

UNIVERSITY OF THESSALY
DEPARTMENT OF MECHANICAL ENGINEERING



Diploma thesis

**ADVANCED HYDROGEN TRANSPORT AND STORAGE
TECHNOLOGIES**

Author:

AGORASTOUDIS – VLACHOS IOAKEIM

Supervisor:

Prof. Dr. P. Tsiakaras

Submitted in partial fulfillment of the requirements for the master's degree of diploma in
Mechanical Engineering at the University of Thessaly

Volos, 2023

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΠΡΟΗΓΜΕΝΕΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΚΑΙ
ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ**

Υπό:

ΑΓΟΡΑΣΤΟΥΔΗΣ – ΒΛΑΧΟΣ ΙΩΑΚΕΙΜ

Επιβλέπων:

Καθ. Δρ. Π. Τσιακάρας

Υπεβλήθη για την εκπλήρωση μέρους των απαιτήσεων για την απόκτηση του

Μεταπτυχιακού Διπλώματος Μηχανολόγου Μηχανικού

Βόλος, 2023

© 2023 Αγοραστούδης – Βλάχος Ιωακείμ

Η έγκριση της μεταπτυχιακής εργασίας από το τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας δεν υποδηλώνει την αποδοχή των απόψεων του συγγραφέα (N.5343/32 αρ. 202 παρ. 2).

Μέλη της Τριμελούς Εξεταστικής Επιτροπής:

Πρώτος Εξεταστής Δρ. Τσιακάρης Παναγιώτης
(Επιβλέπων) Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών
Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Δεύτερος Εξεταστής Δρ. Παπαθανασίου Αθανάσιος
Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών
Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Τρίτος Εξεταστής Δρ. Μπρούζγου Αγγελική
Επικ. Καθηγήτρια, Τμήμα Συστημάτων Ενέργειας
Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Ευχαριστίες

Πρώτα από όλα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα της μεταπτυχιακής εργασίας μου, Καθηγητή κ. Παναγιώτη Τσιακάρα, για την καθοδήγηση, τις πολύτιμες γνώσεις και την βοήθεια που μου προσέφερε καθ' όλη την διάρκεια του μεταπτυχιακού προγράμματος σπουδών όπως επίσης και στην εκπόνηση της διπλωματικής μου εργασίας.

Επιπλέον, είμαι ευγνώμων στα υπόλοιπα μέλη της εξεταστικής επιτροπής της μεταπτυχιακής εργασίας μου, Καθηγητές κύριο Παπαθανασίου Αθανάσιο και κυρία Μπρούζγου Αγγελική για την προσεκτική ανάγνωση της εργασίας μου και τις πολύτιμες υποδείξεις τους.

Πάνω από όλα είμαι ευγνώμων στους γονείς μου, Άγγελο Αγοραστούδη και Ευθυμία Βλάχου, όπως επίσης και την αδερφή μου για την αμέριστη αγάπη και υποστήριξή τους από το ξεκίνημα της Ακαδημαϊκής μου πορείας έως τώρα. Η συμβολή τους είναι καθοριστική όλα αυτά τα χρόνια.

Αγοραστούδης – Βλάχος Ιωακείμ

ABSTRACT

In this paper, a literature review is drawn up regarding the necessity of promoting the hydrogen economy as a factor in the transformation of energy systems in an environmentally sustainable direction. Specifically, the theoretical framework regarding the use of hydrogen systems is initially provided, information is given on the methods of hydrogen production and operation of fuel cells and subsequently, the ways of transporting the fuel and, subsequently, the ways of transporting the fuel and its individual storage technologies are described. Hydrogen can be transported in either HPGH₂ or LH₂ form by road, rail and sea.

Compressing the individual gases and storing them in suitable tanks is a widely used method of hydrogen storage, with storage as LH₂ being mainly disadvantaged by the associated fuel losses. Special mention is also made of the efforts to develop innovative solutions concerning the storage of hydrogen in the solid phase and, above all, its incorporation into ammonia. It is found that the infrastructures for the production, storage and transport of ammonia are at a fairly mature stage, while ammonia is a generally safe option and is a substance that liquefies more easily than hydrogen.

However, today, according to the relevant research data the losses in thermal and electrical energy imposed by the decomposition of ammonia, the purification of the gas mixture resulting from it and the refueling of the tanks imply the need to further improve the energy footprint of its use of ammonia as a hydrogen storage carrier.

Key words: climate change, hydrogen, ammonia, evaluation of hybrid systems, hydrogen transport and storage.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιείται βιβλιογραφική ανασκόπηση αναφορικά με την αναγκαιότητα προώθησης της οικονομίας του υδρογόνου ως παράγοντα μετασχηματισμού των ενεργειακών συστημάτων προς μια περιβαλλοντικά βιώσιμη κατεύθυνση. Συγκεκριμένα, παρέχεται αρχικά το θεωρητικό πλαίσιο που αφορά τη χρήση συστημάτων υδρογόνου, δίνονται στοιχεία για τις μεθόδους παραγωγής του υδρογόνου και λειτουργίας των κυψελών καυσίμου και, ακολούθως, περιγράφονται οι τρόποι μεταφοράς του καυσίμου και οι επιμέρους τεχνολογίες αποθήκευσής του. Η μεταφορά του υδρογόνου μπορεί να πραγματοποιείται είτε στη μορφή HPGH_2 είτε στη μορφή LH_2 οδικώς, σιδηροδρομικώς και διά θαλάσσης.

Η συμπίεση των αερίων και η αποθήκευσή τους σε κατάλληλες δεξαμενές συνιστά μια ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδο αποθήκευσης υδρογόνου, με την αποθήκευση ως LH_2 να μειονεκτεί κυρίως ως προς τις απώλειες σε καύσιμο που αντιστοιχούν σε αυτήν. Γίνεται δε ειδική αναφορά και στις προσπάθειες ανάπτυξης καινοτόμων λύσεων που αφορούν την αποθήκευση του υδρογόνου στη στερεά φάση και, κυρίως, στην ενσωμάτωσή του στην αμμωνία. Διαπιστώνεται οι υποδομές παραγωγής, αποθήκευσης και μεταφοράς της αμμωνίας είναι σε αρκετά ώριμο στάδιο, ενώ η αμμωνία είναι μια γενικά ασφαλής επιλογή και αποτελεί ουσία που υγροποιείται ευκολότερα από το υδρογόνο.

Ωστόσο, σήμερα, σύμφωνα με τα σχετικά ερευνητικά δεδομένα οι απώλειες σε θερμική και ηλεκτρική ενέργεια που επιβάλλει η διάσπαση της αμμωνίας, ο καθαρισμός του αερίου μείγματος που προκύπτει από αυτήν και ο ανεφοδιασμός των δεξαμενών συνεπάγονται την ανάγκη για περαιτέρω βελτίωση του ενεργειακού αποτυπώματος της χρήσης της αμμωνίας ως φορέα αποθήκευσης υδρογόνου.

Λέξεις κλειδιά: Κλιματικής αλλαγή , υδρογόνο , αμμωνία , αξιολόγηση υβριδικών συστημάτων , μεταφορά και αποθήκευση υδρογόνου.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ABSTRACT	6
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	7
ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ	8
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ.....	11
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ	11
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	14
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	14
1.1 Εισαγωγή	14
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	15
Συστήματα αποθήκευσης ενέργειας και συσκευές ηλεκτροχημικής ισχύος	15
2.1. Φαινόμενο του θερμοκηπίου – Κλιματική αλλαγή.....	15
2.2. Κατάλυση – Ηλεκτροκατάλυση	16
2.2.1. Κατάλυση.....	16
2.2.2. Κατάλυση με βάση τον άνθρακα.....	19
2.2.3. Πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα των υλικών κατάλυσης SACs.....	19
2.2.4. Ηλεκτροκατάλυση.....	20
2.3. Συστήματα αποθήκευσης ενέργειας	22
2.3.1. Αναγκαιότητα αποθήκευσης ενέργειας.....	22
2.3.2. Κατηγορίες συστημάτων αποθήκευσης ενέργειας.....	24
2.4. Ηλεκτρόλυση	26
2.5. Κυψέλες καυσίμου	30
2.6. Μπαταρίες	42
2.6.1. Μπαταρίες Λιθίου - Οξυγόνου (Li-O ₂)	43
2.6.2. Μπαταρίες Ψευδαργύρου – Αέρα (Zinc -Air)	44
2.6.3. Μπαταρίες Λιθίου – Ιόντος.....	45

2.7. Ηλεκτροχημικοί αισθητήρες	47
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3	52
ΥΔΡΟΓΟΝΟ ΚΑΙ ΟΙΚΟΝΟΜΙΑ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ	52
3.1. Χημικές ιδιότητες υδρογόνου	52
3.2. Χρήση υδρογόνου ως καυσίμου και φορέα ενέργειας.....	53
3.3. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα που εμφανίζει η εφαρμογή του υδρογόνου μέχρι στιγμής	54
3.4. Αναγκαιότητα παραγωγής «πράσινου» υδρογόνου	55
3.5. Ανάπτυξη οικονομίας υδρογόνου	56
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4	60
ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΚΑΙ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΟ ΑΠΟΤΥΠΩΜΑ.....	60
4.1. Ατμοαναμόρφωση και μερική οξείδωση του μεθανίου	60
4.2. Αεριοποίηση άνθρακα	61
4.3. Παραγωγή υδρογόνου από βιομάζα.....	62
4.4. Βιολογικές διεργασίες.....	63
4.5. Ηλεκτρόλυση του νερού	64
4.6. Διάσπαση αμμωνίας.....	69
4.7. Χρήση πυρηνικής ενέργειας	70
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5	72
ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ	72
5.1. Γενικές παρατηρήσεις.....	72
5.2. Οδικές και σιδηροδρομικές μεταφορές	73
5.3. Θαλάσσιες μεταφορές	74
5.4. Μεταφορά με αγωγούς.....	76
5.5. Διανομή υδρογόνου.....	78
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6	81
ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ	81

6.1. Τεχνολογίες αποθήκευσης Υδρογόνου	81
6.2. Αποθήκευση υδρογόνου σε υψηλή πίεση	83
6.3. Αποθήκευση υδρογόνου σε υγρή μορφή	87
6.3.1. Αποθήκευση υδρογόνου σε οργανικούς υδρίτες μορφής (LOHC).....	87
6.3.2. Αποθήκευση υδρογόνου σε κρυογονικές δεξαμενές.....	88
6.3.3. Αμμωνία.....	91
6.4. Αποθήκευση Υδρογόνου σε στερεά μορφή.....	92
6.4.1. Αποθήκευση Υδρογόνου σε υδρίδια μετάλλου	92
6.4.2. Είδη υδριδίων του μετάλλου.....	95
6.4.3. Μεταλλικά Υδρίδια με βάση το Μαγνήσιο.....	97
6.5. Πρόσφατες μελέτες στην βελτίωση αποθήκευσης υδρογόνου σε υδρίδια μετάλλου.....	99
6.5.1. Αποθήκευση υδρογόνου σε σύνθετα υδρίδια.....	99
6.5.2. Τεχνολογίες φυσικής προσρόφησης.....	101
6.5.3. Τεχνικές τροποποίησης Υδριδίων Μετάλλων.....	102
6.6. Σύγκριση μεθόδων και προκλήσεις	106
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7	108
ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΜΕ ΑΜΜΩΝΙΑ.....	108
7.1. Ιδιότητες αμμωνίας.....	108
7.2. Μέθοδοι παραγωγής αμμωνίας	109
7.2.1. Διαδικασία Haber-Bosch.....	109
7.2.2. Ηλεκτροχημική σύνθεση αμμωνίας.....	110
7.3. Αποσύνθεση αμμωνίας	111
7.4. Μεταφορά Υδρογόνου με αμμωνία	113
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8	116
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	116
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	118

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 2.1. Βασικά χαρακτηριστικά, πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των PEM, AFC, PAFC, MCFC, SOFC [50,64,65,66,].	33
Πίνακας 4.1. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των βασικών μεθόδων παραγωγής «γκρι» υδρογόνου [161].	61
Πίνακας 4.2. Μικροοργανισμοί που μπορούν να παράγουν υδρογόνο [167].	64
Πίνακας 4.3. Σύγκριση της αλκαλικής ηλεκτρόλυσης με PEM [171].	67
Πίνακας 6.1. Ογκομετρική ενεργειακή πυκνότητα H ₂ σε υδρίδια μετάλλων [193].	82
Πίνακας 6.2. Ογκομετρική ενεργειακή πυκνότητα H ₂ [193].	97
Πίνακας 6.3. Φυσικές ιδιότητες συνήθων αλουμινοϋδριτών [216].	101
Πίνακας 6.2. Υποσχόμενα μεταλλικά Υδρίδια με τις τροποποιήσεις τους [218].	104

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 2.1. Σχηματική απεικόνιση του «φαινομένου του θερμοκηπίου» [2]	15
Σχήμα 2.2. Μέση τιμή της μη κανονικότητας της θερμοκρασίας του πλανήτη [5].	16
Σχήμα 2.3. Ενέργεια ενεργοποίησης σε αντίδραση που πραγματοποιείται σε κυψέλη καυσίμου [15].	18
Σχήμα 2.4. Πορείες πραγματοποίησης της αντίδρασης με και χωρίς προσθήκη καταλύτη [15].	18
Σχήμα 2.5. Συσχέτιση κοινωνικής ανάπτυξης και ετήσιας κατανάλωσης ηλεκτρικού ρεύματος [27].	22
Σχήμα 2.6. Κατηγοριοποίηση τεχνολογιών αποθήκευσης ενέργειας, αναλόγως της μορφής της αποθηκευμένης ενέργειας [33].	25
Σχήμα 2.7. Η κυψέλη καυσίμου υδρογόνου-οξυγόνου χρησιμοποιεί ηλεκτρόλυση για να διαχωρίσει το νερό σε υδρογόνο και οξυγόνο [42].	28
Σχήμα 2.8. Ηλεκτρόλυση του νερού [34].	30
Σχήμα 2.9. Αρχή λειτουργίας κυψέλης PEM [68].	33
Σχήμα 2.10. Αρχή λειτουργίας κυψέλης AFC [82].	36
Σχήμα 2.11. Αρχή λειτουργίας κυψέλης MCFC [87].	39
Σχήμα 2.12. Αρχή λειτουργίας κυψέλης SOFC [87].	41
Σχήμα 2.13. Σχηματική αναπαράσταση φόρτισης και εκφόρτισης μιας μπαταρίας Li-ion [113].	44

Σχήμα 2.14. Σχηματική απεικόνιση ενός ποενσιομετρικού (α) και ενός αμπερομετρικού (β) αισθητήρα [134].....	48
Σχήμα 3.1. Ενεργειακό περιεχόμενο καυσίμων ανά μονάδα μάζας και όγκου [86].....	52
Σχήμα 3.2. Εξέλιξη των μεριδίων των καυσίμων στην ακαθάριστη κατανάλωση ενέργειας της Ελλάδας έως το 2030 για το σενάριο επίτευξης στόχων του ΕΣΕΚ [152].....	58
Σχήμα 3.3. Κεντρική παραγωγή υδρογόνου [157].....	58
Σχήμα 4.1. Διεργασίες παραγωγής υδρογόνου από βιομάζα [166].....	63
Σχήμα 4.2. Διάγραμμα ροής της αλκαλικής ηλεκτρόλυσης του νερού [169].....	66
Σχήμα 4.3. Ηλεκτρόλυση νερού με PEM [170].....	67
Σχήμα 4.4. Ηλεκτρόλυση νερού σε SOFC [170].....	67
Σχήμα 4.5. Λειτουργία HTGR [180].....	71
Σχήμα 5.1. Μεταφορά υδρογόνου ως HPG ₂ με tube trailer [86].....	73
Σχήμα 5.2. Μεταφορά υδρογόνου ως LH ₂ με tube trailer [162].....	74
Σχήμα 5.3. Δεξαμενόπλοιο μεταφοράς υδρογόνου [187].....	75
Σχήμα 5.4. Τμήμα δικτύου αγωγών μεταφοράς υδρογόνου [190].....	77
Σχήμα 6.1. Κύριες τεχνολογίες αποθήκευσης υδρογόνου [193].....	83
Σχήμα 6.2. Μηχανική ενέργεια που απαιτείται για τη συμπίεση του υδρογόνου, αν το καύσιμο θεωρηθεί ως ιδανικό αέριο και η διεργασία συμπίεσης ως ισόθερμη διαδικασία στους 27°C [192].....	83
Σχήμα 6.3. Δεξαμενές αποθήκευσης υδρογόνου σε διαφορετικές πιέσεις [197].....	84
Σχήμα 6.4. Αποθήκευση υδρογόνου σε υπόγειους γεωλογικούς τόπους (UHS) [199].....	86
Σχήμα 6.5. Κύκλος υγροποίησης Linde [204].....	88
Σχήμα 6.6. Κύκλος υγροποίησης Claude [205].....	89
Σχήμα 6.7. Σύστημα πλήρωσης LH ₂ [196].....	89
Σχήμα 6.8. Η απορρόφηση και εκρόφιση του υδρογόνου σε υδρίδια μετάλλου [210].....	94
Σχήμα 6.9. Ισόθερμες σύστασης – πίεσης που αφορούν τον σχηματισμό μεταλλικού υδριδίου [212]...	95
Σχήμα 6.10. Θεωρητικό μοντέλο συσσωμάτωσης MgH ₂ (α) απλό, (β) νανοκρυσταλλικό και (γ) υλικό που έχει προστεθεί με νανοκαταλύσεις [210].....	100
Σχήμα 6.11. Δομή PIM [133].....	102

Σχήμα 6.12. Δημιουργία HCP [217].....	102
Σχήμα 7.1. Σύνθεση αμμωνίας με τη μέθοδο Haber-Bosch [225].....	109
Σχήμα 7.2. Σύνθεση αμμωνίας από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας [238].....	111
Σχήμα 7.3. Διάγραμμα ροής παραλαβής υδρογόνου από αμμωνία [228].....	111
Σχήμα 7.4. Διάγραμμα ροής διαχωρισμού υδρογόνου από αμμωνία [236].....	113

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Εισαγωγή

Η ευρεία χρήση των συμβατικών (ορυκτών) καυσίμων έχει οδηγήσει σε μια σειρά περιβαλλοντικών προβλημάτων, όπως η παραγωγή εκπομπών ατμοσφαιρικών ρύπων και η κλιματική αλλαγή, ενώ οι ορυκτοί ενεργειακοί πόροι είναι εκ των πραγμάτων περιορισμένοι. Σε κάθε περίπτωση η ποσότητα της ενέργειας που απαιτείται για να εξυπηρετηθούν οι κοινωνικές και οικονομικές ανάγκες αναμένεται να αυξηθεί κατά τις επόμενες δεκαετίες, με τη διεύρυνση των εν λόγω αναγκών και την άνοδο του οικονομικού και κοινωνικού επιπέδου χωρών με σημαντικό πληθυσμό.

Έτσι, επιχειρείται σήμερα μια στροφή των ενεργειακών συστημάτων στην αξιοποίηση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας. Εν τούτοις, τα χαρακτηριστικά παραγωγής της ενέργειας που προκύπτει από αυτές καθιστούν τη δυνατότητα αποθήκευσης της μια επιτακτική ανάγκη και ένα πρόβλημα το οποίο ακόμη δεν έχει λυθεί σε ικανοποιητικό επίπεδο. Το υδρογόνο συνιστά φορέα ενέργειας και με αυτή του την ιδιότητα μπορεί να αξιοποιηθεί θεωρητικά στο σύνολο των τομέων της οικονομίας. Επομένως, μπορεί να αποτελέσει μια λύση στο παραπάνω πρόβλημα κυρίως διά της ενσωμάτωσης της ηλεκτρικής ενέργειας στο υδρογόνο που παράγεται με μεθόδους ηλεκτρόλυσης.

Κατά συνέπεια, ο συνδυασμός της αξιοποίησης των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας με την παραγωγή, αποθήκευση, διανομή και μεταφορά του υδρογόνου παρέχει τη δυνατότητα μεγαλύτερου βαθμού απεξάρτησης από τα συμβατικά καύσιμα στα σύγχρονα ενεργειακά συστήματα, αλλά και σε κράτη που δεν συνιστούν επί του παρόντος ενεργειακούς παραγωγούς να καλύψουν τις δικές τους ενεργειακές ανάγκες με έναν βιώσιμο τρόπο, αλλά και να μετατραπούν σε ενεργειακούς κόμβους βασιζόμενα στην αξιοποίηση «φιλικής» προς το περιβάλλον ενέργειας.

