



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΕΠΙΚΟΙΝΩΝΙΩΝ, ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗΣ

ΚΑΙ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΚΗΣ

***Παραγωγή υδρογόνου από νερό
σε θερμοκρασίες κάτω από 300°C
με χρήση μαγνητίτη και δυνάμεων Lorentz***

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Εμμανουέλα Ε. Μαγγιώρου

Επιβλέπων Καθηγητής

Ευάγγελος Χριστοφόρου

Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, 2024



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΕΠΙΚΟΙΝΩΝΙΩΝ, ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗΣ
ΚΑΙ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΚΗΣ

**Παραγωγή υδρογόνου από νερό σε θερμοκρασίες κάτω από 300°C με
χρήση μαγνητίτη και δυνάμεων Lorentz**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Εμμανουέλα Ε. Μαγγιώρου

Συμβουλευτική επιτροπή: Ευάγγελος Χριστοφόρου
Ιωάννης Ξανθάκης
Αφροδίτη Κτενά

Εγκρίθηκε από την επταμελή εξεταστική επιτροπή την 10/7/2024.

Ευάγγελος Χριστοφόρου
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Ιωάννης Ξανθάκης
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αφροδίτη Κτενά
Καθηγήτρια Ε.Κ.Π.Α.

Αντώνης Καραντώνης
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Δημήτρης Κουζούδης
Καθηγητής Πανεπιστημίου
Πατρών

Γεώργιος Παναγόπουλος
Επ. Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Εμμανουήλ Χουρδάκης
Επ. Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, 7/2024

Εμμανουέλα Ε. Μαγγιώρου

Διδάκτωρ Ηλεκτρολόγος Μηχανικός και Μηχανικός Υπολογιστών Ε.Μ.Π.

Copyright © Εμμανουέλα Μαγγιώρου, 2024

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

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

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

Περίληψη

Το έντονο ενδιαφέρον για την παραγωγή του υδρογόνου ως ενεργειακού φορέα χαμηλών εκπομπών άνθρακα δεν είναι καινούργιο. Τις τελευταίες δεκαετίες ένα ευρύ φάσμα επιστημόνων έχει ερευνήσει τις δυνατότητες παραγωγής υδρογόνου από διάφορες πηγές, καθώς και την μεταφορά και την αποθήκευση του. Όπως και την χρήση του για την παροχή τελικών ενεργειακών υπηρεσιών χωρίς εκπομπές. Οι ερευνα για το υδρογόνο επικεντρώθηκε σε μεγάλο βαθμό στη χρήση κυψελών καυσίμου στον τομέα των μεταφορών. Αυτό που διαφοροποιείται στις μέρες μας είναι τόσο το εύρος των δυνατοτήτων από την χρήση υδρογόνου που συζητείται όσο και το έντονο ενδιαφέρον που δείχνουν οι εκάστοτε κυβερνήσεις όλων των χωρών για καύσιμα τα οποία δεν εκπέμπουν αέριους ρύπους. Το υδρογόνο αποτελεί ολοένα και περισσότερο βασικό στοιχείο των κυρίαρχων ενεργειακών συζητήσεων σε όλες σχεδόν τις χώρες, με αποτέλεσμα να βλέπουν ότι το υδρογόνο είναι ένα δυνητικά πολύτιμο και με ευρύ ρόλο καύσιμο για το μέλλον της ενέργειας.

Οι πλέον ένθερμοι υποστηρικτές του υδρογόνου είναι οι προμηθευτές ανανεώσιμων πηγών ηλεκτρικής ενέργειας, παραγωγούς βιομηχανικού αερίου, επιχειρήσεις κοινής ωφέλειας ηλεκτρικής ενέργειας και φυσικού αερίου, αυτοκινητοβιομηχανίες, εταιρείες πετρελαίου και φυσικού αερίου, μεγάλες εταιρείες μηχανικών και τις κυβερνήσεις των περισσότερων από τις μεγαλύτερες οικονομίες του κόσμου. Περιλαμβάνει επίσης εκείνους που χρησιμοποιούν ή θα μπορούσαν να χρησιμοποιήσουν το υδρογόνο ως πρώτη ύλη για τη βιομηχανική παραγωγή και όχι μόνο για ενέργεια. Το 2017 δημιουργήθηκε το Συμβούλιο Υδρογόνου για να συγκεντρώσει τους σχετικούς παράγοντες του ιδιωτικού τομέα. Η διευθύνουσα ομάδα του έχει πλέον 33 μέλη σε επίπεδο Διευθύνοντος Συμβούλου και προέδρου και 21 υποστηρικτικά μέλη. Η πιθανότητα ότι αυτοί οι φορείς με επιρροή θα συνεργαστούν για να διασφαλίσουν την υλοποίηση έργων και την ανάπτυξη αγορών αποτελεί σημαντική ένδειξη ότι το υδρογόνο μπορεί τώρα να έχει το είδος της δεσμευμένης διατομεακής υποστήριξης που χρειάζεται για το μέλλον.

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή παρουσιάζεται το αναλυτικό μοντέλο της επίδρασης των δυνάμεων Lorentz στην ενίσχυση της παραγωγής υδρογόνου το οποίο παράγεται με θερμική υδρόλυση σε επιφάνεια οξειδίου του σιδήρου. Η ρίψη μορίων νερού στην επιφάνεια ενός δισκίου οξειδίου του σιδήρου, έχει ως αποτέλεσμα την απελευθέρωση ιόντων οξυγόνου, λόγω της διάσπασης των υπαρχόντων δεσμών σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες. Αυτά τα ιόντα μπορούν να κατευθυνθούν από την επιφάνεια προς το εσωτερικό του οξειδίου, προς το μεγαλύτερο μέρος του οξειδίου του σιδήρου, λόγω των δυνάμεων Lorentz οι οποίες είναι κάθετες στην επιφάνεια του μαγνητικού δισκίου, επιτρέποντας έτσι την απελευθέρωση νέων ιόντων οξυγόνου από τα μόρια του νερού. Οι δυνάμεις Lorentz δημιουργούνται από την αλληλεπίδραση μεταξύ μιας ενδοεπίπεδης μαγνητικής επαγωγής σωστού προσανατολισμού, κάθετης σε ένα επίσης εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο εντός του επιπέδου. Η κινητικότητα των ιόντων οξυγόνου είναι ενεργοποιημένη λόγω της σημαντικής ποσότητας κενών θέσεων οξυγόνου (VOs) στον κύριο όγκο του οξειδίου του σιδήρου και μοντελοποιείται αναλυτικά ως μηχανισμός διάχυσης, που κυριαρχείται από μετατόπιση την βοήθεια της δύναμης Lorentz.

Λέξεις-κλειδιά: Ενέργεια, Υδρογόνο, Οξείδια σιδήρου, Θερμική υδρόλυση, Μαγνητικά νανοσωματίδια, Δύναμη Lorentz.

Abstract

The strong interest in the production of hydrogen as a low-carbon energy carrier is not new. In recent decades, a wide range of scientists have investigated the possibilities of hydrogen production from various sources, as well as its transport and storage. As well as its use for the provision of final energy services without emissions. Research on hydrogen has largely focused on the use of fuel cells in the transport sector. What is different nowadays is both the range of possibilities from the use of hydrogen that is being discussed and the strong interest shown by the respective governments of all places for fuels that do not emit gaseous pollutants. Hydrogen is increasingly a key element of mainstream energy discussions in almost all countries, with hydrogen being seen as a potentially valuable and wide-ranging fuel for the future of energy.

Today's coalition of voices in favor of hydrogen includes renewable electricity suppliers, industrial gas producers, electric and natural gas utilities, automakers, oil and gas companies, major engineering firms, and the governments of most of the world's largest economies. It also includes those who use or could use hydrogen as a raw material for industrial production and not just for energy. In 2017, the Hydrogen Council was created to bring together relevant private sector actors. Its management team now has 33 members at CEO and chairman level and 21 supporting members.

The possibility that these influential actors will work together to ensure project delivery and market development is an important indication that hydrogen may now have the kind of committed cross-sector support it needs for the future. In this doctoral thesis, the analytical model of the effect of Lorentz forces on the enhancement of hydrogen production, which is produced by thermal hydrolysis on an iron oxide surface, is presented. Dropping water molecules onto the surface of an iron oxide bead results in the release of oxygen ions due to the breaking of existing bonds at relatively high temperatures. These ions can be directed from the surface into the interior of the oxide, towards the bulk of the iron oxide, due to the Lorentz forces

which are perpendicular to the surface of the magnetic bead, thus allowing the release of new oxygen ions from the water molecules. Lorentz forces are created by the interaction between a properly oriented in-plane magnetic induction, perpendicular to an also applied in-plane electric field. The mobility of oxygen ions is enabled due to the significant amount of oxygen vacancies (VOs) in the bulk iron oxide and is modeled analytically as a diffusion mechanism, dominated by forced displacement assisted by the Lorentz force.

Keywords: Energy, Hydrogen, Iron oxides, Thermal hydrolysis, Magnetic nanoparticles, Lorentz force.

Ευχαριστίες

Η παρούσα διδακτορική διατριβή αποτελεί το αποκορύφωμα μιας εκτενούς και εντατικής προσωπικής προσπάθειας, η οποία υποστηρίχθηκε αδιάλειπτα από πολλούς ανθρώπους. Η βοήθεια και η στήριξη που έλαβα υπήρξαν καθοριστικές για την ολοκλήρωση του έργου μου, και θα ήθελα να εκφράσω τη βαθιά μου ευγνωμοσύνη σε όλους εκείνους που συνέβαλαν με οποιονδήποτε τρόπο στην πραγματοποίηση αυτής της προσπάθειας.

Πρώτα και κύρια, επιθυμώ να εκφράσω τις ειλικρινείς μου ευχαριστίες στον κ. Ευάγγελο Χριστοφόρου, επιβλέποντα καθηγητή της παρούσας διδακτορικής διατριβής και Καθηγητή του Τομέα Επικοινωνιών, Ηλεκτρονικής και Συστημάτων Πληροφορικής της Σχολής Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Υπολογιστών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου ΕΜΠ. Η αφοσίωση του στην επίβλεψη της έρευνας μου, οι πολύτιμες συμβουλές του και η συνεχής υποστήριξή του κατά τη διάρκεια της εκπόνησης της διατριβής αυτής, αποτέλεσαν βασικό παράγοντα για την επιτυχή ολοκλήρωση της εργασίας μου. Η καθοδήγησή του ήταν ανεκτίμητη, τόσο σε ακαδημαϊκό όσο και σε προσωπικό επίπεδο, προσφέροντάς μου την απαιτούμενη ενθάρρυνση και υποστήριξη σε κρίσιμες στιγμές.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Ιωάννη Ξανθάκη, Ομότιμο Καθηγητή της Σχολής Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Υπολογιστών του ΕΜΠ, του Τομέα Ηλεκτρομαγνητικών Εφαρμογών, Ηλεκτροοπτικής και Ηλεκτρονικών Υλικών. Ο κ. Ξανθάκης μου έδειξε απεριόριστη εμπιστοσύνη και με καθοδήγησε στις ερευνητικές μου προσπάθειες με μεγάλη σοφία και υπομονή. Η υποστήριξή του από τη στιγμή που έγινα δεκτή ως Υποψήφια Διδάκτορας μέχρι και σήμερα υπήρξε καθοριστική για την ανάπτυξη και ολοκλήρωση της ερευνητικής μου διατριβής. Η συμβολή του στην επιστημονική μου κατάρτιση και η αδιάκοπη ενθάρρυνσή του ήταν θεμελιώδους σημασίας για την πρόοδό μου.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες οφείλω στην κα. Αφροδίτη Κτενά, Καθηγήτρια Ηλεκτρικών Εγκαταστάσεων του Εθνικού Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών (ΕΚΠΑ). Η εκτεταμένη γνώση της και ο λογικός τρόπος σκέψης της συνέβαλαν σημαντικά στην επιστημονική μου κατάρτιση. Η κατανόηση, η ενθάρρυνση και η προσωπική της καθοδήγηση αποτέλεσαν μια στέρεα βάση για τη συγκεκριμένη διατριβή. Η συνεισφορά της στην ανάπτυξη των ερευνητικών μου δεξιοτήτων και στην κατανόηση των επιστημονικών αρχών ήταν ανεκτίμητη. Η προσέγγισή της στην επίλυση προβλημάτων και η διδακτική της ικανότητα μου δίδαξαν τον επιστημονικό τρόπο σκέψης, κάτι που θα με συνοδεύει σε όλη την ακαδημαϊκή μου πορεία.

Θερμές ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω και στα υπόλοιπα μέλη της εξεταστικής μου επιτροπής, για την πολύτιμη συμβολή τους κατά τη διάρκεια της διδακτορικής μου διατριβής. Η εκτίμηση μου προς αυτούς είναι απεριόριστη, καθώς συνέβαλαν σημαντικά στην ολοκλήρωση της έρευνάς μου. Ιδιαίτερες ευχαριστίες απευθύνω:

- Στον Καθηγητή κ. Αντώνη Καραντώνη των Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου ΕΜΠ, του Τομέα Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών.
- Στον Ομότιμο Καθηγητή κ. Δημήτριο Τσουκαλά της Σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών του ΕΜΠ, του Τομέα Φυσικής.
- Στον Καθηγητή Δημήτρη Κουζούδη των Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών, του Τομέα Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών.
- Στον Επίκουρο Καθηγητή κ. Γεώργιο Παναγόπουλο της Σχολής Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Υπολογιστών του ΕΜΠ, του Τομέα Επικοινωνιών, Ηλεκτρονικής και Συστημάτων Πληροφορικής.
- Στον Επίκουρο Καθηγητή κ. Εμμανουήλ Χουρδάκη της Σχολής Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Υπολογιστών του ΕΜΠ, του Τομέα Επικοινωνιών, Ηλεκτρονικής και Συστημάτων Πληροφορικής.

Η συμβολή όλων των μελών της επιτροπής υπήρξε καθοριστική για την ολοκλήρωση της ερευνητικής μου προσπάθειας, και η εκτίμηση μου προς αυτούς είναι βαθιά και ειλικρινής.

Ιδιαίτερη ευγνωμοσύνη οφείλω επίσης στους συναδέλφους και φίλους μου από το Εργαστήριο Ηλεκτρονικών Αισθητήρων της Σχολής Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Ηλεκτρονικών Υπολογιστών Ε.Μ.Π., για τις εποικοδομητικές συμβουλές και παρατηρήσεις τους κατά τη διάρκεια της έρευνάς μου. Η συνεργασία και η συναδελφικότητα που μοιράστηκα μαζί τους, υπήρξαν πηγή έμπνευσης και ενθάρρυνσης καθ' όλη τη διάρκεια της διατριβής μου. Οι συζητήσεις και οι ανταλλαγές απόψεων μαζί τους εμπλούτισαν την ερευνητική μου πορεία και συνέβαλαν στη διαμόρφωση της τελικής μορφής της διατριβής αυτής.

Τέλος, θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου σε όλους εκείνους που, με οποιονδήποτε τρόπο, συνέβαλαν στην επιτυχή ολοκλήρωση αυτής της διδακτορικής διατριβής. Η ηθική και πνευματική υποστήριξη που έλαβα από τους ανθρώπους αυτούς, αποτελεί αναπόσπαστο μέρος της ολοκλήρωσης της συγκεκριμένης διατριβής και θα τους ευχαριστώ πάντα για τη βοήθειά τους.

Περιεχόμενα

Περίληψη.....	1
Abstract	3
Ευχαριστίες.....	5
Περιεχόμενα.....	9
Ευρετήριο Πινάκων	13
Ευρετήριο Εικόνων	15
Εισαγωγή	23
Κεφάλαιο 1- Υδρογόνο	27
1.1 Ενέργεια και περιβαλλοντολογικές επιπτώσεις.....	28
1.2 Υδρογόνο	31
1.3 Το υδρογόνο ως ενεργειακό καύσιμο	34
1.4 Φυσικές ιδιότητες του υδρογόνου.....	35
1.5 Χημικές ιδιότητες του υδρογόνου.....	37
1.6 Θερμοφυσικές ιδιότητες του υδρογόνου	38
Κεφάλαιο 2-Βασικές τεχνολογίες παραγωγής υδρογόνου	47
2.1 Οι βασικές τεχνολογίες παραγωγής υδρογόνου.....	48
2.2 Υδρογόνο από ορυκτά καύσιμα	50
2.3 Παραγωγή από το φυσικό αέριο.....	50
2.3.1 Αναμόρφωση με ατμό.....	51
2.3.2 Μερική Οξείδωση.....	53
2.3.2.1 Μη Καταλυτική Μερική Οξείδωση.....	53
2.3.4 Αυτόθερμη Αναμόρφωση	56
2.4 Πυρόλυση υδρογονανθράκων	57
2.5 Διοχέτευση ατμών σε στρώμα στερεού άνθρακα	57
2.6 Ηλεκτρόλυση του νερού.....	57
2.6.1 Αλκαλική ηλεκτρόλυση.....	58
2.6.2 Ηλεκτρόλυση σε υψηλές θερμοκρασίες	60
2.6.3 Ηλεκτρόλυση πολυμερικής μεμβράνης (PEM).....	61
2.6.4 Ηλεκτρόλυση στερεού οξειδίου	63
2.7 Υδρογόνο από τη βιομάζα.....	64
2.7.1 Αεριοποίηση βιομάζας.....	65
2.7.2 Ζύμωση βιομάζας.....	66

2.8 Παραγωγή υδρογόνου από σουλφίδια.....	67
2.9 Παραγωγή υδρογόνου από πυρηνική ενέργεια	68
Κεφάλαιο 3 - Οξειδία του σιδήρου	75
3.1 Οξειδία του σιδήρου	76
3.2 Διαγράμματα Οξειδίων Σιδήρου	77
3.3 Μαγνητίτης (Fe_3O_4)	78
3.2.1 Χημικές Ιδιότητες Μαγνητίτη	81
3.2.2 Μέθοδοι παρασκευής Μαγνητίτη.....	82
3.3 Αιματίτης $\alpha-Fe_2O_3$	82
3.4 Μαγνητισμός.....	83
3.4.1 Διαμαγνητισμός.....	88
3.4.2 Παραμαγνητισμός	88
3.4.3 Σιδηρομαγνητισμός.....	88
3.4.4 Αντισιδηρομαγνητισμός.....	90
3.4.5 Υπερπαραμαγνητισμός.....	90
Κεφάλαιο 4 –Ανάπτυξη καταλυτών.....	93
4.1 Ανάπτυξη νανοσωματιδίων οξειδίων του σιδήρου	93
4.2 Παρασκευή σωματιδίων Μαγνητίτη	96
4.2.1 Παραγωγή δειγμάτων χρησιμοποιώντας τη μέθοδο χημικής εναπόθεσης ατμών (CVD).....	96
4.2.2 Παραγωγή δειγμάτων με τη βοήθεια μικροκυμάτων.....	98
4.2.3 Καταλύτης λεπτών υμενίων τριών στρωμάτων	100
4.2.4 Ανάπτυξη των καταλυτών λεπτής μεμβράνης (DHBT)	104
4.3 Χαρακτηρισμός δειγμάτων οξειδίων του σιδήρου	107
4.3.1 Δομική ανάλυση	107
4.3.2 Ανάλυση Μικροδομής.....	114
4.4 Μηχανικές ιδιότητες.....	119
4.5 Θερμοδυναμικές ιδιότητες.....	120
4.6 Κριτήρια επιλογής	124
4.7 Ιδιότητες παραγόμενου δείγματος οξειδίου του σιδήρου	126
4.8 Ελαχιστοποίηση της ηλεκτρικής αντίστασης	128
4.8.1 Παραλλαγή σύνθεσης- μεγέθους κόκκου	128
4.9 Πρόσθετες επεξεργασίες.....	132
4.9.1 Προκατεργασία.....	132
4.9.2 Μετακατεργασία	133

4.10 Μέτρηση πτώσης πίεσης.....	134
Κεφάλαιο 5 - Αναλυτικό μοντέλο παραγωγής υδρογόνου	137
5.1 Λειτουργικά συστήματα – Εξοπλισμός για την παραγωγή υδρογόνου	138
5.2 Αντιδραστήρας υδρογόνου	140
5.2.1 Σχεδιασμός αντιδραστήρα	141
5.2.2 Ρύθμιση ανάμειξης αερίου	148
5.2.3 Θερμοηλεκτρικό στοιχείο Peltier	149
5.2.4 Μαγνητικό πεδίο- Ηλεκτρομαγνήτης πειραματικής διαδικασίας.....	149
5.2.5 Αισθητήρες	153
5.2.6 Θερμοστοιχείο.....	154
5.2.7 Αισθητήρας Hall.....	154
5.2.8 Αέριος Χρωματογράφος.....	155
5.2.9 Αυτοματοποίηση λογισμικού Λογισμικό συστημάτων μέτρησης.....	156
5.3 Αρχική λειτουργία του αντιδραστήρα.....	159
5.3.1 Βαθμονόμηση.....	159
5.4 Αναλυτικό μοντέλο παραγωγής υδρογόνου	163
5.5 Μηχανισμός.....	167
5.6 Διαδικασία παγίδευσης ιόντων οξυγόνου και διάχυσης.	170
5.7 Το φαινόμενο της δύναμης Lorentz	173
Κεφάλαιο 6 – Μεταβολή της αντίστασης συναρτήσει του μαγνητικού πεδίου	185
6.1 Αντιδραστήρας δύναμης Lorentz	185
6.2 Μαγνητικό πεδίο	187
6.3 Πείραμα τάσης-ηλεκτρικού ρεύματος	188
6.4 Επίδραση ηλεκτρικού ρεύματος στη λειτουργία του καταλύτη	193
6.4.1 Η αντίσταση στο δισκίο	194
6.5 Ηλεκτρικές ιδιότητες και μεταβολή της αντίστασης συναρτήσει του μαγνητικού πεδίου.....	196
6.7 Μετρήσεις μεταβολής της αντίστασης συναρτήσει του μαγνητικού πεδίου.....	196
Κεφάλαιο 7 - Συμπεράσματα και μελλοντική εργασία	203
Βιβλιογραφία.....	207

Ευρετήριο Πινάκων

Πίνακας 1.1: Παράμετροι υδρογόνου σε κανονικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας	40
Πίνακας 1.2: Παράμετροι στο κρίσιμο σημείο για το υδρογόνο	41
Πίνακας 1.3: Παράμετροι στο κανονικό σημείο βρασμού του υδρογόνου	41
Πίνακας 1.4: Τριπλό Σημείο συνυπάρξεως αέριας, υγρής και στερεής φάσης στο υδρογόνο	43
Πίνακας 2.1: : Η απόδοση και η κατανάλωση ενέργειας των οδών παραγωγής υδρογόνου	47
Πίνακας 2.2: Σύσταση του αερίου στον Αεριοποιητή (% V/V).	51
Πίνακας 3.1: Ιδιότητες οξειδίων του σιδήρου.	78
Πίνακας 4.1: Φυσικές ιδιότητες πούδρας μαγνητίτη με μέγεθος κόκκου 10μm	94
Πίνακας 4.2: Χημικές ιδιότητες σκόνης μαγνητίτη με μέγεθος κόκκου 10μm.	94
Πίνακας 4.3: Φυσικές ιδιότητες σκόνης μαγνητίτη με συσσωματώματα 0.5 mm.	94
Πίνακας 4.4: Χημικές ιδιότητες σκόνης μαγνητίτη με συσσωματώματα 0.5 mm.	94
Πίνακας 4.5: 1η διαδικασία κατασκευής δισκίων διερεύνηση μεταβολής παραμέτρων.	130
Πίνακας 4.6: 2 ^η διαδικασία παρασκευής δισκίων διερεύνηση διακύμανσης παραμέτρων.	131
Πίνακας 4.7: Σύνθεση μεγέθους κόκκου μαγνητίτη.	131
Πίνακας 4.8: Βέλτιστη διαδικασία παραγωγής.	135
Πίνακας 5.1: Χαρακτηριστικά του ηλεκτρομαγνήτη.	150
Πίνακας 5.2: Υπολογισμοί στον ηλεκτρομαγνήτη.	150
Πίνακας 5.3: Χαρακτηριστικά του επιλεγμένου θερμοστοιχείου τύπου K.	153
Πίνακας 5.4: Περιοχές μέτρησης για τις συγκεντρώσεις αερίου για τον αέριο χρωματογράφο Shimadzu.	155
Πίνακας 5.5: Επίδραση ηλεκτρικής ισχύος (P) στην παραγωγή υδρογόνου.	177
Πίνακας 6.1: Πειραματική δοκιμή καταλύτη.	191

Ευρετήριο Εικόνων

Εικόνα 1.1: Παγκόσμιες εκπομπές αερίων θερμοκηπίου που σχετίζονται με την ενέργεια, 2000-2022.	27
Εικόνα 1.2: Παγκόσμιες εκπομπές CO ₂ από την χρήση καυσίμων και τις βιομηχανικές διεργασίες και η ετήσια μεταβολή τους, 1900-2022.	29
Εικόνα 1.3: Ηλεκτρονικό νέφος γύρω από το μόριο του υδρογόνου.	35
Σχήμα 1.4: Διάγραμμα πίεσης, θερμοκρασίας και διαφορετικών θερμοφυσικών φάσεων σε ισορροπία για το υδρογόνο.	38
Εικόνα 2.1: Τρέχουσες μέθοδοι παραγωγής υδρογόνου.	46
Εικόνα 2.2: Αναμορφωτής ατμού U _{hde} για ελαφρούς υδρογονάνθρακες.	50
Εικόνα 2.3: Διάγραμμα ροής της διαδικασίας αναμόρφωσης φυσικού αερίου με ατμό.	51
Εικόνα 2.4: Μη καταλυτική μερική οξείδωση.	52
Εικόνα 2.5: Αυτόθερμη αναμόρφωση ως συνδυασμός αναμόρφωσης ατμού και μερικής οξείδωσης.	54
Εικόνα 2.6: Σχηματική απεικόνιση της αρχής λειτουργίας της αλκαλικής ηλεκτρόλυσης.	58
Εικόνα 2.7: Σχηματική απεικόνιση της αρχής λειτουργίας της ηλεκτρόλυσης νερού PEM.	60
Εικόνα 2.8: Σχηματική απεικόνιση της αρχής λειτουργίας της ηλεκτρόλυσης νερού στερεού οξειδίου.	62
Εικόνα 2.9: Διάγραμμα ροής αεριοποίησης βιομάζας.	64
Εικόνα 2.10: Διάγραμμα ροής, παραγωγής υδρογόνου από σουλφίδια του.	66
Εικόνα 2.11: Μονοπάτια διάσπασης νερού για παραγωγή υδρογόνου με χρήση πυρηνικής ενέργειας.	67
Εικόνα 2.12: Παραγωγή με H ₂ x.	71
Εικόνα 2.13: Αποδοτικότητα κύκλου S-I.	72
Εικόνα 2.14: Διάγραμμα ροής παραγωγής υδρογόνου με S-I συνδεδεμένο με HTTR.	72

Εικόνα 3.1: διάγραμμα ισορροπίας των φάσεων Fe.	77
Εικόνα 3.2: Υπεραπλουστευμένη αντίδραση σύνθεσης μαγνητίτη.	79
Εικόνα 3.3: Κρυσταλλική δομή μαγνητίτη. Τα άσπρα άτομα αντιστοιχούν στα άτομα του οξυγόνου, τα μπλε στα τρισθενή ιόντα Fe που καταλαμβάνουν τις τετραεδρικές θέσεις, ενώ τα κόκκινα στα Fe^{+2}/Fe^{+3} σε ίση αναλογία που καταλαμβάνουν τις οκταεδρικές θέσεις.	81
Εικόνα 3.4: Δομή του μαγνητίτη (α) Πολυεδρικό μοντέλο με εναλλασσόμενα οκταεδρικά και τετραεδρικά επίπεδα, (β) Μοντέλο σφαιρών με σκιαγραφημένη την μοναδιαία κυψελίδα, (γ) Μοντέλο σφαιρών όπου απεικονίζονται τρεις οκταεδρικές και δύο τετραεδρικές θέσεις.	81
Εικόνα 3.5: Κρυσταλλική δομή αιματίτη.	83
Εικόνα 3.6: Απώλειες μαγνητικής ροής σε σωματίδια μονοπεριοχής (α, γ) και πολλαπλών περιοχών (β, δ) πολυγωνικού και καμπύλου σχήματος.	85
Εικόνα 3.7: Σιδηριμαγνητισμός και αντισιδηρομαγνητισμός απουσία εξωτερικού πεδίου.	90
Εικόνα 3.7: Είδος μαγνητισμού των στοιχείων του περιοδικού πίνακα.	91
Εικόνα 4.1: Νανοσωματίδια που παρασκευάζονται με χημική εναπόθεση ατμών του υλικού σε νανοκλίμακα. Επάνω αριστερά: η εγκατάσταση CVD στο ΕΜΠ. επάνω δεξιά: Απόκριση XRD κόνεων νανο-μεγέθους. Κάτω: χαρακτηριστικές μικρογραφίες TEM σκόνης νανο-μεγέθους.	97
Εικόνα 4.2 Φασματοσκοπία υπεράυθρου (IR) των δειγμάτων και υπολογισμός <i>ab-initio</i> της δομής τους.	97
Εικόνα 4.3: Απόκριση θερμικής ισορροπίας των νανο-μεγέθους σωματιδίων που δείχνουν χαρακτηριστικές θερμοκρασίες μετασχηματισμού φάσης.	98
Εικόνα 4.4: Σχηματική απεικόνιση της παραγωγής νανοσωματιδίων οξειδίων του σιδήρου με συγκαταβύθιση και χρήση μικροκυμάτων.	99
Εικόνα 4.5: Χαρακτηρισμός με την φασματοσκοπική μέθοδο Raman.	99
Εικόνα 4.6: Χαρακτηριστική μαγνητική απόκριση των δειγμάτων (αριστερά), θερμομαγνητική απόκριση, που απεικονίζει το σημείο Curie των δειγμάτων (δεξιά).	100
Εικόνα 4.7: Σχηματική απεικόνιση του καταλύτη.	100
Εικόνα 4.8: Απλοποιημένη περιγραφή των παραγόμενων από DHBT.	105

Εικόνα 4.9: SEM όπου παρατηρούμε την κυψελοειδή δομή μαγνητίτη σε υπόστρωμα Cu κατασκευασμένη από την DHBT.	105
Εικόνα 4.10: α) Τρίγωνο χαλκού που χρησιμοποιείται ως ηλεκτρόδιο εργασίας (W) στρέφοντας την ενεργή επιφάνεια προς την επιφάνεια του ηλεκτρολύτη β) Πλάκα χαλκού (W) που χρησιμοποιείται ως ηλεκτρόδιο εργασίας βυθίζοντας το πλήρως και στρέφοντας την ενεργή επιφάνεια προς το βοηθητικό ηλεκτρόδιο (C).	107
Εικόνα 4.11: XRD από δισκία που παρασκευάστηκαν από SUN (κόκκινο) και IP SAS (μπλε). Παρατηρούμε τον μαγνητίτη με τις μπλε γραμμές και αιματίτη με τις μαύρες γραμμές.	108
Εικόνα 4.12: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X δισκίων από SUN.	109
Εικόνα 4.13: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X δισκίων από CERTH.	109
Εικόνα 4.14: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X σε ατμοσφαιρικές συνθήκες με ενδεικνυόμενο ρυθμό θέρμανσης.	110
Εικόνα 4.15: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X σε ατμοσφαιρικές συνθήκες με ενδεικνυόμενο ρυθμό θέρμανσης.	111
Εικόνα 4.16: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X σε δισκία μαγνητίτη που έχουν υποστεί θερμική ανόπτηση σε υποδεικνυόμενες θερμοκρασίες. Σημειωμένα φάσματα μαγνητίτη (μπλε γραμμές) και αιματίτη (μαύρες γραμμές). Καταλύτης παρασκευασμένος στη SUN.	111
Εικόνα 4.17: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X σε δισκία μαγνητίτη που έχουν υποστεί θερμική ανόπτηση σε υποδεικνυόμενες θερμοκρασίες. Σημειωμένα φάσματα μαγνητίτη (μπλε γραμμές) και αιματίτη (μαύρες γραμμές). Καταλύτης παρασκευασμένος στη IP SAS.	112
Εικόνα 4.18: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X με ηλεκτροχημική εναπόθεση με στόχο την δημιουργία λεπτών υμενίων οξειδίου του σιδήρου που παρασκευάστηκαν με $\Delta t = 3300 \text{ s}$, $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$, $j = -5 \text{ mA cm}^{-2}$.	113
Εικόνα 4.19: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X με ηλεκτροχημική εναπόθεση με στόχο την δημιουργία λεπτών υμενίων οξειδίου του σιδήρου που παρασκευάστηκαν με $\Delta t = 3300 \text{ s}$, $T = 70^\circ\text{C}$, $j = -9 \text{ mA cm}^{-2}$.	113
Εικόνα 4.20: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X με ηλεκτροχημική εναπόθεση με στόχο την δημιουργία λεπτών υμενίων οξειδίου του σιδήρου που παρασκευάστηκαν με $\Delta t = 7200 \text{ s}$, $T = 85^\circ\text{C}$, $j = -12,5 \text{ mA cm}^{-2}$.	114

Εικόνα 4.21: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων Χ από σωματίδια που παρήχθησαν από την επιφάνεια του λεπτού υμενίου του προηγούμενου δείγματος.	114
Εικόνα 4.22: SEM δειγμάτων που παρασκευάστηκαν από SUN (αριστερά) και IP SAS (δεξιά).	116
Εικόνα 4.23: SEM χαμηλής μεγέθυνσης του δείγματος που παρασκευάστηκαν από SUN (αριστερά) και IP SAS (δεξιά).	116
Εικόνα 4.24: Εικόνες SEM δειγμάτων ηλεκτροαπόθεσης οξειδίου του σιδήρου με διαφορετικές παραμέτρους εναπόθεσης (α) $\Delta t = 300 \text{ s}$, $T = 60^\circ\text{C}$, $j = -7,5 \text{ mA cm}^{-2}$ σε μεγέθυνση 30000X, (β) $\Delta t = 300 \text{ s}$, $T = 70^\circ\text{C}$, $j = -5 \text{ mA cm}^{-2}$ σε μεγέθυνση 15 000X, (γ) $\Delta t = 900 \text{ s}$, $T = 70^\circ\text{C}$, $j = -5 \text{ mA cm}^{-2}$ σε μεγέθυνση 10000X (δ) $\Delta t = 300 \text{ s}$, $T = 90^\circ\text{C}$, $j = -7,5 \text{ mA cm}^{-2}$ σε μεγέθυνση 10000X.	118
Εικόνα 4.25: Οι εικόνες SEM αποτιθέμενων πορωδών λεπτών υμενίων με διαφορετική μεγέθυνση σε πυκνότητα ρεύματος $j = -1 \text{ A.cm}^{-2}$ για (α) $\Delta t=30\text{s}$ (β) $\Delta t=60\text{s}$ (γ) $\Delta t=90\text{s}$ χρόνο απόθεσης, και $j = -0.375 \text{ A.cm}^{-2}$ για (δ) $\Delta t=30\text{s}$ (ε) $\Delta t=60\text{s}$ (στ) $\Delta t=90\text{s}$ χρόνος εναπόθεσης.	119
Εικόνα 4.26: Η σχηματική απεικόνιση της χρησιμοποιούμενης pin-on-disk.	120
Εικόνα 4.27: Θερμοβαρυμετρικές μετρήσεις των μελετηθέντων δισκίων. Ρυθμός θέρμανσης $10^\circ\text{C}/\text{min}$, ροή Ar $40\text{ml}/\text{min}$.	123
Εικόνα 4.28: Θερμιδομετρικές μετρήσεις των μελετηθέντων δισκίων. Ρυθμός θέρμανσης $10^\circ\text{C}/\text{min}$, ροή Ar $40\text{ml}/\text{min}$.	123
Εικόνα 4.29: Ταυτόχρονη θερμοβαρυμετρική μέτρηση ενδεικνυόμενων δισκίων με επιβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο. Ρυθμός θέρμανσης $10^\circ\text{C}/\text{λεπτό}$.	125
Εικόνα 4.30: Υδραυλική πρέσα Specac 25.011.	128
Εικόνα 4.31: Ηλεκτρική αντίσταση (R) ως συνάρτηση της σύνθεσης δισκίων.	132
Εικόνα 4.32: Επίδραση του ρεύματος ροής αζώτου στην πτώση πίεσης.	136
Εικόνα 5.1: Διάγραμμα ροής παραγωγής υδρογόνου.	141
Εικόνα 5.2: Η σχηματική απεικόνιση του συστήματος μας.	141
Εικόνα 5.3: Νέο σχέδιο αντιδραστήρα.	142
Εικόνα 5.4: Αντιδραστήρας τεφλόν για λειτουργία θερμοκρασίας έως 200°C .	143
Εικόνα 5.5: Αντιδραστήρας αλουμινίου για λειτουργία θερμοκρασίας έως 300°C .	143

Εικόνα 5.6: Σχηματική παρουσίαση του αντιδραστήρα.	145
Εικόνα 5.7: Το πάνω τμήμα του αντιδραστήρα μας αριστερά και στο μέσο της εικόνας και το κάτω μέρος του αντιδραστήρα μας δεξιά.	145
Εικόνα 5.8: Διαστασιολογημένο σχέδιο αντιδραστήρα για το άνω τμήμα του αντιδραστήρα.	146
Εικόνα 5.9: Διαστασιολογημένο σχέδιο αντιδραστήρα για κάτω τμήμα του αντιδραστήρα.	146
Εικόνα 5.10: Συνολική τομή του σωλήνα εξόδου του αντιδραστήρα.	147
Εικόνα 5.11: Στεγανοποίηση του αντιδραστήρα.	147
Εικόνα 5.12: Θερμοηλεκτρικό στοιχείο Peltier.	149
Εικόνα 5.13: Ηλεκτρομαγνήτης που χρησιμοποιείται για πειράματα παραγωγής υδρογόνου.	149
Εικόνα 5.14: Αρχικός βρόχος B-H του SA 1008.	151
Εικόνα 5.15: Κατανομή πεδίου γύρω από τον ηλεκτρομαγνήτη (υπολογισμοί ANSYS).	152
Εικόνα 5.16: Προσανατολισμός μαγνητικού πεδίου στις δύο πιθανές θέσεις της κυψέλης του αντιδραστήρα, που παρουσιάζονται ως μαύρα ορθογώνια.	152
Εικόνα 5.17: Θερμοστοιχείο τύπου K.	153
Εικόνα 5.18: Το επιλεγμένο IC αισθητήρα Hall (αριστερά), με το διάγραμμα κυκλώματος (μέση) και τη διάταξή του (δεξιά).	154
Εικόνα 5.19: Αναλυτής αερίου χρωματογράφου Shimadzu.	155
Εικόνα 5.20: Αρχικός πίνακας του λογισμικού Energy balance.	157
Εικόνα 5.21: Υλοποίηση του υπολογισμού του ενεργειακού ισοζυγίου.	158
Εικόνα 5.22: Το πρωτεύον σύστημα βαθμονόμησης ροής μάζας του ΕΜΠ (αριστερά) και η τοποθέτηση των ροόμετρων μάζας κάτω από βαθμονόμηση (δεξιά).	159
Εικόνα 5.23: Λουτρό βαθμονόμησης που χρησιμοποιείται για τη βαθμονόμηση θερμοστοιχείου (αριστερά) και καμπύλη βαθμονόμησης του χρησιμοποιημένου θερμοστοιχείου (δεξιά).	160
Εικόνα 5.24: Τάση Hall για διαφορετικές τιμές μαγνητικού πεδίου.	161
Εικόνα 5.25: Οι άξονες συντεταγμένων του δισκίου οξειδίου του σιδήρου.	167

Εικόνα 5.26: Εξάρτηση παραγωγής υδρογόνου από την ηλεκτρική ισχύ για διαφορετικές διάρκειες του πειράματος.	178
Εικόνα 5.27: In-situ XRD πείραμα δισκίου οξειδίου του σιδήρου χωρίς την παρουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου υπό διαφορετικά ρεύματα διέγερσης. (Fe_3O_4 - γκρι γραμμές, Fe_2O_3 - κίτρινη γραμμή με διακεκομμένες κουκκίδες. Το δεξί κατακόρυφο βέλος σηματοδοτεί την εξέλιξη του χρόνου).	180
Εικόνα 5.30: Απόκριση XRD του δισκίου μετά από επί τόπου πείραμα ($I_{max}=0.5A$).	180
Εικόνα 5.29: Μια τυπική εξάρτηση της παραγωγής ενέργειας από την ηλεκτρική ενέργεια που παρέχεται στο δισκίο.	181
Εικόνα 6.1: Συσκευή θερμικού εξατμιστή (αριστερά), με τον θάλαμο κενού να χρησιμοποιείται ως αντιδραστήρας (δεξιά) Θάλαμος κενού αέρος.	185
Εικόνα 6.2: Η φλάντζα θερμικής εξάτμισης ρυθμίστηκε για τα πειράματα δύναμης Lorentz.	186
Εικόνα 6.3: Προσομοίωση μαγνητικών γραμμών που δημιουργούνται από μια συστοιχία μόνιμων μαγνητών.	187
Εικόνα 6.4: Σχηματοποίηση του ηλεκτρικού κυκλώματος.	189
Εικόνα 6.5: Τάση, ηλεκτρική αντίσταση και ένταση ηλεκτρικού ρεύματος ως συνάρτηση του χρόνου λειτουργίας.	189
Εικόνα 6.6: Επαγόμενο προσανατολισμένο μαγνητικό πεδίο (B) και δύναμη Lorentz (F) υπό την επίδραση έντασης ηλεκτρικού ρεύματος (I).	190
Εικόνα 6.7: Προτιμώμενη διαδρομή ρεύματος κατά μήκος του δισκίου καταλύτη.	190
Εικόνα 6.8: Σχηματοποίηση της προτιμώμενης διαδρομής ρεύματος κατά μήκος του καταλύτη κατά την αλλαγή κατεύθυνσης του ηλεκτρικού ρεύματος.	190
Εικόνα 6.9: Με κόκκινο το τμήμα των δισκίων όπου το ηλεκτρικό ρεύμα αυξάνει τη θερμοκρασία του δισκίο με το φαινόμενο Joule.	191
Εικόνα 6.10: Αλλαγή αντίστασης κατά τη διάρκεια του χρόνου με σταθερή ένταση ηλεκτρικού ρεύματος (1 Ampere).	192
Εικόνα 6.11: Η μέτρηση τεσσάρων σημείων (αριστερά) και ο μετρητής LCR (δεξιά) στο E.M.P.	193
Εικόνα 6.12: Ο αντιδραστήρας της Μπρατισλάβα επιτρέπει την επιτόπια παρατήρηση της αντίστασης και των μετασχηματισμών φάσης του καταλύτη (η δεξιά εικόνα απεικονίζει τον μετασχηματισμό φάσης Fe_2O_3 του μαγνητίτη μετά την εισαγωγή νερού).	194

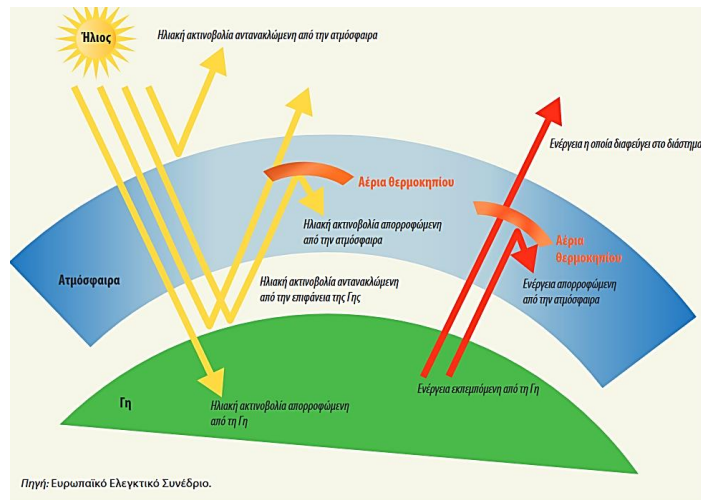
Εικόνα 6.13: Ενδεικτικά αποτελέσματα σχετικά με την αντίσταση, το ρεύμα και τη θερμοκρασία με άμεση συσχέτιση με την ταυτόχρονη παρακολουθούμενη απόκριση XRD.	195
Εικόνα 6.14: Η παρακολούθηση της αντίστασης τεσσάρων σημείων που χρησιμοποιείται για την παρακολούθηση της αντίστασης των δισκίων και των λεπτών υμενίων.	195
Εικόνα 6.15: Αλλαγή αντίστασης χωρίς μαγνητικό πεδίο.	197
Εικόνα 6.16: Αλλαγή αντίστασης με μαγνητικό πεδίο 50 mT.	198
Εικόνα 6.17: Αλλαγή αντίστασης με μαγνητικό πεδίο 100 mT.	199
Εικόνα 6.18: Αλλαγή αντίστασης με μαγνητικό πεδίο 150 mT.	199
Εικόνα 6.19: Αλλαγή αντίστασης με μαγνητικό πεδίο 200 mT.	200
Εικόνα 6.20: Αλλαγή αντίστασης με μαγνητικό πεδίο 250 mT.	200
Εικόνα 6.21: Εξάρτηση από αντίσταση σταθερής κατάστασης των δισκίων μαγνητίτη από το μαγνητικό πεδίο, για διαφορετικά ηλεκτρικά ρεύματα που μεταδίδονται μέσω του δισκίου.	201

Εισαγωγή

Οι παγκόσμιες εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) προέρχονται κυρίως από την καύση ορυκτών καυσίμων (όπως πετρέλαιο, φυσικό αέριο και άνθρακας) που ωφελείται κυρίως στη βιομηχανική δραστηριότητα. Η καύση ορυκτών καυσίμων και η βιομηχανική δραστηριότητα είναι οι κυριότερες πηγές εκπομπών CO₂ στον πλανήτη μας. Η καύση ορυκτών καυσίμων χρησιμοποιείται για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, για τη θέρμανση κτιρίων και για την κίνηση των οχημάτων, καθώς και κατά την επεξεργασία των φυσικών πόρων.

Εκτός από τις παραπάνω πηγές, υπάρχουν και άλλες πηγές εκπομπών CO₂ όπως η αλλαγή χρήσης της γης (η αποψίλωση δασών για γεωργική χρήση), η εκτροφή ζώων και τα απόβλητα. Ωστόσο, οι πηγές αυτές δεν είναι τόσο σημαντικές όσο η καύση ορυκτών καυσίμων και η βιομηχανική δραστηριότητα. Οι παγκόσμιες εκπομπές CO₂ έχουν αυξηθεί σημαντικά τις τελευταίες δεκαετίες λόγω της αύξησης της χρήσης ορυκτών καυσίμων και της βιομηχανικής δραστηριότητας. Συγκεκριμένα, από τη δεκαετία του 1950 μέχρι σήμερα οι παγκόσμιες εκπομπές CO₂ έχουν αυξηθεί κατά περίπου 90% [1-5].

Η αύξηση των εκπομπών CO₂ έχει αρνητικό αντίκτυπο στο κλίμα της Γης, καθώς το CO₂ απορροφά την υπεριώδη ακτινοβολία του ήλιου και διατηρεί τη θερμοκρασία στην επιφάνεια της Γης. Η αύξηση των επιπέδων CO₂ στην ατμόσφαιρα έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της θερμοκρασίας της Γης, γνωστή ως κλιματική αλλαγή. Η κλιματική αλλαγή έχει σημαντικές συνέπειες για το περιβάλλον, την οικονομία και την κοινωνία [6-8].



Εικόνα 1: Ροές ηλιακής ενέργειας από και προς την επιφάνεια της Γης [1].

Η κλιματική αλλαγή έχει σημαντικές συνέπειες σε διάφορους τομείς, όπως:

1. **Περιβάλλον:** Η κλιματική αλλαγή έχει αρνητικές επιπτώσεις στο περιβάλλον, όπως αύξηση της θερμοκρασίας, αλλαγές στο κλίμα, αύξηση της συχνότητας και έντασης των καταστροφικών καιρικών φαινομένων (όπως κατακλυσμοί, πλημμύρες, καύσωνες, πυρκαγιές), μείωση της βιοποικιλότητας και απώλεια των φυσικών οικοσυστημάτων.
2. **Οικονομία:** Η κλιματική αλλαγή μπορεί να έχει σοβαρές επιπτώσεις στην οικονομία, όπως μείωση της παραγωγής γεωργικών και δασικών προϊόντων, απώλεια θέσεων εργασίας, αύξηση του κόστους ενέργειας, απώλεια της τουριστικής βιομηχανίας.
3. **Κοινωνία:** Η κλιματική αλλαγή μπορεί να επηρεάσει σοβαρά την υγεία των ανθρώπων, όπως αύξηση των αλλεργιών και των ασθενειών που σχετίζονται με τη θερμοκρασία, όπως η θερμοπληξία, καθώς και σοβαρών ασθενειών όπως οι καρδιακές παθήσεις και οι αναπνευστικές παθήσεις.

Το υδρογόνο είναι ένα ολοένα και πιο σημαντικό κομμάτι του παζλ των καθαρών μηδενικών εκπομπών έως το 2050. Οι βασικοί πυλώνες της απαλλαγής από τον άνθρακα του παγκόσμιου ενεργειακού συστήματος είναι η ενεργειακή απόδοση, η αλλαγή συμπεριφοράς, ο ηλεκτρισμός, οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, τα καύσιμα με βάση το υδρογόνο και το υδρογόνο και το CCUS. Η σημασία του υδρογόνου στο

σενάριο καθαρών μηδενικών εκπομπών αντανακλάται στο αυξανόμενο μερίδιο του στις σωρευτικές μειώσεις εκπομπών. Η ισχυρή αύξηση της ζήτησης υδρογόνου και η υιοθέτηση καθαρότερων τεχνολογιών για την παραγωγή του επιτρέπουν έτσι τα καύσιμα με βάση το υδρογόνο και το υδρογόνο να διαδραματίσουν σημαντική συμβολή στο σενάριο Καθαρών Μηδενικών Εκπομπών για την απομάκρυνση του άνθρακα σε τομείς όπου οι εκπομπές είναι δύσκολο να μειωθούν, όπως η βαριά βιομηχανία και οι μεταφορές μεγάλων αποστάσεων. [15-16].

Κεφάλαιο 1- Υδρογόνο

Το κεφάλαιο αυτό εξετάζει το υδρογόνο ως ένα πολλά υποσχόμενο καύσιμο για το μέλλον, εστιάζοντας στις ενεργειακές του δυνατότητες και τις περιβαλλοντολογικές επιπτώσεις. Αρχικά, παρουσιάζεται η γενική έννοια της ενέργειας και η επιτακτική ανάγκη για βιώσιμες ενεργειακές λύσεις λόγω των σοβαρών περιβαλλοντολογικών επιπτώσεων που προκαλούνται από την παραδοσιακή παραγωγή και κατανάλωση ενέργειας. Στη συνέχεια, αναλύεται η θέση του υδρογόνου στο ενεργειακό τοπίο. Ως το πιο άφθονο στοιχείο στο σύμπαν, το υδρογόνο προσφέρει σημαντικές προοπτικές ως καθαρό καύσιμο, ειδικά όταν χρησιμοποιείται σε κυψέλες καυσίμου όπου η μόνη εκπομπή είναι το νερό. Η χρήση του υδρογόνου μπορεί να συμβάλει στη μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου και να προωθήσει την περιβαλλοντική βιωσιμότητα σε διάφορους τομείς, από τη βιομηχανία μέχρι τις μεταφορές.

Στο κεφάλαιο επίσης θα αναφερθούν οι φυσικές ιδιότητες του υδρογόνου, όπως το γεγονός ότι είναι άχρωμο, άοσμο και άγευστο αέριο με πολύ χαμηλή πυκνότητα, αναλύονται για να δείξουν τις προκλήσεις που υπάρχουν στην αποθήκευση και τη μεταφορά του. Επιπλέον, οι χημικές ιδιότητες του υδρογόνου, συμπεριλαμβανομένης της μεγάλης ενεργειακής απόδοσης κατά την καύση του και της ικανότητάς του να σχηματίζει ενώσεις με τα περισσότερα στοιχεία, καθιστούν το υδρογόνο ένα ιδιαίτερα αντιδραστικό και αποδοτικό καύσιμο.

Τέλος, οι θερμοφυσικές ιδιότητες του υδρογόνου, όπως η υψηλή θερμοχωρητικότητα και αγωγιμότητα, καθώς και το χαμηλό σημείο βρασμού και τήξης, επισημαίνονται ως κρίσιμες για την ανάπτυξη τεχνολογιών αποθήκευσης και μεταφοράς του. Η κατανόηση αυτών των ιδιοτήτων είναι απαραίτητη για την ασφαλή και αποτελεσματική χρήση του υδρογόνου ως καύσιμο, προκειμένου να επιτευχθεί η ενεργειακή μετάβαση προς μια πιο βιώσιμη και καθαρή μορφή ενέργειας. Συνολικά, το κεφάλαιο αυτό προσφέρει μια ολοκληρωμένη ανάλυση των δυνατοτήτων και των προκλήσεων που σχετίζονται με το υδρογόνο, υπογραμμίζοντας την ανάγκη για

συνεχή έρευνα και ανάπτυξη σε αυτόν τον τομέα, προκειμένου να αντιμετωπιστούν οι ενεργειακές και περιβαλλοντολογικές προκλήσεις της σύγχρονης εποχής.

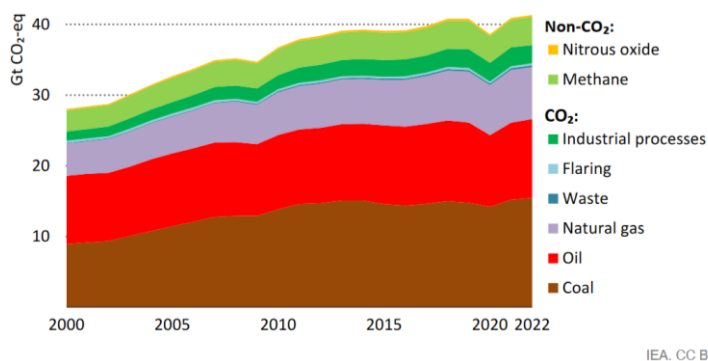
1.1 Ενέργεια και περιβαλλοντολογικές επιπτώσεις

Η ενέργεια αποτελεί ζωτικής σημασίας πόρο για τη λειτουργία των σύγχρονων κοινωνιών. Χρησιμοποιείται ευρέως για την κάλυψη των ενεργειακών αναγκών σε διάφορους τομείς όπως η βιομηχανία, τα κτίρια, οι μεταφορές και οι οικιακές ανάγκες. Η διαρκής απαίτηση για ενέργεια είναι απαραίτητη για την οικονομική ανάπτυξη, τη βελτίωση της ποιότητας ζωής και την προώθηση της τεχνολογικής προόδου. Ωστόσο, η παραγωγή και η χρήση ενέργειας συνδέονται με σημαντικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Η κύρια πηγή ενέργειας παγκοσμίως προέρχεται από την καύση ορυκτών καυσίμων, όπως το πετρέλαιο, ο άνθρακας και το φυσικό αέριο. Η καύση αυτών των καυσίμων οδηγεί σε εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου, τα οποία συμβάλλουν στην κλιματική αλλαγή. Τα αέρια του θερμοκηπίου περιλαμβάνουν το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), το μεθάνιο (CH_4) και τα οξείδια του αζώτου (NO_x).

Το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) είναι το πλέον διαδεδομένο αέριο του θερμοκηπίου και παράγεται κυρίως από την καύση ορυκτών καυσίμων για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και τη θέρμανση. Το μεθάνιο (CH_4), αν και λιγότερο κοινό, είναι ιδιαίτερα ισχυρό ως αέριο του θερμοκηπίου και παράγεται από δραστηριότητες όπως η γεωργία, η διαχείριση αποβλήτων και η εξόρυξη φυσικού αερίου. Τα οξείδια του αζώτου (NO_x) παράγονται από την καύση καυσίμων σε υψηλές θερμοκρασίες, όπως σε κινητήρες οχημάτων και βιομηχανικούς λέβητες.

Οι επιπτώσεις της εκπομπής αυτών των αερίων είναι πολυδιάστατες. Συμβάλλουν στην αύξηση της μέσης θερμοκρασίας του πλανήτη, μεταβάλλουν τα πρότυπα των καιρικών συνθηκών, αυξάνουν τη συχνότητα και τη σοβαρότητα των ακραίων καιρικών φαινομένων, και οδηγούν σε άνοδο της στάθμης της θάλασσας. Επιπλέον, οι εκπομπές NO_x συμβάλλουν στη δημιουργία φωτοχημικού νέφους και όξινης βροχής, επηρεάζοντας αρνητικά την ποιότητα του αέρα και το περιβάλλον.

Αντιμέτωπες με αυτές τις προκλήσεις, οι σύγχρονες κοινωνίες στρέφονται προς την ανάπτυξη και την ενσωμάτωση καθαρότερων και ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, όπως η ηλιακή, η αιολική και η υδροηλεκτρική ενέργεια. Η μετάβαση προς βιώσιμες πηγές ενέργειας είναι απαραίτητη για τη μείωση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων και τη διασφάλιση ενός βιώσιμου μέλλοντος για τις επόμενες γενιές [17-23].



IEA. CC BY 4.0.

Εικόνα 1.1: Παγκόσμιες εκπομπές αερίων θερμοκηπίου που σχετίζονται με την ενέργεια, 2000-2022 [5].

Την τελευταία δεκαετία το βιοτικό επίπεδο στις αναπτυγμένες και αναπτυσσόμενες χώρες βελτιώνεται συνεχώς. Όλο και περισσότεροι άνθρωποι έχουν πρόσβαση σε ένα υψηλότερο επίπεδο διαβίωσης και έναν σύγχρονο τρόπο ζωής που όμως συνεπάγεται την ολοένα και αυξανόμενη ανάγκη σε ενέργεια. Η κάλυψη των αναγκών αυτών πραγματοποιείται κατά κύριο λόγο από τα ορυκτά καύσιμα. Γενικότερα, η κατά κάποιον τρόπο εξάρτηση του ανθρώπινου πολιτισμού από τα ορυκτά καύσιμα τις τελευταίες δεκαετίες έχει οδηγήσει σε δύο από τα σημαντικότερα προβλήματα που έχει να αντιμετωπίσει η ανθρωπότητα τα οποία είναι [24-31]:

- I. η κάλυψη των ενεργειακών αναγκών της λόγω της αναπόφευκτης εξάντλησης των αποθεμάτων των ορυκτών καυσίμων,
- II. το φαινόμενο του θερμοκηπίου που έχει οδηγήσει στην αύξηση της θερμοκρασίας του πλανήτη με αποτέλεσμα την εμφάνιση μεταξύ άλλων ακραίων καιρικών συνθηκών.

Ορισμένες πηγές ενέργειας, όπως είναι το πετρέλαιο, ο γαιάνθρακας και το φυσικό αέριο καθώς και το ουράνιο που χρησιμοποιείται για την τροφοδότηση των

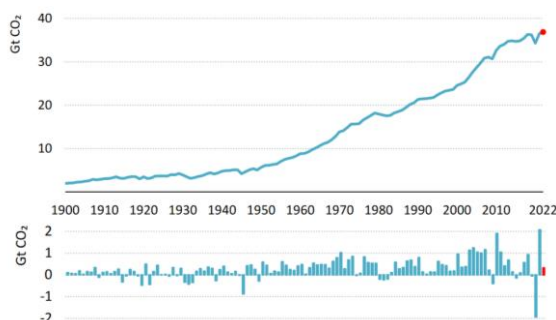
εργοστασίων πυρηνικής ενέργειας, είναι μη ανανεώσιμες πηγές καθώς απαιτούνται εκατομμύρια χρόνια για τον σχηματισμό τους στο φλοιό της Γης. Άλλες πηγές ενέργειας όπως είναι η ενέργεια από τον ήλιο, ο άνεμος, η ροή των υδάτων, το ξύλο και η θερμότητα από το εσωτερικό της Γης είναι ανανεώσιμες πηγές αφού αναπληρώνονται από τη φύση μέσα σε διάστημα λίγων ωρών μέχρι μερικών δεκαετιών. Η χρήση της ενέργειας από τον άνθρωπο αυξανόταν συνεχώς καθ' όλη την ιστορία, αλλά εντάθηκε κυρίως μετά την έναρξη της βιομηχανικής επανάστασης στις ευρωπαϊκές χώρες [31-37].

Οι αυξανόμενες τιμές και οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις των ορυκτών καυσίμων έχουν κάνει την παραγωγή βιοκαυσίμων να φτάσει σε πρωτοφανείς όγκους τα τελευταία 15 χρόνια. Δεδομένης της αυξανόμενης απαίτησης για παραγωγή βιοκαυσίμων, η αξιολόγηση των επιπτώσεων που μπορεί να προκαλέσει η εκτεταμένη παραγωγή βιοκαυσίμων έχει μεγάλη σημασία. Η γεωργία αντιμετωπίζει ορισμένες σημαντικές αλληλένδετες προκλήσεις όσον αφορά την παροχή επισιτιστικής ασφάλειας σε μια εποχή αυξανόμενων πιέσεων από την αύξηση του πληθυσμού, την αλλαγή στα καταναλωτικά πρότυπα και διατροφικές προτιμήσεις και απώλειες μετά τη συγκομιδή.

Ταυτόχρονα, υπάρχουν αυξανόμενες ευκαιρίες και απαιτήσεις για τη χρήση βιομάζας για την παροχή πρόσθετων ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, για παραγωγή θερμότητας, ενέργειας και καυσίμων, φαρμακευτικών προϊόντων από πράσινες πρώτες ύλες. Η ενεργεία που παράγεται από ανανεώσιμες πηγές και δεν επιμολύνουν το περιβάλλον αναμένεται να διαδραματίσουν σημαντικό ρόλο στα μελλοντικά ενεργειακά συστήματα.

Στις μέρες μας, κάθε παραγωγική δραστηριότητα εξαρτάται και συνδέεται άμεσα ή έμμεσα με την παραγωγή και χρήση ενέργειας [1]. Τα ορυκτά καύσιμα είναι η πιο σημαντική πηγή ενέργειας, που καλύπτουν περίπου το 80% της παγκόσμιας κατανάλωσης πρωτογενούς ενέργειας [4]. Λαμβάνοντας υπόψη την εξάντληση των ορυκτών καυσίμων σε σύγκριση με τη συνεχή αύξηση των ενεργειακών απαιτήσεων, υπάρχει ανάγκη να διερευνηθούν νέοι τρόποι για την αποτελεσματικότερη χρήση

των διαθέσιμων πηγών και αποθεμάτων και, ταυτόχρονα, να αντιμετωπιστεί το μείζον περιβαλλοντικό πρόβλημα που οφείλεται στις εκπομπές CO₂ [7-9].



Εικόνα 1.2: Παγκόσμιες εκπομπές CO₂ από την χρήση καυσίμων και τις βιομηχανικές διεργασίες και η ετήσια μεταβολή τους, 1900-2022 [5].

Δεν είναι μόνο η περιβαλλοντική ανησυχία που ώθησε τους επιστήμονες να βελτιώσουν τις υπάρχουσες τεχνολογίες και να αναπτύξουν νέες τεχνολογίες, αλλά και η συνεχής αύξηση των ενεργειακών απαιτήσεων [5]. Το υδρογόνο, ως φορέας ενέργειας, θεωρείται ως ανανεώσιμη και βιώσιμη λύση για τη μείωση της παγκόσμιας κατανάλωσης ορυκτών καυσίμων και την καταπολέμηση της υπερθέρμανσης του πλανήτη. Το υδρογόνο θεωρείται πράσινο καύσιμο γιατί δεν περιέχει άνθρακα, επομένως κατά την καύση του παράγεται μόνο καθαρό νερό. Ωστόσο, ενώ η καύση του υδρογόνου είναι ελεύθερη CO₂, η παραγωγή υδρογόνου με τη συμβατική τεχνολογία δεν θα μπορούσε να είναι ανεξάρτητη από εκπομπές CO₂ [6-10].

1.2 Υδρογόνο

Το υδρογόνο είναι ένας εύελικτος φορέας ενέργειας, ο οποίος μπορεί να βοηθήσει στην αντιμετώπιση διαφόρων κρίσιμων ενεργειακών προκλήσεων. Το υδρογόνο μπορεί να παραχθεί σχεδόν από όλους τους ενεργειακούς πόρους, αν και η σημερινή χρήση του υδρογόνου στη διύλιση πετρελαίου και τη χημική παραγωγή καλύπτεται κυρίως από υδρογόνο που παράγεται από ορυκτά καύσιμα, με σημαντικές σχετικές εκπομπές CO₂.

Η οικονομία του υδρογόνου αποκτά μεγαλύτερη προβολή και ισχυρότερη πολιτική υποστήριξη σε πολλά μέρη του κόσμου. Το καθαρό υδρογόνο, το οποίο

παράγεται από ανανεώσιμες πηγές ή από πυρηνικά ή ορυκτά καύσιμα με CCUS, (Carbon Capture Utilization and Sequestration) μπορεί να βοηθήσει στην απαλλαγή από τις εκπομπές των αερίων του θερμοκηπίου διαφόρων τομέων, συμπεριλαμβανομένων των μεταφορών, της παραγωγής χημικών προϊόντων, καθώς και της παραγωγής του σιδήρου και του χάλυβα, όπου είναι αποδεδειγμένα δύσκολο να μειωθούν οι εκπομπές.

Το υδρογόνο μπορεί επίσης να συμβάλει στη βελτίωση της ποιότητας του αέρα στις πόλεις και στη βελτίωση της ενεργειακής ασφάλειας. Το υδρογόνο μπορεί ακόμη να υποστηρίξει την ενσωμάτωση μεταβλητών ανανεώσιμων πηγών ενέργειας στο σύστημα ηλεκτρικής ενέργειας, αποτελώντας μία από τις πολύ λίγες επιλογές προσωρινής αποθήκευσης ηλεκτρικής ενέργειας. Σήμερα, το υδρογόνο χρησιμοποιείται κυρίως στους τομείς διύλισης και χημικών, αντιπροσωπεύοντας το 6% της παγκόσμιας με πρώτη ύλη το φυσικό αέριο και το 4% με πρώτη ύλη τον άνθρακα και είναι υπεύθυνο για 830 MtCO₂ ετήσιων εκπομπών.

Η κλιμάκωση θα είναι κρίσιμη για τη μείωση του κόστους των τεχνολογιών για την παραγωγή και τη χρήση καθαρού υδρογόνου, όπως συσκευές ηλεκτρόλυσης, κυψέλες καυσίμου και παραγωγή υδρογόνου με CCUS. Το υδρογόνο (H₂), όπως γνωρίζουμε είναι το πιο απλό και άφθονο χημικό στοιχείο στο σύμπαν. Οι περισσότερες έρευνες έχουν επικεντρωθεί στη χρήση κυψελών καυσίμου που συνδυάζουν υδρογόνο και αέριο οξυγόνο (O₂) για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και υδρατμών ($2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{ενέργεια}$). Η ευρεία χρήση του H₂ ως καύσιμο θα μπορούσε να εξαλείψει τα περισσότερα προβλήματα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης που αντιμετωπίζει σήμερα ο πλανήτης.

Καθότι, το H₂ σαν καύσιμο παρέχει περισσότερη ενέργεια ανά μονάδα μάζας από οποιοδήποτε άλλο θα μπορούσε να μειώσει σημαντικά τους παράγοντες που εντείνουν την κλιματική αλλαγή, λόγω του ότι κατά την καύση του δεν εκπέμπεται CO₂, και πάντα υπό την προϋπόθεση ότι το H₂ δεν παράγεται με πρώτη ύλη ορυκτά καύσιμα ή με χρήση πυρηνικής ενέργειας [17].

Γενικότερα, η παραγωγή του υδρογόνου, λόγω του ότι δεν υπάρχει ελεύθερο στην φύση το μοριακό υδρογόνο γίνεται από το στοιχειακό υδρογόνο H⁺ το οποίο

είναι χημικά δεσμευμένο σε οργανικές ενώσεις όπως οι υδρογονάνθρακες καθώς και σε μεγάλες ποσότητες στο νερό. [1]. Μειονέκτημα αυτής της μορφής ενέργειας είναι ότι δεν υπάρχει αυτούσια στην φύση, όπως ο γαιάνθρακας ή το πετρέλαιο, άλλα όπως είπαμε και πρωτίτερα θα πρέπει να χρησιμοποιήσουμε σημαντική ποσότητα ενέργεια για να παραχθεί. Επιπροσθέτως, η χρήση κυψελών καυσίμου για την καύση του, που θεωρείται από του καλύτερους τρόπους μετατροπής του είναι απαγορευτικές λόγω του υψηλού κόστους τους. Φυσικά, με την πρόοδο της τεχνολογίας θα έχουμε στην διάθεσή μας φθηνότερες και πιο αποτελεσματικές λύσεις.

Το υδρογόνο όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως κατά την καύση του δεν παράγονται τα αέρια του θερμοκηπίου, η κατηγοριοποίηση του στα πράσινα και φιλικά προς το περιβάλλον καύσιμα έγκειται στον τρόπο παραγωγής του. Παράγοντας υδρογόνο με χρήση ηλεκτρικής ενέργειας ή από την καύση γαιάνθρακα ή από πυρηνική ενέργεια για τη διάσπαση του νερού σε υδρογόνο και οξυγόνο και O_2 , απελευθερώνονται σημαντικές ποσότητες CO_2 στην ατμόσφαιρα ανά παραγόμενη μονάδα θερμότητας σε σχέση με την άμεση καύση καυσίμων που περιέχουν άνθρακα. Σε αντίθεση, εάν η παραγωγή γίνει με ανανεώσιμες πηγές ενέργειας οι αντίστοιχες εκπομπές CO_2 μειώνονται σε μεγάλο βαθμό [30].

Το Υδρογόνο είναι αμέταλλο χημικό στοιχείο, με ατομικό αριθμό 1 και ατομικό βάρος 1.00794, το σύμβολο του είναι H. Το υδρογόνο (H_2) σε θερμοκρασία δωματίου, βρίσκεται σε αέρια φάση, είναι άχρωμο και άοσμο, και είναι το ελαφρύτερο στοιχείο του Περιοδικού Πίνακα καθώς το άτομο του αποτελείται από ένα πρωτόνιο και ένα ηλεκτρόνιο, και η μάζα 1L υδρογόνου είναι μόλις 0.09g. Το υδρογόνο υπάρχει σχεδόν παντού, αλλά δυστυχώς είναι δύσκολο να βρεθεί στη φύση ως ξεχωριστό στοιχείο, αντί αυτού συνδέεται με χημικό δεσμό με το οξυγόνο στο νερό και με τον άνθρακα σε υδρογονάνθρακες.

Το υδρογόνο αποτελεί το 90% του σύμπαντος και αντιστοιχεί μόλις στο 1% της μάζας της γης, σε ποσοστό που αγγίζει το 70% υπάρχει στην φύση δεσμευμένο σε ενώσεις όπως είναι το νερό και οι υδρογονάνθρακες [4]. Το υδρογόνο βρίσκεται σε αφθονία στο σύμπαν, αφού εμπεριέχεται στα κύτταρα, στην κερατίνη, στα ένζυμα

που συντελούν στην πέψη, στα μόρια του DNA, ενώ βρίσκεται άφθονο στις τροφές υπό τη μορφή λιπών και πρωτεϊνών. Αυτό το άχρωμο, άοσμο, και άγευστο χημικό στοιχείο αποτελεί μία χρήσιμη "πρώτη ύλη" για ποικίλες βιομηχανικές δραστηριότητες και ένα σημαντικότερο καύσιμο που επαρκεί να τροφοδοτήσει το σύνολο των δραστηριοτήτων της κοινωνίας, από τις ανάγκες για ηλεκτρικό στα σπίτια, στις επιχειρήσεις, στη βιομηχανία ακόμα και ως καύσιμο στις μεταφορές [37-42].

1.3 Το υδρογόνο ως ενεργειακό καύσιμο

Το υδρογόνο, είναι πρώτη ύλη η οποία είναι απαραίτητη για την παραγωγή πολλών χημικών ουσιών, είναι όπως ήδη έχουμε αναφέρει ένα καύσιμο φιλικό προς το περιβάλλον, το οποίο όταν καίγεται, παράγει νερό, αντί των αερίων του θερμοκηπίου, και διαθέτει υψηλή ενεργειακή απόδοση της τάξης των 122 kJ/g, το οποίο είναι 2.75 φορές μεγαλύτερη από εκείνη των καυσίμων που προέρχονται από υδρογονάνθρακες. Το υδρογόνο θεωρείται πράγματι ένα βιώσιμο πιθανό εναλλακτικό καύσιμο και ο ενεργειακός φορέας του μέλλοντος [18-22].

Το υδρογόνο είναι ένας δευτερεύων ενεργειακός φορέας υψηλής ποιότητας και σε καμία περίπτωση δεν μπορεί να θεωρηθεί ως πρωτογενή πηγή ενέργειας. Αυτό συνεπάγεται ότι θα πρέπει να παραχθεί από μια άλλη πρώτη ύλη, γεγονός που θέτει προκλήσεις και πολυπλοκότητα [23]. Σήμερα, το υδρογόνο συναντάται σε ένα ευρύ φάσμα βιομηχανικών εφαρμογών, μεταξύ των οποίων είναι η χρήση του ως πρώτη ύλη για την παραγωγή των χημικών ουσιών, η υδρογόνωση των λιπιδίων και ελαίων στη βιομηχανία τροφίμων, η παραγωγή ηλεκτρονικών συσκευών, η επεξεργασία του χάλυβα, καθώς και για αποθείωση και εκ νέου διαμόρφωση της βενζίνης στα διυλιστήρια [5].

Το υδρογόνο λοιπόν έχει την υψηλότερη ενεργειακή απόδοση ανά μονάδα βάρους, από όλα τα καύσιμα. Συγκεκριμένα 1 kg υδρογόνου περιέχει την ίδια ποσότητα ενέργειας με 2.1 kg φυσικού αερίου ή 2.8 kg βενζίνης (120.7 kJ/kg). Εντούτοις, σήμερα το υδρογόνο παίζει μεν ένα σημαντικό ρόλο στην παγκόσμια οικονομία της ενέργειας, αλλά μέχρι σήμερα αυτός ο ρόλος περιορίζεται σχεδόν μόνο

στη χημική βιομηχανία (σύνθεση χημικών προϊόντων, βιομηχανία γυαλιού, τροφίμων κλπ.) και σπάνια χρησιμοποιείται ως καύσιμο. Αυτό συμβαίνει επειδή δεν έχει διαμορφωθεί ένα οργανωμένο δίκτυο μεταφοράς και αποθήκευσης, επιπλέον δεν υπάρχει η υποδομή για ευρεία χρήση του και επιπροσθέτως γιατί λανθασμένα έχει δημιουργηθεί η αντίληψη ότι το υδρογόνο είναι πιο επικίνδυνο από τα υπόλοιπα καύσιμα. Διότι το υδρογόνο σε σχέση με άλλα καύσιμα, όπως η βενζίνη το πετρέλαιο και άλλα, σε περίπτωση διαρροής και ανάφλεξης, το υδρογόνο είναι ασφαλέστερο, καθώς ως ελαφρύτερο από τον αέρα, ανεβαίνει και διαχέεται στην ατμόσφαιρα και καίγεται προς τα πάνω, ενώ η βενζίνη ως υγρό καίγεται στο σημείο διαρροής αποδίδοντας δηλητηριώδεις αναθυμιάσεις (CO₂, CO κλπ.)[24-38].

Παρόλο που σε υγρή κατάσταση (-253°C) το υδρογόνο χρησιμοποιείται σήμερα ως καύσιμο πυραύλων, η αέρια μορφή του δεν χρησιμοποιείται, αλλά υπάρχει ελπίδα ότι ίσως γίνει το νούμερο ένα καύσιμο του 21^{ου} αιώνα. Όταν καίγεται με τον ατμοσφαιρικό αέρα, ο οποίος αποτελείται περίπου από 68% άζωτο, παράγονται επίσης πολύ μικρές ποσότητες οξειδίων του αζώτου.

Επίσης, η ποσότητα του νερού η οποία παράγεται κατά την καύση του είναι αρκετά μικρή που αυτό συνεπάγεται ότι δεν επηρεάζει με κάποιον τρόπο το περιβάλλον. Το υδρογόνο είναι πιο ακίνδυνο από άλλα συμβατικά καύσιμα όπως το πετρέλαιο και η βενζίνη, όπου απουσία αέρα είναι το λιγότερο εύφλεκτο σε σύγκριση με τα υπόλοιπα με θερμοκρασία αυτανάφλεξης που είναι στους 585 °C ενώ η αντίστοιχη θερμοκρασία αυτανάφλεξης της βενζίνης είναι στους 480 °C. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να μπορεί να γίνει ασφαλής χρήση του υδρογόνου σε κινητήρες αυτοκινήτων εξοικονομώντας τόσο κόστος όσο και προστασία του περιβάλλοντος [38-55]. Για τους παραπάνω λόγους, το υδρογόνο θεωρείται καύσιμο του μέλλοντος και μια πρώτη ύλη η οποία έχει ένα πλήθος εφαρμογών, συμβάλλοντας και στην οικονομική ανάπτυξη.

1.4 Φυσικές ιδιότητες του υδρογόνου

Όπως γνωρίζουμε τα μόρια των περισσότερων αερίων είναι διατομικά, όπως και το μόριο του αερίου υδρογόνου είναι διατομικό. Στις ίδιες συνθήκες

θερμοκρασίας και πίεσης, το αέριο υδρογόνο είναι κατά πολύ ελαφρύτερο από τον ατμοσφαιρικό αέρα. Ειδικότερα, σε κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης (Κ.Σ.), δηλαδή σε πίεση 1 atm και θερμοκρασία 20°C, το υδρογόνο έχει πυκνότητα $0.0899 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, ενώ η αντίστοιχη πυκνότητα του αέρα είναι δέκα φορές μεγαλύτερη. Για τον λόγο αυτό και σε συνδυασμό με την πολύ μικρή μάζα του μορίου του, το υδρογόνο διαφεύγει πολύ εύκολα από το βαρυτικό πεδίο της γης και έτσι βρίσκεται σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις στην ατμόσφαιρα αυτής [47].

Το αέριο υδρογόνο έχει σημείο βρασμού στους 20K σε $P=1\text{atm}$ και σημείο πήξεως στους 14 K και στην ίδια πίεση, το μοναδικό αέριο με χαμηλότερο σημείο βρασμού και πήξεως είναι το He. Σε θερμοκρασία κάτω από τους 20,268 K και σε κανονικές συνθήκες πίεσης $P = 1\text{atm}$, το αέριο H_2 αρχίζει και υγροποιείται. Η πρώτη ποσότητα υγρού υδρογόνου παρασκευάστηκε από τον Άγγλο χημικό Sir James Dewar, ο οποίος την παρήγαγε το 1898. Το υγρό υδρογόνο σε μικρές ποσότητες είναι άχρωμο, αλλά όταν μελετάται σε λεπτά δείγματα παίρνει ένα ανοιχτό μπλε.

