_3 , το CO_2 απομακρύνεται με θέρμανση και ο αέρας περνάει μέσα από το διάλυμα (0,05 έως 0,5 l/min). Στη συνέχεια το διάλυμα εκτίθεται σ' ένα σταθερό εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο (DC) 1.2 Tesla (το πεδίο μετρήθηκε χρησιμοποιώντας ένα μετρητή Gauss) για όλες τις πειραματικές δοκιμές, σε αντίθεση με προηγούμενες δοκιμές με μεταβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο. Ο ρυθμός ροής του ρευστού ήταν 0.87 m/s και οι αριθμοί Reynolds στην τυρβώδη περιοχή (~ 6000). Επιπλέον, διεξήχθησαν παράλληλες συγκριτικές δοκιμές χωρίς πεδίο. Μετά από την πειραματική διαδικασία με και χωρίς μαγνητικό πεδίο, η αναγκαστική καταβύθιση του διαλυμένου CaCO_3 επιτεύχθηκε με διέλευση αερίου αζώτου μέσω των συστημάτων. Τα απομένοντα στερεά απομακρύνθηκαν με διήθηση του εναιωρήματος μέσω ενός φίλτρου. Στερεά σωματίδια διαχωρίστηκαν από το διάλυμα με φυγοκέντρηση και ξηράθηκαν στους 400°C και 70% σχετική υγρασία. Η μορφολογία των καταβυθισθέντων σωματιδίων αναλύθηκε με χρήση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM - JEOL 5800) (εικόνα 3-7) και διεξήχθη ανάλυση περίθλασης ακτίνων X για να προσδιοριστεί η μορφή του κρυστάλλου.



Εικόνα 3-7: SEM - JEOL 5800

Για την προκαταρκτική μελέτη της δημιουργίας πυρήνων και περαιτέρω την κρυστάλλωση των διαφόρων μορφών CaCO_3 χρησιμοποιήθηκε αναλυτική μικροσκοπία ηλεκτρονίων. Ένα δείγμα για την ανάλυση TEM (Jeol FX 2000 , Jeol 2010 F (FEG)) (εικόνα 3-8) παρασκευάστηκε με τη χρήση ενός πλέγματος C / Cu που εμβαπτίστηκε στο διάλυμα για διαφορετικούς χρόνους (5 και 10 λεπτά μετά την έναρξη της διαδικασίας).



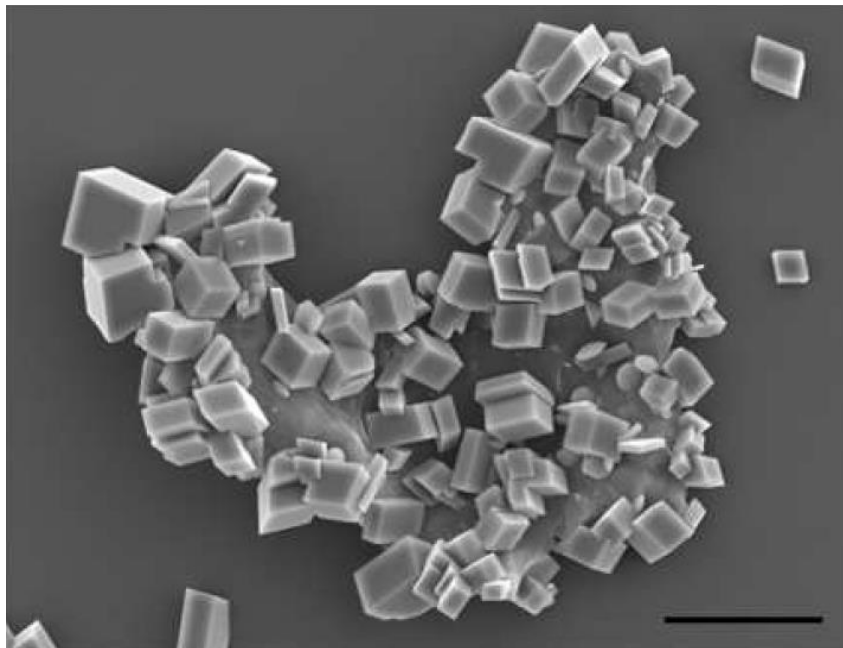
Εικόνα 3-8: TEM, Jeol FX 2000

Σ' ένα ειδικά κατασκευασμένο δοχείο όπου μπορούσαν να ελέγχονται διάφορες παράμετροι τα νανοσωματίδια συλλέχθηκαν στο πλέγμα και εξετάστηκαν στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο.

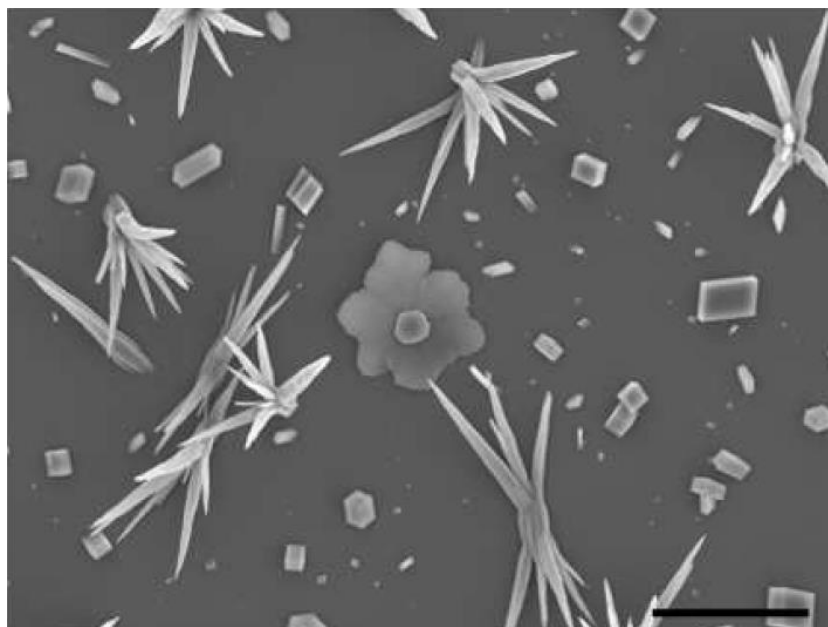
3.5.2 Πειραματικά αποτελέσματα της αποκλιμάκωσης

Η επίδραση στατικού μαγνητικού πεδίου στην κρυσταλλική μορφολογία και τη δομή των καταβυθισμένων σωματιδίων στη διεπιφάνεια υγρού/στερεού στη

ροή του νερού φαίνεται στις εικόνες 3-9 και 3-10 για πεδία με εντάσεις 0 και 1.2 T αντίστοιχα.



Εικόνα 3-9: Εικόνα από το SEM, κρυστάλλων CaCO_3 υπό μηδενικής έντασης μαγνητικό πεδίο. Η γραμμή στο κάτω και δεξιά μέρος της εικόνας έχει μέγεθος 200nm.

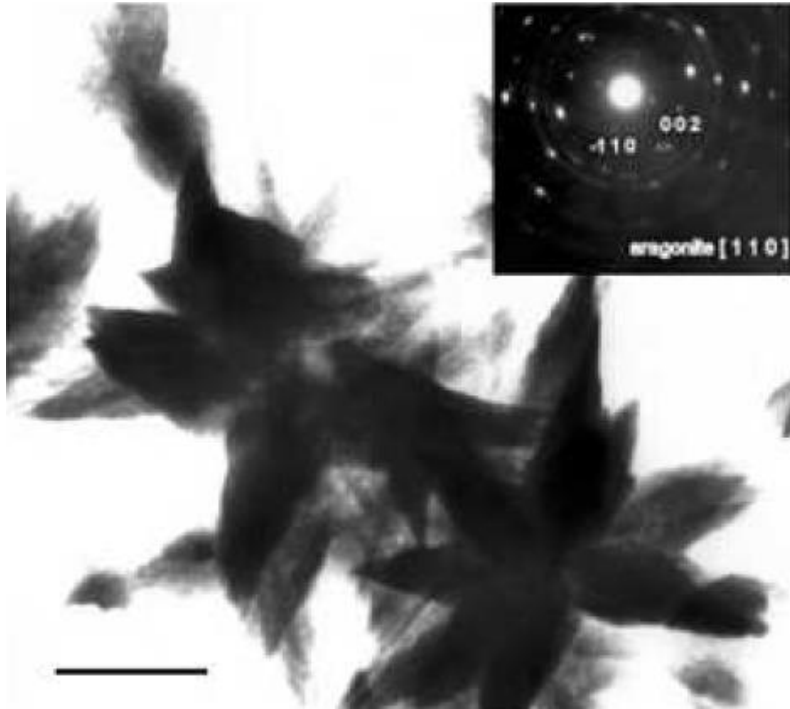


Εικόνα 3-10: Εικόνα από το SEM, κρυστάλλων CaCO_3 με μαγνητικό πεδίο έντασης 1.2T (διακρίνονται σχηματισμοί βελόνας και λουλουδιού). Η γραμμή στο κάτω και δεξιά μέρος της εικόνας έχει μέγεθος 200nm.