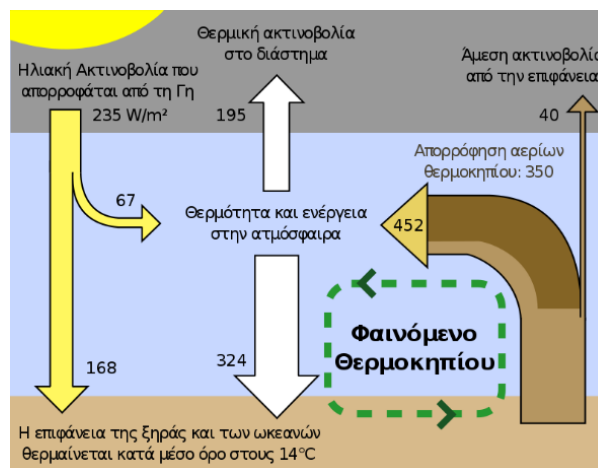
Ωστόσο, η παραγωγή, η αποθήκευση, η διανομή και η μεταφορά του υδρογόνου αντιμετωπίζει ακόμη σημαντικά προβλήματα, τα οποία σχετίζονται με διάφορες παραμέτρους, όπως τον βαθμό ωριμότητας της διεργασίας, την οικονομικότητα των επιμέρους τεχνολογιών, την ανάπτυξη υλικών που θα περιορίζουν το κόστος χρήσης των τεχνολογιών αυτών, την ανάπτυξη, την τήρηση και τον έλεγχο των προδιαγραφών ασφαλείας που διέπουν την αποθήκευση και τη χρήση του υδρογόνου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

Συστήματα αποθήκευσης ενέργειας και συσκευές ηλεκτροχημικής ισχύος

2.1. Φαινόμενο του θερμοκηπίου – Κλιματική αλλαγή

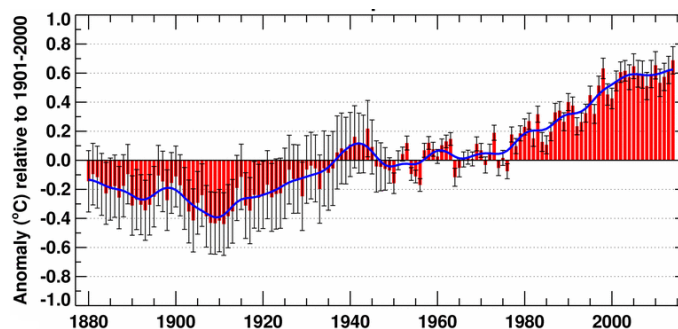
Η κλιματική αλλαγή συνδέεται με την υπερθέρμανση της ατμόσφαιρας της Γης που προκαλείται από το «φαινόμενο του θερμοκηπίου». Ο χαρακτηρισμός αυτός σχετίζεται με το γεγονός ότι συγκεκριμένα αέρια συστατικά της ατμόσφαιρας, ιδίως το διοξείδιο του άνθρακα, συγκρατούν την υπέρυθη ηλιακή ακτινοβολία, πριν αυτή χαθεί στο διάστημα, σε βαθμό ανεπιθύμητο, με αποτέλεσμα την αύξηση της θερμοκρασίας της ατμόσφαιρας. εντός της ατμόσφαιρας, πριν αυτή χαθεί στην εξώσφαιρα, σύμφωνα με το **Σχήμα 2.1**. Είναι ευνόητο ότι μια τέτοια μερική συγκράτηση είναι αναγκαία συνθήκη για την επιβίωση των διαφόρων ειδών στη βιόσφαιρα. Το ήπια θερμό κλίμα μπορεί να επιτευχθεί μόνον εξαιτίας της συγκεκριμένης συγκράτησης που σχετίζεται με τις ιδιότητες του διοξειδίου του άνθρακα και των υδρατμών, φαινόμενο που αναφέρεται ως «φυσικό φαινόμενο του θερμοκηπίου». Δίχως αυτό, η θερμοκρασία της ατμόσφαιρας θα ήταν περί τους 33°C χαμηλότερη σε σχέση με την υφιστάμενη. Κατά συνέπεια, ως «φαινόμενο του θερμοκηπίου» ουσιαστικά νοείται η μη φυσική, ραγδαία και ανεπιθύμητη αύξηση της ικανότητας των στοιχείων της ατμόσφαιρας, να παγώνουν τη θερμότητα της ηλιακής ακτινοβολίας [1].



Σχήμα 2.1. Σχηματική απεικόνιση του «φαινομένου του θερμοκηπίου» [2].

Η μεγάλη μεταβολή του μέσου όρου της μη κανονικότητας της θερμοκρασίας του πλανήτη προς τα άνω, ιδιαίτερα από το 1976 έως σήμερα (**Σχήμα 2.2**) οδηγεί στο συμπέρασμα πως η αύξηση αυτή οφείλεται κατά μεγάλο μέρος στις ανθρωπογενείς δραστηριότητες και, ειδικότερα, στις καύσεις ορυκτών καυσίμων που έχουν ως αποτέλεσμα τις εκπομπές συγκεκριμένων ρύπων. Κύριες εκπομπές που συνεισφέρουν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου θεωρούνται οι εκπομπές του διοξειδίου του άνθρακα.

Βασική πηγή των υπερβολικά μεγάλων εκπομπών του εν λόγω αερίου είναι η καύση ορυκτών καυσίμων, με σημαντικότερες κατά σειρά πηγές την καύση στερεών, υγρών και αερίων υδρογονανθράκων. Η επιστημονική κοινότητα έχει εκτιμήσει ότι η συγκέντρωση του διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα αναμένεται να αυξηθεί από τα 393 ppmv το 2011 στα 740-1040 ppmv το 2100. Σύμφωνα με την IPCC [3], κατά τη διάρκεια του παραπάνω χρονικού διαστήματος η παγκόσμια θερμοκρασία μπορεί να αυξηθεί κατά μέσο όρο μεταξύ 1.8 και 4°C, αναλόγως του υιοθετούμενου σεναρίου [4].



Σχήμα 2.2. Μέση τιμή της μη κανονικότητας της θερμοκρασίας του πλανήτη [5].

Η παγκόσμια υπερθέρμανση συνεπάγεται άνοδο της υδάτινης στάθμης, μεταβολές του τοπικού κλίματος, ακραία καιρικά φαινόμενα, μείωση της απόδοσης των καλλιεργειών σε κάποιες περιοχές, την όξυνση των ωκεανών, απώλεια βιοποικιλότητας, πολλαπλασιασμό εντόμων που συνιστούν φορείς ασθενειών, εντονότερο θερμικό στρες και προβλήματα υγείας στους ανθρώπους. Η αυξανόμενη κατανάλωση ενέργειας επίσης έχει σημαντικό αντίκτυπο και στο περιβάλλον του πλανήτη [6]. Σε τέτοιες δύσκολες και δυσοίωνες προβλέψεις για το μέλλον, οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, θεωρούνται μια αξιόπιστη εναλλακτική, στην δεδομένη χρήση ορυκτών καυσίμων, έχοντας τις μικρότερες δυνατές εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα και απεριόριστο απόθεμα [7].

2.2. Κατάλυση – Ηλεκτροκατάλυση

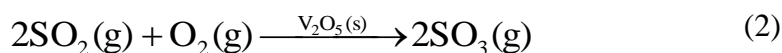
2.2.1. Κατάλυση

Ως καταλύτης ορίζεται μία ουσία η παρουσία της οποίας, συνήθως σε μικρή ποσότητα, επιφέρει αύξηση της ταχύτητας μιας χημικής αντίδρασης, ενώ μετά την ολοκλήρωση της αντίδρασης η μάζα και η χημική της σύσταση παραμένουν ουσιαστικά αμετάβλητες. Επομένως, ο καταλύτης δεν καταναλώνεται [8].

Τα είδη κατάλυσης περιλαμβάνουν την ομογενή και την ετερογενή κατάλυση. Στην ομογενή κατάλυση καταλύτης και καταλυόμενο σύστημα (το χημικό σύστημα που καταλύεται) βρίσκονται στην ίδια φάση. Παράδειγμα είναι η αντίδραση του οξυγόνου με το μονοξείδιο του άνθρακα προς παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα, η οποία καταλύεται από υδρατμούς:



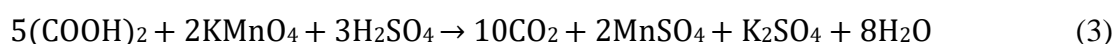
Κατά την ετερογενή κατάλυση, καταλύτης και καταλυόμενο σύστημα ευρίσκονται σε διαφορετική φάση. Παράδειγμα είναι η οξείδωση του διοξειδίου του θείου από το οξυγόνο προς τριοξείδιο του θείου με καταλύτη στερεό V_2O_5 , διεργασία καίρια για τη βιομηχανική παραγωγή θειικού οξέος:



Μία ακόμα περίπτωση ετερογενούς κατάλυσης είναι η διαδικασία μετατροπής της αιθανόλης σε βενζίνη χρησιμοποιώντας όξινο ζεόλιθο, κατά την οποία δεν υπάρχει ομοιότητα μεταξύ των αντιδρώντων και των προϊόντων. Ωστόσο είναι πολύ δύσκολο να αποδειχθεί ο μηχανισμός διότι οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων σε πολλές περιπτώσεις διαφοροποιούν την αποτελεσματικότητα της αντίδρασης. Οι διαφορετικοί τύποι αντιδρώντων παίζουν σημαντικό ρόλο στην αποσαφήνιση του μηχανισμού. [9,10]

Στην επιφάνεια ενός στερεού υλικού, ετερογενής κατάλυση λαμβάνει επίσης χώρα. Συνεπώς το λογικό θα ήταν υλικά με μεγάλη εξωτερική επιφάνεια να έχουν καλύτερη καταλυτική συμπεριφορά. Παρόλα αυτά ο ρόλος της εσωτερικής η εξωτερικής επιφάνειας και το ποιος είναι ο ρόλος της στην κατάλυση, εμφανίζει πολλά ερωτηματικά [11]. Η δραστηριότητα κατάλυσης για μια στερεά ένωση που δεν υπάρχει παρόν καταλύτης, είτε συμβαίνει με πολύ αργό ρυθμό είτε δεν συμβαίνει καθόλου [12]

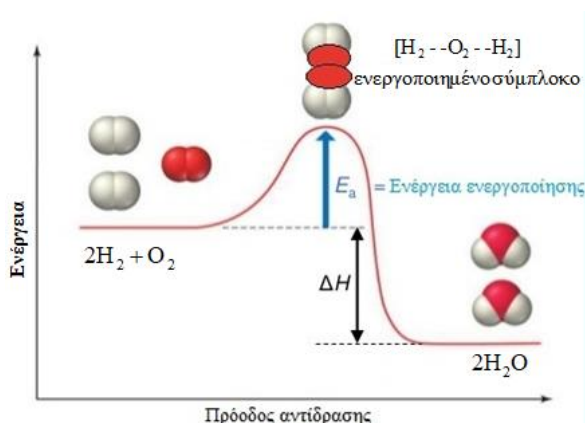
Ειδικό είδος κατάλυσης συνιστά η αυτοκατάλυση, κατά την οποία κάποιο προϊόν που παράγεται κατά τη διάρκεια της χημικής αντίδρασης δρα ως καταλύτης. Ένα τέτοιο παράδειγμα είναι ο αποχρωματισμός του διαλύματος $KMnO_4$ οξινισμένου με θειικό οξύ από οξαλικό οξύ, κατά τη διάρκεια του οποίου τα ιόντα Mn^{2+} δρουν ως καταλύτης:



Είναι συχνό φαινόμενο να μειώνεται η δραστηριότητα των καταλυτών κατά την πορεία της αντίδρασης. Για τη μείωση της δραστηριότητας, η οποία μπορεί να επιφέρει μερική ή πλήρη απενεργοποίηση του καταλύτη υπεύθυνες μπορεί να είναι διάφορες ουσίες που χαρακτηρίζονται ως «δηλητήρια καταλυτών»[13].

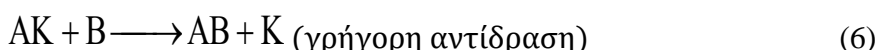
Η αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης που παρέχει η παρουσία του καταλύτη ερμηνεύεται από το γεγονός ότι δημιουργείται κατ' αυτόν τον τρόπο μία νέα πορεία για την πραγματοποίηση της χημικής αντίδρασης, η οποία χαρακτηρίζεται από μικρότερη ενέργεια ενεργοποίησης. Η παράμετρος της ενέργειας ενεργοποίησης, βάσει της θεωρίας των συγκρούσεων για την περιγραφή των χημικών αντιδράσεων, αντιστοιχεί στην ελάχιστη ενέργεια που πρέπει να διαθέτουν τα αντιδρώντα μόρια, ούτως ώστε να συγκρουστούν αποτελεσματικά, δηλαδή με κατάλληλη ταχύτητα και κατάλληλο προσανατολισμό, ώστε να παραχθούν τα μόρια των προϊόντων. Ιδιαίτερα στις ομοιογενείς αντιδράσεις η θεωρία της κινητικότητας καθιστά ευκολότερη την κατανόηση της μηχανικής αντίδρασης,

υπολογίζοντας τον αρχικό ρυθμό πραγματοποίησης μιας αντίδρασης RO, για μια ευρεία κατηγορία αντιδρώντων. [14] Εναλλακτικά, σύμφωνα με τη θεωρία της μεταβατικής κατάστασης, η ενέργεια ενεργοποίησης είναι η ελάχιστη ενέργεια που απαιτείται να διαθέτει ένα χημικό σύστημα ώστε να σχηματιστεί ένα ενδιάμεσο προϊόν, που αναφέρεται ως ενεργοποιημένο σύμπλοκο **Σχήμα 2.3** [15].



Σχήμα 2.3. Μεταβολή της ενέργειας κατά την πρόοδο μια αντίδρασης σε ένα χημικό σύστημα. [15].

Μικρότερη ενέργεια ενεργοποίησης συνεπάγεται μεγαλύτερη ταχύτητα αντίδρασης, καθώς με τη μείωσή της περισσότερα μόρια αντιδρώντων έχουν τη δυνατότητα να υπερβούν το ενεργειακό φράγμα (**Σχήμα 2.4.**). Βασικές θεωρίες ερμηνείας της κατάλυσης είναι η θεωρία των ενδιάμεσων προϊόντων και η θεωρία της προσρόφησης. Σύμφωνα με την πρώτη θεωρία, ο καταλύτης σχηματίζει με κάποιο από τα αντιδρώντα ένα ενδιάμεσο προϊόν και αναγεννάτε (παράγεται ξανά) σε επόμενο στάδιο ως ακολούθως:



Σχήμα 2.4. Πορείες πραγματοποίησης της αντίδρασης με και χωρίς προσθήκη καταλύτη [15].

Σύμφωνα με τη θεωρία της προσρόφησης, η οποία μπορεί να ερμηνεύσει ικανοποιητικά την ετερογενή κατάλυση, τα αντιδρώντα προσροφώνται (προσδένονται) στην επιφάνεια ενός στερεού καταλύτη, που προστίθεται σε λεπτόκοκκη/πορώδη μορφή, και οι δεσμοί εντός των μορίων των αντιδρώντων εξασθενούν, ούτως ώστε διευκολύνεται η σύνθεση των μορίων των προϊόντων [15]. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αντίδρασης που ερμηνεύεται από τη θεωρία της προσρόφησης είναι η υδρογόνωση του αιθανίου παρουσία στερεού νικελίου προς παραγωγή αιθανίου.

Ειδική κατηγορία καταλυτών είναι οι βιοκαταλύτες ή ένζυμα, ουσίες πολύπλοκης δομής οι οποίες δρουν καταλυτικά σε βιοχημικές αντιδράσεις. Ενδεχομένως το πλέον χαρακτηριστικό παράδειγμα, που είναι ένα από τα αρχαιότερα που χρησιμοποιήθηκαν από τον άνθρωπο, είναι η μετατροπή της γλυκόζης σε αιθανόλη και διοξείδιο του άνθρακα με τη βοήθεια της ζυμιάσης [16]:

2.2.2. Κατάλυση με βάση τον άνθρακα

Ενδιαφέρον υπάρχει τα τελευταία χρόνια για τις περιπτώσεις κατάλυσης με βάση υλικά του άνθρακα. Αυτό το ενδιαφέρον οφείλεται σε έρευνες που αποδεικνύουν πως η συμμετοχή υλικών βασισμένα σε άνθρακα αλλά και με την προσθήκη άλλων στοιχείων, βελτιώνουν σημαντικά την απόδοση των αντιδράσεων. Τα υλικά αυτά έχουν ως βάση τον άνθρακα και έχουν ενσωματωμένα άλλα στοιχεία όπως καρβίδια, οξειδία, θειάνες και φωσφίδια τόσο των πολύτιμων όσο και των μη πολύτιμων μετάλλων. Τα υλικά αυτά, δίνουν την δυνατότητα για βελτίωση των μορφολογικών και επιφανειακών τους χαρακτηριστικών, μέσω της επεξεργασίας των μηχανικών ατελειών τους, πλευρών, εντάσεων, διασπάσεων και ρυθμίζοντας την ηλεκτρική τους δομή, βελτιώνοντας έτσι την καταλυτική τους ικανότητα. Πρόσφατα ανακαλύφθηκε πως οι καταλύτες με μοναδικά ατομικά μεταλλικά κέντρα, γνωστοί και ως “Single – Atom Catalysts” SACs, είναι τα υλικά με την καλύτερη καταλυτική ικανότητα, με πληθώρα ενεργών κέντρων κατάλυσης και αντικαθιστούν τους καταλύτες με βάση το Pt. Λόγω του ότι τα ατομικά μεταλλικά στοιχεία των καταλυτών υπάρχουν σε πληθώρα στο φλοιό της γης και σε μεγαλύτερο πλήθος από τους πολύτιμους μεταλλικούς καταλύτες, οι παραπάνω κατατάσσονται ως “Καταλύτες Μη- Πολύτιμων Μετάλλων”. [17, 18, 19]

2.2.3. Πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα των υλικών κατάλυσης SACs

Η μεταφορά φορτίου μπορεί να διευκολυνθεί σε αυτές τις περιπτώσεις, με αποτέλεσμα την αύξηση της δραστηριότητας, με τον προσεκτικό έλεγχο του περιβάλλοντος συντονισμού κατά την κατασκευή των SACs. Οι καταλυτικοί μηχανισμοί για ορισμένες αντιδράσεις και θέσεις μπορούν επίσης να εντοπιστούν ευκολότερα, χάρη στους SACs. Επιπλέον το μέγεθος των σωματιδίων τους, είναι κομβικής σημασίας, διότι τα σωματίδια με μικρό μέγεθος μπορούν και επιδρούν καταλυτικά καλύτερα, στην επιφάνεια των αντιδρώντων [18].

Ωστόσο, τα πλεονεκτήματα τους περιορίζονται, όταν ο αριθμός ατόμων των SACs αυξάνεται καθώς τα άτομα έχουν την τάση να επανασυνδέονται. Επιπλέον, ο χώρος αντίδρασης ενδέχεται να γίνει ανενεργός λόγω της ισχυρής αλληλεπίδρασης μεταξύ των μεταλλικών ατόμων. Ένας πρόσθετος παράγοντας που πρέπει να ληφθεί υπόψιν είναι η παραγωγή διατομικών μεταλλικών ηλεκτρολυτών. Λόγω της συνεργιστικής αλληλεπίδρασης μεταξύ των μεταλλικών ατόμων και του περιβάλλον δράσης, αυτή η διαδικασία έχει την δυνατότητα να αλλάξει τις ιδιότητες κάθε μεταλλικού στοιχείου με αποτέλεσμα τελικά, την αύξηση της απόδοσης της αντίδρασης. Τέλος οι SACs, έχουν αποκτήσει ολοένα και μεγαλύτερη δημοφιλία, διότι επιτρέπουν την μείωση χρήσης καταλυτών από πολύτιμα μέταλλα, διατηρώντας όμως την καταλυτική απόδοση μιας αντίδρασης [19].

2.2.4. Ηλεκτροκατάλυση

Κατά τη διεξαγωγή των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων παράγεται ή καταναλώνεται ηλεκτρική ενέργεια στη βάση χημικών μετασχηματισμών. Οι συγκεκριμένοι μετασχηματισμοί ονομάζονται ηλεκτροχημικές αντιδράσεις και πραγματοποιούνται σε ηλεκτρισμένες διεπιφάνειες αγωγών και οφείλονται στη διαφορά δυναμικού. Οι τελευταίες πραγματοποιούνται σε ένα πλήθος τεχνολογικών και βιομηχανικών εφαρμογών. Επί παραδείγματι, η προστασία των μετάλλων από τη διάβρωση περιλαμβάνει την εφαρμογή ηλεκτροχημικών διεργασιών, όπως επίσης και η λειτουργία των κυψελών καυσίμου και των ηλεκτρικών συσσωρευτών. Επιπλέον, ηλεκτροχημικές τεχνικές εφαρμόζονται και στο πλαίσιο της ποιοτικής και ποσοτικής χημικής ανάλυσης και στην οργανική σύνθεση και τη μελέτη οργανικών αντιδράσεων [20,21,22].

Ιδιαίτερο χαρακτηριστικό των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων συνιστά το ότι αυτές, ακολουθούν ένα διαφοροποιημένο σχήμα αντιδράσεων σε ό,τι αφορά τη δημιουργία των προϊόντων. Σε αντίθεση με την περιγραφή των αντιδράσεων, από τη θεωρία της μεταβατικής κατάστασης, σύμφωνα με την οποία τα μόρια των αντιδρώντων συγκρούονται προς αναδιάταξη των χημικών δεσμών και διαμόρφωση ενεργοποιημένων συμπλοκών και, εν τέλει, τελικών προϊόντων, στις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις δεν λαμβάνει χώρα η σύγκρουση των μορίων των αντιδρώντων. Έπειτα, ενώ στην πλειονότητα των χημικών αντιδράσεων εμπλέκεται η μεταφορά θερμότητας, που παρέχεται στο χημικό σύστημα διά της αύξησης της θερμοκρασίας του, στις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις τα αντιδρώντα αποδίδουν ηλεκτρόνια σε στοιχεία που μπορούν να τα προσλάβουν ή δέχονται ηλεκτρόνια από στοιχεία που μπορούν να τα αποδώσουν και κατ' αυτόν τον τρόπο δημιουργείται το ενεργοποιημένο σύμπλοκο που, κατόπιν, μετασχηματίζεται προς τα τελικά παράγωγα των χημικών αυτών διεργασιών [23].

Ο αριθμός των διαδικασιών και διεργασιών που λαμβάνουν χώρα στη βάση ηλεκτροχημικών αντιδράσεων είναι μεγάλος. Στην φύση υπάρχουν αρκετές από τις διεργασίες αυτές όπως, των έμβιων

όντων, η λειτουργία του ανθρώπινου νευρικού συστήματος και η φυτική φωτοσύνθεση, οι οποίες προκύπτουν ως αποτέλεσμα αντιδράσεων ηλεκτροχημικών αντιδράσεων. Επίσης, η ηλεκτροχημεία και η αξιοποίηση ηλεκτροχημικών αντιδράσεων συνιστά έναν εκ των κυρίων παραγόντων εξέλιξης και εφαρμογής της χημείας σε εργαστηριακό, βιομηχανικό και τεχνολογικό επίπεδο, καθώς στον παράγοντα αυτόν βασίζονται μία πληθώρα διαδικασιών, όπως η λειτουργία των μπαταριών, η παραγωγή αλουμινίου από τα κράματά του, η παραγωγή αλκαλιμετάλλων από τήγματα αυτών, η παραγωγή υδρογόνου, η μελέτη πολυμερών και νανοϋλικών κ.ά. [21,22].

Η ηλεκτροκατάλυση συνιστά το φαινόμενο κατά το οποίο ως καταλύτες ηλεκτροχημικών αντιδράσεων (οξειδωσης και αναγωγής) δρουν κατάλληλα, ηλεκτροδιακά υλικά, που αυξάνουν την ταχύτητα μεταφοράς φορτίου (και, συνεπώς, την ένταση του ρεύματος ανταλλαγής) είτε ελαττώνοντας την υπέρταση που απαιτείται για δεδομένη ένταση ρεύματος είτε αυξάνοντας την ένταση του ρεύματος για ορισμένη τιμή υπέρτασης που εφαρμόζεται [24].