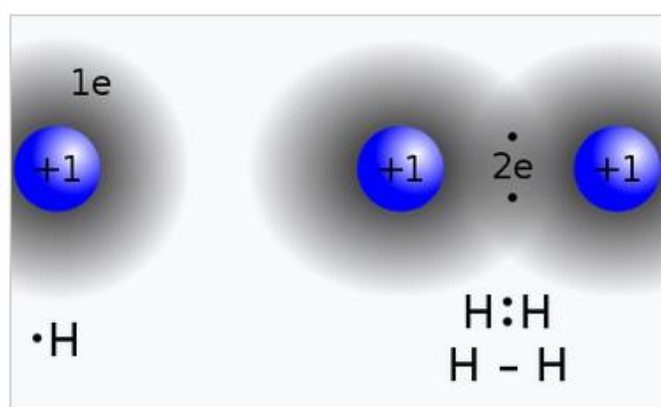
Σε θερμοκρασία του H_2 χαμηλότερη από τους 14.025 K και σε πίεση ίση με μια ατμόσφαιρα το H_2 αρχίζει και στερεοποιείται. Το στερεό υδρογόνο σαν υλικό, είναι κι αυτό άχρωμο όπως και το υγρό υδρογόνο. Στην ατμόσφαιρα, το υδρογόνο συναντάται με τρία διαφορετικά ισότοπα. Το ισότοπο που αποτελεί το 99.98% της συνολικής του ποσότητας σ' αυτήν, ονομάζεται πρώτιο (1H) και αποτελείται από ένα πρωτόνιο και από ένα ηλεκτρόνιο.

Σε αρκετά μικρότερο ποσοστό δηλαδή της τάξης του 0.02% συναντούμε το δευτέριο (2H ή 2D), το οποίο αποτελείται από ένα πρωτόνιο, ένα νετρόνιο και ένα ηλεκτρόνιο. Το τρίτο, κατά φθίνουσα σειρά ποσότητας, αέριο ισότοπο του υδρογόνου στη φύση, είναι το λεγόμενο τρίτιο (3H ή 3T), το οποίο αποτελείται από ένα πρωτόνιο, δύο νετρόνια και ένα ηλεκτρόνιο. Το τρίτιο βρίσκεται σε αναλογία στη φύση με τα υπόλοιπα άτομα του υδρογόνου σε έναν συντελεστή της τάξης των $1/10000$ άτομα υδρογόνου και είναι ραδιενεργό, με χρόνο ημίσειας ζωής που προσεγγίζει τα 12.4 χρόνια περίπου [2], [47],[54].

Σύμφωνα με την κβαντομηχανική προσέγγιση του μορίου του υδρογόνου, ένα νέφος με δυο ηλεκτρόνια περιβάλλει τα πρωτόνια και των δύο ατόμων του. Η

πυκνότητα πιθανότητας του ηλεκτρονικού αυτού νέφους είναι αυξημένη στον χώρο μεταξύ των πρωτονίων των ατόμων του, έτσι ώστε το κάθε ένα από τα άτομα του μορίου του να «θωρακίζεται» από το ομόσημο φορτίο του απέναντι ατόμου του. Η συγκεκριμένη κατάσταση των ατόμων του μορίου του υδρογόνου περιγράφεται ικανοποιητικά μέσω μιας άρτιας κυματοσυνάρτησης, η οποία αποδίδει την χωρική κατανομή των ηλεκτρονίων των ατόμων του μέσα στο μόριο του.

Η συνολική όμως κατανομή των ηλεκτρονίων του μορίου του (δηλαδή το γινόμενο της χωρικής κατανομής τους και της κατανομής τους λόγω των σπιν τους), αναγκαστικά περιγράφεται από μία αντισυμμετρική κυματοσυνάρτηση κατανομής, σύμφωνα και με την αρχή του Pauli. Έτσι, η κυματοσυνάρτηση κατανομής η οποία περιγράφει την κατανομή των σπιν των ηλεκτρονίων μέσα στο μόριο του υδρογόνου, θα πρέπει αναγκαστικά κι αυτή να είναι αντισυμμετρική, δηλαδή τα σπιν των ηλεκτρονίων μέσα στο μόριο του υδρογόνου είναι μεταξύ τους αντιπαράλληλα. Στην παρακάτω Εικόνα 1.3 φαίνεται η σχηματική αναπαράσταση του ηλεκτρονικού νέφους γύρω από το μόριο του υδρογόνου. Με έντονο χρώμα γκρι χρώμα απεικονίζεται η αυξημένη πυκνότητα του νέφους των ηλεκτρονίων στον χώρο μεταξύ των δύο ατόμων που αποτελούν το μόριο του υδρογόνου:



Εικόνα 1.3: Ηλεκτρονικό νέφος γύρω από το μόριο του υδρογόνου [49].

1.5 Χημικές ιδιότητες του υδρογόνου

Το υδρογόνο σε συνήθης συνθήκες δεν αντιδρά με άλλα στοιχεία ή χημικές ενώσεις, γεγονός που οφείλετε στην σταθερότητα του χημικού δεσμού μεταξύ των

ατόμων του μορίου του, οι διαμοριακές δυνάμεις είναι τόσο ισχυρές ώστε να μην επιτρέπουν στα μόρια αυτού να διασπαστούν και να αντιδράσουν σαν μεμονωμένα άτομα. Σε αντίθεση, όταν το μοριακό υδρογόνο θερμαίνεται πάνω από φλόγα, αντιδρά σε συνθήκες περιβάλλοντος βίαια με το οξυγόνο του ατμοσφαιρικού αέρα και δίνει σαν παράγωγα νερό και θερμότητα σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση[38], [42], [44], [56]:



Από την αντίδραση οξείδωσης του υδρογόνου με το ατμοσφαιρικό οξυγόνο η οποία είναι μια εξώθερμη αντίδραση, τα προϊόντα που προκύπτουν είναι το H_2O και η παραγόμενη θερμότητα είναι ίση με 285.83 kJ/mol. Εκτός από τους δεσμούς που σχηματίζουν τα άτομα του υδρογόνου μέσα στο μόριο του είναι ομοιοπολικής φύσης. Ομοίως, η ομοιοπολική τους φύση, ισχύει και για τους δεσμούς που σχηματίζονται μεταξύ των ατόμων του υδρογόνου και μεταξύ των ατόμων άλλων στοιχείων μέσα στις διάφορες χημικές ενώσεις.

Κάτι τέτοιο συμβαίνει για παράδειγμα μεταξύ των ατόμων του μορίου του νερού (H_2O), στο οποίο τα δύο άτομα υδρογόνου που περιέχει ενώνονται με το ένα και μοναδικό άτομο του Ο μέσω ομοιοπολικών δεσμών (H-O-H). Επίσης το ίδιο παρατηρούμε και στο μόριο του μεθανίου (CH_4) που σχηματίζεται κατά την ένωση του υδρογόνου με τον άνθρακα, στο οποίο τα τέσσερα άτομα του υδρογόνου σχηματίζουν 4 ομοιοπολικούς δεσμούς με το μοναδικό άτομο του άνθρακα. Ως προς την σταθερότητά τους, οι ομοιοπολικοί δεσμοί που σχηματίζουν τα άτομα του υδρογόνου με τα άτομα άλλων στοιχείων μέσα στις διάφορες χημικές ενώσεις, δεν είναι πάντοτε πολύ ισχυροί και γι' αυτό συχνά διασπώνται σχετικά εύκολα [47-59].

1.6 Θερμοφυσικές ιδιότητες του υδρογόνου

Συμφώνα με την Θερμοδυναμική, οι Θερμοφυσικές ιδιότητες είναι οι ιδιότητες που αναφέρονται στην θερμότητα τόσο για την μεταφορά όσο και για μετάδοση. Ο διαχωρισμός τους γίνεται ως εξής διακρίνουμε τις θερμοδυναμικές ιδιότητες, ως εξής, σε αυτές συγκαταλέγονται η ειδική θερμοχωρητικότητα και η πυκνότητα, καθώς και τις ιδιότητες μεταφοράς, όπου μελετάμε τις εξής ιδιότητες,

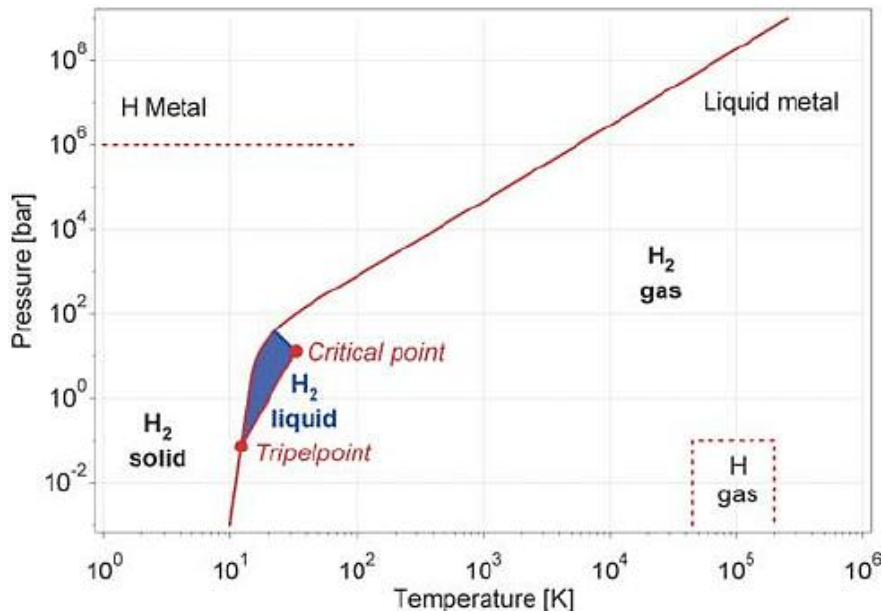
όπως ο συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας k , που συσχετίζεται άμεσα με την αγωγή θερμότητας και η κινηματική συνεκτικότητα ν που σχετίζεται με τη συναγωγή της θερμότητας. Όλα τα υλικά χαρακτηρίζονται από διαφορετικές θερμοφυσικές φάσεις στο εσωτερικό της μάζας του.

Ειδικότερα, ως θερμοφυσική φάση, ορίζουμε την ομογενή περιοχή της μάζας ενός υλικού, η οποία διαφέρει σε δομή ή σύσταση από κάποια άλλη γειτονική της περιοχή μέσα στη μάζα του. Σε κάθε υλικό, κάτω από κατάλληλες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας και ανάλογα με τη μέθοδο που έχει ακολουθηθεί για την παρασκευή του, μπορούν να σχηματιστούν περισσότερες από μια ομογενείς περιοχές της μάζα του, δηλαδή περισσότερες από μια φάσεις του. Οι διαφορετικές αυτές φάσεις βρίσκονται πάντα σε ισορροπία μεταξύ τους, χωρίς να παρατηρούνται κάποιες αλλαγές στη σύστασή τους σε συνάρτηση με το χρόνο, δηλαδή αποτελούν καταστάσεις μακροσκοπικής σταθερότητας του υλικού. Η ισορροπία των διαφόρων θερμοφυσικών φάσεων στο εσωτερικό της μάζας ενός σταθερού υλικού περιγράφεται από τον νόμο του Gibbs, ο οποίος αποδίδεται μαθηματικά με την παρακάτω ισότητα [47-50]:

$$F = C - P + 2$$

Όπως προκύπτει από την παραπάνω ισότητα, οι βαθμοί ελευθερίας F ενός οποιουδήποτε διαλύματος που αποτελείται από ένα ή περισσότερα διαφορετικά υλικά σε ισορροπία διαφορετικών φάσεων μεταξύ τους, είναι συνάρτηση του αριθμού C των υλικών αυτών και του αριθμού των φάσεων τους P μέσα στο συγκεκριμένο διάλυμα. Αναφερόμενοι τώρα στο υδρογόνο μπορούμε να πούμε, ότι ανάλογα με τις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας στις οποίες βρίσκεται, μπορεί να υπάρξει σε τρεις διαφορετικές φάσεις (υγρή, αέρια και στερεή).

Οι φάσεις αυτές μπορούν να εμφανιστούν και ταυτόχρονα στη μάζα του σε θερμοδυναμική ισορροπία μεταξύ τους, ανάλογα πάλι με τις συνθήκες της πίεσης και της θερμοκρασίας. Στην παρακάτω Εικόνα 1.4, απεικονίζεται προσεγγιστικά το διάγραμμα σχηματισμού των διαφόρων φάσεων που μπορούν να υπάρξουν σε θερμοδυναμική ισορροπία μεταξύ τους μέσα στη μάζα μιας ορισμένης ποσότητας υδρογόνου, όταν η πίεση και η θερμοκρασία αυτού μεταβάλλονται.



Εικόνα 1.4: Διάγραμμα πίεσης, θερμοκρασίας και διαφορετικών θερμοφυσικών φάσεων σε ισορροπία για το υδρογόνο [54].

Όπως παρατηρούμε από το διάγραμμα πίεσης και θερμοκρασίας, τόσο στην στερεά όσο στην υγρή καθώς και στην αέρια φάση του υδρογόνου η κάθε φάση χαρακτηρίζεται από διαφορετικές κρίσιμες συνθήκες.

Στο σημείο στο οποίο οι παραπάνω καμπύλες ενώνονται μεταξύ τους, το υδρογόνο, υπάρχει και στις τρεις φάσεις του, δηλαδή της αέριας της στερεής και της υγρής του φάσης. Το σημείο αυτό ορίζεται ως τριπλό σημείο και χαρακτηρίζεται από θερμοκρασία $T = 13.803 \text{ K}$ και πίεση $P = 7.04 \text{ kPa}$, όπως φαίνεται και στο διάγραμμα παραπάνω. Στο τριπλό σημείο, οι τρεις διαφορετικές φάσεις του υδρογόνου βρίσκονται σε ισορροπία μεταξύ τους (οπότε στον νόμο του Gibbs θα έχουμε $P=3$), ενώ το όλο διάλυμά τους αποτελείται προφανώς από μια και μοναδική συνιστώσα (από το μοναδικό δομικό συστατικό του, δηλαδή το υδρογόνο), άρα $C=1$. Επομένως από τον νόμο των φάσεων του Gibbs θα έχουμε ότι:

$$F = C - P + 2 \Rightarrow F = 1 - 3 + 2 \Rightarrow F = 0$$

Συμπεραίνουμε δηλαδή, ότι στο τριπλό σημείο, οι βαθμοί ελευθερίας του τριφασικού διαλύματος του υδρογόνου είναι ίσοι με 0. Επομένως στο σημείο αυτό, καμιά από τις μεταβλητές (πίεση ή θερμοκρασία) του τριφασικού του διαλύματος δεν μπορεί να μεταβληθεί ανεξάρτητα η μία από την άλλη, έτσι ώστε οι τρεις φάσεις

του να συνεχίσουν να συνυπάρχουν σε ισορροπία μεταξύ τους. Αυτό σημαίνει, ότι στη μάζα μιας οποιασδήποτε ποσότητας υδρογόνου δεν μπορεί να υπάρξει κάποια θερμοδυναμική κατάσταση, πέραν του τριπλού σημείου, στην οποία το υδρογόνο να συνυπάρξει σαν διάλυμα και των τριών του θερμοφυσικών φάσεων. Ένα άλλο σημαντικό σημείο που χαρακτηρίζει το διάγραμμα πίεσης, θερμοκρασίας και μεταβολής των φάσεων του υδρογόνου που απεικονίζεται στην παραπάνω Εικόνα 1.4, είναι και το λεγόμενο κρίσιμο σημείο.

Το κρίσιμο σημείο αντιπροσωπεύει για το υδρογόνο τη χαμηλότερη τιμή πίεσης και θερμοκρασίας στην οποία μπορούν να συνυπάρξουν σε ισορροπία μεταξύ τους δύο συγκεκριμένες φάσεις του: η υγρή του και η αέρια του φάση. Το συγκεκριμένο σημείο έχει σαν θερμοδυναμικές τιμές:

Θερμοκρασία: $T = 32.976 \text{ K}$ και Πίεση: $P = 1292.8 \text{ kPa}$.

Για υψηλότερες τιμές πίεσης και θερμοκρασίας από αυτές που επικρατούν στο κρίσιμο σημείο του υδρογόνου, η αλλαγή φάσης στο εσωτερικό της μάζας του δεν μπορεί να γίνει πλέον διακριτή, οπότε μιλάμε για την περιοχή του όπου αυτό υπάρχει σαν «καθαρό ρευστό» (υγρό ή αέριο, ανάλογα με τις τιμές της πίεσης και της θερμοκρασίας που επικρατούν στη μάζα του). Με το κρίσιμο σημείο ολοκληρώνεται η εξέταση του διαγράμματος πίεσης, θερμοκρασίας και μεταβολής των φάσεων του υδρογόνου.

Στην συνέχεια θα ακολουθήσουν τέσσερις πίνακες με τα σημαντικότερα μεγέθη που χαρακτηρίζουν την θερμοφυσική συμπεριφορά του υδρογόνου, ξεκινώντας από τις τιμές τους για κανονικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας (Κ.Σ.Π.Θ.: $P = 101.325 \text{ kPa}$ ή 14.7 psi και $T = 273.15 \text{ K}$ ή $-160.426 \text{ }^\circ\text{F}$) και συνεχίζοντας ισόογκα, μειώνοντας διαδοχικά τις τιμές της πίεσης και της θερμοκρασίας, μέχρι το τριπλό σημείο του υδρογόνου, δηλαδή μέχρι το σημείο στο οποίο υφίσταται σαν τριφασικό διάλυμα (αέριο, υγρό και στερεό).

Στους παρακάτω πίνακες, οι μονάδες των μεγεθών είναι υπολογισμένες σε δύο συστήματα μέτρησης: στο Διεθνές Σύστημα Μονάδων (Psi International, S.I.) και στο Αγγλοσαξονικό Σύστημα Μονάδων. Τα στοιχεία των πινάκων προέρχονται

από τους Κανονισμούς Ασφαλείας για το υδρογόνο και τα συστήματα του υδρογόνου που πιστοποιήθηκαν από τη NASA για το έτος 2005 [45].

Πίνακας 1.1: Παράμετροι υδρογόνου σε κανονικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας [45].

Ιδιότητες	Ευρωπαϊκές μονάδες μέτρησης	Αγγλοσαξονικές μονάδες μέτρησης
Πυκνότητα αέριου H₂, ρ σε Κ.Σ.Π.Θ.	83.764 g/m ³	0.00523 lbm/ft ³
Πυκνότητα αέρα σε Κ.Σ.Π.Θ. (προς σύγκριση)	1.198 g/m ³	0.0749 lbm/ft ³
Ειδική θερμότητα υπό σταθερή πίεση, C_p	14.89 kJ/kg·K	3.559 Btu/lbm·°R
Συντελεστής ενεργότητας, γ = C_p/C_v	1.383	1.383
Ενθαλπία, H	4097.7 kJ/kg	1762.8 Btu/lbm
Εσωτερική ενέργεια, U	2888.0 kJ/kg	1242.5 Btu/lbm
Εντροπία, S	64.44 kJ/kg·K	15.40 Btu/lbm·°R
Ταχύτητα του ήχου, (αδιαβατικά)	1294 m/s	4246 ft/s
Ιξώδες, η	8.81 μPa·s	0.00881 centipoise
Θερμική αγωγιμότητα, k	19.14 mW/m·K	0.111 Btu/ft·h·°R
Βαθμός διαμοριακού δυναμικού, ε		1.00026
Παράγοντας συμπιεστότητας, Z		1.0006
Συντελεστής διάθλασης, IR		1.00012

Πίνακας 1.2: Παράμετροι στο κρίσιμο σημείο για το υδρογόνο [45].

Ιδιότητες	Ευρωπαϊκές μονάδες	Αγγλοσαξονικές μονάδες
	μέτρησης	μέτρησης
Θερμοκρασία, T	32.976 K	400.6 °F
Πίεση, P	1.292.8 kPa	187.5 psia
Πυκνότητα, ρ	31.43 kg/m ³	1.96 lbm/ft ³
Ειδική θερμότητα κορεσμού, C _σ		Πολύ μεγάλη
Ειδική θερμότητα υπό σταθερή πίεση, C _p		Πολύ μεγάλη
Συντελεστής ενεργότητας, γ = C _p /C _v		Μεγάλη
Ενθαλπία, H	38.49 kJ/kg	16.56 Btu/lbm
Εσωτερική ενέργεια, U	2.83 kJ/kg	1.22 Btu/lbm
Εντροπία, S	17.6 kJ/kg·K	4.20 Btu/lbm·°R
Ταχύτητα του ήχου, (αδιαβατικά)	350 m/s	1148 ft/s
Ιξώδες, η	3.5 μPa·s	0.0035 centipoise
Θερμική αγωγιμότητα, k		Σχεδόν άπειρη
Βαθμός διαμοριακού δυναμικού, ε		1.098
Παράγοντας συμπιεστότητας, Z		0.3025

Πίνακας 1.3: Παράμετροι στο κανονικό σημείο βρασμού του υδρογόνου [45].

Ιδιότητες	Ευρωπαϊκές μονάδες	Αγγλοσαξονικές μονάδες
	μέτρησης	μέτρησης
Κανονική θερμοκρασία βρασμού, T	20.268 K	-423.2 °F

Πίεση, P	101.3 kPa	14.696 psia
Θερμότητα αεριοποίησης	445.6 kJ/kg	191.7 Btu/lbm
Πυκνότητα, ρ		
Αέριος φάσης H ₂	1.338 kg/m ³	0.0835 lbm/ft ³
Υγρής φάσης H ₂	70.78 kg/m ³	4.42 lbm/ft ³
Ειδική θερμότητα κορεσμού, C_σ		
Αέριος φάσης H ₂	-16.51 kJ/kg·K	-3.95 Btu/lbm·°R
Υγρής φάσης H ₂	9.38 kJ/kg·K	2.24 Btu/lbm·°R
Ειδική θερμότητα υπό σταθερή πίεση, C_p		
Αέριος φάσης H ₂	12.15 kJ/kg·K	2.904 Btu/lbm·°R
Υγρής φάσης H ₂	9.688 kJ/kg·K	2.315 Btu/lbm·°R
Συντελεστής ενεργότητας γ = C_p/C_v		
Αέριος φάσης H ₂		1.869
Υγρής φάσης H ₂		1.688
Ενθαλπία, H		
Αέριος φάσης H ₂	189.3 kJ/kg	81.5 Btu/lbm
Υγρής φάσης H ₂	-256.3 kJ/kg	-110.2 Btu/lbm
Εσωτερική ενέργεια, U		
Αέριος φάσης H ₂	113.6 kJ/kg	48.87 Btu/lbm
Υγρής φάσης H ₂	-257.7 kJ/kg	-110.9 Btu/lbm
Εντροπία, S		
Αέριος φάσης H ₂	29.97 kJ/kg·K	7.162 Btu/lbm·°R
Υγρής φάσης H ₂	7.976 kJ/kg·K	1.906 Btu/lbm·°R
Ταχύτητα του ήχου (αδιαβατικά)		
Αέριος φάσης H ₂	355 m/s	1165 ft/s
Υγρής φάσης H ₂	1093 m/s	3586 ft/s
Ιξώδες, η		
Αέριος φάσης H ₂	1.1 μPa·s	0.0011 centipoise
Υγρής φάσης H ₂	13.2 μPa·s	0.0132 centipoise
Θερμική αγωγιμότητα, k		
Αέριος φάσης H ₂	1.69 mW/m·K	0.00977 Btu/ft·h·°R

Υγρής φάσης H ₂	9.9 mW/m·K	0.0572 Btu/ft·h·°R
Βαθμός διαμοριακού δυναμικού, ε		
Αέριας φάσης H ₂		1.0040
Υγρής φάσης H ₂		1.230
Παράγοντας συμπίεστότητας, Z		
Αέριας φάσης H ₂		0.9061
Υγρής φάσης H ₂		0.01712
Συντελεστής διάθλασης, IR		1.110

Πίνακας 1.4: Τριπλό Σημείο συνυπάρξεως αέριας, υγρής και στερεής φάσης στο υδρογόνο [45].

Ιδιότητες	Ευρωπαϊκές μονάδες	Αγγλοσαξονικές μονάδες
	μέτρησης	μέτρησης
Θερμοκρασία, T	13.803 K	-434.8 °F
Θερμότητα τήξης	58.29 kJ/kg	25.08 Btu/lbm
Θερμότητα αεριοποίησης	449.17 kJ/kg	193.2 Btu/lbm
Θερμότητα στερεοποίησης	507.39 kJ/kg	218.3 Btu/lbm
Πίεση, P	7.04 kPa	1.02 psia
Πυκνότητα, ρ		
Αέριας φάσης H ₂	0.1258 kg/m ³	0.00784 lbm/ft ³
Υγρής φάσης H ₂	77.03 kg/m ³	4.81 lbm/ft ³
Στερεής φάσης H ₂	86.50 kg/m ³	5.40 lbm/ft ³
Ειδική θερμότητα κορεσμού, C_σ		
Αέριας φάσης H ₂	-23.28 kJ/kg·K	-5.57 Btu/lbm·°R
Υγρής φάσης H ₂	6.87 kJ/kg·K	1.64 Btu/lbm·°R
Στερεής φάσης H ₂	2.84 kJ/kg·K	0.679 Btu/lbm·°R
Ειδική θερμότητα υπό σταθερή πίεση, C_p		
Αέριας φάσης H ₂	10.52 kJ/kg·K	2.513 Btu/lbm·°R
Υγρής φάσης H ₂	6.513 kJ/kg·K	1.557 Btu/lbm·°R

Ενθαλπία, H		
Αέριος φάσης H ₂	140.3 kJ/kg	60.4 Btu/lbm
Υγρής φάσης H ₂	-308.9 kJ/kg	-132.9 Btu/lbm
Στερεής φάσης H ₂	-367.2 kJ/kg	-158.0 Btu/lbm
Εσωτερική ενέργεια, U		
Αέριος φάσης H ₂	84.23 kJ/kg	36.24 Btu/lbm
Υγρής φάσης H ₂	-309.0 kJ/kg	-132.9 Btu/lbm
Στερεής φάσης H ₂	-367.3 kJ/kg	-158.0 Btu/lbm
Εντροπία, S		
Αέριος φάσης H ₂	37.52 kJ/kg·K	8.967 Btu/lbm·°R
Υγρής φάσης H ₂	20.16 kJ/kg·K	1.186 Btu/lbm·°R
Στερεής φάσης H ₂	0.739 kJ/kg·K	0.177 Btu/lbm·°R
Ταχύτητα του ήχου (αδιαβατικά)		
Αέριος φάσης H ₂	305 m/s	1001 ft/s
Υγρής φάσης H ₂	1273 m/s	4177 ft/s
Ιξώδες, η		
Αέριος φάσης H ₂	0.74 μPa·s	0.00074 centipoise
Υγρής φάσης H ₂	26.0 μPa·s	0.026 centipoise
Θερμική αγωγιμότητα, k		
Αέριος φάσης H ₂	1.24 μW/m·K	0.00717 Btu/ft·h·°R
Υγρής φάσης H ₂	7.3 μW/m·K	0.0422 Btu/ft·h·°R
Στερεής φάσης H ₂	90 μW/m·K	0.52 Btu/ft·h·°R
Βαθμός διαμοριακού δυναμικού, ε		
Αέριος φάσης H ₂	1.00038	
Υγρής φάσης H ₂	1.252	
Στερεής φάσης H ₂	1.286	
Παράγοντας συμπιεστότητας, Z		
Αέριος φάσης H ₂	0.9850	
Υγρής φάσης H ₂	0.001606	

Κεφάλαιο 2-Βασικές τεχνολογίες παραγωγής υδρογόνου

Το δεύτερο κεφάλαιο της εργασίας μας επικεντρώνεται στις βασικές τεχνολογίες παραγωγής υδρογόνου, αναδεικνύοντας τις διάφορες μεθόδους και τη σημασία τους για την ενεργειακή μετάβαση. Η ανάλυση των τεχνολογιών αυτών παρέχει ένα πλαίσιο για την κατανόηση των δυνατοτήτων και των περιορισμών κάθε μεθόδου, προσφέροντας τη βάση για την ανάπτυξη καινοτόμων και βιώσιμων λύσεων. Αρχικά, εξετάζεται η παραγωγή υδρογόνου από ορυκτά καύσιμα, με ιδιαίτερη έμφαση στο φυσικό αέριο. Περιγράφονται οι διαδικασίες της αναμόρφωσης με ατμό, της μερικής οξειδωσης, και της αυτόθερμης αναμόρφωσης, οι οποίες αποτελούν κύριες τεχνολογίες λόγω της υπάρχουσας υποδομής και της οικονομικής αποδοτικότητάς τους. Η πυρόλυση υδρογονανθράκων αναλύεται επίσης ως μέθοδος που προσφέρει το πρόσθετο πλεονέκτημα της παραγωγής στερεού άνθρακα.

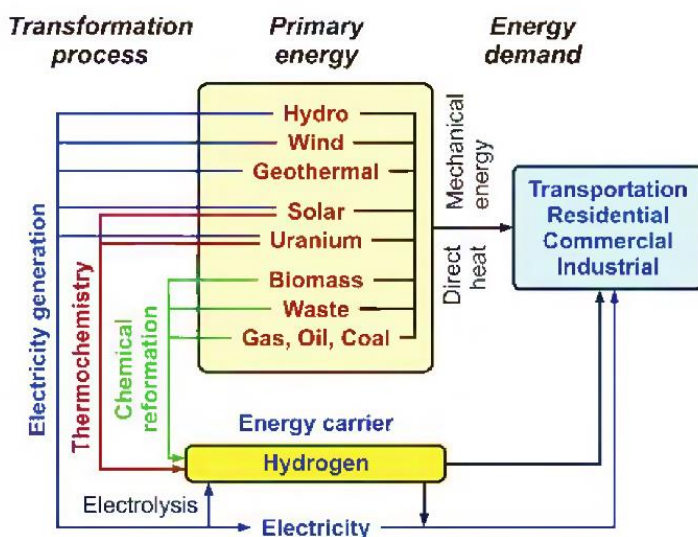
Η ηλεκτρόλυση του νερού αποτελεί μια καθαρή μέθοδο παραγωγής υδρογόνου, η οποία εξετάζεται λεπτομερώς μέσω διαφόρων τεχνικών όπως η αλκαλική ηλεκτρόλυση, η ηλεκτρόλυση σε υψηλές θερμοκρασίες, η ηλεκτρόλυση πολυμερικής μεμβράνης και η ηλεκτρόλυση στερεού οξειδίου. Αυτές οι τεχνικές παρουσιάζονται για να δείξουν την ποικιλία των προσεγγίσεων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την αποδοτική και καθαρή παραγωγή υδρογόνου. Το κεφάλαιο περιλαμβάνει επίσης την παραγωγή υδρογόνου από τη βιομάζα, μέσω διαδικασιών όπως η αεριοποίηση και η ζύμωση, αναδεικνύοντας την αξιοποίηση ανανεώσιμων πηγών και αποβλήτων για την παραγωγή καθαρού καυσίμου.

Επιπλέον, εξετάζεται η παραγωγή υδρογόνου από σουλφίδια και η χρήση πυρηνικής ενέργειας για την παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων υδρογόνου με χαμηλές εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα. Οι ενότητες αυτές περιλαμβάνονται για να παρουσιάσουν μια ολοκληρωμένη εικόνα των διαθέσιμων τεχνολογιών παραγωγής υδρογόνου, υπογραμμίζοντας τη σημασία της συνεχούς έρευνας και ανάπτυξης για

την επίτευξη μιας βιώσιμης ενεργειακής μετάβασης. Μέσω της ανάλυσης των τεχνολογιών αυτών, το κεφάλαιο προσφέρει τα θεμέλια για την αξιολόγηση και την ενίσχυση των μεθόδων παραγωγής υδρογόνου στο πλαίσιο της σύγχρονης ενεργειακής στρατηγικής.

2.1 Οι βασικές τεχνολογίες παραγωγής υδρογόνου

Οι τεχνολογίες παραγωγής υδρογόνου χωρίζονται σε τρεις κύριες κατηγορίες: θερμικές, ηλεκτρολυτικές και φωτολυτικές. Στις θερμικές διεργασίες, ανήκουν η αναμόρφωση και η αεριοποίηση, το H₂ παράγεται από βιομάζα και ορυκτά καύσιμα, όπως ο άνθρακας και το φυσικό αέριο. Στις ηλεκτρολυτικές διεργασίες, το H₂ λαμβάνεται από τη διάσπαση του νερού, χρησιμοποιώντας ηλεκτρική ενέργεια που μπορεί να παραχθεί και από διάφορες ανανεώσιμες πηγές, όπως ο άνεμος, η ηλιακή ακτινοβολία. Καθώς επίσης και στις φωτολυτικές διεργασίες, όπου η φωτεινή ενέργεια επιτρέπει την παραγωγή υδρογόνου χρησιμοποιώντας νέες φωτοηλεκτροχημικές και φωτοβιολογικές διαδικασίες διάσπασης του νερού.



Εικόνα 2.1: Τρέχουσες μέθοδοι παραγωγής υδρογόνου [47].

Οι εμπορικότερες τεχνολογίες παραγωγής του υδρογόνου είναι οι εξής:

- Η αεριοποίηση άνθρακα.
- Η αναμόρφωση του φυσικού αερίου με ατμό.
- Η αεριοποίηση βιομάζας.

- Οι πυρηνικές διεργασίες.
- Ηλεκτρόλυση.

Εφόσον το H₂ παράγεται από ανανεώσιμη και πυρηνική ενέργεια ή από το φυσικό αέριο και τον άνθρακα με δέσμευση και αποθήκευση του CO₂ (CCS), τότε δύναται σε μεγάλο ποσοστό το ανθρακικό αποτύπωμα να είναι ουδέτερο. Εάν το H₂ παράγεται από την ηλεκτρόλυση του νερού, δημιουργούνται εκπομπές από τις αντίστοιχες διεργασίες παραγωγής της απαιτούμενης ηλεκτρικής ενέργειας. Αυτή τη στιγμή, το H₂ παράγεται κατά ένα μεγάλο μέρος από τα ορυκτά καύσιμα χωρίς CCS (48% από το φυσικό αέριο, 30% από τα απαέρια πετροχημικών/χημικών διεργασιών, 18% από τον άνθρακα και το υπόλοιπο από την ηλεκτρόλυση). Εντούτοις, η χρήση του H₂ για ενεργειακές εφαρμογές απαιτεί αποδοτικότερες χαμηλού κόστους διεργασίες, με ουσιαστικά μηδενικές εκπομπές CO₂ [49-50].

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 [50-65].

Πίνακας 2.1: Η απόδοση και η κατανάλωση ενέργειας των οδών παραγωγής υδρογόνου [65].

	Απόδοση (LHV)	Απαίτηση ενέργειας (kWh ανά kg H₂)
Αναμόρφωση μεθανίου	72% (65–75%)	46 (44–51)
Ηλεκτρόλυση	61% (51–80%)	55 (50–65)
Αεριοποίηση άνθρακα	56% (45–65%)	59 (51–74)
Αεριοποίηση βιομάζας	46% (44–48%)	72 (69–76)
LHV = Κατώτερα θερμογόνος δύναμη		

2.2 Υδρογόνο από ορυκτά καύσιμα

Σήμερα, σχεδόν το 95 % της παραγωγής υδρογόνου προέρχεται από ορυκτά καύσιμα όπως το φυσικό αέριο και ο άνθρακας. Η εκάστοτε διεργασία διαφοροποιείται λόγω της πρώτης ύλης που χρησιμοποιείται. Η παραγωγή υδρογόνου διαδραματίζει βασικό ρόλο σε κάθε βιομηχανοποιημένη κοινωνία, αφού το υδρογόνο απαιτείται για πολλές βασικές χημικές διεργασίες. Δεδομένου ότι το διοξείδιο του άνθρακα παράγεται ως παραπροϊόν, κατά την παραγωγή από τις παραπάνω πρώτες ύλες θα πρέπει CO₂ του από πρέπει να συλλέγεται και να αποθηκεύεται προκειμένου να εξασφαλιστεί μια βιώσιμη (με μηδενικές εκπομπές) διεργασία. Η βιωσιμότητα της διεργασίας διαφέρει ανάλογα με το μέγεθος της κλίμακας, δηλαδή κεντροποιημένες ή κατανεμημένες εγκαταστάσεις παραγωγής υδρογόνου [60].

2.3 Παραγωγή από το φυσικό αέριο

Το φυσικό αέριο είναι ένα ορυκτό καύσιμο και μη ανανεώσιμος πόρος που σχηματίζεται όταν στρώματα οργανικής ύλης (κυρίως θαλάσσιοι μικροοργανισμοί) αποσυντίθενται υπό αναερόβιες συνθήκες και υπόκεινται σε έντονη θερμότητα και πίεση στο έδαφος για εκατομμύρια χρόνια. Έναντι των υπολοίπων ορυκτών καυσίμων, το φυσικό αέριο αποτελεί μία ιδανική λύση σαν πρώτη ύλη για την παραγωγή υδρογόνου, από οικονομική σκοπιά, επειδή είναι ευρέως διαθέσιμο. Το φυσικό αέριο είναι μια σημαντική πρώτη ύλη για την παραγωγή H₂, καθώς είναι ευρέως διαθέσιμο και παρουσιάζει υψηλή αναλογία υδρογόνου προς άνθρακα, μειώνοντας την παραγωγή υποπροϊόντων διοξειδίου του άνθρακα (CO₂). Το υδρογόνο σήμερα μπορεί να παραχθεί από το φυσικό αέριο χρησιμοποιώντας τις παρακάτω διεργασίες [51- 80]:

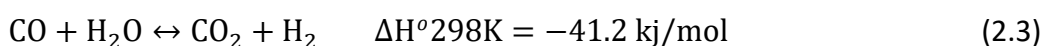
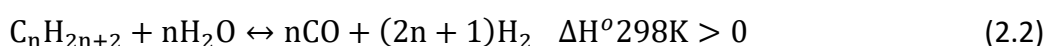
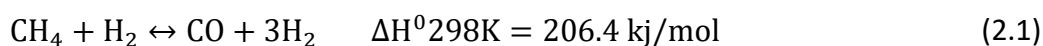
- Αναμόρφωση με ατμό (αναμόρφωση του μεθανίου με ατμό, SMR).
- Μερική οξείδωση (POX).
- Αυτόθερμη αναμόρφωση (ATR).
- Πυρόλυση υδρογονανθράκων
- Θερμική διάσπαση υδρογονανθράκων.

2.3.1 Αναμόρφωση με ατμό

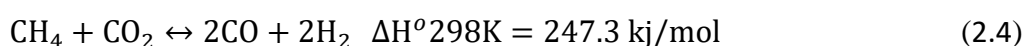
Η αναμόρφωση με ατμό του φυσικού αερίου είναι μια ώριμη τεχνολογία που παράγει σήμερα το 48% της παγκόσμιας παραγωγής υδρογόνου είναι η συνηθέστερα χρησιμοποιημένη και η λιγότερο κοστοβόρα μέθοδος για την παραγωγή υδρογόνου [62]. Είναι μια από τις κυριότερες διεργασίες που χρησιμοποιούνται στις πετροχημικές και χημικές βιομηχανίες για παραγωγή υδρογόνου σε μεγάλη κλίμακα. Μετά την επεξεργασία του φυσικού αερίου, περιέχει κυρίως μια χημική ένωση, το μεθάνιο.

Η τυπική σύνθεση του φυσικού αερίου είναι η εξής (εκφρασμένη ως ποσοστό όγκου): CH₄: 95%, C₂₊: 3.5%, N₂: 1%, CO₂: 0.5%, και μικρές ποσότητες θειούχων ενώσεων. Κατά την αναμόρφωση με ατμό, ο ατμός αντιδρά με την πρώτη ύλη σε ένα σύνολο αντιδράσεων για να παράγει κυρίως υδρογόνο, διοξείδιο του άνθρακα και μονοξείδιο του άνθρακα. Προκειμένου να ληφθεί καθαρό υδρογόνο, το αέριο τελικά καθαρίζεται σε μια μονάδα ρόφησης με εναλλαγή πίεσης (PSA). Η διεργασία πραγματοποιείται σε υψηλές θερμοκρασίες και σε πιέσεις από 3 έως 25 bar παρουσία καταλυτών [62,63].

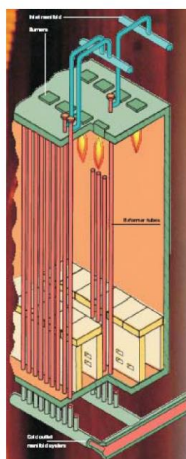
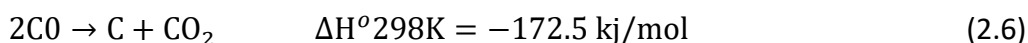
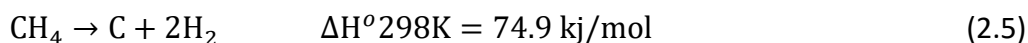
Οι κύριες αντιδράσεις της αναμόρφωσης με ατμό φυσικού αερίου είναι:



Το C_nH_{2n+2} στην αντίδραση (2.2) αντιπροσωπεύει υδρογονάνθρακες υψηλότερους από το μεθάνιο που περιέχεται στο φυσικό αέριο. Η αντίδραση (2.3) ονομάζεται αντίδραση μετατόπισης αερίου νερού (WGS). Οι αντιδράσεις (2.1) και (2.2) είναι ενδόθερμες και η αντίδραση (2.3) είναι ελαφρώς εξώθερμη, η διαδικασία είναι γενικότερα ενδόθερμη.



Μπορεί επίσης να συμβεί η αντίδραση (2.4) η οποία ονομάζεται αναμόρφωση CO₂ ή ξηρή αναμόρφωση. Άλλες δευτερεύουσες αντιδράσεις που εμπλέκονται στην αναμόρφωση ατμού φυσικού αερίου είναι:

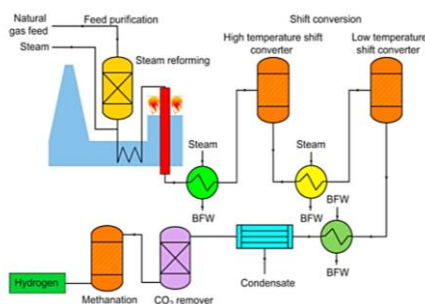


Εικόνα 2.2: Αναμορφωτής ατμού UHde για ελαφρούς υδρογονάνθρακες [64].

Η αντίδραση (2.5) είναι η αποσύνθεση μεθανίου και η αντίδραση (2.6) είναι η αντίδραση Boudouard, αυτές οι αντιδράσεις παράγουν εναποθέσεις άνθρακα. Οι κύριες μεταβλητές λειτουργίας που επηρεάζουν την αναμόρφωση του ατμού φυσικού αερίου είναι η θερμοκρασία, η πίεση και η μοριακή αναλογία ατμού προς άνθρακα (S/C). Η επιλογή των λειτουργικών μεταβλητών πρέπει να λαμβάνει υπόψη την κινητική, την οικονομία και τη χρήση αερίου εκτός από τη θερμοδυναμική. Η κλίση αντίδρασης στην οποία λαμβάνει χώρα η αναμόρφωση ατμού φυσικού αερίου περιέχει κανονικά έναν καταλύτη [66].

Ο χρησιμοποιούμενος καταλύτης, που βασίζεται κυρίως στο νικέλιο, διευκολύνει τις κινητικές αντιδράσεις (2.1) και (2.2), μειώνοντας τη θερμοκρασία αναμόρφωσης. Οι κύριες αιτίες της απενεργοποίησης του καταλύτη είναι η δηλητηρίαση από θείο και η εναπόθεση άνθρακα. Οι ενώσεις αλογόνου και τα βαρέα μέταλλα όπως ο

μόλυβδος, το αρσενικό και το βανάδιο είναι επίσης δηλητήρια για τον καταλύτη [64-69].



Εικόνα 2.3: Διάγραμμα ροής της διεργασίας αναμόρφωσης φυσικού αερίου με ατμό [44].

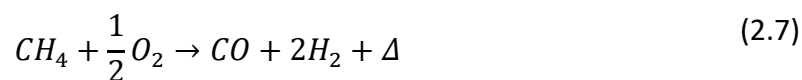
Πίνακας 2.2: Σύσταση του αερίου στον Αεριοποιητή (% V/V).

Παραγόμενα προϊόντα	% V/V
H ₂	20-25
CO	30-60
CO ₂	5-15
H ₂ O	2-30
CH ₄	0-5
H ₂ S	0.2-1
COS	0-0.1
N ₂	0.5-4
Ar	0.2-1
NH ₃ + HCN	0-0.3
Τέφρα/Σκωρία/Σωματίδια	

2.3.2 Μερική Οξειδωση

2.3.2.1 Μη Καταλυτική Μερική Οξειδωση

Η χημεία της τεχνολογίας PO_x βασίζεται στη μερική καύση καυσίμων που στην περίπτωση του CH₄ αντιπροσωπεύεται με την εξίσωση (2.7)

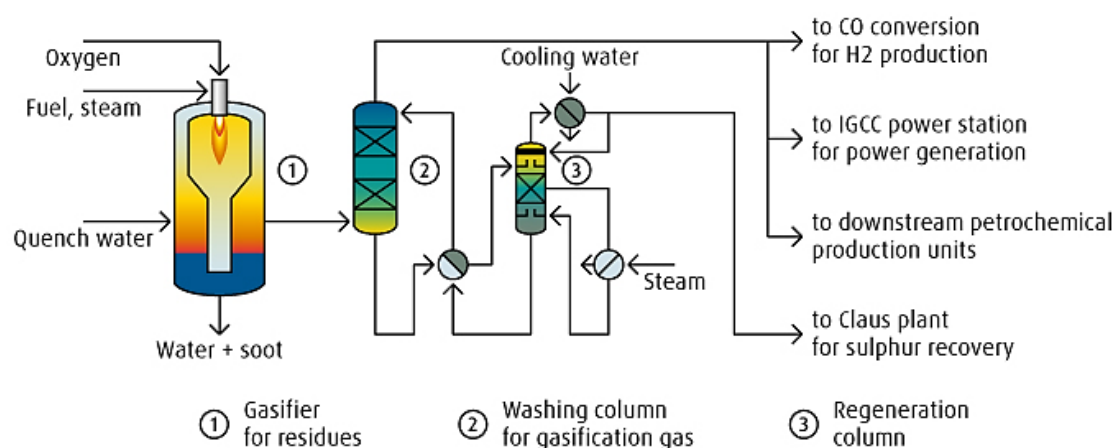


Ωστόσο, αυτή η διαδικασία χρησιμοποιείται κυρίως για την παραγωγή αερίου σύνθεσης από υδρογονάνθρακες μεγάλου μοριακού βάρους, συμπεριλαμβανομένης της πίσσας και του οπτάνθρακα πετρελαίου. Αυτά προθερμαίνονται και στη συνέχεια αναμιγνύονται με οξυγόνο μέσα σε έναν καυστήρα, μετά την ανάφλεξη, οι αντιδράσεις συμβαίνουν σε υψηλή θερμοκρασία, ο θάλαμος καύσης που παράγει μια εκροή που περιέχει διάφορες ποσότητες αιθάλης, ανάλογα με τη σύνθεση της πρώτης ύλης. Οι θερμοκρασίες του αερίου εξόδου του αντιδραστήρα συνήθως κυμαίνονται μεταξύ 1200°C έως 1400 °C [70-71].

Το παραγόμενο αέριο σύνθεσης πρέπει να ψυχθεί και να καθαριστεί για την απομάκρυνση των ακαθαρσιών. Η ανάκτηση θερμότητας σε υψηλές θερμοκρασίες (1400-1100 °C) στο POx δεν είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική. Ωστόσο, το πλεονέκτημα του POx έναντι του SR είναι η δυνατότητα χρήσης πρώτων υλών "χαμηλής αξίας", ακόμη και αυτών που περιέχουν θείο και άλλες ενώσεις που θα δηλητηρίαζαν τους καταλύτες SR. [72-74].

Επί του παρόντος, οι κύριες χρήσεις του POx είναι:

- (i) στην παραγωγή H₂ για εφαρμογές διυλιστηρίων,
- (ii) παραγωγή αερίου σύνθεσης από άνθρακα,
- (iii) στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από οπτάνθρακα πετρελαίου, μέσω μεγάλων ολοκληρωμένων συνδυασμένων κύκλων αεριοστρόβιλων (IGCC).



Εικόνα 2.4: Μη καταλυτική μερική οξείδωση[64].

2.3.2.2 Καταλυτική Μερική Οξείδωση (SCT-CPO)

Η αρχική παρατήρηση σχετικά με την εμφάνιση διεργασιών οξείδωσης υδρογονανθράκων σύντομου χρόνου επαφής αναφέρθηκε στα έτη 1992-1993 [75-78]. Αυτές οι διεργασίες έχουν μελετηθεί σε βάθος από τότε, και ο αριθμός των επιστημονικών άρθρων που δημοσιεύονται κάθε χρόνο σχετικά με αυτό το θέμα, εξακολουθεί να είναι υψηλός. Πιο συγκεκριμένα η διεργασία περιορίζεται μέσα σε μια λεπτή (<1 mm) διφασική ζώνη στερεού-αερίου που περιβάλλει τα σωματίδια του καταλύτη. Εδώ, τα μόρια αντιδρούν σε χρονικό διάστημα που κυμαίνεται περίπου στα 10^{-6} sec και σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται μεταξύ 600–1200 °C. Ένα βασικό ζήτημα για την τεχνολογική εκμετάλλευση είναι η δυνατότητα αποφυγής της διάδοσης των αντιδράσεων στην αέρια φάση, η οποία πρέπει να παραμείνει σε «σχετικά χαμηλή» θερμοκρασία.

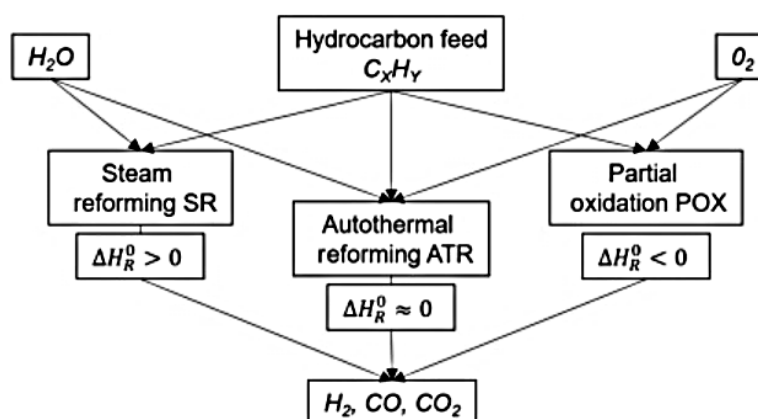
Αυτή η κατάσταση ευνοεί το σχηματισμό πρωτογενών προϊόντων αντίδρασης (δηλαδή CO και H₂) που αναστέλλουν τις αλυσιδωτές αντιδράσεις. Πράγματι, ορισμένες πειραματικές μελέτες των οποίων τα αποτελέσματα έχουν περιγραφεί εν μέρει στη βιβλιογραφία [80-86], δείχνουν ότι τα προϊόντα μερικής και ολικής οξείδωσης παράγονται άμεσα μέσω παράλληλων και ανταγωνιστικών επιφανειακών αντιδράσεων και ότι ο σχηματισμός προϊόντων μερικής οξείδωσης ευνοείται σε συνθήκες SCT λόγω των πολύ υψηλών επιφανειακών θερμοκρασιών. Με την κατάλληλη επιλογή των συνθηκών λειτουργίας, οι επιφανειακές θερμοκρασίες είναι τοπικά πολύ υψηλότερες από αυτές που προβλέπονται από τη θερμοδυναμική ισορροπία υποθέτοντας αδιαβατικούς αντιδραστήρες [65- 72].

Η εμφάνιση των αντιδράσεων σε αυτά τα τοπικά περιβάλλοντα καθορίζει σε ορισμένες περιπτώσεις τιμές μετατροπής και επιλεκτικότητας υψηλότερες από αυτές που προβλέπονται από τη θερμοδυναμική ισορροπία στις θερμοκρασίες εξόδου του αντιδραστήρα [96]. Επιπλέον, οι πολύ υψηλές επιφανειακές θερμοκρασίες αναστέλλουν φαινόμενα απενεργοποίησης του καταλύτη που σχετίζονται με

επιδράσεις χημικών δηλητηρίων ως προς του καταλύτες [96]. Για αυτούς και άλλους σχετικούς λόγους, αυτή η χημική διεργασία πραγματοποιείται σε πολύ μικρούς αντιδραστήρες που έχουν πολύ υψηλή ευελιξία ως προς τις διακυμάνσεις της ροής των αντιδραστηρίων. Έχει επίσης βρεθεί ότι αρκετές πρώτες ύλες υδρογονάνθρακα, ακόμη και που περιέχουν θείο και αρωματικές ενώσεις, μπορούν να τροφοδοτηθούν σε έναν αντιδραστήρα SCT-CPO για την παραγωγή αερίου σύνθεσης [72-74].

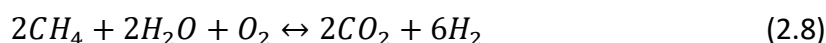
2.3.4 Αυτόθερμη Αναμόρφωση

Η αυτόθερμη αναμόρφωση (ATR) είναι ένας συνδυασμός SR και POX. Η διαδικασία ATR συνδυάζει την ενδοθερμική αντίδραση της τροφοδοσίας υδρογονάνθρακα με τον ατμό και την εξώθερμη αντίδραση της τροφοδοσίας υδρογονάνθρακα με το οξυγόνο, έτσι ώστε να μην απαιτείται σημαντική εξωτερική ανταλλαγή θερμότητας, για παράδειγμα για την προθέρμανση της τροφοδοσίας [77-79].



Εικόνα 2.5: Αυτόθερμη αναμόρφωση ως συνδυασμός αναμόρφωσης με ατμό και μερικής οξειδωσης [73].

Κατά συνέπεια, τα προϊόντα και των δυο αντιδράσεων συνδυάζονται στην εξίσωση (2.8) η οποία συνοψίζει την αντίδραση ATR του μεθανίου.



Το ATR όχι μόνο συνδυάζει τις ενεργειακές ιδιότητες και τα υλικά αλλά και άλλα χαρακτηριστικά όπως η απόδοση υδρογόνου, η οποία είναι συνήθως 40%. Το ATR είναι η προτιμώμενη τεχνολογία αναμόρφωσης για μικρή έως μεσαία κλίμακα,

όπου αντί για οξυγόνο μπορεί να χρησιμοποιηθεί αέρας. Αυτό μειώνει σοβαρά την πολυπλοκότητα του συστήματος [68-74].

2.4 Πυρόλυση υδρογονανθράκων

Μια εναλλακτική οδός παραγωγής υδρογόνου είναι η θερμική πυρόλυση μεθανίου [6], [7], [8], [9], που στη συνέχεια αναφέρεται ως πυρόλυση μεθανίου. Η πυρόλυση μεθανίου βασίζεται στην ενδόθερμη αντίδραση:



Η αντίδραση πυρόλυσης μεθανίου έχει μελετηθεί εκτενώς σε συνδυασμό με ηλιακές τεχνολογίες [10], [11], [12], είναι η διαδικασία θέρμανσης απουσίας οξυγόνου κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Διαχωρίζεται σε άνυδρη και ένυδρη. Ως πυρόλυση εννοείται συνήθως η άνυδρη πυρόλυση. Ως τελικό προϊόν δημιουργείται μίγμα λαδιού πλούσιο σε H_2 . Οι υδρογονάνθρακες μπορούν να μετατραπούν σε υδρογόνο χωρίς να παράγεται CO_2 , εάν διασπώνται σε μια αρκετά υψηλή θερμοκρασία απουσία οξυγόνου [45]. Επιπλέον, έχουν μελετηθεί μεταλλικοί καταλύτες για πυρόλυση μεθανίου με στόχο τη μείωση των θερμοκρασιών της διεργασίας [13], [80-86].

2.5 Διοχέτευση ατμών σε στρώμα στερεού άνθρακα

Σε αυτή τη μέθοδο η παραγωγή υδρογόνου γίνεται με διοχέτευση υδρατμών και θερμικής ενέργειας πάνω σε στρώμα στερεού άνθρακα, ο οποίος είναι υπό μορφή πολύ λεπτής σκόνης [45].

2.6 Ηλεκτρόλυση του νερού

Η ηλεκτρόλυση νερού είναι μια ηλεκτροχημική τεχνική διάσπασης νερού για την παραγωγή πράσινου υδρογόνου με τη βοήθεια ηλεκτρικής ενέργειας, η οποία είναι τεχνολογία χωρίς εκπομπές. Η βασική αντίδραση της ηλεκτρόλυσης του νερού είναι η εξής [90-92]:



Η παραπάνω αντίδραση απαιτεί θεωρητική θερμοδυναμική τάση 1.23 V για τη διάσπαση του νερού σε υδρογόνο και οξυγόνο σε θερμοκρασία δωματίου. Ωστόσο, πειραματικά η απαιτούμενη τάση κυψέλης για αποτελεσματική διάσπαση του νερού είναι 1.48 V.

Η πρόσθετη τάση απαιτείται για να ξεπεραστεί η κινητική και η ωμική αντίσταση του ηλεκτρολύτη και των στοιχείων του στοιχείου του ηλεκτρολύτη [99-100]. Τους τελευταίους δύο αιώνες, η ηλεκτρόλυση νερού είναι μια πολύ γνωστή τεχνολογία για την παραγωγή πράσινου υδρογόνου. Ωστόσο, παγκοσμίως μόνο το 4% του υδρογόνου (65 εκατομμύρια τόνοι) μπορούν να παραχθούν από ηλεκτρόλυση νερού λόγω οικονομικών ζητημάτων, με το μεγαλύτερο μέρος αυτού του υδρογόνου να παράγεται ως υποπροϊόν από τη βιομηχανία χλωρίου-αλκαλίων [99-101]. Η μεγαλύτερη μονάδα ηλεκτρόλυσης (135 MW/30.000 Nm³/h) έχει αναπτυχθεί για τη βιομηχανία λιπασμάτων [93-96].

Από τον 18 αιώνα, οι τεχνολογίες ηλεκτρόλυσης νερού αναπτύσσονται συνεχώς και χρησιμοποιούνται σε βιομηχανικές εφαρμογές, όπου διαφορετικές τάσεις επηρέασαν την ανάπτυξή του. Κατά τη διάρκεια αυτών των εξελίξεων, εισήχθησαν τέσσερις τύποι τεχνολογιών ηλεκτρόλυσης νερού με βάση τον ηλεκτρολύτη, τις συνθήκες λειτουργίας και τους ιοντικούς τους παράγοντες (OH, H, O), όπως

- (i) Αλκαλική ηλεκτρόλυση.
- (ii) Ηλεκτρόλυση σε υψηλές θερμοκρασίες.
- (iii) PEM ηλεκτρόλυση νερού.
- (iv) Ηλεκτρόλυση στερεού οξειδίου.

Ωστόσο, οι αρχές λειτουργίας είναι οι ίδιες για όλες τις περιπτώσεις [97-99].

2.6.1 Αλκαλική ηλεκτρόλυση

Η αλκαλική ηλεκτρόλυση νερού είναι καθιερωμένη και ώριμη τεχνολογία για τη βιομηχανική παραγωγή υδρογόνου μέχρι το εύρος πολλών μεγαβάτ σε εμπορικές εφαρμογές σε όλο τον κόσμο. Η διεργασία της αλκαλική ηλεκτρόλυσης εισήχθη για πρώτη φορά από τους Troostwijk και Diemann το έτος 1789. Μετά από πολλές εξελίξεις το έτος 1939, τέθηκε σε λειτουργία η πρώτη μεγάλης κλίμακας βιομηχανική

μονάδα αλκαλικού ηλεκτρολύτη με χωρητικότητα $10.000 \text{ Nm}^3\text{H}_2\text{h}^{-1}$. Στις αρχές του 19^{ου} αιώνα, περισσότερες από 400 βιομηχανικές μονάδες αλκαλικής ηλεκτρόλυσης εγκαταστάθηκαν και λειτούργησαν με επιτυχία για βιομηχανικές εφαρμογές [96-97].

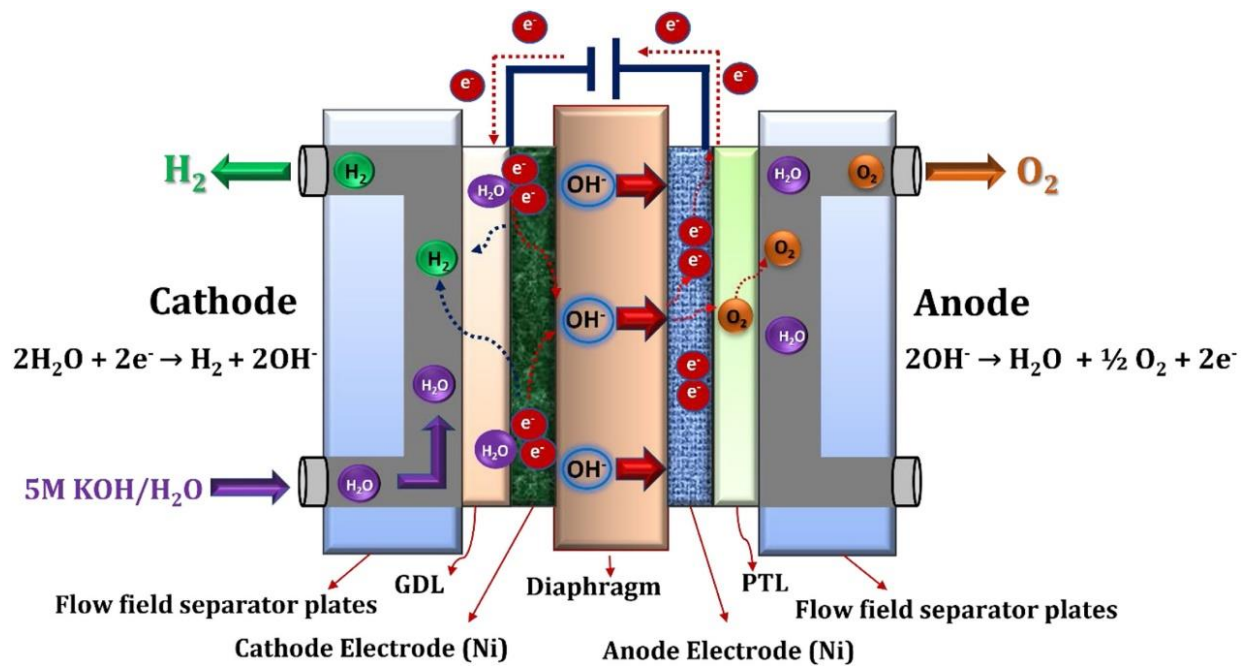
Ωστόσο, η ηλεκτρόλυση με αλκαλικό ηλεκτρολύτη, λειτουργεί σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (30–80°C) με συμπυκνωμένο αλκαλικό διάλυμα KOH ή NaOH. Επιπλέον, στην αλκαλική ηλεκτρόλυση πλέον χρησιμοποιούνται ηλεκτρόδια από ανοξείδωτο χάλυβα με επίστρωση νικελίου (Ni) και διαφράγματα με βάση τον αμίαντο/ZrO₂ χρησιμοποιούνται ως διαχωριστικά.

Ο φορέας ιοντικού φορτίου είναι το ιόν υδροξυλίου (OH⁻) που προέρχεται τόσο από την διάσπαση του νερού όσο και από την διάσπαση του KOH ή NaOH που πραγματοποιείται κατά την διαδικασία της αλκαλικής ηλεκτρόλυσης καθώς, και το νερό που διαπερνά την πορώδη δομή του διαφράγματος για να παρέχει τη λειτουργικότητα της ηλεκτροχημικής αντίδρασης [97-102].

Στην συνέχεια παρουσιάζονται οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στην αλκαλική ηλεκτρόλυση.



Η αλκαλική ηλεκτρόλυση νερού είναι ένας ευνοϊκός σχεδιασμός συστήματος για εφαρμογές μεγάλης κλίμακας. Σήμερα, το κόστος επένδυσης της ηλεκτρόλυσης αλκαλικού νερού είναι 500–1000 USD/kW και η διάρκεια ζωής του συστήματος είναι 90.000 ώρες [101-104].



Εικόνα 2.6: Σχηματική απεικόνιση της αρχής λειτουργίας της αλκαλικής ηλεκτρόλυσης [97].

2.6.2 Ηλεκτρόλυση σε υψηλές θερμοκρασίες

Η ηλεκτρόλυση υψηλών θερμοκρασιών είναι μια μέθοδος ηλεκτρόλυσης όπου ο υδρατμός διασπάται σε H₂ και O₂ σε θερμοκρασίες μεταξύ 700 και 1000 °C. Στην ηλεκτρόλυση, η απόδοση του συστήματος αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας λειτουργίας. Ως εκ τούτου, η ηλεκτρόλυση υψηλών θερμοκρασιών είναι γνωστό ότι είναι πιο αποτελεσματική από τη συμβατική ηλεκτρόλυση σε θερμοκρασία δωματίου. Ως αποτέλεσμα, η απαίτηση ηλεκτρικής ενέργειας είναι χαμηλότερη από την απαίτηση ηλεκτρικής ενέργειας της συμβατικής ηλεκτρόλυσης [105- 107].

Το πρώτο βήμα της ηλεκτρόλυση υψηλών θερμοκρασιών είναι η θέρμανση του νερού για να εξατμιστεί πρώτα και στη συνέχεια σε θερμοκρασίες λειτουργίας, κάτι που απαιτεί σημαντική εισροή θερμικής ενέργειας. Αυτή η θερμική ενέργεια μπορεί να παρέχεται είτε απευθείας με άμεση έγχυση ατμού στον ηλεκτρολύτη είτε έμμεσα με χρήση εξωτερικής πηγής θερμότητας. Εάν αυτή η πηγή θερμότητας είναι καθαρή, όπως γεωθερμική, ηλιακή ή ανακτώμενη θερμότητα, η ηλεκτρόλυση υψηλών θερμοκρασιών παράγει υδρογόνο με σχεδόν μηδενικές εκπομπές GHG.

Σε αυτή τη μέθοδο, τα στοιχεία του συστήματος πρέπει να έχουν συγκεκριμένες ιδιότητες για να αντέχουν στις συνθήκες λειτουργίας. Αυτό φέρνει ορισμένες προκλήσεις κατά την ανάπτυξη ηλεκτρολυτών υψηλής θερμοκρασίας. Μερικές από αυτές τις προκλήσεις είναι:

- (1) Χημική και φυσική σταθερότητα σε υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας, ιοντικές συγκεντρώσεις ή/και χαμηλές ηλεκτρικές αγωγιμότητες.
- (2) Απαιτήσεις για πορώδη και χημικά σταθερά ηλεκτρόδια σε εξαιρετικά αναγωγικά και οξειδωτικά περιβάλλοντα με ενισχυμένη ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα, και
- (3) Κατασκευή χημικά και φυσικά σταθερών υλικών σε υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας και εξαιρετικά αναγωγικά και οξειδωτικά μέσα [107-110].

2.6.3 Ηλεκτρόλυση πολυμερικής μεμβράνης (PEM)

Για να ξεπεραστούν τα μειονεκτήματα από τα άλλα είδη ηλεκτρόλυσης, η ηλεκτρόλυση PEM εξιδανικεύτηκε από τον Grubbs και αναπτύχθηκε από την General Electric Co. το έτος 1966 [97]. Ωστόσο, η τεχνολογία ηλεκτρόλυσης νερού PEM είναι παρόμοια με την τεχνολογία κυψελών καυσίμου PEM, εδώ η μεμβράνη σουλφονωμένου πολυμερούς μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ηλεκτρολύτης. Ο φορέας ιοντικού φορτίου είναι H^+ και το νερό που διαπερνά τη μεμβράνη αγωγιμότητας πρωτονίων η οποία βοηθά τη ενεργοποίηση της ηλεκτροχημικής αντίδρασης.

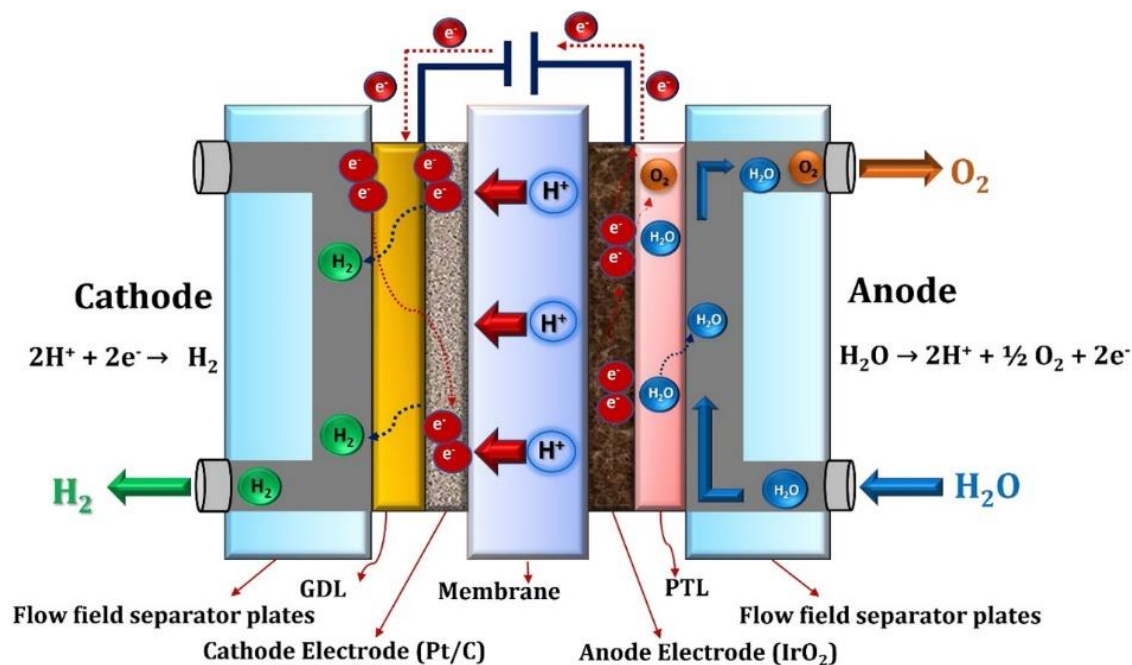
Συνήθως, η ηλεκτρόλυση νερού PEM λειτουργεί σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (30–80°C) με υψηλότερες πυκνότητες ρεύματος (1-2 A/cm²) και παράγει αέρια με υψηλή καθαρότητα 99.999% [97], [111-112]. Η κινητική της αντίδρασης εξέλιξης υδρογόνου στην ηλεκτρόλυση νερού PEM είναι ιδιαίτερα γρήγορη λόγω της εξαιρετικά ενεργής περιοχής της μεταλλικής επιφάνειας των ηλεκτροδίων Pt. Επιπλέον, η ηλεκτρόλυση PEM είναι ασφαλέστερη από την αλκαλική ηλεκτρόλυση νερού λόγω της απουσίας ισχυρών καυστικών ηλεκτρολυτών και μικρότερου αποτυπώματος.

Ως εκ τούτου, σε παγκόσμιο επίπεδο, αρκετοί κατασκευαστές ηλεκτρόλυσης νερού αναπτύσσουν μεγάλης κλίμακας (έως MW) ηλεκτρολύτες PEM για βιομηχανικές εφαρμογές και εφαρμογές μεταφοράς. Η αναφερόμενη σταθερότητα

του PEM είναι 60.000 ώρες με αμελητέα απώλεια απόδοσης και η στοχευμένη σταθερότητα είναι 100.000 ώρες. Ωστόσο, οι κύριες προκλήσεις που σχετίζονται με την ηλεκτρόλυση νερού PEM είναι το υψηλό κόστος των εξαρτημάτων, π.χ. υλικά ηλεκτροδίων, συλλέκτες ρεύματος και διπολικές πλάκες αντίστοιχα.

Αρχή λειτουργίας της ηλεκτρόλυσης PEM, κατά τη διαδικασία ηλεκτρόλυσης PEM, το νερό διασπάται ηλεκτροχημικά σε υδρογόνο και οξυγόνο. Σε αυτή τη διαδικασία, αρχικά στην πλευρά της ανόδου το μόριο νερού διασπάτε για να δημιουργήσει οξυγόνο (O_2) και πρωτόνια (H^+), και τα ηλεκτρόνια (e^-).

Το παραγόμενο οξυγόνο που απομακρύνεται από την ανοδική επιφάνεια και τα υπόλοιπα πρωτόνια ταξιδεύουν μέσω της μεμβράνης αγωγιμότητας πρωτονίων στην πλευρά της καθόδου και τα ηλεκτρόνια ταξιδεύουν μέσω του εξωτερικού κυκλώματος στην πλευρά της καθόδου. Στην πλευρά της καθόδου, τα πρωτόνια και τα ηλεκτρόνια ανασυνδυάζονται για να παράγουν αέριο H_2 [113-114]. Η βασική αρχή της ηλεκτρόλυσης νερού με χρήση της τεχνολογίας PEM φαίνεται στην παρακάτω εικόνα.



Εικόνα 2.7: Σχηματική απεικόνιση της αρχής λειτουργίας της PEM ηλεκτρόλυσης νερού [97].

2.6.4 Ηλεκτρόλυση στερεού οξειδίου

Η ηλεκτρόλυση στερεού οξειδίου (SOEC) είναι μια από τις ηλεκτροχημικές διεργασίες μετατροπής, μετατρέπει την ηλεκτρική ενέργεια σε χημική ενέργεια. Η ανάπτυξη της ηλεκτρόλυσης με στερεού οξειδίου ξεκίνησε στις ΗΠΑ τη δεκαετία του 1970 από το Εθνικό Εργαστήριο General Electric και Brookhaven, ακολουθούμενο από το Dornier στη Γερμανία. Συνήθως, ο ηλεκτρολύτης στερεού οξειδίου λειτουργεί με νερό με τη μορφή ατμού σε υψηλές θερμοκρασίες (500–850°C) και μπορεί να μειώσει δραστικά την κατανάλωση ενέργειας για να διασπάσει το νερό σε υδρογόνο και οξυγόνο και κατά συνέπεια να αυξήσει την ενεργειακή απόδοση [116-117].

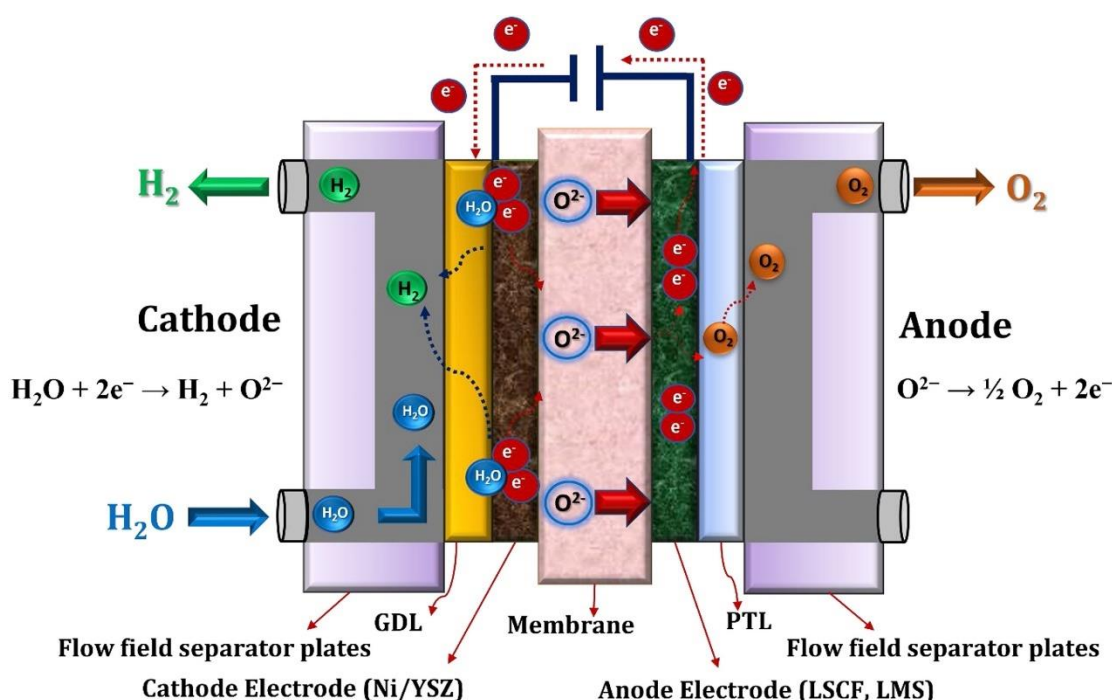
Αυτή η βελτίωση της ενεργειακής απόδοσης μπορεί να οδηγήσει σε μεγάλη μείωση του κόστους παραγωγής του υδρογόνου λόγω της κατανάλωσης ενέργειας που είναι ο κύριος συντελεστής στο κόστος παραγωγής υδρογόνου στην ηλεκτρόλυση. Εκτός από αυτό, η ηλεκτρόλυση στερεού οξειδίου προσφέρει δύο σημαντικά πλεονεκτήματα σε σύγκριση με τις υπάρχουσες τεχνολογίες ηλεκτρόλυσης, το πρώτο είναι η υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας που οδήγησε σε ευνοϊκή θερμοδυναμική και κινητική αντίδρασης επιτρέποντας ασυναγώνιστες αποδόσεις μετατροπής.

Το δεύτερο είναι ότι η ηλεκτρόλυση νερού με την χρήση της τεχνολογίας στερεού οξειδίου μπορεί να ενσωματωθεί θερμικά εύκολα με την χημική σύνθεση, δηλαδή την παραγωγή μεθανόλης, διμεθυλαιθέρα και αμμωνίας. Επιπλέον, η ηλεκτρόλυση στερεού οξειδίου δεν απαιτεί τη χρήση ηλεκτροκαταλυτών ευγενών μετάλλων και δίνει υψηλή απόδοση μετατροπής. Παρά αυτά τα πλεονεκτήματα, η ανεπαρκής μακροπρόθεσμη σταθερότητα του έχει αποτρέψει την εμπορευματοποίηση της ηλεκτρόλυσης στερεού οξειδίου του νερού. Μέχρι στιγμής, η αναφερόμενη σταθερότητα είναι μόνο 20.000 ώρες, με λεπτό ηλεκτρολύτη ζirkονίας σταθεροποιημένο με ύττρια [118-120].