Οι κρύσταλλοι CaCO_3 υπό μηδενικής έντασης μαγνητικό πεδίο καταβυθίζονται στη διεπιφάνεια υγρού/στερεού ως ομογενείς σχηματισμοί ασβεστίτη εικόνα 3-9. Το μέγεθος των κρυστάλλων ήταν μικρότερο στο μαγνητικό πεδίο των 1.2 T και οι σχηματισμοί ήταν καλά διαχωρισμένοι και οι δομές του αραγωνίτη παρουσίαζαν σχήματα όπως της βελόνας και του λουλουδιού, εικόνα 3-10, τα οποία δεν παρατηρήθηκαν σε μηδενικό μαγνητικό πεδίο. Μετά την απεικόνιση TEM (εικόνες 3-11 και 3-12), από τις καταβυθίσεις των σωματιδίων κατά τη διάρκεια του πρώιμου σταδίου της κρυστάλλωσης, ο ασβεστίτης (εικόνα 3-13), ο αραγωνίτης (εικόνα 3-14) και ο βατερίτης(εικόνα 3-15), ανιχνεύθηκαν σε σημαντικά διαφορετικά επίπεδα συγκέντρωσης. Ο βατερίτης αποσυντέθηκε για να σχηματίσει φαρδιά σωματίδια CaO της τάξης των 5-10 nm υπό την επίδραση της δέσμης ηλεκτρονίων.



Εικόνα 3-11: Απεικόνιση TEM του ασβεστίτη. Η γραμμή στο κάτω αριστερά μέρος της εικόνας έχει μέγεθος 100nm.



Εικόνα 3-12: Απεικόνιση SAED και TEM του αραγωνίτη. Η γραμμή στο κάτω αριστερά μέρος της εικόνας έχει μέγεθος 2μμ.



Εικόνα 3-13: Διάφορες μορφές ασβεστίτη.

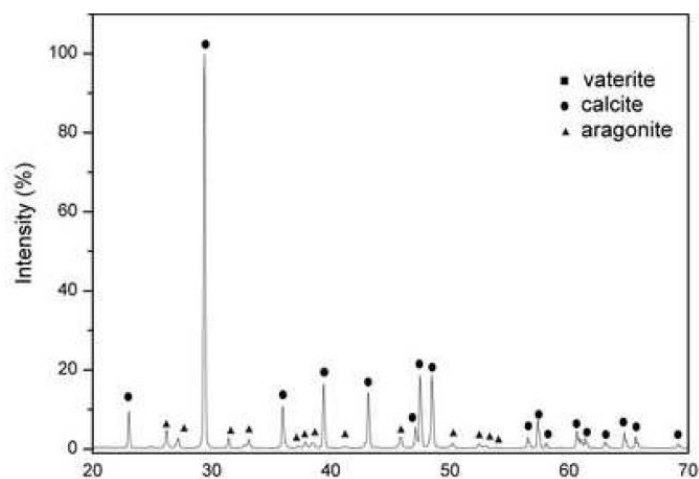


Εικόνα 3-14: Διάφορες μορφές αραγωνίτη.

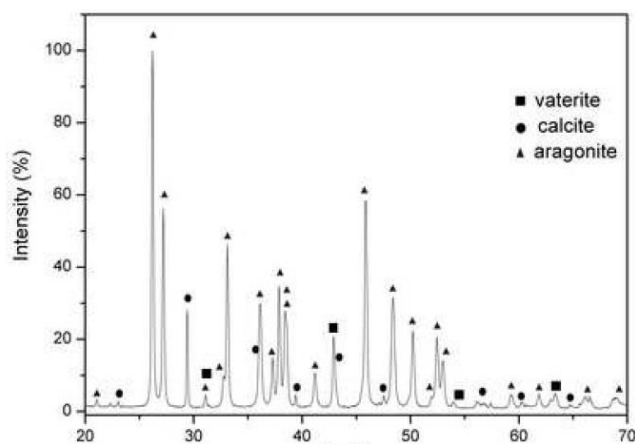


Εικόνα 3-15: Διάφορες μορφές βατερίτη.

Τα αποτελέσματα της διάθλασης στο XRD των σωματιδίων που καταβυθίζονται με μαγνητικά πεδία έντασης μηδέν και 1.2 T αντίστοιχα, φαίνονται στις εικόνες 3-16, 3-17. Στην εικόνα 3-16 παρατηρούμε την παρουσία του CaCO_3 σε μορφή ασβεσίτη ενώ στην εικόνα 3-17 φαίνονται οι κορυφές του αραγωνίτη μετά την πόλωση του πεδίου. Για όλες τις πειραματικές συνθήκες με εξωτερικό μαγνητικό πεδίο στη ροή του νερού, η συγκέντρωση των κρυστάλλων αραγωνίτη/βατερίτη στα δείγματα καταβύθισης ήταν υψηλότερη από 90% και ήταν συνεχώς αυξανόμενη με την ένταση του μαγνητικού πεδίου.



Εικόνα 3-16: Το φάσμα διάθλασης ακτίνων X (XRD) σωματιδίων CaCO_3 που καταβυθίζονται σε μηδενικό μαγνητικό πεδίο.

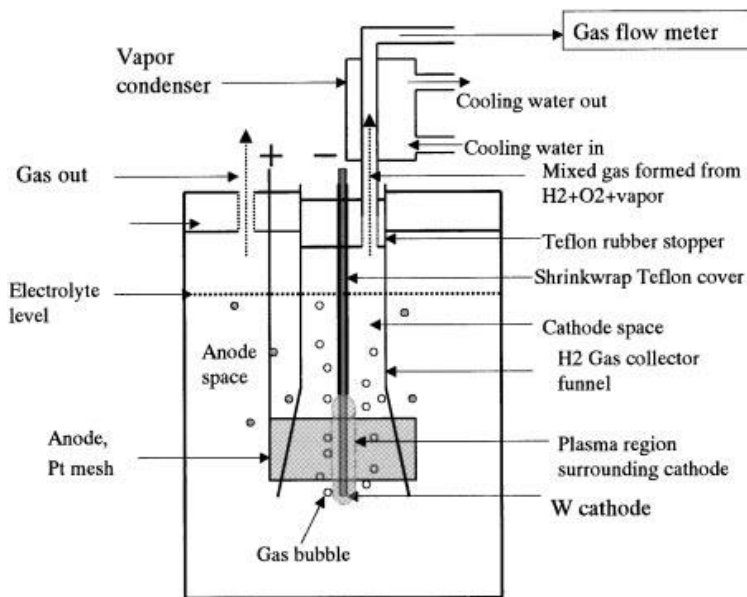


Εικόνα 3-17: Το φάσμα διάθλασης ακτίνων X (XRD) σωματιδίων CaCO_3 που καταβυθίζονται σε μαγνητικό πεδίο έντασης 1.2T.

Για την περιγραφή του σχηματισμού του αραγωνίτη (ή/και του βατερίτη) αντί του ασβεστίτη σε συστήματα ροής παρουσία μαγνητικών πεδίων πρέπει οι υπολογισμοί να πραγματοποιηθούν για τη σχετική θέση των γειωμένων ηλεκτρονικών καταστάσεων των διαφορετικών δομικών μορφών του CaCO_3 . Προκαταρκτικοί υπολογισμοί για τις γειωμένες ηλεκτρονικές καταστάσεις του αραγωνίτη δείχνουν ότι βρίσκεται 28 eV πάνω από τη γειωμένη ηλεκτρονική κατάσταση του ασβεστίτη. Ωστόσο, η κατάσταση είναι εντελώς διαφορετική όταν το CaCO_3 διαλύεται σε νερό. Η απαιτούμενη ενέργεια για να φτάσουμε στη γειωμένη ηλεκτρονική κατάσταση του αραγωνίτη παρέχεται από μαγνητικά πεδία είτε σταθερής κατάστασης είτε χρονικά εξαρτώμενα.

3.5.3 Η προτεινόμενη πειραματική διάταξη

Η προτεινόμενη πειραματική διάταξη ακολουθεί τις εξελίξεις που προτείνονται στο έργο των Cefalas et al [3], καθώς και στα έργα των Mizuno et al [13]. Το μαγνητικό πεδίο παρέχεται μέσω μόνιμων μαγνητών που βρίσκονται έξω από την αγώγιμη διαδρομή του νερού που ρέει πολώνοντας το αλμυρό νερό, επιτρέποντας έτσι την ενεργειακή συσσώρευση στους δεσμούς H-OH. Το ηλεκτρικό πεδίο που προσφέρει πυκνότητα ρεύματος της τάξης των 2 A/cm^2 παρέχεται κάθετα προς την κατεύθυνση της κίνησης του νερού και τον προσανατολισμό του πεδίου, προκαλώντας την ενίσχυση του πλάσματος και την επακόλουθη απελευθέρωση H_2 και O_2 . Μια βασική πειραματική διάταξη που μπορεί εύκολα να εφαρμοστεί φαίνεται στις εικόνες 3-18, 3-19 ενώ με τη θεωρία της κβαντικής μηχανικής μπορεί ν' αποδειχθεί η αρχή λειτουργίας της.