Στην ηλεκτροκατάλυση η αλληλεπίδραση μεταξύ του υποστρώματος και των αντιδρώντων είναι ισχυρότερη της απλής προσρόφησης και ασθενέστερη της τάσης σχηματισμού νέων δεσμών στα προϊόντα, ώστε τα προϊόντα που παράγονται άμεσα απελευθερώνονται ταχύτερα. Σημειώνεται ότι η ηλεκτροκαταλυτική ικανότητα ενός υλικού επηρεάζεται από την ικανότητά του να προσροφά τα αντιδρώντα και να εκφορά τα αντιδρώντα, από την κρυσταλλική δομή του και από την ύπαρξη ανεπιθύμητων ουσιών οι οποίες, όταν προσροφώνται, ελαττώνουν τη δραστηριότητα του ηλεκτροκαταλύτη. Γενικά, οι προδιαγραφές των ηλεκτροκαταλυτών είναι οι ακόλουθες [25,26]:

1. Η ικανοποιητική ικανότητά τους να καταλύουν τις επιθυμητές ηλεκτροδιακές αντιδράσεις, χωρίς να καταλύουν ανταγωνιστικές δράσεις.

2. Η ικανότητά τους να μορφοποιούνται ως λεπτά επιστρώματα μιας μεγάλης επιφάνειας επί άλλων ηλεκτροδίων, καθώς αρκετά ηλεκτροκαταλυτικά υλικά είναι υψηλού κόστους (π.χ. λευκόχρυσος, ιρίδιο, ρουθήνιο, νικέλιο, τιτάνιο).

3. Η ηλεκτροχημική τους σταθερότητα στη διάβρωση σε ανοικτό κύκλωμα και, αν χρησιμοποιούνται ως άνοδοι, σε υψηλά θετικά δυναμικά.

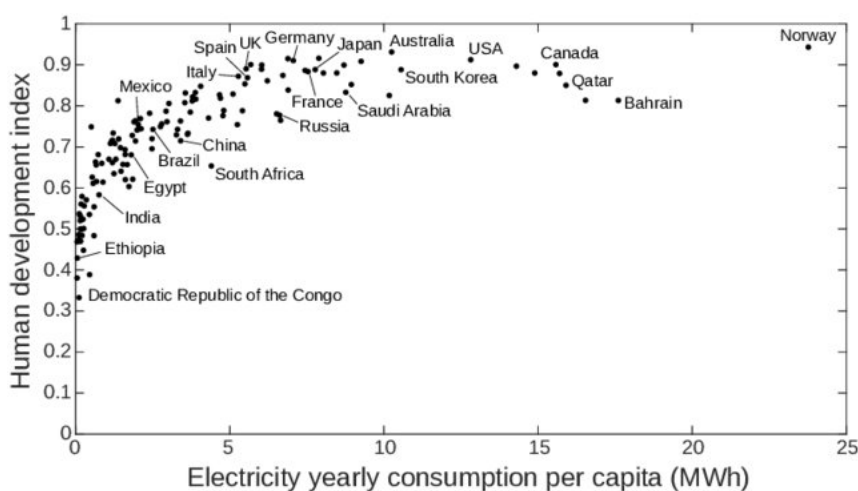
4. Η υψηλή μηχανική τους σταθερότητα.

5. Η ικανότητά τους να διατηρούν τις ηλεκτροκαταλυτικές τους ιδιότητες επί μεγάλο χρονικό διάστημα (κατά προτίμηση, για μερικά έτη).

2.3. Συστήματα αποθήκευσης ενέργειας

2.3.1. Αναγκαιότητα αποθήκευσης ενέργειας

Η αξιοποίηση των ενεργειακών πόρων συνιστά έναν από τους βασικούς πυλώνες οικονομικής και κοινωνικής ανάπτυξης σε διεθνές επίπεδο. Η κατανάλωση ενέργειας συνοδεύει ένα μεγάλο φάσμα ανθρωπίνων δραστηριοτήτων που εκτείνονται από την προετοιμασία του φαγητού μέχρι τη θέρμανση των κατοικιών και τις ανθρώπινες μετακινήσεις από τόπο σε τόπο. Μάλιστα, η χρήση της ηλεκτρικής ενέργειας τον 20^ο και τον 21^ο αιώνα καθορίζει σε σημαντικό βαθμό και την ποιότητα της ζωής του σύγχρονου ανθρώπου, αφού η τελευταία επηρεάζεται πλέον από τη χρήση διαφόρων συσκευών και στοιχείων φωτισμού και, επιπλέον, συνδέεται εν πολλοίς με την άσκηση της επαγγελματικής του δραστηριότητας και τη δυνατότητα άμεσης επικοινωνίας με άλλα άτομα. Έπειτα, η ενεργειακή κατανάλωση συσχετίζεται με την κοινωνική ανάπτυξη σε μία χώρα. Η συσχέτιση αυτή αναπαρίσταται στο **Σχήμα 2.5**, όπου συσχετίζεται η κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας σε μία χώρα με τον Δείκτη Κοινωνικής Ανάπτυξης (Human Development Index, HDI) της χώρας αυτής.



Σχήμα 2.5. Συσχέτιση κοινωνικής ανάπτυξης και ετήσιας κατανάλωσης ηλεκτρικού ρεύματος [27].

Σήμερα η χρήση των συμβατικών πηγών ενέργειας, των ορυκτών καυσίμων, εξυπηρετεί το μεγαλύτερο ποσοστό των διαφόρων ενεργειακών αναγκών. Ωστόσο, η εντατική αξιοποίηση των εν λόγω πόρων, πέρα από τον κίνδυνο της επιταχυνόμενης εξάντλησης αυτών, γεγονός που συνεπάγεται απειλή για την ενεργειακή ασφάλεια των κρατών, έχει ως αποτέλεσμα αξιόλογες περιβαλλοντικές επιπτώσεις που αφορούν τα οικοσυστήματα και την ανθρώπινη υγεία, με σημαντικότερες συνέπειες την ατμοσφαιρική ρύπανση και την κλιματική αλλαγή [4]. Σε μια προσπάθεια να επιβραδυνθεί ή ακόμη και να ανασχεθεί η κλιματική αλλαγή, καθώς και τα ποικίλα προβλήματα που συνεπάγεται η αξιοποίηση των ορυκτών καυσίμων, προωθούνται πολιτικές και πρακτικές από διάφορα κράτη και υπερεθνικούς οργανισμούς, σε μικρότερο ή μεγαλύτερο βαθμό, που αποσκοπούν στη μείωση των εκπομπών των

αερίων του θερμοκηπίου, με έμφαση στον περιορισμό των εκπομπών του διοξειδίου του άνθρακα. Ουσιαστικό ρόλο αναφορικά με την προσπάθεια επίτευξης των εθνικών και υπερθνικών στόχων που διέπουν τον περιορισμό της εξάρτησης των ενεργειακών συστημάτων από τα ορυκτά καύσιμα μπορεί να διαδραματίσει η ανάπτυξη τεχνολογιών αξιοποίησης ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (ΑΠΕ). Οι ΑΠΕ είναι ουσιαστικά ανεξάντλητες και είναι δυνατόν να εξυπηρετήσουν αρκετές από τις κύριες ενεργειακές ανάγκες των ανθρώπινων κοινωνιών, συμπεριλαμβανομένων της ηλεκτροπαραγωγής, της χρήσης μέσω μεταφοράς, της θέρμανσης και της ψύξης των χώρων και της παραγωγής ζεστού νερού χρήσης. Στις ΑΠΕ περιλαμβάνονται η ηλιακή ενέργεια, η αιολική ενέργεια, η υδροηλεκτρική ενέργεια (που αναφέρεται στη λειτουργία υδροηλεκτρικών έργων με μικρή και μεσαία δυναμικότητα), η ενέργεια των κυμάτων, η γεωθερμική ενέργεια, καθώς και η ενέργεια που παράγεται με χρήση ή επεξεργασία βιομάζας. Οι ΑΠΕ παρουσιάζουν γεωγραφική διασπορά και συνεισφέρουν στον περιορισμό της εξάρτησης των κρατών από εξαντλήσιμους και γεωγραφικά συγκεντρωμένους ενεργειακούς πόρους, συμβάλλοντας στην ενεργειακή ασφάλεια και ανεξαρτησία κρατών και υπερεθνικών οργανισμών [28].

Κύριο μειονέκτημα των συστημάτων αξιοποίησης των ΑΠΕ, πέραν της σχετικά χαμηλής ενεργειακής απόδοσης αρκετών από αυτά, είναι η χρονική διακύμανση του αξιοποιούμενου ενεργειακού δυναμικού, με χαρακτηριστικότερα τη διαθεσιμότητα της ηλιακής ενέργειας σε ώρες της ημέρας χωρίς ηλιοφάνεια και τη διαθεσιμότητα της αιολικής ενέργειας σε συνθήκες άπνοιας. Η ηλεκτρική ενέργεια που παράγεται με χρήση φωτοβολταϊκών συστημάτων ή ανεμογεννητριών δεν μπορεί να είναι διαρκής κατά τη διάρκεια της ημέρας, λόγω παρατεταμένων περιόδων απουσίας ηλιοφάνειας (π.χ. τις νυχτερινές ώρες) ή κατάλληλης ταχύτητας ανέμου. Συνακόλουθο ζήτημα αποτελεί και η δυνατότητα κατάλληλης και ασφαλούς αποθήκευσης της ενέργειας από ΑΠΕ για μελλοντική χρήση, όπως επίσης και η παροχή οικονομικών κινήτρων στους παραγωγούς ΑΠΕ για τη διενέργεια επενδύσεων, ιδίως στις περιπτώσεις όπου τα έργα ΑΠΕ χαρακτηρίζονται από υψηλό πάγιο κόστος [29]. Επομένως, η αύξηση της συνεισφοράς των ΑΠΕ στην τελική ενεργειακή κατανάλωση μίας χώρας δυσχεραίνεται σε σημαντικό βαθμό από την απουσία κατάλληλων, αποδοτικών και αποτελεσματικών συστημάτων αποθήκευσης της ενέργειας για μελλοντική χρήση. Ως εκ τούτου, επί του παρόντος, παρ' όλο που οι τεχνολογίες αποθήκευσης της ενέργειας έχουν βελτιωθεί σε σημαντικό βαθμό σε σχέση με τα προηγούμενα έτη, επί του παρόντος τα διαθέσιμα συστήματα μεγάλης κλίμακας δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν αποδοτικά χωρίς υποστήριξη από ένα «φορτίο βάσης» ηλεκτροπαραγωγής, το οποίο υποχρεωτικά προκύπτει από την κατανάλωση ορυκτών καυσίμων [29,30].

Σημειώνεται ότι η ανάγκη αποθήκευσης ενέργειας από ΑΠΕ, όπως αιολικών πάρκων, στο σύστημα παραγωγής η ανάγκη αποθήκευσης ενέργειας από ΑΠΕ καθίσταται αναγκαία, ακόμη και σε ισχυρά διασυνδεδεμένα δίκτυα, όταν το ποσοστό, για παράδειγμα, της αιολικής ενέργειας στο ενεργειακό

μείγμα προσεγγίζει κάποια όρια, πέραν των οποίων η διείσδυσή της επιφέρει αστάθεια στο δίκτυο ηλεκτρικής ενέργειας. Για παράδειγμα, ήδη ορισμένα ηλεκτρικά συστήματα νησιών του Αιγαίου Πελάγους προσεγγίζουν το εν λόγω όριο, οπότε η επιπλέον ανάπτυξη των αιολικών συστημάτων δύναται να καταστεί βιώσιμη μόνον μέσω της εγκατάστασης συστημάτων αποθήκευσης ενέργειας [31].

Με βάση τα παραπάνω, ο διαχειριστής του εκάστοτε ηλεκτρικού δικτύου είναι υποχρεωμένος να προβεί στην αντιμετώπιση των ακόλουθων ακραίων περιπτώσεων [31,32]:

1. Να ενσωματώνει με το βέλτιστο δυνατό τρόπο την παραγωγή από ΑΠΕ και, κυρίως, από αιολικά πάρκα (τα οποία έχουν συνδεθεί κατά κόρον με προβλήματα ευστάθειας της λειτουργίας του δικτύου που οφείλονται στην υψηλή διείσδυση της αιολικής ενέργειας σε αυτό) στο δίκτυο ηλεκτρικής ενέργειας σε περιόδους χαμηλού φορτίου.

2. Να διαχειριστεί τη διαθεσιμότητα μεγάλης ισχύος και ενέργειας σε περιόδους υψηλού φορτίου, ιδίως σε περιόδους αιχμών, εντός σύντομου χρονικού διαστήματος.

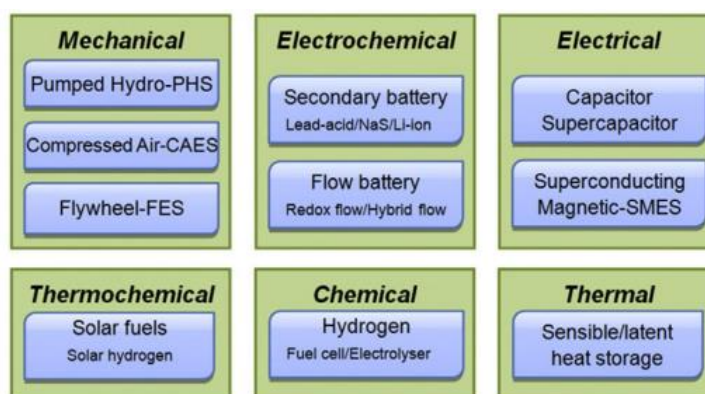
Είναι γεγονός πως το ζήτημα διαχείρισης της ενέργειας από ΑΠΕ καθίσταται τόσο εντονότερο, αλλά και ολοένα και πιο ανελαστικό, όσο μικρότερο είναι το μέγεθος του δικτύου που τροφοδοτείται, συνθήκη που και πάλι αφορά αρκετές περιοχές του ελλαδικού χώρου και, κυρίως, τα νησιά [31]. Τα συστήματα αποθήκευσης ενέργειας λειτουργούν εξομαλυντικά σε ό, τι αφορά τη διαχείριση της παραγωγής ισχύος των μονάδων παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας κατά τη διάρκεια μίας τυπικής ημέρας. Πιο συγκεκριμένα, παρατηρείται ότι διά της κατασκευής κατάλληλων συστημάτων αποθήκευσης ενέργειας το εύρος λειτουργίας των μονάδων παραγωγής περιορίζεται σε σημαντικό βαθμό, με αποτέλεσμα η λειτουργία τους να είναι οικονομικότερη. Έτσι, στην περίπτωση σημαντικής μείωσης του φορτίου του συστήματος, φαινόμενο που παρατηρείται συνήθως κατά τη διάρκεια των νυχτερινών ωρών της ημέρας, οι συμβατικοί σταθμοί παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας παράγουν ισχύ, η οποία υπερβαίνει το φορτίο, της οποίας η περίσσεια αποθηκεύεται για μεταγενέστερη χρήση. Κατ' αυτόν τον τρόπο, ο βαθμός απόδοσης των μονάδων παραγωγής διατηρείται σε υψηλά επίπεδα. Κατά τη διάρκεια των ωρών της ημέρας στις οποίες εμφανίζονται αιχμές, αντί να ενταχθεί επιπρόσθετη μονάδα παραγωγής, συνθήκη που συνεπάγεται σημαντικό κόστος, η επιπρόσθετη ισχύς που απαιτείται παρέχεται από την εκφόρτιση μονάδων αποθήκευσης [32].

2.3.2. Κατηγορίες συστημάτων αποθήκευσης ενέργειας

Οι κατηγορίες συστημάτων αποθήκευσης ενέργειας στηρίζονται στη μετατροπή μιας μορφής ενέργειας (κατά βάση ηλεκτρικής) σε άλλη μορφή και την αποθήκευσή της, ούτως ώστε, όταν ζητηθεί, η αποθηκευμένη ενέργεια να μετατρέπεται πάλι σε ηλεκτρική, η οποία μπορεί να

αξιοποιηθεί για διάφορες χρήσεις [33]. Οι μορφές της ενέργειας που αποθηκεύονται στα συστήματα αποθήκευσης μπορούν να είναι οι εξής, όπως αποτυπώνεται και στο **Σχήμα 2.6.** [33]:

1. Η μηχανική ενέργεια (π.χ. η δυναμική ενέργεια ενός υδάτινου όγκου, η ενέργεια του συμπιεσμένου αέρα, η κινητική ενέργεια ενός σφονδύλου).
2. Η χημική ενέργεια (π.χ. σε συστήματα ηλεκτροχημικής αποθήκευσης, όπως κυψέλες καυσίμου και ηλεκτρικούς συσσωρευτές ή σε συστήματα θερμοχημικής αποθήκευσης ενέργειας).
3. Η ηλεκτρική ενέργεια (π.χ. σε πυκνωτές και υπερπυκνωτές).
4. Η θερμική ενέργεια σε αισθητή ή/και λανθάνουσα μορφή.



Σχήμα 2.6. Κατηγοριοποίηση τεχνολογιών αποθήκευσης ενέργειας, αναλόγως της μορφής της αποθηκευμένης ενέργειας [33].

Τα κύρια διαφορετικά συστήματα αποθήκευσης ενέργειας είναι, οι κυψέλες καυσίμου, οι κυψέλες καυσίμου και οι υπερπυκνωτές. πολυάριθμες τεχνικές εργαστηριακής κλίμακας για την κατανάλωση επικίνδυνων αερίων όπως CO και CO₂ κ.λπ., για τη δημιουργία συνθετικών καυσίμων. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι, καθώς αυτά τα συνθετικά καύσιμα πρέπει να φτάσουν ένα συγκεκριμένο ενεργειακό όριο πριν γίνουν χρήσιμα, οι καταλύτες χρησιμοποιούνται συνήθως για να το ξεπεράσουν το όριο και να προχωρήσει η διαδικασία εκμετάλλευσής τους.

Υπάρχουν σύγχρονοι καταλύτες που μπορούν να παράγουν αποτελεσματικά, οξυγόνο και υδρογόνο ή να μετατρέψουν το διοξείδιο του άνθρακα σε οργανικά καύσιμα που μπορούν να ανακυκλωθούν πολλές φορές στο σύστημα. Επειδή όμως αυτοί οι καταλύτες τελευταίας τεχνολογίας περιέχουν πολύτιμα μέταλλα, η εφαρμογή τους είναι περιορισμένη. Από την άλλη πλευρά, εάν ο κόσμος θέλει να καταργήσει εντελώς τα ορυκτά καύσιμα στο μέλλον, η αποθήκευση ενέργειας είναι ένας κρίσιμος παράγοντας που πρέπει να ληφθεί υπόψη. Αυτό είναι εφικτό εάν μπορούν να δημιουργηθούν αξιόπιστες και σταθερές τεχνολογίες αποθήκευσης ενέργειας μαζί με τη συλλογή ενέργειας. Η αποθήκευση ηλεκτρικής ενέργειας (EES) αποτελεί το κύριο επίκεντρο της έρευνας τα τελευταία χρόνια, επειδή οι περισσότερες πηγές ενέργειας παράγουν ηλεκτρική ενέργεια ως τελική

μορφή φορέα ενέργειας, η οποία στη συνέχεια διανέμεται τοπικά ή μεταφέρεται σε απομακρυσμένες τοποθεσίες. Λόγω της περιορισμένης παροχής λιθίου στον φλοιό της γης, οι μπαταρίες, ιδιαίτερα οι μπαταρίες ιόντων λιθίου που χρησιμοποιούνται επί του παρόντος για αποθήκευση ηλεκτρικής ενέργειας, είναι πιθανό να αποτελούν βραχυπρόθεσμη λύση για την EES. Πολλά νέα υλικά, όπως τα επιχρισμένα με γαδολίνιο άλατα βαρίου (Gd-doped BaCeO₃-BCG), τα οποία είναι στερεά ηλεκτρολυτικά υλικά, δοκιμάζονται σε ηλεκτροχημικές συσκευές λόγω της ισχυρής πρωτονικής αγωγιμότητάς τους σε ατμοσφαιρικές συνθήκες που περιέχουν υδρογόνο και νερό σε θερμοκρασίες μεταξύ 600°C και 900°C NTO. Ωστόσο, υπάρχουν πολλά ζητήματα με τον τρόπο παρασκευής αυτών των υλικών[34].

Μία ακόμα σημαντική κατηγορία είναι αυτή των Pt-Co και Pt-Ni. Οι καταλύτες Pt-Co και Pt-Ni έχουν επιδείξει υψηλή ανθεκτικότητα και απόδοση και θεωρούνται υποσχόμενοι καταλύτες για τα κύτταρα καυσίμου. Ερευνητές έχουν επίσης εστιάσει στο να βελτιστοποιήσουν τη μορφολογία αυτών των καταλυτών, μερικές φορές επικεντρώνονται σε ανοικτές δομές νανοκλάδων. Ωστόσο, η πρόκληση προκύπτει από τη δυσκολία της τροποποίησης αυτών των δομών λόγω της αγνοούμενης ακόμη διαδικασίας σχηματισμού και των ξεχωριστών χημικών ιδιοτήτων των στοιχείων Co και Ni. Αυτό αποτελεί ιδιαίτερη δυσκολία στην περίπτωση των νανοδενδριτών Pt-Co, καθώς αντιμετωπίζουν τα εξής προβλήματα: (i) δυσκολία στην επαρκή μείωση του Co λόγω του δυναμικού οξειδοαναγωγής του Co, (ii) δυσκολία στον σχηματισμό κράματος Pt-Co λόγω της αναντιστοιχίας των κρυσταλλικών δομών των δύο στοιχείων και (iii) ανάγκη για αυστηρές διαδικασίες σύνθεσης του Co σε σύγκριση με άλλα μέταλλα [35].

2.4. Ηλεκτρόλυση

Το ζήτημα της σπανιότητας των πόρων και της υποβάθμισης του περιβάλλοντος επιδεινώνεται όσο αναπτύσσεται η οικονομία της κοινωνίας και αποτελεί άμεση απειλή για τη ζωή και την πρόοδο του ανθρώπου. Η ανάπτυξη νέων ανανεώσιμων πηγών ενέργειας είναι επικείμενη. Λόγω της έλλειψης ρύπανσης, της υψηλής ενεργειακής πυκνότητας και της βιωσιμότητας, το υδρογόνο θεωρείται ως η πιο βιώσιμη αντικατάσταση των μη ανανεώσιμων ορυκτών καυσίμων [36].