Τυπικά, η ηλεκτρόλυση στερεού οξειδίου λειτουργεί σε υψηλότερες θερμοκρασίες γιατί γίνεται χρήση του νερού μόνο με τη μορφή ατμού. Κατά τη διαδικασία ηλεκτρόλυσης νερού στερεού οξειδίου, αρχικά στην πλευρά της καθόδου, το μόριο του νερού ανάγεται σε υδρογόνο (H_2) και ιόν οξυγόνου (O^{2-}) με την

προσθήκη δύο ηλεκτρονίων. Το υδρογόνο που απελευθερώνεται από την καθοδική επιφάνεια και το υπόλοιπο ιόν οξυγόνου (O^{2-}) ταξιδεύουν μέσω της μεμβράνης ανταλλαγής ιόντων προς την πλευρά της ανόδου [119-120].

Στην πλευρά της ανόδου, τα ιόντα οξυγόνου (O^{2-}) μειώνονται περαιτέρω για να δημιουργήσουν οξυγόνο και ηλεκτρόνια, στη συνέχεια το παραγόμενο οξυγόνο απελευθερώνεται από την ανοδική επιφάνεια και τα ηλεκτρόνια ταξιδεύουν μέσω του εξωτερικού κυκλώματος προς την πλευρά της καθόδου. Η βασική αρχή λειτουργίας της ηλεκτρόλυσης νερού στερεού οξειδίου φαίνεται στην Εικόνα 2.8.



Εικόνα 2.8: Σχηματική απεικόνιση της αρχής λειτουργίας της ηλεκτρόλυσης νερού στερεού οξειδίου [97].

2.7 Υδρογόνο από τη βιομάζα

Η βιομάζα είναι κάθε ανανεώσιμο οργανικό υλικό, όπως υπολείμματα γεωργικών καλλιεργειών, οργανικά αστικά στερεά απορρίμματα, δασικά απόβλητα και ζωικά απόβλητα. Λόγω της αυξημένης θερμότητας, τα υπολείμματα των ξηρών αποβλήτων αποικοδομούνται και στη συνέχεια οι σύνθετοι στερεοί υδρογονάνθρακες διασπώνται σε εύφλεκτα αέρια όπως το υδρογόνο και το αέριο σύνθεσης. Αυτά τα

αέρια μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως καύσιμο αφού διαχωριστούν και καθαριστούν.

Οι διεργασίες για την παραγωγή του υδρογόνου από βιομάζα μπορούν να διακριθούν σε τρεις κατηγορίες [120-122]:

- Άμεσοι μέθοδοι παραγωγής (π.χ. αεριοποίηση, πυρόλυση όμοια με αυτή του άνθρακα).
- Έμμεσοι τρόποι παραγωγής μέσω της αναμόρφωσης των παραγόμενων βιοκαυσίμων (π.χ. βιοαέριο, βιοέλαιο).
- Διεργασίες μεταβολισμού για την διάσπαση του νερού μέσω της φωτοσύνθεσης, ή για την διεξαγωγή της αντίδρασης μετατόπισης του υδραερίου με χρήση φωτοβιολογικών οργανισμών [121-122].

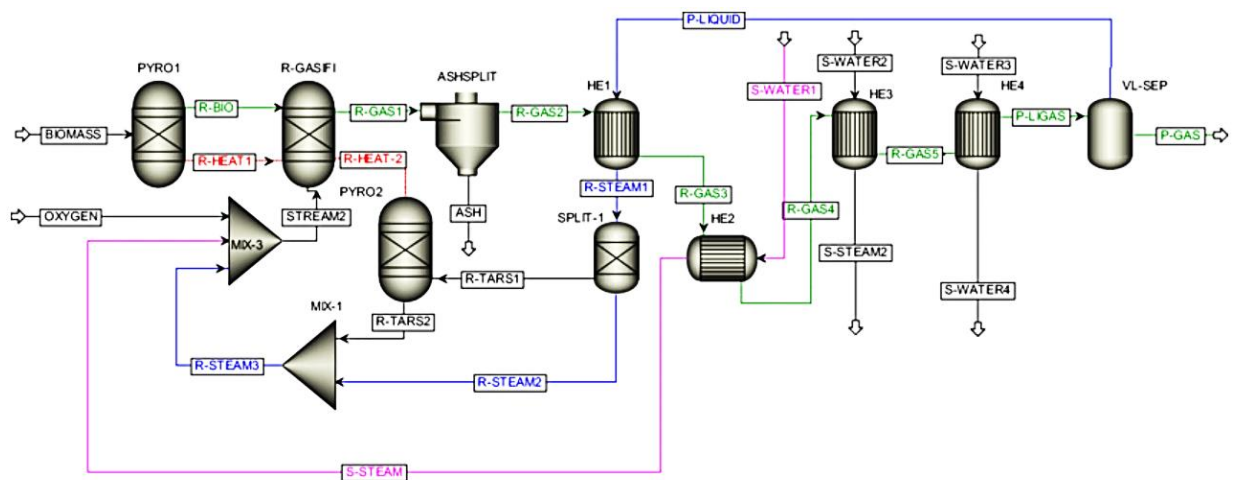
2.7.1 Αεριοποίηση βιομάζας

Η αεριοποίηση είναι η θερμοχημική διαδικασία με την οποία ένα στερεό καύσιμο μπορεί να μετατραπεί σε αέριο υψηλότερης αξίας. Μετά την αυξημένη ευαισθητοποίηση και τις ανησυχίες για την υπερθέρμανση του πλανήτη, από τη δεκαετία του 1970 η αεριοποίηση έλαβε αυξανόμενο ενδιαφέρον ως διαδικασία αντικατάστασης των ορυκτών καυσίμων με ξυλώδη βιομάζα και ορισμένες κατηγορίες βιοαποβλήτων.

Τέτοιες πρώτες ύλες είναι συνήθως υπολείμματα, τοπικά διαθέσιμα, έτσι ώστε η αεριοποίηση να επιτρέπει τη μετατροπή τους σε πόρο με ενεργειακή και περιβαλλοντική αξία. Από χημική άποψη, η αεριοποίηση μπορεί να θεωρηθεί ως μια ατελής καύση που προάγεται από έναν οξειδωτικό παράγοντα (π.χ. αέρας, καθαρό οξυγόνο, H_2O , CO_2 και μείγματα).

Σε αντίθεση με την καύση, όπου λαμβάνεται θερμότητα και ένα καυσαέριο που αποτελείται από CO_2 και ατμό, στην αεριοποίηση το παραγόμενο αέριο περιέχει επίσης H_2 , CO_2 και χαμηλή ποσότητα CH_4 . Συχνά ονομάζεται αέριο παραγωγής ή αέριο σύνθεσης, αυτό το αέριο έχει θερμογόνο δύναμη που εξαρτάται από τον παράγοντα αεριοποίησης: χαμηλή (4-6 MJ/Nm³dry) εάν παράγεται με αέρα, μεσαία (10-15 MJ/Nm³dry) εάν παράγεται με οξυγόνο ή/και ατμό [60].

Το αέριο σύνθεσης χαμηλής θερμογόνου δύναμης είναι γενικά κατάλληλο για άμεσες χρήσεις που στοχεύουν στην παραγωγή συνδυασμένης θερμότητας και ενέργειας (CHP), ακόμη και σε μικρή-μεσαία κλίμακα. Το μεσαίο κλάσμα του αέριου σύνθεσης θεωρείται υψηλότερης αξίας, κατάλληλο όχι μόνο για άμεση χρήση αλλά και για χρήση από άλλες αλυσίδες διεργασιών, που στοχεύουν στην παραγωγή αερίου ή υγρών καυσίμων όπως SNG και H₂, MeOH, ντίζελ, βενζίνη, DME, καθώς και για χημικές ουσίες (π.χ. οξικό οξύ, αλκοόλες, αλδεΐδες) [112-123]. Ένα γενικό σχήμα διαδικασίας και εφαρμογών φαίνεται στην παρακάτω εικόνα.



Εικόνα 2.9: Διάγραμμα ροής αεριοποίησης βιομάζας [122].

2.7.2 Ζύμωση βιομάζας

Η ζύμωση είναι μια αναερόβια διεργασία απουσία φωτός, όμοια με την αναερόβια χώνευση οδηγεί στην παραγωγή H₂. Τα βακτήρια που παράγουν το H₂ απουσία φωτός μπορούν να υπάρχουν σε καθαρές καλλιέργειες ή να εμφανιστούν σε μικτές καλλιέργειες. Το μεγαλύτερο μέρος της παραγωγής του H₂ με αυτή την διαδικασία προέρχεται από τον αναερόβιο μεταβολισμό ενζύμων που προκύπτουν κατά τη διάρκεια του καταβολισμού των διάφορων υποστρωμάτων. Αντίθετα από τη βιο-φωτόλυση που παράγει μόνο H₂, τα προϊόντα της ζύμωσης απουσίας φωτός είναι συνήθως H₂ και CO₂ που συνδυάζονται με άλλα αέρια, όπως το CH₄ ή το H₂S, ανάλογα με την αντίδραση και το χρησιμοποιούμενο υπόστρωμα [119- 122].

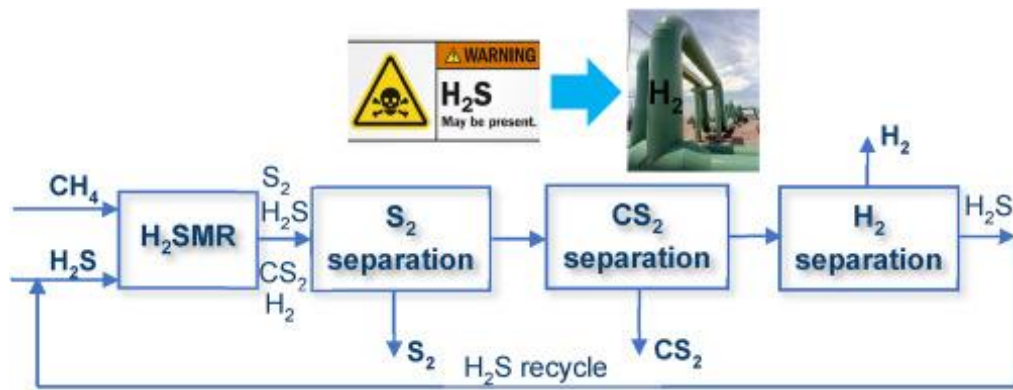
2.8 Παραγωγή υδρογόνου από σουλφίδια

Η αποσύνθεση του υδρόθειου (H_2S) με την ταυτόχρονη παραγωγή υδρογόνου (H_2) προσφέρει μια επιλογή βιώσιμης παραγωγής ενέργειας και μια στρατηγική μείωσης της περιβαλλοντικής ρύπανσης. Η παραγωγή H_2S αναμένεται να αυξηθεί λόγω της αυξημένης διύλισης βαρέως κλάσματος πετρελαίου. Επί του παρόντος, το H_2S μετατρέπεται σε μεγάλο βαθμό σε θείο και νερό χρησιμοποιώντας βιομηχανικές διεργασίες όπως η διαδικασία Claus, ωστόσο, θα ήταν πιο χρήσιμο και οικονομικό να μετατραπεί το H_2S σε θείο και σε H_2 [125].

Το H_2 προέρχεται επί του παρόντος από την αναμόρφωση φυσικού αερίου με ατμό, η οποία είναι μια ενεργοβόρα διαδικασία. Επειδή το H_2 είναι ένα πολύτιμο αέριο και η παγκόσμια κατανάλωση αναμένεται να αυξηθεί, οι εναλλακτικές πηγές H_2 και η διατήρηση του υδρογόνου έχουν γίνει θέματα ενεργούς έρευνας. Το H_2 από πηγές H_2S με βάση το πετρέλαιο θα μπορούσε να επαναχρησιμοποιηθεί στην αναβάθμιση και εξευγενισμό του πετρελαίου, ως μερική αντικατάσταση της αναμόρφωσης ατμού μεθανίου [125-127].

Αιτία για την δυνατότητα μαζική χρησιμοποίησης για την παραγωγή υδρογόνου αποτελεί κυρίως το γεγονός, ότι τα περισσότερα ορυκτά καύσιμα που υπάρχουν στο υπέδαφος της γης (π.χ. πετρέλαιο, φυσικό αέριο, κτλ.) περιέχουν σε αρκετά μεγάλες ποσότητες στη μάζα τους το H_2S . Χρησιμοποιώντας τις ποσότητες του H_2S που περιέχονται στα προαναφερθέντα ορυκτά καύσιμα, είναι δυνατόν να παράγουμε το υδρογόνο μέσω θερμικής διάσπασης με σχετικά οικονομικό τρόπο και σε αρκετά μεγάλες ποσότητες. Η πιο αποτελεσματική παραγωγή υδρογόνου μέσω θερμικής διάσπασης από τις ποσότητες του H_2S που περιέχεται στα διάφορα ορυκτά καύσιμα πραγματοποιείται από το φυσικό αέριο, κατά την αντίδραση των μεγάλων ποσοτήτων CH_4 και μικρότερων συγκριτικά ποσοτήτων σε H_2S . Η αντίδραση αυτή πραγματοποιείται παρουσία θερμότητας και μπορεί να παράγει υδρογόνο με απόδοση που ανέρχεται στο 50% περίπου [127-130]:





Εικόνα 2.10: Διάγραμμα ροής, παραγωγής υδρογόνου από σουλφίδια που εμπεριέχονται στο πετρέλαιο[125].

2.9 Παραγωγή υδρογόνου από πυρηνική ενέργεια

Όλες οι μέθοδοι παραγωγής υδρογόνου, εκτός από τις φωτολυτικές, μπορούν να συνδυαστούν με έναν πυρηνικό αντιδραστήρα για την παροχή ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας επεξεργασίας, στις μέρες μας συζητείται ο ρόλος της πυρηνικής ενέργειας στην παραγωγή υδρογόνου σε μεγάλη κλίμακα. Η πυρηνική ενέργεια παράγεται σε αντιδραστήρες σχάσης που χρησιμοποιούν καύσιμο με βάση το ουράνιο ή θόριο. Η παραγόμενη πυρηνική ακτινοβολία μετατρέπεται σε θερμότητα η οποία μεταφέρεται από ένα ρευστό για περαιτέρω χρήση. Η τακτική χρήση της πυρηνικής θερμότητας είναι για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας σε σταθμούς ηλεκτροπαραγωγής μεγάλης κλίμακας.

Είναι δυνατό να εκτραπεί μέρος της θερμότητας από τους πυρηνικούς αντιδραστήρες σε άλλες οδούς χημικών διεργασιών που τελικά παράγουν υδρογόνο από τη διάσπαση του νερού. Επιπλέον, η πυρηνική ακτινοβολία που υπάρχει στους πυρηνικούς αντιδραστήρες και σε όλες τις φάσεις της επεξεργασίας πυρηνικών καυσίμων μπορεί να χρησιμοποιηθεί απευθείας για την παραγωγή υδρογόνου από το νερό.

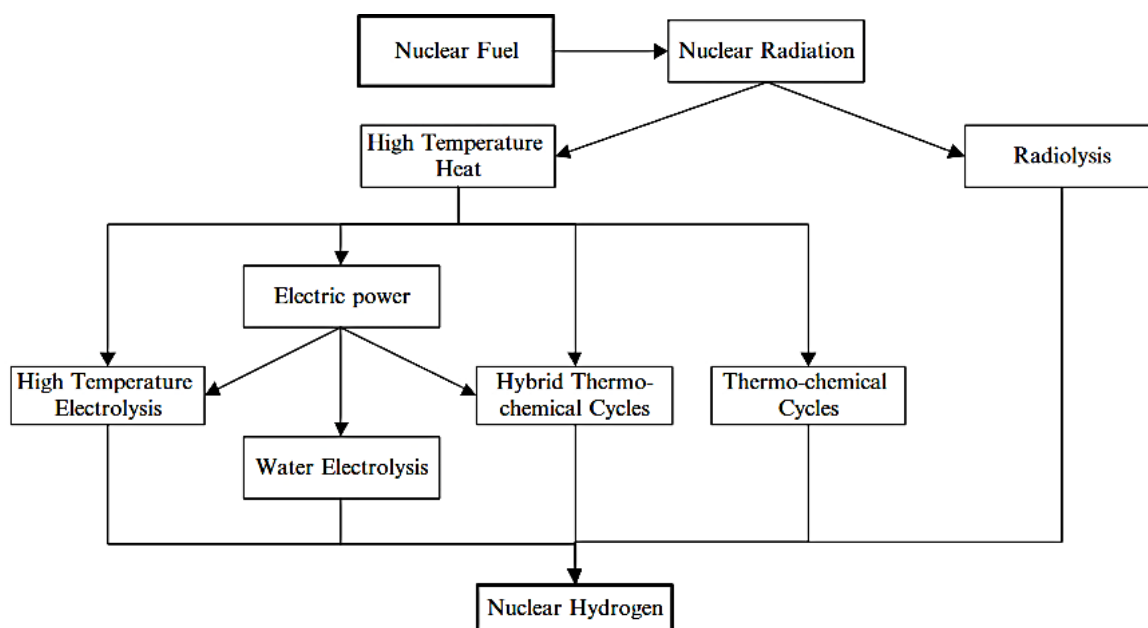
Μπορεί να γίνει χρήση πέντε γενικών μεθόδων παραγωγής υδρογόνου από πυρηνική ενέργεια μέσω της διάσπασης νερού:

1. ραδιόλυση,
2. ηλεκτρόλυση,

3. ηλεκτρόλυση υψηλών θερμοκρασιών,
4. υβριδική θερμοχημική διάσπαση νερού και
5. θερμοχημική διάσπαση νερού.

Η πρώτη μέθοδος χρησιμοποιεί πυρηνική ακτινοβολία για απευθείας διάσπαση του μορίου του νερού σε υδρογόνο και οξυγόνο. Η δεύτερη μέθοδος χρησιμοποιεί ηλεκτρική ενέργεια που προέρχεται από πυρηνική ενέργεια για την ηλεκτρόλυση του νερού.

Η τρίτη και η τέταρτη μέθοδος ονομάζονται υβριδικές επειδή χρησιμοποιούν τόσο ηλεκτρική ενέργεια όσο και θερμότητα για τη διάσπαση του νερού και η πέμπτη μέθοδος χρησιμοποιεί απευθείας θερμότητα. Όλες οι πιθανές διαδρομές διάσπασης του νερού με χρήση πυρηνικής ενέργειας παρουσιάζονται στην Εικόνα 2.11.



Εικόνα 2.11: Μονοπάτια διάσπασης νερού για παραγωγή υδρογόνου με χρήση πυρηνικής ενέργειας [126].

Όπως φαίνεται στην παραπάνω εικόνα, η πυρηνική ενέργεια μετατρέπεται σε πυρηνική ακτινοβολία είτε στον αντιδραστήρα είτε κατά τη διάρκεια του κύκλου επεξεργασίας του καυσίμου. Η πυρηνική ακτινοβολία μετατρέπεται περαιτέρω σε θερμότητα. Τόσο η ακτινοβολία όσο και η θερμότητα χρησιμοποιούνται για την παραγωγή υδρογόνου.

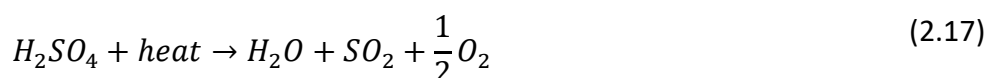
Η ραδιόλυση, επίσης γνωστή ως χημείο-πυρηνική μέθοδος διάσπασης νερού χρησιμοποιεί υψηλή ενεργειακή ακτινοβολία η κινητική ενέργεια προϊόντων σχάσης με στόχο τη διέγερση μορίων νερού και τελικά τη παραγωγή υδρογόνου και οξυγόνου. Πειράματα δείχνουν ότι το νερό μπορεί να διασπαστεί με θραύσματα σχάσης και ο ατμός μπορεί να διασπαστεί με ακτινοβολία σωματιδίων άλφα. Ένα πείραμα ακτινοβολίας άλφα του ατμού διασπά έξι μόρια νερού με ακτινοβολία 100 eV, που αντιστοιχεί σε απόδοση 15 % [126], [131].

Ωστόσο, με τους σημερινούς εμπορικούς αντιδραστήρες, μια διαμόρφωση για διάσπαση ραδιολυτικού νερού δεν είναι πρακτική λόγω των απαιτήσεων περιορισμού του ραδιενεργού υλικού, αν και η ραδιόλυση μπορεί, κατ' αρχήν, να πραγματοποιηθεί σε δεξαμενές αναλωμένου καυσίμου υφιστάμενων πυρηνικών σταθμών ηλεκτροπαραγωγής.

Στους σημερινούς πυρηνικούς αντιδραστήρες, τα πυρηνικά σωματίδια θερμοποιούνται και επιβραδύνονται από τις συγκρούσεις που υφίσταται και η πυρηνική ακτινοβολία μετατρέπεται σε θερμότητα. Ένα ρευστό χρησιμοποιείται για τη μεταφορά της θερμότητας από τον περιορισμένο χώρο του πυρηνικού αντιδραστήρα. Η χρήση αυτής της θερμότητας για τη διάσπαση του νερού συνεπάγεται την απαίτηση της απαιτούμενης ενέργειας Gibbs και ενθαλπίας σε κάθε μόριο [131-133].

Με την διακύμανση της ελεύθερης ενέργειας Gibbs και της ενθαλπίας της διάσπασης του νερού με τη θερμοκρασία. Η ενέργεια Gibbs για τη διάσπαση του νερού μπορεί να υπολογιστεί από την ενθαλπία και την εντροπία της αντίδρασης $H_2O \rightarrow H_2 + \frac{1}{2}O_2$ με την εξίσωση $\Delta G = \Delta H - T * \Delta S$, όπου T είναι η θερμοκρασία στην οποία εμφανίζεται αντίδραση. Αποδεικνύεται ότι πραγματοποιείται η παραγωγή υδρογόνου όταν η ηλεκτρική ενέργεια δηλαδή η ζήτηση της είναι χαμηλή, και πραγματοποιείται η αποθήκευση και η χρήση της σε κυψέλες καυσίμου για παραγωγή ενέργειας όταν η ζήτηση ηλεκτρικής ενέργειας είναι υψηλή, αντιπροσωπεύει μια πολύ ελκυστική μέθοδο για αποτελεσματική παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας σε περιφερειακά δίκτυα, η οποία μειώνει το κόστος και μειώνει την περιβαλλοντική επίδραση όταν η πυρηνική ενέργεια είναι η κύρια πηγή.

Κατά τη μέθοδο αυτή, το υδρογόνο παράγεται σαν προϊόν διαφόρων θερμοχημικών κύκλων, κατά τους οποίους ποσότητες νερού μαζί με υψηλής θερμοκρασίας δηλαδή της θερμικής ενέργειας που προέρχεται από την διάσπαση κάποιου πυρηνικού καυσίμου (π.χ. του ουρανίου (U) ή του πλουτωνίου (Pu)), αποτελούν ροές εισαγωγής σε μια σειρά από πολύπλοκες θερμοχημικές αντιδράσεις οι οποίες έχουν σαν κύρια προϊόντα τους το υδρογόνο και το οξυγόνο. Στους συγκεκριμένους κύκλους συμμετέχουν και άλλες διάφορες ενδιάμεσες διεργασίες, οι οποίες αφενός συντελούν στη αποδοτικότερη διάσπαση του νερού και αφετέρου στην παραγωγή μεγαλύτερων ποσοτήτων υδρογόνου. Ένας από τους πιο σημαντικούς θερμοχημικούς κύκλους με τους οποίους μπορεί να παραχθεί το υδρογόνο με τη βοήθεια της πυρηνικής ενέργειας είναι και ο κύκλος του θείου/ιωδίου. Οι αντιδράσεις που χαρακτηρίζουν τον κύκλο αυτό έχουν ως εξής:



Συνολική αντίδραση:



Η απόδοση του θερμοχημικού αυτού κύκλου είναι αρκετά μεγάλη και μπορεί να υπερβεί το 50%. Πάντως, εκτός από τον συγκεκριμένο θερμοχημικό κύκλο, είναι γνωστοί σήμερα και άλλοι 100 τουλάχιστον παρόμοιοι θερμοχημικοί κύκλοι παραγωγής του υδρογόνου, οι οποίοι πραγματοποιούνται μέσω διαφορετικών αρχικών χημικών εκτός του ιωδίου και του θείου. Παρά το ομολογουμένως μεγάλο εύρος δυνατοτήτων που παρουσιάζει, η πυρηνική ενέργεια όσον αφορά την παραγωγή του υδρογόνου, προς το παρόν τουλάχιστον, δεν εξετάζεται ακόμα σαν κύρια λύση γι' αυτό, κι αυτό γιατί, τόσο από την παγκόσμια επιστημονική κοινότητα,

όσο και από την ευρύτερη κοινωνία υπάρχουν αρκετές και δικαιολογημένες ενστάσεις ως προς τη μαζική χρήση της πυρηνικής ενέργειας, εξαιτίας των γνωστών κινδύνων που ελλοχεύουν από αυτό ενδεχόμενα πυρηνικά ατυχήματα, ασφαλής και την μακροπρόθεσμη αποθήκευση των ραδιενεργών αποβλήτων της. Ως εκ τούτου, θα ήταν δύσκολο να πει κανείς με βεβαιότητα αν αυτή θα εφαρμοστεί ποτέ στο μέλλον σε μαζική κλίμακα για την παραγωγή του υδρογόνου [134-136].

Οι θερμοχημικοί κύκλοι στοχεύουν στη μείωση της ποσότητας ηλεκτρικής ενέργειας και της θερμοκρασίας για τις αντιδράσεις διάσπασης του νερού μέσω μιας σειράς ενδιάμεσων βημάτων στα οποία συμβαίνουν ενδιάμεσες χημικές αντιδράσεις. Σε μια διαδικασία πολλαπλών σταδίων είναι θεωρητικά, δυνατό να μειωθεί η απαίτηση ενέργειας στο μηδέν εκτελώντας αντιδράσεις με θετικές αλλαγές εντροπίας σε υψηλές θερμοκρασίες και αντιδράσεις με αρνητικές αλλαγές εντροπίας σε χαμηλές θερμοκρασίες.

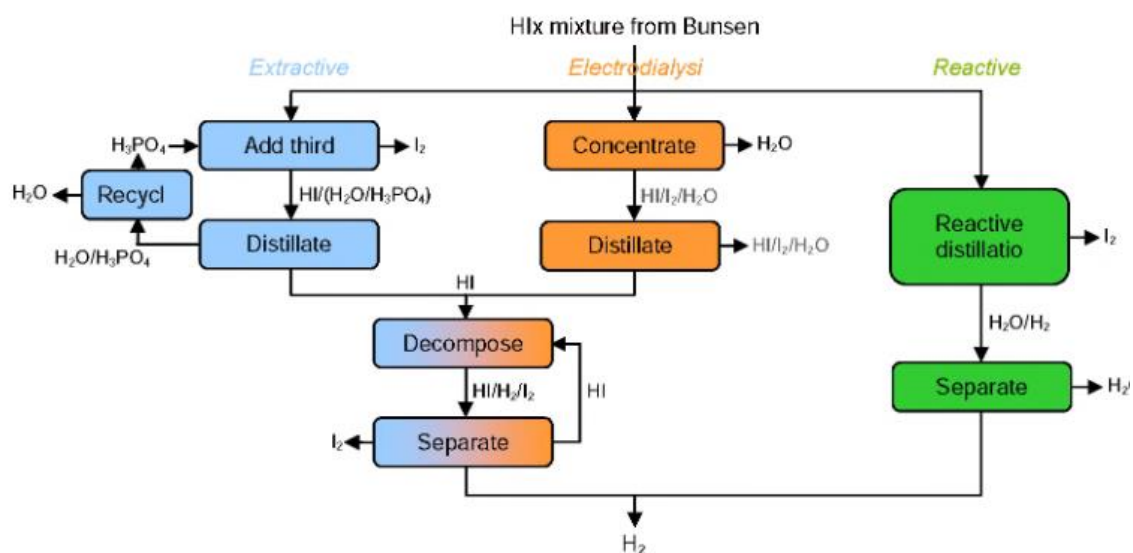
Ο κύκλος θείου-ιωδίου (S-I) περιλαμβάνει τρία στάδια και απαιτεί εισροή θερμότητας στους 800–1.000 °C. Το πρώτο βήμα είναι η αντίδραση Bunsen σύμφωνα με την αντίδραση $I_2 + SO_2 + 2H_2O \rightarrow 2HI + H_2SO_4$ η οποία είναι εξώθερμη η απορρόφηση αερίου διοξειδίου του θείου (SO₂) λαμβάνει χώρα στην υγρή φάση στους 20–100°C. Το αέριο SO₂ αντιδρά με ιώδιο (I₂) και νερό (H₂O) για να δημιουργήσει ένα υδατικό διάλυμα υδροϊωδικού οξέος (HI) και θειικού οξέος (H₂SO₄). Τότε οι δύο τύποι οξέων που παράγονται στο τέλος της αντίδρασης διαχωρίζονται με διαχωρισμό υγρής-υγρής φάσης παρουσία περίσσειας ιωδίου.

Η αντίδραση αποσύνθεσης $2HI \rightarrow I_2 + H_2$ παράγει υδρογόνο με χαμηλή ενδόθερμη θερμότητα αντίδρασης στους 300°C –500°C στην αέρια φάση. Η διάσπαση H₂SO₄ συμβαίνει σύμφωνα με την αντίδραση $H_2SO_4 \rightarrow H_2 + SO_2 + \frac{1}{2}O_2$ σε δύο στάδια. Στην αρχή, το αέριο H₂SO₄ διασπάται σε H₂O και SO₃ στους 400°C –500°C. Στο δεύτερο στάδιο, το SO₃ διασπάται σε SO₂ και O₂ στους 800°C περίπου με τη βοήθεια ενός στερεού καταλύτη.

Για τη δύσκολη διαδικασία του διαχωρισμού HI, τρεις μέθοδοι διερευνώνται επί του παρόντος όπως η εκχυλιστική απόσταξη, που επιδιώκεται από τις ΗΠΑ, όπου

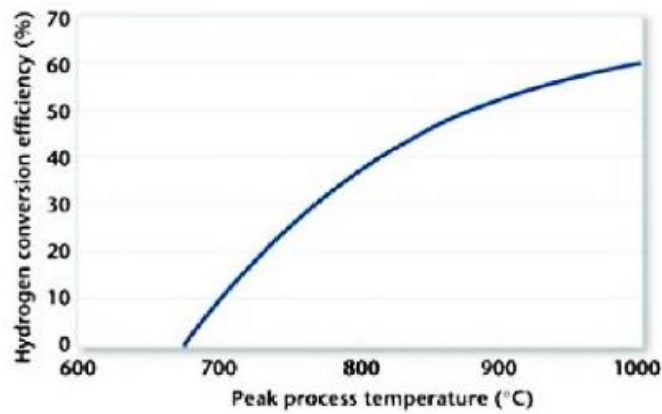
με χρήση φωσφορικού οξέος το οποίο προστίθεται για να διαχωριστεί πρώτα το ιώδιο δηλαδή πριν το HI αποσταχθεί και στη συνέχεια διασπαστεί με το H₂ να διαχωρίζεται από το μείγμα αερίων με τη χρήση μεμβρανών.

Η ηλεκτροδιάλυση, που πραγματοποιούνται από την Ιαπωνία, την Κορέα, όπου αφαιρείται νερό για να συμπυκνωθεί το μείγμα HI_x, πρωτίτερα η περίσσεια του HI μπορεί να αφαιρεθεί με απλή απόσταξη χρησιμοποιώντας μεμβράνες ανταλλαγής ιόντων υπό την κινητήρια δύναμη της διαφοράς δυναμικού. Όπου η απόσταξη HI_x και η διάσπαση HI λαμβάνουν χώρα στον ίδιο αντιδραστήρα που οδηγεί σε στήλη με διαλυμένο I₂ στην κατώτερη υγρή φάση και το H₂ λαμβάνεται από την ανώτερη αέρια φάση.

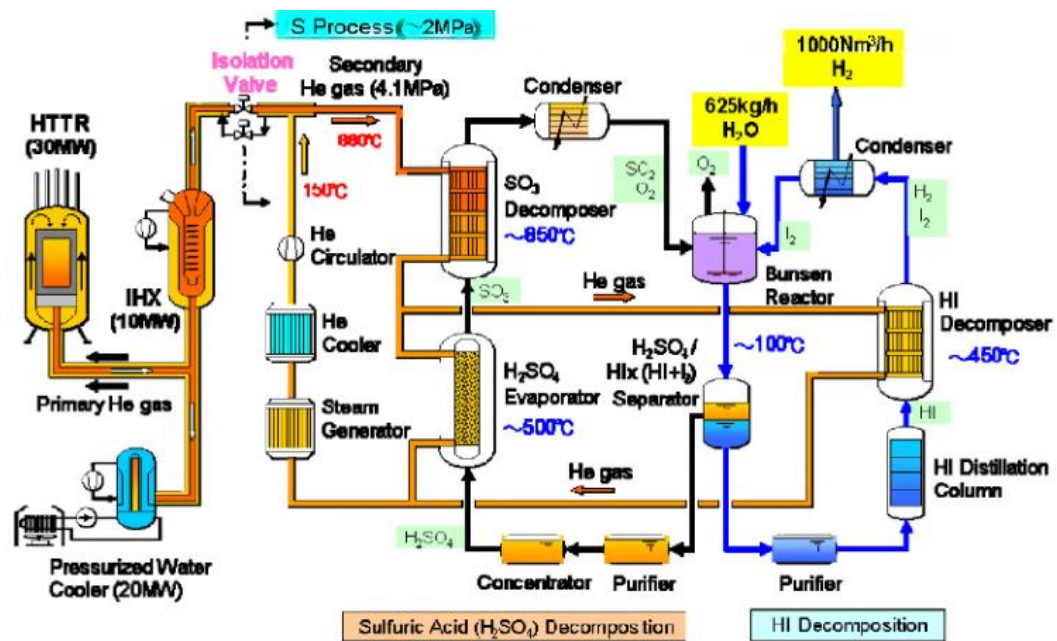


Εικόνα 2.12: Παραγωγή H₂ μετά την διαδικασία του διάσπασης HI [97].

Ο κύκλος S-I είναι μεταξύ όλων των θερμοχημικών κύκλων αυτός με την υψηλότερη απόδοση μέχρι στιγμής. Η απόδοση του κύκλου σε σχέση με τη θερμοκρασία διεργασίας φαίνεται στην Εικόνα 2.13 [97]. Το θεωρητικό όριο η αποτελεσματικότητα για τη συνολική διεργασία εκτιμάται ότι είναι 51%. Αναλυτικές μελέτες προβλέπουν αποδόσεις 40-50%. Η καλύτερη πειραματική εκτίμηση βρέθηκε να κυμαίνεται από 33% έως 36% [130-136].



Εικόνα 2.13: Αποδοτικότητα κύκλου S-I [96].



Εικόνα 2.14: Διάγραμμα ροής παραγωγής υδρογόνου με S-I συνδεδεμένο με HTTR [96].

Κεφάλαιο 3 - Οξειδία του σιδήρου

Το τρίτο κεφάλαιο της εργασίας επικεντρώνεται στα οξείδια του σιδήρου, με ιδιαίτερη έμφαση στον μαγνητίτη (Fe_3O_4) και τον αιματίτη ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), εξετάζει τις χημικές τους ιδιότητες, τις μεθόδους παρασκευής όπως επίσης και τις μαγνητικές τους ιδιότητες. Η ανάλυση αυτή παρέχει σημαντικές πληροφορίες για την κατανόηση των εφαρμογών και των δυνατοτήτων αυτών των υλικών στη σύγχρονη τεχνολογία. Αρχικά, το κεφάλαιο εξετάζει τον μαγνητίτη (Fe_3O_4), αναλύοντας τις χημικές του ιδιότητες και τις διάφορες μεθόδους παρασκευής του. Οι χημικές ιδιότητες του μαγνητίτη περιλαμβάνει την υψηλή σταθερότητα και τις μοναδικές μαγνητικές ιδιότητες, καθιστώντας τον πολύτιμο σε εφαρμογές όπως η αποθήκευση δεδομένων και οι βιοϊατρικές εφαρμογές. Οι μέθοδοι παρασκευής περιλαμβάνουν τεχνικές όπως η θερμική συγκαταβύθιση και η ηλεκτροχημική εναπόθεση, οι οποίες επιτρέπουν την παραγωγή μαγνητίτη με ελεγχόμενα χαρακτηριστικά.

Στη συνέχεια, το κεφάλαιο εστιάζει στον αιματίτη ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), έναν άλλο σημαντικό τύπο οξειδίου του σιδήρου, ο οποίος διαθέτει διακριτές χημικές και μαγνητικές ιδιότητες. Ο αιματίτης χαρακτηρίζεται από την υψηλή σκληρότητα και τις αντιδιαβρωτικές του ιδιότητες, καθώς και από τις εφαρμογές του σε καταλύτες και ως χρωστική ουσία. Ένα σημαντικό μέρος του κεφαλαίου αφιερώνεται στον μαγνητισμό των οξειδίων του σιδήρου, αναλύοντας διάφορες μαγνητικές φάσεις και συμπεριφορές. Ο διαμαγνητισμός και ο σιδηρομαγνητισμός είναι δυο βασικές κατηγορίες μαγνητισμού. Η κατανόηση αυτών των φαινομένων είναι κρίσιμη για την ανάπτυξη καινοτόμων τεχνολογιών σε τομείς όπως η ηλεκτρονική και οι βιοϊατρικές εφαρμογές. Οι ενότητες αυτές περιλαμβάνονται για να προσφέρουν μια ολοκληρωμένη επισκόπηση των οξειδίων του σιδήρου και των μαγνητικών τους ιδιοτήτων, υπογραμμίζοντας τη σημασία της συνεχούς έρευνας και ανάπτυξης στον τομέα αυτό.

3.1 Οξείδια του σιδήρου

Τα οξείδια του σιδήρου είναι χημικές ενώσεις που αποτελούνται από σίδηρο και οξυγόνο. Αναγνωρίζονται αρκετά οξείδια σιδήρου. Όλα είναι μαγνητικά στερεά, και μη στοιχειομετρικά. Τα οξυδροξείδια είναι μια σχετική κατηγορία ενώσεων, ίσως η πιο γνωστή από τις οποίες είναι η σκουριά. Τα οξείδια και τα οξυδροξείδια του σιδήρου είναι ευρέως διαδεδομένα στη φύση και παίζουν σημαντικό ρόλο σε πολλές γεωλογικές και βιολογικές διεργασίες. Χρησιμοποιούνται ως μεταλλεύματα σιδήρου, χρωστικές ουσίες, καταλύτες και επίσης εμφανίζονται στην αιμοσφαιρίνη. Τα οξείδια του σιδήρου είναι φθηνές και ανθεκτικές χρωστικές σε χρώματα, επιστρώσεις και χρωματιστά σκυροδέματα. Τα οξείδια του σιδήρου χαρακτηρίζονται ως σίδηρος (Fe(II)) ή σίδηρος (Fe(III)) ή και τα δύο. Υιοθετούν οκταεδρική ή τετραεδρική γεωμετρία συντονισμού. Μόνο λίγα οξείδια είναι σημαντικά στην επιφάνεια της γης, ιδιαίτερα ο βουσίτης, ο μαγνητίτης και ο αιματίτης [137-139].

Οξείδια του Fe^{II}

FeO: οξείδιο σιδήρου(II), βουσίτης

Μικτά οξείδια Fe^{II} και Fe^{III}

Fe₃O₄: Οξείδιο σιδήρου(II,III), μαγνητίτης

Fe₄O₅

Fe₅O₆

Fe₅O₇

Fe₂₅O₃₂

Fe₁₃O₁₉

Οξείδιο Fe^{III}

Fe₂O₃: οξείδιο σιδήρου (III).

α-Fe₂O₃: άλφα φάση, αιματίτης

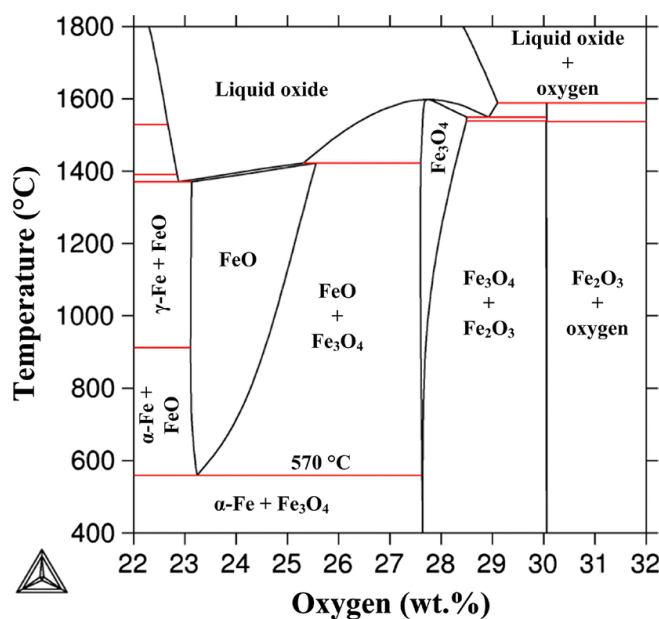
β-Fe₂O₃: βήτα φάση

γ -Fe₂O₃: φάση γάμμα, μαγκεμίτης

ϵ -Fe₂O₃: φάση έψιλον

3.2 Διαγράμματα Οξειδίων Σιδήρου

Το σύστημα Fe-O περιγράφεται από το διάγραμμα ισορροπίας των φάσεων όπως δίνεται στο παρακάτω διάγραμμα. Στο διάγραμμα αυτό φαίνεται ότι ο Fe υπάρχει σε έξι διαφορετικές στερεές ή υγρές φάσεις, Δηλαδή, στερεός μεταλλικός Fe ο οποίος υποδιαιρείται σε Fe- α , Fe- γ και Fe- δ . Το οξείδιο του δισθενούς σιδήρου, FeO, το οποίο συνήθως αναφέρεται ως βουσιτίτης. Το μαγνητικό οξείδιο του σιδήρου Fe₃O₄, ή μαγνητίτης. Το οξείδιο του τρισθενούς σιδήρου, Fe₂O₃ ή αιματίτης και τέλος ο ρευστός σίδηρος και το ρευστό οξείδιο του σιδήρου. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα που ακολουθεί, στη ρευστή κατάσταση το μέταλλο και το οξείδιο διαχωρίζονται σε δυο μη αναμίξιμα ρευστά [139-145].



Εικόνα 3.1: Διάγραμμα ισορροπίας των φάσεων Fe [140].

Πίνακας 3.1: Ιδιότητες οξειδίων του σιδήρου.

Ιδιότητα	Οξείδιο	
	Αιματίτης	Μαγνητίτης
Μοριακός τύπος	A-Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄
Πυκνότητα (g/cm ³)	5.26	5.18

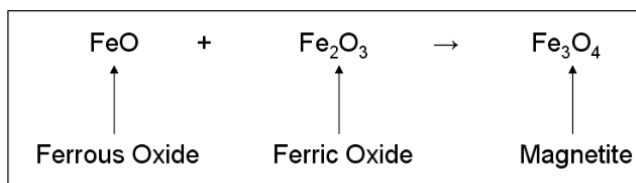
Σημείο Τήξης (°C)	1350	1583-1597
Σκληρότητα	6.5	5.5
Τύπος Μαγνήτισης	Ελαφρώς Σιδηρομαγνητικός ή Αντισιδηρομαγνητικός	Σιδηρομαγνητικός
Θερμοκρασία Curie(K)	956	850
Ελεύθερη Ενέργεια (KJ/mol)	-742.7	-1012.6
Κρυσταλλογραφικό Σύστημα	Ρομβοεδρικό, Εξαγωνικό	Κυβικό
Τύπος Δομής	Κορουνδίου	Αντίστροφη Δομή Σπινελίου
Ομάδα Συμμετρίας	R ³ c(εξαγωνικό)	Fd ³ m
Παράμετρος Πλέγματος (nm)	α=0,5034, c=1.375(εξαγωνικό) αRh=0.5427, α=55.3°(ρομβοεδρικό)	α=0.8396

3.3 Μαγνητίτης (Fe₃O₄)

Ο μαγνητίτης (Fe₃O₄), είναι ένα από τα τρία σημαντικότερα οξειδία του σιδήρου μαζί με τον αιματίτη (Fe₂O₃) και τον βουσίτη (FeO) και ανήκει στη σημαντική κατηγορία των κεραμικών οξειδίων που ονομάζονται φερρίτες. Ο μαγνητίτης είναι επίσης γνωστός σαν το μαύρο οξείδιο του σιδήρου, σαν μαγνητικό ορυκτό, σιδηρούχος φερρίτης ή Ηράκλεια λίθος. Εμφανίζει τις εντονότερες μαγνητικές ιδιότητες από οποιοδήποτε άλλο οξείδιο του σιδήρου. Ακολουθούν κάποιες γενικές πληροφορίες που αφορούν τον μαγνητίτη.

Ο μαγνητίτης (Fe₃O₄ ή FeO·Fe₂O₃) ή μαγνητικό οξείδιο του σιδήρου, είναι ένα μαγνητικό ορυκτό με 72.4% σίδηρο και 27.6% οξυγόνο, όταν είναι καθαρό. Έχει γκριζό έως μαύρο χρώμα και ειδικό βάρος 5.2g/cm³. Κρυσταλλώνεται στο κυβικό σύστημα, περιέχει 32 ιόντα οξυγόνου, 16 ιόντα τρισθενούς σιδήρου και 8 ιόντα δισθενούς σιδήρου και έχει 64 τετραεδρικά και 32 οκταεδρικά ενδιάμεσα διαστήματα μεταξύ

ατόμων. Περιέχει και τα δύο σιδηρούχα (ανηγμένα) και σιδήρου (οξειδωμένα) είδη σιδήρου, μαγνητίτης συχνά περιγράφεται ως οξείδιο του σιδήρου II, III. Ένα υπεραπλουστευμένο μοντέλο αντίδρασης της σύνθεσης μαγνητίτη απεικονίζεται στην Εικόνα 3.2:



Εικόνα 3.2: Υπεραπλουστευμένη αντίδραση σύνθεσης μαγνητίτη [139].

Τα ιόντα οξυγόνου σχηματίζουν ένα κυβικό ενδοκεντρωμένο πλέγμα μεταξύ τους και τα μικρότερα ιόντα σιδήρου είναι κατανεμημένα στα διαστήματα μεταξύ των ατόμων οξυγόνου. Σε αυτή την αντίστροφη δομή σπινελίου, 8 ιόντα τρισθενούς σιδήρου βρίσκονται σε τετραεδρικές θέσεις, ενώ 8 ιόντα δισθενούς σιδήρου βρίσκονται σε οκταεδρικές θέσεις. Σε θερμοκρασία δωματίου, ο μαγνητίτης κρυσταλλώνεται σε μια αντίστροφη δομή σπινελίου με ανιόντα οξυγόνου διατεταγμένα σε ένα ελαφρώς παραμορφωμένο κυβικό πλέγμα με επίκεντρο την όψη και άτομα σιδήρου που καταλαμβάνουν τετραεδρικές και οκταεδρικές ενδιάμεσες θέσεις. Υποτίθεται ότι τόσο ο δισθενής όσο και οι τρισθενής σίδηρος, σε αναλογία $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+} = 1:2$, υπάρχουν στον μαγνητίτη, με τετραεδρικές θέσεις που καταλαμβάνονται από Fe^{3+} και οκταεδρικές θέσεις που καταλαμβάνονται από ίσο αριθμό Fe^{2+} και Fe^{3+} .

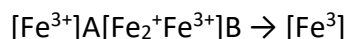
Κάτω από 858 K, ο μαγνητίτης είναι σιδηρομαγνητικός με τα κατιόντα σε οκταεδρικές θέσεις να συζευγνύονται αντισιδηρομαγνητικά με τα κατιόντα σε τετραεδρικές θέσεις. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα του Fe_3O_4 είναι περίπου $250 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ σε θερμοκρασία δωματίου. Κατά την ψύξη από τη θερμοκρασία δωματίου στους 120 K, η ηλεκτρική αγωγιμότητα μειώνεται σταδιακά και ξαφνικά πέφτει κατά 2 τάξεις μεγέθους περίπου στους 120 K, όταν η κρυσταλλική δομή αλλάζει από κυβική σε μονοκλωνική συμμετρία, που είναι ονομάζεται μετάβαση Verwey. Ο μαγνητίτης σπάνια βρίσκεται στη φύση καθαρός. Συνήθεις ακαθαρσίες είναι τα στοιχεία Ti, Mg, Al, Ni, Cr, N και Mn. Ακόμη, ο μαγνητίτης βρίσκεται συχνά μέσα σε μη μαγνητικά

πετρώματα, οπότε γίνεται χρήση των μαγνητικών του ιδιοτήτων για να εντοπιστεί στο υπέδαφος αλλά και για να διαχωριστεί από τα στείρα υλικά.

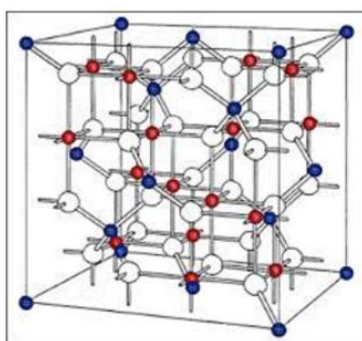
Ο μαγνητίτης ο οποίος σχηματίζει στερεά διαλύματα με τον ιλμενίτη ($\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$) και αναφέρεται ως τιτανιούχος μαγνήτης, δεν είναι μαγνητικός. Ομοίως, συχνά ο μαγνητίτης περιέχει σημαντικές ποσότητες οξειδίου του Cr, (Cr_2O_3).

Ο μαγνητίτης (Fe_3O_4) είναι το παλαιότερο μαγνητικό υλικό και στη μακροσκοπική (bulk) μορφή του έχει εξαιρετικά υψηλή θερμοκρασία Curie ($\sim 850^\circ\text{C}$), τιμή μαγνήτισης κορεσμού που φτάνει τα 90 emu/g και ένα συνεκτικό πεδίο της τάξης $200\text{-}400 \text{ Oe}$. Πρόκειται δηλαδή για ένα μαλακό μαγνητικό υλικό με αρκετά υψηλή τιμή μαγνήτισης με οκτώ άξονες μαγνήτισης και τον άξονα 100 να είναι ο πλέον σκληρός. Πρόκειται για ένα αντίστροφο σπινέλιο με ομάδα χώρου $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ και παράμετρο πλέγματος, $a_0 = 8.397 \text{ \AA}$. Τα άτομα οξυγόνου σχηματίζουν ένα ολεδρικά κεντρωμένο κυβικό πλέγμα, τα μισά ιόντα τρισθενούς σιδήρου καταλαμβάνουν τετραδικές θέσεις στο πλέγμα (Α θέσεις) ενώ άλλα μισά ιόντα τρισθενούς και τα ιόντα δισθενούς βρίσκονται σε οκταεδρικές θέσεις (Β) με αντιπαράλληλη διευθέτηση.

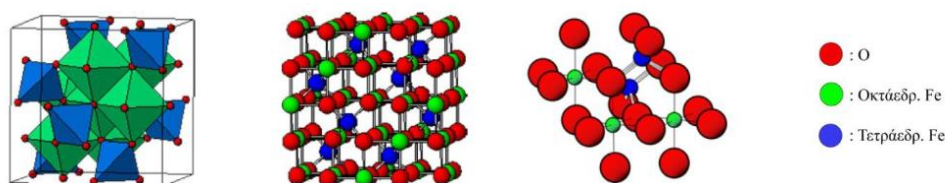
Η μοναδιαία κυψελίδα περιέχει 32 άτομα οξυγόνου. Στις θέσεις Α το κατιόν περιβάλλεται από 4 άτομα οξυγόνου και στις θέσεις Β από 6. Ο μαγνητίτης κάτω από μια συγκεκριμένη θερμοκρασία, η οποία εξαρτάται από το μέγεθος των σωματιδίων, υφίσταται μια αλλαγή φάσης, την ονομαζόμενη μετάβαση Verway. Η μετάβαση αυτή παρατηρήθηκε πρώτη φορά από τον Verway το 1950 και αποτελεί αντικείμενο συνεχούς μελέτης μέχρι σήμερα. Παρατηρείται στους 120 K για μακροσκοπικά σωματίδια μαγνητίτη και σε ακόμα μικρότερες θερμοκρασίες όταν οι διαστάσεις είναι της τάξης των μερικών νανομέτρων. Κάτω από τη θερμοκρασία Verway ο κρύσταλλος έχει ορθορομβική συμμετρία και ο αριθμός των αξόνων μαγνήτισης είναι έξι. Σε υψηλότερες της Verway θερμοκρασίες, τα ηλεκτρόνια των δισθενών και τρισθενών σιδήρων στις Β θέσεις είναι απεντοπισμένα, ενώ σε χαμηλότερες θερμοκρασίες το ηλεκτρονιακό νέφος θεωρείται εντοπισμένο, δηλαδή σε $T > T_v$ ο σίδηρος στις οκταεδρικές θέσεις εμφανίζει σθένος ίσο με 2.5 μονάδες:



Ο μαγνητίτης είναι κρυσταλλικό στερεό, το οποίο ανήκει στην κατηγορία των κεραμικών οξειδίων, που ονομάζονται φερρίτες. Από χημική άποψη είναι επιτεταρτοξείδιο του σιδήρου με χημικό τύπο Fe_3O_4 , περιέχει περίπου 72,4% σίδηρο (Fe) και 27,6% οξυγόνο (O) και εμφανίζει ισχυρότερες μαγνητικές ιδιότητες από οποιοδήποτε άλλο οξείδιο του σιδήρου. Τα κύρια χαρακτηριστικά της δομής του Fe_3O_4 προσδιορίστηκαν το 1915. Ήταν μία από τις πρώτες μεταλλικές ουσίες, που εφαρμόστηκε περίθλαση ακτινών X. Είναι κρυσταλλογραφική ένωση με δομή τύπου σπινελίας A_2BO_4 . Είναι σιδηρομαγνητικών υλικό και αποτελεί ένα από τα πιο σημαντικά οξείδια των μετάλλων που παρουσιάζουν αλληλοσύνδεση των παραμέτρων δομής, με τις ηλεκτρικές και μαγνητικές τους ιδιότητες [139-140].



Εικόνα 3.3: Κρυσταλλική δομή μαγνητίτη. Τα άσπρα άτομα αντιστοιχούν στα άτομα του οξυγόνου, τα μπλε στα τρισθενή ιόντα Fe που καταλαμβάνουν τις τετραεδρικές θέσεις, ενώ τα κόκκινα στα $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ σε ίση αναλογία που καταλαμβάνουν τις οκταεδρικές θέσεις [141].



Εικόνα 3.4: Δομή του μαγνητίτη (α) Πολυεδρικό μοντέλο με εναλλασσόμενα οκταεδρικά και τετραεδρικά επίπεδα, (β) Μοντέλο σφαιρών με σκιαγραφημένη την μοναδιαία κυψελίδα, (γ) Μοντέλο σφαιρών όπου απεικονίζονται τρεις οκταεδρικές και δύο τετραεδρικές θέσεις.

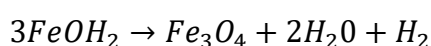
3.2.1 Χημικές Ιδιότητες Μαγνητίτη

Ο μαγνητίτης είναι ορυκτό του σιδήρου και μάλιστα είναι ένα από τα κυριότερα μεταλλεύματα του σιδήρου. Η σημαντικότερη ιδιότητα του μαγνητίτη είναι ότι διαθέτει ιόντα σιδήρου σε δισθενή και τρισθενή οξειδωτική βαθμίδα με

αποτέλεσμα να μπορεί να λειτουργήσει και ως οξειδωτικό και ως αναγωγικό μέσο. Η χημική του ονομασία του μαγνητίτη κατά IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) είναι μικτό οξείδιο δισθενούς και τρισθενούς σιδήρου. Η κοινή του χημική ονομασία είναι σιδηρούχο φερριτικό οξείδιο. Ο τύπος του μαγνητίτη μπορεί επίσης να γραφτεί ως εξής: $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, όπου φαίνεται ότι ο μαγνητίτης αποτελεί μίξη δύο ορυκτών, εκ των οποίων το πρώτο είναι ο βουσίτης (FeO) και το δεύτερο ο αιματίτης (Fe_2O_3). Η θερμοκρασία τήξης του μαγνητίτη είναι 1583°C - 1597°C [143-148].

3.2.2 Μέθοδοι παρασκευής Μαγνητίτη

Ο μαγνητίτης εξάγεται συνήθως από ορυκτά, τα οποία είναι η κύρια πηγή οξειδίων του σιδήρου. Το Fe_3O_4 μπορεί επίσης να συντεθεί στο εργαστήριο με διάφορες υδροθερμικές μεθόδους. Η πρώτη μέθοδος που αναφέρθηκε για τη σύνθεση του Fe_3O_4 , γνωστή ως αντίδραση Schikorr, περιλαμβάνει την οξείδωση του $\text{Fe}(\text{OH})_2$, που λαμβάνεται από την αλκαλική υδρόλυση του FeSO_4 , χρησιμοποιώντας θερμότητα υπό αδρανή ατμόσφαιρα, ως εξής [149- 152]:



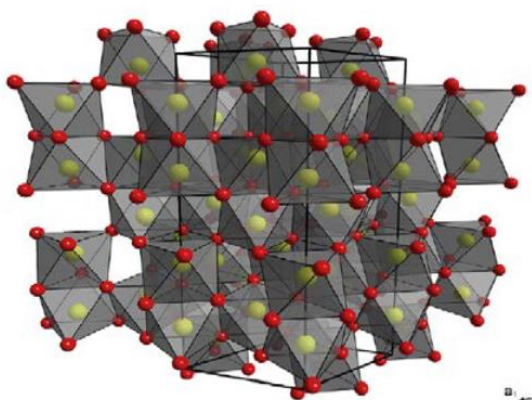
Ωστόσο, αυτή η μέθοδος δεν ήταν εύχρηστη λόγω περίπλοκων ενδιάμεσων προϊόντων και αντιδράσεων και αργότερα τροποποιήθηκε ξεκινώντας από διάφορα άλατα Fe^{2+} στο διάλυμα και προσθέτοντας διαφορετικούς τύπους οξειδωτικών παραγόντων. Υπάρχουν άλλοι τύποι μεθόδων για τη σύνθεση Fe_3O_4 που αντ' αυτού ευνοούν την αναγωγή των ενώσεων Fe^{3+} ή τον συνδυασμό ιόντων $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ σε διάλυμα [153-156].

3.3 Αιματίτης $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Ο αιματίτης είναι συνήθως μαύρος σε χρώμα, κρυσταλλώνεται στο τριγωνικό σύστημα και έχει ρομβοεδρικό πλέγμα όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.5. Μια ιδιομορφία του αιματίτη είναι ο αντισιδηρομαγνητικός του χαρακτήρας σε θερμοκρασίες χαμηλότερες της θερμοκρασίας $T_M=260\text{ K}$ που ονομάζεται μετάβαση

Morin. Για θερμοκρασίες πάνω από αυτήν και κάτω από τη θερμοκρασία Νέελ, ο μαγνητίτης έχει σιδηρομαγνητικές ιδιότητες καθώς κατά τη μετάβαση οι μαγνητικές ροπές που είναι αντιπαράλληλες μεταβάλλονται κατά μια γωνία και πλέον παύουν να αλληλοαναιρούνται και ο συνολικός όγκος του στερεού γίνεται σιδηρομαγνητικός.

Έχει παρατηρηθεί μείωση της θερμοκρασίας της μετάβασης Morin με την μείωση των διαστάσεων των σωματιδίων αιματίτη όπως για παράδειγμα στα νανοσωματίδια αιματίτη. Αυτό συμβαίνει λόγω ατελειών πλέγματος και προσροφημένων ατόμων πχ. νερού. Συχνά ο αιματίτης δέχεται επεξεργασία που του χαρίζει μια στιλπνή γυαλιστερή επιφάνεια πριν κυκλοφορήσει στο εμπόριο ως ημιπολύτιμος λίθος όπως φαίνεται στην εικόνα [148-157].



Εικόνα 3.5: Κρυσταλλική δομή αιματίτη [157].

3.4 Μαγνητισμός

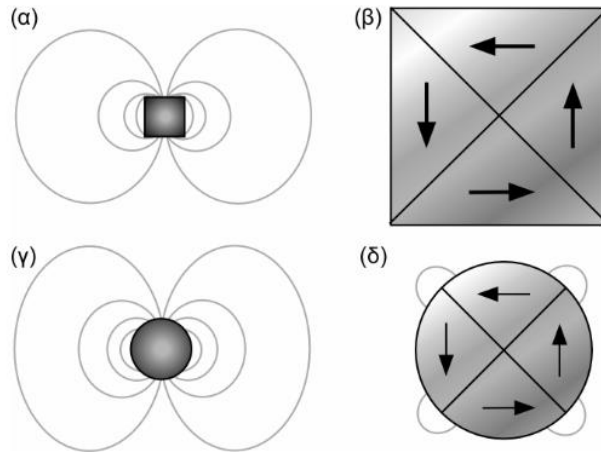
Τα μαγνητικά χαρακτηριστικά των νανοσωματιδίων είναι διαφορετικά από τα αντίστοιχα συμβατικού μεγέθους υλικά από μεγέθη λίγων διατομικών αποστάσεων μέχρι και ενός μm . Η μεταβολή είναι πιο εμφανής στα μέταλλα 3d (όπως ο Fe και το Co) και εξαρτάται άμεσα από το μέγεθος, το υλικό διασποράς και το πιθανό περίβλημά τους.

Στην πραγματικότητα ο σημαντικότερος παράγοντας δεν θεωρείται το μέγεθος καθ'αυτό, αλλά ο αριθμός των ατόμων που απαρτίζουν το νανοσωματίδιο. Οι μαγνητικές ροπές λόγω τροχιακών (orbital) και ιδιοστροφορμής (spin) των

ηλεκτρονίων ενισχύονται σημαντικά στην επιφάνεια μαγνητικών νανοσωματιδίων. Η ροπή λόγω του σπιν επανέρχεται γρήγορα στα επίπεδα συμπαγών υλικών πριν το μέγεθος γίνει λίγες δεκάδες nm. Κάτι τέτοιο οφείλεται στην εμφάνιση μεγάλου ποσοστού μη κορεσμένων μαγνητικών ροπών λόγω του μεγάλου αριθμού ατόμων με μικρό αριθμό συναρμογής στην επιφάνεια. Έτσι το φαινόμενο είναι ισχυρό σε νανοσωματίδια με λιγότερα από 1000 άτομα, χωρίς ωστόσο να αποκλείεται και σε λίγο μεγαλύτερα [152-154].

Τα είδη των φαινομένων που καθορίζουν τις μαγνητικές ιδιότητες των νανοσωματιδίων είναι εκείνα που οφείλονται κυρίως στον περιορισμό του μεγέθους και τα επιφανειακά. Επιπλέον, έχουν αναφερθεί άλλα μακροσκοπικά φαινόμενα που οφείλονται σε αλληλεπιδράσεις μεταξύ σωματιδίων όμοιας ή διαφορετικής φάσης και θερμική κίνηση. Τα φαινόμενα μεγέθους συνήθως αποδίδονται σε κβαντικούς περιορισμούς των ηλεκτρονίων, ενώ τα επιφανειακά σχετίζονται με ασυμμετρία στην κρυσταλλική δομή της περιοχής κοντά στα άκρα του νανοσωματιδίου [152-153].

Τα δύο πιο γνωστά μεγέθη που συνδέονται με φαινόμενα μεγέθους είναι το όριο μαγνητικής μονοπεριοχής και το όριο υπερπαραμαγνητισμού. Σε μεγάλου μεγέθους μαγνητικά σωματίδια παρατηρείται η διαμόρφωση πολλαπλών μαγνητικών περιοχών, όπου οι περιοχές με ομοιόμορφη μαγνήτιση χωρίζονται με τοιχώματα στην προσπάθεια ελαχιστοποίησης των απωλειών μαγνητικής ροής. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.5, η μείωση των απωλειών είναι μέγιστη σε πολυγωνικά σωματίδια και αρκετά υψηλή σε καμπυλοειδή. Ο σχηματισμός των τοιχωμάτων αυτών είναι μια διαδικασία που καθορίζεται από την εξισορρόπηση ανάμεσα στην μαγνητοστατική ενέργεια, που αυξάνεται ανάλογα με τον όγκο του υλικού, και την ενέργεια τοιχώματος που είναι ανάλογη με το εμβαδόν της διεπιφάνειας ανάμεσα στις μαγνητικές περιοχές.



Εικόνα 3.5: Απώλειες μαγνητικής ροής σε σωματίδια μονοπεριοχής (α, γ) και πολλαπλών περιοχών (β, δ) πολυγωνικού και καμπύλου σχήματος [158].

Καθώς το μέγεθος του σωματιδίου μειώνεται, υπάρχει ένας κρίσιμος όγκος κάτω από τον οποίο η ενέργεια σχηματισμού του τοιχώματος είναι μεγαλύτερη από εκείνη που απαιτείται για να διατηρηθεί η εξωτερική μαγνητοστατική ενέργεια μιας μονοπεριοχής. Ανάλογα με το είδος του υλικού η κρίσιμη διάμετρος κυμαίνεται σε μερικές δεκάδες nm και εξαρτάται από διάφορους παράγοντες ανισοτροπίας. Η κρίσιμη διάμετρος μονοπεριοχής ενός σφαιρικού σωματιδίου, D_c , προκύπτει από την εξίσωση της μαγνητοστατικής ενέργειας με την ενέργεια τοιχώματος και είναι ίση

$$D_c = 18 \frac{\sqrt{AK_{eff}}}{\mu_0 M^2}$$

όπου A είναι η σταθερά ανταλλαγής, K_{eff} η σταθερά ανισοτροπίας, μ_0 η μαγνητική διαπερατότητα του κενού και M η μαγνήτιση κόρου [155-158].

Σε ένα νανοσωματίδιο μίας μαγνητικής περιοχής η μαγνήτιση είναι ομοιογενής και τα σπιν διατάσσονται προς την ίδια διεύθυνση. Για να υπάρξει αλλαγή της διεύθυνσης μαγνήτισης θα πρέπει να προηγηθεί περιστροφή των σπιν καθώς πλέον δεν υπάρχουν τα τοιχώματα. Αυτός είναι ένας από τους λόγους του υψηλού συνεκτικού πεδίου που παρατηρείται σε μικρά νανοσωματίδια. Μια άλλη αιτία είναι η ανισοτροπία σχήματος. Χαρακτηριστικό είναι ότι νανοσωματίδια Fe με αναλογία διαστάσεων 1:1 έχουν συνεκτικό πεδίο 82 mT, που φτάνει το 1 T για

αναλογία 10:110. Πρέπει να σημειωθεί ότι η εκτίμηση του κρίσιμου μεγέθους μονοπεριοχής ισχύει μόνο για σφαιρικά και μη αλληλεπιδρώντα σωματίδια.

Σε οποιαδήποτε περίπτωση παρουσίας αλληλεπιδράσεων ή απόκλισης στο σχήμα, η τιμή αυτή αυξάνεται. Για να εξηγηθεί το φαινόμενο του υπερπαραμαγνητισμού πρώτα πρέπει να αναφερθεί η μαγνητική συμπεριφορά μη αλληλεπιδρώντων σωματιδίων μιας περιοχής. Η ενέργεια μαγνητικής ανισοτροπίας ανά σωματίδιο που είναι υπεύθυνη για την διατήρηση των μαγνητικών ροπών σε ορισμένη κατεύθυνση δίνεται από την εξίσωση

$$E_{\theta} = K_{eff} V \sin^2 \theta$$

όπου K_{eff} η σταθερά ανισοτροπίας, V ο όγκος του σωματιδίου και θ η γωνία ανάμεσα στην μαγνήτιση και τον άξονα εύκολης μαγνήτισης. Το ενεργειακό φράγμα $K_{eff} V$ χωρίζει δύο ενεργειακά ισοδύναμες διευθύνσεις εύκολου μαγνητισμού. Με μείωση του μεγέθους του σωματιδίου η θερμική ενέργεια, kBT , ξεπερνάει αυτό το φράγμα και η μαγνήτιση μπορεί πλέον να στραφεί ελεύθερα. Όταν $kBT > K_{eff} V$ το σύστημα των σωματιδίων συμπεριφέρεται σαν παραμαγνητικό υλικό, ωστόσο αντί για μαγνητικές ροπές ατόμων υπάρχει μια ισχυρή ροπή σε κάθε σωματίδιο [157-158].

Μακροσκοπικά η συμπεριφορά ενός υπερπαραμαγνητικού υλικού περιγράφεται από το νόμο Curie για χαμηλά εξωτερικά πεδία και τον νόμο Langevin σε όλα τα πεδία, η μαγνήτιση του είναι αντιστρόφως ανάλογη της θερμοκρασίας και δεν έχει υστέρηση, όπως ακριβώς τα παραμαγνητικά υλικά. Αντίθετα, το μέγεθος της μαγνήτισης είναι πολύ υψηλότερο και προσεγγίζει σιδηρομαγνητικά ή σιδηριμαγνητικά υλικά. Αυτό συμβαίνει γιατί τα αίτια της όμοιας συμπεριφοράς είναι διαφορετικά. Για καλύτερη κατανόηση τα υπερπαραμαγνητικά σωματίδια μπορούν να θεωρηθούν σαν ένα σύστημα από γιγαντιαία σπιν με ελεύθερη περιστροφή. Εφαρμογή εξωτερικού πεδίου αναγκάζει ορισμένα σπιν να ακολουθήσουν την διεύθυνσή του. Καθώς το πεδίο αυξάνεται όλο και περισσότερα σπιν εναρμονίζονται με αυτό μέχρι κορεσμού, ενώ μειώνεται και το πλάτος ταλάντωσής τους

γύρω από την διεύθυνση αυτή. Σε αυτήν την διαδικασία δεν είναι απαραίτητη η περιστροφή κάθε σωματιδίου καθώς τα σπιν που περιέχονται σε αυτό μπορούν να μεταβάλλουν την διεύθυνση της συνολικής ροπής. Σε οποιαδήποτε ένταση πεδίου η διευθέτηση των γιγαντιαίων σπιν οδηγεί σε καθαρή μαγνήτιση που όμως χάνεται με την απομάκρυνση του πεδίου.

Στα υπερπαραμαγνητικά σωματίδια η απουσία καθαρής μαγνήτισης υπό μηδενικό πεδίο και το μηδενικό συνεκτικό πεδίο είναι αποτέλεσμα της ελεύθερης διευθέτησης των γιγαντιαίων σπιν σε τυχαίες διευθύνσεις παρά του εκμηδενισμού του μεγέθους της μαγνήτισης κάθε σωματιδίου . Ένα από τα σημαντικά χαρακτηριστικά υπερπαραμαγνητικών σωματιδίων είναι ο ταχύς προσανατολισμός των ροπών ακόμα και υπό ασθενή εξωτερικά μαγνητικά πεδία. Αυτό ισοδυναμεί με πολύ υψηλές τιμές αρχικής επιδεκτικότητας. Από την άλλη, ο πλήρης προσανατολισμός γίνεται σε πολύ υψηλά πεδία και συχνά ο κορεσμός δεν είναι ορατός. Καθώς ο υπερπαραμαγνητισμός σχετίζεται άμεσα με την ισορροπία μαγνητικής και θερμικής ενέργειας, είναι φαινόμενο που συναντάται σε ένα περιορισμένο πεδίο θερμοκρασιών [155].

Κάτω από ορισμένη θερμοκρασία η θερμική ενέργεια δεν είναι αρκετή για να επιτρέψει την εύκολη περιστροφή των σπιν με αποτέλεσμα να εμφανίζεται υστέρηση και συνεκτικό πεδίο. Η θερμοκρασία αυτή ονομάζεται θερμοκρασία μετάβασης και κάτω από αυτήν τα σωματίδια αν και παραμένουν μιας μαγνητικής περιοχής συμπεριφέρονται σιδηρομαγνητικά. Το σημείο μετάβασης αντιπροσωπεύει το μέγιστο της επιδεκτικότητας και το κατώφλι της υπερπαραμαγνητικής συμπεριφοράς. Για πρακτικούς λόγους η θερμοκρασία μετάβασης καθορίζεται και από τον χρόνο, εφόσον θεωρείται το σημείο στο οποίο το δίπολο του σωματιδίου καταφέρνει να προσανατολιστεί υπό συγκεκριμένο εξωτερικό πεδίο σε 100 s. Όταν η κλίμακα χρόνου ενός πειράματος είναι μεγαλύτερη από τον χρόνο περιστροφής της μαγνητικής ροπής θεωρείται ότι το σύστημα βρίσκεται στην υπερπαραμαγνητική κατάσταση, ενώ σε αντίθετη περίπτωση σε μια παγωμένη κατάσταση [156-157].

3.4.1 Διαμαγνητισμός

Αφορά υλικά που έχουν πλήρως συζευγμένα ηλεκτρόνια δηλαδή, απουσιάζουν τα μονήρη ηλεκτρόνια και κατ' επέκταση οι μαγνητικές ροπές εντός του υλικού αλληλοαναιρούνται. Τα υλικά αυτά απωθούνται από μαγνητικά πεδία λόγω επαγόμενων ηλεκτρικών ρευμάτων (eddy currents) που δημιουργούνται στο υλικό. Τα ρεύματα αυτά δημιουργούν επαγόμενο μαγνητικό πεδίο αντίθετο από το εξωτερικό και έτσι δικαιολογείται η άπωση.

Ο διαμαγνητισμός παρατηρείται σε όλα τα υλικά αλλά είναι συνήθως πολύ ασθενές φαινόμενο και παρουσία άλλων μορφών μαγνητισμού είναι αμελητέο. Επίσης, παρατηρείται μόνο για το χρονικό διάστημα που δρα πάνω στο υλικό το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο. Η σχετική μαγνητική διαπερατότητα των διαμαγνητικών υλικών μ_r (λόγος της μαγνητικής διαπερατότητας προς τη μαγνητική διαπερατότητα του κενού) είναι μικρότερη της μονάδας, δηλαδή η διαπερατότητα του υλικού είναι μικρότερη από αυτή του κενού [152-155].

3.4.2 Παραμαγνητισμός

Αυτό το είδος μαγνητισμού αφορά τα υλικά εκείνα που έλκονται ελαφρά από τα μαγνητικά πεδία κάτι που οφείλεται σε ασύζευκτα ηλεκτρόνια. Οι μαγνητικές ροπές του υλικού προσανατολίζονται με το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο και το υλικό έλκεται ελαφρά από το πεδίο. Όταν δεν εφαρμόζεται εξωτερικό μαγνητικό πεδίο, οι μαγνητικές ροπές του υλικού είναι προσανατολισμένες τυχαία και κατ' αυτό το τρόπο αλληλοαναιρούνται μεταξύ τους και δε παρατηρείται συνολική μαγνήτιση στο υλικό. Η σχετική μαγνητική διαπερατότητα των παραμαγνητικών υλικών είναι μικρή αλλά μεγαλύτερη από τη μονάδα [153-158].

3.4.3 Σιδηρομαγνητισμός

Τα σιδηρομαγνητικά υλικά εμφανίζουν μόνιμες μαγνητικές ροπές απουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου και οι μαγνητίσεις είναι πολύ μεγαλύτερες από τα άλλα είδη μαγνητισμού. Σιδηρομαγνητικά στοιχεία του περιοδικού πίνακα είναι τα μέταλλα μετάπτωσης σιδήρος Fe, νικέλιο Ni και κοβάλτιο Co, καθώς και το στοιχείο

σπάνιας γαίας γαδολίνιο Gd. Τα υλικά αυτά παρουσιάζουν εξαιρετικά υψηλές μαγνητικές επιδεκτικότητες.

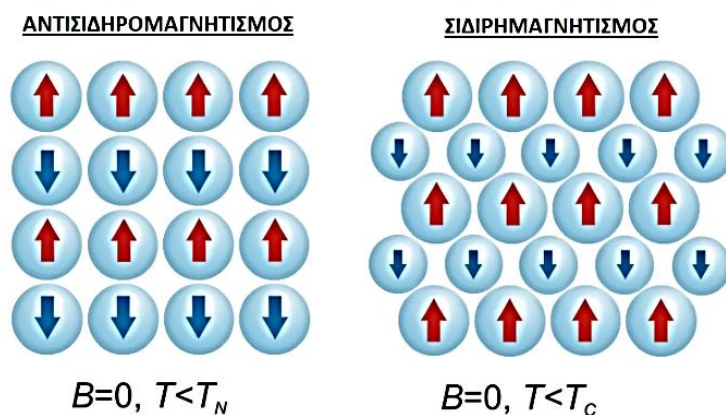
Οι μαγνητικές ροπές προσκείμενων ατόμων προσανατολίζονται η μία με την άλλη, κάτι που οφείλεται σε αλληλεπιδράσεις σύζευξης. Οι ροπές ωστόσο, δεν είναι προσανατολισμένες μεταξύ τους σε όλο τον όγκο του υλικού αλλά μόνο τοπικά σε περιοχές που ονομάζονται περιοχές Weiss. Με την εφαρμογή ενός εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, οι περιοχές που έχουν παράλληλες μαγνητικές ροπές με το πεδίο μεγαλώνουν σε όγκο και αντίστοιχα μικραίνουν οι μη προσανατολισμένες με το πεδίο περιοχές.

Όταν όλες οι περιοχές Weiss είναι προσανατολισμένες, το υλικό έχει τη μέγιστη μαγνήτιση που του επιτρέπει η δομή του, τη μαγνήτιση κόρου. Κάθε περιοχή παρουσιάζει μαγνήτιση κόρου αλλά η συνολική μαγνήτιση του υλικού είναι μηδενική μακροσκοπικά, λόγω αλληλοαναιρέσεως των ροπών των περιοχών μεταξύ τους. Οι μαγνητικές ιδιότητες των σιδηρομαγνητικών υλικών επηρεάζονται από τη θερμοκρασία.

Η άνοδος της, συνεπάγεται αυξημένες θερμικές δονήσεις εντός του υλικού που οδηγεί στον τυχαίο προσανατολισμό μαγνητικών ροπών ανεξάρτητα της εφαρμογής εξωτερικού μαγνητικού πεδίου. Έτσι προκαλείται μερική απόκλιση των μαγνητικών ροπών μειώνοντας τη μαγνήτιση κόρου που μεγιστοποιείται στους 0K. Πάνω από μια θερμοκρασία TC χαρακτηριστική κάθε υλικού, οι μαγνητικές ροπές γίνονται εντελώς τυχαίες και το υλικό συμπεριφέρεται σαν παραμαγνητικό. Η θερμοκρασία αυτή ονομάζεται θερμοκρασία Curie.