Εικόνα 3-18: Μια βασική πειραματική διάταξη για την προτεινόμενη μέθοδο παραγωγής υδρογόνου.



Εικόνα 3-19: Η στιγμή του φαινομένου της λάμψης αποφόρτισης (Glow Discharge).

3.5.4 Θεωρητικές πτυχές

Λόγω της απουσίας των στατικών μαγνητικών πεδίων παρουσιάζονται ηλεκτρομαγνητικές διακυμάνσεις που συνοδεύουν πάντα την ροή ενός αγώγιμου ρευστού, και αυθόρμητα μαγνητικά πεδία μπορούν να ενισχυθούν και να φτάσουν σε μεγάλες τιμές. Όταν ένα αγώγιμο ρευστό κινείται υπό την επίδραση εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, τα ηλεκτρικά ρεύματα συνοδεύουν

τη ροή, η οποία έχει μεταβληθεί. Από την άλλη πλευρά, η ενέργεια ανατροφοδοτείται από τη ροή προς το μαγνητικό πεδίο και αυτή η πολύπλοκη κατάσταση περιγράφεται από τις εξισώσεις του Maxwell, του Navier Stokes και τις εξισώσεις μεταφοράς της θερμότητας. Αυτές οι εξισώσεις αποτελούν ένα πλήρες σύνολο εξισώσεων που περιγράφουν πλήρως την αλληλεπίδραση των ηλεκτρομαγνητικών πεδίων με τη στροβιλώδη ροή και τη μεταφορά της ενέργειας. Το κύριο ζήτημα κατά τη διάρκεια της ανταλλαγής ενέργειας είναι κατά πόσο μια ηλεκτρομαγνητική διακύμανση μπορεί να ενισχύεται ή να αποσβένει από την ταραχώδη ροή με την πάροδο του χρόνου.

Όταν το μαγνητικό πεδίο αλληλεπιδρά με τη ροή, η ενέργειά του διασκορπίζεται εντός της ροής και τα ρεύματα τείνουν να μειώσουν το πεδίο. Από την άλλη πλευρά, μπορεί να δειχθεί [12], ότι όταν ένα ρευστό είναι σε κίνηση, οι γραμμές των μαγνητικών δυνάμεων ακολουθούν τις γραμμές ροής και το μαγνητικό πεδίο είναι ανάλογο με την ένταση των γραμμών. Σε μια ροή στροβιλισμού οποιαδήποτε δύο σημεία απομακρύνονται με το χρόνο, και ως εκ τούτου, δεδομένου ότι οι γραμμές των μαγνητικών δυνάμεων εκτείνονται το μαγνητικό πεδίο ενισχύεται και αυτό με το χρόνο.

Υπό ορισμένες συνθήκες οι δύο αυτές αντίθετες τάσεις εξισορροπούν μεταξύ τους και ένα κριτήριο μπορεί να διακρίνει τις δύο περιπτώσεις απόσβεσης ή ενίσχυσης του αυθόρμητου μαγνητικού πεδίου. Η οριακή κατάσταση για ενίσχυση δίνεται [12] από την παρακάτω σχέση (3-1):

$$\frac{\eta\sigma\mu_0}{\rho} > 1$$

όπου η είναι ο συντελεστής ιξώδους του ρευστού, σ είναι η αγωγιμότητα του ρευστού, ρ είναι η πυκνότητα του ρευστού και μ_0 είναι η διηλεκτρική σταθερά του κενού. Η ανταλλαγή ενέργειας μεταξύ του μαγνητικού πεδίου και της τυρβώδους ροής δίνεται από τη σχέση (3-2):

$$B^2 \sim U^2 \rho \mu_0$$

Η εξίσωση 3-1 ορίζει ότι στην περίπτωση της ενίσχυσης, η ενεργειακή πυκνότητα των μαγνητικών πεδίων που αναπτύσσονται εντός ενός όγκου ροής $\sim \lambda_0^3$, είναι ανάλογη με την κινητική ενέργεια της ροής εντός του ίδιου όγκου. Το λ_0 είναι το μήκος, όπου η διάχυση της ενέργειας και το ιξώδες του ρευστού καθίστανται σημαντικά.

Η ενεργειακή πυκνότητα των ενισχυμένων αυθόρμητων μαγνητικών πεδίων αυξάνεται σε μια στροβιλώδη ροή κοντά στη διεπιφάνεια υγρού/στερεού με επιφάνεια τραχύτητας $\sim 1\mu\text{m}$, και είναι της τάξης των 10^5 Joule/m^3 , όταν οι διακυμάνσεις της ταχύτητας εντός του λ_0 , είναι $\sim 10\text{m/sec}$. Ομοίως, ο αριθμός Reynolds R είναι ~ 10 και το $\lambda_0 \sim 0.1 \mu\text{m}$. Ως εκ τούτου, είναι προφανές ότι για μια ενεργειακή πυκνότητα του αυθόρμητου μαγνητικού πεδίου της τάξης των $\sim 10^9 \text{ Joule/m}^3$, η οποία απαιτείται για να γεφυρωθεί το χάσμα ενέργειας μεταξύ των δύο δομών του CaCO_3 , πρέπει να παραχθούν μέσα στη στροβιλώδη ροή διακυμάνσεις της ταχύτητας της τάξης των 10^3 m/sec . Αυτές οι τιμές των διακυμάνσεων της ταχύτητας θα μπορούσαν ν' αναπτυχθούν στη διεπαφή των αγώγιμων επιφανειών από τοπική επιτάχυνση ιόντων και από τοπικές θερμικές διακυμάνσεις.

Το σημείο-κλειδί στην παραπάνω μακροσκοπική κλασική εξήγηση είναι ότι η ανταλλαγή ενέργειας μεταξύ του μαγνητικού πεδίου και της ροής πραγματοποιείται μέσω της στροφορμής της τυρβώδους ροής.

Μια μικροσκοπική προσέγγιση σε μοριακό επίπεδο θα απαιτούσε μια κβαντομηχανική εξήγηση. Σ' αυτή την περίπτωση, η ανταλλαγή και η μεταφορά ενέργειας μεταξύ του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου και ενός κυμαινόμενου μαγνητικού θα γινόταν μέσω της στροφορμής των περιστρεφόμενων μορίων του νερού.

Στη γενική περίπτωση όπου ένα μοριακό σύστημα με ορμή \hat{p}_c , αλληλεπιδρά μ' ένα ηλεκτρομαγνητικό πεδίο, $\vec{A}: (\vec{E}, \vec{H})$, η συνολική Hamiltonian \hat{H} του συστήματος μπορεί να γραφεί όπως παρακάτω (σχέση 3-3) :

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \left(\hat{p}_c + e\hat{A}(\vec{r}_c, t) \right)^2 + \frac{1}{2} \int \left(\epsilon_0 \hat{E}^2 + \mu_0 \hat{H}^2 \right) d\tau - \frac{1}{2} \epsilon_0 \int \hat{E}_L^2 dt - e \sum_j \varphi(\vec{r}_{cj}) + z\varepsilon\varphi(0)$$

όπου ο πρώτος όρος αντιπροσωπεύει τις κινητικές ενέργειες των ηλεκτρονίων και την ενέργεια αλληλεπίδρασης με το πεδίο \vec{A} , ο δεύτερος όρος είναι η ενέργεια του πεδίου και οι τρεις τελευταίοι όροι είναι η στατική δυναμική ενέργεια των ηλεκτρονίων και του πυρήνα. Το σύστημα αναφοράς σ' αυτή την περίπτωση είναι το σταθερό σύστημα συντεταγμένων $\vec{r}_c : x, y, z$ περιστρεφόμενο με το μόριο. Στο μετρητή Κουλόμπ και μετά από κάποια ανάλυση η εξίσωση 3-3 γίνεται (εξίσωση 3-4):

$$\begin{aligned} \hat{H} = \frac{1}{2m} \left(\sum_j \hat{p}_{cj} + e\mu_0 \frac{\exp(\vec{r}_{cj} \cdot \nabla)(\vec{r}_{cj} \cdot \nabla - 1) + 1}{(\vec{r}_{cj} \cdot \nabla)^2} (\vec{H}(0) \times \vec{r}_{cj}) \right)^2 \\ + \frac{1}{2} \int \left(\epsilon_0 \hat{E}^2 + \mu_0 \hat{H}^2 \right) d\tau - \frac{1}{2} \epsilon_0 \int \hat{E}_L^2 dt - e \sum_j \varphi(\vec{r}_{cj}) + z\varepsilon\varphi(0) \\ + e \sum_j \frac{\exp(\vec{r}_{cj} \cdot \nabla - 1)}{(\vec{r}_{cj} \cdot \nabla)} \vec{r}_{cj} \cdot \vec{E}_T(0) \end{aligned}$$

όπου τα σύμβολα έχουν τη συνήθη σημασία τους και το άθροισμα είναι για τα εξωτερικά ηλεκτρόνια. Δεδομένου ότι το \vec{r}_{cj} είναι της τάξης της ακτίνας του Bohr, και ο τελεστής κλίσης είναι της τάξης του κυματαριθμού k του πεδίου (\vec{E}_T, \vec{H}) , οι διαδοχικοί όροι στο εκθετικό μέρος ελαττώνονται ταχέως και μόνο οι πρώτοι μη μηδενικοί όροι της $\vec{H}(0)$ και οι δυο πρώτοι μη μηδενικοί όροι της \vec{E}_T διατηρούνται.