Οι ηλεκτρολύτες αποτελούν ουσίες των οποίων τα διαλύματα ή τα τήγματα άγουν το ηλεκτρικό ρεύμα. Η αγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος συνοδεύεται από εξαναγκασμένες (μη αυθόρμητες) χημικές μεταβολές στη βάση χημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στη διεπιφάνεια ενός στερεού ελάσματος (ηλεκτροδίου) και του ηλεκτρολύτη. Στην υγρή κατάσταση ενός τήγματος άλατος τα ιόντα των μετάλλων είναι ευκίνητα και, κατά συνέπεια, μπορούν να μεταφέρουν την ηλεκτρική ενέργεια εντός του νερού. Στα υδατικά διαλύματα των αλάτων, τα άλατα διαλύονται και δίστανται στα ιόντα τους εντός του διαλύτη και περιβαλλόμενα εξωτερικά από τα

όρια του νερού, μπορούν να μετακινηθούν ελεύθερα εντός του διαλύματος μεταφέροντας το ηλεκτρικό ρεύμα. Ηλεκτρολύτες θεωρούνται επίσης τα διαλύματα βάσεων και οξέων που είναι ομοιοπολικές ενώσεις και των οποίων τα αντίστοιχα ιόντα σχηματίζονται διά της αλληλεπίδρασης των μορίων τους με το νερό σε αντιδράσεις ιοντισμού. Ενώ, ως ηλεκτρολύτες νοούνται συνήθως τα συστήματα σε υγρή φάση (διαλύματα ή τήγματα), ονομάζονται γενικότερα και ηλεκτρολύτες με ίδια συστατικά όπως τα άλατα, οξέα και βάσεις [37].

Δύο αντιδράσεις εμπλέκονται στην ηλεκτρόλυση του νερού: η αντίδραση έκλυσης οξυγόνου (OER) στην άνοδο και η αντίδραση έκλυσης υδρογόνου (HER) στην κάθοδο. Σε ένα διάλυμα ηλεκτρολυτών παρατηρείται η αυθόρμητη οξειδοαναγωγική αντίδραση μεταφοράς ηλεκτρονίων μεταξύ των στοιχείων A και B στη βάση της ακόλουθης χημικής εξίσωσης[38,39]:



όπου X και Y οι ατομικοί αριθμοί των A και B και n ο αριθμός των ηλεκτρονίων, τα οποία μεταφέρονται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Αν η παραπάνω αντίδραση λαμβάνει χώρα σε ομογενές διάλυμα η τυχαία κίνηση των ηλεκτρονίων πραγματοποιείται σε τυχαίες διευθύνσεις και είναι αδύνατη η προσανατολισμένη κίνηση ηλεκτρικού φορτίου. Αν εντός του ηλεκτρολυτικού διαλύματος τοποθετηθούν δύο ηλεκτρικά αγώγιμες επιφάνειες, που συνδέονται με μεταλλικό ηλεκτρικό αγωγό, ούτως ώστε να βρίσκονται σε ηλεκτρική επαφή, η αντίδραση μπορεί να πραγματοποιηθεί αυθόρμητα σε δύο σημεία. Στη μία επιφάνεια θα οξειδώνεται το A και στην άλλη επιφάνεια θα ανάγεται το B ως ακολούθως:

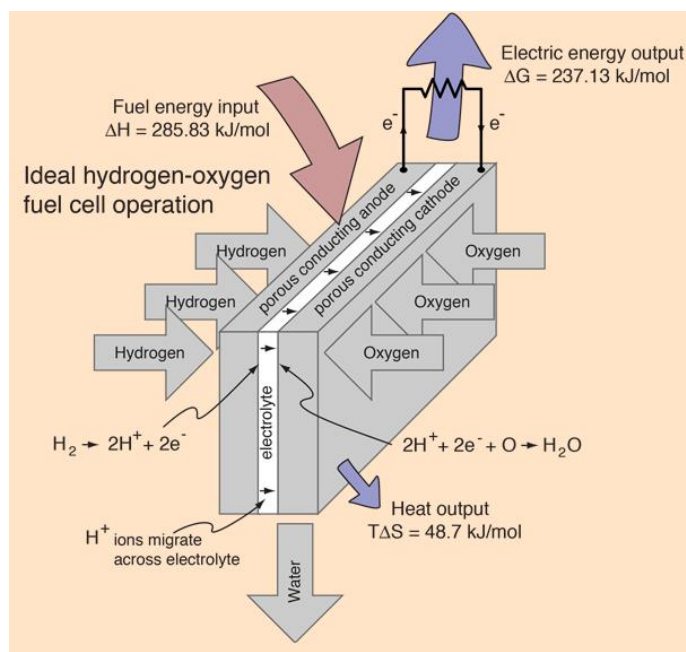


Οι αντίστροφες χημικές αντιδράσεις δεν είναι αυθόρμητες και προϋποθέτουν την εφαρμογή διαφοράς δυναμικού μεταξύ των ηλεκτροδίων.

Μια μέθοδος για τη βελτίωση της απόδοσης του HER είναι η τοποθέτηση ενός τρισδιάστατου ηλεκτροκαταλύτη μεταλλικού δικτύου που αποτελείται από ένα κράμα RhNi (S-RhNi). Μια άλλη απλή μέθοδος για τη δημιουργία ενός καταλύτη υψηλής απόδοσης και χαμηλού κόστους, είναι η χρήση νανοσωλήνων άνθρακα που αναπτύσσονται επί της αντίδρασης. Η περιγραφή των σωματιδίων Ni στον αφρό νικελίου θα πρέπει να ενθαρρύνει περισσότερη έρευνα στους καταλύτες μετάλλων μεταπτώσεως για την έκλυση υδρογόνου σε όξινες συνθήκες [40,41].

Στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα εμφανίζονται δύο οξειδοαναγωγικά ζεύγη ουσιών που προκύπτουν διά της αλληλεπίδρασης των στοιχείων του διαλύματος με τις μεταλλικές επιφάνειες. Η παραπάνω διάταξη λειτουργεί ως κλειστό κύκλωμα στη βάση των συνεχών οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων μεταφοράς φορτίου στα δύο ηλεκτρόδια. Το ηλεκτρολυτικό διάλυμα με κάθε μεταλλική

επιφάνεια (ηλεκτρόδιο) χαρακτηρίζονται ως διαμέρισμα ηλεκτροδίου και σε κάθε ηλεκτροχημικό στοιχείο συναντώνται δύο διαμερίσματα ηλεκτροδίου. Τα ηλεκτροχημικά στοιχεία κατηγοριοποιούνται σε γαλβανικά και ηλεκτρολυτικά. Στα πρώτα παράγεται ηλεκτρικό ρεύμα στη βάση των αυθόρμητων οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στα ηλεκτρόδια και στα δεύτερα καταναλώνεται ηλεκτρικό ρεύμα στη βάση της σύνδεσης του ηλεκτροχημικού στοιχείου με μία ηλεκτρική πηγή [43].



Σχήμα 2.7. Ηλεκτρόλυση σε κυψέλη υδρογόνου - οξυγόνου [42].

Είναι άξιο αναφοράς, πως δεν μετατρέπεται όλη η ηλεκτρική ενέργεια που χρησιμοποιείται στην ηλεκτρόλυση του νερού σε χημική ενέργεια του υδρογόνου. Η οξείδωση με τέσσερα ηλεκτρόνια του νερού σε οξυγόνο στην άνοδο σε μια καλά σχεδιασμένη κυψέλη απαιτεί το υψηλό δυναμικό. Αυτό σημαίνει πως τμήμα της ηλεκτρικής ενέργειας δεν είναι ικανή για την ηλεκτρόλυση του νερού και έτσι υπάρχουν απώλειες στην απόδοση της αντίδρασης. Ένας αποτελεσματικός και προσιτός ηλεκτροκαταλύτης δεν έχει ακόμη δημιουργηθεί για να επιταχύνει αυτή την αντίδραση. Το πρότυπο τελευταίας τεχνολογίας για αυτήν την οξείδωση είναι τα κράματα πλατίνας [44,45].

Το Pt και τα κράματά του παρουσιάζουν την καλύτερη ηλεκτροκαταλυτική δραστηριότητα με την υψηλότερη πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής από τους πολλούς προσβάσιμους καταλύτες. Ωστόσο, η μεγάλης κλίμακας παραγωγή υδρογόνου αντιμετωπίζει σημαντικά εμπόδια λόγω του υψηλού κόστους και της περιορισμένης προσφοράς του. Έχουν γίνει πολυάριθμες προσπάθειες για τη δημιουργία ηλεκτροκαταλυτών χωρίς Pt, συμπεριλαμβανομένης της ανάπτυξης μεταλλικών κραμάτων, καρβιδίων, φωσφιδίων, βοριδίων, σουλφιδίων και νιτριδίων [46-51].

Για την κατασκευή των ηλεκτροδίων χρησιμοποιούνται υλικά που είναι καλοί αγωγοί του ηλεκτρικού ρεύματος, καθώς και ημιαγωγοί. Τα μέταλλα συνιστούν το συνηθέστερο υλικό κατασκευής των ηλεκτροδίων, αφού αυτά διαθέτουν υψηλές τιμές ηλεκτροθετικότητας [52].

Η τεχνική της ηλεκτρόλυσης του νερού είναι μια από τις πιο αποτελεσματικές μεθόδους για την παραγωγή υδρογόνου σε θερμοκρασία δωματίου. Αναπτύχθηκε το 1800, αφού είχε παρατηρηθεί ότι όταν βυθίζονταν δύο μεταλλικές ράβδοι (τα ηλεκτρόδια) σε ορισμένα διαλύματα (τους ηλεκτρολύτες) και οι ράβδοι συνδέονταν με μία μπαταρία, το ηλεκτρικό ρεύμα κυκλοφορούσε διά μέσου του ηλεκτρολύτη και μάλιστα στο ένα (ή και στα δύο) ηλεκτρόδια εναποτίθετο κάποια ουσία [53]. Οι εφαρμογές της ηλεκτρόλυσης είναι ευρείες και περιλαμβάνουν την παραγωγή υλικών, την αναβάθμιση των ιδιοτήτων των επιφανειών των μετάλλων κ.ά. Στην πρώτη περίπτωση με την ηλεκτρόλυση μπορούν και παράγονται υλικά με το χαμηλότερο δυνατό κόστος, παρ' όλο που μπορούν να προκύψουν και από άλλες διεργασίες [54,55]. Στην περίπτωση των ηλεκτρολυτικών επιμεταλλώσεων η επιφάνεια ενός μετάλλου (ή εν γένει ενός αγωγίμου αντικειμένου) καλύπτεται με στρώμα ενός άλλου μετάλλου, ώστε να αυξηθεί η αντοχή του μετάλλου στην οξείδωση ή τη διάβρωση. Τα πλέον δραστικά μέταλλα, δηλαδή τα αλκάλια και αλκαλικές γαίες, καθώς και το αργίλιο, παράγονται συνήθως με ηλεκτρόλυση τήγματος των χλωριούχων αλάτων ή των υδροξειδίων των μετάλλων. Μάλιστα, αρκετά από αυτά απομονώθηκαν πρώτη φορά σε καθαρή κατάσταση διά της ηλεκτρόλυσης από τον χημικό Humphry Davy στις αρχές του 19ου αιώνα [52].

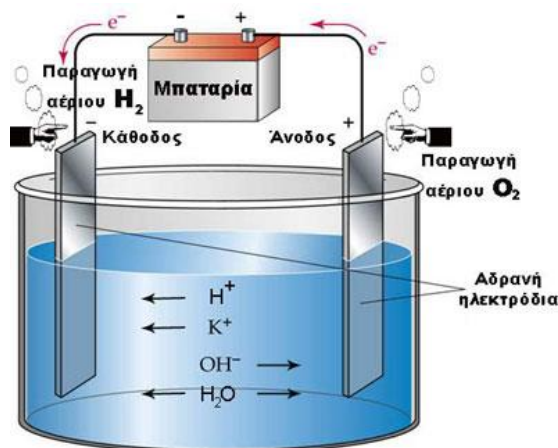
Η κυψέλη ηλεκτρόλυσης νερού έχει τυπικό δυναμικό $-1,23 \text{ V}$ στους 25°C σε $\text{pH } 0$. Αυτή η ενδόθερμη αντίδραση, η οποία μπορεί να ποσοτικοποιηθεί χρησιμοποιώντας την εξίσωση Nernst, θα διατηρήσει $-1,23 \text{ V}$ στους 25°C ακόμη και όταν το pH είναι 7. Η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs για αυτή την αντίδραση είναι $\Delta G = +2,46 \text{ eV}$ ή $237,2 \text{ kJ/mol}$. Υπάρχει περισσότερη ελεύθερη ενέργεια Gibbs από ό,τι συνήθως στην ηλεκτρόλυση του νερού, όπως αποδεικνύεται από την αρνητική τάση. Η τροφοδοσία του συστήματος με ενέργεια στις σωστές ποσότητες είναι απαραίτητη τόσο για τη διάσπαση του νερού όσο και για το σχηματισμό αερίων. Οι καταλύτες ναοφύλλων οξυυδροξειδίου CoNi , οι οποίοι παρέχουν υψηλή απόδοση και σταθερότητα σε αλκαλικές συνθήκες, είναι μια άλλη οικονομικά αποδοτική μέθοδος διάσπασης νερού [56].

Οι κυριότερες χημικές ουσίες που παράγονται με ηλεκτρόλυση είναι οι ακόλουθες [52]:

1. Το υδρογόνο, το οξυγόνο, το φθόριο, το όζον και το χλώριο.
2. Τα υδροξείδια του καλίου και του νατρίου, το υπεροξείδιο του υδρογόνου, το διοξείδιο του μαγγανίου, το οξείδιο του μονοσθενούς χαλκού και οι ενώσεις S_2O_8 , N_2O_5 , AsH_3 , NH_2OH .

3. Ιόντα, όπως τα SnO_3^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, MnO_4^- , BrO_3^- , ClO_2^- , ClO_3^- κ.ά. και, κατ' επέκτασιν, άλατα αυτών των ιόντων.

Στο Σχήμα 2.8. απεικονίζεται πολύ απλουστευτικά η ηλεκτρόλυση του νερού προς παραγωγή υδρογόνου και οξυγόνου.



Σχήμα 2.8. Ηλεκτρόλυση του νερού [34].

2.5. Κυψέλες καυσίμου

Συνεπώς η ανάγκη για συστήματα υψηλής απόδοσης τα οποία είναι φιλικά προς το περιβάλλον αποτελούν είναι προφανής. Σε αυτήν την κατεύθυνση οι κυψέλες καυσίμου προσφέρουν σημαντικά πλεονεκτήματα μεταξύ αυτών την υψηλή απόδοση ηλεκτροχημικών αντιδράσεων και χαμηλές εκπομπές καυσίμου [57]. Μια κυψέλη καυσίμου είναι μια ηλεκτροχημική συσκευή η οποία μετατρέπει συνεχώς και άμεσα την χημική ενέργεια που παρέχεται μέσω του καυσίμου και οξειδωτικού σε ηλεκτρική [58]. Πρακτικά η εσωτερική καύση αντικαθιστάτε από πιο αποδοτική και μη ρυπογόνο πηγή ενέργειας. Για παράδειγμα ηλεκτροχημικοί αντιδραστήρες, κυψέλες καυσίμου αποτελούνται από δύο ηλεκτρόδια, την άνοδο και την κάθοδο, στις οποίες ηλεκτροχημικές αντιδράσεις λαμβάνουν μέρος και ανάμεσα στον ηλεκτρολύτη. Στην άνοδο υπάρχει το αρνητικό ηλεκτρόδιο στο οποίο μεταφέρεται το καύσιμο και επιδέχεται οξείδωση και η στην κάθοδο που υπάρχει το θετικό ηλεκτρόδιο στο οποίο το οξειδωτικό, το οποίο στις περισσότερες περιπτώσεις είναι το οξυγόνο, παρέχεται και ανάγεται. Η πρώτη κυψέλη καυσίμου αναπτύχθηκε από τον William Robert Grove το 1839 μέσω της ανακάλυψης της αντίστροφης ηλεκτρόλυσης [59].

Κάθε κυψέλη καυσίμου αποτελείται από τρία κύρια δομικά μέρη, που είναι τα ακόλουθα:

1. Το ηλεκτρόδιο ανόδου.
2. Το ηλεκτρόδιο καθόδου.
3. Τον ηλεκτρολύτη.

Τα ηλεκτρόδια ανόδου και καθόδου αποτελούν αγωγούς ηλεκτρονίων και δεν άγουν ιόντα, ενώ σχεδιάζονται με τέτοιο τρόπο ώστε να δρουν ως ηλεκτροκαταλύτες, ώστε να επιταχύνουν τις αντιδράσεις οξειδωσης ή αναγωγής που πραγματοποιούνται επί αυτών. Τα ηλεκτρόδια ενώνονται μεταξύ τους με ηλεκτρικό αγωγό και διαχωρίζονται μεταξύ τους από υγρό ή στερεό ηλεκτρολύτη, ο οποίος είναι καλός αγωγός ιόντων και μονωτής των ηλεκτρονίων. Με τη μεταφορά του ηλεκτρικού φορτίου εντός του ηλεκτρολύτη σχηματίζεται ένα κλειστό κύκλωμα. Η κυψέλη καυσίμου παράγει ηλεκτρική ενέργεια καθόσον τροφοδοτείται με καύσιμη ύλη [60]. Οι κυψέλες καυσίμου έχουν ένα μοναδικό πλεονέκτημα έναντι άλλων τεχνολογιών παραγωγής ενέργειας. Η δωρεάν, πολύ πυκνή ενέργεια μετατρέπεται αμέσως σε ηλεκτρική ενέργεια χωρίς ρύπανση χωρίς να συμβάλλει στην υπερθέρμανση του πλανήτη. Οι κυψέλες καυσίμου δεν παράγουν ανεπιθύμητα υποπροϊόντα (CO₂, SO₂, οξείδια του αζώτου ή σωματίδια) που συνδέονται συνήθως με την οξείδωση ορυκτών καυσίμων σε συμβατικά συστήματα μετατροπής ενέργειας, επειδή δεν εμπλέκονται αντιδράσεις καύσης σε αυτά. Ως εκ τούτου, οι κυψέλες καυσίμου είναι φιλικές προς το περιβάλλον. Ωστόσο, σε σύγκριση με τις μπαταρίες, οι οποίες πρέπει να επαναφορτιστούν μετά τη χρήση, οι κυψέλες καυσίμου έχουν τα πρόσθετα πλεονεκτήματα ότι είναι ελαφρύτερες, πιο αθόρυβες, πιο καθαρές και χωρίς κραδασμούς. Είναι προτιμώμενες επιλογές για χρήση ως συμπλήρωμα των μπαταριών λόγω αυτών των παραγόντων. Οι κυψέλες καυσίμου έχουν τη δυνατότητα να αντικαταστήσουν τους κινητήρες εσωτερικής καύσης στα αυτοκίνητα λόγω της ενεργειακής τους απόδοσης, της καθαρότητάς τους και του γεγονότος ότι μπορούν να λειτουργούν με διαφορετικά καύσιμα. Επιπλέον, κατευθύνουν τις κυψέλες καυσίμου, τους ενεργούς υδρογονάνθρακες στη στοιβία κυψελών καυσίμου χωρίς να χρειάζεται αναμορφωτής για την παραγωγή υδρογόνου [61-63].

Η χρήση των κυψελών καυσίμου εμφανίζει τα εξής πλεονεκτήματα:

1. Υψηλή απόδοση εν σχέση με τις συμβατικές θερμικές μηχανές.
2. Μηδενικές εκπομπές αερίων θερμοκηπίου κατά τη χρήση τους καθαυτή.
3. Δεν περιλαμβάνουν κινούμενα μέρη και, επομένως, η λειτουργία τους συνεπάγεται χαμηλότερα επίπεδα θορύβου.

Από την άλλη, τα εν λόγω συστήματα εμφανίζουν τα εξής μειονεκτήματα, τουλάχιστον επί του παρόντος:

1. Υψηλό κόστος (π.χ. υλικών, εργατικών).
2. Σχετικά χαμηλή διάρκεια των μεμβρανών και των ηλεκτροκαταλυτών που χρησιμοποιούνται.

3. Ειδικότερα, για τις συνήθεις κυψέλες καυσίμου, που χρησιμοποιούν υδρογόνο, έλλειψη κατάλληλης υποδομής για τη διαχείριση του υδρογόνου, ώστε υπάρχουν δυσκολίες στην παραγωγή, τη μεταφορά και την αποθήκευσή του [59]. Οι βασικές τεχνολογίες κυψελών καυσίμου είναι οι κάτωθι:

1. Κυψέλη πολυμερικού ηλεκτρολύτη (Polymer Electrolyte Membrane, PEM).
2. Αλκαλική κυψέλη (Alkaline Fuel Cell, AFC).
3. Κυψέλη φωσφορικού οξέος (Phosphoric Acid, PAFC).
4. Κυψέλη μεθανόλης (Direct Methanol Fuel Cell, DMFC).
5. Κυψέλη τήγματος ανθρακικών αλάτων (Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC).
6. Κυψέλη στερεών οξειδίων (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC).

Βασικά χαρακτηριστικά, πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των διαφόρων τεχνολογιών που χρησιμοποιούν υδρογόνο ή καύσιμο από όπου μπορεί να ανακτηθεί υδρογόνο (PEM, AFC, PAFC, MCFC, SOFC) δίνονται στον **Πίνακα 2.1**.