Ορισμένα κεραμικά υλικά παρουσιάζουν μια μόνιμη μαγνήτιση λόγω σύζευξης μαγνητικών ροπών, παρόμοια των σιδηρομαγνητικών υλικών αλλά με χαμηλότερη κατά κανόνα μαγνήτιση κόρου. Αυτό το είδος μαγνητισμού ονομάζεται σιδηριμαγνητισμός και διαφέρει από τον σιδηρομαγνητισμό ως προς τη διευθέτηση των μαγνητικών ροπών εντός των περιοχών Weiss. Τα σιδηρομαγνητικά υλικά έχουν δομή φερρίτη, εξαγωνικού φερρίτη ή γρανάτη που συνιστά μια αντιπαράλληλη διευθέτηση των ροπών τους. Συνεπώς, υπάρχει μερική εξουδετέρωση των μαγνητικών ροπών των σπιν κάθε περιοχής, με αποτέλεσμα να υστερούν στη

συνολική τους μαγνήτιση, σε σχέση με την αντίστοιχη των σιδηρομαγνητικών υλικών [155-157].



Εικόνα 3.6: Σιδηριμαγνητισμός και αντισιδηρομαγνητισμός απουσία εξωτερικού πεδίου[153].

3.4.4 Αντισιδηρομαγνητισμός

Τα υλικά αυτά έχουν πλήρως εξουδετερωμένες μαγνητικές ροπές λόγω των αντιπαράλληλων διευθετήσεών τους. Η σύζευξη των μαγνητικών ροπών εμφανίζεται και σε αυτά τα υλικά αλλά λόγω των αντίθετων διευθύνσεών τους, η συνολική μαγνητική ροπή του στερεού είναι μηδενική. Τα αντισιδηρομαγνητικά υλικά έχουν επίσης μια θερμοκρασία πάνω από την οποία συμπεριφέρονται σαν παραμαγνητικά, αντίστοιχη της θερμοκρασίας Curie T_C των σιδηρομαγνητικών και σιδηριμαγνητικών υλικών. Αυτή ονομάζεται θερμοκρασία Néel T_N [152-158].

3.4.5 Υπερπαραμαγνητισμός

Ο υπερπαραμαγνητισμός, είναι ένα μαγνητικό φαινόμενο που αφορά δομές στη νανοκλίμακα. Σιδηρομαγνητικά και σιδηριμαγνητικά νανοσωματίδια με επαρκώς μικρό μέγεθος ώστε να υπάρχει μία μόνο περιοχή με όλες τις μαγνητικές ροπές προσανατολισμένες μεταξύ τους, δημιουργώντας μια ενιαία γιγαντιαία μαγνητική ροπή. Τα σωματίδια αυτά έχουν την τάση να αλλάζουν ακαριαία τη διεύθυνση των μαγνητικών ροπών τους.

Τα μεγέθη αυτά είναι της τάξης διαμέτρων μικρότερων των 20 nm. Προκειμένου να συμβεί αυτή η τυχαία αντιστροφή των μαγνητικών ροπών,

απαιτείται ενέργεια και αυτή η συνθήκη πληρούται όταν υπάρχει η αναγκαία θερμοκρασία ώστε να υπερπηδηθεί το ενεργειακό φράγμα K_V της αντιστροφής. Το χρονικό διάστημα που μεσολαβεί μεταξύ δύο αντιστροφών των ροπών ονομάζεται χρόνος αφηρέμησης Néel.

$$\tau_N = \tau_0^{-1} e^{\frac{KV}{k_B T}}$$

όπου τ_0^{-1} η συχνότητα διεγέρσεων χαρακτηριστική του υλικού, K η ενεργειακή πυκνότητα της μαγνητικής ανισοτροπίας, k_B η σταθερά του Boltzmann, V ο όγκος υλικού και T η θερμοκρασία.

Στην περίπτωση που ο χρόνος μέτρησης της μαγνήτισης είναι μεγαλύτερος του χρόνου αφηρέμησης Néel, το υλικό εμφανίζει μηδενική συνολική μαγνήτιση λόγω της αλληλοαναίρεσης των μαγνητικών ροπών με αντιπαράλληλες διευθύνσεις λόγω των αντιστροφών. Έτσι το υλικό έχει τη συμπεριφορά ενός παραμαγνητικού ακόμα και σε θερμοκρασίες κάτω της θερμοκρασίας Néel T_N ή Curie T_C . Στην κατάσταση αυτή της συνολικής απόσβεσης των μαγνητικών ροπών, το υλικό λέγεται πως βρίσκεται στην υπερπαραμαγνητική του κατάσταση. Η εφαρμογή εξωτερικού μαγνητικού πεδίου ωστόσο, προσανατολίζει τις μαγνητικές ροπές του υλικού και εμφανίζονται πολύ μεγαλύτερες συνολικές μαγνητίσεις από τα αντίστοιχα παραμαγνητικά υλικά [149-153].

PERIODIC TABLE

H																	He																														
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne																														
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar																														
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr																														
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe																														
Cs	Ba	57-71	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn																														
Fr	Ra	89-103	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og																														
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; text-align: center;"> <tr> <td style="background-color: #fff2cc;">La</td> <td style="background-color: #fff2cc;">Ce</td> <td style="background-color: #fff2cc;">Pr</td> <td style="background-color: #fff2cc;">Nd</td> <td style="background-color: #fff2cc;">Pm</td> <td style="background-color: #fff2cc;">Sm</td> <td style="background-color: #fff2cc;">Eu</td> <td style="background-color: #ffcccc;">Gd</td> <td style="background-color: #fff2cc;">Tb</td> <td style="background-color: #ffcccc;">Dy</td> <td style="background-color: #ffcccc;">Ho</td> <td style="background-color: #ffcccc;">Er</td> <td style="background-color: #fff2cc;">Tm</td> <td style="background-color: #fff2cc;">Yb</td> <td style="background-color: #fff2cc;">Lu</td> </tr> <tr> <td style="background-color: #fff2cc;">Ac</td> <td style="background-color: #fff2cc;">Th</td> <td style="background-color: #fff2cc;">Pa</td> <td style="background-color: #fff2cc;">U</td> <td style="background-color: #fff2cc;">Np</td> <td style="background-color: #fff2cc;">Pu</td> <td style="background-color: #fff2cc;">Am</td> <td style="background-color: #fff2cc;">Cm</td> <td style="background-color: #fff2cc;">Bk</td> <td style="background-color: #fff2cc;">Cf</td> <td style="background-color: #fff2cc;">Es</td> <td style="background-color: #fff2cc;">Fm</td> <td style="background-color: #fff2cc;">Md</td> <td style="background-color: #fff2cc;">No</td> <td style="background-color: #fff2cc;">Lr</td> </tr> </table>																		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu																																	
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr																																	

■ Diamagnetic ■ Ferromagnetic, but paramagnetic at RT
■ Paramagnetic ■ Antiferromagnetic
■ Ferromagnetic

Εικόνα 3.7: Είδος μαγνητισμού των στοιχείων του περιοδικού πίνακα [155].

Κεφάλαιο 4 –Ανάπτυξη καταλυτών

Το τέταρτο κεφάλαιο επικεντρώνεται στην ανάπτυξη και τον χαρακτηρισμό καταλυτών, περιγράφοντας τη διαδικασία παρασκευής και ανάλυσης διαφόρων μεθόδων παρασκευής των καταλυτικών υλικών. Αρχικά, παρουσιάζονται οι βασικές αρχές και οι στρατηγικές που χρησιμοποιούνται για την ανάπτυξη νέων καταλυτών, τα οποία έχουν ευρεία εφαρμογή σε διεργασίες λόγω των μοναδικών μαγνητικών και χημικών τους ιδιοτήτων.

Παρουσιάζονται τεχνικές χαρακτηρισμού των παραγόμενων δειγμάτων οξειδίων του σιδήρου, που είναι απαραίτητες για την αξιολόγηση της ποιότητας και της απόδοσης των σωματιδίων. Επιπλέον, περιγράφονται οι τεχνικές που χρησιμοποιούνται για την ανάλυση της μικροδομής των υλικών, όπως η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης, που επιτρέπουν την παρατήρηση και κατανόηση των μικροδομικών χαρακτηριστικών. Τέλος, το κεφάλαιο περιγράφει τα κριτήρια επιλογής των κατάλληλων δομών για διάφορες εφαρμογές, λαμβάνοντας υπόψη παράγοντες όπως η δραστικότητα, η ανθεκτικότητα, το κόστος και οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Συνολικά, το κεφάλαιο παρέχει μια ολοκληρωμένη εικόνα της διαδικασίας ανάπτυξης και χαρακτηρισμού νανοσωματιδίων, προσφέροντας τόσο θεωρητικές γνώσεις όσο και πρακτικές πληροφορίες για τις σύγχρονες τεχνικές και μεθόδους που χρησιμοποιούνται στον τομέα αυτό.

4.1 Ανάπτυξη νανοσωματιδίων οξειδίων του σιδήρου

Το θεμελιώδες στοιχείο της συγκεκριμένης εργασίας είναι ο μαγνητίτης που χρησιμοποιείται για την εκτέλεση της θερμικής υδρόλυσης σε θερμοκρασίες κάτω από τους 300 °C. Για το λόγο αυτό, η δομή, η μικροδομή και οι φυσικές ιδιότητες του είναι ύψιστης σημασίας. Ένας από τους βασικούς στόχους της εργασίας είναι να περιγράψει τις μεθόδους για την ανάπτυξη των σωματιδίων και με τον χαρακτηρισμό των νανοσωματιδίων, να εξάγουμε τα τελικά συμπεράσματα για τις βασικές ιδιότητες και τις μεθόδους δοκιμής που πρέπει να έχει ο καταλύτης για να περάσει τον ποιοτικό έλεγχο και να είναι αποδεκτός για δοκιμές στους αντίστοιχους αντιδραστήρες. Ο

μαγνητίτης είναι το χρησιμοποιούμενο οξείδιο του σιδήρου, αν και υφίσταται ηλεκτρονικούς, ακόμη και δομικούς μετασχηματισμούς φάσης κατά τη χρήση στην πειραματική διαδικασία.

Οι καταλυτές που μελετήσαμε ήταν οξείδια του σιδήρου, όπως αναφέραμε και παραπάνω και κυρίως ο Fe_3O_4 (μαγνητίτης), καθώς τα προκαταρκτικά αποτελέσματα έδειξαν ικανότητα παγίδευσης του οξυγόνου περίπου στους $\sim 300^\circ C$, λόγω του μετασχηματισμού φάσης στις θερμοκρασίες αυτές, από ηλεκτρικά και μαγνητικά πεδία που εφαρμόζονται σε αυτόν. Από όσο γνωρίζουμε, τέτοιος καταλύτης και μεθοδολογία δεν έχει παρουσιαστεί στο παρελθόν. Η κύρια αρχή λειτουργίας του σχετίζεται με την ενεργοποίηση της επιφάνειας στερεάς κατάστασης, μειώνοντας την επιφάνεια του μαγνητίτη, δηλαδή το μέγεθος των χρησιμοποιούμενων νανοσωματιδίων από τα οποία τελικά προκύπτουν τα δισκία οξειδίου του σιδήρου και με την επίδραση των δυνάμεων Lorentz που επιδρά στα αγωγά ηλεκτρόνια έχει ως αποτέλεσμα την παγίδευση O^{2-} ή OH^- και αντίστοιχα την απελευθέρωση υδρογόνου.

Για την ανάπτυξη των δισκίων, χρησιμοποιήθηκαν δυο είδη σωματιδίων μαγνητίτη, που ελήφθησαν από την αγορά. Ένας τύπος είναι ο μαγνητίτης με μέγεθος κόκκου 10 μm , ο δεύτερος τύπος αποτελείται από συσσωματωμένο μαγνητίτη μεγέθους σκόνης 0.5 mm , που αποτελείται και από κόκκους μικρότερου μεγέθους. Τα χρησιμοποιημένα σωματίδια είχαν τις ακόλουθες ιδιότητες, οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν τόσο στο Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο όσο και στο Πανεπιστήμιο της Νάπολης (S.U.N.):

Πίνακας 4.1: Φυσικές ιδιότητες σωματιδίων μαγνητίτη με μέγεθος κόκκου 10 μm .

Φυσικές ιδιότητες	ΕΜΠ	SUN
Πυκνότητα στερεού (g/cm^3)	5.2	5.2
Μαζική πυκνότητα (g/cm^3)	1.9	1
Σχήμα Σωματιδίων	Ακανόνιστο	Ακανόνιστο
Σκληρότητα (Mohs)	6	Μη Διαθέσιμο

Περιεκτικότητα σε υγρασία (%)	<0.3	0.3 (max%)
Διαβρωτικότητα	Καμία	Καμία
Χρώμα	γκριζόμαυρο	γκριζόμαυρο
Μαγνητικές ιδιότητες	φερρομαγνητικό	φερρομαγνητικό

Πίνακας 4.2: Χημικές ιδιότητες σωματιδίων μαγνητίτη με μέγεθος κόκκου 10μm.

Χημική σύνθεση (%)	ΕΜΠ	SUN
Οξειδίο του σιδήρου ως Fe_3O_4	97-99	98.1(min%)*
Ασβέστιο ως CaO	<0.2	Μη Διαθέσιμο
Μαγνήσιο ως MgO	0.1-0.4	Μη Διαθέσιμο
Αλουμίνιο ως Al_2O_3	0.1-0.4	Μη Διαθέσιμο
Πυρίτιο ως SiO_2	0.1-0.6	0.3 (max%)
Τιτάνιο ως TiO_2	0.2-0.4	Μη Διαθέσιμο
Βανάδιο ως V_2O_5	0.2-0.4	Μη Διαθέσιμο
Σίδηρος ως Fe	70-72	71.4*
* υπολογίζεται από την περιεκτικότητα σε Fe, # μέση τιμή.		

Πίνακας 4.3: Φυσικές ιδιότητες σωματιδίων μαγνητίτη με συσσωματώματα 0.5 mm.

Φυσικές Ιδιότητες	ΕΜΠ	SUN
Πυκνότητα σωματιδίων (g/cm^3)	5.2	5.2
Σκληρότητα (Moh's)	5.5	5.5
Υγρασία (%)	7	7
Σχήμα σωματιδίων	Με γωνίες	Με γωνίες

Πίνακας 4.4: Χημικές ιδιότητες σωματιδίων μαγνητίτη με συσσωματώματα 0.5 mm.

Χημική ανάλυση	(ΕΜΠ) % κατά βάρος	(SUN) % κατά βάρος
Fe_3O_4	98.8	98.8
SiO_2	0.11	0.11

K₂O	0.007	0.007
P	0.003	0.003
S	0.042	0.042

4.2 Παρασκευή σωματιδίων Μαγνητίτη

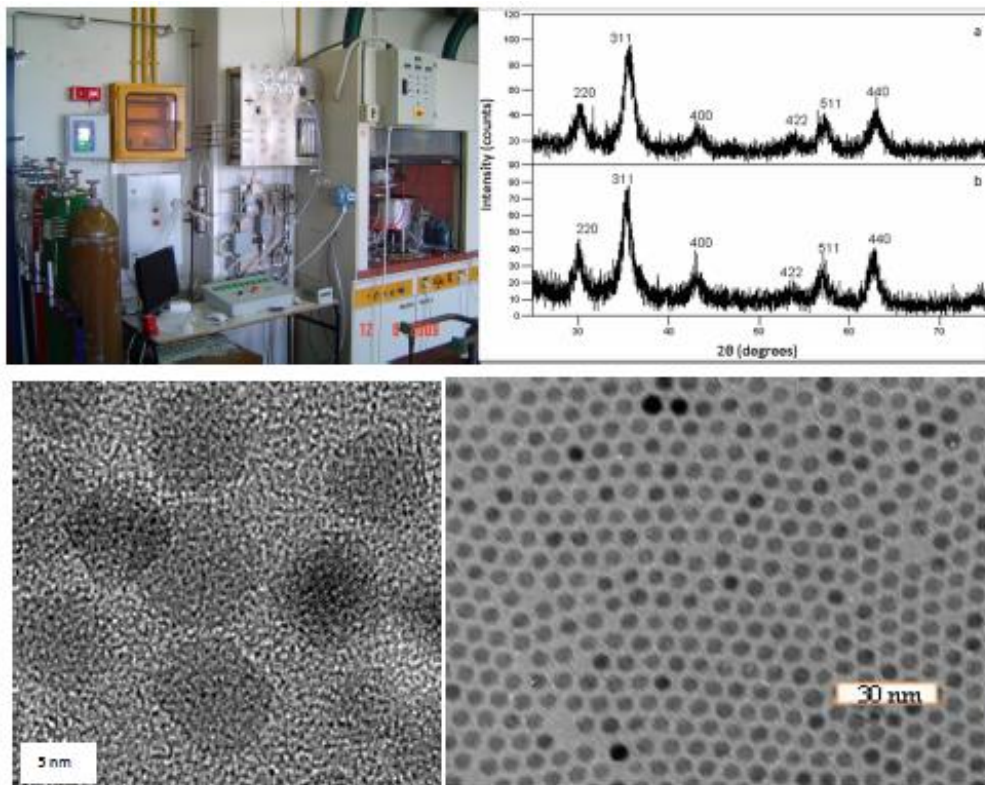
Η ανάπτυξη ενός υλικού με τις επιθυμητές ιδιότητες βασίζεται στην επιτυχή χρήση των προδρόμων συστατικών του. Ως εκ τούτου, έχει δοθεί ιδιαίτερη προσοχή στη διαδικασία παρασκευής των σωματιδίων μαγνητίτη. Έχουν χρησιμοποιηθεί διαφορετικές μέθοδοι για την ανάπτυξη των σωματιδίων μαγνητίτη και αρκετές τεχνικές χαρακτηρισμού, όπως SEM, TEM, XRD και FTIR, έχουν πιστοποιήσει τα χαρακτηριστικά, καθώς και τις ιδιότητες των παραγόμενων σωματιδίων.

Οι μέθοδοι παρασκευής που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των νανοσωματιδίων είναι η ηλεκτροαπόθεση, η χημική εναπόθεση ατμών, η θερμική συγκαταβύθιση επίσης η μέθοδος λιθογραφίας και κάλυψης για τη δημιουργία ηλεκτρικών επαφών στο ανώτερο λεπτό φιλμ. Όσον αφορά στο φιλμ Fe₃O₄, μια προτιμώμενη αλλά όχι υποχρεωτική προϋπόθεση είναι να μπορεί να παρέχει μαγνητικές ιδιότητες σε όλους τους σιδηρομαγνητικούς κόκκους του οξειδίου. Αυτό επιτυγχάνεται με την χρήση μαγνητικού πεδίου κατά την εναπόθεση ή με θερμική ανόπτηση μαγνητικού πεδίου μετά την επεξεργασία του δισκίου.

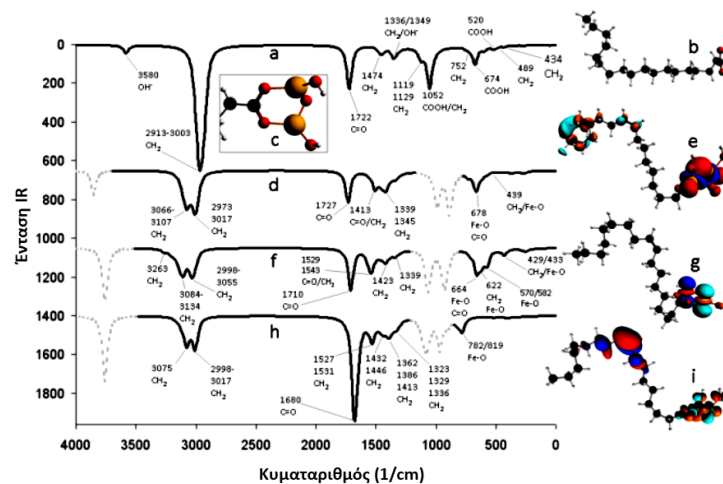
4.2.1 Παραγωγή δειγμάτων χρησιμοποιώντας τη μέθοδο χημικής εναπόθεσης ατμών (CVD)

Κατά την διάρκεια της αναπτυχθήκαν σωματίδια μαγνητίτη με τη μέθοδο χημικής εναπόθεσης ατμών. Σύμφωνα με την μέθοδο αυτή πραγματοποιείται διεργασία σχηματισμού λεπτών στερεών υμενίων στην επιφάνεια ενός υποστρώματος μέσω της διάσπασης ενώσεων σε αέρια κατάσταση που περιέχουν τα αναγκαία συστατικά. Οι αντιδράσεις γίνονται επί ή υπεράνω της επιφάνειας ενός υποστρώματος του οποίου η θερμοκρασία ελέγχεται. Στην Εικόνα 4.1 απεικονίζεται η συσκευή CVD (Chemical Vapor Deposition) και το αντίστοιχο φάσμα XRD, καθώς και οι χαρακτηριστικές μικρογραφίες (TEM) των μικρότερων σε μέγεθος σωματιδίων που

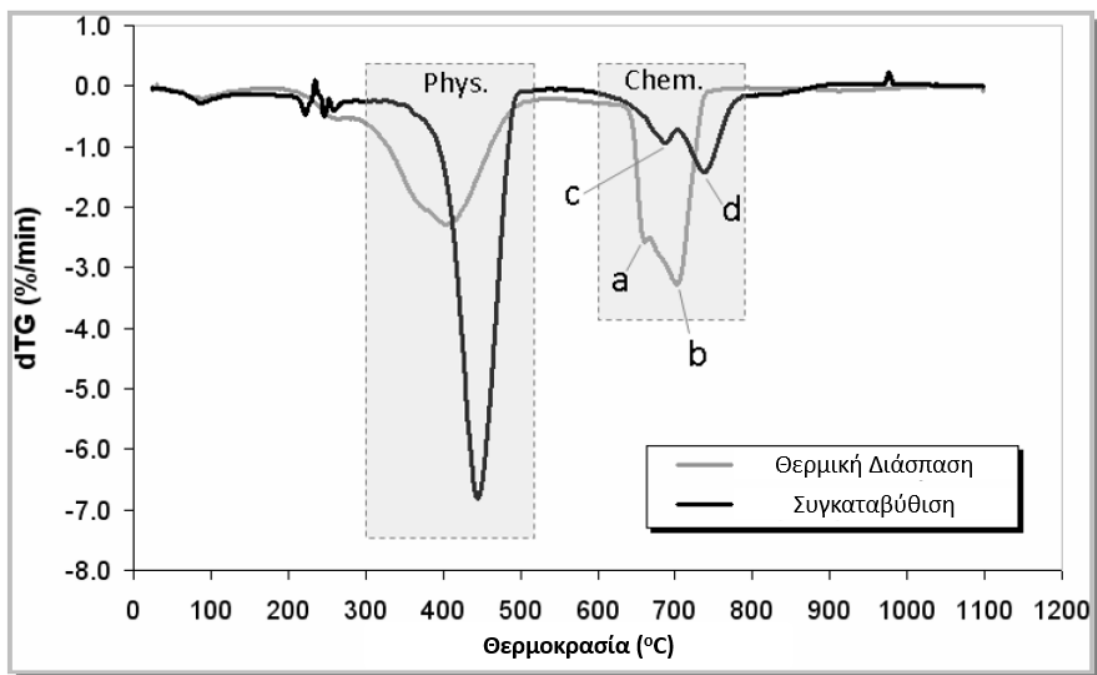
παράγονται. Η Εικόνα 4.2 και 4.3 απεικονίζουν την απόκριση FTIR που σχετίζεται με υπολογισμούς ab-initio και θερμοδυναμικές μετρήσεις (DSC/TG/DTA).



Εικόνα 4.1: Νανοσωματίδια που παρασκευάζονται με χημική εναπόθεση ατμών του υλικού σε νανοκλίμακα. Επάνω αριστερά: η εγκατάσταση CVD στο ΕΜΠ, επάνω δεξιά: Απόκριση XRD κόνεων νανο-μεγέθους, κάτω: χαρακτηριστικές εικόνες TEM σωματιδίων νανο-μεγέθους.



Εικόνα 4.2 Φασματοσκοπία υπερύθρου (IR) των δειγμάτων και υπολογισμός ab-initio της δομής τους.



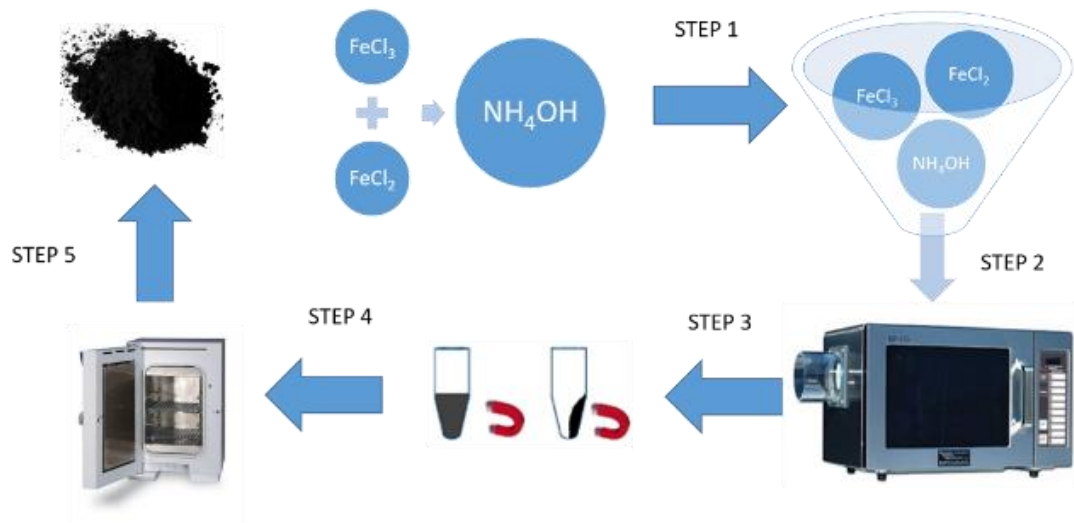
Εικόνα 4.3: Απόκριση θερμικής ισορροπίας των νάνο-μεγέθους σωματιδίων που δείχνουν χαρακτηριστικές θερμοκρασίες μετασχηματισμού φάσης.

4.2.2 Παραγωγή δειγμάτων με τη βοήθεια μικροκυμάτων

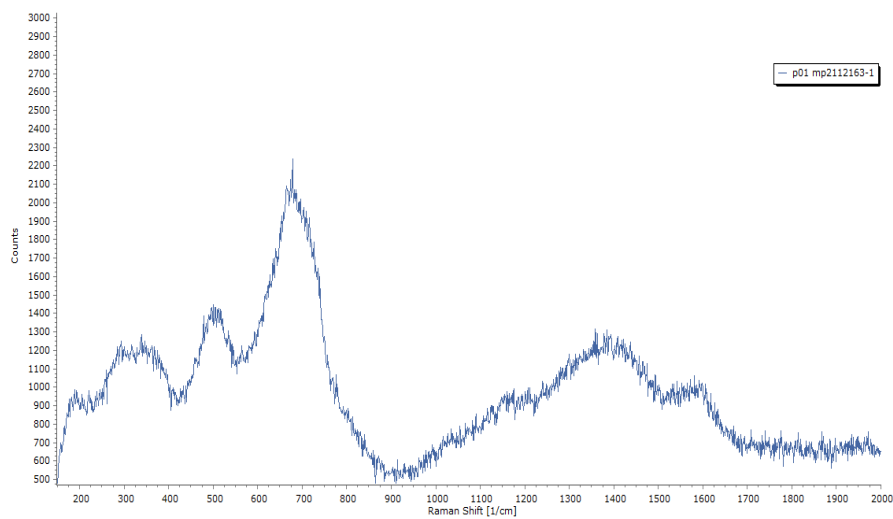
Αναπτυχθήκαν δείγματα που χρησιμοποιούν θερμική συγκαταβύθιση υποβοηθούμενη από μικροκύματα. Λόγω αυτής της μεθόδου, παρασκευάστηκαν με επιτυχία καθαρά στοιχειομετρικά σωματίδια νάνο- και μικρο-μαγνητίτη. Η διακύμανση μεγέθους των σωματιδίων μπορεί να ελεγχθεί από 10 nm έως 10 μm. Το κύριο πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι ο λίγος χρόνος που απαιτείται για την παραγωγή λεπτών μαγνητικών σωματιδίων (έως 5 λεπτά στο φούρνο μικροκυμάτων, ανάλογα με την ισχύ και τη θερμοκρασία που εφαρμόζεται).

Τα δείγματα παρασκευάζονται από πρόδρομες ουσίες FeCl_3 και FeCl_2 . Η διαδικασία παραγωγής δίνεται στην Εικόνα 4.4 και στην Εικόνα 4.5 η ανάλυση φασματοσκοπίας Raman, ενώ στην Εικόνα 4.6 η μαγνητική απόκριση με VSM. Η μαγνητική απόκριση του μαγνητίτη (ιδιαίτερα ο προσδιορισμός του σημείου Curie) είναι μείζονος σημασίας για τη διαδικασία ποιοτικού ελέγχου των σωματιδίων που έχουν αναπτυχθεί εσωτερικά ή των εμπορικά διαθέσιμων. Από το γράφημα, μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι η μαγνητική ροπή μειώνεται καθώς αυξάνεται η

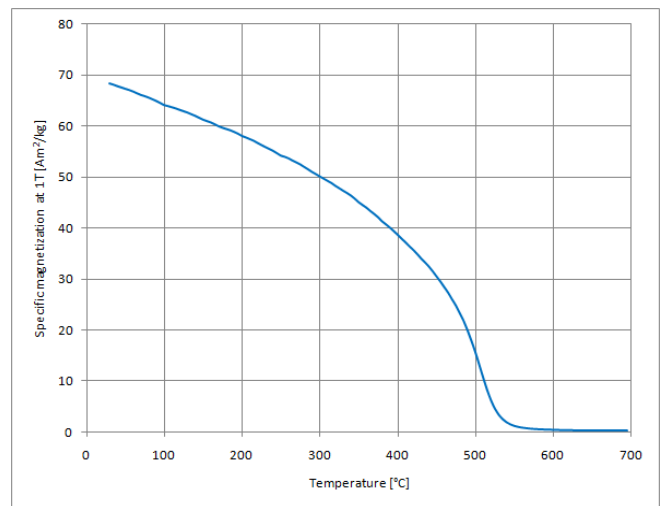
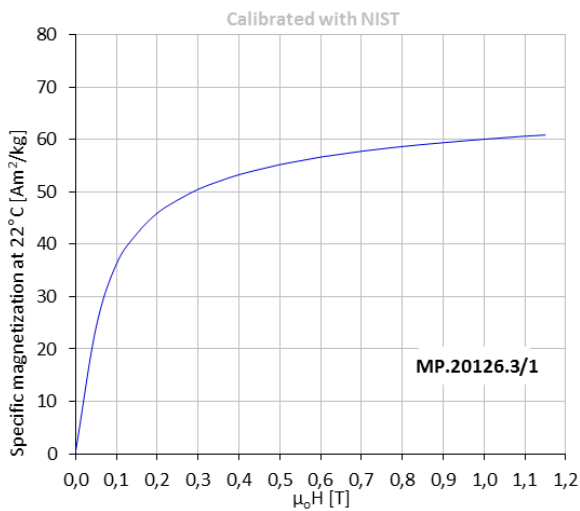
θερμοκρασία και μηδενίζεται περίπου στους 586°C. Αυτό είναι το σημείο Curie του δείγματος.



Εικόνα 4.4: Σχηματική απεικόνιση της παραγωγής νανοσωματιδίων οξειδίων του σιδήρου με συγκαταβύθιση και χρήση μικροκυμάτων.



Εικόνα 4.5: Χαρακτηρισμός με την φασματοσκοπική μέθοδο Raman.

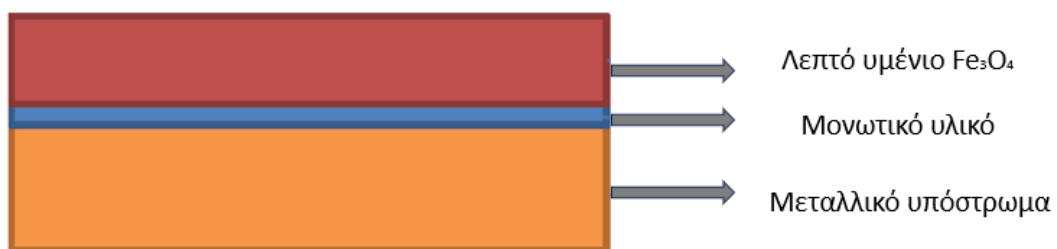


Εικόνα 4.6: Χαρακτηριστική μαγνητική απόκριση των δειγμάτων (αριστερά), θερμομαγνητική απόκριση, που απεικονίζει το σημείο Curie των δειγμάτων (δεξιά).

4.2.3 Καταλύτης λεπτών υμενίων τριών στρωμάτων

Το εργαστήριο αισθητηρίων σχεδίασε και ανέπτυξε μια συσκευή παρασκευής λεπτών υμενίων με στόχο την παραγωγή υδρογόνου, η οποία μπορεί να ενσωματωθεί σε ένα αυτοματοποιημένο σύστημα. Η συσκευή μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για τη διαδικασία αναγωγής και οξειδωσης σε ημιαγώγιμα φιλμ οξειδίων που υποστηρίζονται από μεταλλικά υποστρώματα σε σχήμα δισκίου, ακόμα κι αν δεν παρουσιάζουν συνεκτική μαγνήτιση.

Μια ιδιαίτερη εφαρμογή, αναφέρεται στον καταλύτη τριών στρωμάτων που απεικονίζεται στην Εικόνα 4.7. Το ανώτερο στρώμα αποτελείται από ένα φιλμ μαγνητίτη πάχους μεγαλύτερου από 500 nm, ένα μονωτικό λεπτό φιλμ που υποστηρίζει το φιλμ μαγνητίτη, μικρότερο από 500 nm και τέλος ένα μεταλλικό υπόστρωμα από Al ή άλλο μέταλλο, που στηρίζει το ενδιάμεσο μονωτικό υλικό και το φιλμ μαγνητίτη.



Εικόνα 4.7: Σχηματική απεικόνιση του καταλύτη.

Οι επιθυμητές ιδιότητες του φιλμ Fe_3O_4 είναι ενδεικτικά οι εξής:

- Δομή της φάσης μαγνητίτη, η οποία μπορεί να πιστοποιηθεί με περίθλαση ακτίνων Χ (XRD).
- Πολύκοκκη μικροδομή του παραγόμενου προϊόντος, που παρακολουθείται από SEM, TEM.
- Αντίσταση κάτω από 10 kohm, ενδεικτική της ημιαγώγιμης φάσης.
- Μαγνητικές ιδιότητες, που παρατηρούνται με έλεγχο του βρόχου υστέρησης.
- Μηχανική ευρωστία που παρατηρείται με μέτρηση σκληρότητας και φθοράς.

Η εφαρμογή ηλεκτρικού ρεύματος μέσω του μεταλλικού υποστρώματος του λεπτού υμενίου μαγνητίτη έχει ως αποτέλεσμα μαγνητικό πεδίο παράλληλο στην επιφάνεια του φιλμ και κατακόρυφο στο εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό ρεύμα. Το πλάτος αυτού του πεδίου είναι:

$$H = \frac{I}{\alpha} \frac{A}{m}$$

Όπου I είναι το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό ρεύμα και α το πάχος του υμενίου μαγνητίτη. Εάν το πάχος α (άθροισμα του υμενίου μαγνητίτη και του πάχους του μονωτικού υλικού) είναι μικρότερο από 1 μm και η ένταση του ρεύματος I είναι σε Amperes, τότε το εφαρμοζόμενο πεδίο ισούται με:

$$H = \frac{I}{10^{-6} \text{ m}} \frac{A}{m} = 1.25I \text{ (T)}$$

Έτσι, το εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο είναι ελεγχόμενο από το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό ρεύμα μέσω του μεταλλικού υποστρώματος. Αυτό το ρεύμα μπορεί εύκολα να είναι της τάξης του ενός A σε λειτουργία συνεχούς ρεύματος ή πολλών δεκάδων A σε παλμική λειτουργία, εάν το πάχος του μεταλλικού υποστρώματος είναι της τάξης των 100 nm, επιτρέποντας έτσι τη μετάδοση μαγνητικού πεδίου μεγαλύτερου από 1 T, κοντά στο ημιαγώγιμο φιλμ οξειδίου.

Επομένως, περνώντας ηλεκτρικό ρεύμα μέσω μεταλλικού υποστρώματος, μπορεί κανείς να προσομοιώσει μαγνητικό πεδίο κατακόρυφο προς την κατεύθυνση του ηλεκτρικού ρεύματος που διέρχεται από το λεπτό φιλμ μαγνητίτη. Οι

κατευθύνσεις αυτών των δυο δηλαδή η κατεύθυνση του ηλεκτρικού και η κατεύθυνση του μαγνητικού πεδίου προσδιορίζουν την κατεύθυνση της δύναμης Lorentz στα αγώγιμα ηλεκτρόνια του φιλμ του οξειδίου του σιδήρου. Τα παράλληλα πεδία έχουν ως αποτέλεσμα να ωθούν τα ηλεκτρόνια προς το μονωτικό λεπτό φιλμ, ενώ τα αντιπαράλληλα ρεύματα τα ωθούν προς την επιφάνεια του φιλμ μαγνητίτη. Αυτές οι δύο διαφορετικές κατευθύνσεις των δυνάμεων Lorentz έχουν διαφορετική επίδραση στη λειτουργία του φιλμ οξειδίου του σιδήρου, ενεργώντας ως καταλυτικά για την παραγωγή υδρογόνου.

Η διέλευση ηλεκτρικού ρεύματος κατά μήκος του φιλμ μαγνητίτη, ανεξάρτητα από το ηλεκτρικό ρεύμα που διέρχεται από το μεταλλικό υπόστρωμα του φιλμ μαγνητίτη, (δηλαδή από άλλη πηγή), κατά την ίδια κατεύθυνση του ρεύματος που μεταδίδεται στο μεταλλικό υπόστρωμα, έχει ως αποτέλεσμα μια δύναμη Lorentz που επενεργεί στους φορείς φορτίου (ηλεκτρόνια) μετακινώντας τους από την επιφάνεια προς το μονωτικό και το λεπτό φιλμ. Έτσι, η επιφάνεια του φιλμ μαγνητίτη ενεργοποιείται, με άλλα λόγια μειώνεται η αντίσταση του δείγματος μας λόγω της απομάκρυνσης των αναφερόμενων ηλεκτρονίων υπό την επίδραση της δύναμης Lorentz.

Η ενεργοποίηση αναφέρεται στην δημιουργία κενών πλεγματικών θέσεων λόγω της απομάκρυνσης των ηλεκτρονίων, προσφέροντας έτσι τη δημιουργία νέων κενών θέσεων οξυγόνου. Έτσι, η αντίσταση μειώνεται και η εφαρμοζόμενη τάση οδηγεί σε υψηλότερες τιμές έντασης ηλεκτρικού ρεύματος, το οποίο αυξάνει την τοπική θερμοκρασία στους 280-320°C. Τέτοια αύξηση θερμοκρασίας παρατηρείται από τους χρησιμοποιούμενους αισθητήρες. Η αύξηση της θερμοκρασίας εξαρτάται από το συνδυασμό της έντασης του ηλεκτρικού ρεύματος που διέρχεται από το ημιαγώγιμο φιλμ οξειδίου και του μαγνητικού πεδίου που μεταδίδεται σε αυτό λόγω της έντασης του ηλεκτρικού ρεύματος που διέρχεται από το μεταλλικό υπόστρωμα.

Μετά από πλήρη οξείδωση του υλικού μας παρατηρείται μετασχηματισμός φάσης όλου του υμενίου από Fe_3O_4 σε Fe_2O_3 με περίσσεια κενών πλεγματικών θέσεων οξυγόνου. Η διαδικασία αναγωγής και οξείδωσης μπορεί να παρακολουθηθεί μετρώντας την επιφανειακή αντίσταση του φιλμ μαγνητίτη. Αυτή η

αντίσταση απεικονίζει την αύξηση ή μείωση των κενών θέσεων οξυγόνου στην επιφάνεια και κατά συνέπεια τον όγκο του δισκίου οξειδίου.

Αυτό το φαινόμενο είναι παρατηρήσιμο σε όλους τους τύπους ημιαγωγικών οξειδίων, ακόμη και αν δεν υπάρχει συνεκτική μαγνητική επίδραση σε αυτά. Για να μπορέσουμε να παρατηρήσουμε αυτό το φαινόμενο σε ημιαγωγικό φιλμ οξειδίων, θα πρέπει αυτά να παρουσιάζουν έστω και μικρή ηλεκτρική αγωγιμότητα και με την προϋπόθεση ότι μαγνητικό πεδίο και ηλεκτρικό πεδίο εφαρμόζονται ταυτόχρονα στο ημιαγωγικό υμένιο οξειδίου και το αγωγικό μεταλλικό υπόστρωμα.

Ένας τέτοιος μηχανισμός αναγωγής μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην αναγωγή ενώσεων που περνούν πάνω ή διαμέσου της επιφάνειας του υμενίου. Η εστίαση μας είναι η αναγωγή του υδρατμού σε H_2 , μέσω της παγίδευσης των ιόντων οξυγόνου ή του υδροξυλίου στο μαγνητίτη.

Η συγκεκριμένη χρήση του εν λόγω φιλμ Fe_3O_4 με το μεταλλικό υπόστρωμα για την παραγωγή υδρογόνου και οξυγόνου από υδρατμούς διεξάγεται ως εξής:

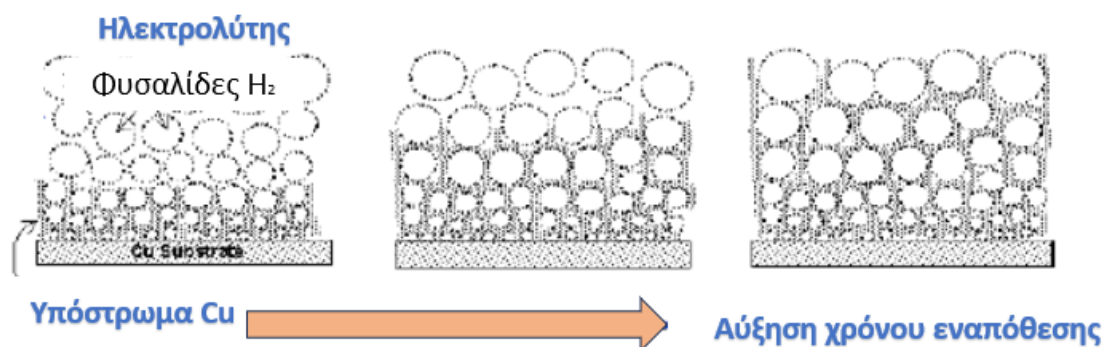
- Ρεύματα διαφορετικής έντασης περνούν μέσα από το μεταλλικό υπόστρωμα και το ημιαγωγικό φιλμ οξειδίου του σιδήρου με την ίδια κατεύθυνση. Με αποτέλεσμα, η επιφάνεια του ημιαγωγικού φιλμ οξειδίου να ενεργοποιείται.
- Στη συνέχεια, υδρατμοί μεταφέρονται στην επιφάνεια του ημιαγωγικού φιλμ οξειδίου, με αποτέλεσμα την παγίδευση του οξυγόνου και την αντίστοιχη παραγωγή υδρογόνου και οξείδωση της επιφάνειας του ημιαγωγικού φιλμ οξειδίου του σιδήρου.
- Μόλις η αντίσταση του ημιαγωγικού φιλμ οξειδίου υπερβεί ένα ορισμένο όριο, υποδεικνύοντας την επίτευξη ενός κρίσιμου επιπέδου μείωσης, η μετάδοση υδρατμών πρέπει να σταματήσει.
- Έτσι, η επιφάνεια του φιλμ οξειδίου επανενεργοποιείται, ακολουθούμενη από απελευθέρωση οξυγόνου, έως ότου η αντίσταση της επιφάνειας του φιλμ οξειδίου φτάνει στο ελάχιστο όριο, υποδεικνύοντας τη σωστή ενεργοποίηση, που είναι κατάλληλη για την παγίδευση των ιόντων οξυγόνου.

- Στη συνέχεια, οι υδρατμοί επαναμεταδίδονται στην επιφάνεια του επαναενεργοποιημένου φιλμ οξειδίου για παραγωγή υδρογόνου.

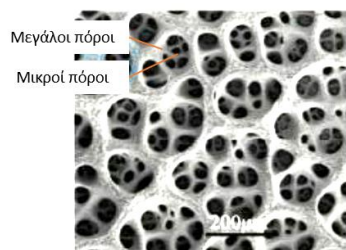
Η παραγωγή υδρογόνου και οξυγόνου ακολουθείται από ταυτόχρονη αποθήκευση αυτών των δύο αερίων σε διαφορετικές φιάλες αερίων που χρησιμοποιούνται για οποιοδήποτε σκοπό, όπως η καύση ή λειτουργία κυψελών καυσίμου.

4.2.4 Ανάπτυξη των καταλυτών λεπτής μεμβράνης (DHBT)

Το πρότυπο Dynamic Hydrogen Bubble Template (DHBT) είναι μια εξαιρετική μέθοδος για την κατασκευή μακροδομών με νανοπορώδη πλευρικά τοιχώματα. Η μέθοδος έχει ονομαστεί από το φαινόμενο κατά το οποίο μια σειρά από φυσαλίδες υδρογόνου που δημιουργούνται στην επιφάνεια του υποστρώματος, λειτουργούν σαν ένα δυναμικό αρνητικό πρότυπο. Η Εικόνα 4.8 δείχνει η θεωρητική προσέγγιση της τεχνικής. Η Εικόνα 4.8 απεικονίζει την εξέλιξη του υδρογόνου που λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια, όπου δεν υπάρχει εναπόθεση μετάλλου/οξειδίου μετάλλου. Το μέγεθος των φυσαλίδων αυξάνεται κατά μήκος της απόστασης από το επιφάνεια υποστρώματος. Η εικόνα 4.9 παρουσιάζει ανάλυση με σάρωσης ηλεκτρονικού μικροσκοπίου (SEM), η οποία αποκαλύπτει τις χαρακτηριστικές ιδιότητες της διεπιφάνειας και το μέγεθος των πόρων. Αυτές οι ιδιότητες έχουν κρίσιμο ρόλο στην κατανόηση των φυσικοχημικών συμπεριφορών του υλικού.



Εικόνα 4.8: Απλοποιημένη περιγραφή των παραγόμενων από DHBT,



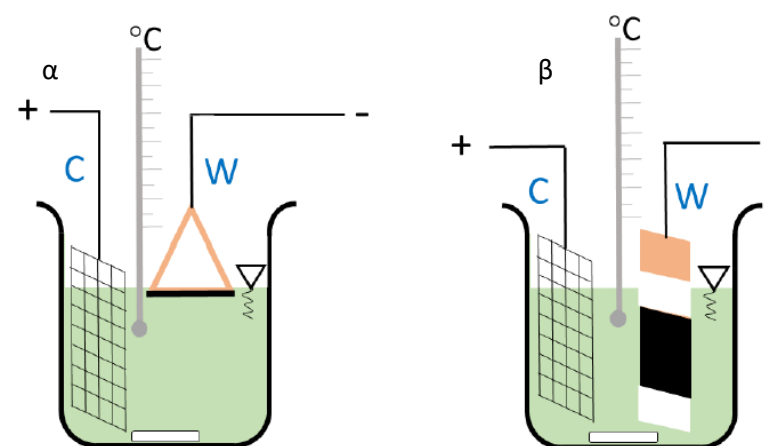
Εικόνα 4.9: SEM όπου παρατηρούμε την κυψελοειδή δομή μαγνητίτη σε υπόστρωμα Cu κατασκευασμένη από την DHBT.

Η διαδικασία ηλεκτροχημικής εναπόθεσης χωρίζεται σε δυο κύρια μέρη. Αρχικά διεξήχθησαν προκαταρκτικά πειράματα για την εναπόθεση φιλμ μαγνητίτη προκειμένου να προσδιοριστούν οι διάφορες εμπλεκόμενες παράμετροι όπως η πυκνότητα ρεύματος η γεωμετρία κ.λπ., η ηλεκτροχημική εναπόθεση των υμενίων οξειδίου του σιδήρου σε υπόστρωμα χαλκού πραγματοποιήθηκε ως προκαταρκτική προσέγγιση. Με βάση τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού, οι παράμετροι της εναπόθεσης κυμαίνονταν σε ένα μεγάλο εύρος προκειμένου να ληφθούν τρισδιάστατοι πορώδεις νανοαφροί του υλικού μας.

Τα υμένια εναποτέθηκαν σε υποστρώματα χαλκού καθαρότητας 99.5%. Τα υποστρώματα ήταν μηχανικά γυαλισμένα με σμυριδόχαρτα αποξεστικής ικανότητας 800 και 2000 αντίστοιχα. Στην συνέχεια, τα υποστρώματα επεξεργαστήκαν με υπερήχους σε απιονισμένο νερό, αιθανόλη και ακετόνη, αντίστοιχα. Η ενεργή επιφάνεια 2 cm^2 του υποστρώματος εξασφαλίζεται με βερνίκι του εμπορίου και μονωτική ταινία. Έπειτα πραγματοποιήθηκε γαλβανοστατική εναπόθεση, σε ηλεκτροχημικό κελί δυο ηλεκτροδίων χρησιμοποιώντας τροφοδοτικό HAMEG Instruments, HM8142. Ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο χρησιμοποιήθηκε πλέγμα πλατίνας.

Δυο διαφορετικές γεωμετρίες του ηλεκτροδίου εργασίας δοκιμαστήκαν όπως φαίνεται στην Εικόνα 4.10. Το ηλεκτρολυτικό λουτρό ήταν ένα ισχυρά αλκαλικό διάλυμα με pH 12.5 με $0.037 \text{ M Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 0.1 M τριαιθανολαμίνη (TEA) και 2 M NaOH . Μετά την ανάμειξη των συστατικών σε θερμοκρασία 80°C το διάλυμα είχε γκριζοπράσινο διαυγές χρώμα. Οι παράμετροι της διαδικασίας εναπόθεσης διαφοροποιήθηκαν ως προς την πυκνότητα ρεύματος, τη θερμοκρασία του διαλύματος εναπόθεσης και τον αντίστοιχο χρόνο εναπόθεσης.

Το εύρος της πυκνότητας του καθοδικού ρεύματος επιλέχθηκε $j = -5$ έως -15 mAcm^{-2} , ο χρόνος απόθεσης κυμάνθηκε από 5 min έως 6 h και η θερμοκρασία του διαλύματος εναπόθεσης ρυθμίστηκε από $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ έως $90\text{ }^{\circ}\text{C}$. Τα ονομαστικά πάχη των δομών υπολογίστηκαν χρησιμοποιώντας τον νόμο Faraday. Η επιφανειακή μορφολογία των στρωμάτων μεμβράνης που εναποτέθηκαν μελετήθηκε με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Nova NanoSEM 230) και ο κρυσταλλογραφικός χαρακτηρισμός προσδιορίστηκε με περίθλαση ακτίνων X (Bruker D8 Advance, Cu radiation -40kV , 35mA).



Εικόνα 4.10: α) Τρίγωνο χαλκού που χρησιμοποιείται ως ηλεκτρόδιο εργασίας (W) στρέφοντας την ενεργή επιφάνεια προς την επιφάνεια του ηλεκτρολύτη β) Πλάκα χαλκού (W) που χρησιμοποιείται ως ηλεκτρόδιο εργασίας βυθίζοντας το πλήρως και στρέφοντας την ενεργή επιφάνεια προς το βοηθητικό ηλεκτρόδιο (C).

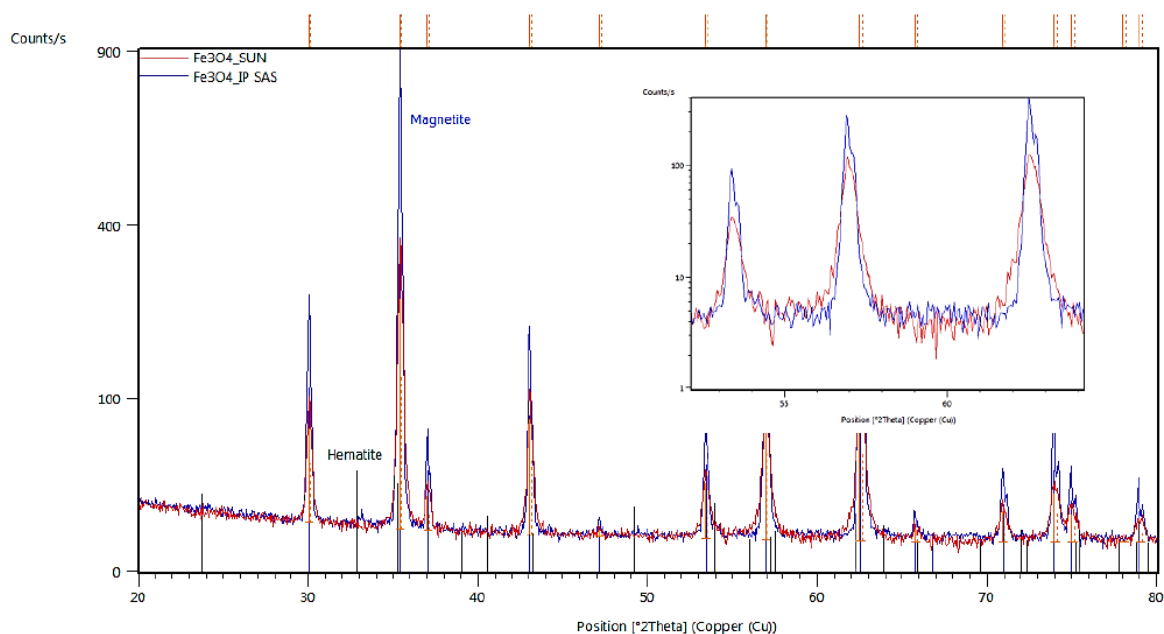
Επίσης πραγματοποιήθηκαν πειράματα που τώρα χρησιμοποιήσαμε μεγαλύτερη πυκνότητα ρεύματος θα αναφερθούμε παρακάτω πιο αναλυτικά ενώ όλες οι άλλες παράμετροι δεν μεταβλήθηκαν, όπως και αναφέρουμε αναλυτικά στην συνέχεια. Ως προεπεξεργασία επιφάνειας χρησιμοποιήθηκαν χαρτιά SiC με βαθμό αποξεστικής ικανότητας 800, 1500, 2500 και 4000 αντίστοιχα. Όλα τα προκατεργασμένα δείγματα καθαρίστηκαν με υπερήχους σε απιονισμένο νερό, αιθανόλη και ακετόνη, αντίστοιχα. Σε αυτή την περίπτωση, η ενεργή επιφάνεια των υποστρωμάτων μειώθηκε στα 0.5 cm^2 και στερεώθηκε με βερνίκι και μονωτική ταινία. Η γαλβανοστατική εναπόθεση πραγματοποιήθηκε σε ηλεκτροχημικό κελί δύο ηλεκτροδίων χρησιμοποιώντας ποτενσιοστάτη BioLogic SP 300. Ως αντίθετο ηλεκτρόδιο χρησιμοποιήθηκε πλέγμα πλατίνας.

Όσον αφορά το αποτέλεσμα της εναπόθεσης των λεπτών υμενίων, η διάταξη του ηλεκτροδίου εργασίας τέθηκε σε κατακόρυφη θέση. Το ηλεκτρολυτικό λουτρό, οι συγκεντρώσεις και οι ιδιότητες του ήταν οι ίδιες με αυτές που περιγράφηκαν παραπάνω. Η πυκνότητα του καθοδικού ρεύματος κυμαινόταν στο εύρος των $j = -0.075 - -1 \text{ A.cm}^{-2}$, ο χρόνος εναπόθεσης άλλαξε μεταξύ 30 sec σε 180 sec και η θερμοκρασία του λουτρού σε $T=90 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.3 Χαρακτηρισμός δειγμάτων οξειδίων του σιδήρου

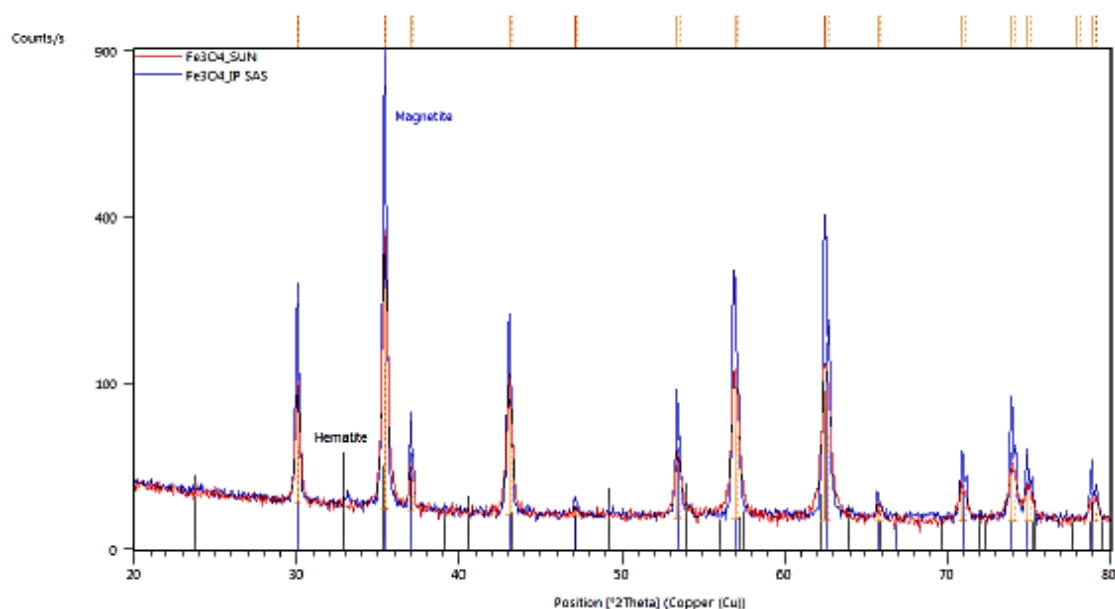
4.3.1 Δομική ανάλυση

Τα δισκία τα οποία παρασκευάστηκαν με την θερμική συγκαταβύθιση που αναφερθήκαμε σε προηγούμενη ενότητα από σωματίδια Fe_3O_4 . Στην IP SAS παρασκευάστηκε Fe_3O_4 με καθαρότητα 99% και μέγεθος κόκκου 2-4 μm . Η παρουσία μαγνητίτη φαίνεται από το αντίστοιχο φάσμα που XRD (Περίθλαση ακτινών Χ) της Εικόνας 4.11. Ο αιματίτης μπορεί να παρατηρηθεί στους $2\theta=32.8^\circ$ τα για το δείγμα που παράγεται στην IP SAS.

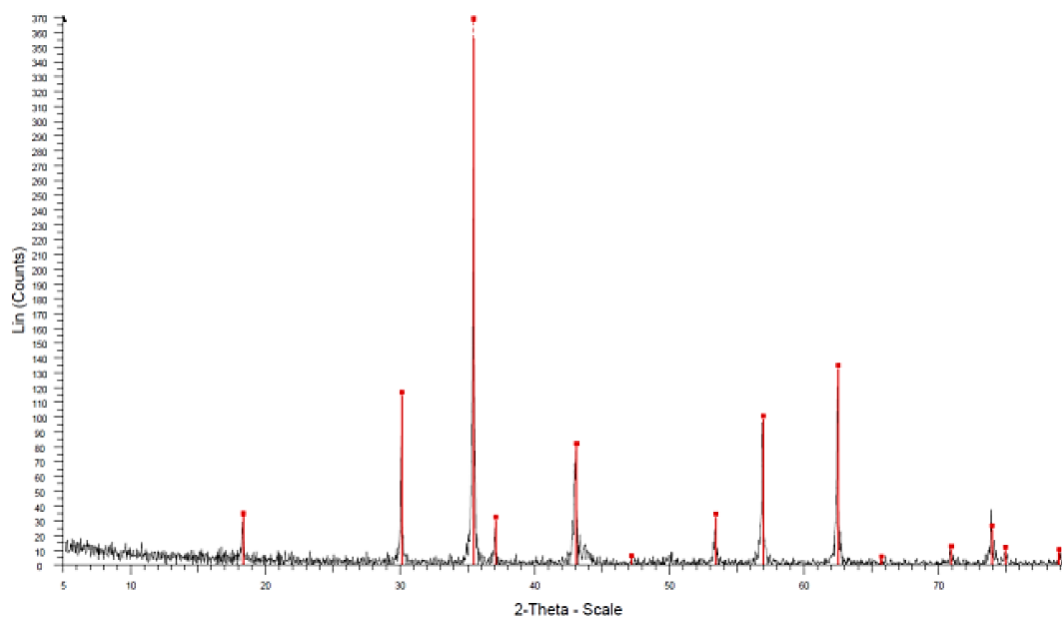


Εικόνα 4.11: XRD δισκίων που παρασκευάστηκαν από το SUN (κόκκινο) και το IP SAS (μπλε). Παρατηρούμε τον μαγνητίτη με τις μπλε γραμμές και αιματίτη με τις μαύρες γραμμές.

Μια τυπική απόκριση XRD στα δισκία που παρασκευάστηκαν στο πανεπιστήμιο της Νάπολης SUN και τα αντίστοιχα του CERTH απεικονίζεται στην Εικόνα 4.12 και στην Εικόνα 4.13, που δείχνει την παρουσία μαγνητίτη.



Εικόνα 4.12: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X δισκίων από SUN.

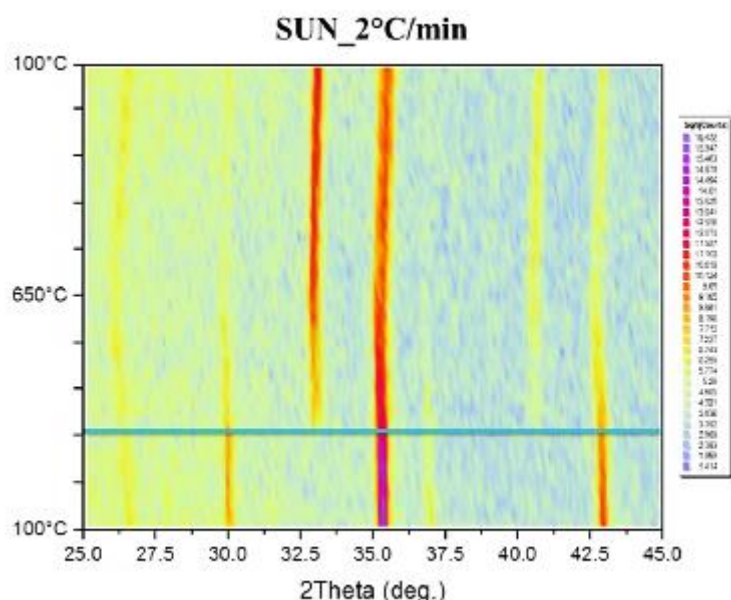


Εικόνα 4.13: Γράφημα περίθλασης ακτίνων X δισκίων από CERTH.

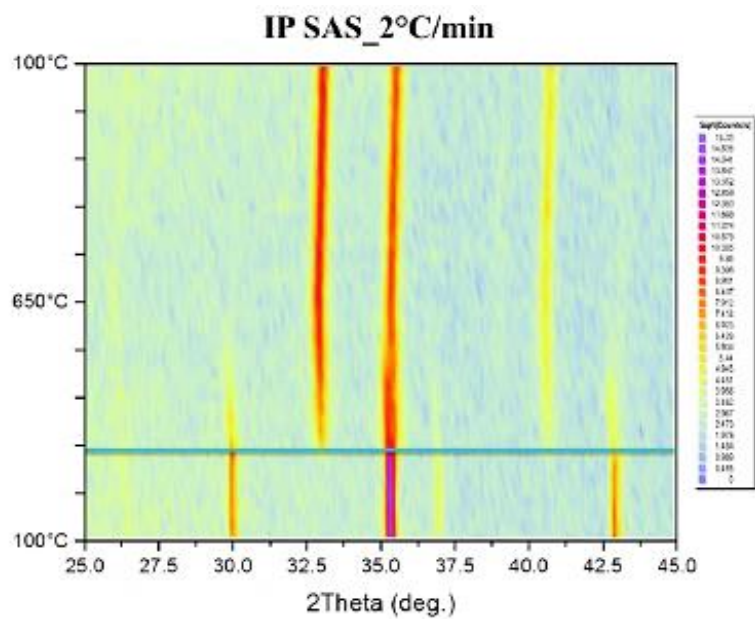
Οι μετασχηματισμοί φάσεων μελετήθηκαν με τα in-situ XRD που παρουσιάζονται στην Εικόνα 4.14 και 4.15. Τα δείγματα ήταν κονιάματα τα οποία

είχαν υποστεί άλεση για να ληφθεί μια λεπτή σκόνη που θα μπορούσε να εναποτεθεί στη θήκη δείγματος του κλιβάνου. Η δύναμη άλεσης διατηρήθηκε ελάχιστη για τη διατήρηση της δομής των δισκίων. Χρησιμοποιήθηκε εκθετικά γραμμική αύξηση της θερμότητας με ενδεικνυόμενο ρυθμό για να ληφθούν καλά καθορισμένα μέγιστα περίθλασης κατά την μέτρηση. Το περιθλασίμετρο διαμορφώθηκε για παράλληλο φωτισμό δέσμης με δευτερεύοντα μονοχρωμάτορα LiF για την καταστολή του φθορισμού από τα δισκία που περιέχουν Fe.

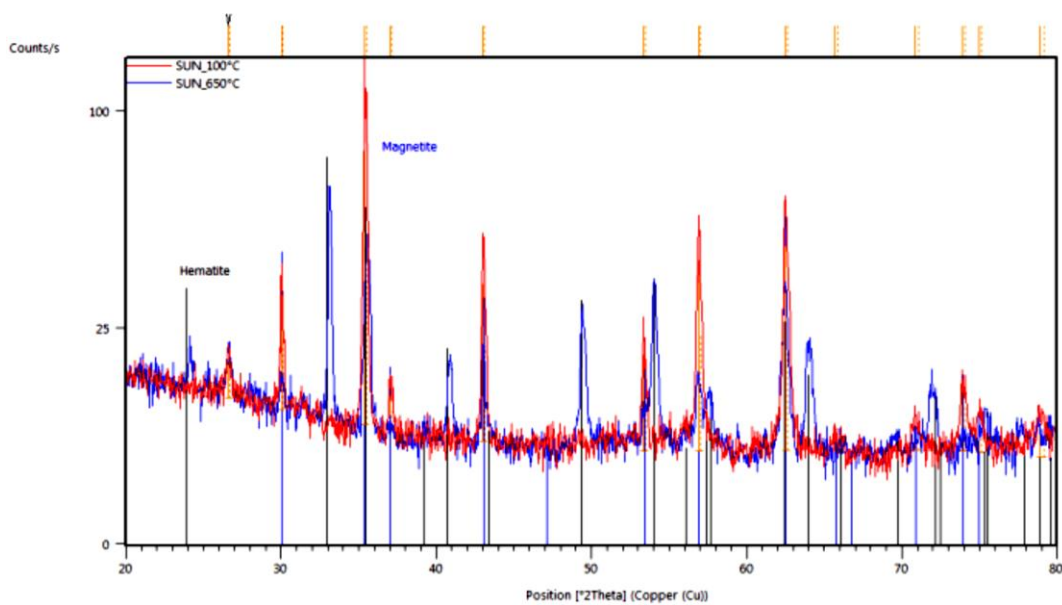
Τα δισκία μαγνητίτη μετατρέπονται σε αιματίτη κοντά στους 300 °C. Μετά τον μετασχηματισμό δεν παρατηρήθηκε άλλη αλλαγή φάσης. Τα δισκία που παρέχονται από τη SUN παρουσιάζουν τον μετασχηματισμό σε υψηλότερη θερμοκρασία από τα δισκία που παρασκευάζονται στην Σλοβακική Ακαδημία Επιστημών Ινστιτούτο Φυσικής (IP SAS). Αυτό μπορεί να αποδοθεί στο μικρότερο μέγεθος των νανοσωματιδίων Fe₃O₄ στα δισκία SUN. Λεπτομερής εξέταση φαίνεται στην Εικόνα 4.14 και στην Εικόνα 4.15. Τα υπό μελέτη δισκία εμφανίζουν την αντίστοιχη κορυφή του μαγνητίτη και του αιματίτη αντίστοιχα. Τα μέγιστα περίθλασης $2\theta=26^\circ$, αντιστοιχούν στο SiO₂ που υπάρχει ως ένα λεπτό στρώμα που αναπτύσσεται στη μη ανακλαστική υποδοχή δείγματος Si.



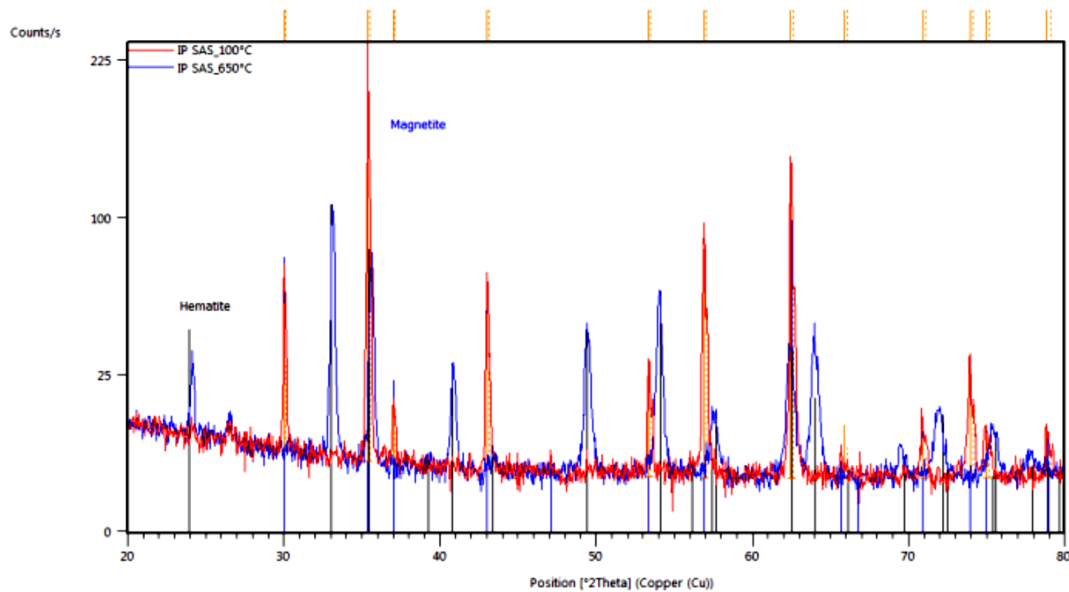
Εικόνα 4.14: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X σε ατμοσφαιρικές συνθήκες με ενδεικνυόμενο ρυθμό θέρμανσης.



Εικόνα 4.15: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων Χ σε ατμοσφαιρικές συνθήκες με ενδεικνυόμενο ρυθμό θέρμανσης.



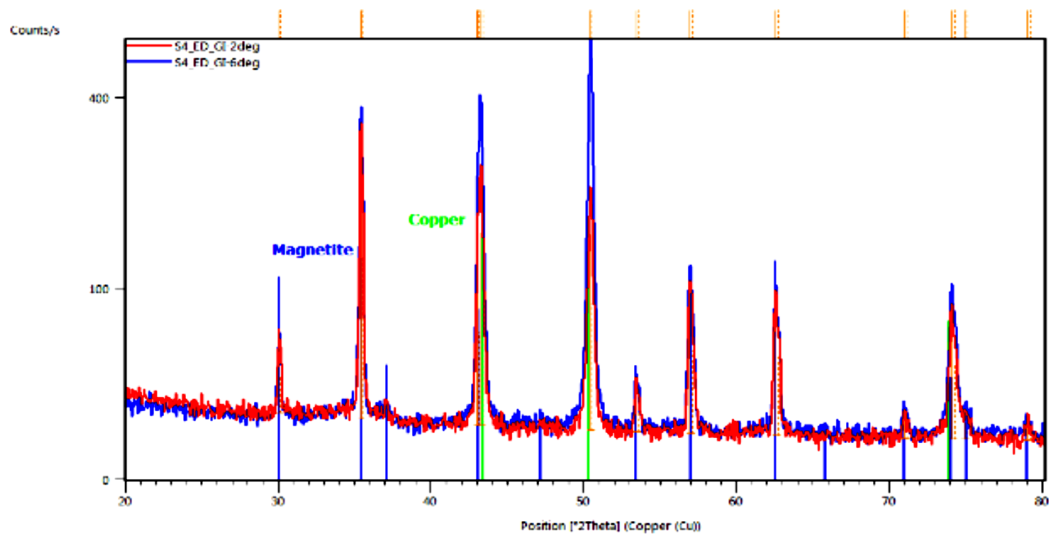
Εικόνα 4.16: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων Χ σε δισκία μαγνητίτη που έχουν υποστεί θερμική ανόπτηση σε υποδεικνυόμενες θερμοκρασίες. Σημειωμένα φάσματα μαγνητίτη (μπλε γραμμές) και αιματίτη (μαύρες γραμμές). Καταλύτης παρασκευασμένος στη SUN.



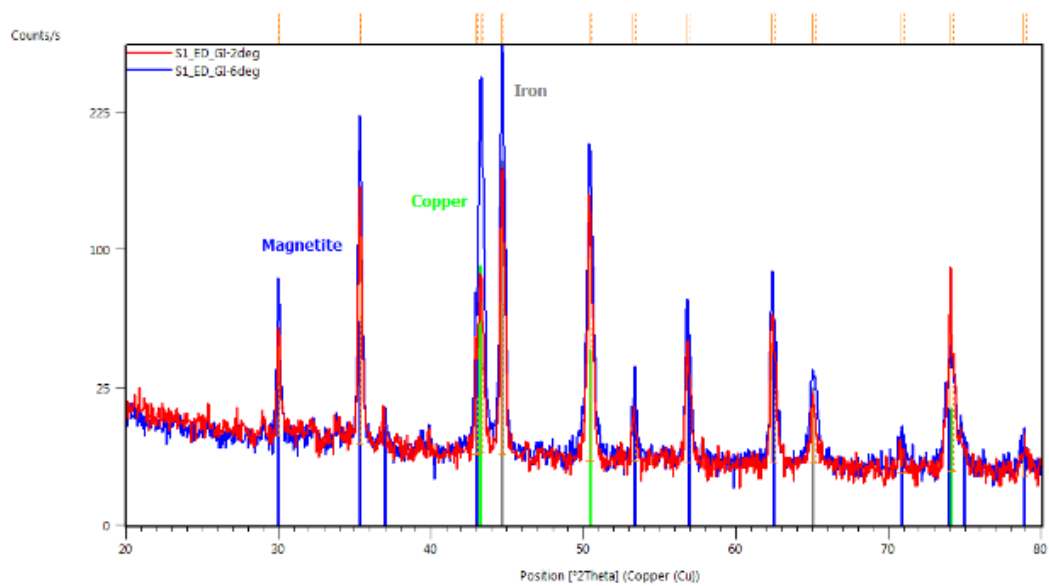
Εικόνα 4.17: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων Χ σε δισκία μαγνητίτη που έχουν υποστεί θερμική ανόπτηση σε υποδεικνυόμενες θερμοκρασίες. Σημειωμένα φάσματα μαγνητίτη (μπλε γραμμές) και αιματίτη (μαύρες γραμμές). Καταλύτης παρασκευασμένος στη IP SAS.

Πραγματοποιήθηκε επίσης κρυσταλλογραφική μελέτη των δειγμάτων λεπτών υμενίων οξειδίου του σιδήρου. Οι εικόνες οι οποίες ακολουθούν μας επιβεβαιώνουν την ύπαρξη του μαγνητίτη. Η Εικόνα 4.18 δείχνει τα αποτελέσματα δείγματος που παρασκευάστηκε σε 3300 δευτερόλεπτα σε λουτρό 70°C με πυκνότητα ρεύματος -5 mA.cm^{-2} . Το XRD αυτού του δείγματος υποδεικνύει την παρουσία μαγνητίτη (μπλε γραμμές) και χάλκινου υποστρώματος (πράσινες γραμμές). Η γωνία πρόσπτωσης ήταν 2 (κόκκινη καμπύλη) και 6 μοίρες (μπλε καμπύλη), αντίστοιχα.

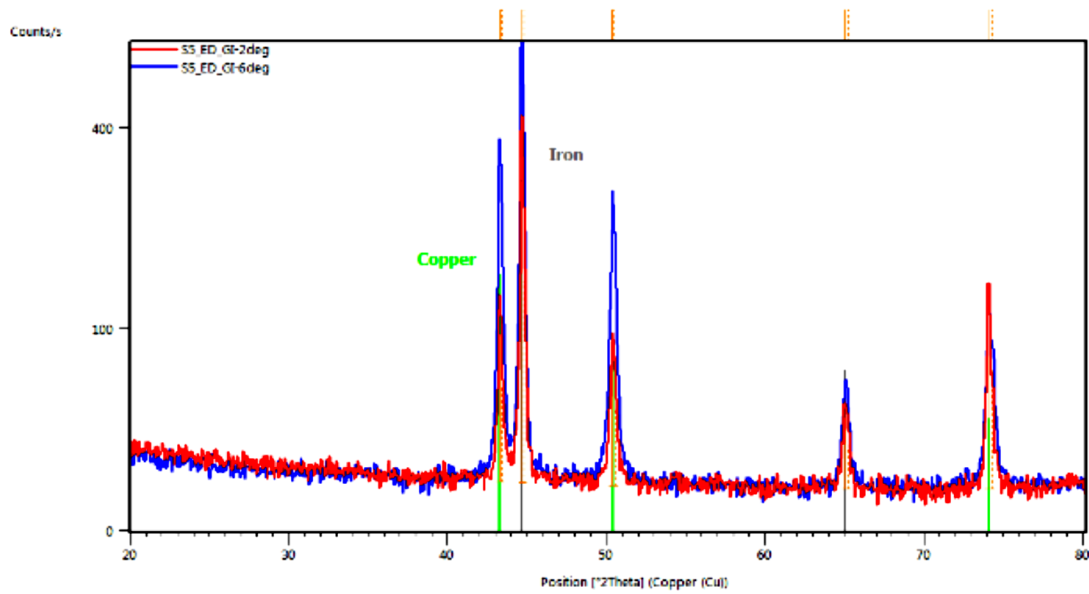
Στην Εικόνα 4.19 φαίνονται τα αποτελέσματα του δείγματος με τις ίδιες συνθήκες όπως στην Εικόνα 4.18, αλλά στην περίπτωση αυτή η πυκνότητα ρεύματος ήταν -9 mA.cm^{-2} . Εδώ, τα λαμβανόμενα φάσματα XRD υποδεικνύουν την παρουσία σιδήρου με τις γκριζες γραμμές και του χαλκού με τις πράσινες γραμμές. Η γωνία πρόσπτωσης ήταν 2 (κόκκινη καμπύλη) και 6 μοίρες (μπλε καμπύλη), αντίστοιχα. Η εικόνα 4.20 και 4.21 μας παρουσιάζουν τα αποτελέσματα του XRD που ελήφθη από το ίδιο δείγμα με συνθήκες εναπόθεσης 2h εναπόθεσης σε λουτρό 85°C και πυκνότητα ρεύματος -12.5 mA.cm^{-2} .