Με την κβαντομηχανική μετατροπή η χαμιλτονιανή μπορεί να γραφτεί :

$$\hat{H} = \hat{H}_E + \hat{H}_R + \hat{H}_I \quad (3-5)$$

Όπου \hat{H}_E είναι η Hamiltonian του μορίου:

$$\hat{H}_E = \frac{1}{2m} \sum_j (\hat{p}_{cj})^2 - \frac{1}{2} e \sum_j \varphi(\vec{r}_{cj}) - \frac{1}{2} ze\varphi(0) \quad (3-6)$$

και \vec{H}_R είναι η Hamiltonian του πεδίου

$$\hat{H}_R = \frac{1}{2} \int (\epsilon_0 \hat{E}^2 + \mu_0 \hat{H}^2) d\tau \quad (3-7)$$

Το διάνυσμα του δυναμικού φορέα \hat{A} του πεδίου στη δεύτερη μορφή κβαντοποίησης είναι το άθροισμα των αρμονικών ταλαντώσεων του πεδίου και δίνεται από την εξίσωση 3-8:

$$\hat{A}(\vec{r}_c, t) = \sum_{k\lambda} \left(\frac{\hbar/2\pi}{2\epsilon_0 \tau \omega_k} \right)^{1/2} (\vec{\epsilon}_\lambda) (\hat{\alpha}_{k\lambda} \exp(i(\vec{k} * \vec{r}_c - \omega_k t)) + \hat{\alpha}_{k\lambda}^+ \exp(-i(\vec{k} * \vec{r}_c - \omega_k t))$$

όπου το άθροισμα των k παίρνει μέρος σε όλες τις φάσεις του πεδίου με συχνότητες ω_k και εντός ενός όγκου στοιχείου τ της αλληλεπίδρασης. Το $\vec{\epsilon}_\lambda$ είναι το διάνυσμα των τελεστών της πόλωσης και $(\hat{\alpha}, \hat{\alpha}^+)_{k\lambda}$ είναι οι τελεστές μηδενισμού και δημιουργίας πεδίου, αντίστοιχα. Η χαμιλτονιανή του πεδίου σε αυτή την περίπτωση γίνεται

$$\hat{H}_R = \sum_k \frac{\hbar}{2\pi} \omega_k \hat{\alpha}_k^+ \hat{\alpha}_k \quad (3-9)$$

Η χαμιλτονιανή αλληλεπίδρασης \hat{H}_I του μορίου με το μαγνητικό πεδίο περιέχει τέσσερις συνεισφορές :

$$\hat{H} = \hat{H}_{ED} + \hat{H}_{EQ} + \hat{H}_{MD} + \hat{H}_{NL} \quad (3-10)$$

όπου $\hat{H}_{ED}, \hat{H}_{EQ}, \hat{H}_{MD}, \hat{H}_{NL}$ είναι το ηλεκτρικό δίπολο, το ηλεκτρικό τετράπολο, το μαγνητικό δίπολο και οι μη γραμμικές αλληλεπιδράσεις αντίστοιχα. Η μαγνητική αλληλεπίδραση διπόλου δίνεται από τη σχέση:

$$\hat{H}_{MD} = \frac{e\mu_0}{2m} (\hat{H}(0) \times \hat{J}_{cj}) \quad (3-11)$$

όπου \hat{J} είναι ο γωνιακός τελεστής της ορμής του μοριακού συστήματος. Ο μη γραμμικός όρος είναι ανάλογος με το τετράγωνο του τελεστή του μαγνητικού διανύσματος $\hat{H}(0)$:

$$\hat{H}_{NL} = \frac{e^2 \mu_0^2}{8m} \left(\hat{H}(0) X \vec{r}_{cj} \right)^2 \quad (3-12)$$

Το επόμενο βήμα θα είναι η περιγραφή της μεταφοράς ενέργειας μεταξύ του μαγνητικού πεδίου και του μοριακού ρότορα και η διερεύνηση των συνθηκών υπό τις οποίες ενισχύεται το μαγνητικό πεδίο. Η αλληλεπίδραση μεταξύ του μαγνητικού πεδίου και του ρότορα θ' αναφέρεται σε ένα σύστημα συντεταγμένων σταθερό στο χώρο, έξω από το μόριο, (αδρανειακό σύστημα αναφοράς). Το μόριο κινείται στη ροή με ταχύτητα \vec{V} και γωνιακή ταχύτητα $\vec{\Omega}$ (τυρβώδης ροή) και το μοριακό σύστημα συντεταγμένων $\vec{r}_c : x, y, z$ περιστρέφεται με γωνιακές ταχύτητες ($\omega_1, \omega_2, \omega_3$) κατά μήκος του μοριακού κύριου άξονα της αδράνειας (I_1, I_2, I_3). Αναφερόμενοι στο κινούμενο πλαίσιο αναφοράς τροποποιημένο επί του μορίου, το διάνυσμα θέσης είναι:

$\vec{r}_l = \vec{r}_0 + \vec{r}_c + ((\vec{\omega} + \vec{\Omega}) X \vec{r}_c$, όπου $\vec{\omega} = (\omega_1, \omega_2, \omega_3)$. Η μετατροπή των συντεταγμένων στο αδρανειακό σύστημα αναφοράς περιλαμβάνει τρεις όρους: ο πρώτος είναι του σταθερού συστήματος συντεταγμένων, ο όρος \vec{r}_c (βάζοντας $\vec{r}_c=0$), ο δεύτερος όρος έχει δύο συνεισφορές από τη γρήγορη περιστροφή των μορίων γύρω από τον άξονα του κεντρικού μοριακού άξονα, τον όρο $\vec{\omega} X \vec{r}_c$, και από την αργή περιστροφή του μορίου στην τυρβώδη ροή, τον όρο $\vec{\Omega} X \vec{r}_c$. Η εξίσωση της κίνησης του διανύσματος θέσης στο

αδρανειακό σύστημα αναφοράς δίνεται από την εξίσωση
$$\frac{d\vec{r}_l}{dt} = \frac{1}{i \frac{h}{2\pi}} [\hat{H}, \vec{r}_l],$$

όπου \hat{H} είναι η συνολική Hamiltonian του μοριακού συστήματος με ορμή \hat{p}_c . Στην περίπτωση κατά την οποία λαμβάνονται υπόψη τόσο οι γρήγορες

(μοριακή) $\vec{\omega}$ όσο και οι αργές (της ροής) $\vec{\Omega}$ περιστροφές, η ορμή του μορίου στο αδρανειακό σύστημα αναφοράς δίνεται από την παρακάτω σχέση (3-13) :

$$\vec{P}_I = m \left[\frac{d\vec{r}}{dt} \right]_I = m \left[\frac{d\vec{r}_0}{dt} \right] + m \left[\frac{d\vec{r}}{dt} \right]_c + m \left((\vec{\Omega} + \vec{\omega}) \times \vec{r}_c \right) = \vec{p}_0 + \vec{p}_c + m(\vec{\Omega} \times \vec{r}_c) + m(\vec{\omega} \times \vec{r}_c)$$

όπου \vec{p}_0 είναι η ορμή του μορίου στη ροή, \vec{p}_c είναι η ορμή του μορίου στο σταθερό σύστημα αναφοράς, το $m(\vec{\Omega} \times \vec{r}_c)$ είναι η συνεισφορά που οφείλεται στη διαταραχή της ροής και το $m(\vec{\omega} \times \vec{r}_c)$ είναι η συνεισφορά λόγω της περιστροφής των ατόμων του μορίου.