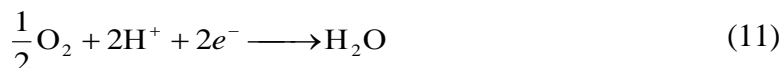
Τεχνολογία	Συνήθης ηλεκτρολύτης	Απόδοση	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
PEM	Υπερφθοριωμένο σουλφονικό οξύ	60% (μεταφορές), 35% (άλλες χρήσεις)	1. Ο στερεός ηλεκτρολύτης περιορίζει τη διάβρωση 2. Δυνατότητα λειτουργίας σε χαμηλές θερμοκρασίες 3. Ταχεία έναρξη λειτουργίας	1. Υψηλό κόστος καταλύτη 2. Απώλειες θερμότητας 3. Αργή διαδικασία ORR 4. Υψηλές απαιτήσεις σε καταλύτη
AFC	Υδατικό διάλυμα KOH σε φορέα	60%	1. Ταχεία αντίδραση στην κάθοδο, που οδηγεί σε υψηλή απόδοση 2. Χαμηλό κόστος υλικού	1. Ευαισθησία στο CO ₂ του καυσίμου και του αέρα 2. Δυσκολίες στη χρήση του ηλεκτρολύτη
PAFC	Φωσφορικό οξύ σε φορέα	40%	1. Δυνατότητα λειτουργίας σε υψηλές θερμοκρασίες 2. Αυξημένη αντοχή σε ακαθαρσίες του καυσίμου	1. Υψηλό κόστος καταλύτη 2. Μεγάλος χρόνος έναρξης λειτουργίας 3. Χαμηλή ένταση ρεύματος και χαμηλή ηλεκτρική ισχύς
MCFC	Διάλυμα Li ₂ CO ₃ , Na ₂ CO ₃ ή/και K ₂ CO ₃ σε φορέα	45-50%	1. Υψηλή απόδοση 2. Ευελιξία στη χρήση καυσίμου 3. Ευελιξία στη χρήση καταλυτών 4. Κατάλληλος για ΣΗΘ	1. Διάβρωση και διακοπή λειτουργίας σε υψηλές θερμοκρασίες 2. Μεγάλος χρόνος έναρξης λειτουργίας 3. Χαμηλή ένταση ρεύματος
SOFC	Ζιρκονία σταθεροποιημένη με υττρία	60%	1. Υψηλή απόδοση 2. Ευελιξία στη χρήση καυσίμου 3. Ευελιξία στη χρήση καταλύτη 4. Στερεός ηλεκτρολύτης Κατάλληλος για ΣΗΘ	1. Διάβρωση και διακοπή λειτουργίας σε υψηλές θερμοκρασίες 2. Περιορισμοί και μεγάλος χρόνος έναρξης λειτουργίας σε υψηλές θερμοκρασίες

Πίνακας 2.1. Βασικά χαρακτηριστικά, πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των PEM, AFC, PAFC, MCFC, SOFC [50, 64, 65, 66].

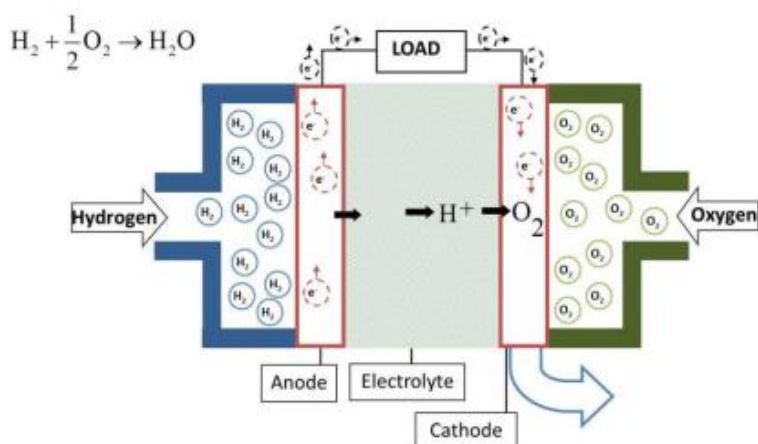
Στην άνοδο μιας κυψέλης καυσίμου PEM, πραγματοποιείται η αντίδραση οξείδωσης:



Η αντίδραση αναγωγής της καθόδου είναι:



Επομένως, η συνολική αντίδραση είναι:



Σχήμα 2.9. Αρχή λειτουργίας κυψέλης PEM [68].

Οι κυψέλες PEM αναπτύσσονται εδώ και τουλάχιστον δύο δεκαετίες κυρίως ως δυνητικά συστήματα αντικατάστασης των μηχανών εσωτερικής καύσης σε ηλεκτρικά επιβατικά οχήματα με ανάγκες σε ηλεκτρική ισχύ της τάξης των 50-100 kW. Ωστόσο, τελευταία γίνεται προσπάθεια για ενσωμάτωσή τους σε μεγαλύτερα οχήματα με ανάγκες σε ηλεκτρική ισχύ της τάξης των μερικών εκατοντάδων kW (λεωφορεία, φορτηγά), ως βοηθητικές πηγές ισχύος, σε μικρής κλίμακας σταθμούς παραγωγής μερικών kW στο πλαίσιο της συμπαραγωγής ηλεκτρισμού και θερμότητας (ΣΗΘ) για την κάλυψη των αναγκών κατοικιών, ακόμη και σε μικρότερες τάξεις μεγέθους των μερικών W για φορητές ηλεκτρονικές συσκευές. Στη μετάβαση στην εποχή της οικονομίας του υδρογόνου, μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων που τροφοδοτείται με υδρογόνο [69].

Οι κυψέλες καυσίμου (H₂-PEMFCs) αναμένεται να διαδραματίσουν εξέχοντα ρόλο στην αυτοκινητοβιομηχανία και φορητές εφαρμογές, λόγω της υψηλής απόδοσης, της υψηλής πυκνότητας ισχύος, της γρήγορης εκκίνησης, της χαμηλής και αθόρυβη λειτουργίας. Στα κύτταρα καυσίμου μεμβράνης (PEMFCs), τα οποία λειτουργούν με μεθανόλη ως καύσιμο, πραγματοποιούνται δύο βασικές αντιδράσεις. Η πρώτη είναι η αντίδραση αναγωγής οξυγόνου (ORR) στο κάθοδο, ενώ η δεύτερη είναι η αντίδραση οξείδωσης της μεθανόλης (MOR) στην άνοδο [70].

Τα PEMFCs είναι σε θέση να παράγουν ηλεκτρική ενέργεια για να τροφοδοτήσουν διάφορα συστήματα, γεγονός που τα καθιστά ελαφριά, βιώσιμα, καθαρά και αποδοτικά συστήματα μετατροπής ενέργειας. Στα τελευταία χρόνια, η έρευνα έχει επικεντρωθεί στη βελτίωση της απόδοσης του Pt-βάσης νανοκαταλύτη με κοίλη οκταεδρική μορφολογία, καθώς αυτή η δομή προσφέρει εξαιρετικές χημικές και φυσικές ιδιότητες λόγω της τρισδιάστατης δομής και της αυξημένης επιφάνειας προς όγκο. Επιπλέον, αναζητούνται βελτιώσεις στο σχήμα των νανοκρυστάλλων Pt, τη δημιουργία κραμάτων Pt, το σχηματισμό δομών πυρήνα-κελύφους και την ικανότητα των καταλυτών να μην μειώνουν την απόδοσή τους, παρουσία ανεπιθύμητων προϊόντων της αντίδρασης. Αυτές οι βελτιώσεις αποσκοπούν στην αύξηση της μαζικής δραστηριότητας του Pt και στην προηγμένη χρήση του Pt στα συγκροτήματα ηλεκτροδίων (MEAs), με στόχο τη μείωση της ποσότητας του Pt που απαιτείται μειώνοντας την φόρτωση του Pt [71].

Για τη διασφάλιση της βέλτιστης απόδοσής τους και ταυτόχρονα εξάλειψη των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου, τα H₂-PEMFC πρέπει να τροφοδοτούνται με καθαρό υδρογόνο. Ωστόσο, δεν προτιμώνται οι τεχνολογίες παραγωγής καθαρού υδρογόνου μεγάλης κλίμακας, διότι η το σχετικό κόστος εξακολουθεί να είναι εξαιρετικά υψηλό. Ενδεικτικά, αυτή τη στιγμή λιγότερο από το 5% του παγκόσμιου παραγόμενου υδρογόνου προέρχεται από ηλεκτρόλυση νερού [220]. Τα σημαντικά πλεονεκτήματά των PEM, πέραν αυτών που αναφέρονται στον Πίνακα, περιλαμβάνουν τα κάτωθι [69,72]:

1. Η συμπαγής τους δομή και το μικρό τους βάρος, που οφείλονται στη χρήση στερεών πολυμερικών ηλεκτροκαταλυτικών μεμβρανών.

2. Η δυνατότητά τους για λειτουργία σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες (π.χ. 80°C), που αναφέρεται στον **Πίνακα 2.1**, συνεπάγεται την καταλληλότητά τους για χρήσεις που περιλαμβάνουν συχνές ενάρξεις και διακοπές λειτουργίας του συστήματος και όπου ζητείται η ευελιξία του συστήματος σε μεταβολές του φορτίου προς κάλυψη.

3. Η χρήση λεπτών μεμβρανών συνεπάγεται μικρότερη ωμική αντίσταση και λειτουργία σε υψηλότερες πυκνότητες ρεύματος και ισχύος.

4. Η ευκολία στην κατασκευή στερεών πολυμερικών μεμβρανών.

Οι πλάκες ηλεκτροδίων σε ένα τυπικό συγκρότημα ηλεκτροδίων μεμβράνης (MEA) κατασκευάζονται συχνά από ευγενή μέταλλα, νικέλιο ή νανοσωλήνες άνθρακα και επικαλύπτονται με καταλύτη για μεγαλύτερη απόδοση (όπως πλατίνα, σωματίδια νανοσιδήρου ή παλλάδιο). Ως ενθαρρυντική εναλλακτική λύση στα πιο δαπανηρά ισοδύναμα που περιέχουν Pt για τη διαδικασία μείωσης οξυγόνου, έχουν δημιουργηθεί ηλεκτροκαταλύτες με βάση το Fe-N-C (ORR) [73,74].

Το δεύτερο από τα παραπάνω πλεονεκτήματα οδηγεί σε μεγαλύτερη διάρκεια ζωής των συστημάτων. Ωστόσο, η λειτουργία μιας PEM προϋποθέτει τη χρήση ενός καταλύτη από ευγενές μέταλλο (συνήθως από λευκόχρυσο), ώστε να πραγματοποιείται ο διαχωρισμός των ηλεκτρονίων και των πρωτονίων του υδρογόνου, γεγονός που αυξάνει σημαντικά το κόστος του συστήματος. Ο καταλύτης από λευκόχρυσο είναι δε εξαιρετικά επιρρεπής στη δηλητηρίασή του από μονοξειδίο του άνθρακα. Επομένως, είναι αναγκαία η χρήση κάποιου επιπρόσθετου συστήματος (π.χ. αντιδραστήρα) που περιορίζει τη συγκέντρωση του μονοξειδίου του άνθρακα στο καύσιμο, στην περίπτωση που το υδρογόνο προκύπτει από επεξεργασία αλκοολών ή υδρογονανθράκων, στοιχείο που αυξάνει περαιτέρω το κόστος του συστήματος. Οι αλκοόλες είναι ένα από τα πολλά καύσιμα που μπορούν να μετατραπούν σε υδρογόνο. Είναι ιδιαίτερα ελπιδοφόρα ως καύσιμο για κυψέλες καυσίμου, επειδή αποικοδομούνται εύκολα στο νερό και παράγουν ένα μείγμα πλούσιο σε υδρογόνο. Λόγω της εύκολης παραγωγής της από ανανεώσιμες πηγές και της συγκριτικά υψηλής συγκέντρωσης υδρογόνου, η βιοαιθανόλη είναι ιδιαίτερα σημαντική [75]. Οι ερευνητικές ομάδες που διερευνούν τη λειτουργία των PEM εξετάζουν επί του παρόντος τη δυνατότητα χρήσης καταλυτών από λευκόχρυσο και ρουθίνιο, που είναι πιο ανθεκτικοί στο μονοξειδίο του άνθρακα [69]. Πρόσφατες πειραματικές μελέτες έχουν αναδείξει τα προβλήματα που δημιουργούν τα παρασιτικά ρεύματα στο συγκεκριμένο τύπο κυψελών. Πιο συγκεκριμένα τέτοια ρεύματα δημιουργούνται κυρίως από, διαβρώσεις των ηλεκτροδίων, διαφυγή φορτίων, απώλεια ηλεκτρικής ενέργειας σε θερμότητα, είτε ανεπιθύμητες παράλληλες αντιδράσεις, έχουν ως αποτέλεσμα μείωση της απόδοσης της συσκευής και του χρόνου ζωής τους [73].

Η χρήση στερεού ηλεκτρολύτη αντί για υγρό καθιστά απλούστερη και λιγότερο δαπανηρή τη σφράγιση των αερίων ανόδου και καθόδου. Αυτό μπορεί να παρατείνει τη διάρκεια ζωής και τη στοιβία του στοιχείου, καθώς οι στερεοί ηλεκτρολύτες είναι λιγότερο ευάλωτοι στη διάβρωση από άλλους τύπους ηλεκτρολυτών. Άλλα πλεονεκτήματα περιλαμβάνουν συμπαγή σχεδιασμό, ελαφρύ και γρήγορη εκκίνηση. Οι χαμηλές θερμοκρασίες λειτουργίας περίπου 80 °C, οι οποίες είναι ανεπαρκείς για αποτελεσματική συμπαραγωγή, είναι τα κύρια μειονεκτήματα του PEM, αν και για να λειτουργεί το στοιχείο βέλτιστα, ο ηλεκτρολύτης είναι απαραίτητος για κορεσμό με νερό. Εάν όχι, η μεμβράνη θα σπάσει, με αποτέλεσμα τη διάσπαση του κυττάρου. Ο έλεγχος και η διαχείριση των επιπέδων υγρασίας στα ρεύματα ανόδου και καθόδου είναι απαραίτητη. Οι κυψέλες καυσίμου απευθείας μεθανόλης (DMFC) και οι κυψέλες καυσίμου υδρογόνου είναι οι δύο διαφορετικές μορφές κυψελών καυσίμου με μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων που και οι δύο χρησιμοποιούν μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων για τη μεταφορά πρωτονίων [76-79].

Στο **Σχήμα 2.10**, παρατίθεται η αρχή λειτουργίας μιας κυψέλης καυσίμου AFC. Στην άνοδο πραγματοποιείται η αντίδραση οξείδωσης:



Η αντίδραση αναγωγής της καθόδου είναι:

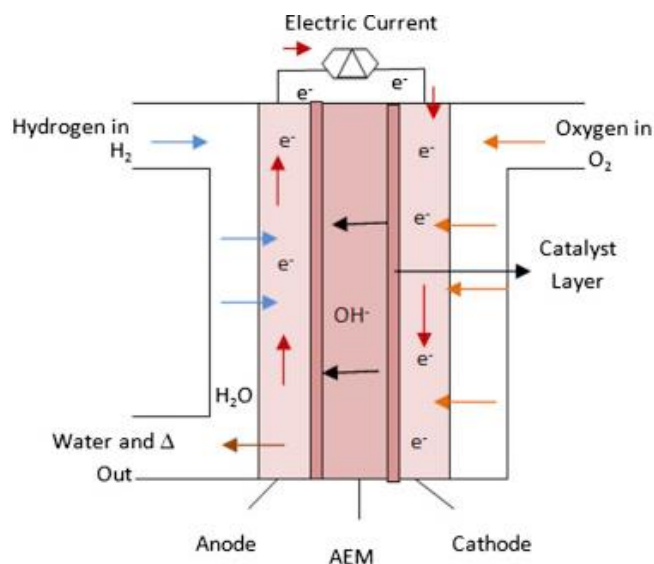


Επομένως, η συνολική αντίδραση είναι:



Όσο αναφορά Μεμβράνες ηλεκτρολυτών πολυμερών αγώγιμων πρωτονίων, χαμηλότερη θερμοκρασία (40-80°C) και εύρη πίεσης, κάνουν τα PEMFC διακριτικά. Λόγω της εξαιρετικής πυκνότητας ισχύος τους, υψηλής ενέργειας αποδοτικότητα μετατροπής και λειτουργία χωρίς εκπομπές, αυτές οι κυψέλες καυσίμου θεωρούνται πιθανές λύση για μελλοντικές συσκευές μετατροπής ενέργειας [80].

Οι κυψέλες AFC χρησιμοποιούν ως ηλεκτρολύτη διάλυμα NaOH ή KOH, στην υγρή φάση ή ακινητοποιημένο σε πορώδη φορέα. Η κυψέλη μπορεί να χρησιμοποιήσει ένα εύρος μη πολύτιμων μετάλλων ως ανοδικούς και καθοδικούς καταλύτες. Πέρα από το ότι εμφανίζει την ευελιξία χρήσης μιας μεγάλης ποικιλίας ηλεκτροκαταλυτών, ένα σύστημα AFC εμφανίζει πολύ καλή επίδοση εν συγκρίσει με άλλες τεχνολογίες κυψέλες καυσίμου [81].



Σχήμα 2.10. Αρχή λειτουργίας κυψέλης AFC [82].

Σε μια κυψέλη AFC κινητικότητα εμφανίζουν τα ανιόντα υδροξυλίου. Στην άνοδο αντιδρούν με το υδρογόνο απελευθερώνοντας ενέργεια και ηλεκτρόνια προς παραγωγή νερού. Στην κάθοδο το οξυγόνο αντιδρά με τα ηλεκτρόνια που απορροφώνται από το ηλεκτρόδιο και το νερό, ώστε σχηματίζονται νέα ανιόντα υδροξυλίου. Καθώς το KOH εμφανίζει τη μεγαλύτερη αγωγιμότητα

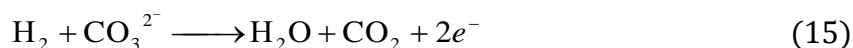
μεταξύ των υδροξειδίων των δραστικών μετάλλων, αυτό προτιμάται ως ηλεκτρολύτης. Η μοριακότητα ενός διαλύματος KOH που χρησιμοποιείται ως ηλεκτρολύτης κυμαίνεται τυπικά μεταξύ του 30% και του 80%, αναλόγως της θερμοκρασίας λειτουργίας του συστήματος [83]. Υψηλότερες συγκεντρώσεις μειώνουν την τάση ατμών του διαλύματος και, επομένως, τα συστήματα υψηλής θερμοκρασίας απαιτούν τη χρήση ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων υψηλής συγκέντρωσης. Σημειώνεται ότι, αν και το νερό καταναλώνεται στην κάθοδο, παράγεται με διπλάσιο ρυθμό στην άνοδο σε σχέση με την κατανάλωσή του στην κάθοδο, με αποτέλεσμα να δημιουργείται μια πρόκληση που αφορά τη διαχείριση του νερού [84].

Το διάλυμα KOH προωθείται σε όλο το σύστημα της κυψέλης καυσίμου. Το υδρογόνο παρέχεται στην άνοδο, αλλά απαιτείται η ανακυκλοφορία του, καθώς η παραγωγή του νερού λαμβάνει χώρα στην άνοδο. Το υδρογόνο προκαλεί την εξαέρωση του νερού, το οποίο συμπυκνώνεται στη μονάδα ψύξης διά μέσου της οποίας επανακυκλοφορεί το υδρογόνο. Το υδρογόνο εξέρχεται από έναν κύλινδρο συμπίεσης και η ανακυκλοφορία επιτυγχάνεται με χρήση κυκλοφορητή εκτόξευσης. Το σύστημα χρησιμοποιεί αέρα και όχι καθαρό οξυγόνο. Ένα από τα βασικά προβλήματα που εμφανίζει η λειτουργία μιας κυψέλης AFC είναι η φθορά του ηλεκτρολύτη και του ηλεκτροδίου που προκαλείται από τον σχηματισμό ανθρακικών λόγω της αντίδρασης των υδροξυλίων με το διοξείδιο του άνθρακα που τυχόν περιέχεται στον αέρα. Το πρόβλημα αντιμετωπίζεται είτε με τη χρήση καθαρού οξυγόνου είτε με τον καθαρισμό του διοξειδίου του άνθρακα από τον αέρα, δυνατότητες που αυξάνουν το κόστος της διεργασίας. Για αυτόν τον λόγο, παρά τη χρήση τους σε εφαρμογές μεταφορών από τα τέλη της δεκαετίας του 1950 έως τις αρχές της δεκαετίας του 1970, η εμπορική εφαρμογή των εν λόγω κυψελών δεν υπήρξε ευρεία, λόγω των ανταγωνιστικών χαρακτηριστικών που εμφανίζουν οι κυψέλες MCFC και SOFC [85].

Η αρχή λειτουργίας μιας κυψέλης PAFC και οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε αυτήν είναι ίδιες με εκείνες της κυψέλης PEM, με τη διαφορά ότι ως ηλεκτρολύτης χρησιμοποιείται το φωσφορικό οξύ. Πρόκειται για το πιο προηγμένο είδος κυψέλης καυσίμου και το πλησιέστερο στην ευρεία εμπορική του εφαρμογή. Επί του παρόντος σε πιλοτικό ή και βιομηχανικό επίπεδο λειτουργούν σε πιλοτικό στάδιο αρκετές μονάδες ηλεκτροπαραγωγής με βάση κυψέλες PAFC της τάξης των 50-200 kW, ενώ υφίστανται και μεγαλύτερες μονάδες του 1 MW και των 5 MW. Η μεγαλύτερη από τις σχετικές μονάδες έως σήμερα (11 MW) έχει κατασκευαστεί από τις εταιρείες International Fuel Cells και Toshiba για την κάλυψη ηλεκτρικών αναγκών του Τόκιο. Οι σημαντικότερες προσπάθειες στις Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής και την Ιαπωνία επικεντρώνονται επί του παρόντος στη βελτίωση των χαρακτηριστικών των PAFC για ενσωμάτωσή τους σε μονάδες διανεμημένης παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας και ΣΗΘ [68].

Σε μια κυψέλη PAFC η συγκέντρωση του φωσφορικού οξέος στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα είναι 100%. Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις πραγματοποιούνται σε ηλεκτροκαταλυτικά σωματίδια υψηλής διασποράς που στηρίζονται σε άνθρακα. Όπως και στις κυψέλες PEM, χρησιμοποιούνται ηλεκτρόδια από λευκόχρυσο ή κράματα λευκόχρυσου. Οι PAFC λειτουργούν σε αυξημένα, εν σχέση με τις PEM, θερμοκρασιακά επίπεδα και, καθώς το εύρος λειτουργίας τους είναι πολύ μεγάλο (16-220°C), μπορούν να λειτουργήσουν σε διάφορες πιέσεις. Οι τυπικές πυκνότητες ρεύματος των συστημάτων είναι 150-350 mA/cm² και η τάση εξόδου ανά κυψέλη ανέρχεται στα 0.5-0.8 V [68].