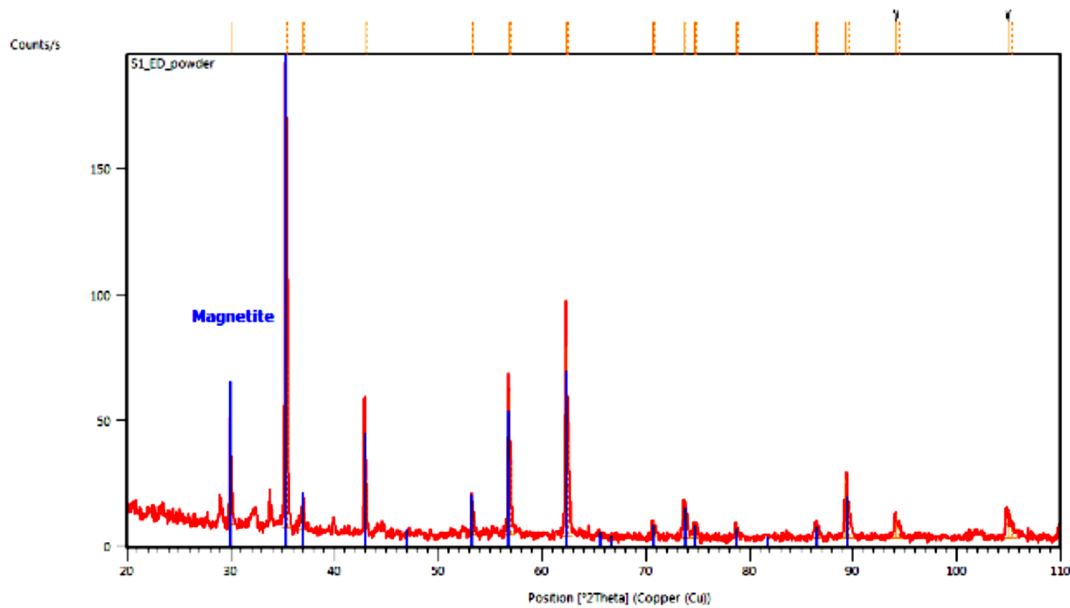
Εικόνα 4.18: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων Χ με ηλεκτροχημική εναπόθεση με στόχο την δημιουργία λεπτών υμενίων οξειδίου του σιδήρου που παρασκευάστηκαν με $\Delta t = 3300$ s, $T = 70$ °C, $j = -5$ mA cm⁻².



Εικόνα 4.19: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων Χ με ηλεκτροχημική εναπόθεση με στόχο την δημιουργία λεπτών υμενίων οξειδίου του σιδήρου που παρασκευάστηκαν με $\Delta t = 3300$ s, $T = 70$ °C, $j = -9$ mA cm⁻².



Εικόνα 4.20: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων Χ με ηλεκτροχημική εναπόθεση με στόχο την δημιουργία λεπτών υμενίων οξειδίου του σιδήρου που παρασκευάστηκαν με $\Delta t = 7200 \text{ s}$, $T = 85^\circ\text{C}$, $j = -12,5 \text{ mA cm}^{-2}$.



Εικόνα 4.21: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων Χ από σωματίδια που παρήχθησαν από την επιφάνεια του λεπτού υμενίου του προηγούμενου δείγματος.

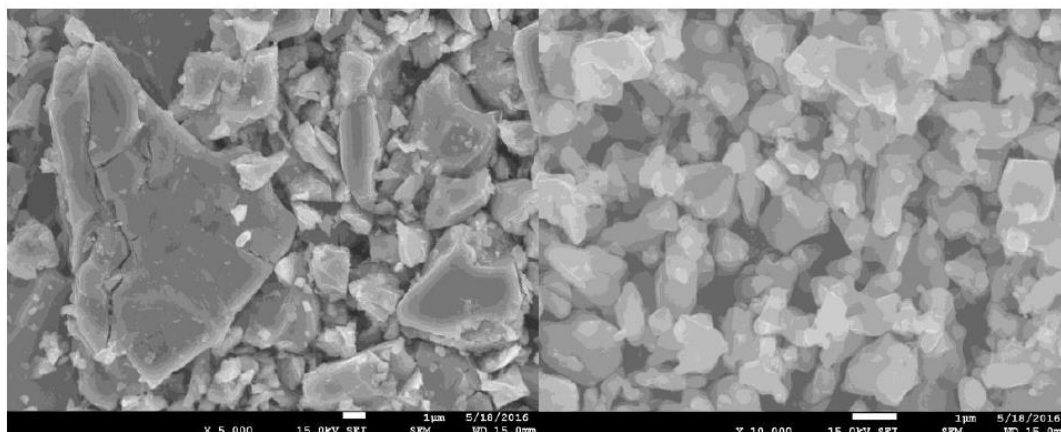
Στην Εικόνα 4.20 η ανάλυση XRD πραγματοποιήθηκε στο δείγμα μαζί με το υπόστρωμα. Σαφείς ενδείξεις μαγνητίτη έχουμε στις μπλε γραμμές καθώς και σιδήρου στις αντίστοιχες γκρίζες γραμμές, επίσης και του χαλκού ως υπόστρωμα με τις πράσινες γραμμές. Η Εικόνα 4.21 δείχνει το αντίστοιχο XRD μόνο του εναποτεθειμένου υλικού από το ίδιο δείγμα με το 4.20. Ανιχνεύεται μόνο φάση μαγνητίτη με τις μπλε γραμμές, η γωνία ήταν 2 μοίρες. Τα αποτελέσματα XRD δείχνουν σαφείς ενδείξεις μαγνητίτη εάν η πυκνότητα ρεύματος δεν υπερβαίνει τα 8 mA.cm^{-2} πυκνότητα καθοδικού ρεύματος.

4.3.2 Ανάλυση Μικροδομής

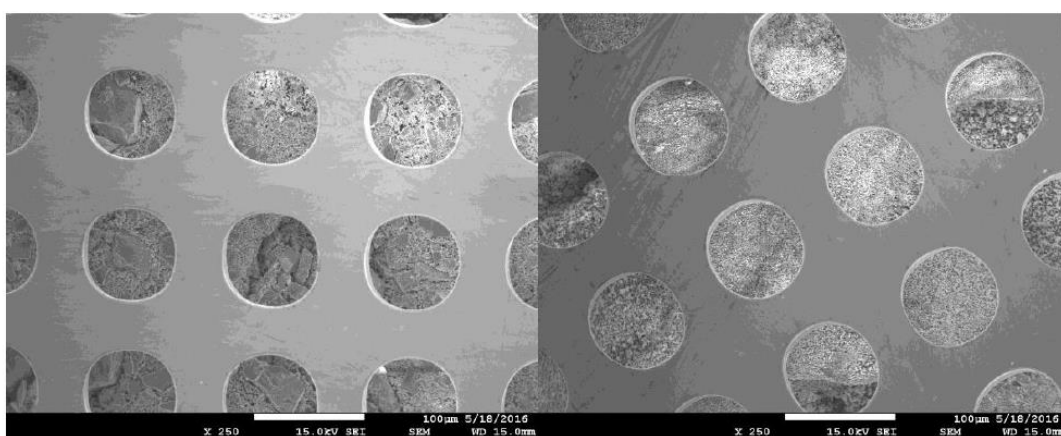
Η μορφολογία των νανοσωματιδίων μετά την παρασκευή τους μελετήθηκε με τη χρήση της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM), όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα 4.22. Το μέγεθος των σωματιδίων είναι μεγαλύτερο για το δείγμα που παρασκευάστηκε από το SUN. Το μέγεθος των σωματιδίων του δείγματος που παρασκευάστηκε στο IP SAS συμφωνεί με τις προδιαγραφές του κατασκευαστή και παρουσιάζει ομοιογενή κατανομή μεγέθους

Το δείγμα που παρασκευάστηκε στο SUN παρουσιάζει διαφορετική κατανομή μεγεθών που κυμαίνεται από πολύ λεπτά σωματίδια μικρού μεγέθους έως σωματίδια με μέγεθος που αυξάνεται κατά $50 \mu\text{m}$ που φαίνεται στις εικόνες 4.22 και 4.23. Όπως μπορεί να φανεί το πορώδες των παρασκευασμένων δισκίων είναι υψηλότερο για το δισκίο που παρασκευάστηκε στο IP SAS.

Κατά τη διενέργεια σάρωσης ηλεκτρονικού μικροσκοπίου (SEM), το πλέγμα που φαίνεται στην Εικόνα 4.23 προστατεύει τη επιμόλυνση του συστήματος μικροσκοπίου από την λεπτή μαγνητική σκόνη στο πόλο, το φακό και το σύστημα του ανιχνευτή. Μπορούμε με βεβαιότητα να δηλώσουμε ότι το μέγεθος των κόκκων είναι μικρότερο στο δισκίο που παρασκευάζεται στο SUN παρά στο IP SAS παρά την παρατηρούμενη κατανομή μεγέθους κόκκου.



Εικόνα 4.22: SEM δειγμάτων που παρασκευάστηκαν από SUN (αριστερά) και IP SAS (δεξιά).



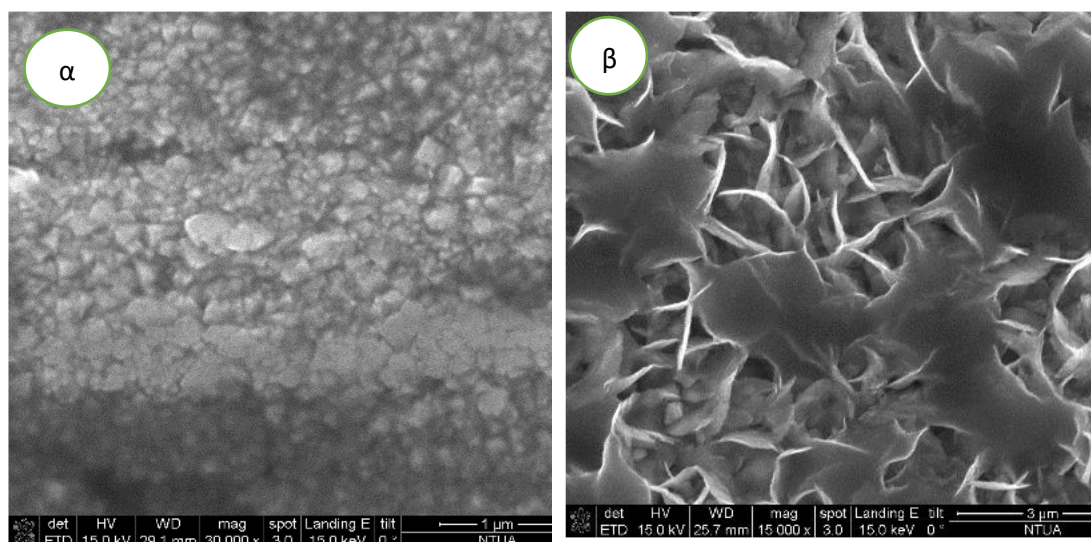
Εικόνα 4.23: SEM μικρότερης μεγέθυνσης των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν από SUN (αριστερά) και IP SAS (δεξιά).

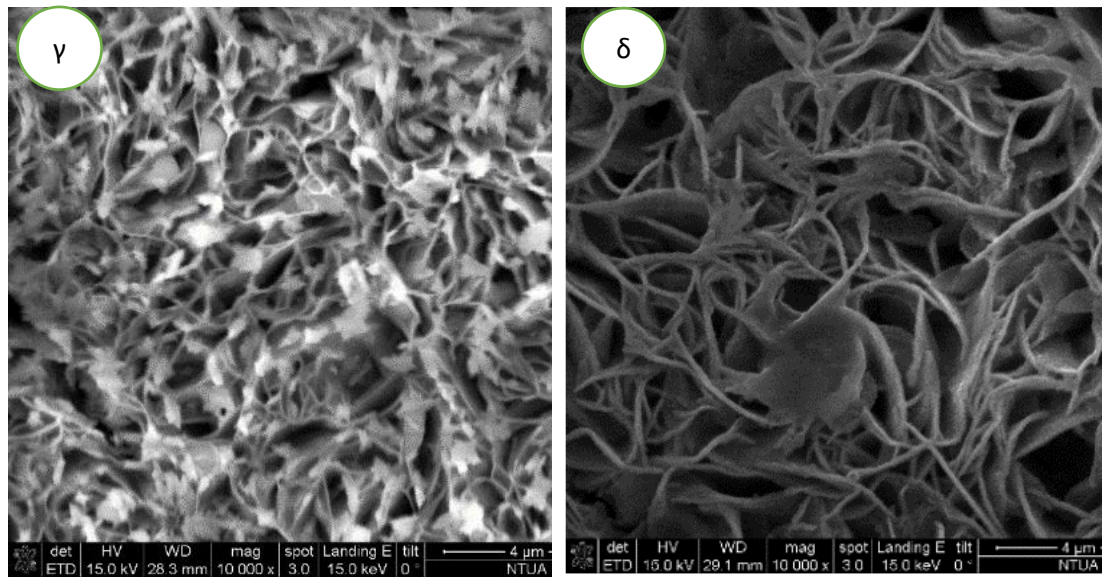
Όσον αφορά τα δείγματα λεπτών υμενίων, πραγματοποιήθηκε ανάλυση με χρήση της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης SEM. Η Εικόνα 4.24 δείχνει 4 διαφορετικές εικόνες SEM των παρασκευασμένων δειγμάτων. Η Εικόνα 4.24(α) λήφθηκε σε δείγμα που παρασκευάστηκε σε περίοδο εναπόθεσης 300 δευτερολέπτων σε θερμοκρασία 60°C με πυκνότητα ρεύματος -7.5 mA cm^{-2} και το ονομαστικό πάχος ήταν 2.24 µm. Στην Εικόνα 4.24 (β) φαίνεται η μορφολογία του δείγματος που παρασκευάστηκε με χρόνο εναπόθεσης 300 δευτερολέπτων στους 70 °C με πυκνότητα ρεύματος -5 mA cm^{-2} με ονομαστικό πάχος 23.55 µm. Η Εικόνα 4.24(γ) παρουσιάζει το SEM του δείγματος που έχει εναποτεθεί με την ίδια θερμοκρασία και την ίδια πυκνότητα ρεύματος με 4.24(β) αλλά εκτεταμένο χρόνο εναπόθεσης ίσο με 900s ($d_n = 30.28 \mu\text{m}$). Η Εικόνα 4.24(δ) παρουσιάζει το SEM του

δείγματος που παρασκευάστηκε στην υψηλότερη θερμοκρασία ίση με 90°C με χρόνο εναπόθεσης 300s και πυκνότητα ρεύματος -7.5 mA cm^{-2} ($dn=4.42 \text{ }\mu\text{m}$).

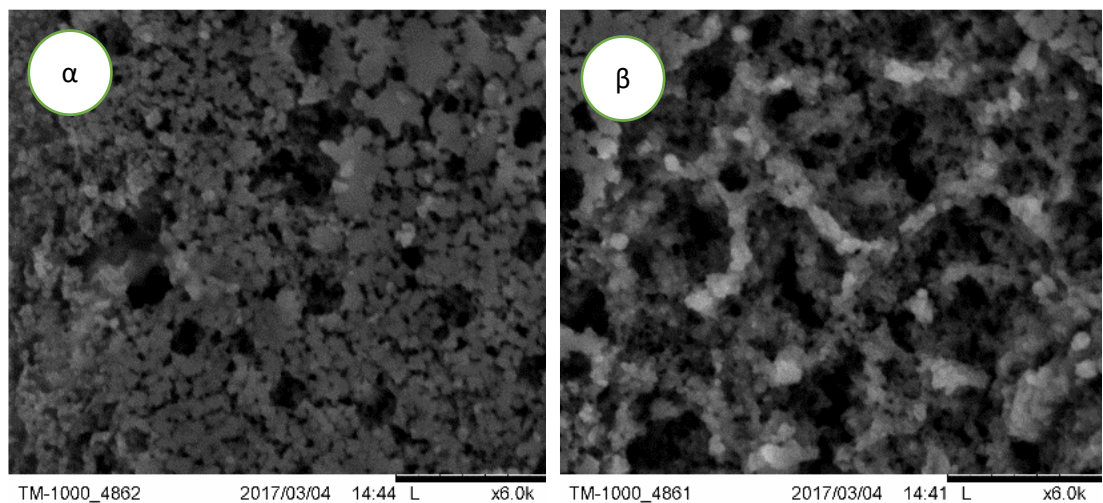
Οι εικόνες 4.24 και 4.25 SEM δείχνουν καθαρά τις δομικές αλλαγές αυξάνοντας τη θερμοκρασία της εναπόθεσης. Η νηματοιειδής δομή αποθέσεως έχει παρατηρηθεί στους 90°C. Η εικόνα 4.25 δείχνει τα πρώτα πολλά υποσχόμενα αποτελέσματα της ηλεκτροχημικής εναπόθεσης τρισδιάστατων δομών με βάση το σίδηρο.

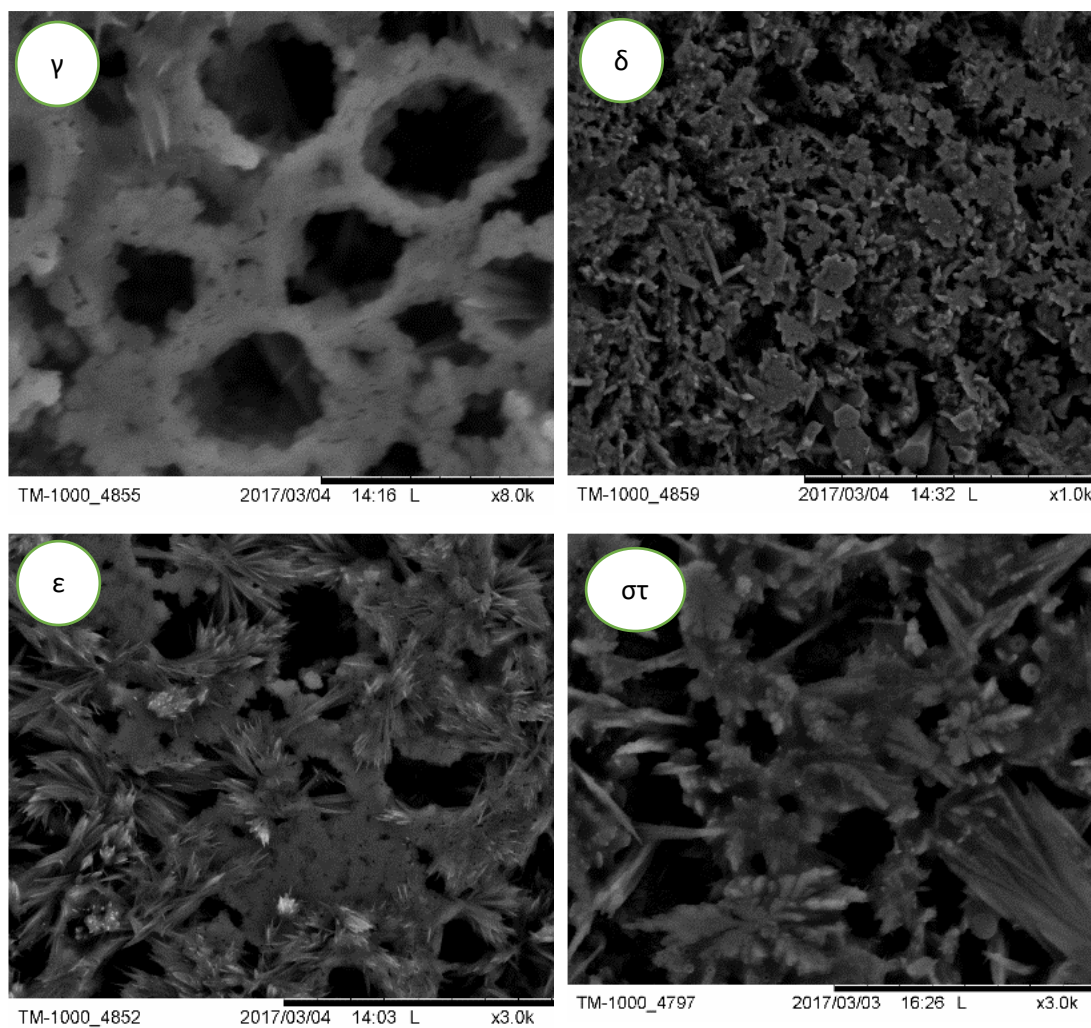
Μια τέτοια δομή ήταν αποτέλεσμα εφαρμογής μεγαλύτερης πυκνότητας ρεύματος, δηλαδή από τιμές που κυμαίνονται από -0.375 Acm^{-2} έως -1 Acm^{-2} με διαφορετικούς χρόνους απόθεσης. Από την Εικόνα 4.25(α) έως την Εικόνα 4.25(γ) παρατηρούμε μια αντιπροσωπευτική εικόνα τρισδιάστατων δομών με εύρος μεγέθους πόρων σε 2-6 μm . Άλλος τύπος απόθεσης μπορεί να παρατηρηθεί στην Εικόνα 4.25(δ) έως την Εικόνα 4.25(ε) με πολλούς δενδρίτες κατά μήκος των πλευρών των πόρων χρησιμοποιώντας πυκνότητα ρεύματος -0.375 Acm^{-2} με διαφορετικούς χρόνους εναπόθεσης. Ο σχηματισμός πορώδους στρώματος δεν είναι τόσο εμφανής όπως στην προηγούμενη περίπτωση, αλλά το μέγεθος των πόρων είναι κοντά στο ίδιο εύρος από τους πόρους που σχηματίζονται στο -1 Acm^{-2} .





Εικόνα 4.24: Εικόνες SEM δειγμάτων ηλεκτροαπόθεσης οξειδίου του σιδήρου με διαφορετικές παραμέτρους εναπόθεσης (α) $\Delta t = 300$ s, $T = 60^\circ\text{C}$, $j = -7,5$ mA cm⁻² σε μεγέθυνση 30000X, (β) $\Delta t = 300$ s, $T = 70^\circ\text{C}$, $j = -5$ mA cm⁻² σε μεγέθυνση 15 000X, (γ) $\Delta t = 900$ s, $T = 70^\circ\text{C}$, $j = -5$ mA cm⁻² σε μεγέθυνση 10000X (δ) $\Delta t = 300$ s, $T = 90^\circ\text{C}$, $j = -7,5$ mA cm⁻² σε μεγέθυνση 10000X.





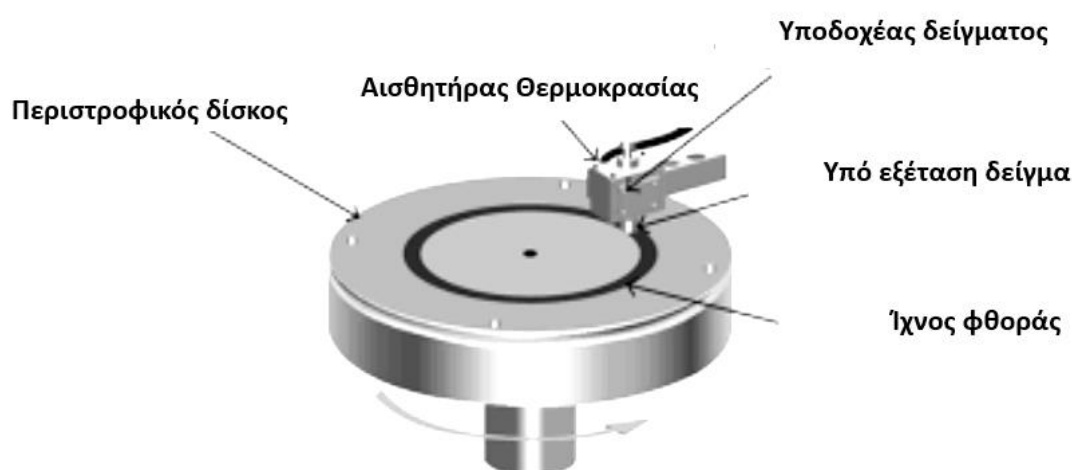
Εικόνα 4.25: Οι εικόνες SEM αποτιθέμενων πορωδών λεπτών υμενίων με διαφορετική μεγέθυνση σε πυκνότητα ρεύματος $j = -1 \text{ A.cm}^{-2}$ για (α) $\Delta t=30\text{s}$ (β) $\Delta t=60\text{s}$ (γ) $\Delta t=90\text{s}$ χρόνο απόθεσης, και $j = -0.375 \text{ A.cm}^{-2}$ για (δ) $\Delta t=30\text{s}$ (ε) $\Delta t=60\text{s}$ (στ) $\Delta t=90\text{s}$ χρόνος εναπόθεσης.

Δυο τύποι υμενίων υλοποιήθηκαν μέσω ηλεκτροχημικής εναπόθεσης. Τα αποτελέσματα SEM από τα δημιουργούμενα αυτά λεπτά υμένια δείχνουν ότι οι νηματώδεις δομές μπορούν να ληφθούν με χαμηλές πυκνότητες ρεύματος ($j < -10 \text{ mA.cm}^{-2}$) αυξάνοντας τη θερμοκρασία του διαλύματος μέχρι τους $T=90^\circ\text{C}$. Τα αποτελέσματα από τα γραφήματα XRD των αποτιθέμενων λεπτών υμενίων έχουν σαφή ένδειξη φάσης μαγνητίτη στο χάλκινο ηλεκτρόδιο εάν η πυκνότητα ρεύματος δεν υπερβαίνει τα -8 mAcm^{-2} .

Θα πρέπει να γίνουν πολυάριθμοι χαρακτηρισμοί πριν καταλήξουμε σε ισχυρά συμπεράσματα στην παρασκευή των συγκεκριμένων δομών. Ωστόσο, τα αποτελέσματα της εναπόθεσης λεπτών υμενίων σημαίνουν ότι η χρήση μεγαλύτερων αρνητικών πυκνοτήτων ρεύματος μπορεί να οδηγήσει στην εναπόθεση καθαρού σιδήρου που δεν είναι ο στόχος της εργασίας. Ως εκ τούτου, μπορούν να εξεταστούν διάφορες λύσεις για τη λήψη νανοαφρών μαγνητίτη στο υπόστρωμα Cu όπως πρόσθετα και χημικοί παράγοντες για τη διεύρυνση του εύρους εναπόθεσης της φάσης μαγνητίτη. Επίσης, η μετα-θερμική επεξεργασία των νανοαφρών σιδήρου σε κλίβανο του εμπορίου μπορεί να γίνει για να ληφθεί η προτιμώμενη κατάσταση οξειδίου του σιδήρου

4.4 Μηχανικές ιδιότητες

Οι μηχανικές ιδιότητες των δισκίων και των υμενίων είναι χρήσιμες για την αντιμετώπιση προβλημάτων και για τη λειτουργική ικανότητα στους αντιδραστήρες. Δυο κύριες μηχανικές ιδιότητες είναι χρήσιμες, οι οποίες ποσοτικοποιούν τα προβλήματα χειρισμού: οι ιδιότητες φθοράς και κάμψης των δισκίων και των υμενίων. Οι ιδιότητες φθοράς των δισκίων και των λεπτών υμενίων έχουν δοκιμαστεί από το πείραμα pin-on-disk που απεικονίζεται στην Εικόνα 4.26.



Εικόνα 4.26: Η σχηματική απεικόνιση της χρησιμοποιούμενης pin-on-disk.

Σύμφωνα με αυτή τη διάταξη, χρησιμοποιείται ένα μικρό βάρος για να τοποθετηθεί ένας σφαιρικός πείρος πάνω από τα δισκία ή τα λεπτά υμένια. Η φθορά

υπολογίζεται από τη δύναμη που ασκείται σε μια κυψέλη φορτίου που στηρίζει τον σφαιρικό πείρο της διάταξης. Το υλικό που αποκολλάται από την επιφάνεια του δισκίου είναι επίσης ένδειξη των ιδιοτήτων φθοράς των δισκίων. Η φθορά ορίστηκε ως 0.2N και 0.15N για τα δισκία της SUN και τα λεπτά υμένια αντίστοιχα. Τα δισκία της SUN και τα λεπτά υμένια άντεξαν κατακόρυφες δυνάμεις έως και 0.1 N, ενώ τα δισκία του CERTH ήταν ικανά να αντέξουν 10-11 N.

Από αυτά τα αποτελέσματα συνήχθη το συμπέρασμα ότι οι καλύτερες ιδιότητες ορίστηκαν για τα δισκία του CERTH και ακολουθούσαν τα λεπτά υμένια του CERTH. Οι ιδιότητες κάμψης παρακολουθήθηκαν με τη χρήση του οργάνου τάσης-παραμόρφωσης του Εργαστηρίου Φυσικής Μεταλλουργίας. Η δύναμη κάμψης πριν από το σπάσιμο των δισκίων SUN προσδιορίστηκε σε 5N, ενώ η ίδια τιμή για τα δισκία CERTH ήταν 650 N. Τα λεπτά υμένια δεν μπορούσαν να δείξουν δύναμη θραύσης κάμψης, αν και οι δοκιμές μικροδομής έδειξαν σπάσιμο σε γωνίες μεγαλύτερες από 30°.

Μια απλή μέθοδος δοκιμής για να ελέγξουμε την ικανότητα χειρισμού των παραγόμενων δισκίων ήταν δύο electrical alligator clips τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για το χειρισμό των δισκίων. Σε περίπτωση που τα δισκία έσπαγαν κατά τον χειρισμό, δεν θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν στον αντιδραστήρα, καθώς αυτά τα clips ήταν το σκληρότερο δυνατό μέσο χειρισμού αυτών των δισκίων. Στην περίπτωση των καταλυτών λεπτής υμενίων, οι μηχανικές ιδιότητες δεν είναι σημαντικές, μετά την ανάπτυξη τους, επειδή δημιουργήθηκαν ηλεκτρικές επαφές από ασήμι με την συγκεκριμένη προστασία που πραγματοποιήθηκε στο όργανο PVD του ΕΜΠ, δικαιολογούσαν ηλεκτρική σύνδεση χωρίς να απαιτείται μηχανική αντοχή.

4.5 Θερμοδυναμικές ιδιότητες

Οι θερμικές και μαγνητικές ιδιότητες διερευνήθηκαν χρησιμοποιώντας θερμοβαρυμετρικές και θερμιδομετρικές μεθόδους. Οι θερμοβαρυμετρικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε μη κονιοποιημένα κομμάτια δισκίων οξειδίου του σιδήρου, με μάζα στο εύρος 20-30 μg. Πειράματα έγιναν και με εφαρμοσμένο

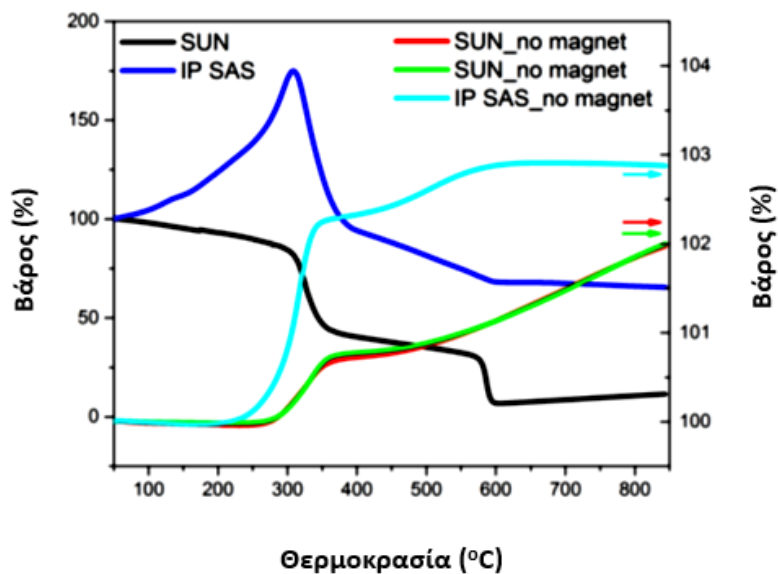
μαγνητικό πεδίο 20 mT. Οι θερμοδομετρικές μετρήσεις χρησιμοποίησαν την ίδια μάζα δείγματος όπως περιγράφηκε παραπάνω.

Οι θερμοβαρυμετρικές μετρήσεις χωρίς εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο φαίνονται στην Εικόνα 4.27 και 4.28. Η ακρίβεια μέτρησης επιβεβαιώνεται μεταβάλλοντας τη μάζα του δείγματος κατά 32 μg για την κόκκινη καμπύλη και κατά 27 μg για την πράσινη καμπύλη. Η γενικότερη τάση στην μεταβολή του βάρους είναι ίδια και για τα δύο δείγματα και δεν υπερβαίνει το 2% της συνολικής αλλαγής μάζας. Ωστόσο, μπορεί κανείς να δει αντιστοιχία με την αλλαγή στη μεταβολή του βάρους (περίπου 50%) και με την περίθλαση ακτίνων X παρατηρούμε τον μετασχηματισμός του μαγνητίτη σε αιματίτη στο ίδιο εύρος θερμοκρασίας.

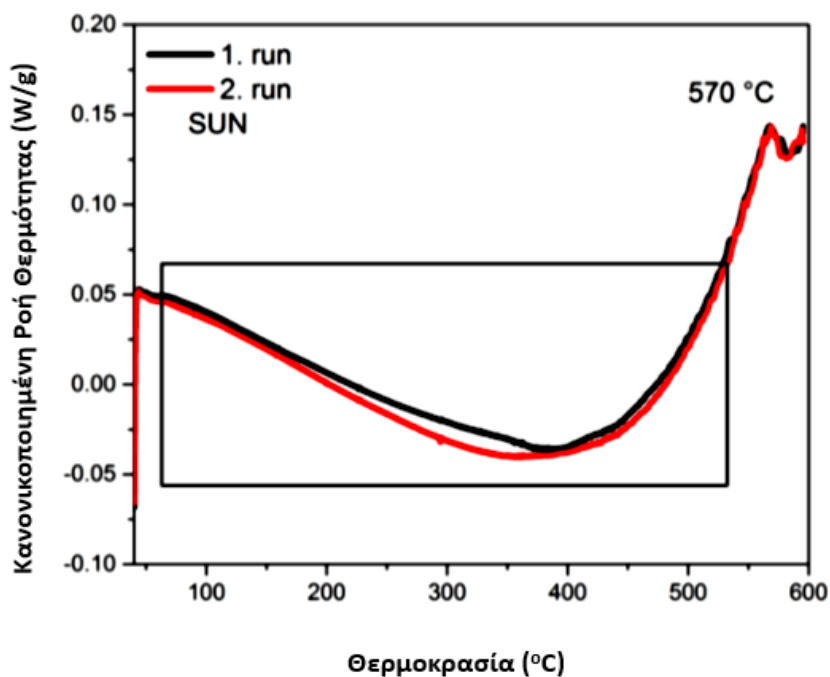
Οι θερμοβαρυμετρικές μετρήσεις με εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο αποκαλύπτουν τον μετασχηματισμό μαγνητίτη σε αιματίτη ως μείωση του βάρους (Εικόνα 4.27). Το δισκίο που δημιουργήθηκε από την SUN παρουσιάζει απότομη μείωση στους 300°C ακολουθούμενη από μετάβαση Curie στους 570 °C. Το δισκίο που παρασκευάστηκε από την IP SAS παρουσιάζει αύξηση έως και 290 °C. Η μείωση του βάρους αντιστοιχεί σε μετασχηματισμό φάσης από μαγνητίτη σε αιματίτη, και στις δυο περιπτώσεις παρατηρείται μια πιο αργή μείωση μετά τον μετασχηματισμό μαγνητίτη-αιματίτη.

Τα γραφήματα XRD δεν κατέδειξαν καμία άλλη αλλαγή σε ατμοσφαιρικές συνθήκες. Το σημείο Curie για το δισκίο που δημιουργήθηκε στο IP SAS παρατηρείται στους 576 °C. Αυτή η παρατήρηση επιβεβαιώνει τη δήλωση του μικρότερου μεγέθους κόκκων στο δείγμα SUN αφού η μείωση της θερμοκρασίας Curie, στο δείγμα μαγνητίτη συνοδεύεται από μικρότερο μέγεθος των κρυστάλλων που τον αποτελούν.

Αξίζει να σημειωθεί ότι το δείγμα διατηρήθηκε σε καλά ελεγχόμενη ατμόσφαιρα Ar. Ένα ζήτημα που μπορεί να προκύψει είναι τη στιγμή της εισαγωγής του δείγματος στον θερμοβαρυτικό θάλαμο του που οδηγεί σε έκθεση της συσκευής στον αέρα του περιβάλλοντος. Επομένως, η παρουσία μίγματος οξυγόνου-αζώτου δεν μπορεί να αποφευχθεί. Για να αποφευχθεί η επιμόλυνση της θερμοβαρυμετρικής συσκευής πραγματοποιήθηκε καθαρισμός του οργάνου με διάρκεια μεγαλύτερη από 10 λεπτά για κάθε μέτρηση.



Εικόνα 4.27: Θερμοβαρυμετρικές μετρήσεις των μελετηθέντων δισκίων. Ρυθμός θέρμανσης 10°C/min, ροή Ar 40ml/min.



Εικόνα 4.28: Θερμιδομετρικές μετρήσεις των μελετηθέντων δισκίων. Ρυθμός θέρμανσης 10°C/min, ροή Ar 40ml/min.

Για να διερευνηθεί η πιθανή οξείδωση του υλικού μας από το όργανο και να αποφευχθεί η πιθανή περιεκτικότητα σε υπολειπόμενο οξυγόνο στις κοιλότητες του

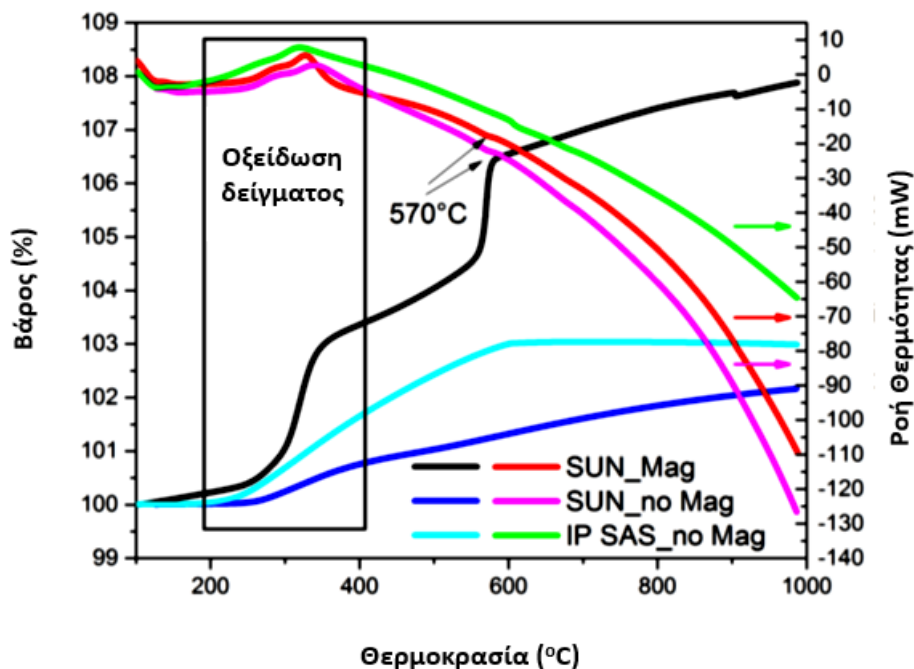
δείγματος πραγματοποιήθηκαν δύο άλλες μετρήσεις σε δυο διαφορετικά περιβάλλοντα οργάνων. Η πρώτη μέτρηση πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας ένα τυπικό θερμιδόμετρο αντιστάθμισης ισχύος με μικροσκοπικό όγκο κλιβάνου (<10 ml), η συνεχής ροή Ar πραγματοποιήθηκε καθόλη την διάρκεια της μέτρησης από το κάτω μέρος του κλιβάνου και το δείγμα ήταν εγκλεισμένο σχεδόν ερμητικά. Το δείγμα τοποθετήθηκε σε μια κάψα Al και πιέστηκε χρησιμοποιώντας μια τυπική πρέσα επιτυγχάνοντας έτσι τον ελάχιστο ελεύθερο όγκο στην επιφάνεια του δείγματος.

Σε αυτή την περίπτωση μπορούμε να υποθέσουμε ότι το δείγμα μείωνε τις πιθανότητες να οξειδωθεί, η ροή Ar διατηρήθηκε στα 40 ml/min. Το αποτέλεσμα παρουσιάζεται στην Εικόνα 4.28. Πραγματοποιήθηκαν δύο επόμενοι κύκλοι θέρμανσης χωρίς αφαίρεση του δείγματος. Δεν παρατηρήθηκε εμφανής μετασχηματισμός και παρατηρήθηκε μόνο μια μικρή αλλαγή στη γραμμή βάσης που αντιστοιχεί στη χαλάρωση του παραμορφωμένου δοχείου του δείγματος που ήταν από Al. Ένα άλλο αδύναμο χαρακτηριστικό που είναι ορατό και στους δύο κύκλους είναι η θερμοκρασία Curie του δείγματος. Το μετρούμενο κατώτατο θερμοκρασίας αντιστοιχεί στη μετρούμενη τιμή από τις μαγνητοθερμοβαρυμετρικές μετρήσεις.

Η δεύτερη μέτρηση πραγματοποιήθηκε ταυτόχρονα με τη χρήση ενός θερμικού αναλυτή, ο οποίος διαθέτει δείγμα παρόμοιου μεγέθους και μάζας με τη θερμοβαρυμετρική συσκευή, αλλά με αέρια που προσομοιώνουν εκείνα της ατμοσφαιράς. Αυτό το όργανο έχει τη δυνατότητα να μετρά ταυτόχρονα τη θερμική μεταβολή και την αλλαγή βάρους, είτε με παρουσία είτε με απουσία εφαρμοσμένου μαγνητικού πεδίου, αν και με λιγότερο ακριβή έλεγχο. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρουσιάζονται στην Εικόνα 4.29. Η γενική τάση είναι πολύ συγκρίσιμη με τη μέτρηση που παρουσιάστηκε προηγουμένως. Η αλλαγή βάρους χωρίς την εφαρμογή μαγνητικού πεδίου φτάνει σε ίδιες τιμές με αυτές που παρατηρούνται σε μια συμβατική θερμοβαρυμετρική συσκευή.

Η εφαρμογή μαγνητικού πεδίου μας φανερώνει μια παρόμοια τάση όπως παρατηρήθηκε και απουσία μαγνητικού πεδίου. Η αύξηση της θερμοκρασίας αποκαλύπτει αναμενόμενες αλλαγές που αντικατοπτρίζουν τη μετάβαση του μαγνητίτη σε αιματίτη όπως παρατηρήθηκε και προηγουμένως. Αξίζει να τονιστεί ότι

από τη εξέλιξη της θερμοκρασίας μπορούμε να παρατηρήσουμε και τη θερμοκρασία Curie 585 °C που ακριβώς αντιστοιχεί σε θερμιδομετρική μέτρηση που περιγράφηκε προηγουμένως.



Εικόνα 4.29: Ταυτόχρονη θερμοβαρυμετρική μέτρηση ενδεικνυόμενων δισκίων με επιβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο. Ρυθμός θέρμανσης 10°C/λεπτό.

4.6 Κριτήρια επιλογής

Μετά τον δομικό χαρακτηρισμό και την αξιολόγηση των ιδιοτήτων των δισκίων οξειδίου του σιδήρου, καταλήξαμε στη διαδικασία αποδοχής ή απόρριψης των παρασκευασμένων δισκίων. Αυτή η διαδικασία εκτελείται διαδοχικά ως εξής:

- Τα δισκία αναπτυχθήκαν σε παρτίδες των 5.
- Κάθε δισκίο υπόκειται σε οπτικό έλεγχο για να διαπιστωθούν πιθανά επιφανειακά ελαττώματα ή ανωμαλίες.
- Διεξάγονται δοκιμές αντοχής και σκληρότητας για να διαπιστωθεί η μηχανική ακεραιότητα των δισκίων.

- Πραγματοποιούνται χημικές αναλύσεις για τον προσδιορισμό της καθαρότητας και της σύστασης του οξειδίου του σιδήρου.
- Στη συνέχεια, οι δοκιμές αντίστασης θα παρέχουν πληροφορίες σχετικά με την εξάρτηση της αντίστασης από το μαγνητικό πεδίο το οποίο είναι κάθετο προς την κατεύθυνση της αντίστασης. Η αντίσταση μικρότερη από 1 kohm είναι αποδεκτή.
- Όλα τα δισκία υποβλήθηκαν σε δοκιμές πτώσης πίεσης. Είναι αποδεκτή Πτώση πίεσης της τάξης των 1-2 cm Hg με ρυθμό ροής αργού 100 NL/h.
- Όλα τα δισκία υποβλήθηκαν σε ανάλυση XRD. Εάν η μόνη παρούσα φάση είναι η φάση μαγνητίτη (άλλες φάσεις οξειδίου του σιδήρου που κρύβονται στον θόρυβο XRD), τότε τα δείγματα περνούν.
- Όλα τα δισκία υποβλήθηκαν σε δοκιμή SEM. Σε περίπτωση που υπάρχει ρωγμή μεγαλύτερη από το 1/4 της διαμέτρου του δισκίου, το συγκεκριμένο δισκίο δεν χρησιμοποιήθηκε.
- Τέλος, η ανάλυση SEM θα παρέχει τις πληροφορίες για το πορώδες του δισκίου. Αυτό δεν θα είναι κριτήριο επιτυχίας, αλλά θα θεωρείται ως ένας από τους λόγους που επηρεάζουν την απόδοση του.
- Τα δισκία αποθηκεύονταν σε περιβάλλον χωρίς υγρασία.

Αυτή η διαδοχική διαδικασία διασφαλίζει ότι μόνο τα δισκία που πληρούν τα απαιτούμενα πρότυπα ποιότητας και επιδόσεων γίνονται δεκτά για περαιτέρω χρήση ή εφαρμογή. Έτσι, είχαμε δισκία ελεγχόμενων ιδιοτήτων, εντός ορισμένων ορίων αβεβαιότητας.

Όσον αφορά τους καταλύτες λεπτών υμενίων, μετά την εναπόθεση PVD και την ηλεκτροχημική εναπόθεση, ο καταλύτης λεπτών υμενίων, υποβλήθηκε στις ακόλουθες δοκιμές:

- Παρακολούθηση αντίστασης και μεταβολής της συναρτήσει του επιβαλλόμενου μαγνητικού πεδίου για να είναι αποδεκτή η αντίσταση πρέπει να είναι μικρότερη από 10 ohms.
- Όλες οι μεμβράνες υποβάλλονται σε ανάλυση XRD. Εάν η μόνη παρούσα φάση είναι η φάση μαγνητίτη, τότε τα δείγματα περνούν.
- Όλα τα λεπτά υμένα υποβάλλονται σε ανάλυση SEM.

4.7 Ιδιότητες παραγόμενου δείγματος οξειδίου του σιδήρου

Αυτή η ενότητα ασχολείται με την περιγραφή της πειραματικής δραστηριότητας που επικεντρώνεται στον προσδιορισμό της μεθόδου παραγωγής του οξειδίου του σιδήρου με τις επιθυμητές ιδιότητες, στην οποία όπως αναφέραμε είναι η επίδραση των κύριων λειτουργικών παραμέτρων που είναι καθοριστικής σημασίας για την απόδοση του καταλύτη. Όλες οι έρευνες πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας 100% w/w σκόνης Fe_3O_4 . Η ίδια γεωμετρία χρησιμοποιήθηκε για όλα τα δείγματα, που περιγράφεται ως εξής:

- **Σχήμα:** Δισκίο.
- **Διάμετρος:** 13 mm.
- **Πάχος:** 1.5-2.0 mm.

Για την κατασκευή δισκίων χρησιμοποιήθηκε τεχνική υψηλής ισοστατικής πίεσης. Ειδικότερα, χρησιμοποιήθηκε μήτρα από ανοξειδωτο χάλυβα Specac 25.011 - Max πίεσης 2.452 Mpa, όπως βλέπουμε στην Εικόνα 4.30.



Εικόνα 4.30: Υδραυλική πρέσα Specac 25.011.

Ο κύριος στόχος της πειραματικής δραστηριότητας ήταν να οριστεί μια διαδικασία δημιουργία της επιθυμητής γεωμετρίας δηλαδή δισκίων με τις ακόλουθες επιθυμητές ιδιότητες:

- i. χαμηλή αντίσταση, R (κάτω από 10 k Ω),
- ii. υψηλή μηχανική αντοχή, $M.R.$ (ιδιότητα χειρισμού),
- iii. χαμηλή πτώση πίεσης όταν το δισκίο διαρρέεται από ροή αερίου (λιγότερο από 1-2 cm Hg με ρυθμό ροής αργού 100 NL/h),
- iv. δισκία κατασκευασμένα μόνο από σκόνη μαγνητίτη ΧΩΡΙΣ οργανικά/ανόργανα πρόσθετα.

Δοκιμαστήκαν πολλές διαφορετικές παράμετροι, που αναφέρονται παρακάτω:

- **μέγεθος κόκκου:** 0.1-500 μm ,
- **χρόνος συμπίεσης:** 0.5-3 ώρες.

Πρόσθετες επεξεργασίες

- **Θερμοκρασία:** 110-170 $^{\circ}\text{C}$,
- **Μαγνητικό πεδίο:** 8 mT.

- Ενώ η ισοστατική πίεση διατηρήθηκε σταθερή στην τιμή των 1.471 MPa.

Τέλος, πραγματοποιήθηκαν αρκετές δοκιμές προκειμένου να διερευνηθεί η επίδραση της έντασης του ηλεκτρικού ρεύματος στο δισκίο. Ο έλεγχος της ελαχιστοποίησης της ηλεκτρικής αντίστασης πραγματοποιήθηκε προκειμένου να ελαχιστοποιηθεί το ηλεκτρικό ρεύμα που απαιτείται κατά τη λειτουργία του. Η ελαχιστοποίηση της ηλεκτρικής αντίστασης διερευνήθηκε μελετώντας την επίδραση της σύνθεσης και του μεγέθους των κόκκων. Η βελτίωση της μηχανικής ευρωστίας διερευνήθηκε με τη διακύμανση του χρόνου πίεσης και των πρόσθετων επεξεργασιών.

4.8 Ελαχιστοποίηση της ηλεκτρικής αντίστασης

Πραγματοποιήθηκε μεταβολή της παραμετρικής πειραματικής δραστηριότητας προκειμένου να ελαχιστοποιηθεί η ηλεκτρική αντίσταση όπως περιγράφεται και παρακάτω.

4.8.1 Παραλλαγή σύνθεσης- μεγέθους κόκκου

Πραγματοποιήθηκαν αρκετές έρευνες για να ελεγχθεί η επίδραση του μεγέθους των σωματιδίων και της σύνθεσης του Fe_3O_4 και το πως επηρεάζει την ηλεκτρική αντίσταση. Δοκιμάστηκαν δύο μεγέθη σωματιδίων, 10 μm και 500 μm . Πραγματοποιήθηκαν δυο πειραματικές.

Η 1^η σειρά πειραματικών δοκιμών της διαδικασίας κατασκευής δισκίων πραγματοποιήθηκε με την δημιουργία δισκίων με ένα μέγεθος κόκκου που η σύσταση του είναι 100 % w/w Fe_3O_4 με διάμετρο σωματιδίων 10 μm και 100 % w/w Fe_3O_4 με διάμετρο σωματιδίων 500 μm και 100 % w/w, ακόμη λαμβάνοντας υπόψη δυο χρονικές διάρκειες συμπίεσης του δισκίου δηλαδή 0.5h και 2h. Η διερεύνηση της διακύμανσης των παραμέτρων συνοψίζεται στον Πίνακα 4.5. Όπως φαίνεται, για όλες τις πειραματικές διαδρομές βρέθηκε μια ηλεκτρική αντίσταση αυξημένης μη αποδεκτής τιμής, η μέτρηση της αντίστασης πραγματοποιήθηκε με πολύμετρο, και μια χαμηλή μηχανική αντοχή, δηλαδή απουσία ιδιότητας χειρισμού. Κατά συνέπεια,

χρειάστηκε μια δεύτερη σειρά πειραματικών δοκιμών για να διερευνηθεί περαιτέρω η επίδραση της σύνθεσης του δισκίου στην ηλεκτρική αντίσταση.

Πίνακας 4.5: 1^η διαδικασία κατασκευής δισκίων: διερεύνηση μεταβολής παραμέτρων.

Εκτέλεση/ Παράμετρος	Σύνθεση και μέγεθος κόκκου	Υψηλή Ισοστατική Πίεση	Συμπίεση χρόνος	Αποτελέσματα
1a	10 μm: 100 %w/w	1.471MPa	0.5 h	R=Δεν εντοπίστηκε* M.R. ** = χαμηλή
1b	10 μm: 100 %w/w	1.471MPa	2 h	R=Δεν εντοπίστηκε* M.R. ** = χαμηλή
2a	500 μm: 100 %w/w	1.471MPa	0.5 h	R=Δεν εντοπίστηκε* M.R. ** = χαμηλή
2b	500 μm: 100 %w/w	1.471MPa	2 h	R=Δεν εντοπίστηκε* M.R. ** = χαμηλή

Οι συνθήκες που δοκιμάστηκαν για την ανάπτυξη της διαδικασίας παρασκευής δισκίων κατά τη διάρκεια της 2^{ης} σειράς πειραματικών δοκιμών και τα κύρια αποτελέσματα που ελήφθησαν συνοψίζονται ως εξής στον Πίνακα 4.6. Δύο μεγέθη κόκκων (10 μm, 500 μm) με διαφορετική σύνθεση σε βάρος (10 μm: 10-40% w/w-500 μm: 90-60% w/w) και χρόνο συμπίεσης στην περιοχή 0.5-3h διερευνήθηκαν κατά τη διάρκεια της 2^{ης} σειράς πειραματικών δοκιμών. Η συγκέντρωση των σωματιδίων 10 μm αυξήθηκε από 10 %w/w σε 40 %w/w, ενώ η συγκέντρωση των σωματιδίων 500 μm μειώθηκε από 90 %w/w σε 60 %w/w, ως συμπλήρωμα στο 100 %w/w (Πίνακας 4.7).

Πίνακας 4.6: 2^η διαδικασία παρασκευής δισκίων διερεύνηση διακύμανσης παραμέτρων.

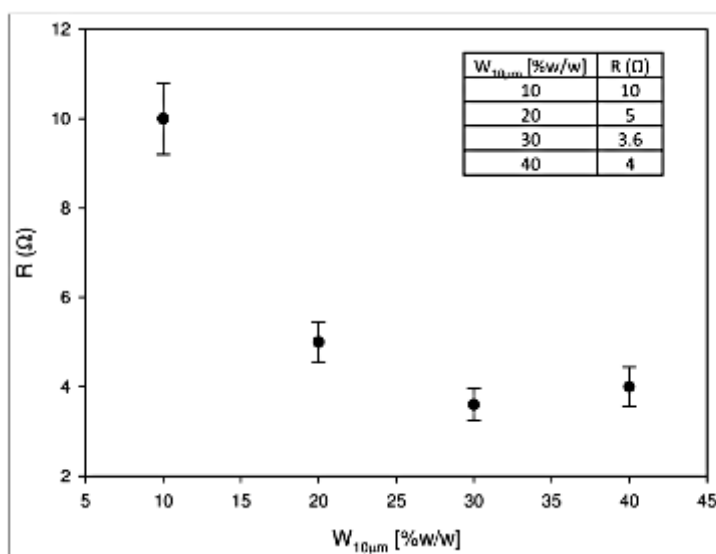
Εκτέλεση/ Παράμετρος	Σύνθεση και μέγεθος κόκκου	Υψηλή Ισοστατική Πίεση	Χρόνος Συμπύεσης	Αποτελέσματα
1	10 μm: ,10 %w/w; 500 μm: 90 %w/w	1.471MPa	2 h	R = 10 kΩ M.R.** = Χαμηλή
2	10 μm: ,20 %w/w; 500 μm: 80 %w/w	1.471MPa	2 h	R = 5 kΩ M.R.** = Χαμηλή
3	10 μm: ,40 %w/w; 500 μm: 60 %w/w	1.471MPa	2 h	R = 4kΩ M.R. ** = Χαμηλή
4a	10 μm: ,30 %w/w; 500 μm: 70 %w/w	1.471MPa	2 h	R = 1.8kΩ M.R. ** = Χαμηλή
4b	10 μm: 30 %w/w; 500 μm: 70 %w/w	1.471MPa	0.5 h	R = 3.6 kΩ M.R. ** = Χαμηλή
4c	10 μm: 30 %w/w, 500 μm: 70 %w/w	1.471MPa	3 h	R = 1. 8 kΩ M.R. ** = Χαμηλή

Πίνακας 4.7: Σύνθεση μεγέθους κόκκου μαγνητίτη.

# Σύνθεση	Μέγεθος κόκκου [%w/w]	
	10 μm	500 μm
1	10	90
2	20	80
3	30	70
4	40	60

Η εξάρτηση της ηλεκτρικής αντίστασης (R) από την σύνθεση του δισκίου, εκφρασμένη σε ποσότητα (%w/w) μαγνητίτη με μέγεθος σωματιδίων 10 μm σκιαγραφείται στην Εικόνα 4.30. Όπως φαίνεται, ένα ελάχιστο βρέθηκε με ηλεκτρική

αντίσταση 3.6 kΩ στη σύνθεση 30 % w/w διαμέτρου 10 μm και 70 %w/w διαμέτρου 500 μm.



Εικόνα 4.31: Ηλεκτρική αντίσταση (R) ως συνάρτηση της σύνθεσης δισκίων.

Αξίζει να τονιστεί ότι η επαναληψιμότητα των πειραματικών αποτελεσμάτων επαληθεύτηκε αφού όλες οι συνθέσεις μεγέθους κόκκων που ερευνήθηκαν δοκιμάστηκαν 10 φορές με πανομοιότυπα σχεδόν αποτελέσματα, ωστόσο αναφέρονται οι μέσες τιμές. Για όλες τις συνθέσεις μεγέθους κόκκου που διερευνήθηκαν, επίσης πάλι εντοπίσαμε μια πολύ χαμηλή μηχανική αντοχή. Οι καλύτερες πειραματικές συνθήκες και αποτελέσματα συνοψίζονται ως εξής:

Πειραματικές συνθήκες

- **Μέγεθος σωματιδίων** Fe_3O_4 = 10 μm (30 %w/w), 500 μm (70 %w/w);
- **Υψηλή Ισοστατική Πίεση** = 1.471 MPa
- **Χρόνος συμπίεσης** = 2 ώρες
- **Θερμοκρασία δωματίου** ($\approx 20^\circ C$)

Αποτελέσματα

- **Ηλεκτρική αντίσταση** = 3.6 kΩ (μέση τιμή)
- **Μηχανική ευρωστία** = χαμηλή

Δεδομένου ότι η ηλεκτρική αντίσταση στο δείγμα σωματιδίων που περιείχε 30 % w/w διαμέτρου 10 μm και 70 %w/w διαμέτρου 500 μm ελαχιστοποιήθηκε αλλά επίσης βρέθηκε χαμηλή μηχανική αντοχή, απαιτήθηκαν περαιτέρω ενέργειες προκειμένου να βελτιωθεί η μηχανική αντοχή του, διατηρώντας σταθερή τη σύνθεση σε 30 %w/w διαμέτρου 10 μm και 70 %w/w διαμέτρου 500 μm .

Η περιγραφή της πειραματικής δραστηριότητας και της παραμετρικής μεταβολής των συνθήκων με σκοπό τη βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων των δισκίων του καταλύτη περιγράφεται ως εξής: Διακύμανση του χρόνου συμπίεσης, προκειμένου να βελτιωθεί η μηχανική αντοχή του δισκίου, αρκετά από τα πειράματα επικεντρώθηκαν στη διακύμανση του χρόνου συμπίεσης, σε χρονικά διαστήματα από 0.5h έως 3h με βήμα 0.5h και εφαρμόζοντας υψηλή ισοστατική πίεση, 1.471 MPa. Παρατηρήθηκε ότι ο βέλτιστος χρόνος συμπίεσης είναι 2h, αφού με $p_{\text{time}} < 2\text{h}$ τα δισκία έδειξαν πολύ εύθραυστη συμπεριφορά, ενώ με $p_{\text{time}} > 2\text{h}$ δεν παρατηρήθηκε καμία σημαντική βελτίωση της μηχανικής αντοχής του δείγματος.

4.9 Πρόσθετες επεξεργασίες

Ακόμη διεξήχθησαν δυο επιπλέον διαδικασίες επεξεργασίας προκειμένου να βελτιωθεί περαιτέρω η μηχανική αντοχή: η πρώτη εφαρμόστηκε σε νανοσωματίδια μαγνητίτη (προκατεργασία), ενώ η δεύτερη εφαρμόστηκε σε δισκία (μετακατεργασία).

4.9.1 Προκατεργασία

Ως προκατεργασία πραγματοποιήθηκε η θέρμανση των νανοσωματιδίων μαγνητίτη στους 170°C για 2 ώρες με σκοπό την απομάκρυνση της υγρασίας. Στην συνέχεια, τα νανοσωματίδια μαγνητίτη με την επεξεργασία που αναφέραμε προηγουμένως, δηλαδή με αύξηση της θερμοκρασίας, χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή δισκίων, εφαρμόζοντας ισοστατική πίεση 1.471 MPa για 2 ώρες. Αυτή η προκατεργασία κατέληξε να είναι αναποτελεσματική, αφού το τελικό προϊόν ήταν πιο εύθραυστο από το αντίστοιχο δισκίο χωρίς θέρμανση των νανοσωματιδίων. Ακόμη, πραγματοποιήθηκαν αρκετές δοκιμές αυξάνοντας την υγρασία των

νανοσωματιδίων με την προσθήκη μικροποσότητας νερού, ωστόσο παρατηρήθηκε χειρότερη μηχανική αντοχή.

4.9.2 Μετακατεργασία

Ως μετακατεργασία, διερευνήθηκε η επίδραση της συνδυασμένης εφαρμογής θερμοκρασίας και μαγνητικού πεδίου ως προς τη μηχανική αντοχή του υλικού. Επιπλέον, αξιολογήθηκε η ηλεκτρική αντίσταση. Συγκεκριμένα, σε μια θερμοκρασία 110-120°C ($T < 150^\circ\text{C}$), παρουσία μαγνητικού πεδίου 8 mT, το οποίο εφαρμόστηκε για 20-30 min στα δισκία. Παρατηρήθηκε η μείωση της ηλεκτρικής αντίστασης στα 1.8 kΩ (μέση τιμή) και σημαντική βελτίωση της μηχανικής αντοχής του υλικού μας.

Συνεπώς, κατασκευάστηκαν δισκία, τα οποία ήταν συμπαγή, αφού το υλικό παρουσίαζε πολύ χαμηλή ευθρυπτότητα με αποτέλεσμα να επιτευχθεί η επιθυμητή μηχανική αντοχή. Μετά από αυτή τη διαδικασία, παρατηρήθηκε ότι το τελικό προϊόν είχε μεταβαλλόμενη αντίσταση σε γωνία 90° ως προς το πεδίο. Αυτό το φαινόμενο είναι γνωστό ως μαγνητοαντίσταση. Αξίζει να τονιστεί ότι η επαναληψιμότητα των πειραματικών αποτελεσμάτων επαληθεύτηκε, αφού όλες οι συνθήκες που διερευνήθηκαν δοκιμάστηκαν 10 φορές, με παρόμοια αποτελέσματα.

Οι συνθήκες και τα αποτελέσματα συνοψίζονται παρακάτω:

Συνθήκες λειτουργίας

- **Μέγεθος σωματιδίων** Fe_3O_4 = 10 μm (30 %w/w), 500 μm (70 % w/w).
- **Ισοστατική πίεση** = 1.471 Mpa.
- **Χρόνος συμπίεσης** = 2 ώρες.
- **Μεταεπεξεργασία:** εφαρμογή συνδυασμένης θερμοκρασίας (110-120 °C) και μαγνητικού πεδίου (8 mT) στο δισκίο (Χρόνος = 20-30 min).

Αποτελέσματα

- **Ηλεκτρική αντίσταση** = 1.8 kΩ (μέση τιμή)
- **Μηχανική αντίσταση** = υψηλή.

Η διαδικασία που ορίστηκε με την εφαρμογή ισοστατικής πίεσης, 1.471 Mpa, για 2 ώρες με την μεταεπεξεργασία δισκίων ήταν η καλύτερη, αφού βρέθηκαν τόσο

χαμηλή ηλεκτρική αντίσταση όσο και υψηλή μηχανική αντοχή. Η βέλτιστη διαδικασία παραγωγής συνοψίζεται ως εξής (Πίνακας 4.8):

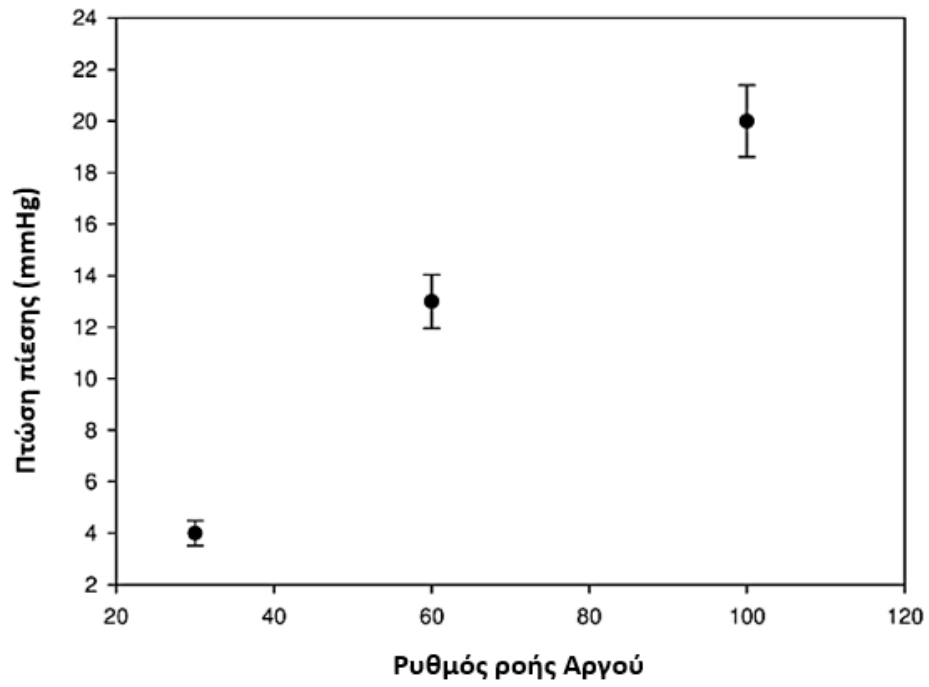
Πίνακας 4.8: Βέλτιστες συνθήκες και παράμετροι για την παραγωγή των δισκίων.

Σύνθεση και μέγεθος κόκκου	Υψηλή Ισοστατική Πίεση	Χρόνος Συμπίεσης	Πρόσθετες ενέργειες	Αποτελέσματα
10 μm: 30 %w/w, 500 μm: 70 %w/w	1.471 MPa	2 h	θερμοκρασία (110-120°C) και μαγνητικό πεδίο (8 mT) στο δισκίο (Χρόνος= 20-30 λεπτά)	R = 1.8 kΩ M.R. = Υψηλή

4.10 Μέτρηση πτώσης πίεσης

Για να εξεταστεί η πιθανή διέλευση αερίου μέσω του δισκίου, πραγματοποιήθηκε μια σειρά μετρήσεων της πτώσης πίεσης. Η μέθοδος που εφαρμόστηκε περιλάμβανε την εισαγωγή μιας ροής αδρανούς αερίου αζώτου στην περιοχή του δισκίου, με διαφορετικές ροές από 30 έως 100(NL/h). Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν καταγράφοντας την πτώση πίεσης σε ένα εύρος από 4 έως 20 χιλιοστά υδραργύρου, όπως αναφέρεται στην Εικόνα 4.31.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων επιβεβαίωσαν και επιβεβαιώνουν ότι η διέλευση αερίου μέσω του δισκίου είναι πράγματι πιθανή. Αυτό υποδηλώνει την ανάγκη για περαιτέρω εξερεύνηση και ανάλυση των μηχανισμών διέλευσης του αερίου από το δισκίο, με σκοπό την ανάπτυξη πιο αποδοτικών μεθόδων δημιουργίας δισκίων για τη βελτίωση της απόδοσης τους, σε βιομηχανικές και ερευνητικές εφαρμογές.



Εικόνα 4.31: Επίδραση του ρεύματος ροής αζώτου στην πτώση πίεσης.

Κεφάλαιο 5 - Αναλυτικό μοντέλο παραγωγής υδρογόνου

Το πέμπτο κεφάλαιο της εργασίας εστιάζει στην ανάπτυξη ενός αναλυτικού μοντέλου παραγωγής υδρογόνου, καταγράφοντας με ακρίβεια τον μηχανισμό της διαδικασίας, δηλαδή τη διαδικασία παγίδευσης και διάχυσης ιόντων οξυγόνου, με την βοήθεια της δύναμης Lorentz. Όπου δημοσιεύτηκε το 2023, στο περιοδικό Industrial & Engineering Chemistry Research του ACS με τίτλο "Analytical model of enhanced H₂ production from water vapor in bulk iron oxide pellets using Lorentz forces" από τους Mangiorou, E., Ktena, A., Musmarra, D., Svec, P., Xanthakis, J. P., και Hristoforou. Η εργασία αυτή είναι διαθέσιμη στον σύνδεσμο: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.3c02671>.

Πιο συγκεκριμένα, αναλύεται λεπτομερώς το σύστημα παραγωγής υδρογόνου, εστιάζοντας στις τεχνικές παραμέτρους και τις διαδικασίες που εμπλέκονται. Εστιάζει στον εξοπλισμό που χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή του υδρογόνου. Ένα σημαντικό μέρος του κεφαλαίου αφιερώνεται στον σχεδιασμό του αντιδραστήρα υδρογόνου. Αναλύονται τα υλικά κατασκευής που επιλέγονται για την αντοχή του στις συνθήκες λειτουργίας. Επιπλέον, η πειραματική διαδικασία περιλαμβάνει τη χρήση μαγνητικού πεδίου, το οποίο μπορεί να ενισχύσει την παραγωγή υδρογόνου μέσω της βελτίωσης της διάχυσης των ιόντων. Τέλος, παρουσιάζονται οι αισθητήρες που χρησιμοποιούνται για την παρακολούθηση κρίσιμων παραμέτρων.

Ακόμη, όπως αναφέραμε προηγουμένως, θα παρουσιαστεί το αναλυτικό μοντέλο παραγωγής υδρογόνου, το οποίο συνδυάζει θεωρητικές βάσεις για την κατανόηση και πρόβλεψη της διαδικασίας παραγωγής. Το μοντέλο αυτό επιτρέπει την ανάλυση των κρίσιμων παραμέτρων και των συνθηκών που επηρεάζουν την αποδοτικότητα και τη βιωσιμότητα της παραγωγής υδρογόνου. Ωστόσο, επειδή η

απαιτούμενη ηλεκτρική ενέργεια είναι μεγάλη, εισάγουμε μια νέα μέθοδο υδρόλυσης που, θεωρητικά, μπορεί να έχει πολύ καλή απόδοση, και το μοντέλο αυτό έρχεται σε συμφωνία με πειραματική διαδικασία.

Στη συνέχεια, γίνεται λεπτομερής ανάλυση του μηχανισμού παραγωγής υδρογόνου, εστιάζοντας στις χημικές αντιδράσεις και τις φυσικές διεργασίες, που λαμβάνουν χώρα. Ιδιαίτερη προσοχή δίνεται στη διαδικασία παγίδευσης ιόντων οξυγόνου και της διάχυση τους μέσω των υλικών. Αυτή η διαδικασία είναι καθοριστική για την κατανόηση της κινητικότητας των ιόντων και για τη βελτιστοποίηση της απόδοσης της παραγωγής υδρογόνου. Το φαινόμενο της δύναμης Lorentz αναλύεται εκτενώς, δεδομένου του σημαντικού ρόλου του στη διαδικασία παραγωγής υδρογόνου. Το φαινόμενο αυτό αφορά την επίδραση των ηλεκτρομαγνητικών δυνάμεων στη ροή των φορτισμένων σωματιδίων, όπως τα ιόντα οξυγόνου, και την επίδραση τους στη δυναμική συμπεριφορά των δισκίων. Η κατανόηση αυτού του φαινομένου είναι κρίσιμη για την ανάπτυξη πιο αποδοτικών και σταθερών συστημάτων παραγωγής υδρογόνου.

Το κεφάλαιο ολοκληρώνεται με την παρουσίαση των αποτελεσμάτων από την εφαρμογή του αναλυτικού μοντέλου και τη συζήτηση των συμπερασμάτων που προκύπτουν από τη συνδυαστική πειραματική και θεωρητική ανάλυση. Τα αποτελέσματα αυτά προσφέρουν σημαντική κατανόηση των βασικών μηχανισμών της παραγωγής υδρογόνου και θέτουν τις βάσεις για τη βελτίωση των τεχνολογιών και των μεθόδων που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία. Συνολικά, το κεφάλαιο αυτό παρέχει μια ολοκληρωμένη και σε βάθος ανάλυση των διαδικασιών και των μηχανισμών που καθορίζουν την αποδοτικότητα της παραγωγής υδρογόνου, συμβάλλοντας σημαντικά στην πρόοδο της σχετικής επιστημονικής γνώσης και τεχνολογίας.

5.1 Λειτουργικά συστήματα – Εξοπλισμός για την παραγωγή υδρογόνου

Η μέθοδος βασίζεται σε προκαταρκτικά πειραματικά στοιχεία της θερμικής υδρόλυσης στους 286 °C παρουσία πορωδών μεμβρανών Fe_3O_4 . Περαιτέρω έρευνες

αυτής της νέας μεθοδολογίας παραγωγής υδρογόνου απαιτούν την ανάπτυξη οργάνων, τα οποία θα πρέπει να παρέχουν τα μέσα για τη υδρόλυση του νερού καθώς και τον έλεγχο των παραμέτρων της διαδικασίας σε όλα τα στάδια.

Οι αντιδραστήρες, που χρησιμοποιούνται για την πειραματική διαδικασία της παραγωγής υδρογόνου, αναλύονται διεξοδικά. Ταυτόχρονα αναλύονται τα συστήματα παρακολούθησης και τέλος πραγματοποιούνται δοκιμές και μέθοδοι βαθμονόμησης.

Τα όργανα παραγωγής υδρογόνου χωρίζονται στα λειτουργικά συστήματα, ως εξής:

1. Σύστημα ανάμειξης αερίου για τα εισερχόμενα αέρια και υγρά: αργό και υδρατμοί (μικρο-σταγονίδια).
2. Αντιδραστήρας θερμικής υδρόλυσης και δημιουργία μαγνητικού πεδίου.
3. Αισθητήρες και όργανα μέτρησης για την παρακολούθηση της θερμοκρασίας, του ηλεκτρικού ρεύματος και της έντασης του μαγνητικού πεδίου στο δισκίο.
4. Σύστημα ανάλυσης αερίων, για την ανάλυση της σύστασης των αερίων στην έξοδο του αντιδραστήρα.
5. Σύστημα ελέγχου οργάνων, για ρύθμιση και παρακολούθηση των παραμέτρων της διεργασίας.

Τα όργανα που χρησιμοποιήθηκαν για την απόδειξη του φαινομένου, το οποίο προκαλεί η δύναμη Lorentz είναι:

1. Ένα σύστημα κενού για τον προσδιορισμό της εξάρτησης της δύναμης Lorentz από την αντίσταση των δοκιμασμένων δειγμάτων οξειδίου του σιδήρου με τη μορφή νανοσωματιδίων και λεπτών υμενίων.
2. Ένας αντιδραστήρας, ο οποίος παρέχει και ταυτόχρονη ανάλυση XRD στο δισκίο κατά την ενεργοποίηση του με την εισαγωγή υδρατμών.
3. Παρακολούθηση και ανάλυσης της επιφάνειας του δισκίου από XPS.

Η βαθμονόμηση όλων των πειραματικών διατάξεων έχει ως εξής:

1. Βαθμονόμηση του αερίου ανάμειξης, δηλαδή τον συνδυασμό εισερχόμενων αερίων και υδρατμών.

2. Βαθμονόμηση των αισθητήρων και των οργάνων που παρακολουθούν το ηλεκτρικό ρεύμα, το μαγνητικό πεδίο και τη θερμοκρασία στο δείγμα μας.
3. Βαθμονόμηση του αέριου χρωματογράφου (GC).

Η ακόλουθη βαθμονόμηση όλου του πειραματικού εξοπλισμού πραγματοποιήθηκε με:

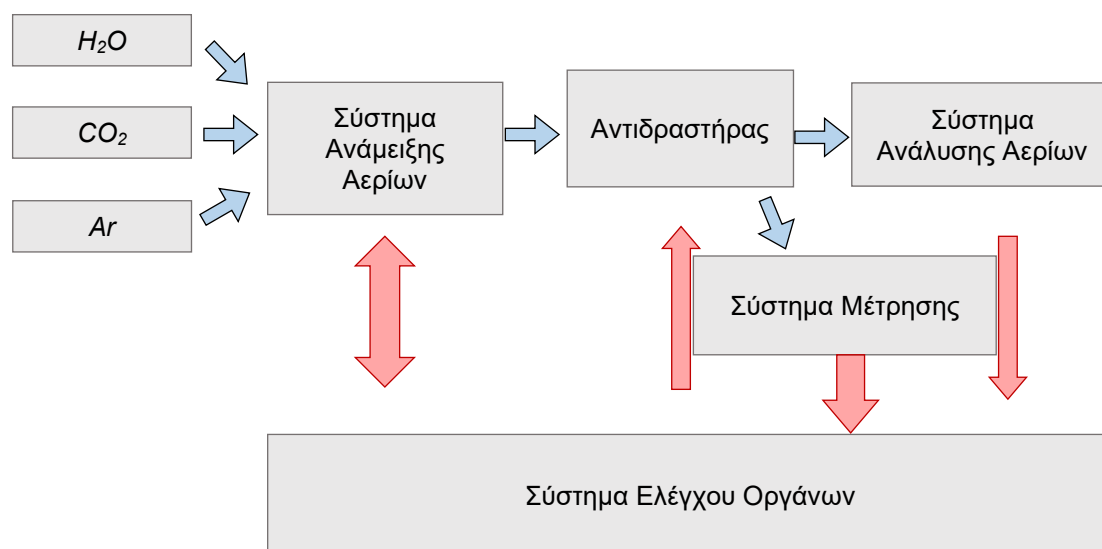
1. Τυφλές δοκιμές.
2. Απόδειξη της αρχής της δύναμης Lorentz.