Ας θεωρήσουμε την περίπτωση όπου το μοριακό σύστημα αλληλεπιδρά ασθενώς με ένα μαγνητικό πεδίο, όπως στην περίπτωση ενός διαμαγνητικού μορίου. Για λόγους απλότητας θεωρούμε ότι και τα δύο \vec{V} και $\vec{\Omega}$ είναι μηδέν. Στην περίπτωση αυτή, η Hamiltonian του συστήματος θα περιγράφεται μόνο με δύο όρους, ο πρώτος είναι η συνεισφορά από το ελεύθερο μοριακό σύστημα και ο δεύτερος είναι η μαγνητική αλληλεπίδραση του διπόλου :

$$\hat{H} = \hat{H}_E + \hat{H}_{MD} = \frac{1}{2m} \sum_j (\hat{p}_{cj})^2 - \frac{1}{2} e \sum_j \varphi(\vec{r}_{cj}) - \frac{1}{2} ze\varphi(0) + \frac{e\mu_0}{2m} (\hat{H}(0) \times \hat{J}_{cj}) \quad (3-14)$$

Στην περίπτωση των μη πολωμένων μορίων και της χαμηλής συγκέντρωσης φορτίων η εξίσωση 3-14 γίνεται:

$$\hat{H} = \hat{H}_E + \hat{H}_{MD} = \frac{1}{2m} \sum_j (\hat{p}_{cj})^2 + \frac{e\mu_0}{2m} (\hat{H}(0) \times \hat{J}_{cj}) \quad (3-15)$$

Οι ιδιοκαταστάσεις $\psi(\theta, \phi, \chi)$ του περιστροφικού μέρους του Χαμιλτονιανής της εξίσωσης 3-15 πληρούν τις ακόλουθες εξισώσεις:

$$\hat{H}_{ang} |\psi(\theta, \phi, \chi)\rangle = \frac{\hbar}{2\pi} \omega_R |\psi(\theta, \phi, \chi)\rangle$$

και

$$\sum_i |\psi(\theta, \phi, \chi)\rangle \langle \psi(\theta, \phi, \chi)| = 1 \quad (3-16)$$

Μπορεί να αποδειχθεί ότι:

$$\hat{H}_{ang} = \sum_i \frac{\hbar}{2\pi} \omega_{Ri} |\psi(\theta, \phi, \chi)\rangle \langle \psi(\theta, \phi, \chi)| \quad (3-17)$$

Ας εξετάσουμε τώρα την επίδραση του γενικού συνδυασμού $|\psi(\vartheta_1, \varphi_1, \chi_1)\rangle \langle \psi(\vartheta_2, \varphi_2, \chi_2)|$ την οποία συμβολίζουμε για απλότητα $|1\rangle \langle 2|$. Η επίδραση της $|1\rangle \langle 2|$ σε μια άλλη περιστροφική ιδιοκατάσταση $|3\rangle$ αλλάζει την κατάσταση σε $|1\rangle$ αν η κατάσταση $|3\rangle$ είναι η αρχική $|1\rangle$, αλλιώς δίνει μηδέν. Με άλλα λόγια, ο $|1\rangle \langle 2|$ είναι ένας τελεστής ο οποίος όταν εφαρμόζεται για ένα άτομο σε μια περιστροφική κατάσταση $|2\rangle$ το βγάζει απ' αυτή την κατάσταση και το βάζει στην κατάσταση $|1\rangle$. Μπορούμε να πούμε ότι ο τελεστής $|1\rangle \langle 2|$ καταστρέφει την περιστροφική κατάσταση $|2\rangle$ και δημιουργεί την περιστροφική κατάσταση $|1\rangle$. Είναι σύνηθες να αντικαθιστούμε τον τελεστή $|1\rangle \langle 2|$ με μια παράσταση παρόμοια με αυτή που χρησιμοποιούμε για τους τελεστές που δημιουργούν και καταστρέφουν φωτόνια. Ορίζουμε τα $\hat{\sigma}_i^+, \hat{\sigma}_i$ να είναι οι τελεστές δημιουργίας και καταστροφής, αντίστοιχα, οπότε θα έχουμε:

$$\hat{\sigma}_i^+ \hat{\sigma}_i = |\psi(\vartheta_i, \varphi_i, \chi_i)\rangle \langle \psi(\vartheta_i, \varphi_i, \chi_i)| \quad (3-18)$$

Η μοριακή Hamiltonian μπορεί να γραφτεί:

$$\hat{H}_{ang} = \sum_i \frac{\hbar}{2\pi} \omega_{Ri} \hat{\sigma}_i^+ \hat{\sigma}_i \quad (3-19)$$

Τώρα θα βρούμε τη φυσική ερμηνεία των φορέων $\hat{\sigma}_i^+, \hat{\sigma}_i$. Τα στοιχεία του πίνακα του τελεστή περιστροφής $D(\theta, \varphi, \chi)$ είναι ιδιοκαταστάσεις των εξισώσεων 3-18 και 3-19. Οι τελεστές γωνιακής ορμής είναι οι γεννήτριες συναρτήσεις των πεπερασμένων περιστροφών και

$$D(\vartheta, \varphi, \chi) = \exp\left(\frac{i\chi}{\hbar/2\pi} \hat{J}_z\right) \exp\left(\frac{i\varphi}{\hbar/2\pi} \hat{J}_y\right) \exp\left(\frac{i\vartheta}{\hbar} \hat{J}_z\right) \quad (3-20)$$

Ως εκ τούτου, οι τελεστές $\hat{\sigma}_i^+, \hat{\sigma}_i$ είναι οι αντίστοιχοι τελεστές δημιουργίας και καταστροφής της στροφορμής:

$$\hat{\sigma}^+ = \hat{j}^+ = \hat{j}_x + i\hat{j}_y$$

$$\hat{\sigma}^- = \hat{j}^- = \hat{j}_x - i\hat{j}_y \quad (3-21)$$

Η μαγνητική αλληλεπίδραση \hat{H}_M που αποτελεί μέρος της συνολικής Hamiltonian \hat{H} (σχέση 3-22):

$$\hat{H} =$$

$$\frac{1}{2m} \hat{p}_c^2 + \frac{1}{2} \int \mu_0 \hat{H}^2 d\tau + \left(\frac{ie}{m}\right) \sum_{k\lambda} \left(\frac{\hbar/2\pi}{2\varepsilon_0\tau\omega_k}\right)^{1/2} \left[(\vec{\varepsilon}_\lambda \times \vec{k}) \cdot \hat{J}_c \right] * (\hat{a}_{k\lambda} \exp(i(-\omega_k t)) - \hat{a}_{k\lambda}^+ \exp(i\omega_k t))$$

δίνεται από την παρακάτω εξίσωση (3-23) :

$$\hat{H}_M = \left(\frac{ie\mu_0}{2m}\right) \sum_{k\lambda} \left(\frac{(\hbar/2\pi)c^2}{2\mu_0\tau\omega_k}\right)^{1/2} \left[(\vec{\varepsilon}_\lambda (\vec{k} \cdot \hat{J}_c) - \vec{k} (\vec{\varepsilon}_\lambda \cdot \hat{J}_c)) \right] * (\hat{a}_{k\lambda} \exp(i(-\omega_k t)) - \hat{a}_{k\lambda}^+ \exp(i\omega_k t))$$

Οι εξισώσεις 3-22, 3-23 έχουν προκύψει με την προϋπόθεση ότι η διπολική προσέγγιση είναι έγκυρη και μόνο οι όροι $\vec{k} \cdot \vec{r} \sim 1$ επιβιώνουν.

Αλλάζουμε τώρα το πλαίσιο αναφοράς από το σταθερό σύστημα συντεταγμένων στο αδρανειακό μιας και η στροφορμή \vec{J}_c γίνεται :

$$\vec{J}_c = \vec{J}_I + m(\vec{r} \times \vec{\omega}_R) \times \vec{r} = \vec{J}_I + \vec{J}_{\omega R} \quad (3-24)$$

Ο όρος $\vec{J}_{\omega R}$ είναι η συμβολή στη στροφορμή από τις εσωτερικές περιστροφές του μορίου. Τα στοιχεία του πίνακα του τελεστή περιστροφής D (θ,φ,χ) είναι οι ιδιοκαταστάσεις του τελεστή της στροφορμής $\vec{J}_I - \vec{J}_{\omega}$. Η εξίσωση 3-23 με χρήση της εξίσωσης 3-24 μετατρέπεται στην εξίσωση 3-25 που φαίνεται παρακάτω:

$$\hat{H}_M = \left(\frac{ie\mu_0}{2m}\right) \sum_{k\lambda} \left(\frac{(\hbar/2\pi)c^2}{2\mu_0\tau\omega_k}\right)^{1/2} \left[(\vec{\varepsilon}_\lambda (\vec{k} \cdot (\hat{J}_c - \hat{J}_{\omega R})) - \vec{k} (\vec{\varepsilon}_\lambda \cdot (\hat{J}_c - \hat{J}_{\omega R}))) \right] * (\hat{a}_{k\lambda} \exp(i(-\omega_k t)) - \hat{a}_{k\lambda}^+ \exp(i\omega_k t)) + \left(\frac{ie\mu_0}{2m}\right) \sum_{k\lambda} \left(\frac{(\hbar/2\pi)c^2}{2\mu_0\tau\omega_k}\right)^{1/2} \left[(\vec{\varepsilon}_\lambda (\vec{k} \cdot 2\hat{J}_{\omega R}) - \vec{k} (\vec{\varepsilon}_\lambda \cdot 2\hat{J}_{\omega R})) \right] * (\hat{a}_{k\lambda} \exp(i(-\omega_k t)) - \hat{a}_{k\lambda}^+ \exp(i\omega_k t))$$