Στο **Σχήμα 2.11**, παρατίθεται η αρχή λειτουργίας μιας κυψέλης καυσίμου MCFC. Στην άνοδο πραγματοποιούνται οι αντιδράσεις:



Η αντίδραση αναγωγής της καθόδου είναι:

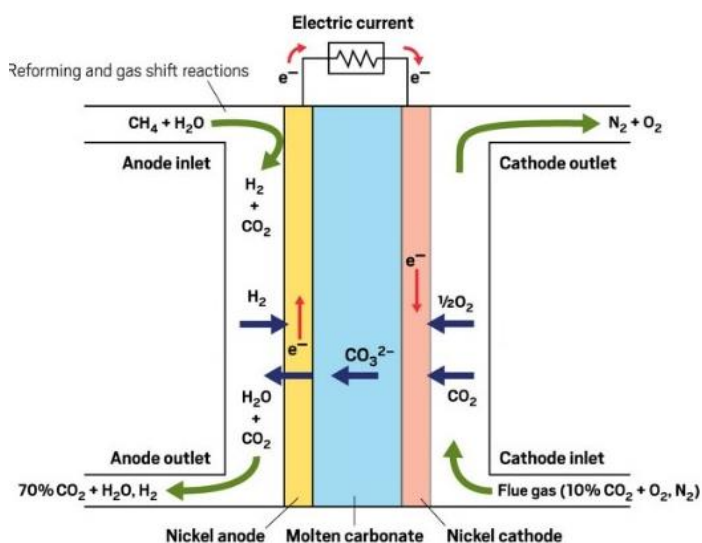


Επομένως, η συνολική αντίδραση είναι:



Ουσιαστικά, ένα MCFC περιλαμβάνει δύο πορώδη ηλεκτρόδια, που διαχωρίζονται από ένα ηλεκτρολυτικό τήγμα ανθρακικού καλίου και ανθρακικού λιθίου που διατηρείται σε σταθερή θέση από έναν πορώδη και χημικά αδρανή φορέα LiAlO₂. Καθώς οι εν λόγω κυψέλες λειτουργούν σε εξαιρετικά υψηλές θερμοκρασίες (πάνω από 650°C), ως καταλύτες μπορούν να χρησιμοποιηθούν και μη πολύτιμα μέταλλα. Για παράδειγμα, στην άνοδο μπορεί να χρησιμοποιηθεί νικέλιο, κοβάλτιο και χαλκός σε κονιοποιημένα κράματα και μείγματα με οξειδία. Οι ανοδικοί καταλύτες λειτουργούν ομαλά εμφανίζοντας περιορισμένη μόνον φθορά κατά τη χρονική διάρκεια 5 ετών. Η ερευνητική προσπάθεια επικεντρώνεται στη βελτίωση της καθόδου, καθώς υφίσταται η ανάγκη για την κατασκευή του από υλικό που είναι ανθεκτικό στο τήγμα των ανθρακικών αλάτων, που εμφανίζει μεγάλη διαβρωτική ικανότητα. Το γεγονός αυτό περιορίζει τα διαθέσιμα υλικά για την κατασκευή της καθόδου σε λίγα ευγενή μέταλλα, αν και το σχετικό κόστος δεν θεωρείται γενικά ως απαγορευτικό για την οικονομικότητα των εφαρμογών των MCFC. Τυπικά, εν τούτοις,

χρησιμοποιείται ως υλικό καθόδου το οξείδιο του νικελίου, το οποίο, ωστόσο, διαλύεται μερικώς, εξαιτίας της αλκαλικότητας ή της οξύτητας του ηλεκτρολύτη [86].



Σχήμα 2.11. Αρχή λειτουργίας κυψέλης MCFC [87].

Σε αντίθεση με άλλες κυψέλες, οι MCFC δεν προϋποθέτουν την ύπαρξη εξωτερικού αναμορφωτή για τη μετατροπή των διαφόρων καυσίμων σε υδρογόνο. Εξαιτίας των υψηλών θερμοκρασιών λειτουργίας, οι εν λόγω κυψέλες υιοθετούν τη διεργασία της εσωτερικής αναμόρφωσης, που περιορίζει το κόστος λειτουργίας του συστήματος. Κατ' αυτόν τον τρόπο, οι MCFC μπορούν να λειτουργήσουν με πρώτη ύλη διάφορα υδρογονανθρακικά καύσιμα, όπως φυσικό αέριο, αεριοποιημένο άνθρακα, ακόμη και βιομάζα. Ωστόσο, η αξιόπιστη λειτουργία των συστημάτων προϋποθέτει την υψηλή ποιότητα του καυσίμου που αποτελεί την πρώτη ύλη. Επιπλέον, για την επίδοση και την διάρκεια ζωής του συστήματος είναι αναγκαίοι ο επαρκής ρυθμός μεταφοράς θερμότητας και ο έλεγχος της μεταφοράς αυτής. Η βελτιωμένη απόδοση των συστημάτων αυτών αποτελεί έναν επιπλέον λόγο για τον οποίον οι MCFC προτιμώνται έναντι των PAFC, καθώς οι πρώτες μπορούν να προσεγγίσουν αποδόσεις της τάξης των 60%, που είναι σημαντικά μεγαλύτερες των τυπικών αποδόσεων των PAFC (37-42%). Μάλιστα, με την κατάλληλη ανάκτηση και επαναχρησιμοποίηση της εκλυόμενης θερμότητας η συνολική απόδοση μίας MCFC μπορεί να προσεγγίσει το 85% [86].

Το βασικό μειονέκτημα που εμφανίζει η χρήση των MCFC αφορά τη διάρκεια ζωής τους, καθώς, λόγω των υψηλών θερμοκρασιών λειτουργίας και της διαβρωτικής επίδρασης του ηλεκτρολύτη, επέρχεται η επιτάχυνση της φθοράς των στοιχείων της δομής του συστήματος στον βαθμό διακοπής της λειτουργίας τους. Ως εκ τούτου, είναι ευνόητο ότι οι ερευνητές εστιάζουν στην ανάπτυξη υλικών ανθεκτικών στη διάβρωση των οποίων η χρήση αυξάνει τη διάρκεια ζωής του συστήματος χωρίς να μειώνει την απόδοσή του [88].

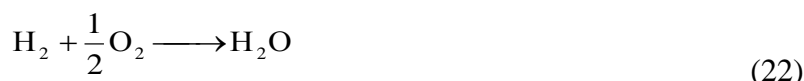
Στο **Σχήμα 2.12.** παρατίθεται η αρχή λειτουργίας μιας κυψέλης καυσίμου SOFC. Στην άνοδο πραγματοποιείται η αντίδραση οξείδωσης:



Η αντίδραση αναγωγής της καθόδου είναι:



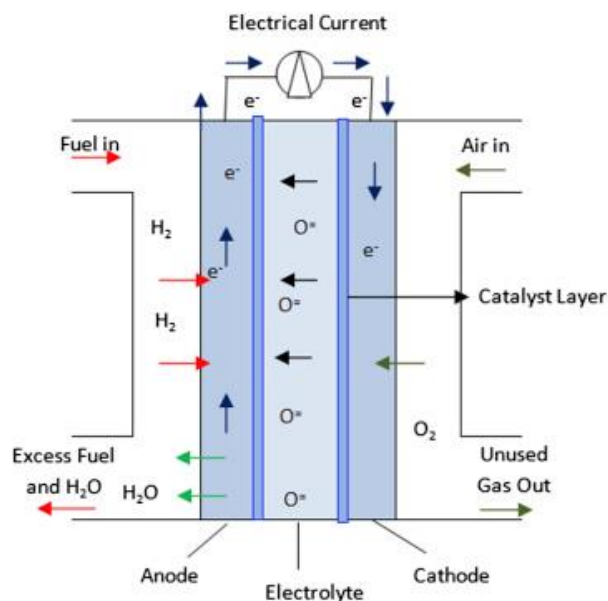
Επομένως, η συνολική αντίδραση είναι:



Οι κυψέλες SOFC, παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον όσον αναφορά την άμεση μετατροπή χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική (συμπεριλαμβανομένου και του H_2), σε πολύ υψηλή απόδοση [89]. Οι κυψέλες καυσίμου στερεού οξειδίου (SOFC) θεωρούνται ως ένα από τα πιο υποσχόμενα και αποδοτικά συστήματα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Ωστόσο, η υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας τους (περίπου 1000°C για μια SOFC που βασίζεται σε ζirkόνιο σταθεροποιημένο με ύτριο) προκαλεί διάφορα προβλήματα, όπως το υψηλό κόστος των υλικών, τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των εξαρτημάτων, την υποβάθμιση των κεραμικών, και τις αντιστοιχίες θερμικής διαστολής. Για τη μείωση της θερμοκρασίας λειτουργίας των SOFC, απαιτούνται νέοι τύποι ηλεκτρολυτών που να παρουσιάζουν αρκετή ιονική αγωγιμότητα και σταθερότητα σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Αυτό απαιτεί την ανάπτυξη νέων μεθόδων παρασκευής τους [90].

Οι κυψέλες SOFC χρησιμοποιούν ως ηλεκτρολύτη σκληρά και μη πορώδη κεραμικά υλικά. Συνήθως χρησιμοποιείται ζirkονία σταθεροποιημένη με ύτριο. Από τη στιγμή που ο ηλεκτρολύτης είναι ένα στερεό υλικό, οι κυψέλες δεν χρειάζεται να κατασκευάζονται με την πλακώδη μορφή που είναι χαρακτηριστική άλλων ειδών κυψελών. Εν γένει, οι SOFC χαρακτηρίζονται από απόδοση 50-60%, ενώ όταν επιδιώκεται η αξιοποίηση της απορριφθείσας θερμότητας μέσω της συμπαραγωγής η συνολική απόδοση μπορεί να αυξηθεί έως 80-85%. Τα χαρακτηριστικά της SOFC τής επιτρέπουν να λειτουργεί σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες (περί τους 1000°C). Η λειτουργία σε υψηλές θερμοκρασίες συνεπάγεται πως δεν είναι ανάγκη να χρησιμοποιείται ένας καταλύτης από ευγενές μέταλλο και, ως εκ τούτου, το λειτουργικό κόστος του συστήματος περιορίζεται. Έπειτα, οι συνθήκες λειτουργίας επιτρέπουν την εσωτερική αναμόρφωση των καυσίμων, ώστε το σύστημα μπορεί να αξιοποιήσει μια ποικιλία πρώτων υλών. Επίσης, οι SOFC είναι οι πιο ανθεκτικές στην παρουσία θείου, καθώς μπορούν να αντέξουν συγκεντρώσεις θείου πολύ περισσότερων τάξεων μεγέθους από ό,τι τα υπόλοιπα είδη κυψελών καυσίμου. Επιπροσθέτως, δεν δηλητηριάζονται από μονοξείδιο του

άνθρακα, το οποίο μάλιστα μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο. Έτσι, επιτρέπεται πρακτικά η χρήση αερίων που παράγονται με πρώτη ύλη στερεά καύσιμα [57,92].



Σχήμα 2.12. Αρχή λειτουργίας κυψέλης SOFC [87].

Επιπροσθέτως, η λειτουργία των SOFC σε υψηλές θερμοκρασίες συνεπάγεται μεγάλο χρόνο έναρξης και προϋποθέτει κατάλληλες πρακτικές διαχείρισης της εκλυόμενης θερμότητας και προστασίας του προσωπικού από αυτήν. Αυτοί οι λειτουργικοί περιορισμοί ενδέχεται να μην είναι απαγορευτικοί για στατικές εφαρμογές, αλλά μπορεί να εμποδίζουν την υιοθέτηση των SOFC στις μεταφορές και σε εφαρμογές σε μικρές φορητές συσκευές. Οι υψηλές θερμοκρασίες επισείουν δε περιορισμούς σε ό,τι αφορά τη χρονική διάρκεια των υλικών. Η ανάπτυξη υλικών χαμηλού κόστους και υψηλής αντοχής αποτελεί και σε αυτή την περίπτωση το κλειδί για την περαιτέρω ανάπτυξη της τεχνολογίας. Οι ερευνητές επικεντρώνονται επί του παρόντος στη δυνατότητα λειτουργίας των SOFC σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (κάτω των 800°C), όπου εμφανίζονται λιγότερα προβλήματα και προϋποθέτουν τη χρήση φθηνότερων υλικών. Ωστόσο, σε αυτή την περίπτωση παράγεται μεν μικρότερο ποσό ηλεκτρικής ενέργειας, ενώ έως τώρα δεν έχουν βρεθεί κατάλληλα υλικά (οικονομικά βιώσιμα) [85].

Λόγω της ανεξαρτησίας, της υψηλής απόδοσης, της ποικιλίας καυσίμων (που περιλαμβάνει τη δυνατότητα χρήσης βιοαερίου και φυσικού αερίου, μεταξύ άλλων) και της περιβαλλοντικής ασφάλειας, τα SOFC έχουν σημαντικό πλεονέκτημα έναντι των συμβατικών συστημάτων παραγωγής ενέργειας. Με βάση τα SOFC, έχουν γίνει σημαντικές προσπάθειες για τη δημιουργία εμπορικά εφικτών γεννητριών με χαμηλό κόστος και μακροπρόθεσμη σταθερότητα. Μειώνοντας τη θερμοκρασία λειτουργίας στο εύρος ενδιάμεσης θερμοκρασίας (IT) των 400–750 oC, αυτό το ζήτημα μπορεί να επιλυθεί επιτυχώς, επιτρέποντας ταυτόχρονα τη χρήση λιγότερο ακριβών υλικών ηλεκτροδίων και διασυνδέσεων και παρεμποδίζοντας την υποβάθμιση του κύκλου ζωής της κυψέλης [92,93].

Τα καύσιμα στα SOFC μπορεί να είναι υδρογόνο [94] ή μονοξειδίο του άνθρακα. Η προβλεπόμενη απόδοση των SOFC στη μετατροπή του καυσίμου σε ηλεκτρική ενέργεια είναι μεταξύ 50% και 60%. Η δημιουργία νέων τύπων ηλεκτρολυτών με επαρκή αγωγιμότητα και σταθερότητα σε χαμηλότερες θερμοκρασίες είναι απαραίτητη για τη μείωση της θερμοκρασίας λειτουργίας των SOFC. Έτσι, χρειάζονται και νέες τεχνικές για την προετοιμασία τους. Λόγω της εξαιρετικής πρωτονικής αγωγιμότητας τους σε χαμηλότερες θερμοκρασίες από τους ηλεκτρολύτες αγωγίου O₂ όπως ο YSZ [95], οι αγωγοί πρωτονίων όπως οι BaCeO₃, SrZrO₃ και BaZrO₃ θεωρούνται καλές επιλογές για υλικά ηλεκτρολυτών SOFC ενδιάμεσης θερμοκρασίας [94].

2.6. Μπαταρίες

Οι μπαταρίες αποτελούνται από μια άνοδο, μια κάθοδο, έναν ηλεκτρολύτη, μια διαχωριστική επιφάνεια και την εξωτερική συσκευή. Η κύρια διαφορά μεταξύ των συστημάτων μπαταρίας και κυψελών καυσίμου είναι ότι στην κυψέλη καυσίμου η διαδικασία απαιτεί καύσιμο από εξωτερική πηγή, ενώ η μπαταρία ως κλειστό σύστημα όχι. Μια άλλη διαφορά είναι τα υλικά που χρησιμοποιούνται ως ηλεκτρόδια και ηλεκτρολύτες, είναι αυτά που καθορίζουν τα ειδικά χαρακτηριστικά των συστημάτων. Οι διαχωριστικές μεμβράνες αποτελούνται συνήθως από πολυμερή υλικά, χαρτί ή χαρτόνι, ενώ το εξωτερικό υλικό είναι κατασκευασμένο από χάλυβα, πολυμερή υλικά ή χαρτόνι. Γενικά, τα ηλεκτρόδια και οι ηλεκτρολύτες διαφέρουν ανάλογα των εφαρμογών της κάθε μπαταρίας [96].

Η αποθήκευση με χρήση μπαταριών προσφέρει σημαντικά πλεονεκτήματα όπως η ρυθμιζόμενη ισχύ και χωρητικότητα που μπορεί να ποικίλει από οικιακής χρήσεως (μερικές kWh) σε ρύθμιση ισχύος μεγάλης κλίμακας (αρκετές εκατοντάδες MWh). Επιπροσθέτως, η δυνατότητα αποθήκευσης μπορεί να αυξηθεί με τρόπο αρκετά απλό, προσθέτοντας επιπλέον μπαταρίες. Παρόλο που οι χρήσεις, οι εφαρμογές και οι διαφορετικοί τύποι μπαταριών ποικίλουν, περισσότερο διαδεδομένες είναι οι μπαταρίες μολύβδου οξέος, ιόντων λιθίου (Li-ion) ή παράγωγα λιθίου φωσφορικού άλατος. Οι μπαταρίες μολύβδου οξέος, παρόλη την μικρή ενεργειακή τους πυκνότητα (30-50 Wh/kg), χρησιμοποιούνται λόγω του χαμηλούς τους κόστους. Από την άλλη οι μπαταρίες λιθίου ιόντος κυριαρχούν, λόγω των μεγάλων ενεργειακών πυκνοτήτων και την ανταγωνιστικής τους τιμής [97].

Επίσης έντονο επιστημονικό ενδιαφέρον έχουν και νέες τεχνολογίες μπαταριών όπως αυτές του Li-CO₂. Η μπαταρία Li-CO₂ αποτελεί έναν καινοτόμο τύπο ηλεκτροχημικού συστήματος αποθήκευσης ενέργειας που τροφοδοτείται από το CO₂. Αυτό το σύστημα προσφέρει μια ελπιδοφόρα ιδέα για τη μείωση των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα. Ωστόσο, η πραγματική πρόκληση αντιμετωπίζεται λόγω της χαμηλής ειδικής ενεργειακής πυκνότητας και της ανεπαρκούς σταθερότητας κατά τη φόρτιση και εκφόρτιση, τα οποία αποτελούν εμπόδια για την ανάπτυξη υψηλής απόδοσης μπαταριών Li-CO₂ [98].

Σχετικά με την οικιακή χρήση των μπαταριών, υπάρχουν δύο βασικές κατηγορίες, οι μίας χρήσης και οι επαναφορτιζόμενες. Οι μπαταρίες μίας χρήσης περιλαμβάνουν τις αλκαλικές-μαγγάνιο και τις ψευδαργύρου-άνθρακα. Η αλκαλική μπαταρία μαγγανίου περιλαμβάνει μια ορειχάλκινη ράβδο σε επαφή με ψευδάργυρο και χρησιμοποιείται ως άνοδος, με μια χαλύβδινη θήκη που έρχεται σε επαφή με άνθρακα και MnO_2 ως κάθοδος. Οι μπαταρίες ψευδαργύρου-άνθρακα περιλαμβάνουν συνήθως μια ράβδο άνθρακα σε επαφή με άνθρακα και MnO_2 ως κάθοδος, και μια θήκη ψευδαργύρου ως άνοδος. Για τον ηλεκτρολυτικό χώρο χρησιμοποιείται μια πάστα που περιέχει KOH . Και οι δύο τύποι μπαταριών έχουν διαφορετικές εφαρμογές και χαρακτηριστικά ανάλογα με τη χρήση τους [96,97].

2.6.1. Μπαταρίες Λιθίου - Οξυγόνου ($Li-O_2$)

Η τεχνολογία μπαταρίας $Li-O_2$ είναι μια εξαιρετικά ελκυστική επιλογή, καθώς χρησιμοποιεί τον αέρα για την προμήθεια οξυγόνου και το μέταλλο λιθίου ως αντιδρώντα ανόδου. Επειδή το οξυγόνο μπορεί να αντληθεί από τον αέρα συνεχώς, και επειδή το λίθιο έχει την υψηλότερη ενεργειακή πυκνότητα ανά μάζα σε σχέση με οποιοδήποτε άλλο μέταλλο (3860 mAh/g), οι μπαταρίες $Li-O_2$ παρουσιάζουν εξαιρετικά υψηλή ενεργειακή απόδοση. Με μια ενεργειακή πυκνότητα που αγγίζει τα 11.400 Wh/kg, που είναι πολύ υψηλότερη από τις συμβατικές μπαταρίες ιόντων λιθίου (500 Wh/kg), η τεχνολογία $Li-O_2$ ανταγωνίζεται ακόμη και την ενέργεια που αποθηκεύεται στη βενζίνη. Αυτό το συστατικό της μπαταρίας $Li-O_2$ έχει κερδίσει πρόσφατα μεγάλο ενδιαφέρον στον τομέα της ενεργειακής αποθήκευσης [101].

Η αντιδράσεις που συμβαίνουν στον καθοδικό χώρο των μπαταριών $Li-O_2$ περιλαμβάνουν την αλληλεπίδραση των ιόντων Li^+ , των ιόντων O^{2-} , και των ηλεκτρονίων, καθώς και την απόθεση του προϊόντος της εκφόρτισης. Κατά τη διάρκεια της εκφόρτισης, αναπτύσσεται ένα μονωτικό και άνυδρο υπεροξείδιο του λιθίου (Li_2O_2), το οποίο συσσωρεύεται στις καταλυτικές θέσεις και τελικά καλύπτει την επιφάνεια του καθοδικού ηλεκτροδίου. Καθώς το βάθος εκφόρτισης αυξάνεται, αυτό το Li_2O_2 δημιουργεί φραγές στα μονοπάτια μεταφοράς μάζας, δυσχεραίνοντας την αποδοτική λειτουργία της μπαταρίας. Για να βελτιώσουμε την απόδοση των μπαταριών $Li-O_2$, είναι ζωτικής σημασίας να σχεδιάσουμε έναν νέο τύπο καθόδου που να έχει αποδοτικό ρυθμό μεταφοράς ηλεκτρονίων, να διευκολύνει τη μεταφορά ιόντων Li^+ , τη διάχυση του οξυγόνου και να διαθέτει υψηλή χωρητικότητα για τη μεταφορά των προϊόντων εκφόρτισης [100]. Η κατασκευή των καθόδων αποτελεί το αντικείμενο εκτεταμένης επιστημονικής έρευνας, δεδομένου του ακόμα υψηλού κόστους και των δύσκολων διαδικασιών παραγωγής τους [97]. Μια αναβάθμιση στην κάθοδο της λειτουργίας της μπαταρίας αυτής είναι η χρήση μιας βιοανθρακοποιημένης ένωσης μονοξειδίου του άνθρακα και αζώτου κατασκευασμένο από ξύλο σε λιωμένο αλάτι. Η διαδικασία αυτή δημιουργεί ένα

αυτοφερόμενο ηλεκτρόδιο που είναι κατάλληλο για την κάθοδο μιας μπαταρίας λιθίου – ιόντος. Με χωρητικότητα εκφόρτισης 9,44mAh/cm² και πυκνότητα ρεύματος 0,05mAh/cm². Ως αποτέλεσμα , η μπαταρία να χαρακτηρίζεται από υψηλή ειδική χωρητικότητα και εξαιρετική σταθερότητα [101].