5.2 Αντιδραστήρας υδρογόνου

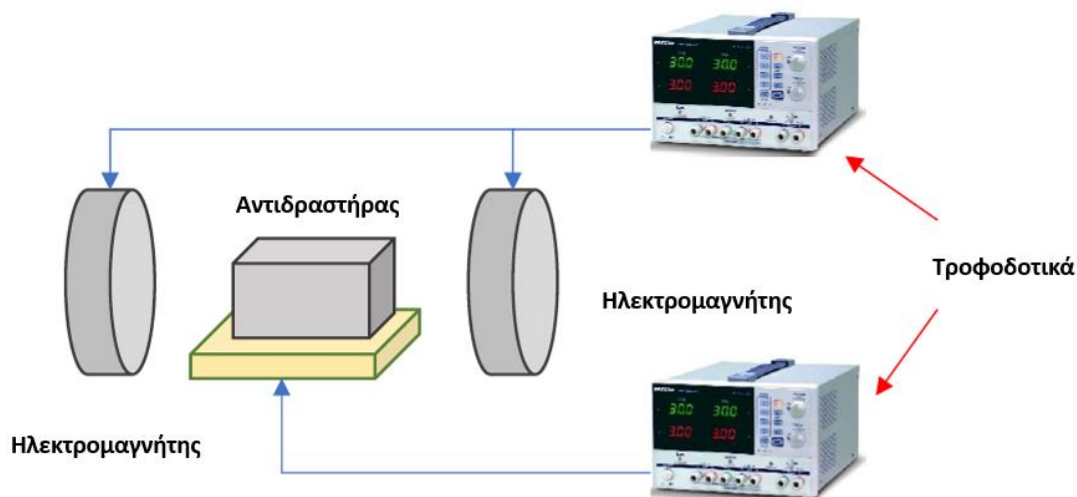
Η παραγωγή υδρογόνου πραγματοποιείται στον αντιδραστήρα και παρακολουθείται από αισθητήρες θερμοκρασίας, δηλαδή θερμοστοιχεία, που μπορούν να μετρήσουν θερμοκρασίες έως και 1000°C. Το εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο μετράται με αισθητήρες Hall. Τα δεδομένα από αυτούς τους αισθητήρες λαμβάνονται για περαιτέρω ανάλυση.

Συνεπώς η εγκατάσταση αποτελείται από τα ακόλουθα συστήματα (Εικόνα 5.1):

- Σύστημα ανάμειξης αερίων.
- Σύστημα αντιδραστήρα με μέσα παραγωγής θέρμανσης και μαγνητικού πεδίου.
- Σύστημα μέτρησης.
- Σύστημα ανάλυσης αερίων.
- Σύστημα ελέγχου οργάνων.



Εικόνα 5.1: Διάγραμμα ροής παραγωγής υδρογόνου.



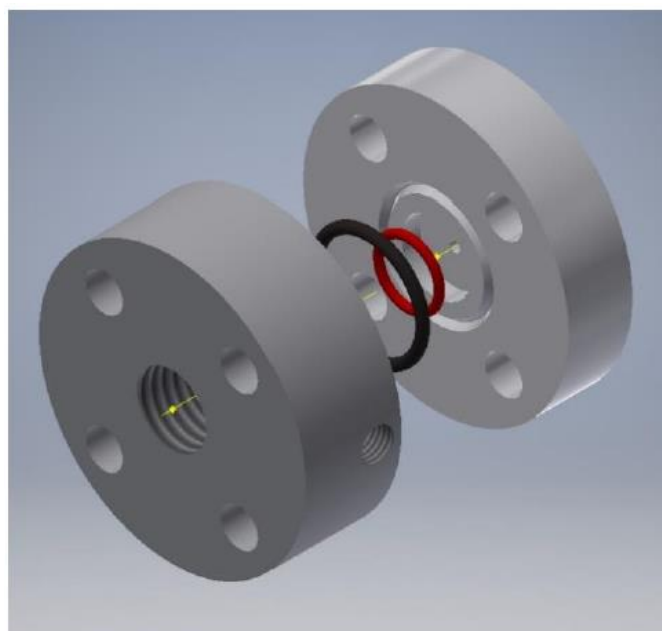
Εικόνα 5.2: Η σχηματική απεικόνιση του συστήματος μας.

5.2.1 Σχεδιασμός αντιδραστήρα

Ο αντιδραστήρας σχεδιάστηκε ως αποτέλεσμα στενής συνεργασίας CUS, SUN και ΕΜΠ. Κατά την ανάπτυξη του αντιδραστήρα λήφθηκε υπόψη ένας αριθμός παραμέτρων. Τα κύρια κριτήρια του σχεδιασμού του αντιδραστήρα ήταν το μέγεθος του δισκίου, η ροή εισόδου και εξόδου ως προς τη ροή μιας διατομής και η αλληλεπίδραση του υλικού του αντιδραστήρα, με το μαγνητικό πεδίο που εφαρμόζεται στον καταλύτη και το παραγόμενο υδρογόνο. Η θερμοκρασία για το σπάσιμο των δεσμών του νερού ήταν μια άλλη σημαντική παράμετρος σχεδιασμού.

Στα αρχικά πειράματα της θερμικής υδρόλυσης του νερού, χρησιμοποιήθηκαν αντιδραστήρες κατασκευασμένοι από χαλαζία. Ωστόσο, με την χρήση των συγκεκριμένων αντιδραστήρων παρατηρήθηκαν προβλήματα, που σχετίζονταν με διαρροές αερίου. Μετά την ανάπτυξη του αντιδραστήρα, που πραγματοποιήθηκε στο SUN, το Πανεπιστήμιο Cranfield υλοποίησε τον αντιδραστήρα που παρουσιάζεται στη συνέχεια.

Το πρώτο βήμα ήταν ο σχεδιασμός ενός νέου αρθρωτού και στιβαρού αντιδραστήρα που επιτρέπει την εύκολη και χωρίς διαρροές σύνδεση εισόδων και εξόδων. Η Εικόνα 5.3 δείχνει το σκίτσο του νέου αντιδραστήρα.



Εικόνα 5.3: Νέο σχέδιο αντιδραστήρα.

Ο νέος σχεδιασμός επιτρέπει τη χρήση δισκίου διαμέτρου 13 mm και παρέχει καλύτερη στεγανοποίηση των διεπαφών εισόδου και εξόδου. Το πρωτότυπο του σχεδίου του νέου αντιδραστήρα εκτυπώθηκε τρισδιάστατα από την Cranfield, χρησιμοποιώντας Teflon και στάλθηκε στο ΕΜΠ για να ελεγχθούν οι συνδέσεις και οι ιδιότητες στεγανοποίησης του συστήματος.



Εικόνα 5.4 Αντιδραστήρας τεφλόν για θερμοκρασία έως 200°C.

Έπειτα από μια σειρά δοκιμών με σκοπό να αποφευχθούν τα προβλήματα στεγανοποίησης και για την ακριβή ρύθμιση των διαστάσεων ορισμένων εξαρτημάτων κατασκευάστηκαν δυο τελικά μοντέλα στο Cranfield: το ένα κατασκευάστηκε από τεφλόν (Εικόνα 5.4) και το δεύτερο από αλουμίνιο (Εικόνα 5.5). Οι δύο αυτές εκδόσεις των αντιδραστήρων έχουν δοκιμαστεί στο ΕΜΠ με τη συμμετοχή ερευνητή από το CUS. Οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν για να ελεγχθεί η σύνδεση και η στεγανοποίηση του συστήματος και για τις δυο εκδοχές του αντιδραστήρα. Ο αντιδραστήρας από Teflon έδειξε καλές ιδιότητες όσον αφορά τη σύνδεση και τη στεγανοποίηση. Είχε επίσης χαμηλή μαγνητική επιδεκτικότητα ($\chi=1.2 \cdot 10^{-6} \text{H/m}$) και ως εκ τούτου, δεν επηρεάζε το μαγνητικό πεδίο που διαδίδονταν από τους ηλεκτρομαγνήτες στο δισκίο.



Εικόνα 5.5: Αντιδραστήρας αλουμινίου για θερμοκρασία λειτουργίας έως 300 °C.

Ο δεύτερος αντιδραστήρας, ο οποίος είναι κατασκευασμένος από αλουμίνιο, είχε επίσης δοκιμαστεί για την στεγανοποίηση του και μπορούσε να χρησιμοποιηθεί σε θερμοκρασίες έως 300°C, χωρίς να επηρεάζει τις μαγνητικές γραμμές που διαδίδονταν από τον ηλεκτρομαγνήτη.

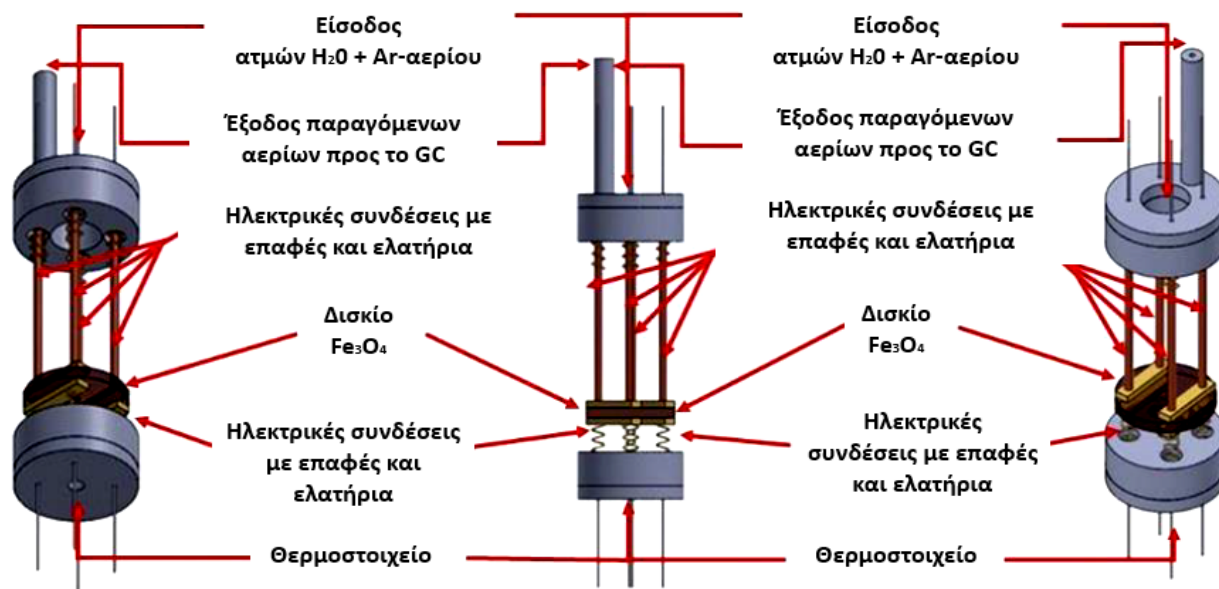
Αναφορικά με τα πειράματα παραγωγής υδρογόνου από δισκία μαγνητίτη και λεπτών υμενίων, κατασκευάστηκε και ένας ακόμη αντιδραστήρας. Ο αντιδραστήρας αυτός σχεδιάστηκε για να εξασφαλίζει ακόμα καλύτερη στεγανοποίηση, προκειμένου να επιτευχθούν σταθερές συνθήκες μέσω της πειραματικής διαδικασίας, καθώς και στοχευμένη ομοιογενής κατανομή των αερίων (αργού και των υδρατμών) σε όλη την επιφάνεια του δισκίου.

Ο αντιδραστήρας αυτός αποτελείται από δύο μέρη, κατασκευασμένα από ανοξείδωτο χάλυβα, ο οποίος είναι μη μαγνητικός (Εικόνες 5.6-5.11) και τα δύο μέρη είναι κυλινδρικά με διάμετρο 15.5mm. Η Εικόνα 5.6 αντιπροσωπεύει τη μηχανική σχεδίαση και τη λειτουργική περιγραφή του αντιδραστήρα. Το πάνω μέρος του αποτελείται από μια είσοδο και μια έξοδο για τα αέρια, μια θέση για το θερμοστοιχείο, καθώς και τα κατάλληλα σημεία για την τοποθέτηση των ηλεκτροδίων που θα παρέχουν ηλεκτρικό ρεύμα στο δισκίο μαγνητίτη. Η αντίστοιχη διάταξη εισαγωγής ηλεκτρικού ρεύματος έχει σχεδιαστεί και για το κάτω μέρος του αντιδραστήρα.

Η επίβλεψη των τιμών θερμοκρασίας εντός του αντιδραστήρα μπορεί να γίνει μέσω του θερμοστοιχείου, που συνδέεται από την κεντρική οπή του κάτω μέρους. Η είσοδος για τα αέρια είναι μια οπή διαμέτρου 6.35mm, ρυθμισμένη στην έξοδο του ελεγχόμενου εξατμιστή, από την οποία πραγματοποιείται η είσοδος των υδρατμών και του αερίου (Ar). Η έξοδος για τα αέρια είναι ένας σωλήνας με εξωτερική διάμετρο 7mm και εσωτερική διάμετρο 4 mm. Τα ηλεκτρόδια προσαρμόζονται σε οπές 1mm, προσαρτημένες σε πείρους ελατηρίου διαμέτρου 2.5mm. Υπάρχουν τέσσερις αγώγιμες επαφές σε κάθε μέρος του αντιδραστήρα που εξασφαλίζουν ομοιογενές ρεύμα μέσω του δισκίου μαγνητίτη ή του υμενίου μαγνητίτη.

Τα ηλεκτρόδια που παρέχουν ρεύμα βρίσκονται τοποθετημένα και στα δύο μέρη του αντιδραστήρα, καθώς αυτός ο αντιδραστήρας μπορεί επίσης να

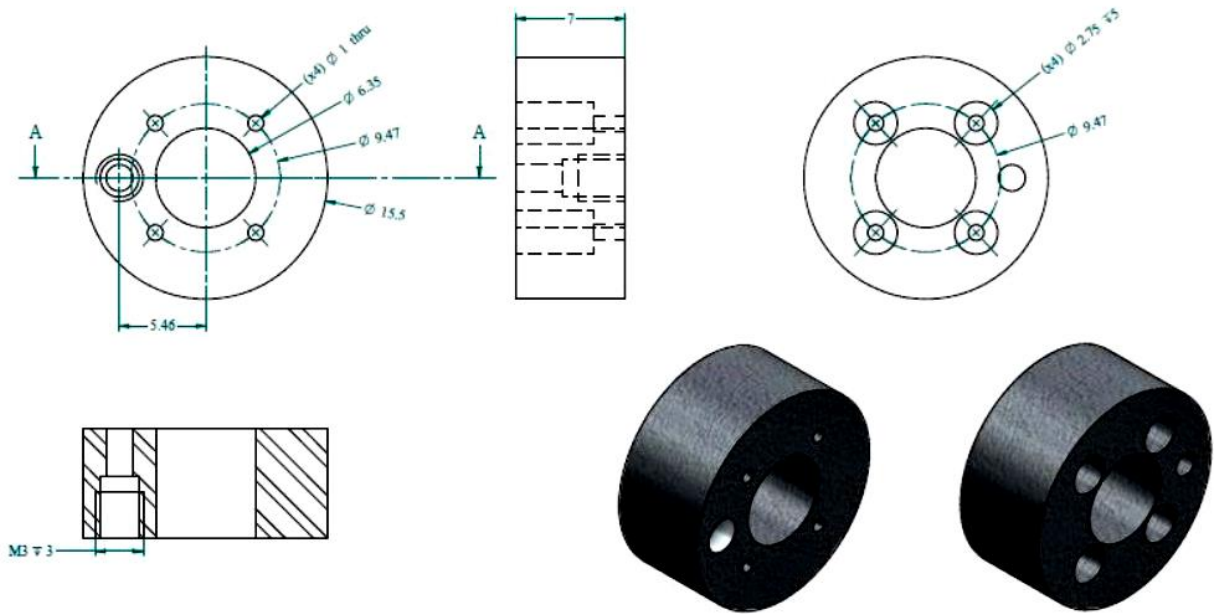
χρησιμοποιηθεί και για ένα λεπτό υμένιο αντί για δισκίο. Σε αυτή την περίπτωση, το ρεύμα πρέπει να διαπεράσει και τις δύο πλευρές του υμενίου. Ακόμη και τα δύο μέρη του αντιδραστήρα εισέρχονται σε ένα κυλινδρικό σωλήνα έτσι ώστε να εξασφαλιστεί ικανοποιητική στεγανοποίηση.



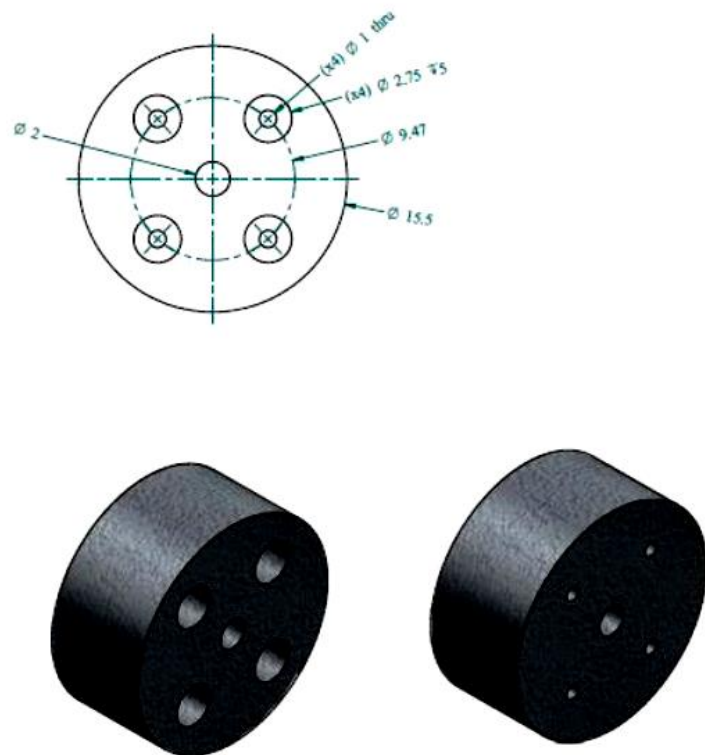
Εικόνα 5.6: Σχηματική παρουσίαση του αντιδραστήρα.



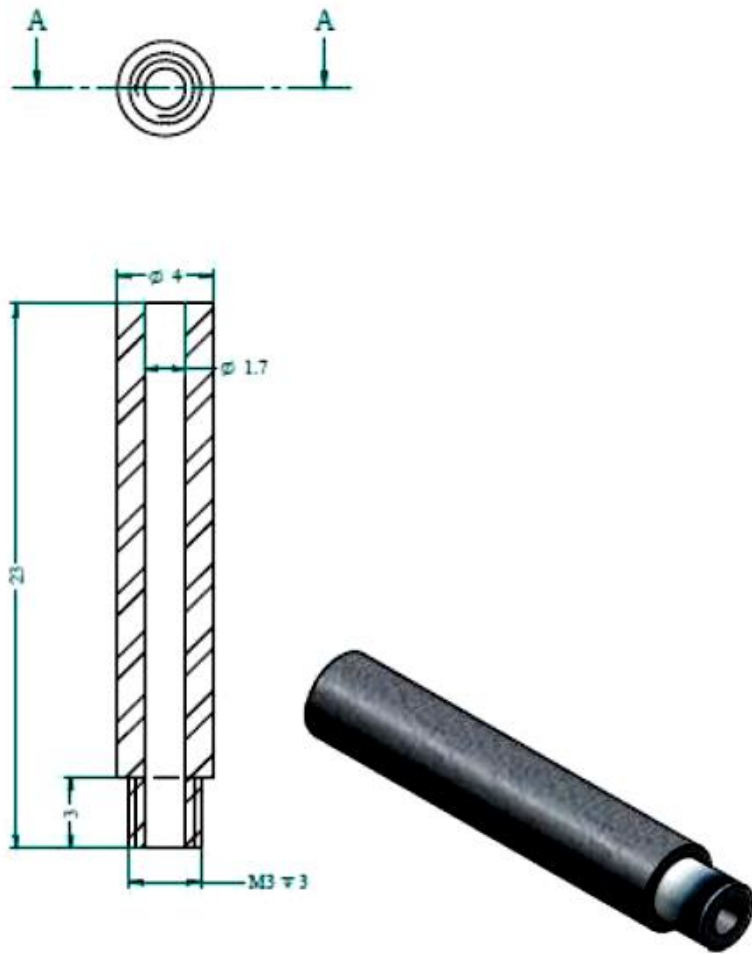
Εικόνα 5.7: Το πάνω τμήμα του αντιδραστήρα μας αριστερά και στο μέσο της εικόνας και το κάτω μέρος του αντιδραστήρα μας δεξιά.



Εικόνα 5.8: Διαστασιολογημένο σχέδιο αντιδραστήρα για το άνω τμήμα του αντιδραστήρα.



Εικόνα 5.9: Διαστασιολογημένο σχέδιο αντιδραστήρα για κάτω τμήμα του αντιδραστήρα.



Εικόνα 5.10: Τομή του σωλήνα εξόδου του αντιδραστήρα.



Εικόνα 5.11: Στεγανοποίηση του αντιδραστήρα.

Το πρώτο βήμα της διαδικασίας είναι η αποβολή του οξυγόνου που υπάρχει στο εσωτερικό του αντιδραστήρα. Αυτή η απομάκρυνση μπορεί να γίνει προκαταρκτικά με Air-flush μέσα από τις οπές εισόδου και εξόδου του αερίου. Η είσοδος για τα αέρια είναι μια οπή με διάμετρο 6.35mm, προσαρμοσμένη στην έξοδο του ελεγχόμενου εξατμιστή, που συνδέει το αέριο αργού και το μείγμα ατμών H₂O, ανάλογα με τις δοσμένες ρυθμίσεις του λογισμικού. Μετά το Ar-flush το δισκίο μαγνητίτη μπορεί να θερμανθεί ελαφρά εφαρμόζοντας την κατάλληλη τιμή ρεύματος στις ηλεκτρικές συνδέσεις τις επαφές.

Μόλις η θερμοκρασία του δισκίου φτάσει στη θερμοκρασία λειτουργίας η είσοδος του μείγματος αερίων μπορεί να ανοίξει. Καθώς το μείγμα ατμών και αερίων εισέρχεται στον αντιδραστήρα, ο θερμαινόμενος μαγνητίτης αντιδρά με το μείγμα αερίων σε όλη την επιφάνειά του. Μετά την αντίδραση διάσπασης του νερού, τα παραγόμενα αέρια εξέρχονται από την οπή εξόδου στο επάνω μέρος του αντιδραστήρα και εισέρχονται στον συνδεδεμένο αέριο-χρωματογράφο όπου γίνεται η ανάλυση αερίων.

5.2.2 Ρύθμιση ανάμειξης αερίου

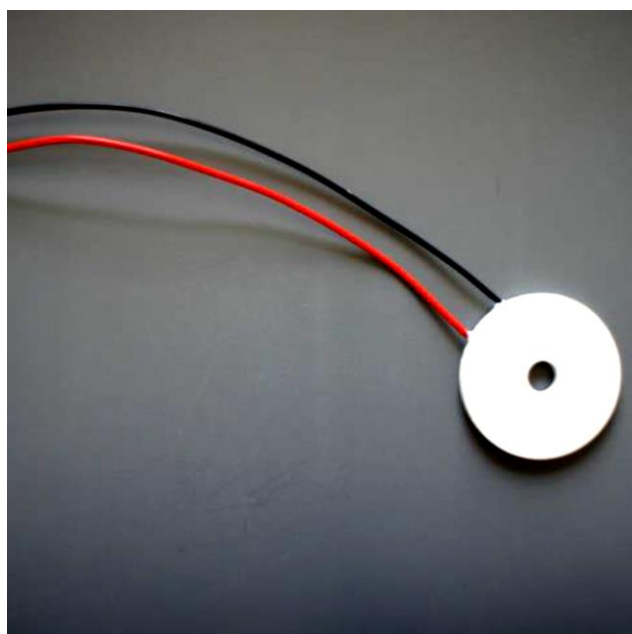
Η διαδικασία παραγωγής υδρογόνου βασίζεται στην παροχή υδρατμών και αργού ως αντιδραστήρια εισόδου. Αυτά τα δύο στοιχεία πρέπει να αναμειχθούν, να εξατμιστούν σε θερμοκρασίες έως 300°C πριν από την έγχυση του μείγματος στο δισκίο. Προκειμένου να επιτευχθεί αυτή η αντίδραση και να εγχυθεί το σωστό μείγμα υδρατμών και αργού στο δισκίο, απαιτείται έλεγχος της ροής του νερού με ένα εύρος έως 100 g/h και ροής αργού έως και 300 lt/h μέσω αερίου και ρυθμιστές ροής υγρών κατάλληλων προδιαγραφών. Για την εξάτμιση αυτού του μείγματος απαιτείται σύστημα ανάμικτη αερίων. Κάθε στοιχείο του συστήματος πρέπει να ελέγχεται από έναν κεντρικό υπολογιστή.

Το σύστημα ανάμειξης αερίων αποτελείται από τον ελεγκτή ροής αερίου (για το Ar) και τον μετρητή ροής μάζας υγρού (για το νερό), τα οποία τροφοδοτούν τα αντιδρώντα στον αναμικτήρα ελεγχόμενου εξατμιστή (CEM). Το μείγμα αερίου και μικροσταγονιδίων νερού τροφοδοτείται στον αντιδραστήρα, όπου η θερμική

υδρόλυση πραγματοποιείται στην επιφάνεια του μαγνητίτη από την θερμοκρασία και την ένταση του μαγνητικού πεδίου.

5.2.3 Θερμοηλεκτρικό στοιχείο Peltier

Ένα στρογγυλό θερμοηλεκτρικό στοιχείο Peltier $d=13\text{mm}$ (Εικόνα 5.12) μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον ακριβή έλεγχο της θερμοκρασίας του δισκίου σε όλη την διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας. Η βαθμονόμηση της συσκευής περιγράφεται στο επόμενο υποκεφάλαιο. Το θερμοηλεκτρικό στοιχείο Peltier τοποθετείται κάτω από το δισκίο και μέσα στον αντιδραστήρα και ρυθμίζεται.



Εικόνα 5.12: Θερμοηλεκτρικό στοιχείο Peltier.

5.2.4 Μαγνητικό πεδίο- Ηλεκτρομαγνήτης πειραματικής διαδικασίας

Το μαγνητικό πεδίο που χρησιμοποιείται για τα πειράματα παρέχεται από έναν ηλεκτρομαγνήτη (Εικόνα 5.13). Με τις κατάλληλες ρυθμίσεις, είναι σε θέση να διαδώσει με ακρίβεια πυκνότητα μαγνητικής ροής 50, 100, 150, 200 ή 250 mT, ομοιογενώς και κάθετα στην επιφάνεια του δισκίου.



Εικόνα 5.13: Ηλεκτρομαγνήτης που χρησιμοποιείται για πειράματα παραγωγής υδρογόνου.

Οι παρακάτω πίνακες, ο Πίνακας 5.1 και ο Πίνακας 5.2, απεικονίζουν τα χαρακτηριστικά του ηλεκτρομαγνήτη και τους υπολογισμούς που έγιναν από το ΕΜΠ για το σχεδιασμό του.

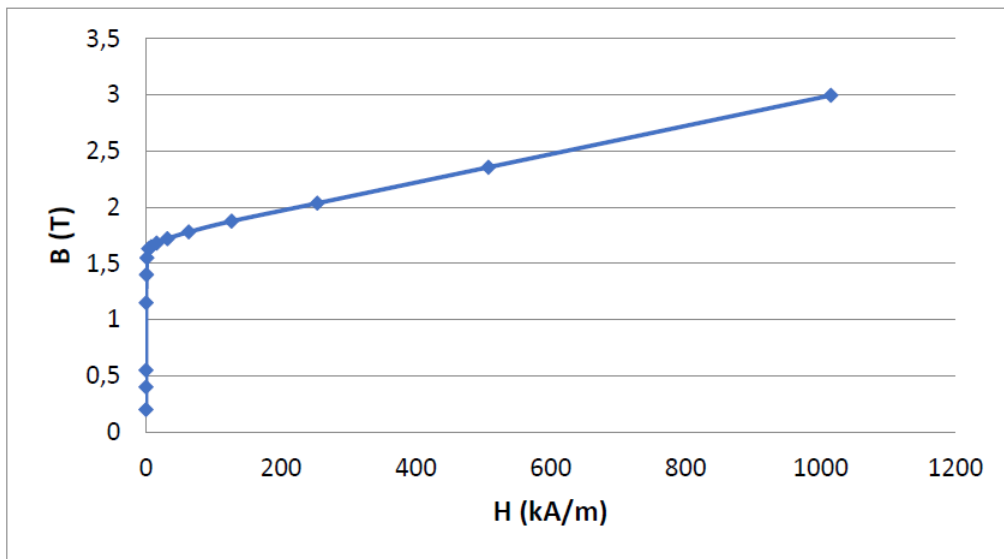
Πίνακας 5.1: Χαρακτηριστικά του ηλεκτρομαγνήτη.

Χώρος μέτρησης	100*100*80mm ³
Μήκος μαγνητικού κυκλώματος	870mm
Επιφάνεια πυρήνα	10.000mm ²
H(A) από την καμπύλη BH για B=1T	200A/m
Πυκνότητα ρεύματος J	2.5(A/mm ²)
Διάμετρος χάλκινου σύρματος	2mm
Αντίσταση/πηνίο R	4.12Ω
I*N στα 6A	15000
Μέγιστο μαγνητικό πεδίο στο διάκενο B	0.23T

Πίνακας 5.2: Υπολογισμοί στον ηλεκτρομαγνήτη.

Κενό μαγνητικής διαπερατότητας (μ_0) [H/m], [Wb/A m]		$4\pi \cdot 10^{-7}$
Μήκος μαγνητικού κυκλώματος (mm)		870
Διάκενο αέρα (mm)		80
Διατομή πυρήνα mm ²	100x100mm	10.000
Μαγνητική επαγωγή στο κενό (T)		1
H(A) από βρόχο B-H για 1T		200
Μέγιστη πυκνότητα ρεύματος J (A/mm ²)		2.5
Διάμετρος χάλκινου σύρματος (mm)		2
Αντοχή σε μαγνητικό διάκενο (A/V sec)	$R=(1/\mu) \cdot (l/S)$	6.366.197
Ένταση μαγνητικού πεδίου στο διάκενο (A/m)	$H=B/\mu_0$	795774
Δυναμικό κενού (A)	$F=H \cdot I_{gap}$	63662
Δυναμικό πυρήνα (A)	$F=H \cdot I_{core}$	174
Διατομή χάλκινου σύρματος (mm ²)		3.14
Μέγιστο επιτρεπόμενο ρεύμα (A)		7.9
Αντίσταση πηνίου (Ω)	$R=\rho \cdot l/S$	4.12
Τάση που απαιτείται για 6A		24.69
Ampere- περιελίξεις για 6A		15.000
Μαγνητικό πεδίο στο κενό (T)		0.23

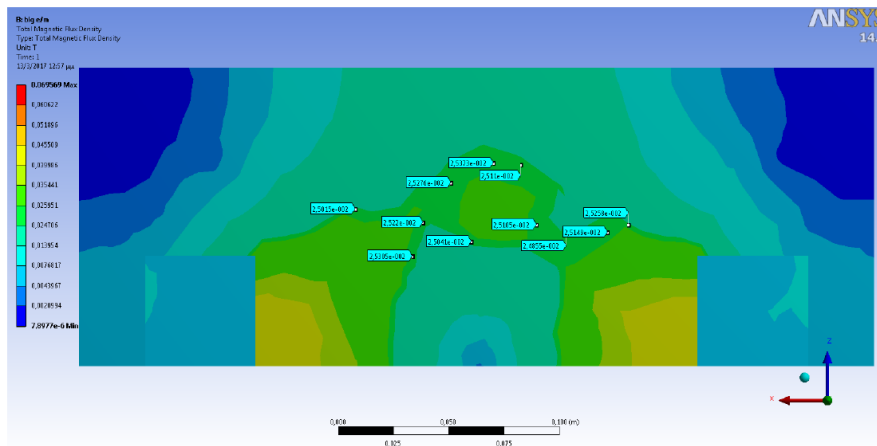
Ο ηλεκτρομαγνήτης αποτελείται από ένα ζεύγος από μαλακό χάλυβα (SA 1008) του οποίου ο αρχικός βρόχος BH απεικονίζεται στην Εικόνα 5.14 και δύο χάλκινα πηνία σύρματος διαμέτρου $d=2\text{mm}$.



Εικόνα 5.14: Αρχικός βρόχος B-H του SA 1008.

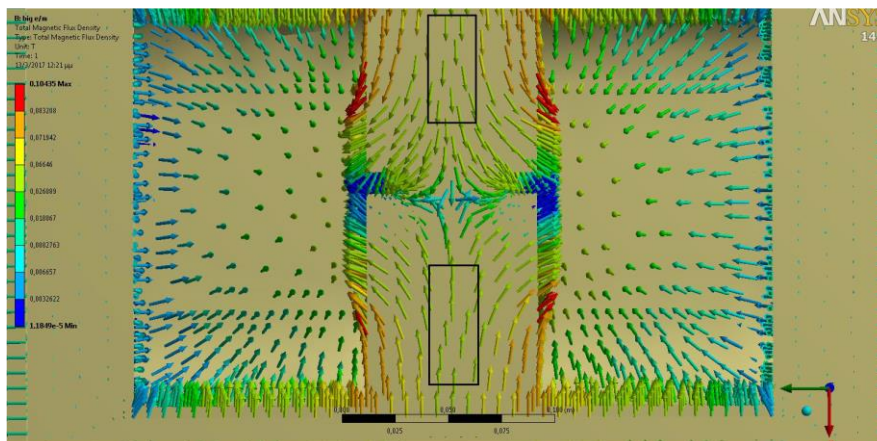
Κάθε πηνίο έχει 1250 περιελίξεις ανά Α, με αποτέλεσμα 15000 περιελίξεις στα 6Α. Τα 6Α παρέχονται από δυο τροφοδοτικά στα 25V DC το καθένα. Η χαρτογράφηση του μαγνητικού πεδίου που μεταδόθηκε από τον ηλεκτρομαγνήτη πραγματοποιήθηκε από τον αισθητήρα Hall που ήταν συνδεδεμένος σε έναν ανιχνευτή 3 αξόνων και οι μετρήσεις έγιναν στους άξονες x, y και z.

Το λογισμικό προσομοίωσης ANSYS 14 χρησιμοποιήθηκε για την οπτικοποίηση του μαγνητικού πεδίου και τη βελτιστοποίηση των προσαρμογών που οδηγούν στην εφαρμογή του κατάλληλου μαγνητικού πεδίου. Προκειμένου να επιτευχθούν υψηλές τιμές ομοιογενούς μαγνητικού πεδίου κάθετου στο δισκίο του μαγνητίτη. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 5.15, η συγκεκριμένη διαμόρφωση, δημιουργεί έναν δακτύλιο έντονου ομοιογενούς μαγνητικού πεδίου στην περιφέρεια του κέντρου του ηλεκτρομαγνήτη.



Εικόνα 5.15: Κατανομή πεδίου γύρω από τον ηλεκτρομαγνήτη (υπολογισμοί ANSYS).

Προσθέτοντας επεκτάσεις ηλεκτρικού χάλυβα στους πόλους του ηλεκτρομαγνήτη, η πυκνότητα του μαγνητικού πεδίου αυξάνεται μέχρι τα επιθυμητά 250 mT, στην περιοχή όπου βρίσκονται το δισκίο και ο αντιδραστήρας, όπως φαίνονται στην Εικόνα 5.16.



Εικόνα 5.16: Προσανατολισμός μαγνητικού πεδίου στις δύο πιθανές θέσεις της κυψέλης του αντιδραστήρα, που παρουσιάζονται ως μαύρα ορθογώνια.

5.2.5 Αισθητήρες

Το σύστημα μέτρησης βασίζεται στη λειτουργία μιας κάρτας λήψης δεδομένων, η οποία αναλαμβάνει την ακριβή ρύθμιση και απόκτηση των σημάτων που παρέχονται από τους αισθητήρες του συστήματος. Η κάρτα λήψης δεδομένων λειτουργεί ως μεσολαβητής μεταξύ των αισθητήρων και της υπολογιστικής μονάδας, επιτρέποντας την αναγνώριση, την αναλογική ή ψηφιακή επεξεργασία, και την

αποθήκευση των σημάτων μέτρησης. Μέσω της κάρτας λήψης δεδομένων, επιτυγχάνεται η συλλογή και η ανάλυση υψηλής ακρίβειας δεδομένων από τους αισθητήρες, εξασφαλίζοντας έτσι την αξιοπιστία και την ακρίβεια των μετρήσεων.

5.2.6 Θερμοστοιχείο

Ο τύπος θερμοστοιχείου που επιλέχθηκε για μετρήσεις ήταν ο τύπος K. Το θερμοστοιχείο αυτό περικλείεται με fibreglass και έχει μήκος 2m. Η Εικόνα 5.17 δείχνει την εικόνα ενός θερμοστοιχείου τύπου K με συνήθης χρησιμοποιούμενη χρωματική κωδικοποίηση, με τον Πίνακα 5.3 να απεικονίζει τα χαρακτηριστικά του.



Εικόνα 5.17: Θερμοστοιχείο τύπου K.

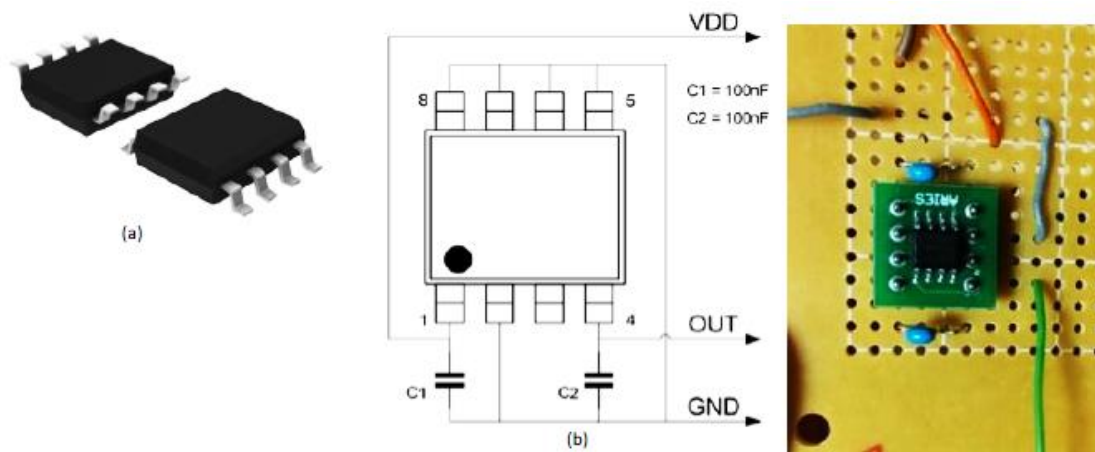
Πίνακας 5.3: Χαρακτηριστικά του επιλεγμένου θερμοστοιχείου τύπου K.

Αγωγός			Όρια λάθους
Θετικός	Αρνητικός	Θερμ. Εύρος	
Chromel (κίτρινο)	Alumel (κόκκινο)	32 to 900 °F (0 to 482 °C)	±2.2 °C (4.0 °F) or ±0.75%

5.2.7 Αισθητήρας Hall

Ο αισθητήρας μαγνητικού πεδίου (αισθητήρας Hall) χρησιμοποιείται για τη μέτρηση της πυκνότητας μαγνητικής ροής, η οποία εφαρμόζεται στον αντιδραστήρα. Η Εικόνα 5.18 (αριστερά) δείχνει το επιλεγμένο IC αισθητήρα μαγνητικού πεδίου, που περιέχει το αισθητήριο στοιχείο και το βοηθητικό κύκλωμα σήματος (μετατροπείς αναλογικού σε ψηφιακό και ψηφιακό σε αναλογικό, μνήμη, ψηφιακά φίλτρα). Ο αισθητήρας είναι κατάλληλος για μετρήσεις μαγνητικών πεδίων από 6 mT έως 650 mT (διπολικό, πλήρους κλίμακας). Δίνεται επίσης το προτεινόμενο διάγραμμα κυκλώματος για το IC, όπου η τάση τροφοδοσίας V_{dd} έχει ρυθμιστεί στα 5V. Το IC του

αισθητήρα μαγνητικού πεδίου είναι τοποθετημένο σε προσαρμοσμένο PCB και συνδέεται με την κάρτα απόκτησης δεδομένων και με την τροφοδοσία με την βοήθεια μονωμένων χάλκινων συρμάτων τα οποία είχαν απογυμνωμένα άκρα.



Εικόνα 5.18: Το επιλεγμένο IC αισθητήρα Hall (αριστερά), με το διάγραμμα κυκλώματος (μέση) και τη διάταξή του (δεξιά).

5.2.8 Αέριος Χρωματογράφος

Σύστημα ανάλυσης αερίων κατά την παραγωγή υδρογόνου. Το βασικό στοιχείο του συστήματος ανάλυσης αερίων κατά την παραγωγή υδρογόνου είναι ο αέριος χρωματογράφος GC-2014 (TCD) αναλυτής από τη Shimadzu (Εικόνα 5.19).



Εικόνα 5.19: Αναλυτής αερίου χρωματογράφου Shimadzu.

Ο αέριος χρωματογράφος μπορεί να μετρήσει τις συγκεντρώσεις H_2 και O_2 κατά την διάρκεια της διαδικασίας παραγωγής υδρογόνου. Το εύρος των μετρήσιμων συγκεντρώσεων φαίνεται στον Πίνακα 5.4.

Πίνακας 5.4: Όρια μέτρησης για τις συγκεντρώσεις αερίων H₂ και O₂ του αέριου χρωματογράφου Shimadzu.

Χημικό στοιχείο	Εύρος συγκέντρωσης (Τυπικές τιμές)		Ανιχνευτής
	Ελάχιστο εύρος	Μέγιστο εύρος	
H ₂	0.01%	10%	TCD
O ₂	0.01%	20%	TCD

Ο αέριος χρωματογράφος παρέχεται με το εξειδικευμένο λογισμικό “Lab Solutions GC” που επιτρέπει την επικοινωνία, τον έλεγχο και την αλλαγή των παραμέτρων του. Τα κύρια χαρακτηριστικά της Lab Solutions GC είναι τα εξής:

- Έλεγχος από υπολογιστή με πρόσβαση στο όργανο από κινητό περιβάλλον.
- Γραφική απεικόνιση της πίεσης της αντλίας, της θερμοκρασίας του φούρνου για οπτικό έλεγχο της κατάστασης του οργάνου.
- Υποστήριξη δημιουργίας εγγράφων.
- Σύνδεση με απλές λειτουργίες επεξεργασίας και πίνακες με πολλαπλές μετρήσεις για συνεχή λήψη δεδομένων.

5.2.9 Αυτοματοποίηση λογισμικού Λογισμικό συστημάτων μέτρησης

Το LabVIEW χρησιμοποιείται για την απόκτηση δεδομένων και την επικοινωνία με το Compact DAQ και τους αισθητήρες. Ο συγχρονισμός μεταξύ των καναλιών πραγματοποιείται από το LabVIEW.

Εκτίμηση ενεργειακού ισοζυγίου

Μια προκαταρκτική έκδοση λογισμικού LabView για αυτοματοποιημένο υπολογισμό του ενεργειακού ισοζυγίου έχει αναπτυχθεί από το Πανεπιστήμιο Cranfield σε συνεργασία με το ΕΜΠ. Αναπτύχθηκε ένα λογισμικό LabView που αποκτά παραμέτρους εισόδου και εξόδου της θερμόλυσης νερού σε πραγματικό χρόνο για την αξιολόγηση του ενεργειακού ισοζυγίου της διαδικασίας.

Οι παράμετροι εισόδου της διαδικασίας είναι οι εξής:

- Η ένταση του ηλεκτρικού ρεύματος εισόδου, I, στο οξείδιο.
- Είσοδος τάσης V στο οξείδιο.

Το ρεύμα και η τάση που καταναλώνεται για τη δημιουργία μαγνητικού πεδίου δεν υπολογίζονται κατά την ανάγκη παρακολούθησης, διότι στην τελική διάταξη θα χρησιμοποιηθούν μόνιμοι μαγνήτες.

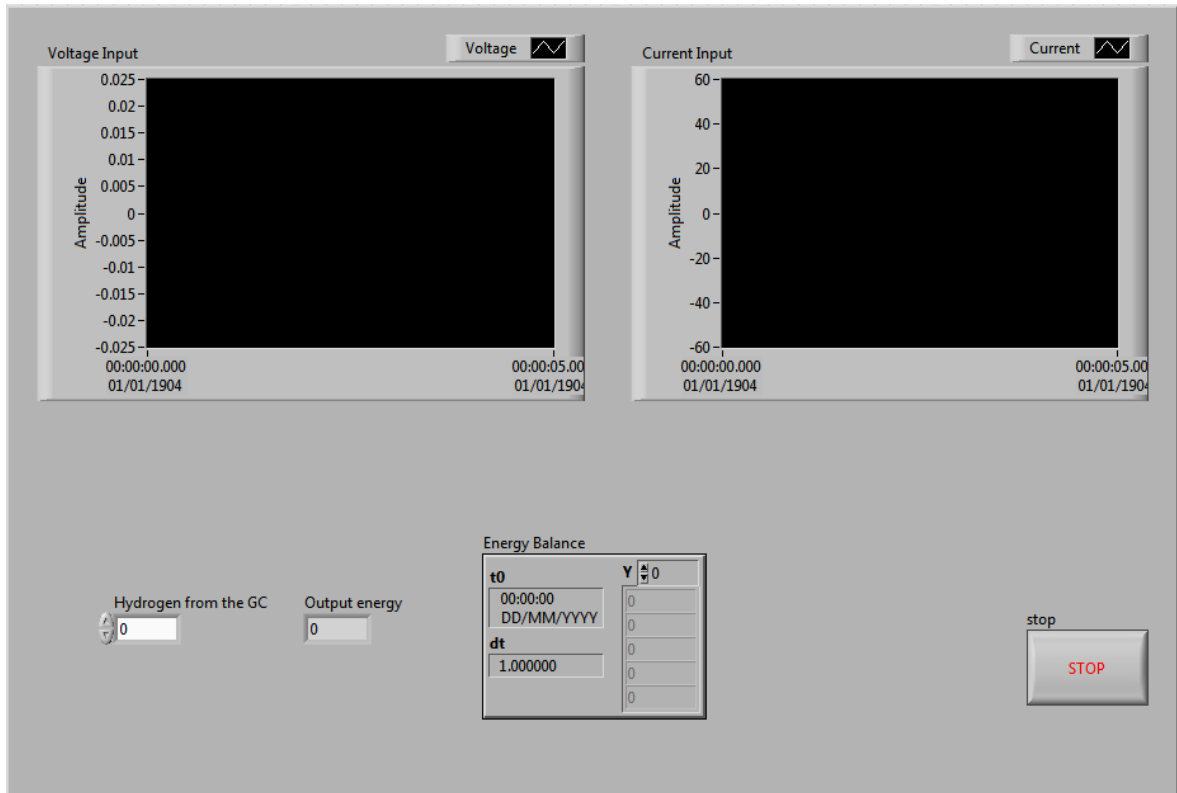
Με βάση αυτές τις τιμές εισόδου, το λογισμικό εκτιμά την ενέργεια εισόδου σε βήματα ως εξής:

- Παρακολουθεί συνεχώς το ρεύμα εισόδου I στον καταλύτη και το αποθηκεύει στη μνήμη.
- Παρακολουθεί συνεχώς την είσοδο τάσης V στον καταλύτη και τη διατηρεί στη μνήμη.
- Υπολογίζει το γινόμενο $I \cdot V$ της τροφοδοσίας, E_{in} , που παρέχεται άμεσα και να το αποθηκεύει στη μνήμη.
- Πολλαπλασιάζει το P με το χρονικό διάστημα t και έτσι έχουμε την τιμή ενέργειας που εισάγεται στο σύστημα και την αποθηκεύει σε ένα αρχείο μνήμης. Για τον υπολογισμό της ενέργειας εξόδου, η ποσότητα του παραγόμενου υδρογόνου μετράται χρησιμοποιώντας τον αέριο χρωματογράφο και πολλαπλασιάζεται με την ποσότητα ενέργειας ανά μονάδα παραγόμενου υδρογόνου.

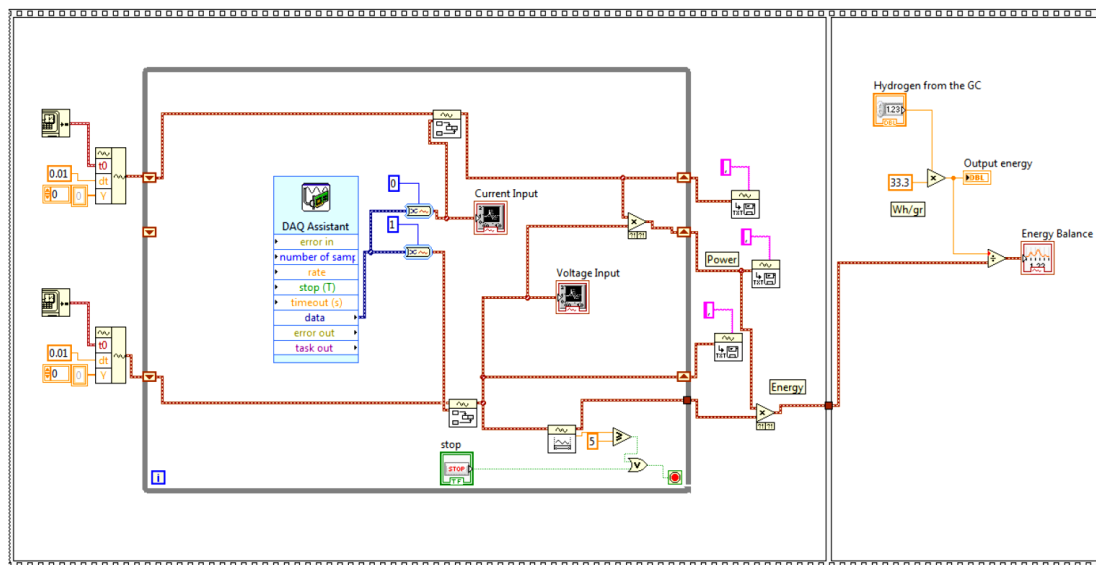
Το προγραμματισμένο βήμα στο λογισμικό για την ενέργεια εξόδου είναι το εξής:

- Παρακολουθείται η έξοδος υδρογόνου (σε gr) και πολλαπλασιάζεται με 33.3 (Wh/gr). Αυτή είναι η ενέργεια εξόδου E_{out} και αποθηκεύεται ένα αρχείο μνήμης. Το ενεργειακό ισοζύγιο θεωρείται ως η αναλογία μεταξύ του E_{out} και του E_{in} .

Το λογισμικό που βασίζεται στο LabVIEW, έχει δημιουργηθεί στη CUS και μπορεί να αποκτήσει όλες τις μεταβλητές της διαδικασίας που είναι απαραίτητες για το ενεργειακό ισοζύγιο με αποτέλεσμα να παρέχει τις εκτιμήσεις σε πραγματικό χρόνο της απόδοσης της θερμικής υδρόλυσης του νερού. Το λογισμικό λαμβάνει τα δεδομένα από τους αισθητήρες και τα όργανα που είναι συνδεδεμένα στον υπολογιστή ελέγχου. Ο αρχικός πίνακας και το διάγραμμα του λογισμικού φαίνονται στις Εικόνες 5.20 και 5.21.



Εικόνα 5.20: Αρχικός πίνακας του λογισμικού Energy balance.



Εικόνα 5.21: Υλοποίηση του υπολογισμού του ενεργειακού ισοζυγίου.

5.3 Αρχική λειτουργία του αντιδραστήρα

5.3.1 Βαθμονόμηση

Προκειμένου να επιτευχθεί η παραγωγή υδρογόνου, και τα πειραματικά αποτελέσματα να είναι αξιόπιστα, είναι απαραίτητη η σωστή λειτουργία της πειραματικής συσκευής για αυτό τον λόγο η βαθμονόμηση όλων των επιμέρους στοιχείων είναι υψίστης σημασίας. Για το λόγο αυτό, κάθε όργανο στο εργαστήριο έχει βαθμονομηθεί.

- Σύστημα ανάμειξης αερίων

Το σύστημα ανάμειξης αερίων, που παρέχει το αέριο του αργού και τους υδρατμούς στον αντιδραστήρα, αποτελείται από έναν ελεγκτή αερίου για το αργό (Bronkhorst F-201CV-5K0-RAD-11-V) με μέγιστη παροχή 300l/hr και ένα υγρόμετρο για νερό (Bronkhorst L13-RAD-11-K-30S) με μέγιστη παροχή 100g/h. Επιπλέον, ένας αναμείκτης στον εξατμιστή (Bronkhorst Type W-202A-111-K) δημιουργεί το μείγμα αργού και υδρατμών, με συγκεκριμένες ιδιότητες πίεσης και υγρασίας που καταλήγει στον αντιδραστήρα. Αυτά τα όργανα έχουν ήδη βαθμονομηθεί από την Bronkhorst. Η βαθμονόμηση του ρυθμού ροής αερίου και των ελεγκτών ρυθμού ροής νερού ρυθμίστηκε ώστε να γίνεται κατά τακτά χρονικά διαστήματα με χρήση πρωτεύοντος βαθμονομητή του Εργαστηρίου Ηλεκτρονικών Αισθητηρίων (Εικόνα 5.22).



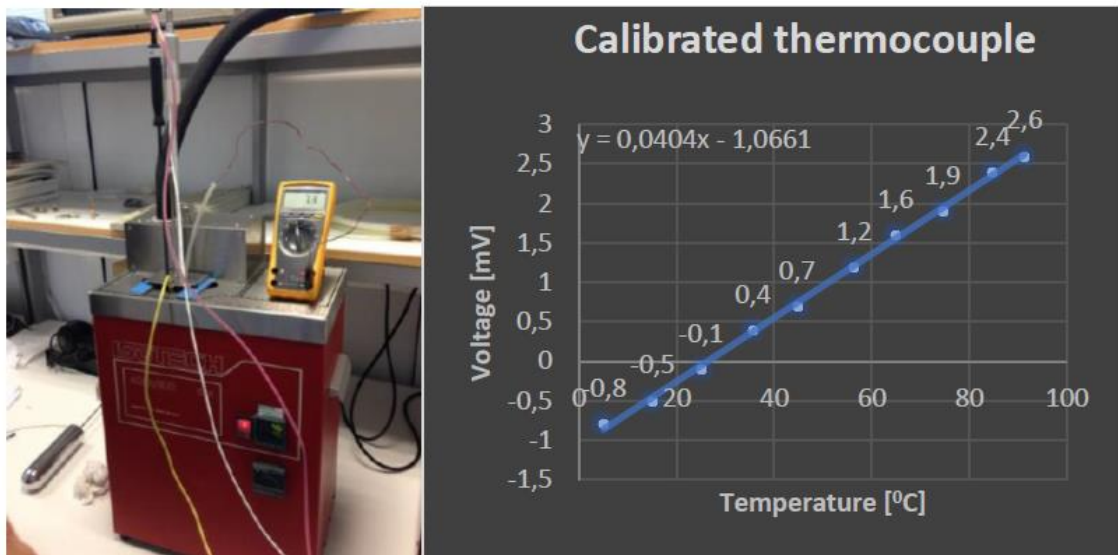
Εικόνα 5.22: Το πρωτεύον σύστημα βαθμονόμησης ροής μάζας του ΕΜΠ (αριστερά) και η τοποθέτηση των ροόμετρων μάζας (δεξιά).

- Θερμοηλεκτρικό στοιχείο Peltier

Η ρύθμιση της θερμοκρασίας του αντιδραστήρα και του καταλύτη επιτεύχθηκε μέσω θέρμανσης με τη χρήση ρεύματος, το οποίο διήρχετο μέσω του δείγματος. Επιπλέον, χρησιμοποιήθηκε θερμοηλεκτρικό στοιχείο Peltier. Η βαθμονόμηση του Peltier πραγματοποιήθηκε στον θάλαμο κενού για να διασφαλιστεί η αποτελεσματική μεταφορά θερμότητας. Με την εφαρμογή ηλεκτρικού ρεύματος στο Peltier και τη χρήση ενός βαθμονομημένου θερμοστοιχείου, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις για να αξιολογηθεί η ακρίβεια και η αποτελεσματικότητα των μετρήσεων της θερμοκρασίας σε σχέση με την θερμότητα που παράγεται από το Peltier.

- Αισθητήρες θερμοκρασίας

Η βαθμονόμηση του θερμοστοιχείου πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας ένα λουτρό θερμοκρασίας για την βαθμονόμηση και ένα πρότυπο θερμοστοιχείο (Calibration Bath Isotech Aquarius 814, Εικόνα 5.23). Τα δεδομένα μετρήσεων της θερμοκρασίας, τόσο από τα θερμοστοιχεία του κατασκευαστή όσο και από τα χρησιμοποιούμενα θερμοστοιχεία, χρησιμοποιήθηκαν για την ανάλυση και τη δημιουργία της καμπύλης βαθμονόμησης του αισθητήρα θερμοκρασίας μας.

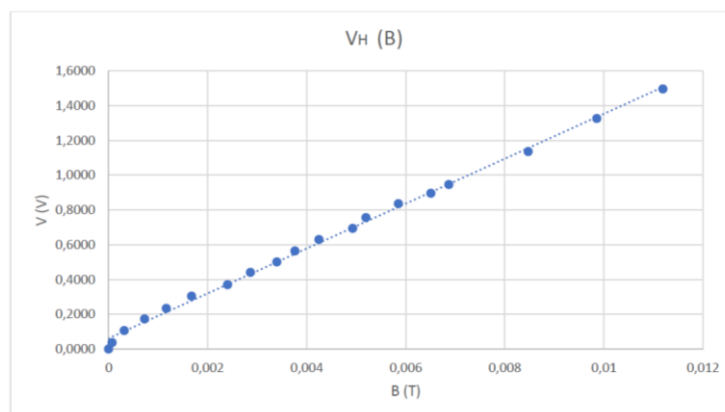


Εικόνα 5.23: Λουτρό θερμοκρασίας που χρησιμοποιείται για τη βαθμονόμηση θερμοστοιχείου (αριστερά) και καμπύλη βαθμονόμησης του χρησιμοποιημένου θερμοστοιχείου (δεξιά).

- Μέτρηση Μαγνητικού πεδίου

Το μαγνητικό πεδίο μετρήθηκε χρησιμοποιώντας έναν αισθητήρα Hall, όπως περιγράφηκε στην προηγούμενη ενότητα. Ο αισθητήρας Hall (MLX90288) ήταν βαθμονομημένος χρησιμοποιώντας γνωστό μαγνητικό πεδίο από σωληνοειδές. Το σωληνοειδές αποτελείται από δύο στρώματα περιελίξεων $N=290$ το καθένα και το συνολικό του μήκος είναι $L=30\text{cm}$. Το μαγνητικό πεδίο που δημιουργείται από τους ηλεκτρομαγνήτες μπορεί να υπολογιστεί με τον τύπο $B = \mu_0 \frac{N \cdot I}{L}$.

Η τιμή εξόδου του αισθητήρα, για μηδενικό μαγνητικό πεδίο, είναι το 50% της εισόδου, δηλαδή 2.5 V, για $V_{DD} = 5\text{V}$. Για κάθε δεδομένη τιμή της τάσης Hall, αφαιρέθηκε το $V_{DD}/2$. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν για διαφορετικές τιμές ρεύματος, και προέκυψαν τα δεδομένα που παρουσιάζονται στο διάγραμμα της Εικόνας 5.24.



Εικόνα 5.24: Τάση Hall για διαφορετικές τιμές μαγνητικού πεδίου.

- Blank tests

Πραγματοποιήθηκαν δοκιμές για να εξασφαλιστεί η καταλληλότητα των νέων αντιδραστήρων και για να διερευνηθεί το γεγονός ότι ο καταλύτης μαγνητίτη υπό την επίδραση ρεύματος και μαγνητικού πεδίου, κάθετα στο εφαρμοζόμενο ρεύμα, είναι υπεύθυνοι για την βελτιστοποίηση της παραγωγής υδρογόνου. Πρώτον, ο αντιδραστήρας και ολόκληρη η πειραματική διάταξη δοκιμάστηκαν χωρίς μαγνητίτη και χωρίς υδρατμούς να διέρχονται από την είσοδο των αερίων για να διασφαλιστεί

ότι η στεγανοποίηση των αντιδραστήρων είναι ικανοποιητική και στην συνέχεια υποβάλλοντας το σύστημα μας σε αύξηση θερμοκρασίας έως και 300°C.

Αυτή η δοκιμή πιστοποιεί ότι τα υλικά που χρησιμοποιούνται για τη στεγανοποίηση δεν μπορούσαν να αντιδράσουν σε υψηλές θερμοκρασίες και να παράγουν οποιοδήποτε είδος αερίου, συμπεριλαμβανομένου του υδρογόνου. Τα πειράματα και τα αποτελέσματα του αερίου χρωματογράφου δεν έδειξαν την παραγωγή οποιουδήποτε αερίου, όπως αναμενόταν, γεγονός που επιβεβαίωσε ότι δεν υπάρχουν απώλειες ή εισροή ατμοσφαιρικού αέρα στον αντιδραστήρα.

Επιπλέον, η πίεση του αντιδραστήρα παρακολουθούνταν συνεχώς με μανόμετρα και διατηρούνταν σταθερή, εξασφαλίζοντας σταθερή ροή αερίου. Στη συνέχεια, επαναλήφθηκε το ίδιο πείραμα, με δισκίο μαγνητίτη στον αντιδραστήρα χωρίς εφαρμογή ρεύματος ή πεδίου, για να διασφαλιστεί ότι δεν παράγεται αέριο από τον μαγνητίτη. Τα αποτελέσματα του αερίου χρωματογράφου δεν ανίχνευαν αέριο.

Η επόμενη δοκιμή ήταν η αντίδραση του μαγνητίτη υπό ρεύμα και μαγνητικό πεδίο. Κατά την εφαρμογή της κατάλληλης πυκνότητας ρεύματος στον καταλύτη δηλαδή τον μαγνητίτη και την επίτευξη θερμοκρασίας 290°C, ακόμη και όταν εφαρμόστηκε μαγνητικό πεδίο στον μαγνητίτη, ο αέριος χρωματογράφος δεν έδειξε κάποια αλλαγή στην έξοδο. Άλλα οξειδία μετάλλων δοκιμάστηκαν επίσης για να ελεγχθεί η καταλληλότητα τους για το αν μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως μέσο αντίδρασης στην θερμική υδρόλυση.

Ως καταλύτες χρησιμοποιήθηκαν οξείδιο του πυρίτιου και αλουμίνα. Μετά την εφαρμογή τάσης 30 V στα άκρα των οξειδίων, για περισσότερο από 1 ώρα, δεν περνούσε ρεύμα μέσα από τα οξείδια, ακόμη και κατά την εφαρμογή μαγνητικού πεδίου 0.2T κάθετο προς την κατεύθυνση της εφαρμοζόμενης τάσης. Δεν ανιχνεύθηκε αέριο στον αέριο χρωματογράφο. Τέλος, προσθέσαμε υδρατμούς στον αντιδραστήρα, χωρίς μαγνητίτη ή άλλο καταλύτη οξειδίου και επίσης δεν ανιχνεύθηκε οξυγόνο ή υδρογόνο.

5.4 Αναλυτικό μοντέλο παραγωγής υδρογόνου

Στην παρούσα εργασία παρουσιάζεται το αναλυτικό μοντέλο της επίδρασης των δυνάμεων Lorentz στην ενίσχυση της παραγωγής υδρογόνου, το οποίο παράγεται με θερμική υδρόλυση σε επιφάνεια οξειδίου του σιδήρου (μαγνητίτη), και παρατηρείται μεγαλύτερη παραγωγή κατά 2 τάξεις μεγέθους, σε σύγκριση με την παραγωγή υδρογόνου από θερμική υδρόλυση μορίων νερού σε δισκία οξειδίου του σιδήρου, απουσία μαγνητικού πεδίου. Αυτό το μοντέλο επαληθεύεται από πειραματικά δεδομένα. Η ρίψη μορίων νερού στην επιφάνεια ενός δισκίου οξειδίου του σιδήρου, έχει ως αποτέλεσμα την απελευθέρωση ιόντων οξυγόνου, λόγω της διάσπασης των υπαρχόντων δεσμών σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες.

Αυτά τα ιόντα μπορούν να κατευθυνθούν από την επιφάνεια προς το εσωτερικό του οξειδίου και προς το μεγαλύτερο μέρος του οξειδίου του σιδήρου, λόγω των δυνάμεων Lorentz, οι οποίες είναι κάθετες στην επιφάνεια του μαγνητικού δισκίου, επιτρέποντας έτσι την απελευθέρωση νέων ιόντων οξυγόνου από τα μόρια του νερού. Οι δυνάμεις Lorentz δημιουργούνται από την αλληλεπίδραση μεταξύ μιας ενδοεπίπεδης μαγνητικής επαγωγής σωστού προσανατολισμού, κάθετης σε ένα επίσης εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο εντός του επιπέδου.

Η κινητικότητα των ιόντων οξυγόνου είναι ενεργοποιημένη λόγω της σημαντικής ποσότητας κενών πλεγματικών θέσεων οξυγόνου (VOs) στον κύριο όγκο του οξειδίου του σιδήρου και μοντελοποιείται αναλυτικά ως μηχανισμός διάχυσης, που κυριαρχείται από τη μετατόπιση με την βοήθεια της δύναμης Lorentz. Αυτή η διαδικασία παραμένει ενεργή όσο είναι ενεργές οι διαδρομές της κινητικότητας των ιόντων οξυγόνου προς το εσωτερικό τμήμα του δισκίου οξειδίου του σιδήρου. Το ίδιο αποτέλεσμα θα πρέπει να συμβεί και σε άλλα μη στοιχειομετρικά οξείδια μετάλλων, υπό την προϋπόθεση ότι εφαρμόζονται κατάλληλες δυνάμεις Lorentz στους αντίστοιχους φορείς ιόντων οξυγόνου.

Η παραγωγή υδρογόνου από το νερό είναι ένα σημαντικό μηχανολογικό ζήτημα, λόγω των παγκόσμιων προσπαθειών για πράσινες και εναλλακτικές πηγές ενέργειας και καυσίμων [160]. Υπάρχουν πολλές μέθοδοι παραγωγής υδρογόνου, με την ηλεκτρόλυση να είναι μια από τις πιο κλασικές, που επιτρέπει την παραγωγή

καθαρού υδρογόνου [161]. Μεταξύ πολλών τεχνολογιών, η παραγωγή υδρογόνου κατά τη θερμική υδρόλυση παρουσία στοιχειομετρικού ή μη στοιχειομετρικού οξειδίου κέρδισε την επιστημονική προσοχή [162]. Η κλασική προσέγγιση, που αποτελεί την τελευταία λέξη της τεχνολογίας στην παραγωγή υδρογόνου με τη χρήση τέτοιων οξειδίων για τη λύση του νερού, είναι η εγγύτητα των υδρατμών στην επιφάνειά τους. Οι δεσμοί στην επιφάνεια του οξειδίου του σιδήρου μπορούν να απορροφήσουν μια ρίζα υδροξυλίου ή ένα ανιόν οξυγόνου [163].

Ομοίως, οι κενές θέσεις οξυγόνου (VOs) μπορούν να κάνουν το ίδιο, αλλά με πολύ μικρότερο αποτέλεσμα, λόγω της μικρότερης ποσότητας τους σε σύγκριση με τον αριθμό των επιφανειακών δεσμών. Επομένως, επιτυγχάνεται η απελευθέρωση ενός ή δύο ιόντων υδρογόνου (πρωτόνια) αντίστοιχα, σχηματίζοντας κατά συνέπεια ένα μόριο υδρογόνου παρουσία αγωγίμων ηλεκτρονίων, το οποίο κατά συνέπεια απελευθερώνεται στον αέρα του περιβάλλοντος. Για λόγους απλότητας, ο μηχανισμός παγίδευσης θα αναφέρεται ως παγίδευση ιόντων οξυγόνου, λαμβάνοντας υπόψη ότι η παγίδευση υδροξειδίου έχει ως αποτέλεσμα τη μισή παραγωγή υδρογόνου.

Χρησιμοποιώντας οξείδια του σιδήρου για αυτή τη διαδικασία, η ποσότητα των απελευθερωμένων ιόντων υδρογόνου είναι ανάλογη με την ενεργή επιφάνεια των νανοσωματιδίων του οξειδίου, η οποία είναι ανάλογη με την ποσότητα των δεσμών στην επιφάνεια του δισκίου. Επομένως, για έναν δεδομένο όγκο οξειδίου, όσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός των νανοσωματιδίων και επομένως όσο μικρότερη είναι η διάμετρος αυτών, τόσο μεγαλύτερη είναι η ενεργός τους επιφάνεια και επομένως τόσο μεγαλύτερη είναι η απελευθέρωση μορίων υδρογόνου.

Μειώνοντας τη μέση διάμετρο του σωματιδίου οξειδίου από D_o σε D_n , ο αριθμός των δεσμών στην επιφάνεια αυξάνεται κατά μια αναλογία $\frac{D_o}{D_n}$. Για παράδειγμα, μια σφαίρα οξειδίου μετάλλου διαμέτρου 1 μm , προσφέρει επιφάνεια 3.14 μm^2 , ενώ απλωμένη σε νανοσωματίδια διαμέτρου 10 nm, ο ίδιος όγκος οξειδίου μετάλλου προσφέρει ενεργή επιφάνεια 100 φορές μεγαλύτερη ή 314 μm^2 , που αντιστοιχεί σε 100 φορές περισσότερους δεσμούς και 100 φορές περισσότερα

απελευθερωμένα ιόντα οξυγόνου, παράγοντας έτσι 100 φορές περισσότερα μόρια υδρογόνου.

Ως εκ τούτου, η προκύπτουσα κατάσταση της τεχνικής αυτής περιλαμβάνει νανοσωματίδια οξειδίου του μετάλλου, βυθισμένα σε υδρατμούς με αποτέλεσμα η τεράστια ενεργή επιφάνειά τους να επιτρέπει την παγίδευση μεγάλων ποσοτήτων ιόντων οξυγόνου, οδηγώντας στην παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων υδρογόνου. Ωστόσο, αυτή η τεχνολογία δεν είναι ακόμη εφαρμόσιμη λόγω προβλημάτων έκρηξης που προκαλούνται από την ταχεία οξείδωση αυτών των σωματιδίων.

Σε περίπτωση χρήσης μη στοιχειομετρικών οξειδίων, τα παγιδευμένα στην επιφάνεια ιόντα οξυγόνου θεωρητικά ακολουθούνται από έναν μηχανισμό διάχυσης που οδηγεί τα ιόντα μέσα στον όγκο του οξειδίου, καθώς υπάρχουν μονοπάτια VOs στα οποία θα οδηγηθούν τα ιόντα. Οι παράμετροι που ελέγχουν αυτή τη διαδικασία, δηλαδή τη διαδικασία της διάχυσης, εξαρτώνται από τη μέση διάμετρο των χρησιμοποιούμενων νανοσωματιδίων, τη μη στοιχειομετρία του οξειδίου και τη θερμοκρασία περιβάλλοντος κατά τη διάρκεια της λύσης ή διάσπασης του νερού. Η αύξηση της θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια της λύσης του νερού ενισχύει την παραγωγή υδρογόνου, καθώς αυξάνει την ποσότητα των παγιδευμένων ιόντων οξυγόνου ή υδροξειδίου, όταν τα μόρια του νερού προσκολλώνται στην επιφάνεια του οξειδίου.

Πρακτικά, η αποτελεσματική παραγωγή υδρογόνου με χρήση μη στοιχειομετρικών οξειδίων απαιτεί νανοσωματίδια της τάξης των 5-10 nm μέσης διαμέτρου και υψηλές θερμοκρασίες στην περιοχή των 600°C-2100°C [164]. Προκειμένου να μειωθεί η απαιτούμενη θερμοκρασία και να αυξηθεί η απόδοση της παραγωγής υδρογόνου μέσω της λύσης του νερού, θα πρέπει να χρησιμοποιηθούν κατάλληλα μη στοιχειομετρικά οξείδια μετάλλων. Ένας τύπος τέτοιων μη στοιχειομετρικών οξειδίων είναι ο μαγνητίτης, ο αιματίτης, ο βουσιτίτης κ.α. [164]. Ο αριθμός των θέσεων οξυγόνου σθένους στο οξείδιο του σιδήρου ενισχύεται και συνοδεύεται από κενές θέσεις κατιόντων. Ο μαγνητίτης υφίσταται μια *μετάβαση φάσης Verwey* πάνω από τους 125K και μετατρέπεται από μια μονοκλωνική δομή σε μια «μεταλλική» αντίστροφη σπινελική δομή, με κενές θέσεις στις οκταεδρικές

θέσεις, που συμπεριφέρεται τόσο ως ημιαγωγός τύπου n όσο και ως p ημιαγωγός [165].

Η οξείδωση του μαγνητίτη σε αιματίτη έχει ως αποτέλεσμα έναν τύπου n ημιαγωγό με διάκενο ζώνης ίσο με 2.1 eV [165], ενώ η οξείδωσή του σε βουσίτη οδηγεί σε τύπου p ημιαγωγό με διάκενο ζώνης ίσο με 2.3 eV [166], επιτρέποντας έτσι τα ηλεκτρικά πεδία να διεισδύσουν στο υλικό. Από την άλλη πλευρά, η ενίσχυση της διαδικασίας παγίδευσης ιόντων θα μπορούσε να επιτευχθεί αναγκάζοντας τα παγιδευμένα ιόντα να διεισδύσουν βαθύτερα στον όγκο του δισκίου.

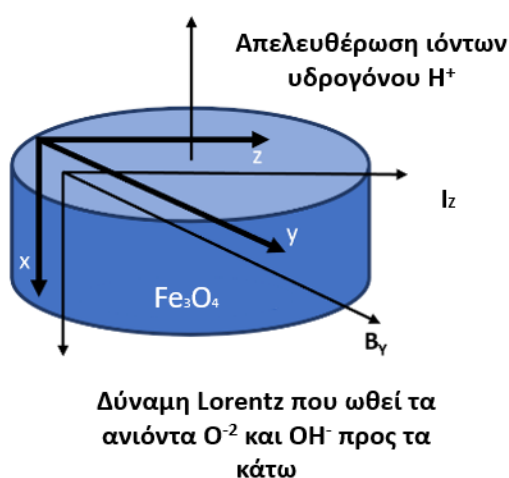
Ως εκ τούτου, το κίνητρο της τρέχουσας εργασίας ήταν η ανάπτυξη μιας διαδικασίας που θα αναγκάσει τα ιόντα οξυγόνου που συλλαμβάνονται στην επιφάνεια του τρισδιάστατου οξειδίου να κινηθούν προς τα μέσα, προς το μεγαλύτερο μέρος του στερεού, μέσω ενός μηχανισμού τύπου drift που οδηγείται από ένα συνδυασμό ορθογώνιων ηλεκτρικών και μαγνητικών πεδίων που παράγουν δυνάμεις Lorentz για να δράσουν στα ιόντα οξυγόνου, προς την προαναφερθείσα κατεύθυνση. Αυτό αναμένεται να επανενεργοποιήσει περαιτέρω την παθητικοποιημένη επιφάνεια, επιτρέποντας έτσι την παγίδευση περίσσειας ιόντων οξυγόνου, με αποτέλεσμα την ενισχυμένη παραγωγή υδρογόνου.

Όταν οι επιφανειακοί δεσμοί προκαλούν την απελευθέρωση ιόντων οξυγόνου από τα μόρια του νερού, η παρουσία μιας δύναμης που οδηγεί αυτά τα ιόντα μέσα στον κύριο όγκο του οξειδίου του σιδήρου Fe_3O_4 (ή οποιοδήποτε άλλο μη στοιχειομετρικό οξείδιο) λόγω των υπάρχοντων κενών πλεγματικών θέσεων οξυγόνου στο μεγαλύτερο μέρος, η διαδικασία θα είναι πιο γρήγορη και καλύτερα ελεγχόμενη σε σύγκριση με τη διαδικασία διάχυσης, ενισχύοντας έτσι την επίδραση της παραγωγής υδρογόνου. Συνεπώς, τα νέα ιόντα οξυγόνου θα παγιδευτούν στην επιφάνεια, τα οποία στη συνέχεια οδηγούνται στο εσωτερικό του οξειδίου του σιδήρου, μέχρι όλες τις ελεύθερες και διαθέσιμες διαδρομές των ιόντων οξυγόνου μέσα στο οξείδιο. Έτσι, ο κυρίαρχος μηχανισμός είναι η μετατόπιση, η οποία εξαρτάται πολύ λιγότερο από τη θερμοκρασία σε σύγκριση με τη διαδικασία διάχυσης.

Αυτή η νέα μέθοδος για την παραγωγή υδρογόνου έχει προταθεί χρησιμοποιώντας δυνάμεις Lorentz σε μη στοιχειομετρικά οξειδία [167]. Παρακάτω, παρουσιάζεται ένα μοντέλο τέτοιας παραγωγής υδρογόνου, το οποίο έχει το πλεονέκτημα ότι μπορεί να λυθεί αναλυτικά και ως εκ τούτου μπορεί να περιγράψει με απλούς μαθηματικούς όρους, τους παράγοντες, που καθορίζουν την παραγωγή υδρογόνου χρησιμοποιώντας μη στοιχειομετρικά οξειδία σιδήρου. Έπειτα, παρέχεται μια περίληψη των πειραματικών αποτελεσμάτων, μαζί με μια σύγκριση με το αναλυτικό μοντέλο, επαληθεύοντας έτσι την εγκυρότητά του.

5.5 Μηχανισμός

Θεωρείται δισκίο μαγνητίτη, εμβαπτισμένο σε υδρατμούς και θερμαινόμενο από θερμοκρασία δωματίου έως 300°C. Με αυτόν τον τρόπο ο μαγνητίτης μετατρέπεται γρήγορα σε μαγκεμίτη, αιματίτη ή βουσιτίτη, διατηρώντας ένα διάκενο ζώνης που κυμαίνεται από 2.1 eV ή 2.3 eV. Στο επίπεδο το συνεχές ρεύμα μπορεί να μεταδοθεί μέσω της επιφάνειας του δισκίου. Το δισκίο μπορεί να είναι μη μαγνητισμένο ή προμαγνητισμένο κατά μήκος προτιμώμενων προσανατολισμών. Επιπλέον, ένα μαγνητικό πεδίο συνεχούς ρεύματος εντός επιπέδου μπορεί επίσης να εφαρμοστεί κατά μήκος των προτιμώμενων προσανατολισμών. Οι άξονες συντεταγμένων του οξειδίου του σιδήρου δίνονται στην Εικόνα 5.25, και τα ηλεκτρικά και μαγνητικά πεδία μπορούν να εφαρμοστούν, όπως φαίνεται στο επίπεδο (y, z).