Ο τελεστής $\hat{J}_I = \hat{J}_c - \hat{J}_{\omega R}$ αναλύεται ως εξής (εξίσωση 3-26) :

$$\hat{J}_I = \hat{J}_c - \hat{J}_{\omega R} = \hat{J}_x \hat{i} + \hat{J}_y \hat{j} + \hat{J}_z \hat{k} = (\hat{J}_+ - i\hat{J}_-) \hat{i} + (\hat{J}_+ + i\hat{J}_-) \hat{j} + \hat{J}_z \hat{k} = \hat{\sigma}^+ (\hat{i} + \hat{j}) + i\hat{\sigma} (\hat{j} - \hat{i}) + \hat{J}_z \hat{k}$$

Μια παρόμοια έκφραση παράγεται για τον τελεστή $\hat{J}_{\omega R}$ (εξίσωση 3-27) :

$$\hat{J}_{\omega R} = \hat{J}_{\omega x R} \hat{i} + \hat{J}_{\omega y R} \hat{j} + \hat{J}_{\omega z R} \hat{k} = (\hat{J}_{\omega R+} - i\hat{J}_{\omega R-}) \hat{i} + (\hat{J}_{\omega R+} + i\hat{J}_{\omega R-}) \hat{j} + \hat{J}_{\omega R Z} \hat{k} = \hat{\sigma}_{\omega R}^+ (\hat{i} + \hat{j}) + i\hat{\sigma}_{\omega R} (\hat{j} - \hat{i}) + \hat{J}_{\omega R Z} \hat{k}$$

όπου οι τελεστές $\hat{\sigma}_{\omega R}^+, \hat{\sigma}_{\omega R}$ είναι οι τελεστές δημιουργίας και καταστροφής του τελεστή της στροφορμής $\hat{J}_{\omega R}$ που έχει σε γενικές γραμμές ένα διαφορετικό σύνολο ιδιοτιμών από τον \hat{J}_I .

Ας υποθέσουμε τώρα ότι το μαγνητικό πεδίο εφαρμόζεται κατά μήκος του άξονα Z του αδρανειακού συστήματος.

Στην περίπτωση αυτή, τα διανύσματα $\vec{\epsilon}_\lambda, \vec{k}$ είναι στο επίπεδο (X , Y) και στις κατευθύνσεις (\hat{i}, \hat{j}) και μόνο οι $\hat{J}_x, \hat{J}_y, \hat{J}_{\omega x R}, \hat{J}_{\omega y R}$ θα διατηρηθούν. Επιπλέον, θα διατηρηθούν οι όροι $\hat{\sigma}^+ \hat{a}, \hat{\sigma} \hat{a}^+, \hat{\sigma}_{\omega R}^+ \hat{a}, \hat{\sigma}_{\omega R} \hat{a}^+$. Στην περίπτωση αυτή η εξίσωση 3-25 μετατρέπεται στην εξίσωση 3-28 που φαίνεται παρακάτω:

$$\hat{H}_M = \left(\frac{ie\mu_0}{2m} \right) \sum_{k\lambda} \left(\frac{(\hbar/2\pi)c^2}{2\mu_0 \tau \omega_k} \right)^{1/2} \{ (\hat{i} - \hat{j}) \hat{\sigma}^+ \hat{a}_{k\lambda} \exp(i(-\omega_k t)) + (\hat{i} + \hat{j}) \hat{\sigma} \hat{a}_{k\lambda}^+ \exp(i\omega_k t) + 2(\hat{i} - \hat{j}) (\hat{\sigma}_{\omega R}^+ \hat{a}_{k\lambda} \exp(i(-\omega_k t)) + 2(\hat{i} + \hat{j}) \hat{\sigma}_{\omega R} \hat{a}_{k\lambda}^+ \exp(i\omega_k t)) \}$$

Η συνολική πιθανότητα μετάπτωσης w μεταξύ των καταστάσεων μοριακής περιστροφής μελών επάγεται από το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο δίνεται από τον κανόνα του Fermi:

$$w = \frac{2\pi}{(\hbar/2\pi)} |\langle f_R | H_M | i_R \rangle|^2 \rho(E_{fR}) \quad (3-29)$$

όπου $\langle f |$ και $| i \rangle$ είναι οι τελικές και αρχικές περιστροφικές καταστάσεις του μορίου. Είναι εύλογο να εξετάσουμε τις μεταβάσεις μεταξύ ενός μεγάλου αριθμού κοντινών μεταξύ τους ενδιάμεσων περιστροφικών καταστάσεων. Στην τελευταία περίπτωση, η πιθανότητα μετάβασης δίνεται από το άθροισμα όλων των πιθανοτήτων μετάβασης μεταξύ

των ενδιάμεσων καταστάσεων $w_j, w = \sum_j w_j$. Αυτό είναι παρόμοιο με την πολυφωτονική απορρόφηση των φωτονίων μέσω ενδιάμεσων ηλεκτρονικών

καταστάσεων σε άτομα και μόρια και ισχύει είτε για χρονικά εξαρτώμενα είτε για στατικά μαγνητικά πεδία.

Από τις προηγούμενες εξισώσεις, η συνολική Hamiltonian του συστήματος μετατρέπεται στην εξίσωση (3-30) και (3-31):

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \sum_k \frac{\hbar}{2\pi} \omega_k \hat{a}_k^+ \hat{a}_k + \sum_i \frac{\hbar}{2\pi} \omega_{iR} \hat{\sigma}_i^+ \hat{\sigma}_i \\ & + g \left\{ \sum_{k\lambda} ((\hat{i} - \hat{j}) \hat{\sigma}^+ \hat{a}_{k\lambda} \exp(i(-\omega_k t)) + (\hat{i} + \hat{j}) \hat{\sigma} \hat{a}_{k\lambda}^+ \exp(i\omega_k t)) \right\} \\ & + g \left\{ \sum_{kl} 2(\hat{i} - \hat{j}) (\hat{\sigma}_{\omega R}^+ \hat{a}_{k\lambda} \exp(i(-\omega_k t)) + 2(\hat{i} \right. \\ & \left. + \hat{j}) \hat{\sigma}_{\omega R} \hat{a}_{k\lambda}^+ \exp(i\omega_k t)) \right\} \end{aligned}$$

και

$$g = - \sum_k \left(\frac{e^2 \mu_0 (\hbar/2\pi) c^2}{8m^2 \tau \omega_k} \right)^{1/2} \quad (3-31)$$

Η εξίσωση 3-30 είναι το τελικό μας αποτέλεσμα. Ο πρώτος όρος της εξίσωσης 3-30 είναι η Χαμιλτονιανή του μαγνητικού πεδίου, ο δεύτερος όρος είναι η Χαμιλτονιανή του κβαντισμένου μοριακού συστήματος της στροφορμής \vec{J} , ο τρίτος όρος είναι η Χαμιλτονιανή αλληλεπίδραση μεταξύ του μαγνητικού πεδίου και του μοριακού συστήματος και ο πέμπτος όρος είναι η Χαμιλτονιανή αλληλεπίδραση μεταξύ του μαγνητικού πεδίου και του μοριακού συστήματος λόγω των μοριακών περιστροφών. Η φυσική ερμηνεία της εξίσωσης 3-30 είναι ότι το μαγνητικό πεδίο αλληλεπιδρά με τα επίπεδα περιστροφής του μοριακού συστήματος μέσω της στροφορμής των μορίων. Η αποτελεσματικότητα της ενέργειας μεταφοράς μεταξύ του μαγνητικού πεδίου και των μορίων εξαρτάται από τη σύζευξη με τη στροφορμή του μορίου. Η εξίσωση 3-30 είναι παρόμοια με την εξίσωση, η οποία περιγράφει τη λειτουργία ενός ενισχυτή MASER όπου ένας μεγάλος αριθμός σωματιδίων με spin $\frac{1}{2}$ αλληλεπιδρούν μ' ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο B ταλαντούμενο με

συχνότητα ω_{jR} κατά μήκος του άξονα-z και όταν οι συντελεστές σύζευξης $K_{\alpha\beta}$, K_{fj} είναι μικροί ($k < \omega_{jR}$) η Χαμιλτονιανή του συστήματος δίνεται από την εξίσωση:

$$H = \frac{\hbar}{2\pi} \omega \hat{\alpha}^+ \hat{\alpha} + \frac{1}{2} \sum_j \frac{\hbar}{2\pi} \omega_{jR} \hat{\sigma}_j^Z + \frac{\hbar}{2\pi} \sum_j K_{\alpha j} (\hat{\sigma}_j^+ \hat{\alpha} + \hat{\sigma}_j^- \hat{\alpha}^+) \quad (3-32)$$