Ωστόσο, συχνά αντιμετωπίζουν σοβαρά θέματα στη μεταφορά ιόντων Li⁺ σε στερεά υλικά, καθώς η διάχυσή τους είναι αργή. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα σχετικά χαμηλές πυκνότητες ισχύος. Πολλά μέταλλα έχουν εξερευνηθεί για να αντιμετωπιστεί αυτό το πρόβλημα, όπως, για παράδειγμα, τα οξειδία του μολυβδαινίου, το Co₃O₄, το NiO, το CuO, το μαγγάνιο οξειδία και τα οξειδία του σιδήρου. Από αυτά, το Fe₂O₃ θεωρείται ως ένα από τα πλέον προσφιλή υλικά ανόδου για τις μπαταρίες ιόντων λιθίου, χάρη στην υψηλή του θεωρητική ειδική χωρητικότητα (1007 mAh g⁻¹), τους πλούσιους πόρους, το χαμηλό κόστος και την έλλειψη τοξικότητας. Ωστόσο, η σημαντική αλλαγή όγκου, η έντονη συσσωμάτωση και η χαμηλή ηλεκτρονική αγωγιμότητα του Fe₂O₃ έχουν ως αποτέλεσμα τη μειωμένη χωρητικότητα και την αδυναμία του στο ρυθμό φόρτισης [102-103].

2.6.2. Μπαταρίες Ψευδαργύρου – Αέρα (Zinc -Air)

Οι μπαταρίες ψευδαργύρου – αέρα , είναι μια εξαιρετική επιλογή για την αποθήκευση ενέργειας. Το χαμηλό τους κόστος , η υψηλή ενεργειακή τους πυκνότητα σε σχέση με τον μικρό τους όγκο , η ασφάλεια και η διαβάθμιση στις εφαρμογές χρήσεις είναι τα κύρια πλεονεκτήματα των μπαταριών αυτών. Παρόλη την ευρεία εφαρμογή τους κυρίως τα επίσης σημαντικά μειονεκτήματά τους είναι απροσπέλαστα από την μέχρι στιγμής επιστημονική κοινότητα [104]. Οι μπαταρίες αυτές μπορούν να είναι επαναφορτιζόμενες , παρόλα αυτά οι δυσκολίες στην φόρτιση τις καθιστούν αυτήν την στιγμή χωρίς την συγκεκριμένη λειτουργία. Η κυκλοφορία των ιόντων ψευδαργύρου, οι κίνδυνοι σχετικά με τον ηλεκτρολύτη και η μετατροπή του ψευδαργύρου σε υδροξείδιο του ψευδαργύρου, καθιστούν την λειτουργία την επαναφόρτισης πρακτικά αδύνατη. Στις μπαταρίες ψευδαργύρου – αέρα, η κινητικότητα της αντίδρασης αναγωγής του οξυγόνου (ORR) , που λαμβάνει χώρα στην κάθοδο είναι κρίσιμη για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Οι κινητικές ιδιότητες της (ORR), είναι αργές κυρίως σε υδάτινα περιβάλλοντα. Ως εκ τούτου καταλύτες ευγενών μετάλλων που διατίθενται στο εμπόριο όπως Pt/C και IrO₂ , μπορούν να χρησιμοποιηθούν , είτε σε αντιδράσεις ανόδου είτε καθόδου , με σημαντικά αποτελέσματα και επίδραση στην ταχύτητα των αντιδράσεων. [105,106].

Αντίδραση καθόδου:



Αντίδραση ανόδου:



Αντίδραση υγρού στοιχείου:



Συνολική αντίδραση:

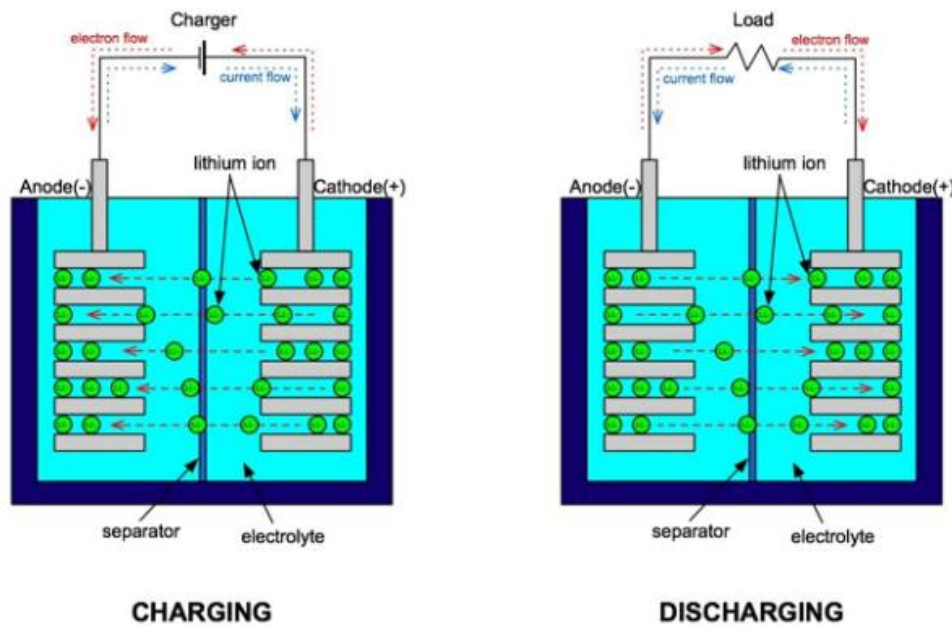


Κατά την αντίδραση ανόδου OER, λόγω της αργής κινητικότητας των στοιχείων, χρειάζεται ένα μεγάλο υπερδυναμικό για την έναρξη της αντίδρασης. Ένας σημαντικός ρόλος στην μείωση του δυναμικού αυτού, είναι η κατάλυση. Ωστόσο λόγω της υψηλής τιμής Ir και Ru, που χρησιμοποιούνται ως αποτελεσματική κατάλυση του OER, διαφορετικά υλικά με βάση το μέταλλο, μελετώνται.[107] Το πιο καλά ερευνημένο μέταλλο, που έχει αντικαταστήσει τα ευγενή μέταλλα για το OER είναι το κοβάλτιο. Επίσης έχουν διερευνηθεί άλλες μέθοδοι, όπως η χρήση W_2CoB_2 ως υλικού ηλεκτροδίου. Μπαταρίες ψευδαργύρου αέρα που χρησιμοποιούν κατάλυση $\text{W}_2\text{CoB}_2\text{-Pt/C}$, υποδεικνύουν πυκνότητα ισχύος $116,5 \text{ mW cm}^{-2}$ και σταθερότητα κύκλου ζωής 200ωρών. Συνοπτικά, οι μπαταρίες Zn-air διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο ως μια καινοτόμος τεχνολογία για τις μελλοντικές ενεργειακές απαιτήσεις λόγω της μεγάλης θεωρητικής τους πυκνότητας ενέργειας (1086 Wh kg^{-1}) [108-112].

2.6.3. Μπαταρίες Λιθίου - Ιόντος

Οι μπαταρίες ιόντων λιθίου παίζουν βασικό ρόλο σήμερα. Τα πλεονεκτήματά τους σε σχέση με άλλες δευτερεύουσες μπαταρίες αυξάνονται τόσο πολύ σε δημοτικότητα στις μέρες μας. Ένας καινοτόμος τύπος μπαταρίας λιθίου είναι το μη υδατικό Li-O_2 , το οποίο έχει σημαντικά μεγάλη θεωρητική πυκνότητα ενέργειας, σχεδόν δέκα φορές μεγαλύτερη από τις συνηθισμένες μπαταρίες ιόντων λιθίου. Για καλύτερη απόδοση της μπαταρίας, ένας πολύτιμος τρόπος είναι να βελτιωθούν οι ηλεκτροχημικές ιδιότητες του υλικού καθόδου αέρα, επειδή η μπαταρία εξαρτάται από την αργή κινητική της έκλυσης και των αντιδράσεων μείωσης του οξυγόνου και, ως εκ τούτου, είναι και η αδυναμία της μπαταρίας [114-116].

Ένας άλλος καινοτόμος τύπος είναι το Li-S , το οποίο αναμένεται να είναι το εφεδρικό σχέδιο των εμπορικών μπαταριών ιόντων λιθίου λόγω των μεγάλων αποθεμάτων, της σημαντικής θεωρητικής ειδικής χωρητικότητας και των φιλικών προς το περιβάλλον ιδιοτήτων τους. Δυστυχώς, ορισμένα μειονεκτήματα είναι η χαμηλή αγωγιμότητα, το φαινόμενο της μεταφοράς και η επέκταση του όγκου. Ωστόσο, διαφορετικά υλικά έχουν δοκιμαστεί για να βελτιώσουν την απόδοσή του με τον πιο αποτελεσματικό τρόπο χρήσης πορώδη άνθρακα ως πλήθος S [117].



Σχήμα 2.13. Σχηματική αναπαράσταση φόρτισης και εκφόρτισης μιας μπαταρίας Li-ion [113]

Η λειτουργία της μπαταρίας ιόντων-λιθίου βασίζεται στην αντιστρέψιμη παρεμβολή των ιόντων λιθίου (Li^+) μεταξύ της ανόδου και της καθόδου κατά την φόρτιση/αποφόρτιση. Ο μηχανισμός αποθήκευσης του φορτίου μπορεί να αναλυθεί μέσα από την πιο κλασική δομή που αποτελείται από άνοδο γραφίτη και κάθοδο LiCoO_2 (Lithium cobalt oxide, LCO), υγρό οργανικό ηλεκτρολύτη και έναν διαχωριστή. Κατά την αποφόρτιση της μπαταρίας τα ιόντα Li^+ εξάγονται από την πολυεπίπεδη δομή της ανόδου γραφίτη και μετακινούνται μέσα από τον ηλεκτρολύτη με κατεύθυνση την κάθοδο και ταυτόχρονα απελευθερώνονται ηλεκτρόνια, τα οποία κινούνται μέσα από το εξωτερικό κύκλωμα προς την κάθοδο παράγοντας ηλεκτρισμό. Στην κάθοδο της μπαταρίας τα ιόντα Li^+ παρεμβάλλονται στην πολυεπίπεδη δομή του LiCoO_2 . Κατά την διάρκεια της φόρτισης η αντίστροφη διαδικασία λαμβάνει χώρα, με τα ιόντα λιθίου Li^+ , να εξάγονται από την κάθοδο και να παρεμβάλλονται στην πολυεπίπεδη δομή της ανόδου γραφίτη [114-116].

Η σύνθεση και οι ποιότητες του υλικού ανόδου υποδείχθηκαν ρητά ότι είναι κρίσιμες για τη συνολική απόδοση της μπαταρίας, για παράδειγμα, τα υλικά άνθρακα έχουν ισχυρές ηλεκτρονικές ιδιότητες και ηλεκτροχημική απόδοση [117,120]. Η χωρητικότητα και η απόδοση της μπαταρίας επηρεάζονται σε μεγάλο βαθμό όχι μόνο από τις εγγενείς ιδιότητες του υλικού της ανόδου αλλά και από το σχήμα του. Ως αποτέλεσμα, ο κατάλληλος και επαρκής δομικός σχεδιασμός που χρησιμοποιείται είναι πολύ πιο σημαντικός από το επιλεγμένο υλικό. Πολλά υλικά ανόδου υψηλής απόδοσης έχουν διερευνηθεί ως καινοτόμα υλικά για την επόμενη γενιά LIB. Μεταξύ αυτών είναι τα υλικά κραμάτων, οι ενώσεις μετάλλων μετάπτωσης τύπου μετατροπής, οι ενώσεις με βάση το πυρίτιο και οι ενώσεις με βάση τον άνθρακα.

Η προσαρμογή σε οξειδία μετάλλων όπως ο σίδηρος, το κοβάλτιο, το νικέλιο, ο χαλκός και ο ψευδάργυρος προσφέρουν ελκυστικές ιδιότητες που έχουν προκαλέσει μεγάλη προσοχή ως κορυφαίες δυνατότητες για υλικά ανόδου LIB. Είναι μη τοξικά, έχουν σημαντική πυκνότητα ισχύος και θεωρητική ειδική χωρητικότητα, είναι άφθονα στη φύση και κατασκευάζονται με λογικό κόστος [118].

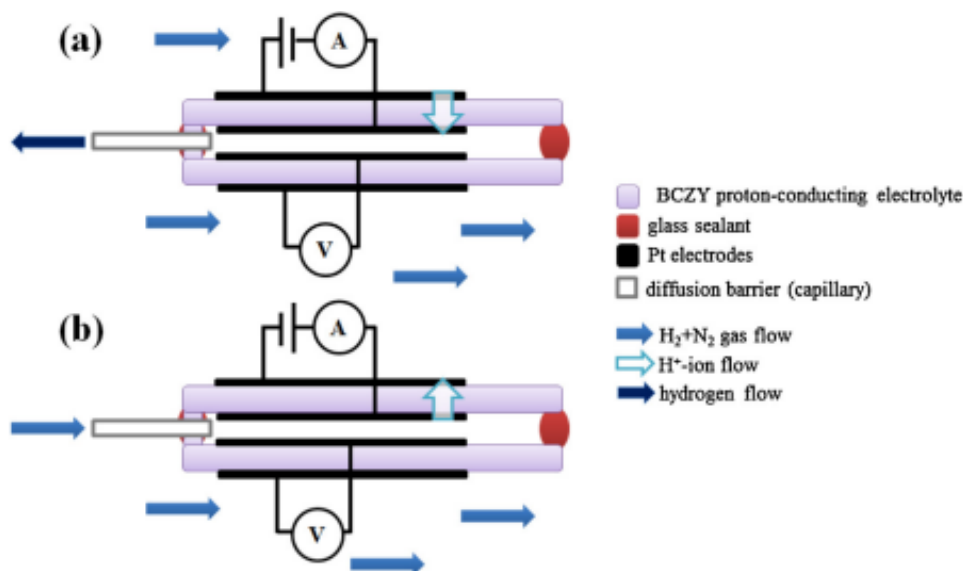
Μία άλλη κατηγορία υλικών με μεγάλο ενδιαφέρον είναι τα MXene. Τα MXene είναι πολύτιμα υλικά λόγω της εξαιρετικής χημικής και θερμικής τους σταθερότητας, των εξαιρετικών μηχανικών τους ιδιοτήτων, της μεταλλικής αγωγιμότητας, της υψηλής ικανότητας προσρόφησης λόγω της διδιάστατης δομής τους και των μοναδικών τοπολογικών χαρακτηριστικών τους, που οδηγούν στη χρήση τους σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών [119].

Οι ενώσεις μετάλλων μεταπτώσεως στην οικογένεια MXene περιλαμβάνουν καρβίδιο του τιτανίου (Ti_3C_2Tx) MXene και σεληνίδια όπως $CoSe$, $FeSe_2$ και $NiSe_2$. Το Ti_3C_2Tx έχει γίνει ένα νέο υλικό ανόδου για LIB λόγω της υψηλής ηλεκτρικής αγωγιμότητας, της εξαιρετικής χημικής σταθερότητας και της χαμηλής αντίστασης διάχυσης ιόντων λιθίου. Ωστόσο, η εμπορευματοποίησή του είναι περιορισμένη λόγω της χαμηλής εγγενούς χωρητικότητας και των ιδιοτήτων επανατοποθέτησής του [114-118].

2.7. Ηλεκτροχημικοί αισθητήρες

Ηλεκτροχημικοί αισθητήρες είναι συσκευές οι οποίες ανιχνεύουν οξυγόνο και άλλα αέρια, παράγοντας ένα ηλεκτρικό σήμα σε αντιστοιχία με την συγκέντρωση του εν λόγω αερίου. Τα πλεονεκτήματα των ηλεκτροχημικών αισθητήρων, σε σύγκριση με τους οπτικούς ή θερμικούς αισθητήρες είναι η μεγαλύτερη ακρίβειά τους. [121] Η δομή ενός τυπικού ηλεκτροχημικού αισθητήρα αποτελείται από, μια διαπερατή από αέρια μεμβράνη, που χρησιμοποιείται για τον έλεγχο και τον προσδιορισμό του μεγέθους, των μορίων του αέρα που φτάνουν στο ηλεκτρόδιο. Επίσης διαθέτει ένα ηλεκτρόδιο ανίχνευσης, ένα αντίθετο ηλεκτρόδιο και ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς με σταθερό δυναμικό, προκειμένου να παρακολουθείτε τη διαφορά δυναμικού στο ηλεκτρόδιο ανίχνευσης, τα ηλεκτρόδια αυτά συνήθως είναι κατασκευασμένα από ευγενή μέταλλα. Τέλος αποτελείται από ένα ηλεκτρολύτη ο οποίος επιτρέπει την μεταφορά ιόντων μεταξύ των ηλεκτροδίων. Οι ηλεκτρολύτες συνήθως είναι υγροί ή υδάτινοι, σε περιπτώσεις όμως που αναπτύσσονται θερμοκρασίες άνω των $500^{\circ}C$ οι ηλεκτρολύτες που χρησιμοποιούνται είναι στερεοί. Η ηλεκτροχημικοί αισθητήρες μπορούν να λειτουργήσουν σε θερμοκρασίες -30 έως $1600^{\circ}C$. [122-123] Έντονο ενδιαφέρον έχουν οι σταθεροποιημένοι αισθητήρες αερίου ζirkονίας χρησιμοποιούνται ευρέως στις μεταφορές, τη βιομηχανία και την επιστημονική έρευνα. Αυτά τα όργανα μπορούν να δοκιμάσουν μείγματα αερίων σε υψηλές θερμοκρασίες, συμπεριλαμβανομένων των καυσαερίων με μεγάλη σκόνη από θερμοηλεκτρικούς σταθμούς, σε ένα ευρύ φάσμα συγκεντρώσεων οξυγόνου με υψηλή ακρίβεια, ρυθμό και χωρίς την ανάγκη προετοιμασίας

δείγματος. Αυτοί οι τύποι αισθητήρων που βασίζονται σε στερεό ηλεκτρολύτη YSZ χρησιμοποιούνται συμβατικά για ανάλυση αερίων. Κάποια από τα σημαντικά χαρακτηριστικά για τους αισθητήρες στερεάς βάσης είναι, η ιδιότητες μεταφοράς, οι κεραμικές ιδιότητες, ο κύκλος ζωής και η χημική σταθερότητα, όπως επίσης οι θερμομηχανικές ιδιότητες των αισθητήρων [125-132].



Σχήμα 2.14. Σχηματική απεικόνιση ενός ποτενσιομετρικού (α) και ενός αμπερομετρικού (β) αισθητήρα [134].

Υπάρχουν δύο κύριες κατηγορίες ηλεκτροχημικών αισθητήρων:

A) Ποτενσιομετρικοί αισθητήρες

Οι ποτενσιομετρικοί αισθητήρες λειτουργούν με βάση την αρχή μέτρησης διαφοράς της ηλεκτρικής τάσης μεταξύ δύο ηλεκτροδίων που βρίσκονται σε επαφή με ένα ηλεκτρολύτη. Το ένα από τα δύο ηλεκτρόδια, reference electrode, δίνει την τάση αναφοράς στο σύστημα. Το, working electrode, είναι το δεύτερο ηλεκτρόδιο, στην επιφάνεια του οποίου αντιδρούν τα ιόντα του διαλύματος. Κατά την αντίδραση δημιουργείται μια διαφορά δυναμικού μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων. Αυτή η διαφορά δυναμικού είναι ανάλογη της συγκέντρωσης και της κινητικότητας των ιόντων του εν υπό έρευνα αερίου. Η αλλαγή στην τάση καταγράφεται από έναν αναλυτή, όπως ένα ποτενσιόμετρο και μεταφράζεται σε μία μέτρηση της συγκεκριμένης χημικής παραμέτρου που εξετάζεται όπως την μέτρηση PH και η ποιότητα του νερού. Μια πολύ γνωστή περίπτωση ποτανσιομετρικού αισθητήρα για την ανίχνευση οξυγόνου, είναι ο αισθητήρας λάμδα, ο οποίος χρησιμοποιείται συχνά για την ανίχνευση οξυγόνου στα καυσαέρια [133].

Στα θετικά των αισθητήρων αυτών είναι η απλή κατασκευή τους, η σταθερή απόδοσή τους στον χρόνο και την ακρίβειά τους, το χαμηλό κόστος παραγωγής τους και η ευρεία χρήση τους. Στα

αρνητικά των αισθητήρων αυτών είναι η αργή απόκρισή τους και η ευαισθησία τους στον θόρυβο. Ο ηλεκτρομαγνητικός θόρυβος, πολλές φορές προκαλεί διαταραχές στις μετρήσεις.

B) Αμπερομετρικοί αισθητήρες

Οι Αμπερομετρικοί αισθητήρες είναι μια κατηγορία ηλεκτροχημικών αισθητήρων, που λειτουργούν με την μέτρηση του ρυθμού ροής ηλεκτρικού ρεύματος (αμπερών) που παράγεται κατά τη διάρκεια μια χημικής αντίδρασης στον αισθητήρα. Οι αμπερομετρικοί αισθητήρες μπορούν να ανιχνεύσουν τη συγκέντρωση αερίων για παράδειγμα οξυγόνο, υδρογόνο, υδρατμούς, μονοξειδίο του άνθρακα, ορισμένους υδρογονάνθρακες, αμμωνία, ακόμη και σε διάφορους συνδυασμούς αερίων.[135] Ο αμπερομετρικός αισθητήρας εξαρτάται από τη μέτρηση του ηλεκτρικού ρεύματος στο οποίο σχετίζεται με τη ροή διάχυσης του αναλυόμενου αερίου στο ηλεκτρόδιο [136].

Τα βήματα για την λειτουργία ενός αμπερομετρικού αισθητήρα είναι, η επιλογή της ουσίας που αντιδρά με την ανιχνευόμενη ουσία στο διάλυμα. Η χημική ουσία που επιλέγεται, συνδέεται με το ηλεκτρόδιο που είναι συνήθως από αγωγικό υλικό όπως το χρυσό και το παλλάδιο. Η αντίδραση ανάμεσα στην χημική ουσία που έχει επιλεγεί και την ανιχνευόμενη, με αποτέλεσμα την δημιουργία ηλεκτροδίων. Τα ηλεκτρόνια που παράγονται κατά την αντίδραση, μεταφέρονται μέσω του ηλεκτροδίου και ρέουν σε ένα ηλεκτρικό κύκλωμα. Το ρεύμα είναι ανάλογο της χημικής αντίδρασης που με την σειρά του ανάλογο με την συγκέντρωση της ανιχνευόμενης ουσίας στο διάλυμα. Το ρεύμα που μετράτε, μετατρέπεται σε αναλογικό ηλεκτρικό σήμα που μπορεί να διαβαστεί από ένα αμπερόμετρο.