Εικόνα 5.25: Οι άξονες συντεταγμένων του δισκίου οξειδίου του σιδήρου.

Οι επιφανειακοί δεσμοί πρόκειται να λειτουργήσουν ως υποδοχείς για τα ιόντα οξυγόνου μιας σταθερής ροής υδρατμών. Στη συνέχεια, καθώς η επιφάνεια του δισκίου παγιδεύει ιόντα οξυγόνου από το νερό, τα ιόντα H^+ (πρωτόνια) λαμβάνουν αγωγή ηλεκτρόνια και απελευθερώνονται από την επιφάνεια του οξειδίου του σιδήρου ως μόρια υδρογόνου (H_2).

Η μετατόπιση των ιόντων οξυγόνου προς τα μέσα δηλαδή στον κύριο όγκο του δισκίου, του οξειδίου του σιδήρου, επιτρέπεται λόγω των ελλειπόντων ιόντων οξυγόνου, με τη μορφή κενών θέσεων οξυγόνου (VOs). Αυτή η μετατόπιση συνεχίζεται έως ότου το ιόν οξυγόνου παγιδευτεί σε μια επιτρεπόμενη και ελεύθερη θέση πλέγματος, που θεωρείται ως ένα γεγονός ανασυνδυασμού που λαμβάνει χώρα σε έναν ημιαγωγό. Η κατάληψη μιας ενδιάμεσης θέσης στο πλέγμα του οξειδίου του σιδήρου απαιτεί περίσσεια ενέργειας, γεγονός που καθιστά μάλλον δύσκολο ή αδύνατο να συμβεί.

Αυτή η μετατόπιση των ιόντων οξυγόνου από την επιφάνεια προς τον όγκο του δισκίου οξειδίου του σιδήρου, επιτρέπει την παγίδευση νέων ιόντων οξυγόνου στην επιφάνεια του οξειδίου του σιδήρου από τους δεσμούς. Εάν μια τέτοια μετατόπιση ιόντων οξυγόνου δεν είναι επιτρεπτή, η παραγωγή υδρογόνου τερματίζεται με την αρχική παγίδευση των δεσμών στην επιφάνεια. Η μοντελοποίηση της εξέλιξης της συγκέντρωσης των ιόντων οξυγόνου $n(t)$ που απελευθερώνονται στο οξείδιο του σιδήρου, αντιστοιχεί στη μοντελοποίηση της διαδικασίας παραγωγής μορίου υδρογόνου.

Ο αριθμός των ενεργών δεσμών n_s στην επιφάνεια του οξειδίου του σιδήρου του σιδήρου για βάθος ίσο με το μήκος της μοναδιαία κυψελίδας είναι $\approx 1 \text{ nm}$, δεδομένου ότι κάθε κυψελίδα θα πρέπει να έχει έναν δεσμό στην επιφάνεια του. Λαμβάνοντας υπόψη τη διάμετρο της επιφανειακής κυψελίδας της τάξης του 1 nm και το βάθος της της τάξης των 1.5 nm - 2 nm, τότε, για ένα δισκίο διαμέτρου 10 mm - 15 mm, ο συνολικός αριθμός των επιφανειακών δεσμών ισούται, σε περίπτωση $n_s = \frac{5 \cdot 10^{20}}{\text{cm}^3}$ που ότι όλοι οι επιφανειακοί δεσμοί είναι ενεργοί. Ωστόσο, οι δεσμοί αυτοί συνδέονται μεταξύ τους σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, μετά από μια εκθετική

αύξηση με τη θερμοκρασία. Πρακτικά, $n_s = \frac{10^{15}}{\text{cm}^3} = \frac{1000}{\mu\text{m}^3}$, για θερμοκρασίες της τάξης των 300 °C [168].

Λαμβάνοντας υπόψη τον αριθμό των VOs ανά μονάδα όγκου μέσα στο δισκίο οξειδίου του σιδήρου, n_b , που είναι της τάξης των 10^{10} cm^{-3} και τον αριθμό των δεσμών που κρέμονται στην επιφάνεια του δισκίου, n_s , της τάξης των 10^{15} cm^{-3} , μπορεί να συναχθεί το συμπέρασμα ότι σε θερμοκρασίες της τάξης των 300 °C, η ποσότητα των παγιδευμένων ιόντων οξυγόνου είναι συγκρίσιμη με n_s .

Για να περιγραφούν μαθηματικά αυτές οι διεργασίες χρησιμοποιείται η εξίσωση συνέχειας σε απλοποιημένη μονοδιάστατη (1D) μορφή. Προφανώς, πρόκειται για μια εξιδανίκευση του συστήματος που αποτελείται από μεμονωμένους κόκκους σε ένα μακροσκοπικό δισκίο. Ωστόσο, ένα πιο περίπλοκο τρισδιάστατο μοντέλο θα μπορούσε να επιλυθεί μόνο αριθμητικά, χάνοντας έτσι τη βαθιά γνώση των διαδικασιών που παρέχονται από το μοντέλο 1D. Αναμένεται να επιτευχθεί συμφωνία μεταξύ θεωρίας και πειράματος τουλάχιστον σε μια τάξη μεγέθους. Μπορεί να προκύψουν διαφορές λόγω ατελειών της δομής του δισκίου, όπως θα συζητηθεί αργότερα. Η εξίσωση συνέχειας σε 1D είναι:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial n}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial x} (v_d n) - \frac{n - n_o}{\tau_o} \quad (5.1)$$

Όπου:

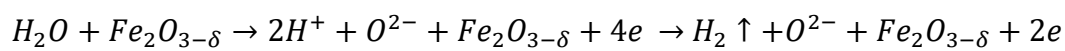
- n είναι η συγκέντρωση παγιδευμένων ιόντων οξυγόνου ή ισοδύναμα παραγόμενων μορίων υδρογόνου,
- D είναι ο συντελεστής διάχυσης των ιόντων οξυγόνου στο οξείδιο του σιδήρου,
- $v_d = \mu E$ είναι η ταχύτητα μετατόπισης των ιόντων οξυγόνου,
- μ την κινητικότητα των ιόντων οξυγόνου,
- E το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο κάθετο στην επιφάνεια του οξειδίου του σιδήρου ή κατά μήκος του άξονα X (Εικόνα 5.25),
- τ_o ο μέσος χρόνος ανασυνδυασμού ή ο μέσος χρόνος που απαιτείται για τα ιόντα οξυγόνου να παγιδευτεί σε θέση πλέγματος οξυγόνου και

- ο n_o η τιμή ισορροπίας (αρχική) του n .

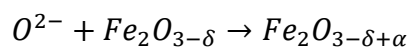
Ωστόσο, πρέπει να τονιστεί ότι στην εξίσωση 5.1 $n_o = 0$, αφού πριν από την έναρξη της θερμικής υδρόλυσης δεν υπάρχουν ιόντα οξυγόνου παγιδευμένα στις κενές θέσεις εκτός από εκείνα του πλέγματος του οξειδίου. Υπάρχουν δύο διαφορετικά είδη διεργασιών που δρουν σε αυτά τα ιόντα οξυγόνου, δηλαδή η διάχυση και η μετατόπιση. Και οι δύο διαδικασίες θα μελετηθούν στη συνέχεια.

5.6 Διαδικασία παγίδευσης ιόντων οξυγόνου και διάχυσης.

Κατά την διάσπαση του παρεχόμενου υδρατμού σε ιόντα οξυγόνου και υδρογόνου, τα ιόντα υδρογόνου (πρωτόνια) σχηματίζουν μόρια υδρογόνου προσλαμβάνοντας δύο αγωγή ηλεκτρόνια και τα ιόντα οξυγόνου προσδένονται και διαχέονται στην επιφάνεια του μαγνητίτη λόγω των επιφανειακών δεσμών, που σχηματίζουν τις ακόλουθες αντιδράσεις στερεάς κατάστασης στην επιφάνεια του δισκίου οξειδίου του σιδήρου:



όπου το δ αντιπροσωπεύει τις κενές θέσεις οξυγόνου στο μη στοιχειομετρικό οξείδιο του σιδήρου, που είναι στην περιοχή 0.001-0.01, που αντιστοιχεί σε n_b . Όταν δεν εφαρμόζεται άλλη ενέργεια στο σύστημα οξειδίου και νερού, τα ιόντα οξυγόνου διαχέονται προς το εσωτερικό μέρος του δισκίου, έως ότου ανασυνδυαστούν στον κύριο όγκο του οξειδίου του σιδήρου:



με $\alpha > 0$ ένδειξη της μείωσης των VOs στον κύριο όγκο του οξειδίου του σιδήρου.

Πριν αναφερθούμε στην διακύμανση $n(t)$ του όγκου, αναλύεται η διακύμανση $n(t)$ στην επιφάνεια του δισκίου. Αρχικά n_s είναι ο συνολικός αριθμός των επιφανειακών δεσμών ανά μονάδα όγκου στην επιφάνεια του οξειδίου του σιδήρου και $n_e(t)$ η πυκνότητα των μη κατειλημμένων επιφανειακών δεσμών ανά πάσα στιγμή. Τότε η πυκνότητα n των παγιδευμένων ιόντων οξυγόνου ανά πάσα στιγμή στην επιφάνεια είναι ίση με $n_s - n_e(t)$.

Η μείωση $n_e(t)$ δίνεται από:

$$\frac{\partial n_e}{\partial t} = -\frac{n_s - n_e}{\tau_o} \quad (5.2)$$

Έχοντας τη λύση για μια εκθετική συνάρτηση. Η πυκνότητα των παγιδευμένων ιόντων οξυγόνου ανά πάσα στιγμή δίνεται από:

$$n(t) = n_s(1 - e^{-\frac{t}{\tau_o}}) \quad (5.3)$$

υποδηλώνοντας ότι η ποσότητα των μορίων υδρογόνου που παράγονται περιορίζεται από n_s την κλασσική διαδικασία λύσης νερού, που αποτελείται κυρίως από μια διαδικασία κατάληψης των επιφανειακών δεσμών, που περιγράφηκε ωρύτερα. Ωστόσο, η κινητικότητα του οξυγόνου είναι πεπερασμένη και θεωρείται ότι είναι της τάξης του $\mu \approx 7 \times 10^{-7} \frac{m^2}{V \cdot s}$. Επομένως, μόλις $n(t)$ αρχίσει να αυξάνεται στην επιφάνεια του οξειδίου του σιδήρου, ξεκινά η διαδικασία διάχυσης οξυγόνου προς τα εσωτερικά ατομικά στρώματα του οξειδίου του σιδήρου.

Η διαδικασία διάχυσης περιγράφεται από την εξίσωση (5.1) κατά μήκος του x άξονα, το οποίο, ελλείψει ηλεκτρικού πεδίου κατά μήκος αυτού του άξονα και επομένως απουσία μηχανισμού μετατόπισης, δηλ. υποθέτοντας $\frac{\partial}{\partial x}(v_d n) = 0$, και μας δίνει την παρακάτω σχέση:

$$\frac{\partial n(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n(x, t)}{\partial x^2} - \frac{n}{\tau_o} \quad (5.4)$$

όπου $n(x, t)$ είναι η συγκέντρωση ιόντων οξυγόνου στο δισκίο ως συνάρτηση του χρόνου t και του βάθους x . Η ποσότητα $n(x, t)$ εξελίσσεται υπό την επίδραση του συντελεστή διάχυσης $D = \left(\frac{kT}{q}\right) \mu$, με τιμή περίπου $175 \times 10^{-10} \frac{m^2}{s}$ στους 300 °C και προσδιορίζεται για $\tau_o \approx 10^{-5} s$.

Η εξίσωση (5.4) περιγράφει την παραγωγή υδρογόνου κατά τη λύση του νερού υπό σταθερή ροή υδρατμών σε σταθερή θερμοκρασία. Η χρονικά ανεξάρτητη λύση δίνεται από:

$$\frac{\partial^2 n(x)}{\partial x^2} - \frac{n}{D\tau_0} = 0 \quad (5.5)$$

Η λύση της (5.5) είναι η εξίσωση (5.6), υποθέτοντας ότι η λύση παραμένει πεπερασμένη παντού:

$$n(x) = n(0)e^{-\frac{x}{\sqrt{D\tau_0}}} = n_s e^{-\frac{x}{L_D}} \quad (5.6)$$

όπου $L_D = \sqrt{D\tau_0} = \sqrt{\left(\frac{kT}{q}\right)\mu\tau_0} = 0.42 \mu\text{m}$ είναι το μήκος διάχυσης στο οξειδίου του σιδήρου, το οποίο είναι μικρό, επιτρέποντας έτσι την παγίδευση μικρής ποσότητας ιόντων οξυγόνου, παρά το γεγονός ότι n_s είναι αρκετά μεγάλο όπως αναφέρθηκε προηγουμένως.

Πράγματι, πραγματοποιώντας πειράματα θερμικής υδρόλυσης στους 300 °C, ήταν αδύνατο να ανιχνευθεί οποιαδήποτε παραγωγή υδρογόνου, απουσία εφαρμοζόμενου ρεύματος και πεδίου στο επίπεδο του οξειδίου του σιδήρου. Πραγματοποιήθηκαν διεργαστηριακές συγκριτικές δοκιμές σε δύο εργαστήρια του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου και του Πανεπιστημίου της Καμπανίας «Luigi Vanvitelli», κατέδειξαν την απουσία υδρογόνου στο σύστημα μέτρησης.

Αυτό το φαινόμενο έχει αποδοθεί στη σύντομη διαδικασία της διάχυσης, απουσία ενός πολωτικού ρεύματος και ενός μαγνητικού πεδίου που θα πρόσφερε τη δυνατότητα κινητικότητας drift, όπως θα επεξηγηθεί παρακάτω, καθώς και στους περιορισμούς του του καταγραφικού οργάνου (αέριος χρωματογράφος) που χρησιμοποιηθήκαν για τη μέτρηση της παραγωγής υδρογόνου. Στην πραγματικότητα, η συνολική ποσότητα N των παγιδευμένων ιόντων οξυγόνου μπορεί να υπολογιστεί ως εξής:

$$N = A \int_0^\infty n(x) dx = A \int_0^\infty n_s e^{-\frac{x}{L_D}} dx = A L_D n_s \quad (5.7)$$

όπου $n_s = \frac{100}{\mu\text{m}^3}$. Έτσι, για 20 λεπτά λειτουργίας:

$$N = \frac{L_D A n_s t}{\tau_0} = \frac{0,4 \mu m \cdot 175 \cdot 10^6 \mu m^2 \cdot \frac{1000}{\mu m^3} \cdot 1200 sec}{10^{-5} sec} = 840 \cdot 10^{15} atoms H_2$$

$$\cong 14 \mu g H_2$$

Με αποτέλεσμα ένα ρυθμό $11.6 \frac{ng}{s}$ παραγωγής υδρογόνου. Πράγματι, αυτή η ποσότητα παραγωγής υδρογόνου είναι μικρότερη από την ευαισθησία του αέριου χρωματογράφου, με αποτέλεσμα «μηδενική» ισοδύναμη ποσότητα υδρογόνου. Αυτός είναι ο πραγματικός λόγος που η μόνη εναλλακτική σε μια τέτοια διαδικασία παραγωγής υδρογόνου είναι η χρήση νανο-μεγέθους σωματιδίων οξειδίου του σιδήρου, ή οποιουδήποτε είδους μη στοιχειομετρικού οξειδίου, που έχει μεγάλη ενεργή επιφάνεια, επιτρέποντας σημαντική παραγωγή υδρογόνου H_2 .

5.7 Το φαινόμενο της δύναμης Lorentz

Έχοντας καταλήξει στο συμπέρασμα ότι η διαδικασία διάχυσης προσφέρει περιορισμένη ποσότητα παραγωγής υδρογόνου, περιορισμένη ποσότητα παραγωγής λόγω των δεσμών στην επιφάνεια του οξειδίου του σιδήρου, έτσι η επίδραση των δυνάμεων Lorentz κάθετα στην επιφάνεια του οξειδίου του σιδήρου εισάγεται ως μηχανισμός βελτίωσης της διαδικασίας. Στην πραγματικότητα, μια μετατόπιση με την βοήθεια της δύναμης Lorentz θα ήταν ανεξάρτητη από την βαθμίδα συγκέντρωσης και θα εξαρτηθεί μόνο από την ποσότητα των διαθέσιμων μονοπατιών, επιτρέποντας την κίνηση των ιόντων οξυγόνου μέσα στα στρώματα του οξειδίου του σιδήρου.

Η δύναμη Lorentz στον άξονα X όπως φαίνεται στην Εικόνα 5.25 θα μπορούσε να δημιουργηθεί από ένα ρεύμα που μεταδίδεται στην επιφάνεια και το μεγαλύτερο μέρος του δισκίου οξειδίου του σιδήρου προς την κατεύθυνση Z με μαγνητικό πεδίο που εφαρμόζεται στην κατεύθυνση Y. Αυτή είναι η καινοτομία της παραγωγής H_2 που παρουσιάζεται [166]. Μελετήσαμε την επίδραση των δυνάμεων Lorentz στη διαδικασία:

- Εντός επιπέδου με συνεχές ρεύμα που έρεε μέσω του δισκίου σε μία κατεύθυνση παράλληλη προς την επιφάνεια του δισκίου.

- Το μαγνητικό πεδίο συνεχούς ρεύματος εντός επιπέδου εφαρμόστηκε κάθετα στη ροή του ρεύματος συνεχούς ρεύματος στην επιφάνεια του δισκίου.
- Το δισκίο χρησιμοποιήθηκε στη μη μαγνητισμένη του κατάσταση ή στην προμαγνητισμένη σε προτιμώμενους προσανατολισμούς.

Η χρήση εναλλασσόμενου ρεύματος και εναλλασσόμενου εξωτερικού μαγνητικού πεδίου είναι επίσης χρήσιμη και μπορεί να είναι κρίσιμη για την παραγωγή υδρογόνου. Ωστόσο, δεν είναι το αντικείμενο της παρούσας εργασίας.

Ακολουθώντας τις προδιαγραφές της προηγούμενης παραγράφου ένα ηλεκτρικό πεδίο E_z εφαρμόζεται από μια πηγή τάσης συνεχούς ρεύματος V_z στα δύο άκρα του δισκίου κατά μήκος του άξονα z . Υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου E_z , ένα συνεχές ρεύμα I_z ρέει μέσω του άξονα z του δισκίου του οξειδίου του σιδήρου και τα ιόντα οξυγόνου τείνουν να κινούνται κατά μήκος της z κατεύθυνσης με μια ταχύτητα v_z :

$$V_z = \mu E_z = \mu \frac{V}{d} = \mu \frac{R}{d} I_z \quad (5.8)$$

όπου $\mu \approx 7 \times 10^{-7} \frac{m^2}{V \cdot s}$ είναι η κινητικότητα του οξυγόνου, περίπου τέσσερις – πέντε τάξεις μεγέθους μικρότερη από την κινητικότητα των ηλεκτρονίων, με R την ωμική αντίσταση του δισκίου κατά μήκος της διεύθυνσης z . Λαμβάνοντας υπόψη ότι $V_z = 1V$ και $d = 10mm$, το ηλεκτρικό πεδίο $E_z = 100 \frac{V}{m}$ και η ταχύτητα μετατόπισης των ιόντων οξυγόνου είναι της τάξης του $70 \times 10^{-6} \frac{m}{s}$ [169-170]. Η μετατόπιση του φορέα ηλεκτρονίων λόγω του E_z πεδίου δεν λαμβάνεται υπόψη, καθώς δεν συμβάλλει στη μετατόπιση ιόντων οξυγόνου.

Επιπλέον, το δισκίο οξειδίου του σιδήρου πολώνεται από μια εντός επιπέδου μαγνητική επαγωγή B_y , κατά μήκος του άξονα y . Η μαγνητική επαγωγή B_y μπορεί να οφείλεται είτε σε προμαγνητισμένη κατάσταση M_y του οξειδίου του σιδήρου κατά μήκος του άξονα y , που εξαρτάται επίσης από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος ή από ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο H_y ή και τα δύο.

Τα φορτισμένα ιόντα οξυγόνου q που έχουν απελευθερωθεί στην επιφάνεια του δισκίου του οξειδίου του σιδήρου, τείνουν τώρα να κινούνται με ταχύτητα v_z υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου E_z , αλλά επίσης σε αυτά ασκείται μια δύναμη Lorentz F_L κατά μήκος του άξονα x , εγκάρσια προς την επιφάνεια του δισκίου προς τα εσωτερικά ατομικά στρώματα:

$$F_{L,x} = qv_z \times B_y = qv_z \times (H_y + M_y) \quad (5.9)$$

Η δύναμη Lorentz $F_{L,x}$ που ενεργεί στα ιόντα οξυγόνου φορτίου q , τα αναγκάζει να κινηθούν κατά μήκος του άξονα x δημιουργώντας έτσι αποτελεσματικά ένα ρεύμα ολίσθησης κατά μήκος αυτής της κατεύθυνσης που αντιστοιχεί σε ένα πεδίο Lorentz $E_{L,x}$:

$$E_{L,x} = \frac{F_{L,x}}{q} = \frac{qv_z \times B_y}{q} = v_z \times B_y = v_z \times (H_y + M_y) \quad (5.10)$$

Ως εκ τούτου, το πεδίο $E_{L,x}$ είναι υπεύθυνο για έναν μηχανισμό μετατόπισης με δύναμη Lorentz κατά μήκος του άξονα x .

Για $v_z = 70 \times 10^{-6} \frac{m}{s}$ και $B_y = 0.2T$, $E_{L,x} = 11 V/m$, το οποίο είναι κατά κάποιο τρόπο συγκρίσιμο με το E_z .

Άρα η εξίσωση (5.1) γίνεται:

$$\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n(x,t)}{\partial x^2} - \mu E_{L,x} \frac{\partial n}{\partial x} - \mu n \frac{\partial E_{L,x}}{\partial x} - \frac{n}{\tau_0} \quad (5.11)$$

με την ταχύτητα μετατόπισης των ιόντων οξυγόνου $v_{d,x} = \mu E_{L,x}$. Υπενθυμίζεται ότι $n_0 = 0$ για $t < 0$.

Η διαδικασία μετατόπισης διέπει την εξέλιξη της συγκέντρωσης ιόντων οξυγόνου σε χρόνο και χώρο υπό την επίδραση του $E_{L,x}$. Για λύσεις ανεξάρτητες από το χρόνο, και σταθερές $E_{L,x}$ με x , η (5.11) γίνεται:

$$\frac{\partial^2 n(x)}{\partial x^2} - \frac{\mu E_{L,x}}{D} \frac{\partial n}{\partial x} - \frac{n}{D\tau_0} = 0 \quad (5.12)$$

Η λύση της είναι της εξίσωσης (5.12) είναι η εξίσωση (5.13):

$$n(x) = n_s e^{x\left(-\frac{1}{2L_L} - \frac{1}{2L_L} \sqrt{1 + \frac{4L_L^2}{L_D^2}}\right)} = n_s e^{-x\left(\frac{1}{2L_L} + \frac{1}{L_D}\right)} = n_s e^{-x/2L_L} \quad (5.13)$$

με $L_L = \frac{D}{\mu E_{L,x}}$, $L_D = \sqrt{D\tau_o}$ και $L_L \gg L_D$.

Το μήκος διάχυσης $L_D = 0,42 \mu m$ για της δεδομένες τιμές του τ_o και D . Από την άλλη πλευρά, τα εφαρμοζόμενα ηλεκτρικά πεδία κυμαίνονται από 3kV/m έως 9 kV/m. Για αντιπροσωπευτικό πεδίο 6 kV/m το βάθος αυξάνετε και είναι ίσο με $L_L = 40 \mu m$, δηλαδή αύξηση 100 φορές. Η βελτίωση της παραγωγικής διαδικασίας είναι αυτονόητη και συσχετίζεται με της παραμέτρους της παραγωγής της θα δειχθεί στη συνέχεια.

Επομένως το D εξαρτάται από τη θερμοκρασία. Επιπλέον, θεωρείται ότι η κινητικότητα μ είναι σταθερή σε σχέση $E_{L,x}$ μόνο εντός των χρησιμοποιούμενων περιοχών ηλεκτρικού πεδίου. Επιπλέον, τόσο η ταχύτητα μετατόπισης $v_{d,x}$ όσο και η παράμετρος διάχυσης D μπορεί γενικά να είναι συναρτήσεις συγκέντρωσης [170].

Με αυτόν τον τρόπο, η ποσότητα των παγιδευμένων ιόντων οξυγόνου στην επιφάνεια του οξειδίου του σιδήρου, n_s , μετατοπίζεται γρήγορα μέσα στο δισκίο του οξειδίου του σιδήρου, παγιδεύοντας έτσι συνεχώς νέα ιόντα οξυγόνου στην επιφάνεια του δισκίου μαγνητίτη, έως ότου υπάρξει εξάλειψη του ιόντος οξυγόνου. Αυτή η εξάλειψη συμβαίνει, είτε λόγω του πλήρους ανασυνδυασμού όλων των κενών θέσεων οξυγόνου στο μεγαλύτερο μέρος του δισκίου του οξειδίου του σιδήρου από ιόντα οξυγόνου, είτε λόγω του γρήγορου ανασυνδυασμού των κενών οξυγόνου κατά μήκος της κατεύθυνσης μετατόπισης των ιόντων οξυγόνου στα πρώτα ατομικά στρώματα του δισκίου, λόγω μιας πιο πυκνής ροής ιόντων οξυγόνου, με άλλα λόγια μεγαλύτερης ταχύτητας μετατόπισης $v_{d,x}$ που προκαλείται από υψηλότερο πλάτος $E_{L,x}$.

Επομένως, θα πρέπει να υπάρχει μια κρίσιμη ταχύτητα $v_{d,x,c}$, πάνω από την οποία οι πρώτες διαδρομές ιόντων οξυγόνου καταλαμβάνονται από ιόντα οξυγόνου, με αποτέλεσμα να μην επιτρέπεται περαιτέρω μετατόπιση ιόντων οξυγόνου. Αυτή η κρίσιμη ταχύτητα $v_{d,x,c}$ εξαρτάται κυρίως από το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο

E_z ή την εφαρμοζόμενη τάση πόλωσης V_z , καθώς B_y είναι σταθερή είτε λόγω των μόνιμων μαγνητών πόλωσης είτε του προμαγνητισμένου δισκίου οξειδίου του σιδήρου.

Σχεδόν όλα τα ιόντα οξυγόνου παρασύρονται στον x άξονα εκμεταλλευόμενοι της κενές θέσεις οξυγόνου στο δισκίο του οξειδίου του σιδήρου, με την παραδοχή ότι οι διαδρομές ιόντων οξυγόνου είναι αρκετές για να φιλοξενήσουν όλα τα υπάρχοντα ιόντα οξυγόνου. Επομένως, μια τέτοια διάχυση λαμβάνει χώρα μέχρι ένα πλάτος κατωφλίου $E_{L,x}$, $E_{L,c}$, μετά το οποίο τα ιόντα οξυγόνου αρχίζουν να μπλοκάρονται λόγω του περιορισμένου αριθμού διαδρομών ιόντων οξυγόνου. Όπως φαίνεται στην εξίσωση 5.13 επαληθεύεται για μέτρια πλάτη E_x , όπως αναμενόταν, λόγω της υποτιθέμενης σταθερότητας της κινητικότητας των ιόντων οξυγόνου.

Η συνολική ποσότητα N των παγιδευμένων ιόντων οξυγόνου μπορεί να υπολογιστεί ως εξής:

$$N = A \int_0^{\infty} n(x) dx = A \int_0^{\infty} n_s e^{-\frac{x}{L_L}} dx = A L_L n_s \quad (5.14)$$

Όπου $n_s = \frac{1000}{\mu m^3}$ και $L_L = 40 \mu m$. Έτσι, για 20 λεπτά λειτουργίας η παραγωγή υδρογόνου δίνεται από:

$$N = \frac{L_L A n_s t}{\tau_0} = \frac{40 \mu m \cdot 175 \cdot 10^6 \mu m^2 \cdot \frac{1000}{\mu m^3} \cdot 1200 sec}{10^{-5} sec} = 840 \cdot 10^{17} atoms H_2$$

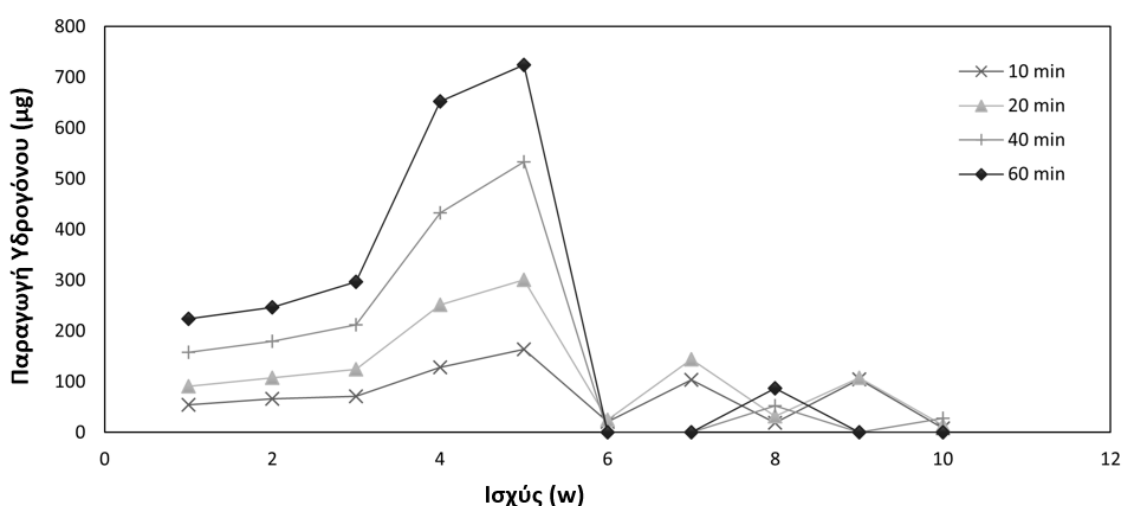
$$\cong 1400 \mu g H_2$$

Με αποτέλεσμα έναν μέσο ρυθμό παραγωγής υδρογόνου με βάση τη μετατόπιση $1.16 \frac{\mu g}{s}$, δύο τάξεων μεγέθους μεγαλύτερος από την παραγωγή υδρογόνου που βασίζεται στη διάχυση. Αυτή η ποσότητα μάζας υδρογόνου είναι μετρήσιμη από τον Αέριο Χρωματογράφο. Η ενδιαφέρουσα παρατήρηση σχετίζεται με την εξάρτηση της παραγωγής υδρογόνου από την εφαρμοζόμενη ηλεκτρική ενέργεια στο δισκίο (Πίνακας 5.5). Η εξάρτηση της παραγωγής υδρογόνου από την ηλεκτρική ισχύ φαίνεται στον Πίνακα 5.5 και στην Εικόνα 5.26 Μπορεί να παρατηρηθεί ότι η παραγωγή υδρογόνου αυξάνεται με την ηλεκτρική ισχύ, φτάνει σε

ένα επίπεδο κορεσμού (~4.2 W) και στη συνέχεια αρχίζει να μειώνεται. Αυτά τα αποτελέσματα είναι σε καλή συμφωνία με τη θεωρία που αναπτύχθηκε στο προηγούμενο Κεφάλαιο και αναλύονται παρακάτω.

Πίνακας 5.5: Επίδραση ηλεκτρικής ισχύος (P) στην παραγωγή υδρογόνου.

P [W]	t = 10 λεπτά		t = 20 λεπτά		t = 40 λεπτά		t = 60 λεπτά	
	W [kJ]	H ₂ [μg]	W [kJ]	H ₂ [μg]	W [kJ]	H ₂ [μg]	W [kJ]	H ₂ [μg]
0.3	0.18	54.2	0.36	91.5	0,72	158	1.08	224
0.4	0.24	66.8	0.48	108.2	0,96	179	1.44	247
0.9	0.54	71	1.08	124.9	2.16	213	3.24	297
1.3	0.78	129	1.56	251.2	3.12	433	4.68	653
4.2	2.52	164	5.04	301.3	10.08	533	15.12	724
7.7	4.62	21	9.24	24.8	18.48	0	27.72	0
7.8	4.68	104	9.36	144.2	18.72	0	28.08	0
8.9	5.34	18,8	10,68	31.7	21.36	52.8	32.04	87
9.4	5.64	105	11.28	108.1	22.56	0	33.84	0
10.2	6.12	8.7	12.24	14.7	24.48	28.4	36.72	0



Εικόνα 5.26: Εξάρτηση παραγωγής υδρογόνου από την ηλεκτρική ισχύ για διαφορετικές διάρκειες του πειράματος.

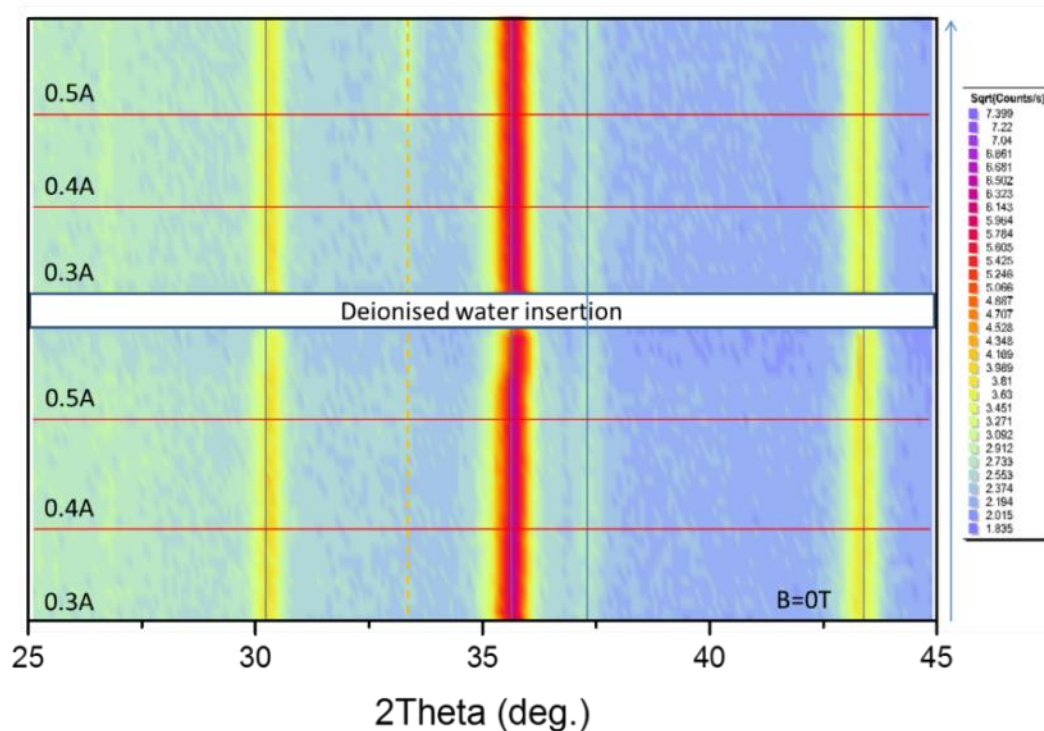
Η παραγωγή υδρογόνου αυξάνεται έως και 6W, ακολουθούμενη από ξαφνική μείωση ή τερματισμό της παραγωγής μετά από 6W. Μπορεί να παρατηρηθεί συνολική παραγωγή 300 μg ή ρυθμός $0.25 \frac{\mu\text{g}}{\text{s}}$. Η σχετικά μικρή διαφορά μεταξύ της πραγματικής παραγωγής υδρογόνου και της θεωρητικά υπολογιζόμενης $1.16 \frac{\mu\text{g}}{\text{s}}$ αποδίδεται στους υπολογισμούς της σταθερής κατάστασης και στη σταδιακή μείωση τ_0 καθώς τα ιόντα οξυγόνου κινούνται μέσα στο οξείδιο του σιδήρου, στην παγίδευση ιόντων OH^- και όχι μόνο ιόντων O^{2-} , καθώς και η ύπαρξη ορίων κόκκων κατά μήκος του βάθους του δισκίου. Αυτή η παραγωγικότητα υδρογόνου που χρησιμοποιεί τον μηχανισμό ενίσχυσης της μετατόπισης αυξάνει την παραγωγή υδρογόνου στο ίδιο επίπεδο με την μέθοδο νανοσωματιδίων που περιγράφεται στην αρχικά.

Μια άλλη ενδιαφέρουσα παρατήρηση σχετίζεται με τον μετασχηματισμό φάσης του προμαγνητισμένου δισκίου οξειδίου του σιδήρου, όταν εισάγεται σε υδρατμούς και/ή παγιδεύει ιόντα οξυγόνου. Οι *in situ* μετρήσεις XRD απεικονίζουν αυτή τη διαδικασία. Η Εικόνα 5.27, απεικονίζει την εξέλιξη του μετασχηματισμού φάσης από Fe_3O_4 σε Fe_2O_3 με την παρουσία οξυγόνου, προσομοιώνοντας τη λύση του νερού ατμού. Επιπλέον, η εικόνα απεικονίζει τον μετασχηματισμό φάσης ενός δισκίου πριν από τη χρήση και στην αρχή της διαδικασίας όπως συζητήθηκε σε προηγούμενες ενότητες.

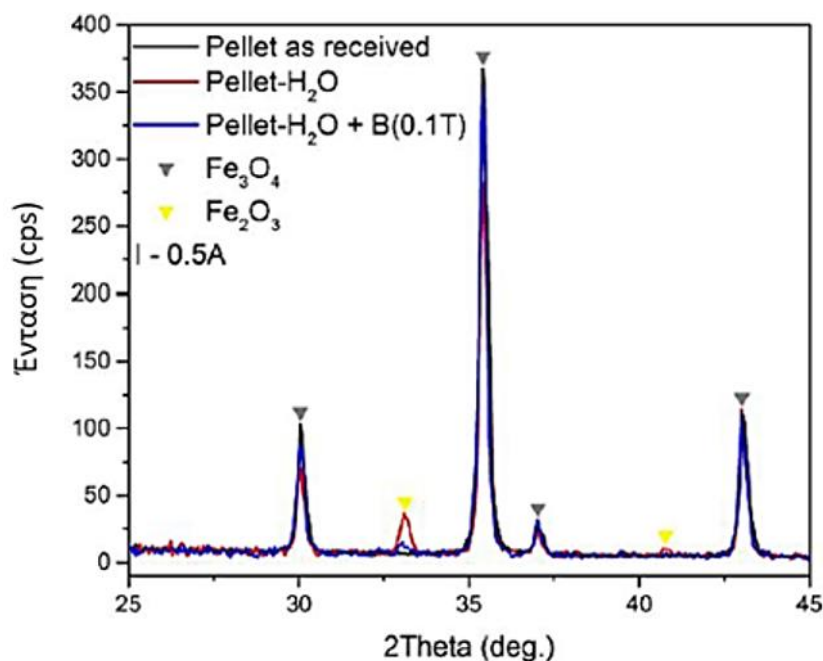
Η εφαρμογή ενός μαγνητικού πεδίου προκαλεί μια δύναμη Lorentz που έχει ως αποτέλεσμα τη μετατόπιση ιόντων οξυγόνου προς τα εσωτερικά στρώματα του δισκίου του οξειδίου του σιδήρου. Η αύξηση του εφαρμοζόμενου ρεύματος οδηγεί σε υψηλότερο πεδίο Lorentz $E_{L,x}$. Κατά συνέπεια, η παραγωγή υδρογόνου αυξάνεται μέχρι ένα όριο, που σχετίζεται με την ταυτόχρονη κατάληψη της πλειονότητας των διαδρομών ιόντων οξυγόνου, και στη συνέχεια επιβραδύνεται και τελικά σταματά λόγω της πλήρους κατάληψης των διαδρομών οξυγόνου. Σε περίπτωση προμαγνητισμένων δισκίων (μαγνήτιση στην επιφάνεια του δισκίου οξειδίου του σιδήρου και κάθετη στο ταυτόχρονα μεταδιδόμενο ρεύμα συνεχούς ρεύματος), παρατηρείται επίσης παραγωγή υδρογόνου ακόμη και απουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου.

Το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο ενισχύει την παραγωγή υδρογόνου, απαιτώντας μικρότερο ρεύμα αφού η διαδικασία υποβοηθάτε από H_y το $B_y = H_y + M_y$. Το εξωτερικά εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο H_y είναι σημαντικό για τρεις λόγους:

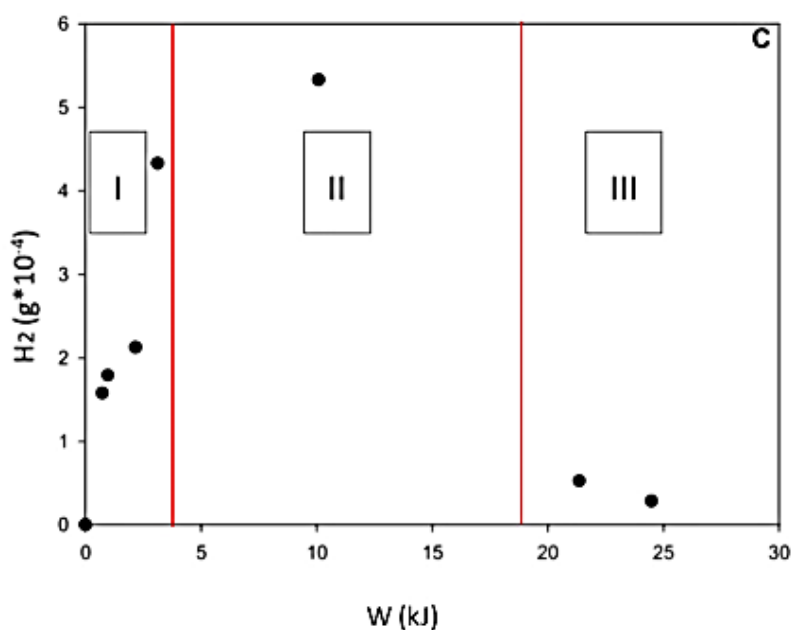
1. ελέγχει το πλάτος του F_L (M_y μπορεί να γίνει σχετικά μικρό λόγω της εξάρτησής του από τη θερμοκρασία),
2. επιτρέπει τη χρήση μικρότερου εύρους ρεύματος I και επομένως μικρότερης κατανάλωσης ενέργειας,
3. εφαρμόζεται σε μη μαγνητικά και μη στοιχειομετρικά οξείδια, χρησιμοποιώντας μόνιμους μαγνήτες για την αποφυγή πρόσθετης κατανάλωσης ενέργειας.



Εικόνα 5.27: In-situ XRD πείραμα δισκίου οξειδίου του σιδήρου χωρίς την παρουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου υπό διαφορετικά ρεύματα διέγερσης. (Fe_3O_4 - γκρι γραμμές, Fe_2O_3 - κίτρινη γραμμή με διακεκομμένες κουκκίδες. Το δεξι κατακόρυφο βέλος σηματοδοτεί την εξέλιξη του χρόνου).



Εικόνα 5.28: Απόκριση XRD του δισκίου μετά από επί τόπου πείραμα ($I_{\max}=0.5A$).



Εικόνα 5.29: Μια τυπική εξάρτηση της παραγωγής ενέργειας από την ηλεκτρική ενέργεια που παρέχεται στο δισκίο.

Μια τυπική εξάρτηση της παραγωγής υδρογόνου από την ηλεκτρική ενέργεια που παρέχεται στο δισκίο του οξειδίου του σιδήρου απεικονίζεται στην Εικόνα 5.29, χρησιμοποιώντας τα αποτελέσματα για παραγωγή υδρογόνου 40 λεπτών. Για αυτήν την περίπτωση, η μεταβλητή ελέγχου για ένα προμαγνητισμένο δισκίο και για μια

χρονική περίοδο 40 λεπτών είναι το ρεύμα. Κάθε σημείο μέτρησης αντιστοιχεί στην ποσότητα υδρογόνου που παράγεται σε 40 λεπτά χρησιμοποιώντας διαφορετικά επίπεδα ρεύματος, προσφέροντας έτσι διαφορετική ισχύ και ενέργεια στο δισκίο. Στην Εικόνα 5.29 παρατηρούνται τρεις περιοχές ενέργειας:

Περιοχή I: $W \ll W_0$, ($W_0 \cong 2 - 3kJ$), η μετατόπιση ιόντων οξυγόνου αρχίζει να ενισχύεται από την παρεχόμενη ενέργεια και τις δυνάμεις Lorentz. Σε αυτή την περιοχή, τα χαμηλά επίπεδα παραγωγής υδρογόνου ακολουθούν εκθετικά ως προς την παρεχόμενη ενέργεια. Η παρεχόμενη ενέργεια, $W = Pt$, μπορεί να αυξηθεί είτε διατηρώντας P σταθερά και αυξάνοντας t είτε αυξάνοντας P και διατηρώντας t σταθερά.

Περιοχή II: $W_0 < W < W_c$, όπου W_c υπάρχει κάποια οριακή τιμή ενέργειας, με αποτέλεσμα τη μεγιστοποίηση της μετατόπισης ιόντων οξυγόνου και συνεπώς τη μεγιστοποίηση της παραγωγικότητας του υδρογόνου. Στα πειράματα που παρουσιάζονται W_c είναι της τάξης των 15-17 kJ. Καθώς το $W > W_0$, $v_d = \mu \frac{R}{d} I_z$ αυξάνεται, καθιστώντας το ιόν οξυγόνου παρασύρεται τον κυρίαρχο μηχανισμό.

Όπως αναλύθηκε προηγουμένως, η ταχύτητα των ιόντων οξυγόνου προς τα εσωτερικά στρώματα αυξάνεται και η δύναμη Lorentz ωθεί τα ιόντα σε βαθύτερα στρώματα, ελευθερώνοντας έτσι τα κενά της επιφάνειας με υψηλότερο ρυθμό. Επομένως, ένας σημαντικά μεγαλύτερος αριθμός ιόντων οξυγόνου απελευθερώνεται στην επιφάνεια ανά μονάδα χρόνου dt , που αντιστοιχεί στη βελτιστοποίηση της παραγωγής υδρογόνου. Για παράδειγμα, η μεγιστοποίηση της παραγωγής υδρογόνου έλαβε χώρα για ένα πλάτος ρεύματος συνεχούς ρεύματος τόσο χαμηλό όσο 0.6A [172].

Περιοχή III: $W > W_c$, Ο μηχανισμός drift φαίνεται να καταρρέει απότομα. Καθώς $W > W_c$, $E_c \cong 15 - 17J$, η διαδικασία φαίνεται να μειώνεται δραματικά ή σταματά απότομα. Τα υψηλά επίπεδα ρεύματος και πεδίου προκαλούν υψηλό πεδίο Lorentz και επομένως ταχύτερη μετατόπιση των ατόμων οξυγόνου. Επομένως, οι διαδρομές ιόντων οξυγόνου καταλαμβάνονται σε πιο κοντινά πολλαπλάσια της παραμέτρου του πλέγματος, με τα αποτελέσματα της απόφραξης που περιγράφονται παραπάνω.

Έτσι, η επίδραση της εφαρμοζόμενης δύναμης Lorentz F_L και το αντίστοιχο πεδίο Lorentz $E_{L,x}$ σχετίζεται κυρίως με τον μηχανισμό μετατόπισης, επιταχύνοντας την κίνηση των ιόντων οξυγόνου, ωθώντας τα περαιτέρω σε χαμηλότερα ατομικά επίπεδα, ελευθερώνοντας έτσι την επιφάνεια και τα ανώτερα ατομικά κενά με ρυθμό που αυξάνεται με το εφαρμοζόμενο ρεύμα. Ταυτόχρονα, ένας αριθμός από αυτά τα ιόντα οξυγόνου παγιδεύονται σε κενές θέσεις οξυγόνου, με άλλα λόγια ανασυνδυάζονται μέσα στο πλέγμα.

Αναμένεται ότι όσο υψηλότερο είναι το ρεύμα τόσο πιο γρήγορη είναι η διαδικασία παραγωγής υδρογόνου, μέχρι ένα ορισμένο όριο όπως συζητήθηκε προηγουμένως. Ωστόσο, η κατάληψη κενών θέσεων οξυγόνου συμβάλλει επίσης στη μείωση της κινητικότητας των ιόντων μ και στην αύξηση του χρόνου ανασυνδυασμού τ_o . Επιπλέον, η ενισχυμένη ροή ιόντων οξυγόνου σε υψηλούς ρυθμούς μετατόπισης συμβάλλει στην ταχύτερη κατάληψη γειτονικών κενών θέσεων οξυγόνου σε αρχικές κενές θέσεις οξειδίου, παρέχοντας έτσι ένα φράγμα που δυσκολεύει την περαιτέρω κίνηση των ιόντων οξυγόνου στα εσωτερικά ατομικά στρώματα. Επομένως, καθώς η ενέργεια που παρέχεται στο σύστημα αυξάνεται μέσω υψηλότερου ρεύματος, ο ρυθμός απελευθέρωσης οξυγόνου στην επιφάνεια είναι ταχύτερος από τον ρυθμό πλήρωσης των κενών στο εσωτερικό και σύντομα ο μηχανισμός καταστρέφεται και η παραγωγή υδρογόνου επιδεινώνεται απότομα.

Έχοντας κατά νου ότι το μαγνητικό πεδίο που βιώνουν τα ιόντα οξυγόνου είναι της τάξης του $40 \frac{kA}{m} - 160 \frac{kA}{m}$, τότε $E_{L,x} \approx 2.8 \frac{V}{m} - 11.2 \frac{V}{m}$, είναι σχετικά μικρότερο αλλά και πάλι συγκρίσιμο με το E_z . Η μικρή πυκνότητα ηλεκτρικού πεδίου επιτρέπει την ταχύτητα των ιόντων οξυγόνου της τάξης των $v_x = \mu E_x$, από $2 \times 10^{-6} \frac{m}{s}$ έως $8 \times 10^{-6} \frac{m}{s}$, περίπου μία τάξη μεγέθους μικρότερη από την ταχύτητα μετατόπισης στην επιφάνεια του δισκίου οξειδίου του σιδήρου. Είναι αξιοσημείωτο ότι αυτά τα πεδία είναι πολύ μικρότερα από τα πεδία που απαιτούνται για άλλες περιπτώσεις ενεργοποιημένων μηχανισμών μετατόπισης [172]. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί από τα μεγάλα VOs, καθώς και από τη σχετικά χαμηλή αντίσταση στο οξείδιο του σιδήρου .

Τέλος, το οξείδιο του σιδήρου μετά τη διαδικασία ανασυνδυασμού, με άλλα λόγια μετά την κατάληψη των VOs με ιόντα οξυγόνου, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως υλικό αποθήκευσης ενέργειας λόγω της μεγάλης θερμικής χωρητικότητας που προσφέρει ένας τέτοιος τύπος οξειδίων, με μικρό αριθμό VOs. Με αυτόν τον τρόπο, τα δισκία οξειδίου του σιδήρου μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν για αποθήκευση θερμικής ενέργειας, χωρίς να χάνουν μεγάλο μέρος της πιθανής χρήσης τους.

Κεφάλαιο 6 – Μεταβολή της αντίστασης συναρτήσεϊ του μαγνητικού πεδίου

Το έκτο κεφάλαιο της εργασίας μας επικεντρώνεται στη διερεύνηση της μεταβολής της αντίστασης συναρτήσεϊ του μαγνητικού πεδίου σε δισκία μαγνητίτη, όπου έχουμε ένα καινούργιο και δυναμικό φαινόμενο. Αρχικά, αναλύεται η μεταβολή της αντίστασης συναρτήσεϊ του μαγνητικού πεδίου που παρατηρείται σε δισκία μαγνητίτη, μέσω πειραμάτων τάσης-ηλεκτρικού ρεύματος. Τα πειράματα αυτά εξετάζουν τη σχέση μεταξύ της μεταβολής αυτής και ηλεκτρικών ιδιοτήτων του μαγνητίτη υπό διαφορετικές τιμές μαγνητικού πεδίου.

Αυτή η μελέτη είναι κρίσιμη για την κατανόηση των δυναμικών συμπεριφορών των καταλυτών υπό την επίδραση ηλεκτρικών πεδίων. Ο λόγος για τη μείωση της αντίστασης είναι η παράλληλη διάταξη της μαγνητικής ροπής του δισκίου μαγνητίτη με το ρεύμα, που έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της δύναμης Lorentz στους αγώγιμους φορείς, μειώνοντας το φαινόμενο σκέδασης Lorentz. Εάν το πεδίο και το μαγνητικό πεδίο είναι προσανατολισμένα εγκάρσια προς το ρεύμα, τότε οι τροχιές των ηλεκτρονίων βρίσκονται στο επίπεδο του ρεύματος και κάθετα στη δύναμη Lorentz και υπάρχει μια μικρή διατομή για σκέδαση, δίνοντας μια κατάσταση χαμηλής αντίστασης.

6.1 Αντιδραστήρας δύναμης Lorentz

Πραγματοποιήθηκε μια εκτενής μελέτη της επίδρασης της δύναμης Lorentz στον μαγνητίτη και την ηλεκτρική του αγωγιμότητα. Για το σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκαν στατικά πειράματα, με σταθερές συνθήκες μαγνητικού και ηλεκτρικού πεδίου, καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων. Για αυτού του είδους τα πειράματα χρησιμοποιήθηκε ο θάλαμος κενού του θερμικού εξατμιστή (Εικόνα 6.1).



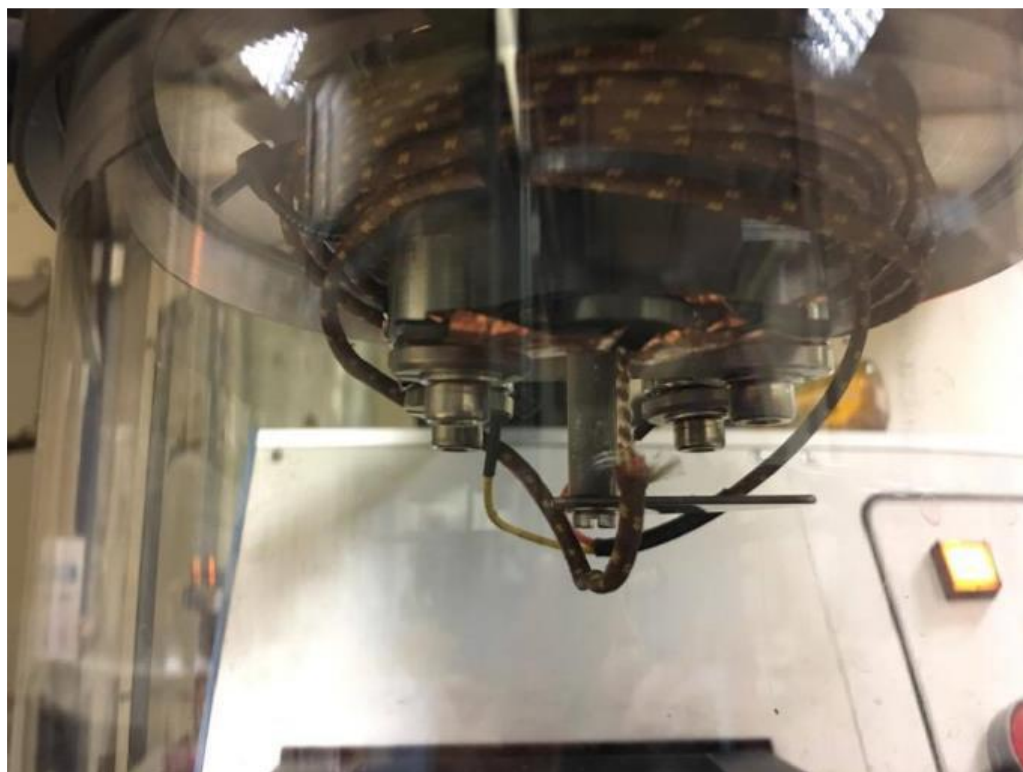
Εικόνα 6.1: Συσκευή θερμικού εξατμιστή (αριστερά), με τον θάλαμο κενού να χρησιμοποιείται ως αντιδραστήρας (δεξιά).

Η διαδικασία του θερμικού εξατμιστή πραγματοποιείται υπό κενό 10^{-5} mbar. Το κενό επιτεύχθηκε από τις αντλίες κενού που είναι ενσωματωμένες στη συσκευή (Balzers Mini Deposition System MED 010). Η συσκευή διαθέτει δύο αντλίες, μία μηχανική και μια στροβιλομοριακή αντλία, συνδεδεμένες σε σειρά, γεγονός που επιτρέπει υψηλό κενό έως 10^{-7} mbar, στον θάλαμο του θερμικού εξατμιστή. Επιπλέον, μια ειδική κεφαλή προσαρμόστηκε στον θάλαμο κενού. Η κεφαλή έχει τέσσερα ηλεκτρόδια, δυο από αυτά χρησιμοποιήθηκαν για την παροχή ηλεκτρικού ρεύματος στο δείγμα, συνδεδεμένο με τροφοδοτικό, το οποίο ελεγχόταν από ηλεκτρονικό σύστημα. Τα άλλα δύο ηλεκτρόδια συνδέθηκαν με το θερμοστοιχείο (τύπου K), το οποίο ήταν επίσης συνδεδεμένο με ένα σύστημα καταγραφής, το οποίο κατέγραφε συνεχώς τα δεδομένα θερμοκρασίας για όλη τη διάρκεια των πειραμάτων.

Το θερμοστοιχείο προσαρτήθηκε στο δισκίο μαγνητίτη. Η κεφαλή του αντιδραστήρα παρείχε επιπλέον και ένα σύστημα στήριξης που χρησιμοποιήθηκε για τη στήριξη των μόνιμων μαγνητών που δημιουργούσαν το απαιτούμενο μαγνητικό πεδίο. Οι μόνιμοι μαγνήτες ήταν μικροί μαγνήτες νεοδυμίου. Σταθερό μαγνητικό πεδίο εφαρμόστηκε από μια κατάλληλη απόσταση από την διάταξη από το υπό μελέτη δισκίο και αυτών των μαγνητών, παρέχοντας ομοιογενές μαγνητικό πεδίο, κάθετο στο ηλεκτρικό πεδίο.

Ο θερμαντήρας της συσκευής χρησιμοποιήθηκε για την αύξηση της θερμοκρασίας του θαλάμου κενού και κατά συνέπεια του καταλύτη. Η θερμοκρασία

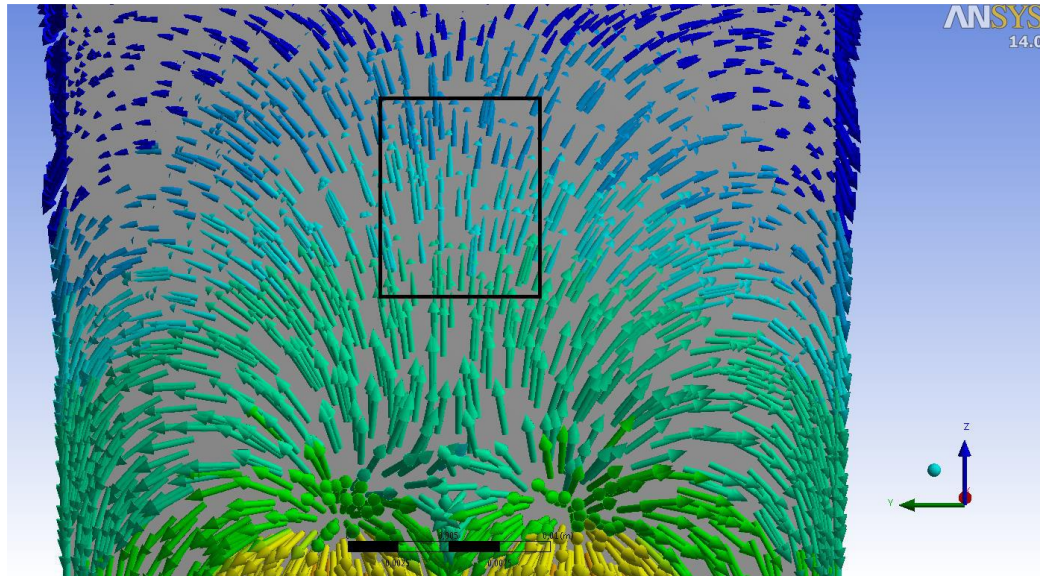
του μαγνητίτη μετρήθηκε σε όλη την πειραματική διαδικασία, έχοντας τη δυνατότητα να καταγράψει τη μεταβολή των τιμών θερμοκρασίας και να διατηρήσει μια σταθερή θερμοκρασία του καταλύτη μαγνητίτη.



Εικόνα 6.2: Η κεφαλή θερμικής εξάτμισης ρυθμίστηκε για τα πειράματα της δύναμης Lorentz.

6.2 Μαγνητικό πεδίο

Όσον αφορά τα πειράματα στον αντιδραστήρα, το μαγνητικό πεδίο προέρχεται από μια συστοιχία 4 στοιβών μόνιμων μαγνητών νεοδυμίου N52. Η απόσταση μεταξύ του δισκίου και του κεντρικού σημείου της συστοιχίας και ο αριθμός των μαγνητών νεοδυμίου σε κάθε στοιβία διέφεραν για να αυξηθεί από 50 σε 250 mT. Η πολικότητα των τεσσάρων στοιβών ήταν ίδια, καθώς οι μαγνητικές γραμμές διαδίδονται ομοιογενώς και κάθετα στο δισκίο όπως φαίνεται στην Εικόνα 6.3. Το ANSYS παρείχε τη χαρτογράφηση του μαγνητικού πεδίου και οι μετρήσεις του αισθητήρα Hall επιβεβαίωσαν την ακρίβεια.



Εικόνα 6.3: Προσομοίωση μαγνητικών γραμμών που δημιουργούνται από μια συστοιχία μόνιμων μαγνητών.

6.3 Πείραμα τάσης-ηλεκτρικού ρεύματος

Πραγματοποιήθηκαν αρκετά πειράματα προκειμένου να διερευνηθεί η επίδραση της έντασης του ηλεκτρικού ρεύματος στον καταλύτη. Συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκαν δυο πειραματικές δοκιμές, και οι δυο σε ατμοσφαιρικές συνθήκες. Τα δείγματα που δοκιμάστηκαν κατασκευάστηκαν σύμφωνα με τη διαδικασία που ορίζεται ως βέλτιστη: διατήρηση σταθερών μεγεθών και σύνθεσης των νανοσωματιδίων σε 30 % w/w διαμέτρου 10 μm και 70 % w/w διαμέτρου 500 μm, χρόνος συμπίεσης στις 2 ώρες με ισοστατική πίεση 1.471 MPa και εφαρμογή συνδυασμένης θερμοκρασίας (110-120°C) και μαγνητικού πεδίου 8 mT για 20-30 min.

Κατά την πρώτη πειραματική λειτουργία, το δισκίο λειτούργησε με ηλεκτρικό κύκλωμα, χρησιμοποιώντας ένα JOpower ALP-3005M Switching Power Supply και ασφαλίστηκε με ηλεκτρικές υποδοχές (E.C.). Μια σχηματοποίηση του ηλεκτρικού κυκλώματος παρουσιάζεται στην Εικόνα 6.4. Η τάση και το ηλεκτρικό ρεύμα μετρήθηκαν ως συνάρτηση του χρόνου λειτουργίας (0-57 min).

Μετά από χρόνο λειτουργίας 4 min, παρατηρήθηκε σταθερή ένταση ηλεκτρικού ρεύματος 2.75 A εφαρμόζοντας τάση 2.8 V. Με την αύξηση του χρόνου

λειτουργίας, η τάση αυξήθηκε έως ότου επιτεύχθηκε ένα πλάτωμα κοντά στα 8.2 V ενώ το ρεύμα διατηρήθηκε σταθερό σε τιμή 2.75 A. Ως αποτέλεσμα, η ηλεκτρική αντίσταση αυξήθηκε έως ότου επιτευχθεί μια ασυμπτωτική τιμή κοντά στα 3 Ω (Εικόνα 6.5). Επιπλέον, βρέθηκε ηλεκτρική ισχύς κοντά στα 22 W.

Κάτω από ηλεκτρικό ρεύμα (I), δημιουργήθηκε ένα προσανατολισμένο μαγνητικό πεδίο (B) και προέκυψε μια κάθετη σε αυτό δύναμη η δύναμη Lorentz (F), όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα 6.6. Μια προτιμώμενη διαδρομή ρεύματος κατά μήκος του δισκίου καταλύτη παρατηρήθηκε οπτικά, όπως απεικονίζεται στην Εικόνα 6.7. Αυτή η διαδρομή τόνισε την κατεύθυνση και τον προσανατολισμό των ηλεκτρονίων κατά μήκος του καταλύτη, ο οποίος διατηρήθηκε για ένα χρόνο λειτουργίας κοντά στα 60 λεπτά. Επιπλέον, παρατηρήθηκε και η θέρμανση του καταλύτη αφού μετρήθηκε θερμοκρασία κοντά στους 400°C και διατηρήθηκε η μηχανική αντοχή του δισκίου.

Όταν άλλαξε η κατεύθυνση του ηλεκτρικού ρεύματος, παρατηρήθηκε μια παραλλαγή της τρέχουσας διαδρομής στο δισκίο. Αυτό το φαινόμενο θα μπορούσε να σχετίζεται με το λεγόμενο φαινόμενο Hall. Ως αποτέλεσμα, η κατεύθυνση του επαγόμενου μαγνητικού πεδίου και η δύναμη Lorentz άλλαξαν. Ο σχηματισμός της προσανατολισμένης προτιμώμενης διαδρομής ρεύματος κατά μήκος του καταλύτη παρατηρήθηκε οπτικά, όπως σκιαγραφείται στην Εικόνα 6.8, τονίζοντας ότι το ηλεκτρικό ρεύμα είχε μια προτιμώμενη κατεύθυνση μεταξύ των ηλεκτρικών συνδέσεων ανεξάρτητα από τη θέση E.C.

Μια συμπεριφορά ημιαγωγών παρουσιάστηκε στον καταλύτη που τονίστηκε από τις δύο πειραματικές δοκιμές. Η ορατή προτιμώμενη διαδρομή ρεύματος κατά μήκος του καταλύτη, με την αλλαγή της κατεύθυνσης του ηλεκτρικού ρεύματος, παρουσιάζεται σχηματικά στην Εικόνα 6.9.

Οι πειραματικές συνθήκες συνοψίζονται ως εξής:

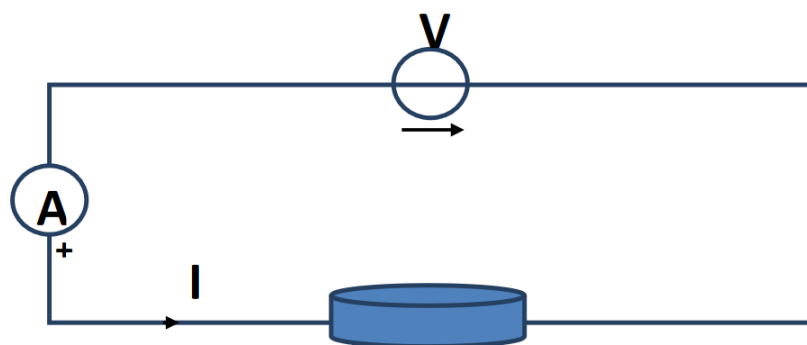
Πειραματικές συνθήκες

- **Μέγεθος σωματιδίων Fe_3O_4** = 10 μm (30 % w/w), 500 μm (70 % w/w);
- **Ισοστατική πίεση** = 1.471 MPa

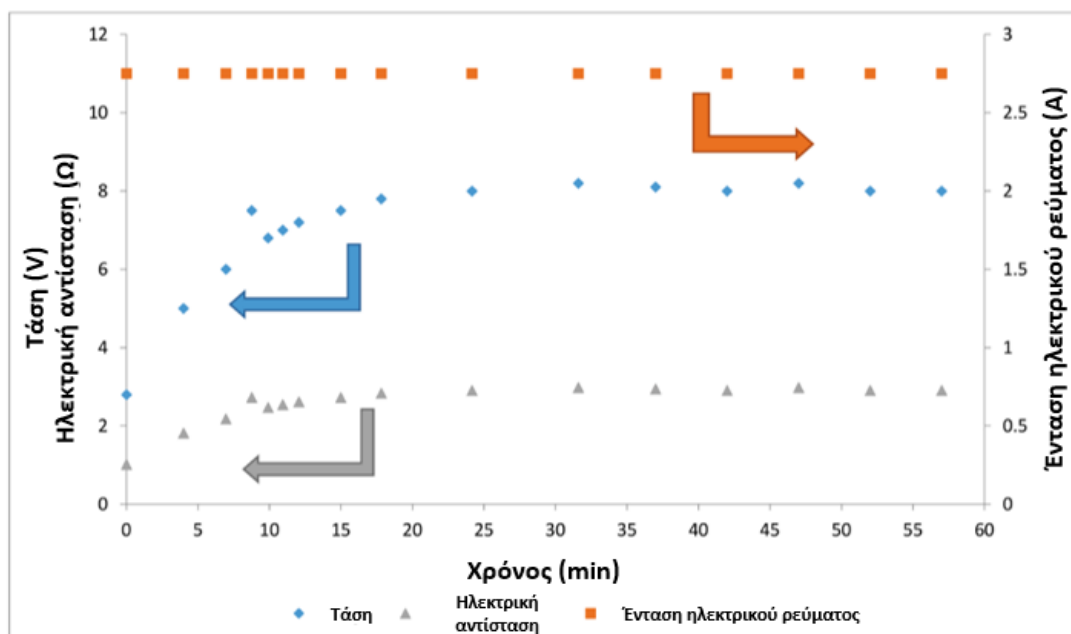
- Χρόνος συμπίεσης = 2 ώρες
- Συνδυασμένη θερμοκρασία (110-120 °C) και εφαρμογή μαγνητικού πεδίου για 20-30 min
- Ένταση ηλεκτρικού ρεύματος = 2.8 A

Αποτελέσματα

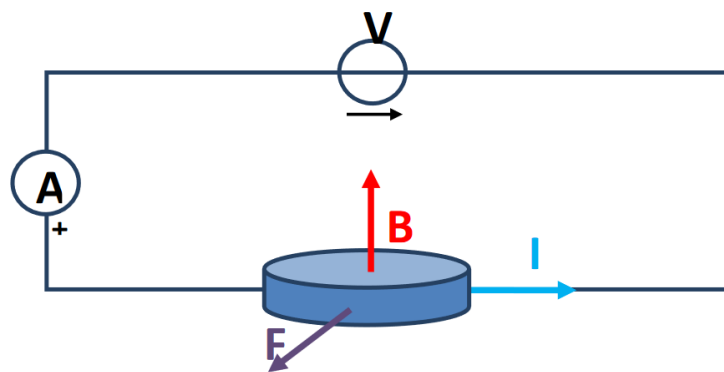
- Ημιαγωγική συμπεριφορά του καταλύτη
- Ηλεκτρική αντίσταση = Ω (τάξη μεγέθους)
- Μηχανική αντίσταση = υψηλή



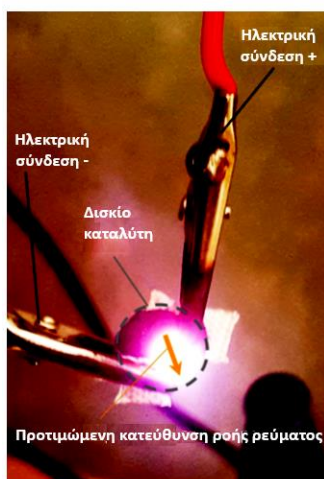
Εικόνα 6.4: Σχηματοποίηση του ηλεκτρικού κυκλώματος.



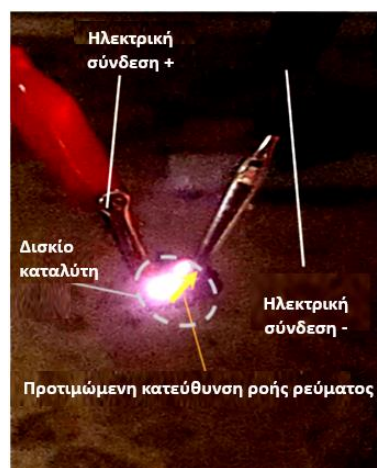
Εικόνα 6.5: Τάση, ηλεκτρική αντίσταση και ένταση ηλεκτρικού ρεύματος ως συνάρτηση του χρόνου λειτουργίας.



Εικόνα 6.6: Επαγόμενο προσανατολισμένο μαγνητικό πεδίο (B) και δύναμη Lorentz (F) υπό την επίδραση της έντασης ηλεκτρικού ρεύματος (I).



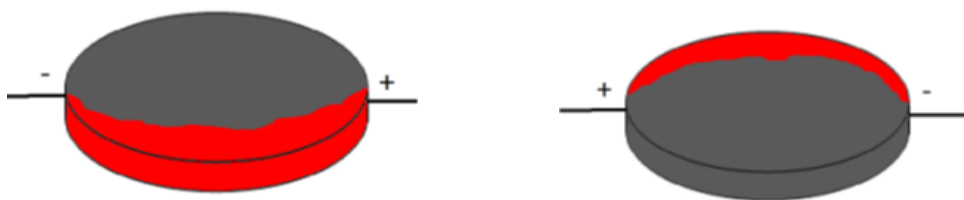
Εικόνα 6.7: Προτιμώμενη διαδρομή ρεύματος κατά μήκος του δισκίου καταλύτη.



α) Αρχικό ηλεκτρικό ρεύμα που διέρχεται

β) Πλήρες ηλεκτρικό ρεύμα που διέρχεται

Εικόνα 6.8: Σχηματοποίηση της προτιμώμενης διαδρομής ρεύματος κατά μήκος του καταλύτη κατά την αλλαγή κατεύθυνσης του ηλεκτρικού ρεύματος.



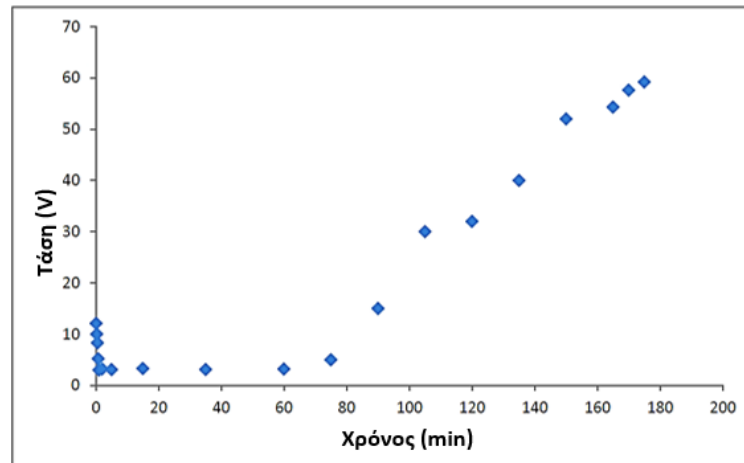
Εικόνα 6.9: Με κόκκινο το τμήμα των δισκίων όπου το ηλεκτρικό ρεύμα αυξάνει τη θερμοκρασία του δισκίο με το φαινόμενο Joule.

Η πειραματική δραστηριότητα που πραγματοποιήθηκε για τη διερεύνηση της επίδρασης του ηλεκτρικού ρεύματος στον καταλύτη, με μεταβολή της κατεύθυνσης του ηλεκτρικού ρεύματος, συνοψίζεται στον ακόλουθο Πίνακα 6.1.

Πίνακας 6.1: Πειραματική δοκιμή καταλύτη.

Σύνθεση και μέγεθος κόκκου	Υψηλή Ισοστατική Πίεση	Χρόνος συμπίεσης Δισκίου	Πρόσθετες ενέργειες	Ηλεκτρικό ρεύμα	Αποτελέσματα
10 μm : 30 %w/w, 500 μm : 70 %w/w	1.471 MPa	2 h	Θερμοκρασία (110-120°C) και μαγνητικό πεδίο (8mT) στο δισκίο καταλύτη (Χρόνος=20-30 λεπτά)	Εφαρμοσμένο: 2.8	Συμπεριφορά Ημιαγωγού στον καταλύτη R = χαμηλό MR = υψηλό

Πραγματοποιήθηκε μια δεύτερη πειραματική εκτέλεση, σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, προκειμένου να διερευνηθεί η επίδραση του ηλεκτρικού ρεύματος στη λειτουργία του καταλύτη. Η ηλεκτρική τάση μετρήθηκε ως συνάρτηση του χρόνου λειτουργίας 0-180 min, διατηρώντας σταθερή την ένταση του ηλεκτρικού ρεύματος που εφαρμόζεται στα 1A. Ο καταλύτης παρασκευάστηκε σύμφωνα με τη διαδικασία. Τα αποτελέσματα αναφέρονται στην Εικόνα 6.10. Όπως φαίνεται, ηλεκτρική τάση μειώθηκε στιγμιαία, μέχρι να επιτευχθεί μια ελάχιστη τιμή 3V. Αυτή η τιμή παρέμεινε σταθερή για 60 λεπτά και στη συνέχεια βρέθηκε μια γραμμική αύξηση έως ότου παρατηρήθηκε τάση κοντά στα 60 V στα 180 λεπτά.



Εικόνα 6.10: Αλλαγή αντίστασης κατά τη διάρκεια του χρόνου με σταθερή ένταση ηλεκτρικού ρεύματος (1 Ampere).

6.4 Επίδραση ηλεκτρικού ρεύματος στη λειτουργία του καταλύτη

Η εφαρμογή ηλεκτρικού ρεύματος κάθετα στο επιτευχθέν μαγνητικό πεδίο έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση της δύναμης Lorentz στους αγώγιμους φορείς (ηλεκτρόνια) του υλικού μας, οι οποίοι είναι επίσης υπεύθυνοι για τη διαδικασία αναγωγής-οξειδωσης. Επομένως, η μετατόπιση ηλεκτρονίων έχει ως αποτέλεσμα την απελευθέρωση οξυγόνου, η οποία κατά συνέπεια έχει ως αποτέλεσμα την απελευθέρωση οξυγόνου και ακόμη περαιτέρω τη μείωση της φάσης Fe_3O_4 σε Fe_2O_3 .

Έτσι, η περιοχή του οξειδίου ενεργοποιείται με περίσσεια οξυγόνου. Αντίστοιχα, η αντίσταση πέφτει και η εφαρμοζόμενη τάση οδηγεί σε υψηλότερή ένταση ρεύματος, το οποίο, παρά τη μείωση της αντίστασης, αυξάνει την τοπική θερμοκρασία λόγω του φαινομένου Joule.