Το επόμενο βήμα είναι να λύσουμε την εξίσωση κίνησης του Heisenberg:

$$\frac{d\alpha}{dt} = -i\omega\alpha - i \sum_j g \sigma_{jf} \quad (3-33a)$$

$$\frac{d\sigma_{jf}}{dt} = -i\omega_{jR}\sigma_{jf} + ig\sigma_{jf}^Z a \quad (3-33b)$$

$$\frac{d\sigma_{jf}^Z}{dt} = -2ig(\sigma_{jf}^+ a + \sigma_{jf}^- a) \quad (3-33c)$$

$$\frac{d\sigma_{jf}^+}{dt} = i\omega_{jR}\sigma_{jf}^+ - ig\sigma_{jf}^Z a^+ \quad (3-33d)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = i\omega\alpha^+ - i \sum_j g \sigma_{jf}^+ \quad (3-33e)$$

Όπου τώρα οι τελεστές $\sigma_{jf}^{+,Z}$ ορίζονται ως

$$\sigma_{jf}^+ = (\hat{i} - \hat{j})\hat{\sigma}^+ + 2(\hat{i} - \hat{j})\hat{\sigma}_{\omega R}^+$$

$$\sigma_{jf} = (\hat{i} + \hat{j})\hat{\sigma} + 2(\hat{i} + \hat{j})\hat{\sigma}_{\omega R}$$

$$\sigma_{jf}^Z = \sigma_{jf}^+ \sigma_{jf} \quad (3-34)$$

Οι εξισώσεις 3-33a-e δεν μπορούν να λυθούν αναλυτικά, διότι περιέχουν μη γραμμικούς όρους όπως ο όρος $\sigma_{jf}^Z a^+$, κλπ. Θα πρέπει λοιπόν να κάνουμε μια γραμμική προσέγγιση αν το μοντέλο πρόκειται να περιγράψει μια γραμμική σύζευξη και τη μεταφορά της ενέργειας και την ενίσχυση του μαγνητικού πεδίου.

Η ενέργεια μεταφέρεται από τα μόρια στο μαγνητικό πεδίο. Στην περίπτωση μιας ασθενούς σύζευξης μεταξύ των μορίων και του μαγνητικού πεδίου (μη μαγνητικό ρευστό) η αρχική θερμική ισορροπία του σ_{jf}^Z δεν

αλλάζει αισθητά και αυτό μπορεί να αντικατασταθεί από μια σταθερή τιμή ισορροπίας του σ_{jff}^z . Σύμφωνα με την εξίσωση 3-33, η μεταβολή του σ_{jff}^z είναι ανάλογη του g η οποία καθιστά τον όρο $g\sigma_{jff}^z a$ της τάξης του g^2 . Ως εκ τούτου, μπορεί να έχουμε ένα σύστημα γραμμικών εξισώσεων με αντικατάσταση του σ_{jff}^z από την τιμή ισορροπίας του σ_{jff0}^z . Αυτή η προσέγγιση διαχωρίζει τις εξισώσεις 3-33α-ε και μένει ένα σύνολο γραμμικών εξισώσεων :

$$\frac{da}{dt} = -i\omega a - i \sum_j g \sigma_{jff} \quad (3-35)$$

$$\frac{d\sigma_{jff}}{dt} = -i\omega_{jR} \sigma_{jff} + ig \sigma_{jff0}^z a \quad (3-36)$$

Δεδομένου ότι οι εξισώσεις είναι γραμμικές η λύση του $a(t)$ είναι της μορφής:

$$a(t) = u(t)a(0) + \sum_j v_{jff}(t)\sigma_{jff}^- \quad (3-37)$$

όπου u και σ_{jff}^- είναι οι τελεστές στην εξίσωση *Schrödinger* για $t = 0$. Από τη σχέση μετατροπής των τελεστών έχουμε:

$$[a(t), a^+(t)] = 1 = |u(t)|^2 - \sum_j |v_{jff}|^2 \sigma_{jff}^z \quad (3-38)$$

Πρέπει να λύσουμε τις εξισώσεις 3-37 και 3-38 μέσω της προσέγγισης του Wigner - Weisskopf . Παραλείποντας τις λεπτομέρειες, και για $g < (\omega, \omega_i, \omega_j)$ το αποτέλεσμα είναι:

$$u(t) \cong \exp\left(-i\omega t + \frac{\gamma}{2} \sigma_{jff0}^z t\right) \quad (3-39)$$

$$v_{jff}(t) \cong \frac{g e^{-i\omega_{jR} t} \{1 - \exp[i(\omega_{jR} - \omega_1)t + \frac{\gamma}{2} \sigma_{jff0}^z t]\}}{(\omega_{jR} - \omega_1) - i\frac{\gamma}{2} \sigma_{jff0}^z} \quad (3-40)$$

όπου

$$\gamma = 2\pi g^2(\omega_1)\rho(\omega_1) \quad (3-41)$$

Το $\rho(\omega_1)$ είναι η πυκνότητα των καταστάσεων στροφορμής του μορίου διαμορφωμένο από το μαγνητικό πεδίο στη συχνότητα ω και $\omega_1 = \omega + \Delta\omega \sigma_{jff0}^z$.

Η μικρή μετατόπιση συχνότητας δίνεται από τη σχέση :

$$\Delta\omega = C \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\rho(\omega_{jf})g^2 d\omega_{jfR}}{\omega_{jfR}-\omega} \right\} \quad (3-42)$$

όπου C είναι η σταθερά του Cauchy και

$$\langle \sigma_{jf0}^z \rangle = \tanh \frac{(\hbar/2\pi)\omega_{jf}}{2kT_\sigma} \quad (3-43)$$

όπου T_σ είναι η θερμοκρασία των περιστροφικών καταστάσεων, οι οποίες μπορεί να είναι είτε θετικές είτε αρνητικές. Η εξίσωση 3-39 περιγράφει την ενίσχυση ενός αρχικά ασθενούς πεδίου $\alpha(0)$ υπό την παρουσία ενός εξωτερικού μαγνητικού πεδίου B , μέσω της σύζευξης με τα μόρια του νερού. Η εξίσωση 3-39 έχει γενική ισχύ και δεν περιορίζεται σε ένα συγκεκριμένο σύστημα. Οι μοριακές παράμετροι εισέρχονται στην εξίσωση 3-39 μέσω της γωνιακής ταχύτητας ω_{jfR} , η οποία εξαρτάται από το συγκεκριμένο μοριακό σύστημα.

Τώρα, ας εξετάσουμε δισδιάστατα τη στροφορμή του συστήματος σ' ένα εξωτερικό σταθερό μαγνητικό πεδίο στον άξονα Z και ένα ασθενές πεδίο RF $B_1 \cos \omega t, B_1 \sin \omega t$ στους άξονες X, Y η μέση τιμή της z συνιστώσας του τελεστή σπιν $\langle \sigma_z \rangle$ (στην κατεύθυνση του σταθερού μαγνητικού πεδίου) δίνεται από τη σχέση:

$$\langle \sigma_z \rangle = \cos^2 \left(\frac{1}{2} \Omega t \right) + \sin^2 \left(\frac{1}{2} \Omega t \right) \cos 2\theta \quad (3-44)$$

όπου

$$\Omega = \left[(\omega - \Omega_B)^2 + \left(\frac{G_R B_1}{\mu} \right)^2 \right]^{1/2}, \Omega_B = \frac{G_R \beta B}{(\hbar/2\pi)\mu}, \sin \theta = \frac{G_R \beta B_1}{(\hbar/2\pi)\mu} \quad (3-45)$$

B είναι η ένταση του στατικού εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, μ είναι η διηλεκτρική σταθερά του μέσου, β είναι η μαγνητόνη του Bohr ίση με $9.27 \times 10^{-24} \text{ JT}^{-1}$, G_R είναι ο γυρομαγνητικός λόγος που εξαρτάται από τη στροφορμή J του μορίου.