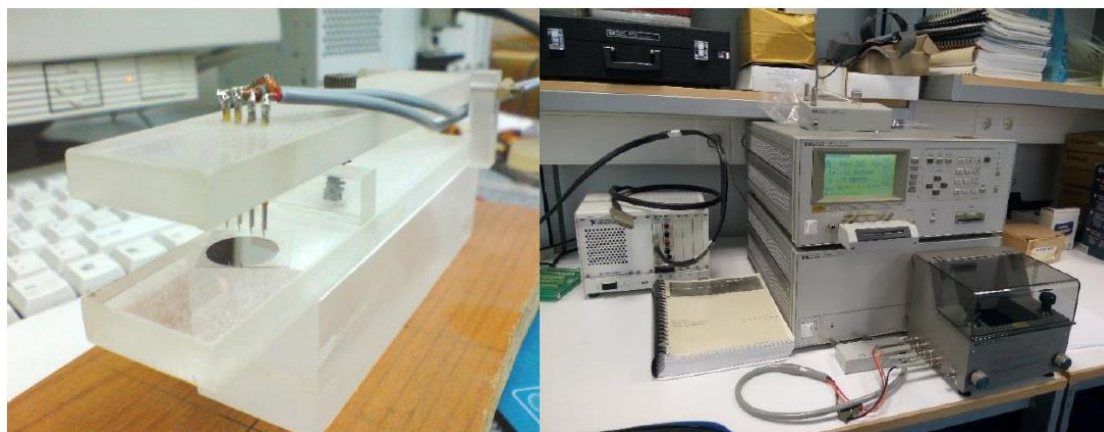
Παρατηρήθηκε χρόνος λειτουργίας 60 λεπτών κατά τον οποίο βρέθηκε η ελάχιστη τάση: ο ανταγωνισμός μεταξύ της αναγωγής και της οξειδωσης του υλικού τελικά καταλήγει σε οξείδωση, η οποία μπορεί επίσης να παρατηρηθεί μακροσκοπικά με τη μείωση της μειωμένης περιοχής, η οποία είναι η κόκκινη περιοχή στο δισκίο Εικόνες 6.7, 6.8.

Όσον αφορά το υμένιο Fe_3O_4 , μια προτιμώμενη αλλά όχι υποχρεωτική προϋπόθεση είναι να μπορεί να παρέχει μαγνήτιση σε όλους τους

σιδηρομαγνητικούς κόκκους του οξειδίου. Αυτό επιτυγχάνεται με μαγνητικό πεδίο κατά την εναπόθεση ή με θερμική ανόπτηση μαγνητικού πεδίου μετά την επεξεργασία με επακόλουθη ψύξη του.

6.4.1 Η αντίσταση στο δισκίο

Η αντίσταση του δισκίου μετρήθηκε μέσω του τροφοδοτικού και καταγράφηκε στο LabView ως απόκριση I-V, ακολουθώντας την τεχνική μέτρησης τεσσάρων σημείων (Εικόνα 6.11). Επιπλέον, σχεδιάστηκαν και πραγματοποιήθηκαν αρχικά μετρήσεις αντίστασης, χρησιμοποιώντας τον αναλυτή Agilent του εργαστηρίου, βαθμονομημένο από το Ελληνικό Μετρολογικό Ινστιτούτο.

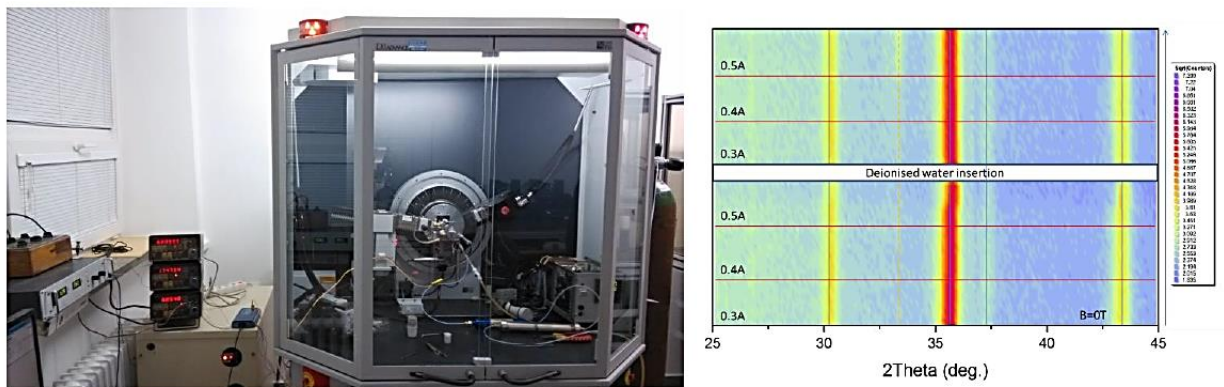


Εικόνα 6.11: Η μέτρηση τεσσάρων σημείων με πρότυπο δοκίμιο υμενίου Ni_3Fe (αριστερά) και ο μετρητής LCR (δεξιά) στο Ε.Μ.Π.

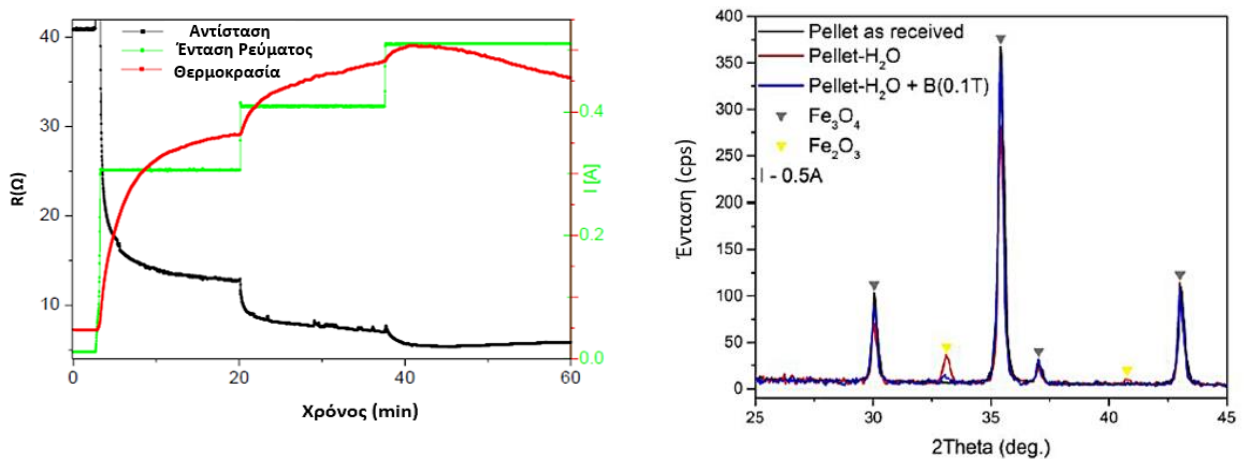
Ένας ειδικός αποκλειστικός θάλαμος XRD έχει επίσης σχεδιαστεί και κατασκευαστεί στη Μπρατισλάβα, ο οποίος επιτρέπει επιτόπιες μετρήσεις αντίστασης τεσσάρων σημείων και εφαρμογή εξωτερικού μαγνητικού πεδίου έως 0.1 T με χρήση μόνιμων μαγνητών. Μετά την ολοκλήρωση του πειράματος, το δείγμα το οποίο αποκολλήθηκε από το δισκίο αφαιρέθηκε από τον θάλαμο και τοποθετήθηκε σε ένα μη ανακλαστικό υπόστρωμα Si και μετρήθηκε εκ νέου χρησιμοποιώντας μια συμβατική διάταξη παράλληλης δέσμης στη λειτουργία πρόσπτωσης Grazing για να διασφαλιστεί ότι παρατηρήθηκε αλλαγή φάσης.

Το αέριο Ar αφυγράνθηκε για να αφαιρεθεί η πιθανή υπολειμματική περιεκτικότητα σε οξυγόνο. Το ρεύμα που εφαρμόστηκε ήταν από 0A - 0.5A με βήμα από 0.1A και διατηρείται σταθερό για 20 λεπτά. Η αντίσταση, το εφαρμοζόμενο ρεύμα, η πτώση τάσης, και η θερμοκρασία στα δείγματα παρακολουθήθηκαν σε όλη την χρονική διάρκεια των μετρήσεων.

Η Εικόνα 6.12 απεικονίζει τον αντιδραστήρα, ο οποίος επιτρέπει την επιτόπια παρατήρηση και των μετασχηματισμών φάσης του καταλύτη κατά την διάρκεια της παραγωγικής διαδικασίας. Η Εικόνα 6.13 απεικονίζει ενδεικτικά αποτελέσματα σχετικά με την αντίσταση, την παρακολούθηση πεδίου και της θερμοκρασίας.



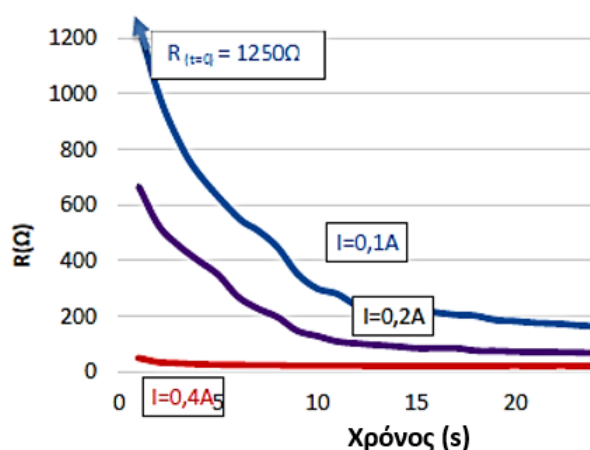
Εικόνα 6.12: Ο αντιδραστήρας της Μπρατισλάβα επιτρέπει την επιτόπια παρατήρηση και των μετασχηματισμών φάσης του καταλύτη (η δεξιά εικόνα απεικονίζει τον μετασχηματισμό φάσης σε αιματίτη (Fe_2O_3) του μαγνητίτη (Fe_3O_4) μετά την εισαγωγή νερού).



Εικόνα 6.13: Ενδεικτικά αποτελέσματα σχετικά με την αντίσταση, το ρεύμα και τη θερμοκρασία με άμεση συσχέτιση με την ταυτόχρονη παρακολουθούμενη απόκριση XRD.

6.5 Ηλεκτρικές ιδιότητες και μεταβολή της αντίστασης συναρτήσει του μαγνητικού πεδίου

Η ηλεκτρική αντίσταση των δισκίων παρακολούθηθηκε χρησιμοποιώντας τη μέθοδο των τεσσάρων σημείων (Εικόνα 6.14). Η αντίσταση των δισκίων SUN προσδιορίστηκε ότι είναι μεταξύ 1 και 10 kOhm, η αντίσταση των δισκίων CERTH της τάξης των 5-10 Ohm και η αντίσταση των καταλυτών λεπτών υμενίων της τάξης των 10 Ohm.



Εικόνα 6.14: Έλεγχος της αντίστασης με τη μέθοδο τεσσάρων σημείων που χρησιμοποιείται για την παρακολούθηση της αντίστασης των δισκίων και των λεπτών υμενίων.

Όλες οι τιμές της αντίστασης που προαναφέρθηκαν για κάθε τύπο καταλύτη, μελετηθήκαν συναρτήσει της εξάρτησης τους από το μαγνητικό πεδίο σε οποιαδήποτε από τις δύο συντεταγμένες της κατεύθυνσης της μέτρησης των 4 σημείων και έχουν θεωρηθεί αποδεκτές, καθώς προσφέρουν διαφορετικές ιδιότητες στην απόδοση της θερμικής υδρόλυσης του νερού. Όλες οι μετρήσεις της εξάρτησης της αντίστασης συναρτήσει του εφαρμοζόμενου πεδίου απεικονίζουν μια αλλαγή αντίστασης μεγαλύτερη από 100%, αυτό είναι το πραγματικό όριο που έχει οριστεί ως σημείο αποδοχής της αντίστασης.

6.7 Μετρήσεις μεταβολής της αντίστασης συναρτήσει του μαγνητικού πεδίου

Ένα μεγάλο μέρος της πειραματικής εργασίας στο ΕΜΠ επικεντρώθηκε στην βελτίωση της απόδοσης της χρησιμοποιούμενης μεθόδου παραγωγής υδρογόνου με

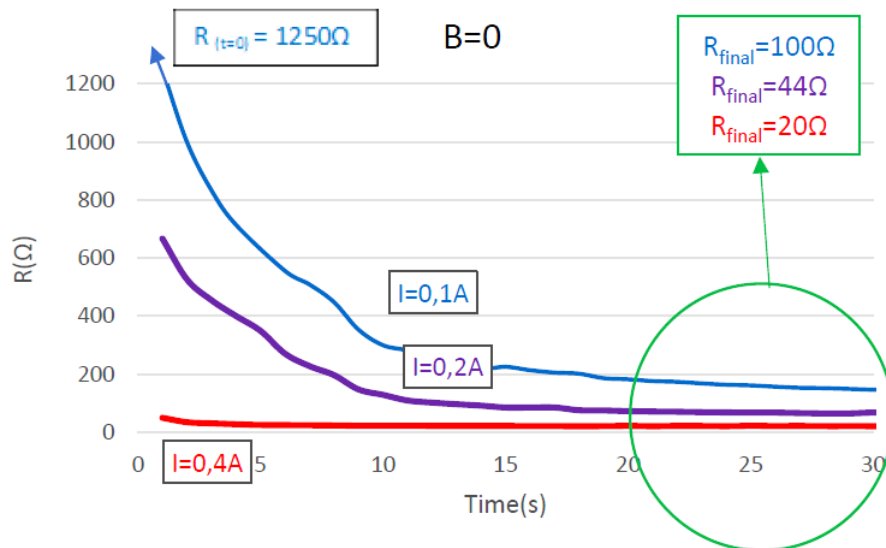
χρήση της δύναμης Lorentz. Με στόχο τη μελέτη της δύναμης Lorentz και την επίδραση της στην αντίσταση των δισκίων μαγνητίτη, πραγματοποιήθηκαν στατικά και δυναμικά πειράματα. Η πρώτη σειρά πειραμάτων διεξήχθη με σταθερό ρεύμα και μαγνητικό πεδίο που εφαρμόστηκε στο δείγμα.

Σκοπός αυτών των πειραμάτων ήταν να διερευνηθεί η επίδραση της έντασης ρεύματος και του μεγέθους του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου στη μεταβολή της αντίστασης των δισκίων μαγνητίτη. Για πειράματα με σταθερές συνθήκες ρεύματος και μαγνητικού πεδίου χρησιμοποιήθηκε ο θάλαμος του εξατμιστή. Τα δισκία μαγνητίτη τοποθετήθηκαν στον θάλαμο για εξάτμιση και ήταν υπό κενό (10^{-4} mbar).

Το θερμοστοιχείο ήταν σε επαφή με το δείγμα, μετρώντας τη θερμοκρασία καθ' όλη τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας και την παροχή ρεύματος, ελεγχόμενη μέσω ηλεκτρονικού συστήματος, παρέχοντας ηλεκτρικό ρεύμα. Ως αγώγιμες επαφές χρησιμοποιήθηκαν φύλλα χαλκού, εξασφαλίζοντας ομοιογενές ηλεκτρικό πεδίο κατά μήκος του δείγματος.

Το μαγνητικό πεδίο προέρχεται από μόνιμους μαγνήτες νεοδυμίου, σε κατάλληλη διάταξη και διαφορετική απόσταση από τα δείγματα παρέχοντας ομοιογενές μαγνητικό πεδίο, κάθετο στο ηλεκτρικό πεδίο. Το μέγεθος του μαγνητικού πεδίου ήταν 50, 100, 150, 200 και 250mT.

Το λογισμικό προσομοίωσης ANSYS χρησιμοποιήθηκε για την προσομοίωση του μαγνητικού πεδίου που παράγεται από μόνιμους μαγνήτες και ο αισθητήρας Hall χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις του μαγνητικού πεδίου. Τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν εξέτασαν διαφορετικά ρεύματα και μαγνητικό πεδίο και την επίδρασή τους στην αντίσταση του υλικού συναρτήσει του χρόνου. Συγκεκριμένα, η ένταση του ηλεκτρικού ρεύματος ήταν από 0.1A έως 0.5A και το μαγνητικό πεδίο ήταν από 0 έως 250 mT.



Εικόνα 6.15: Αλλαγή αντίστασης χωρίς μαγνητικό πεδίο.

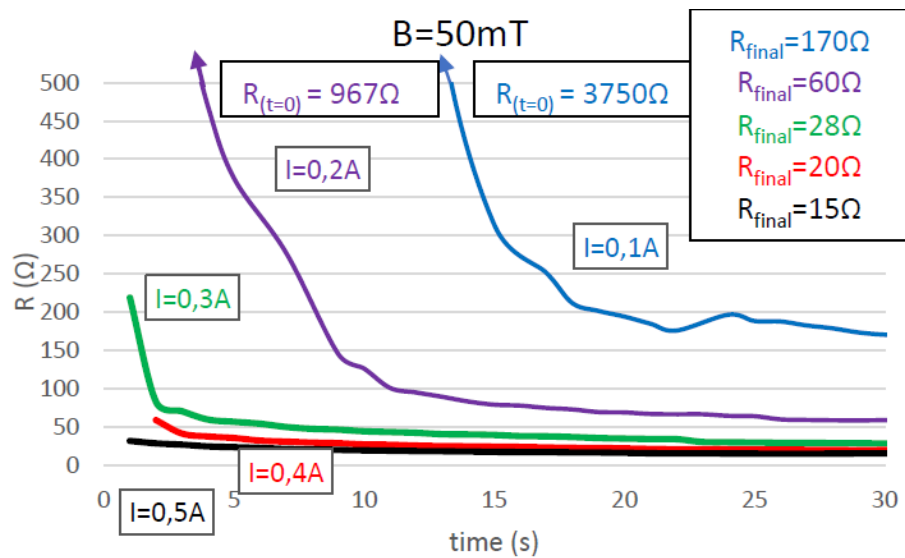
Η Εικόνα 6.15 δείχνει τη μεταβολή της αντίστασης μέσα στο χρόνο σε δισκία μαγνητίτη, για πέντε διαφορετικές τιμές ρεύματος. Η αρχική αντίσταση των δισκίων είναι έως 5kΩ. Οι τιμές του ρεύματος είναι μεταξύ 0.1A και 0.5A. Για μεγαλύτερα ρεύματα, η αντίσταση έγινε μικρότερη από 50Ω σε λίγα δευτερόλεπτα, επομένως τα αποτελέσματα από τα πειράματα με χαμηλότερες τιμές ρεύματος είναι πιο χρήσιμα στη μελέτη της συμπεριφοράς του υλικού.

Επιπρόσθετα, στόχος της ερευνητικής μας εργασίας ήταν η ενεργοποίηση μαγνητίτη με χαμηλή κατανάλωση ενέργειας και τα πειράματα αυτά είναι η απόδειξη ότι η αντίσταση των δειγμάτων μαγνητίτη γίνεται χαμηλή ακόμη και όταν χρησιμοποιείται χαμηλό ρεύμα. Περνώντας ρεύμα μέσα από τα δισκία η αντίσταση μειώνεται μονοτονικά.

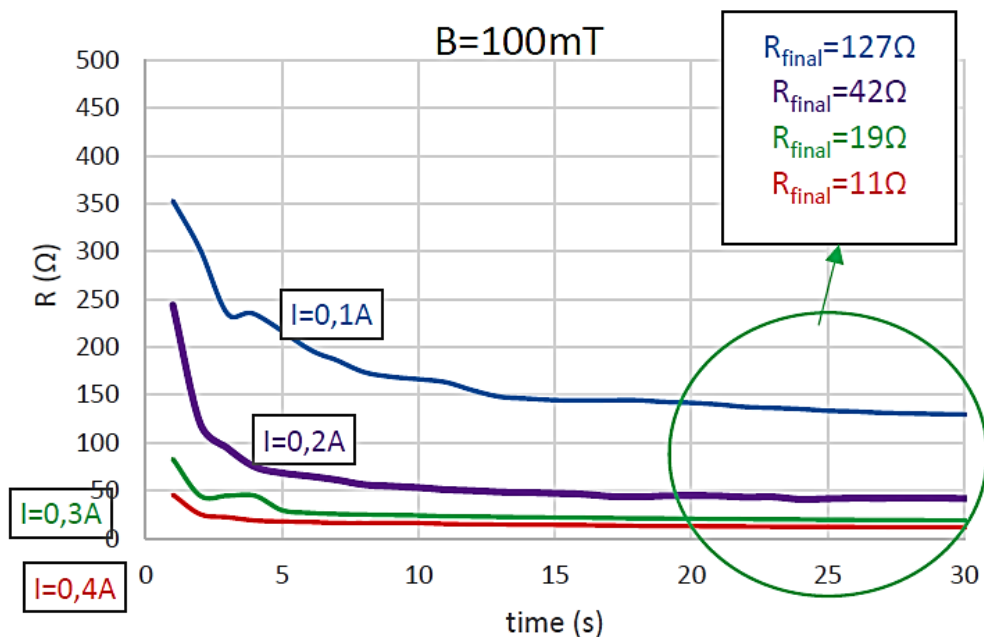
Το γράφημα δείχνει ότι οι αυξανόμενες τιμές του ρεύματος προκαλούν εκθετική μείωση με αυξανόμενο ρυθμό της αντίστασης. Ακόμα κι αν η αρχική αντίσταση των δισκίων είναι διαφορετική, η αλλαγή στην αντίσταση γίνεται πιο έντονη, σε υψηλότερες τιμές ρεύματος. Η αντίσταση σταθεροποιείται σε μια συγκεκριμένη τιμή κάθε φορά και ελλείψει οξυγόνου στην ατμόσφαιρα, δεν αλλάζει η αριθμητική τιμή της.

Τα πειράματα διαρκούν έως και δύο ώρες το καθένα, αλλά μόνο στα πρώτα 30 δευτερόλεπτα, η αντίσταση του υλικού σταθεροποιείται στην τελική του τιμή. Τα

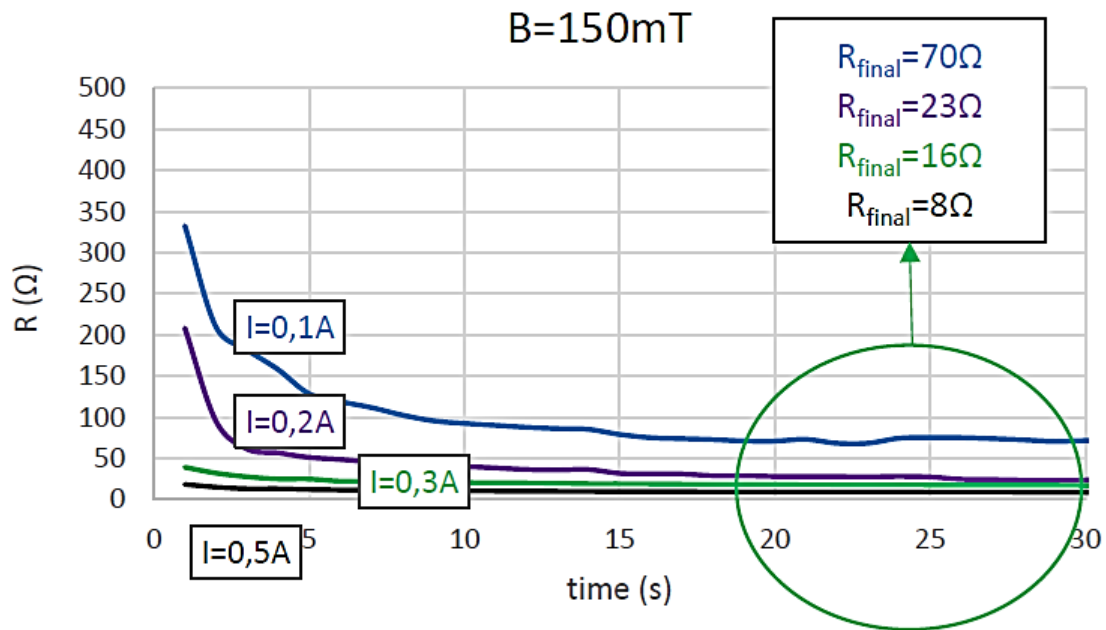
επόμενα πειράματα επικεντρώθηκαν στην αλλαγή της αντίστασης για τις ίδιες τιμές ρεύματος, αλλά για διαφορετικές τιμές μαγνητικού πεδίου. Η πειραματική διάταξη ήταν η ίδια και οι μόνιμοι μαγνήτες δημιούργησαν μαγνητικό πεδίο. Οι τιμές του μαγνητικού πεδίου επιλέχθηκαν για τη μελέτη διαφορετικών τάξεων μαγνητικού πεδίου. Οι Εικόνες 6.16-6.20 δείχνουν τη μεταβολή της αντίστασης των δισκίων μαγνητίτη για διαφορετικές τιμές ρεύματος και για διαφορετικές τιμές μαγνητικού πεδίου. Παρατηρείται ότι το μαγνητικό πεδίο προκαλεί έντονη μείωση αντίστασης. Αυτό το φαινόμενο είναι πιο έντονο για υψηλότερα μαγνητικά πεδία.



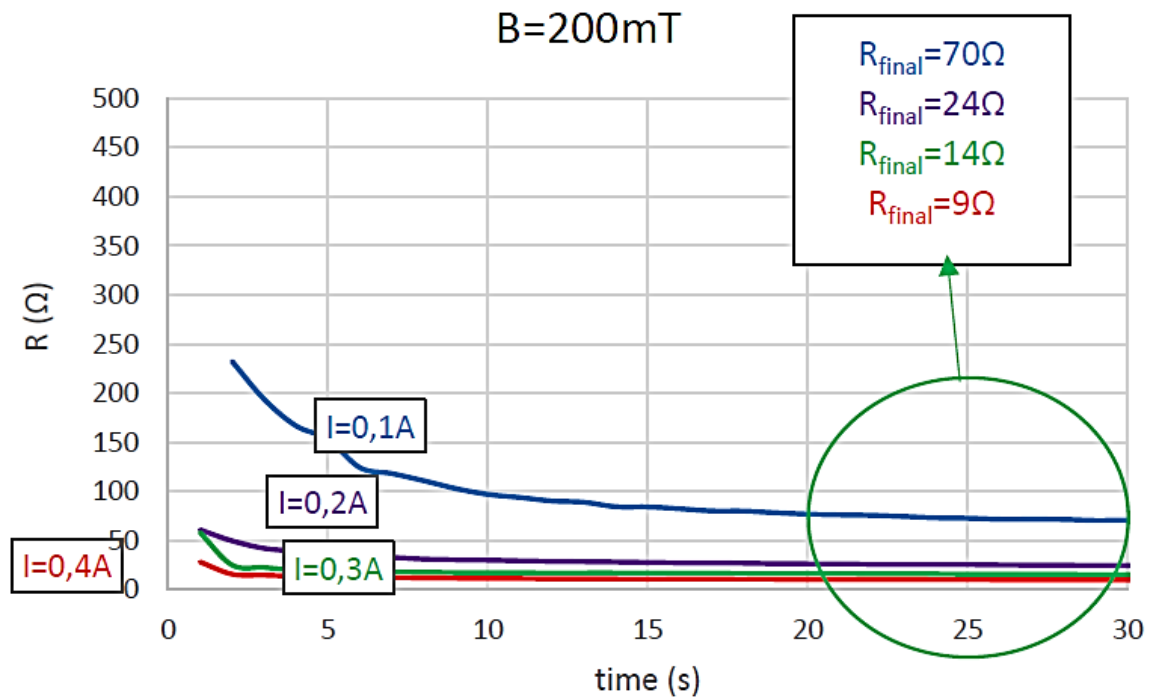
Εικόνα 6.16: Αλλαγή αντίστασης με μαγνητικό πεδίο 50 mT.



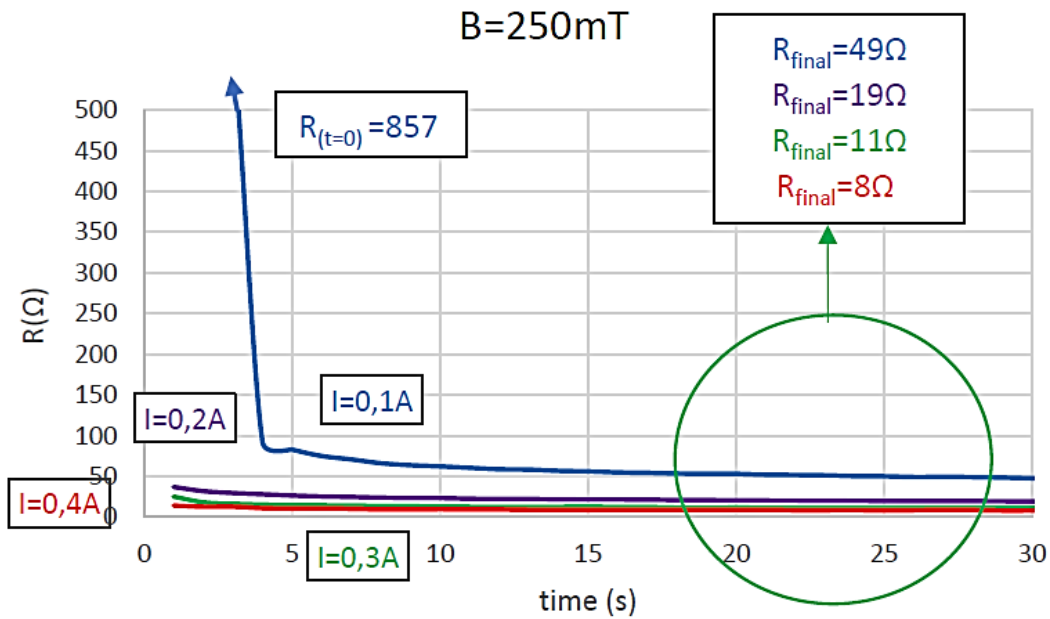
Εικόνα 6.17: Αλλαγή αντίστασης με μαγνητικό πεδίο 100 mT.



Εικόνα 6.18: Αλλαγή αντίστασης με μαγνητικό πεδίο 150 mT.

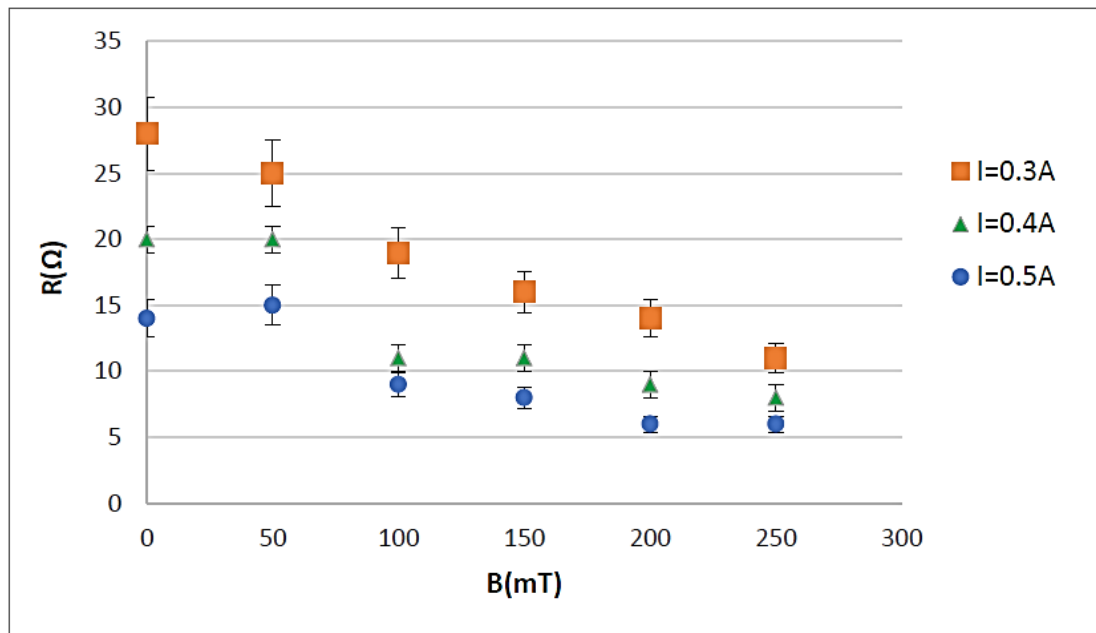


Εικόνα 6.19: Αλλαγή αντίστασης με μαγνητικό πεδίο 200 mT.



Εικόνα 6.20: Αλλαγή αντίστασης με μαγνητικό πεδίο 250 mT.

Ένα σημαντικό αποτέλεσμα είναι η μείωση της αντίστασης του μαγνητίτη σε σταθερή κατάσταση παρουσία μαγνητικού πεδίου, που απεικονίζει την ενεργοποίηση του μαγνητίτη, όπως απεικονίζεται στην Εικόνα 6.21.



Εικόνα 6.21: Εξάρτηση της αντίστασης των δισκίων μαγνητίτη από το μαγνητικό πεδίο, για διαφορετικά ηλεκτρικά ρεύματα που μεταδίδονται μέσω του δισκίου.

Η εξήγηση του φαινομένου βασίζεται στα δύο είδη σκεδάσεων που καθορίζουν την αντίσταση ενός μαγνητικού υλικού, ήτοι:

- Τις σκεδάσεις Coulomb που είναι σκεδάσεις του κινούμενου φορέα αγωγιμότητας όταν πλησιάζει προς το νέφος ηλεκτρονίων του ατόμου ή ιόντος, το οποίο είναι σταθερό σε θέση και
- Τις σκεδάσεις Lorentz που είναι σκεδάσεις του κινούμενου φορέα αγωγιμότητας όταν πλησιάζει ένα άτομο ή ιόν που έχει μαγνητική ροπή και κατά συνέπεια σκεδάζεται από μια επιπλέον δύναμη Lorentz.

Έτσι, η επαλληλία αυτών των δύο σκεδάσεων δίνει την συνολική αντίσταση του υλικού. Στο συγκεκριμένο πείραμα παρατηρούμε μείωση της μαγνητοαντίστασης στον μαγνητίτη, η οποία εν ολίγοις εξηγείται με την μείωση των δυνάμεων Lorentz που λαμβάνει χώρα με την αύξηση του επιβαλλόμενου μαγνητικού πεδίου κατά μήκος του άξονα μέτρησης και επιβολής ηλεκτρικού ρεύματος.

Σε συνθήκες μηδενικού επιβαλλόμενου DC μαγνητικού πεδίου, το πεδίο της γης είναι αρκετά μικρό σε σχέση με το επιβαλλόμενο πεδίο στο πείραμα μας (μT σε σχέση με mT) και κατά συνέπεια συνεισφέρει σε πολύ μικρό βαθμό στον προσανατολισμό των μαγνητικών διπόλων προς το επιβαλλόμενο πεδίο. Κατά συνέπεια, η στατιστικά αθροιζόμενη συνιστώσα των μαγνητικών ροπών που είναι κάθετη στο ηλεκτρικό ρεύμα διέγερσης και στον άξονα μέτρησης είναι μεγάλη, με αποτέλεσμα η σκέδαση των κινούμενων φορέων αγωγιμότητας εξαιτίας των ατομικών μαγνητικών ροπών (δύναμη Lorentz) να είναι μέγιστη.

Έτσι η μετρούμενη αντίσταση του δισκίου είναι μέγιστη. Όσο αυξάνεται το επιβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο, η στατιστικά αθροιζόμενη συνιστώσα των μαγνητικών ροπών που είναι κάθετη στο ηλεκτρικό ρεύμα διέγερσης μειώνεται, με αποτέλεσμα να μειώνεται η ασκούμενη δύναμη Lorentz στους φορείς αγωγιμότητας και κατά συνέπεια να μειώνεται η συνολικά μετρούμενη αντίσταση. Στα 250 mT , που είναι το μέγιστο πεδίο που επεβλήθη στο δισκίο, παρατηρείται ήδη η τάση για το ελάχιστο plateau της αντίστασης που δείχνει τάση για ευθυγράμμιση των μαγνητικών ροπών προς το επιβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο και το επιβαλλόμενο ρεύμα, άρα και τάση για μηδενισμό των δυνάμεων Lorentz.

Κεφάλαιο 7 - Συμπεράσματα και μελλοντική εργασία

Στόχος της συγκεκριμένης διδακτορικής διατριβής ήταν η ανάπτυξη μιας νέας βιώσιμης μεθοδολογίας για τη θερμόλυση νερού σε θερμοκρασίες κάτω των 300°C και την άμεση αντίστοιχη παραγωγή ενέργειας, καυσίμων. Η μέθοδος βασίζεται στα προκαταρκτικά πειραματικά στοιχεία μας για θερμόλυση νερού στους 286°C παρουσία νανοπορώδων καταλυτικών φιλμ Fe_3O_4 , με την απαιτούμενη συντήρηση του καταλύτη, λόγω της νέας μεθόδου αναγωγής που βασίζεται στα ηλεκτρόνια που παράγονται με την βοήθεια της δύναμης Lorentz από ένα μαγνητικό πεδίο στην περιοχή του ηλεκτρικού ρεύματος που θερμαίνει τον ημιαγωγίμο καταλύτη.

Η συγκεκριμένη μεθοδολογία αναπτύχθηκε σε εργαστηριακή κλίμακα, προκειμένου να δοκιμαστούν οι διάφοροι της παράμετροι και να εξεταστεί η αποτελεσματικότητά της. Ωστόσο, από τα μέχρι στιγμής αποτελέσματα δείχνουν ότι το μαγνητικό πεδίο βοήθα στην αύξηση της παραγωγής υδρογόνου, βέβαια να τονίσουμε ότι παρατηρείται αύξηση στην ενεργειακή κατανάλωση σε σχέση με τις γνωστές μεθόδους παραγωγής υδρογόνου. Παρά ταύτα, συνεχίζουμε την έρευνα για τη βελτιστοποίηση της μεθόδου, προκειμένου να ελαχιστοποιήσουμε την ενεργειακή κατανάλωση και να επιτύχουμε καλύτερες επιδόσεις σε βιομηχανική κλίμακα.

Η μέθοδος μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή υδρογόνου, καθώς και καυσίμων παρουσία CO_2 με σκοπό τη μείωση του CO_2 (όπως το Συνθετικό Φυσικό Αέριο – SNG) ή ακόμα και σε υδρογονάνθρακες, μέσω μεθανίωσης, υπηρεσίες που είναι απαραίτητες για την αντιμετώπιση παγκόσμιων προκλήσεων. Ειδικότερα, η νανοτεχνολογία προσφέρει ουσιαστικές δυνατότητες για τη βελτίωση της ανταγωνιστικής θέσης και για την απάντηση σε βασικές κοινωνικές προκλήσεις. Οι εφαρμογές της νέας τεχνολογίας όχι μόνο θα πρέπει να παρέχει ασφάλεια, αλλά θα πρέπει επίσης να προσφέρει ουσιαστικές βελτιώσεις στην ανθρώπινη υγεία και την προστασία του περιβάλλοντος παραμένοντας ανταγωνιστική. Λόγω της ταχέως αυξανόμενης παραγωγής και χρήσης των νανοσωματιδίων και της χρήσης

νανοτεχνολογιών σε αυτό το έργο, οι ηθικές πτυχές πρέπει να γίνουν πλήρως κατανοητές και να αντιμετωπιστούν.

Ένα αναλυτικό μοντέλο μηχανικής και αντίστοιχα πειραματικά στοιχεία έχουν παρασχεθεί για τη χρήση των δυνάμεων Lorentz για την ενίσχυση της παραγωγή υδρογόνου. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι, πράγματι, η παραγωγή υδρογόνου ενισχύεται λόγω των δυνάμεων Lorentz που ασκούνται κάθετα στην επιφάνεια του δισκίου.

Έτσι λοιπόν παρουσιάστηκε μια νέα μέθοδος για την παραγωγή ενέργειας με έμφαση στην παραγωγή υδρογόνου. Επίσης αναπτύχθηκε συσκευή και χρησιμοποιήθηκαν όργανα για την παραγωγή ενέργειας με πρώτη ύλη το νερό, με τις κατάλληλες πειραματικές ρυθμίσεις που απεικονίζουν την βέλτιστη απόδοση υδρογόνου, η οποία μπορεί να βελτιωθεί κατά πολύ, ελέγχοντας τις διάφορες παραμέτρους της διάταξης.

Τα πλεονεκτήματα του συστήματος είναι:

- Απλή, στιβαρή διάταξη με απόδοση σε αυτό το προκαταρκτικό στάδιο.
- Καθαρή ενέργεια, π.χ. απουσία παραπροϊόντων και αποβλήτων.
- Κλιμακούμενο σε μέγεθος, λόγω της μεθοδολογίας κατασκευής.
- Χρήση σε ειδικές εφαρμογές ειδικών γεωμετριών.
- Ευκολία κατασκευής, π.χ. χαμηλό κόστος υποδομής.
- Χαμηλό κόστος στοιχείων παραγωγής ενέργειας .

Το κύριο μειονέκτημα είναι η συσσώρευση του υδρογόνου, συμπεριλαμβανομένου του κόστους αποθήκευσης υδρογόνου.

Παρακάτω αναφέρονται όλοι οι παράμετροι που επηρεάζουν την παραγωγή υδρογόνου, και πιο συγκεκριμένα είναι οι εξής:

- Το απαιτούμενο πορώδες του καταλύτη μαγνητίτη. Η φυσική δυσκολία των υδρατμών να ταξιδέψουν μέσα από τα διάκενα του δισκίου μαγνητίτη είναι ένας λόγος καθυστερήσεων σε αυτή τη διαδικασία.

- Τα υπάρχοντα όρια κόκκων μεταξύ των κόκκων μαγνητίτη. Αυτό δεν επιτρέπει τον μηχανισμό «hip-hop» των ιόντων οξυγόνου να λειτουργεί όπως μέσα στον κόκκο του κρυστάλλου. Επιπλέον, η δομή στο εσωτερικό του κρυσταλλικού κόκκου προκαλούν επίσης δυσκολίες σε αυτόν τον μηχανισμό.
- Οι επαφές των ηλεκτροδίων για τη μετάδοση ρεύματος στον καταλύτη. Μερικές φορές, οι μη τέλει συνδέσεις μπορεί να ευθύνονται για την υπερθέρμανση των συνδέσεων ηλεκτροδίου-καταλύτη, προκαλώντας απρόβλεπτο αριθμό κενών θέσεων οξυγόνου.
- Άλλοι λόγοι μπορεί επίσης να παίζουν σημαντικό ρόλο, όπως οι διακυμάνσεις της ποσότητας των υδρατμών και του αδρανούς αερίου καθώς και οι τοπικές διακυμάνσεις της θερμοκρασίας κ.λπ.

Σχεδιάζονται μελλοντικά πειράματα και λεπτομερείς προσομοιώσεις, με βάση τα δεδομένα που συγκεντρώθηκαν μέχρι τώρα και το μοντέλο που παρουσιάστηκε παραπάνω, προκειμένου να παραμετροποιηθεί και να ελεγχθεί πλήρως η διαδικασία παραγωγής υδρογόνου, χρησιμοποιώντας μαγνητικά και μη στοιχειομετρικά οξείδια, που προέρχονται από υλικά όπως ο σίδηρος, το νικέλιο, το κοβάλτιο το τιτάνιο καθώς και κάποιες χημικές ενώσεις αυτών και με εφαρμογή εξωτερικού μαγνητικού πεδίου να μελετήσουμε να παραμετροποιήσουμε και να βελτιστοποιήσουμε την παραγωγή υδρογόνου.

Βιβλιογραφία

- [1] World Meteorological Organization, WMO Statement on the State of the Global Climate in 2016, 2017.
- [2] Dunn S, (2002). Hydrogen futures: toward a sustainable energy system. *International Journal of Hydrogen Energy* 27: 235–264.
- [3] Intergovernmental Panel on Climate Change, Intergovernmental Panel on Climate Change's Fifth Assessment Report, 2009.
- [4] Regulation (EU) No 525/2013 of the European Parliament and of the Council of 21 May 2013 on a mechanism for monitoring and reporting greenhouse gas emissions and for reporting other information at national and Union level relevant to climate change (OJ L 165, 18.06.2013, p. 13).
- [5] International Energy Agency, "Key world energy statistics", IEA, 2016.
- [6] Horizon Projects Supporting the Zero Pollution Action Plan, ISBN 978-92-76-48884-2, doi:10.2777/87880, October 2022.
- [7] British Petroleum, «BP Energy Outlook to 2035», BP, 2016.
- [8] J.A. Herron, J. Kim, A.A. Upadhye, G.W. Huber, C. Maravelias, *Energy and Environmental Science*, 8 (2015), 126-157.
- [9] M. Fisher, M. Werberm P.V. Schwartz, *Energy Policy*, 37 (2009), 2639-2641.
- [10] International Energy Agency: "Energy-related CO₂ emissions by sector" (<https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/energy-related-co2-emissions-by-sector>)
- [11] European Environment Agency: "Trends and projections in Europe 2021 - Tracking progress towards Europe's climate and energy targets" (<https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/dashboards/trends-and-projections-in-europe-2021-tracking-progress-towards-europes-climate-and-energy-targets>)

- [12] United States Environmental Protection Agency: "Greenhouse Gas Emissions from a Typical Passenger Vehicle" (<https://www.epa.gov/greenvehicles/greenhouse-gas-emissions-typical-passenger-vehicle>)
- [13] Carbon Brief: "Mapped: How climate change affects extreme weather around the world" (<https://www.carbonbrief.org/mapped-how-climate-change-affects-extreme-weather-around-the-world>).
- [14] G.T. Miller Jr., S.E. Spoolman, "Living in the Environment – Concepts, Connections, and solutions.", 17th Edition, Brooks/Cole Cengage learning, 2012.
- [15] European Environment Agency, "Consumption of controlled ozone-depleting substances". (2016, April 8). Retrieved December 12, 2016, from http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/daviz/consumption-of-controlled-ozone-depleting-substances-1#tab-chart_1.
- [16] International Energy Agency, "CO₂ emissions from fuel combustion - Highlights, IEA, 2015.
- [17] Intergovernmental Panel on Climate Change, "Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change", IPCC, 2014, Geneva, Switzerland.
- [18] Agrawal R, Offutt M, Ramage MP, (2005). Hydrogen economy – an opportunity for chemical engineers. *AIChE Journal* 51: 1582–1589.
- [19] Berry GD, (2004). Hydrogen production. *Encyclopedia of Energy* 253–265.
- [20] Berube V, Radtke G, Dresselhaus M, Chen G, (2007). Size effects on the hydrogen storage properties of nanostructured metal hydrides: A review. *Int. J. Energy Res.* 31: 637–663.
- [21] Hydrogen. *Van Nostrand's Encyclopedia of Chemistry*. Wiley-Interscience. 2005. pp. 797–799. ISBN0-471-61525-0.

- [22] Palmer, D. (13 September 1997). Hydrogen in the Universe. NASA.
- [23] McCarthy, John (1995-12-31). Hydrogen. Stanford University.
- [24] DOE Seeks Applicants for Solicitation on the Employment Effects of a Transition to a Hydrogen Economy. Hydrogen Program (Press release). US Department of Energy. 2006-03-22.
- [25] Andreas Zuttel, Andreas Borgschulte, Hydrogen as a Future Energy Carrier. Weinheim: Wiley-VCH, 2008.
- [26] IEA. Prospects for hydrogen and fuel cells. Paris: IEA energy technology analysis series, 2006.
- [27] Gupta, Ram B. Hydrogen Fuel Production, Transport and Storage. U.S.A: Taylor & Francis Group, 2009.
- [28] DOE Seeks Applicants for Solicitation on the Employment Effects of a Transition to a Hydrogen Economy. Hydrogen Program (Press release). US Department of Energy. 2006-03-22.
- [29] Abe JO et al (2019) Hydrogen energy, economy and storage: review and recommendation. *Int J Hydrog Energy*. 44:15072–15086. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.068>.
- [30] Acar C, Dincer I (2019) Review and evaluation of hydrogen production options for better environment. *J Clean Product*. 218:835–849. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.02.046>.
- [31] Mantzos, L., Capros, P., Kouvaritakis, N. and Zeka-Paschou, M. 2003. European Energy and Transport Trends to 2030 22Luxembourg: Directorate-General for Energy and Transport. European Commission. European Communities.
- [32] Sherif, S.; Barbir, F.; Veziroglu, T. Towards a Hydrogen Economy. *Electr. J.* 2005, 18, 62–76.

- [33] Suleman, F.; Dincer, I.; Agelin-Chaab, M. Environmental Impact Assessment and Comparison of Some Hydrogen Production Options. *Int. J. Hydrog. Energy* 2015, 40, 6976–6987.
- [34] Aspects with Regard to the German Energy Transition. *Int. J. Hydrogen. Energy* 2017, 42, 13427–13443.
- [35] Pellow, M.A.; Emmott, C.J.M.; Barnhart, C.J.; Benson, S.M. Hydrogen or Batteries for Grid Storage? A Net Energy Analysis. *Energy Environ. Sci.* 2015, 8, 1938–1952.
- [36] Goncharov, A.; Guglya, A.; Melnikova, E. On the Feasibility of Developing Hydrogen Storages Capable of Adsorption Hydrogen Both in Its Molecular and Atomic States. *Int. J. Hydrog. Energy* 2012, 37, 18061–18073.
- [37] R. Boyle, *Tracts written by the Honourable Robert Boyle containing new experiments, touching the relation betwixt flame and air...* London, England: 1672.
- [38] M. Winter, *Hydrogen: historical information*. Web Elements Ltd. Retrieved 2008-02-05.
- [39] "Why did oxygen supplant phlogiston? Research programmes in the Chemical Revolution– Cambridge University Press. Retrieved 2011-10-22.
- [40] *Hydrogen*. Van Nostrand's Encyclopedia of Chemistry. Wylie-Interscience. 2005. pp. 797–799. ISBN0-471-61525-0.
- [41] A. Stwertka, *A Guide to the Elements*. Oxford University Press. pp. 16–21. ISBN 0-19-508083-1.1996.
- [42] Palmer, D. (13 September 1997). *Hydrogen in the Universe*. NASA. Retrieved 2008-02-05.
- [43] <https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A5%CE%B4%CF%81%CE%BF%CE%B3%CF%8C%CE%BD%CE%BF>
- [44] *Coal Combustion: Nuclear Resource or Danger-* Alex Gabbard.

- [45] National Aeronautics and Space Administration (NASA), July 25 2005, "Safety Standard for Hydrogen and Hydrogen Systems - Guidelines for Hydrogen System Design, Materials Selection, Operations, Storage, and Transportation", www.hq.nasa.gov/office/codeq/doctree/canceled/871916.pdf.
- [46] McCarthy, John (1995-12-31). Hydrogen. Stanford University. Retrieved 2008-03-14.
- [47] R. D. McCarthy: Hydrogen Technology Survey – Thermophysical Properties, NASA SP-3089, Washington D.C. 1975.
- [48] DOE Seeks Applicants for Solicitation on the Employment Effects of a Transition to a Hydrogen Economy. Hydrogen Program (Press release). US Department of Energy. 2006-03-22. Retrieved 2008-03-16.
- [49] Tipler, P. A.; Mosca, G. (2008). Physics for Scientists and Engineers – with Modern Physics (6th ed.). Freeman. ISBN 978-0-7167-8964-2.
- [50] Taylor JB, Alderson JEA, Kalyanam KM, Lyle AB and Phillips LA, Technical and economic assessment of methods for the storage of large quantities of hydrogen, International Journal of Hydrogen Energy 11, 1986, pp. 5–22.
- [51] N.S. Lewis, D.G. Nocera, Powering the planet: Chemical challenges in solar energy utilization, Proceedings of the National Academy of Sciences, 103, 2006, pp. 15729-15735.
- [52] DOE Seeks Applicants for Solicitation on the Employment Effects of a Transition to a Hydrogen Economy. Hydrogen Program (Press release). US Department of Energy. 2006-03-22. Retrieved 2008-03-16.
- [53] Hummel G, (2001). Hydrogen burner technology. The benefits of on-site reforming of natural gas to hydrogen for early alternative fuelling systems. In: National Hydrogen Association (NHA). Hydrogen: The common thread, 12 th Annual US Hydrogen Meeting, Washington, DC, 6–8 March 2001, Proceedings:121–127.

- [54] Wetzel FJ, Improved handling of liquid hydrogen at filling stations: Review of six years' experience. *International Journal of Hydrogen Energy* 23, 1998, pp. 339–348.
- [55] Phase Diagrams of Pure Substances, διαθέσιμο στο διαδίκτυο στη διεύθυνση: www.chemguide.co.uk/physical/phaseeqia/phasediags.html.
- [56] Momirlan M and Veziroglu TN, (2002). "Current status of hydrogen energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 6": 141–179.
- [57] Carrette L, Friedrich KA and Stimming U, (2001). Fuel cells fundamentals and applications. *Fuel Cells* 1: 1–35.
- [58] Damen K, van Troost M, Faaij A, Turkenburg W, (2006). A comparison of electricity and hydrogen production systems with CO₂ capture and storage. Part B: Chain analysis of promising CCS options. *Progress in Energy and Combustion Science* 33: 580–609.
- [59] Berry GD, (2004). Hydrogen production. *Encyclopedia of Energy* 253–265.
- [60] 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.
- [61] Zoulias EI, Glockner R, Lymberopoulos N, Tsoutsos T, Vosseler I, Gavaldà O, Mydske HJ, Taylor P, (2006). Integration of hydrogen energy technologies in stand-alone power systems. Analysis of the current potential for application. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 10(5): 432–462.
- [62] Elnashaie, S. S.E.H., Alubaid, A. S., Soliman, M. A. and Adrid, A. M. 1988. On the kinetics and reactor modelling of the steam reforming of methane—a review. *J. Eng. Sci.*, 14(2): 247–273.
- [63] Peña, M. A., Gómez, J. P. and Fierro, J. L.G. 1996. New catalytic routes for syngas and hydrogen production. *Appl. Catal. A: Gen.*, 144(1–2): 7–57.

- [64] Ray Elshout, Hydrogen Production By Steam Reforming, May 2010 Chemical Engineering -New York- McGraw Hill Incorporated then Chemical Week Publishing Llc- 117(5):34-38.
- [65] Stafell, laian, et al. "The role of hydrogen and fuel cells in the global energy system." Energy & Environmental Science (Royal Society of Chemistry) 12 (December 2018): 463-491.
- [66] Basini, L., Aasberg-Petersen, K., Guarinoni, A. and Stberg, M. (2001) Catalytic Partial Oxidation of Natural Gas at Elevated Pressure and Low Residence Time. Catalysis Today, 64, 9-20. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(00\)00504-6](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00504-6).
- [67] Ray Elshout, Hydrogen Production By Steam Reforming, May 2010 Chemical Engineering -New York- McGraw Hill Incorporated then Chemical Week Publishing Llc- 117(5):34-38.
- [68] Mann, M. K., Technical and economic assessment of producing hydrogen by reforming syngas from the Battelle indirectly heated biomass gasifier. National Renewable Energy Laboratory Report No. NREL/TP-431-8143, 1995.
- [69] F. Mariño, M. Boveri, G. Baronetti, M. Laborde, Hydrogen production from steam reforming of bioethanol using Cu/Ni/K/ γ -Al₂O₃ catalysts. Effect of Ni, International Journal of Hydrogen Energy, 26(7), pp. 665-668, 2001.
- [70] York, A. P.E., Xiao, T. C. and Green, M. L.H. 2003. Brief overview of the partial oxidation of methane to synthesis gas. Top. Catal., 22(3-4): 345-358.
- [71] Aasberg-Petersen, K., Bak Hansen, J.-H., Christensen, T. S., Dybkjaer, I., Christensen, P. S., Nielsen, C. S., Madsen, S. E.L.W. and Rostrup-Nielsen, J. R. 2001. Technologies for large-scale gas conversion. Appl. Catal. A: Gen., 221: 379-387.
- [72] Weng, W. Z., Chen, M. S., Yan, Q. G., Wu, T. H., Chao, Z. S., Liao, Y. Y. and Wan, H. L. 2000. Mechanistic study of partial oxidation of methane to synthesis gas over supported rhodium and ruthenium catalysts using in situ time-resolved FTIR spectroscopy. Catal. Today, 63(2-4): 317-326.

- [73] Hickman, D. A. and Schmidt, L. D. 1993. Production of syngas by direct catalytic oxidation of methane. *Science*, 259(5093): 343–346.
- [74] Wang, S., Lu, G. Q. and Millar, G. J. 1996. Carbon dioxide reforming of methane to produce synthesis gas over metal supported catalysts: state of the art. *Energy & Fuels*, 10: 896–904.
- [75] Contractor R.M. *et al*, Selective oxidation in riser reactor, (1988).
- [76] Raja, L.L, Kee, R.A., Deutschmann, O. Warnatz, J., and Schmidt, L.D., A Critical Evaluation of Navier-Stokes, Boundary-Layer, and Plug-Flow Models of the Flow and Chemistry in a Catalytic-Combustion Monolith, *Catalysis Today* 59, pp. 47-60 (2000).
- [77] Schwiedernoch, R. Tischer, S., Correa, C., and Deutschmann, O., “Experimental and Numerical Study on the Transient Behavior of Partial Oxidation of Methane in a Catalytic Monolith”, *Chemical Engineering Science* 58, pp. 633-642 (2003).
- [78] Tien, T.C. and T’ien, J.S., “Catalytic Ignition Model in Monolithic Reactor with In-Depth Reaction”, *Aerothermodynamics in Combustors*, edited by Lee, R.S.L., Whitelaw, J.H., and Wung, T.S., Springer-Verlag, pp. 231-244 (1992).
- [79] T’ien, J.S. “Transient Catalytic Combustor Model,” *Combustion Science and Technology* 26: pp. 65-75 (1981).
- [80] T’ien, J.S. and Anderson, D.N.: *Gas Phase Oxidation Downstream of a Catalytic Combustor*, DOE/NASA/1040-16 and NASA TM-80550 (1979).
- [81] Wanker, R., Raupenstrauch, H. and Staudinger, G. (2000) “A Fully Distributed Model for the Simulation of a Catalytic Combustor,” *Chemical Engineering Science* 55,4709-4718.
- [82] Yetter, R.A., Dryer, F.L, and Rabitz, H., A Comprehensive Reaction Mechanism for Carbon Monoxide/Hydrogen/Oxygen Kinetics”, *Combustion Science and Technology* 79: pp. 97-128 (1991).

- [83] Peter Häussinger, Reiner Lohmüller, Allan M. Watson, First published: 15 June 2000, https://doi.org/10.1002/14356007.a13_297.
- [84] W. Xieqing, X. Chaogang, L. Zaiting, Z. Genquan, Practical Advances in Petroleum Processing, Springer (2006).
- [85] Astrid Yuliana Ramirez Hernandez, A model for the prediction of olefin production and coke deposition during thermal cracking of light hydrocarbons, M.Sc. Thesis, University of National Colombia, Colombia, 2012.
- [86] M. Artetxe, G. Lopez, G. Elordi, M. Amutio, J. Bilbao, M. Olazar, Production of light olefins from polyethylene in a two-step process: pyrolysis in a conical spouted bed and downstream high-temperature thermal cracking Ind Eng Chem Res, 51 (2012), pp. 13915-13923. Πυρολυση υδρογονανθράκων.
- [87] Ni M, Leung DYC, Leung MKH and Sumathy K, (2006). An overview of hydrogen production from biomass. Fuel Process Technology 87: 461–472.
- [88] Mann, M. K., Technical and economic assessment of producing hydrogen by reforming syngas from the Battelle indirectly heated biomass gasifier. National Renewable Energy Laboratory Report No. NREL/TP-431-8143, 1995.
- [89] Fang HHP, Liu H, (2002). Effect of pH on hydrogen production from glucose by a mixed culture. Bioresources Technology 82: 87–93.
- [90] Jun Chi, Hongmei Yu, Water electrolysis based on renewable energy for hydrogen, Production, Chinese Journal of Catalysis 39 (2018) 390–394.
- [91] Bertuccioli, L., Chan, A., Hart, D., Lehner, F., Madden, B. and Standen, E. (2014) Development of Water Electrolysis in the European Union. Fuel Cells Hydrogen Joint Undertakings, Lausanne, Journal of Power and Energy Engineering, Vol.5 No.10, October 30, 2017.
- [92] Bhandari, R., Trudewind, C. A., and Zapp, P. (2014). Life cycle assessment of hydrogen production via electrolysis – a review. J. Cleaner Prod. 85, 151–163. doi:10.1016/j.jclepro.2013.07.048.

- [93] Komo, M, Hagiwara, A, Taminato, S, Hirayama, M, Kanno, R, *Electrochemistry* 2012, 80, 834.
- [94] Lasia, A.; In *Handbook of fuel cells: fundamentals, technology, applications*, vol. 2; Vielstich, W.; Lamm, A.; Gasteiger, H. A., eds.; John Wiley & Sons Ltd.: Chichester, 2003.
- [95] Bard, A. J.; Faulkner, L. R.; *Electrochemical methods fundamentals and applications*, 2nd ed., John Wiley & Sons: New York, 2001.
- [96] Md Mamoon Rashid, M.K. Al Mesfer, H. Naseem, M. Danish, *Hydrogen Production by Water Electrolysis: A Review of Alkaline Water Electrolysis, PEM Water Electrolysis and High Temperature Water Electrolysis*, *International Journal of Engineering and Advanced Technology (IJEAT)*, pp 2249 – 8958, 4(3), 2015.
- [97] S. Shiva Kumar, V. Himabindu, *Hydrogen production by PEM water electrolysis – A review*, *Materials Science for Energy Technologies*, Volume 2, Issue 3, December 2019, Pages 442-454.
- [98] Jun Chi, Hongmei Yu, *Water electrolysis based on renewable energy for hydrogen Production*, *Chinese Journal of Catalysis* 39 (2018) 390–394.
- [99] Lee, V. J., Aguilera, X., Heymann, D. et al. (2021b). 'Preparedness for Emerging Infectious Disease Threats'. *Lancet*, 20, 17–18.
- [100] Zeng, K., and Zhang, D. (2010). Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications. *Prog. Energy Combust. Sci.* 36, 307–326. doi:10.1016/j.pecs. 2009.11.002.
- [101] Diogo M. F. Santos, César A. C. Sequeira, José L. Figueiredo, *Hydrogen production by alkaline water electrolysis*, *Quim. Nova*, Vol. 36, No. 8, 1176-1193, 2013.
- [102] Jason C. Ganley. *High temperature and pressure alkaline electrolysis*. *International journal of hydrogen energy* 2009; 34: 3604 – 3611.

- [103] Ø. Ulleberg. Modeling of advance alkaline electrolyzers: a system simulation approach. *Int J Hydrogen Energy*. 2003; 28: 21-23.
- [104] A. J. Appleby, G. Crepy and J. Jacquelin. High efficiency water electrolysis in alkaline solution. *Int J Hydrogen Energy*. 1978; 3: 21- 37.
- [105] Herring JS, O'Brien JE, Stoots CM, Hawkes GL, Hartrigsen JJ, Shahnan M, (2007). Progress in high temperature electrolysis for hydrogen production using planar SOFC technology. *International Journal of Hydrogen Energy* 32: 440–450.
- [106] Kodama, T. 2004. Advanced developments on hydrogen production via concentrated solar high-temperature heat in USA and Europe. *Nihon Enerugi Gakkaishi/Journal of the Japan Institute of Energy*, 83(12): 995–1002.
- [107] Herring, J. S., O'Brien, J. E., Stoots, C. M. and Lessing, P. A. "Hydrogen production from nuclear energy via high-temperature electrolysis". 2122–2131. *Proceedings of the 2004 International Congress on Advances in Nuclear Power Plants, ICAPP'04*.
- [108] W. Dönitz *et al.* Hydrogen production by high temperature electrolysis of water vapor *Int. J. Hydrogen Energy* (1980).
- [109] W. Dönitz *et al.* High temperature electrolysis of water vapor—status and perspectives of the German research and development activities.
- [110] W. Dönitz *et al.* Entwicklungsstand und Perspektiven der Hochtemperatur-Elektrolyse von Wasserdampf *Dechema Monographien* (1982).
- [111] Grigoriev SA, Porembsky VI, Fateev VN, (2006). Pure hydrogen production by PEM electrolysis for hydrogen energy. *International Journal of Hydrogen Energy* 31: 171–175.
- [112] Anderson et al., 2002 ,Anderson, E., Molter, T., Mitlitsky, F., 2002. Recent advances in hydrogen generation using PEM water electrolysis, presented at the 201st Electrochemical Society Meeting, Philadelphia, PA.

- [113] F.A. De Bruijn, D.C. Papageorgopoulos, E.F. Sitters, G.J.M. Janssen The influence of carbon dioxide on PEM fuel cell anodes *J Power Sources*, 110 (2002), pp. 117-124.
- [114] J.H. Russell, L.J. Nuttall, A.P. Fickett, Hydrogen generation by solid polymer electrolyte water electrolysis American Chemical Society Division of Fuel Chemistry Preprints, 18 (3) (1973), pp. 24-40.
- [115] A. Nechache, M. Cassir, A. Ringuedé, Solid oxide electrolysis cell analysis by means of electrochemical impedance spectroscopy: a review *J Power Sources*, 258 (2014), pp. 164-181.
- [116] M. Seitz, H. von Storch, A. Nechache, D. Bauer, Techno economic design of a solid oxide electrolysis system with solar thermal steam supply and thermal energy storage for the generation of renewable hydrogen, *Int J Hydrogen Energy*, 42 (2017), pp. 26192-26202.
- [117] Henke M, Willich C, Kallo J, Friedrich KA. Theoretical study on pressurized operation of solid oxide electrolysis cells. *Int J Hydrogen Energy* 2014; 39:12434e9. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.05.185>.
- [118] Sanz-Bermejo J, Munoz-Anton J, Gonzalez-Aguilar J, Romero M. Part load operation of a solid oxide electrolysis system for integration with renewable energy sources. *Int J Hydrogen Energy* 2015; 40:8291e303. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.04.059>.
- [119] Alzahrani AA, Dincer I. ScienceDirect Thermodynamic and electrochemical analyses of a solid oxide electrolyzer for hydrogen production. *Int J Hydrogen Energy* 2017; 42:21404e13. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.03.186>.
- [120] Ni M, Leung DY, Leung MKH and Sumathy K, (2006). An overview of hydrogen production from biomass. *Fuel Process Technology* 87: 461–472.
- [121] E. Barbuzza, G. Buceti, A. Pozio, M. Santarelli, S. Tosti Gasification of wood biomass with renewable hydrogen for the production of synthetic natural gas *Fuel*, 242 (2019), pp. 520-531.

- [122] R.D. Cortright, R.R. Davda, J.A. Dumesic Hydrogen from catalytic reforming of biomass-derived hydrocarbons in liquid water. *Nature*, 418 (2002), pp. 964-967.
- [123] D.B. Levin, L. Pitt, M. Love, Biohydrogen production: prospects and limitations to practical application, *International Journal of Hydrogen Energy*, 29 (2004), pp. 173-185.
- [124] Cox, J. L., Tonkovich, A. Y., Elliot, D. C., Baker, E. G. and Hoffman, E. J., Hydrogen from biomass: A fresh approach. In *Proceedings of the Second Biomass Conference of the Americas: Energy, Environment, Agriculture, and Industry*. August 21-24, 1995, Portland, Oregon.
- [125] F. Bandermann, K. - B. Harder, Production of H₂ via thermal decomposition of H₂S and separation of H₂ and H₂S by pressure swing adsorption, *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 7, No. 6, pp. 471--475. 1982. 0360-3199/82/060471-05 \$03.00/0 Printed in Great Britain.
- [126] F. Bandermann, K. - B. Harder, Production of H₂ via thermal decomposition of H₂S and separation of H₂ and H₂S by pressure swing adsorption, *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 7, No. 6, pp. 471--475. 1982. 0360-3199/82/060471-05 \$03.00/0 Printed in Great Britain.
- [127] R. Chianelli, M.H. Siadati, M.P. De la Rosa, G. Berhault, J.P. Wilcoxon, R. Bearden, B.L. Abrams *Catal. Rev.*, 48 (2006), pp. 1-41.
- [128] E.A. Luinstra Hydrogen from H₂S: technologies and economics *Sulfotech Res* (1995), p. 1.
- [129] E.A. Luinstra, H₂S: a potential source of hydrogen Sulphur, 244 (1996), pp. 31-41.
- [130] Coal Combustion: Nuclear Resource or Danger- Alex Gabbard.
- [131] Nuclear Energy for Hydrogen Production edited by K. Verfondern (2007), 186 pages ISBN: 978-3-89336-468-8.

- [132] Herring, J. S., O'Brien, J. E., Stoots, C. M. and Lessing, P. A. "Hydrogen production from nuclear energy via high-temperature electrolysis". 2122–2131. Proceedings of the 2004 International Congress on Advances in Nuclear Power Plants, ICAPP'04.
- [133] V. Basini, J.P. Ottaviani, J.C. Richaud, M. Streit, F. Ingold, Experimental assessment of thermophysical properties of (Pu, - - Zr)N Journal of Nuclear Materials Volume 344, Issues 1–3, 1 September 2005, Pages 186-190.
- [134] Abedin AH, Wang Z, Rosen MA (2012) Heat extraction form supercritical water-cooled nuclear reactors for hydrogen production plants. *Int J Hydrogen Energy*. 37:16527–16534.
- [135] Dang VD, Steinberg M (1980) Application of the nuclear fusion reactor to thermochemical–electrochemical hybrid cycles and electrolysis for hydrogen production from water. *Energy Conv Manage* 20:85–101.
- [136] Terada A, Imai Y, Noguchi H, Ota H, Kanagawa A, Ishikura S, Kubo S, Iwatsuki J, Onuki K, Hino R (2005) Experimental and analytical results on H₂SO₄ and SO₃ decomposer for I-S process pilot plant. Nuclear production of hydrogen, third information exchange meeting, Oarai, Japan, 5–7 October.
- [137] Lavina, B.; Dera, P.; Kim, E.; Meng, Y.; Downs, R. T.; Weck, P. F.; Sutton, S. R.; Zhao, Y. (Oct 2011). "Discovery of the recoverable high-pressure iron oxide Fe₄O₅". *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 108 (42): 17281–17285. Bibcode:2011PNAS.10817281L. doi:10.1073/pnas.1107573108. PMC 3198347. PMID 21969537.
- [138] Lavina, Barbara; Meng, Yue (2015). "Synthesis of Fe₅O₆". *Science Advances*. 1 (5): e1400260. doi:10.1126/sciadv.1400260. PMC 4640612. PMID 26601196.
- [139] Bykova, E.; Dubrovinsky, L.; Dubrovinskaia, N.; Bykov, M.; McCammon, C.; Ovsyannikov, S. V.; Liermann, H. -P.; Kuppenko, I.; Chumakov, A. I.; Ruffer, R.; Hanfland, M.; Prakapenka, V. (2016). "Structural complexity of simple Fe₂O₃ at high pressures and temperatures". *Nature Communications*. 7: 10661. doi:10.1038/ncomms10661. PMC 4753252. PMID 26864300.

- [140] A. Barbieri, W. Weiss, M. A. Van Hove, and G. A. Somorjai: Magnetite Fe₃O₄(111): surface structure by LEED crystallography and energetics. *Surface Science* 302 (3) (1994), 259–279. doi: 10.1016/0039-6028(94)90832-X.
- [141] Fakouri Hasanabadi, M.; Kokabi, A.H.; Nemati, A.; Zinatlou Ajabshir, S. (February 2017). "Interactions near the triple-phase boundaries metal/glass/air in planar solid oxide fuel cells". *International Journal of Hydrogen Energy*. 42 (8): 5306–5314. doi:10.1016/j.ijhydene.2017.01.065. ISSN 0360-3199.
- [142] Nishi, Masayuki; Kuwayama, Yasuhiro; Tsuchiya, Jun; Tsuchiya, Taku (2017). "The pyrite-type high-pressure form of FeOOH". *Nature*. 547 (7662): 205–208. doi:10.1038/nature22823. ISSN 1476-4687. PMID 28678774. S2CID 205257075.
- [143] *Hu, Qingyang; Kim, Duckyoung; Liu, Jin; Meng, Yue; Liuxiang, Yang; Zhang, Dongzhou; Mao, Wendy L.; Mao, Ho-kwang (2017). "Dehydrogenation of goethite in Earth's deep lower mantle". *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 114 (7): 1498–1501. doi:10.1073/pnas.1620644114. PMC 5320987. PMID 28143928.*
- [144] Greenwood, Norman N.; Earnshaw, Alan (1997). *Chemistry of the Elements* (2nd ed.). Butterworth-Heinemann. p. 1072. ISBN 978-0-08-037941-8.
- [145] A.E. Regazzoni, G.A. Urrutia, M.A. Blesa, A.J.G. Maroto, Some observations on the composition and morphology of synthetic magnetites obtained by different routes, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, Volume 43, Issue 7, 1981, Pages 1489-1493
- [146] Sarel et al., 1989, S. Sarel, S. Avramovic, G. Risarn, E.R. Bauminger, I. Feiner, I. Nowik, R.J.P. Williams, N.P. Hughes *Inorg. Chem.*, 28 (1989), pp. 4187-4189.
- [147] Honarmand Ebrahimi, Kourosh; Hagedoorn, Peter-Leon; Hagen, Wilfred R. (2015). "Unity in the Biochemistry of the Iron-Storage Proteins Ferritin and Bacterioferritin". *Chemical Reviews*. 115 (1): 295–326. doi:10.1021/cr5004908. PMID 25418839.

- [148] J.B. Goodenough Magnetism and the Chemical Bond Wiley–Interscience, New York (1962).
- [149] L. Néel, Le Magnétisme II Ferromagnétisme, Institut International de Coopération Intellectuelle, Paris, 1940, pp. 65–164.
- [150] D.C. Mattis, Theory of Magnetism I Springer, Berlin (1981).
- [151] Jelinek, V., 1977. The Statistical Theory of Measuring Anisotropy of Magnetic Susceptibility of Rocks and its Application, Geofyzika Brno.
- [152] W. D. Callister Jr., D. G. Rethwisch, “Επιστήμη και τεχνολογία των υλικών”, 9η Έκδοση, Εκδόσεις Τζιόλα, 2016.
- [153] J. M. D. Coey, “Μαγνητισμός και Μαγνητικά υλικά”, Copy City Publish, 2014.
- [154] H. Ibach, H. Lüth, “Φυσική στερεάς κατάστασης”, Εκδόσεις Ζήτη, 2012.
- [155] C. Kittel, “Εισαγωγή στη φυσική στερεάς καταστάσεως”. Εκδόσεις Α. Γ. Πνευματικός, 1999.
- [156] Kopeansky et al., “Néel and Brownian rotations in ferronematics”, Physics Procedia, 9, 82–86, 2010.
- [157] Krehula, S., Ristić, M., Reissner, M., Kubuki, S., Musić, S., 2017. Synthesis and properties of indium-doped hematite, Journal of Alloys and Compounds, 695, pp. F.J. 1900-1907.
- [158] <https://www.powderprocess.net/Equipments%20html/Magnets.html>.
- [159] M. Iranmanesh, J. Hulliger, “Magnetic separation: its application in mining, waste purification, medicine biochemistry and chemistry, The Royal Society Of Chemistry, 46, 5925-5934, 2017.
- [160] A. Evdou, L. Nalbandian, V. Zaspalis, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ perovskites as redox materials for application in a membrane reactor for simultaneous production of pure hydrogen and synthesis gas, Fuel 89(6), pp 1265-1273, 2010.

- [161] Md Mamoon Rashid, M.K. Al Mesfer, H. Naseem, M. Danish, Hydrogen Production by Water Electrolysis: A Review of Alkaline Water Electrolysis, PEM Water Electrolysis and High Temperature Water Electrolysis, International Journal of Engineering and Advanced Technology (IJEAT), pp 2249 – 8958, 4(3), 2015
- [162] Babak Alinejad and Korosh Mahmoodi, A novel method for generating hydrogen by hydrolysis of highly activated aluminum nanoparticles in pure water, International Journal of Hydrogen Energy, 34 (19), pp 7934-7938, 2009
- [163] Christos Argirusis, Jana Grosse-Brauckmann, Pradyot Datta, Francois Jomard, Florian Voigts, Wolfgang Maus-Friedrichs, Water as a source for oxygen incorporation into acceptor doped SrTiO₃ single crystals , Solid State Ionics, 192 (1), pp 21-24, 2011.
- [164] F. Mariño, M. Boveri, G. Baronetti, M. Laborde, Hydrogen production from steam reforming of bioethanol using Cu/Ni/K/γ-Al₂O₃ catalysts. Effect of Ni, International Journal of Hydrogen Energy, 26(7), pp. 665-668, 2001.
- [165] Rochelle M. Cornell, Udo Schwertmann, The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses, John Wiley & Sons, 2006.
- [166] B. Walls, O. Lubben, K. Palot, K. Fleischer, K. Walshe and I. V. Shvets, Oxygen vacancy induced surface stabilization, terminated magnetite, Physical Review B 94(16):165424, 2016.
- [167] Despina Karatza, Christos Konstantopoulos, Simeone Chianese, Spyros Diplas, Peter Svec, Evangelos Hristoforou, Dino Musmarra, Hydrogen production through water splitting at low temperature over Fe₃O₄ pellet: Effects of electric power, magnetic field, and temperature, Elsevier, Fuel Processing Technology, 2021.
- [168] V. Zaspalis, «Materials Science and Technology: Structure and Morphology of Inorganic Solids», Tziolas Editions, ISBN 978-960-418-443-9.

- [169] S.M. Sze, Semiconductor devices: physics and technology, Wiley, New York, 1985.
- [170] P. Bousoulas, I. Giannopoulos, P. Asenov, I. Karageorgiou, and D. Tsoukalas, Investigating the origins of high multilevel resistive switching in forming free Ti/TiO_{2-x}-based memory devices through experiments and simulations, J. Appl. Phys. 121, 094501, 2017.
- [171] Amin Gharehbaghi, Third- and fifth-order finite volume schemes for advection–diffusion equation with variable coefficients in semi-infinite domain, Water and Environment Journal, 31, pp. 184–193, 2017
- [172] C. Konstantopoulos, PhD Thesis, Second University of Naples, 2019.
- [173] E. Aivazoglou, E. Metaxa, E. Hristoforou, Microwave-assisted synthesis of iron oxide nanoparticles in biocompatible organic environment, AIP Advances, 8(4),048201, 2018.
- [174] P. Bousoulas, I. Michelakaki, E. Skotadis, M. Tsigkourakos and D. Tsoukalas, Low-Power Forming Free TiO_{2-x} /HfO_{2-y} /TiO_{2-x} -Trilayer RRAM Devices Exhibiting Synaptic Property Characteristics, IEEE Transactions of Electron Devices, 64(8), pp 3151 - 3158, 2017.