Στην περίπτωση του συντονισμού όπου $\omega_{jfR} = \omega = \Omega_B \equiv \frac{G_R \beta B}{(\hbar/2\pi)\mu}$ και για το ασθενές RF μαγνητικό πεδίο, η στροφορμή επεξεργάζεται μέσα από πολλούς

κύκλους πριν η $\langle \sigma_z \rangle$ αλλάξει την τιμή της. Για ασθενή σύζευξη η εξίσωση 3-39 γίνεται :

$$\alpha(t) = \exp(-i\omega t + \frac{\gamma}{2} \tanh\left(\frac{(\frac{h}{2\pi})G_R\beta B}{(\frac{h}{2\pi})\mu k T_\sigma}\right)) t \alpha(0)$$

$$\langle \alpha(t)^+ | \alpha(t) \rangle = (\omega^2 + (\frac{\gamma}{2} \tanh\left(\frac{(\frac{h}{2\pi})G_R\beta B}{(\frac{h}{2\pi})\mu k T_\sigma}\right))^2 t^2 \langle \alpha(0)^+ | \alpha(0) \rangle \quad (3-46)$$

όπου $\langle \alpha(t)^+ | \alpha(t) \rangle$ είναι ο μέσος αριθμός των κβάντων πεδίου στην κοιλότητα. Η εξίσωση 3-46 είναι το τελικό αποτέλεσμα. Περιγράφει τη χρονική εξέλιξη ενός μικρού ηλεκτρομαγνητικού πεδίου διακύμανσης $\alpha(0)$. Μπορεί να ενισχύεται με μεγάλες τιμές λαμβάνοντας ενέργεια από το σταθερό μαγνητικό πεδίο μέσω του όρου σύζευξης γ^2 . Στην περίπτωση απουσίας του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, το $\alpha(0)$ κυμαίνεται στην τυχαία συχνότητα ω . Στην περίπτωση υψηλού εξωτερικού μαγνητικού πεδίου:

$$(\frac{h}{2\pi})G_R B > 2\beta\mu k T_\sigma, \alpha(t) \rightarrow \exp\left(-i\omega t + \frac{\gamma}{2}\right) \alpha(0)$$

και η κυμαινόμενη συχνότητα ω είναι τροποποιημένη από τη σύζευξη μεταξύ του μαγνητικού πεδίου και του δισδιάστατου συστήματος μέσω του γ . Στην περίπτωση αυτή η μέση τιμή των κβάντων του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου και κατά συνέπεια του μαγνητικού πεδίου δίνεται από την εξίσωση:

$$\langle \alpha(t)^+ | \alpha(t) \rangle \rightarrow \langle \alpha(0)^+ | \alpha(0) \rangle \sqrt{\left(\omega^2 + \frac{\gamma^2}{4}\right) t^2} \quad (3-47)$$

σε συμφωνία με την κλασική θεωρία της κβαντικής ενίσχυσης. Το κέρδος G σ' αυτήν την περίπτωση είναι :

$$G = \sqrt{\left(\omega^2 + \frac{\gamma^2}{4}\right) t^2} \quad (3-48)$$

Για ασθενή σύζευξη και για ένα σταθερό μαγνητικό πεδίο, ο συντελεστής ενίσχυσης g μιας κυμαινόμενης μαγνητικής λειτουργίας με συχνότητα ω είναι ανεξάρτητος από τη συχνότητα περιστροφής του μορίου και συνεπώς ανεξάρτητη από το είδος του υγρού μέσου. Στο συντονισμό $\omega_{jFR} = \omega =$

$\frac{G_R \beta B}{(\hbar/2\pi)\mu}$, $\gamma \rightarrow \infty$, και ως εκ τούτου $G \rightarrow \infty$. Έτσι, όταν η ένταση ενός στατικού εξωτερικού μαγνητικού πεδίου είναι σε συντονισμό με τις περιστροφικές καταστάσεις ενός μορίου, μια κυμαινόμενη μαγνητική λειτουργία σ' αυτήν την συχνότητα μπορεί να ενισχύεται σε υψηλές τιμές.

Το κβαντικό μοντέλο προβλέπει ότι τα ισχυρά μαγνητικά πεδία μπορεί να ενισχυθούν και σε τυρβώδη ροή. Σ' αυτή την περίπτωση η ενέργεια που μπορεί να ενισχύσει μια μαγνητική διακύμανση δίνεται από ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο μέσω της χαμηλής συχνότητας γωνιακής ταχύτητας Ω_F της τυρβώδους ροής. Αναμένεται, συνεπώς ένα μαγνητικό πεδίο σε μια τυρβώδη ροή που πρόκειται να ενισχυθεί στην υψηλότερη δυνατή τιμή του όταν το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο ταλαντώνεται στην υψηλή συχνότητα των μορίων και στις χαμηλότερες συχνότητες της αναταραχής.

Τέλος, προκειμένου να έχουμε ένα πιο ρεαλιστικό ποσοτικό μοντέλο, θα πρέπει να εισαχθεί ένας μηχανισμός απώλειας πέραν του μηχανισμού ενίσχυσης και θα πρέπει να εισαχθεί η τροφοδότηση ενός μικρού χρονικά κυμαινόμενου σήματος μέσα στην κοιλότητα. Η κοιλότητα λειτουργεί πλέον σα μια συσκευή με αρνητική αντίσταση λειτουργώντας κάτω ακριβώς από το όριο ταλάντωσης και μπορεί να αποκτήσει μια μεγάλη ενίσχυση, σύμφωνα με τη γενική θεωρία των ενισχυτών αρνητικής αντίστασης. Ο μέσος αριθμός των κβάντων στο εσωτερικό της κοιλότητας για χρόνο t είναι:

$$\langle \alpha(t)^+ | \alpha(t) \rangle = \frac{1}{2(\hbar/2\pi)\omega} \left[\langle p \rangle^2 + \omega^2 \langle q \rangle^2 + 2 \frac{\hbar}{2\pi} \omega \left(\frac{\gamma_L}{\tau_L - 1} + \frac{\gamma_G}{\tau_G + 1} \right) \frac{1 - \exp(-\eta t)}{\eta} \right] \quad (3-49)$$

όπου

$$\langle q \rangle = k \sqrt{\frac{\hbar/2\pi}{2\omega}} \left[- \frac{2(\omega - \omega_{jFR}) \cos \omega_{jFR} t - \eta \sin \omega_{jFR} t}{\left(\frac{\eta}{2}\right)^2 + (\omega - \omega_{jFR})^2} \right]$$

και

$$\langle p \rangle = k \sqrt{\frac{\hbar/2\pi}{2}} \omega \left[- \frac{\eta \cos \omega_{jFR} t + 2(\omega - \omega_{jFR}) \sin \omega_{jFR} t}{\left(\frac{\eta}{2}\right)^2 + (\omega - \omega_{jFR})^2} \right] \quad (3-50)$$

όπου k είναι μια σταθερά και

$$\eta = \gamma_L - \gamma_G \langle \sigma_z \rangle, \gamma_L = \frac{1}{\tau_L} = \exp\left(\frac{(h/2\pi)\omega}{kT_L}\right), \gamma_G = \frac{1}{\tau_G} = \exp\left(-\frac{(h/2\pi)\omega}{k|T_\sigma|}\right) \quad (3-51)$$

και το μικρό σήμα εισόδου, που παρέχεται από το σταθερό μαγνητικό πεδίο διακύμανσης είναι :

$$\alpha(t) = A_0 \exp(-i\omega_{jFR}t) \quad (3-52)$$

T_σ είναι η θερμοκρασία στροφορμής και η θερμοκρασία T_L εισέρχεται λόγω των διαφόρων απωλειών. Οι δύο πρώτοι όροι της εξίσωσης 3-49 οφείλονται στο σήμα, ενώ οι δύο τελευταίοι οφείλονται σε αυθόρμητη εκπομπή και υπολογίζονται στον κβαντικό θόρυβο του μοριακού ενισχυτή. Οι εξισώσεις 3-50 και 3-51 προβλέπουν υψηλή ενίσχυση μιας μικρής διακύμανσης σε ένα σταθερό μαγνητικό πεδίο, όταν μία τέτοια διακύμανση είναι συζευγμένη με τις περιστροφικές συχνότητες ω_{jFR} των μορίων.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Lydie Salsac & Thomas Nelis, master work at EMPA Material Science and Technology, Thun, Switzerland.
- [2] R. Redmer , Phys . Reports 282 , 35 (1997).
- [3] AC Cefalas et al, Nanocrystallization of CaCO_3 at solid/liquid interfaces in magnetic field: a quantum approach, Applied Surface Science, 254 (2008) 6715
- [4] K. Higashitani, K. Okamura, S. Hatade, J. Coll. Int. Sci. 152 (1992) 125
- [5] R.E. Herzog, Q. Shi, J.N.Patil, J.L.Katz, Langmuir, 5 (1989) 861
- [6] S. Kobe, G. Dražić, A.C. Cefalas, E. Sarantopoulou,; J. Stražičar, Cryst. eng. 5 (2002) 243
- [7] O.T. Krylov, I.K. Vikulova, V.V. Eletski, N.A. Rozno, Klassen State Institution of Mineral Chemical Raw Materials, Ljubertsi, Translated from Koloidniy Zhurnal, 47 (1985) 956
- [8] R. Gehr, Z.A. Zhai, J.A. Finch, S.R. Rao, Water Research, 29 (1995) 933
- [9] E. Tombz, K.W. Busch, M.A. Busch, Colloid and Polymer Science, 269 (1991) 278
- [10] K.W. Busch, S. Gopalakrishnan, M.A. Busch, E. Tombz, Journal of Colloid and Interface Science, 183 (1996) 528
- [11] E. Chibowski, L. Holyszcz, A. Szczes, M. Chibowski, Colloids / Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 225 (2003) 63
- [12] L.D. Landau, E.M. Lifshitz, Electrodynamics of Continuous Media, Pergamon Press, Oxford, vol. 8

[13] T Mizuno, T Akimoto, K Azumi, T Ohmori, A. Takahashi, Hydrogen Evolution by Plasma Electrolysis in Aqueous Solution, Japanese Journal of Applied Physics, 44 (2005) 396