Οι κρίσιμες προϋποθέσεις για την πρόοδο οποιουδήποτε ηλεκτροχημικού αισθητήρα χωρίς ένζυμα υψηλής απόδοσης είναι η ύπαρξη όσο το δυνατόν μεγάλου αριθμού ενεργών θέσεων στην ηλεκτροκαταλυτική επιφάνεια για την προσρόφιση και τη διάχυση όσο το δυνατόν περισσότερων μορίων αντιδραστηρίων. Επίσης βασική προϋπόθεση αποτελεί η υψηλή ικανότητα ηλεκτροκαταλυτικών ενεργών θέσεων για την εξέλιξη μιας αντίδρασης ηλεκτροοξειδωτικής πολλαπλών σταδίων όπως και η γρήγορη μεταφορά φόρτισης [137-138].

Άλλοι τύποι αισθητήρων είναι οι ηλεκτροχημικοί βιοαισθητήρες είναι βιοκαταλυτικοί που έχουν ένζυμα και ο ρόλος τους είναι να αναγνωρίζει τους ηλεκτροενεργούς και αισθητήρες συγγένειας που παράγουν στόχο-αναλύτη που εξαρτώνται από την παρεμβολή μεταξύ ενός βιοϋποδοχέα και την παραγωγή ηλεκτρικού σήματος. Ένας ηλεκτροχημικός αισθητήρας με έντονο τεχνολογικό ενδιαφέρον είναι αυτός της γλυκόζης, ο οποίος αποτελεί πρόκληση για τους επιστήμονες σήμερα, και παίζουν βασικό ρόλο στη μέτρηση της [139-141].

Μία τρίτη κατηγορία αισθητήρων είναι οι αγωγιμετρικοί αισθητήρες. Οι αγωγιμετρικοί αισθητήρες περιλαμβάνουν έναν ηλεκτρολυτικό αγωγό, συνήθως από κάποιο αγώγιμο μεταλλικό αγωγό από υλικά όπως ο χρυσός και το παλλάδιο. Ο ηλεκτρολυτικός αγωγός περιβάλλεται από μόνωση, προκειμένου να αποφευχθεί η διαρροή ρεύματος. Στον αγωγό προστίθεται αισθητήριο υλικό, το οποίο αντιδρά με τις ανιχνευόμενες ουσίες στο διάλυμα. Στον αγωγό συνδέεται ένας ρευματολήπτης. Όταν λαμβάνει χώρα η αντίδραση μεταξύ της ουσίας αντίδρασης της και ανιχνευόμενης ουσίας, η αγωγιμότητα του αγωγού αλλάζει. Η αλλαγή στην αγωγιμότητα του αγωγού, καταγράφονται και αναλύονται, δίνοντας στοιχεία για την συγκέντρωση του ανιχνεύσιμου στοιχείου στο διάλυμα [121-122].

Στα θετικά των αισθητήρων αυτών είναι πως είναι εξαιρετικά ακριβείς στις μετρήσεις τους, η ταχύτητα μέτρησης γίνεται σε πραγματικό χρόνο και μπορεί να αποδώσει άμεσα τα αποτελέσματα μέτρησης και παράλληλα της πολυπλοκότητας των συστημάτων, το κόστος είναι ιδιαίτερα χαμηλό. Στα αρνητικά τους είναι η επιλογή αντιδρούσας ουσίας, δεν είναι ευρύ το φάσμα των ουσιών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν, επηρεάζονται από τις διαφορές στην θερμοκρασία και χρειάζονται διορθωτικές ενέργειες. Τέλος το διάλυμα πρέπει να έχει μεγάλη καθαρότητα διότι η παρουσία άλλων ουσιών μπορεί να επηρεάσει την αγωγιμότητα και συνεπώς το αποτέλεσμα των μετρήσεων [123].

Οι ηλεκτροχημικοί αισθητήρες έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως σε διάφορους κλάδους, και έχουν κερδίσει σημαντικό χώρο ως ισχυρά εργαλεία ανάλυσης, συγκεκριμένα στους τομείς της φαρμακευτικής / βιοϊατρικής όπως αυτής για την ανίχνευση του ιού COVID-19 και έλεγχο αθλητών για αναβολικές ουσίες όπως αυτής της ντοπαμίνης [125,134]. Τέτοιοι αισθητήρες μπορούν να ταξινομηθούν σε στατικούς και δυναμικούς. Οι στατικοί αισθητήρες χρησιμοποιούνται υπό στατικές συνθήκες, δηλαδή συνθήκες, όπου δεν ρέει ρεύμα μεταξύ των ηλεκτροδίων και της αναλυόμενης ουσίας. Οι συνθήκες αυτές χαρακτηρίζονται από τη διάχυση και την κίνηση Brown. Επίσης, οι συγκεντρώσεις των ειδών στην κυψέλη παραμένουν αμετάβλητες. Η ποτενσιομετρία είναι μία από τις σημαντικότερες στατικές μεθόδους που χρησιμοποιούνται για τον σχεδιασμό ηλεκτρονικών γλωσσών [142].

Αντίθετα, οι δυναμικοί αισθητήρες χαρακτηρίζονται από το ρεύμα, το οποίο ρέει ως αποτέλεσμα μιας αντίδρασης οξειδωσης ή αναγωγής. Επίσης, η συγκέντρωση των ειδών στην κυψέλη μπορεί να αλλάξει (αν και αυτή η αλλαγή είναι συχνά αμελητέα κατά το βραχύ χρονικό διάστημα της ανάλυσης) ως αποτέλεσμα της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης. Είναι δυνατό να διατηρηθεί υπό έλεγχο το ρεύμα μέσω μεθόδων ελεγχόμενου ρεύματος, όπου ο αναλυτής οξειδώνεται ή ανάγεται περνώντας διαμέσου του κελιού. Εναλλακτικά, είναι δυνατό να πραγματοποιείται έλεγχος του δυναμικού, μέσω των αποκαλούμενων μεθόδων ελεγχόμενου δυναμικού, όπου ο αναλυτής

οξειδώνεται ή ανάγεται, δημιουργώντας διαφορά δυναμικού σε όλο το κελί. Οι τελευταίες μέθοδοι μπορούν να ταξινομηθούν περαιτέρω σε μεθόδους σταθερού δυναμικού, όπως η αμπερομετρία, στην οποία εφαρμόζεται σταθερό δυναμικό κατά τη διάρκεια της ανάλυσης και μέθοδοι ημισταθερού δυναμικού όπως η βολταμετρία, στην οποία το δυναμικό μεταβάλλεται συστηματικά [143].

Μία από τις μεγάλες προκλήσεις, στην τεχνολογία του υδρογόνου που θα μελετήσουμε είναι η ανίχνευση του αερίου H_2 . Ο λόγος που η πρόκληση αυτή είναι ιδιαίτερα σημαντική είναι διότι η διαρροή του, είτε στην παραγωγή, είτε στην μεταφορά και αποθήκευσή του μπορεί να προκαλέσει φωτιά, θέτοντας το θέμα ασφάλειας της τεχνολογίας προ των πυλών. Η εύρεση λοιπόν αισθητήρων με μεγάλη ακρίβεια και άμεση απόκριση, ανεξάρτητα των συνθηκών, κρίνεται αναγκαία για την ανάπτυξη της τεχνολογίας αυτής. Οι αισθητήρες που χρησιμοποιούνται κυρίως την δεδομένη στιγμή για την ανίχνευσή του είναι οι αισθητήρες ιόντων κατά την οποία ηλεκτρόδιο αντιδρά με το υδρογόνο παράγοντας ιόντα, τα οποία μεταβάλουν την αγωγιμότητα του αισθητήρα.[144] Οι αισθητήρες πολυμερών, στους οποίους χρησιμοποιούνται πολυμερή υλικά τα οποία αλλάζουν τις ηλεκτρικές τους ιδιότητες αντιδρώντας με το υδρογόνο. Και τέλος οι αισθητήρες πολυμερούς ημιαγωγού οι οποίοι βασίζονται σε ημιαγώγιμα υλικά, που αλλάζουν την αγωγιμότητά τους όταν βρίσκονται σε επαφή με το υδρογόνο. Επίσης έχει μελετηθεί εκτενώς, ο τρόπος ανίχνευσης υδρογόνου χρησιμοποιώντας στερεούς ηλεκτρολύτες, οι οποίοι περιέχουν οξυγόνο και ποτενσιομετρικούς αισθητήρες. Για την ανάλυση αερίων, κυρίως χρησιμοποιείται ο στερεός ηλεκτρολύτης (YSZ) Ytria Stabilizer Zirconia. Εύφλεκτα υλικά όπως το μονοξείδιο του άνθρακα, το υδρογόνο, όπως και το οξυγόνο, χρησιμοποιούνται σε ένα αισθητήρα μεικτών αερίων που συνηθίζεται να χρησιμοποιείται για ανάλυση [134,145].

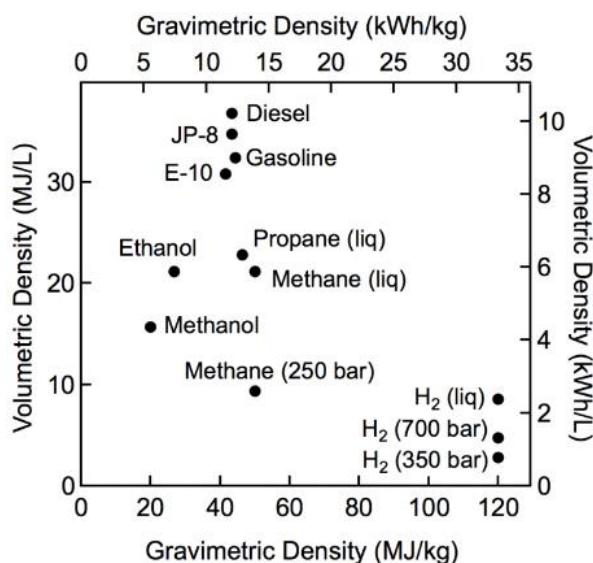
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΥΔΡΟΓΟΝΟ ΚΑΙ ΟΙΚΟΝΟΜΙΑ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

3.1. Χημικές ιδιότητες υδρογόνου

Το υδρογόνο αποτελεί το πρώτο και, ως εκ τούτου, το ελαφρύτερο χημικό στοιχείο του Περιοδικού Πίνακα, που σε θερμοκρασία δωματίου αποτελεί ένα άχρωμο και άοσμο αέριο. Πρόκειται για το πιο διαδεδομένο στοιχείο στη φύση και χρησιμοποιείται ευρύτατα στη χημική βιομηχανία στο πλαίσιο παραγωγής της αμμωνίας, της μεθανόλης, των λιπασμάτων και άλλων προϊόντων. Το υδρογόνο μπορεί να χαρακτηριστεί ως το πλέον «καθαρό» καύσιμο, εφόσον η χρήση του στο σημείο οξείδωσής του δεν συνεπάγεται την έκλυση ατμοσφαιρικών ρύπων [146].

Ως καθαρό στοιχείο συναντάται στην ατμόσφαιρα σε πολύ μικρές ποσότητες, αφού εμφανίζει πολύ μικρότερη πυκνότητα εν σχέση με εκείνη του αέρα. Συγκεκριμένα, τυπική τιμή της πυκνότητάς του είναι τα 0.0899 g/L (14.4 φορές μικρότερη τιμή από την τυπική πυκνότητα του αέρα), ενώ το σημείο βρασμού του είναι οι -258°C. Επιπλέον, εν συγκρίσει με τα άλλα καύσιμα, το υδρογόνο χαρακτηρίζεται από το υψηλότερο ενεργειακό του περιεχόμενο ανά μονάδα μάζας, καθώς 1 kg υδρογόνο κατά την οξείδωσή του παράγει περί τα 120 MJ, δηλαδή την ίδια ποσότητα ενέργειας που παράγεται από τη χρήση 2.1 kg φυσικού αερίου και 2.8 kg βενζίνης. Εν τούτοις, η ενεργειακή του πυκνότητα (ενέργεια ανά μονάδα όγκου) είναι χαμηλή **Σχήμα 3.1** [146,147].



Σχήμα 3.1. Ενεργειακό περιεχόμενο καυσίμων ανά μονάδα μάζας και όγκου [86].

3.2. Χρήση υδρογόνου ως καυσίμου και φορέα ενέργειας

Κατά τα τελευταία έτη το υδρογόνο έχει προσελκύσει την προσοχή των ερευνητών και των διαμορφωτών των περιβαλλοντικών και ενεργειακών πολιτικών. Ο όρος «οικονομία υδρογόνου», που τείνει να χρησιμοποιείται σε ολοένα και μεγαλύτερο βαθμό, αναφέρθηκε πρώτη φορά το 1972, δηλαδή όταν χονδρικά ξεκίνησε η προσπάθεια αναζήτησης εναλλακτικών πηγών ενέργειας για την κάλυψη της ενεργειακής ζήτησης.

Σε μια οικονομία υδρογόνου, το υδρογόνο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο σε ποικίλες εφαρμογές, όπως στον τομέα των μεταφορών, και ως μέσο αποθήκευσης ενέργειας [148].

Για την παραγωγή του υδρογόνου, υφίσταται ένας αριθμός χημικών διεργασιών εκ των οποίων ορισμένες είναι περιβαλλοντικά βιώσιμες και συνεπάγονται, ως εκ τούτου, την παραγωγή του «πράσινου» υδρογόνου. Οι κύριες μέθοδοι παραγωγής είναι οι ακόλουθες, με τις τρεις πρώτες μόνον να εφαρμόζονται σε βιομηχανική κλίμακα [148]:

1. Ατμοαναμόρφωση του μεθανίου (steam reforming), με επεξεργασία του φυσικού αερίου (παραγωγή «γκρι» υδρογόνου).
2. Αεριοποίηση άνθρακα (παραγωγή «γκρι» υδρογόνου).
3. Μερική οξειδωση βαρέων κλασμάτων πετρελαίου (παραγωγή «γκρι» υδρογόνου).
4. Θερμοκαταλυτική επεξεργασία του νερού με ενέργεια που προέρχεται από συμβατικούς ενεργειακούς πόρους (θεωρείται ως μη περιβαλλοντικά βιώσιμη μέθοδος).
5. Ηλεκτρόλυση νερού με χρήση ηλεκτρικής ενέργειας που προέρχεται από συστήματα ΑΠΕ (παραγωγή «πράσινου» υδρογόνου).
6. Φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού (παραγωγή «πράσινου» υδρογόνου).
7. Αεριοποίηση βιομάζας (π.χ. αποβλήτων) (παραγωγή «πράσινου» υδρογόνου).
8. Πυρόλυση βιομάζας (παραγωγή «πράσινου» υδρογόνου).
9. Βιολογικές διεργασίες, όπως αναερόβια επεξεργασία, άμεση βιο-φωτοκατάλυση, διεργασίες έμμεσης παραγωγής υδρογόνου, φωτο-ζύμωση κ.ά.

Οι παραπάνω μέθοδοι θα αναλυθούν στο **Κεφάλαιο 4**.

3.3. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα που εμφανίζει η εφαρμογή του υδρογόνου μέχρι στιγμής

Το σημαντικότερο πλεονέκτημα που εμφανίζουν οι τεχνολογίες υδρογόνου έναντι άλλων καυσίμων είναι οι μηδενικές εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα κατά τη λειτουργία των κυψελών καυσίμου και, εν γένει, οι χαμηλές εκπομπές ατμοσφαιρικών ρύπων που αφορούν τον κύκλο ζωής της λειτουργίας των συστημάτων αξιοποίησης υδρογόνου [151]. Επίσης, το υδρογόνο δεν είναι τοξικό. Έπειτα, τα συστήματα υδρογόνου εμφανίζουν υψηλή ενεργειακή πυκνότητα ανά μονάδα μάζας. Είναι ευνόητο ότι, όπως έχει αναφερθεί, η χρήση του παρέχει τη δυνατότητα αποθήκευσης ενέργειας, γεγονός ιδιαίτερα σημαντικό στην περίπτωση όπου οι διακυμάνσεις της ηλεκτρικής ενέργειας από τεχνολογίες ΑΠΕ επιβάλλουν την ευελιξία της αλληλεπίδρασης μεταξύ των σημείων παραγωγής και των σημείων κατανάλωσης της ενέργειας. Έπειτα, η ενσωμάτωση της ενέργειας στη μορφή υδρογόνου μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την κάλυψη των ενεργειακών αναγκών περιοχών που είναι απομακρυσμένες από τα σημεία παραγωγής της ενέργειας [149].

Από την άλλη, η χρήση του υδρογόνου χαρακτηρίζεται από ορισμένα βασικά μειονεκτήματα επί του παρόντος που δεν έχουν αντιμετωπιστεί έως τώρα ικανοποιητικά, ήτοι [149,150]:

1. Η χαμηλή πυκνότητα ηλεκτρικής ενέργειας ανά μονάδα μάζας που το χαρακτηρίζει εν συγκρίσει με άλλες μορφές ηλεκτροχημικής αποθήκευσης ενέργειας.

2. Δυσκολίες που αφορούν την αποθήκευσή του, αφού η τελευταία προϋποθέτει σημαντικό όγκο, ενώ η υγροποίησή του συνεπάγεται την ανάγκη εξασφάλισης και διατήρησης πολύ χαμηλών θερμοκρασιών.

3. Το κόστος αρκετών από τα υλικά κατασκευής.

4. Τα χαμηλά επίπεδα ειδίκευσης του προσωπικού, που συνεπάγεται την ανάγκη σημαντικής εκπαίδευσής του στη χρήση, την ανάπτυξη και τη βελτιστοποίηση των τεχνολογιών υδρογόνου.

5. Τα χαμηλά επίπεδα ωρίμανσης πολλών τεχνολογιών υδρογόνου.

6. Ζητήματα ασφαλείας που σχετίζονται με τη μεταφορά και την αποθήκευση του υδρογόνου και ιδίως με τη χρήση του στον τομέα των μεταφορών. Το γεγονός αυτό είναι αποφασιστικής σημασίας, μιας και αντιδρά βίαια με το οξυγόνο.

7. Η έλλειψη κατάλληλων υποδομών που εξυπηρετούν τη μεταφορά και την αποθήκευση του υδρογόνου.

3.4. Αναγκαιότητα παραγωγής «πράσινου» υδρογόνου

Τον Ιούλιο του 2020 δημοσιεύτηκε Ανακοίνωση της Ευρωπαϊκής Επιτροπής προς το Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο, το Ευρωπαϊκό Συμβούλιο, την Ευρωπαϊκή Οικονομική και Κοινωνική Επιτροπή και την Επιτροπή των Περιφερειών με θέμα «Στρατηγική για το υδρογόνο για μια κλιματικά ουδέτερη Ευρώπη». Στην εν λόγω ανακοίνωση διαπιστώνεται ότι τόσο στην Ευρώπη όσο και διεθνώς το ενδιαφέρον για το υδρογόνο έχει ενταθεί με ταχείς ρυθμούς, καθώς μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο ή/και ως φορέας ενέργειας, ως πρώτη ύλη και, κυρίως, ως μέσο αποθήκευσης ενέργειας, με πολλές εφαρμογές στους τομείς της ενέργειας, των κτιρίων, των μεταφορών και της βιομηχανίας. Τονίζεται ιδιαίτερα ότι το σημαντικό πλεονέκτημά του είναι ότι από τη χρήση του καθατή δεν εκπέμπεται διοξείδιο του άνθρακα και η εν γένει λειτουργία των συστημάτων αξιοποίησης υδρογόνου συνεπάγεται χαμηλές εκπομπές ατμοσφαιρικών ρύπων. Επομένως, υπογραμμίζεται ότι η ανάπτυξη της τεχνολογίας και της οικονομίας υδρογόνου μπορεί να παρέχει μια λύση στο πλαίσιο της απανθρακοποίησης της οικονομίας, ιδίως εκεί όπου ο περιορισμός των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα επείγει και είναι δύσκολο να επιτευχθεί. Τα παραπάνω, σύμφωνα πάντα με τη σχετική Ανακοίνωση, καθιστούν το υδρογόνο ως αναγκαία πρώτη ύλη ή προϊόν που θα στηρίζει τις ευρωπαϊκές δεσμεύσεις που αφορούν την επίτευξη της «κλιματικής ουδετερότητας» έως το 2050 και τη διεθνή προσπάθεια για την εφαρμογή της Συμφωνίας του Παρισιού [151].

Εν τούτοις, επί του παρόντος το υδρογόνο αντιστοιχεί σε ένα μικρό μόνον κλάσμα του ενεργειακού μείγματος παγκοσμίως και στην ΕΕ και, επομένως, η συμβολή του στην προσπάθεια επίτευξης της «κλιματικής ουδετερότητας» διέρχεται αναγκαστικά διά μέσου της χρήσης του σε πολύ μεγαλύτερη κλίμακα και της πλήρους απανθρακοποίησης της παραγωγής του. Εν ολίγοις, στην Ανακοίνωση απορρίπτεται η στήριξη της παραγωγής «γκρι» υδρογόνου, ήτοι υδρογόνου που προέρχεται από την επεξεργασία ορυκτών καυσίμων. Η Ευρωπαϊκή Επιτροπή διαπιστώνει ότι κατά το παρελθόν υπήρξαν πράγματι κορυφώσεις του σχετικού ενδιαφέροντος, χωρίς, ωστόσο, συνέχεια. Σήμερα η σημαντική μείωση του κόστους παραγωγής της ενέργειας με χρήση τεχνολογιών ΑΠΕ, οι εξελίξεις στην τεχνολογία και η επιτακτική ανάγκη περιορισμού των εκπομπών των αερίων θερμοκηπίου παρέχουν νέες δυνατότητες. Είναι δε χαρακτηριστικό ότι μεταξύ του Νοεμβρίου του 2019 και του Μαρτίου του 2020 οι προγραμματισμένες παγκόσμιες επενδύσεις έως το 2030 αυξήθηκαν από τα 3.2 GW στα 8.2 GW ηλεκτρικής ενέργειας από κυψέλες καυσίμου. Το 57% των εν λόγω έργων θα υλοποιηθούν στην Ευρώπη. Επίσης, ο αριθμός των εταιρειών που είχαν προσχωρήσει έως το 2020 στο Διεθνές Συμβούλιο Υδρογόνου αυξήθηκε από τις 13 το 2017 στις 81 [151,152]. Η οικονομία υδρογόνου αντιπροσωπεύει ένα από τα κύρια πρότυπα για μια μελλοντική κοινωνία που βασίζεται σε ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και δεν εκπέμπει διοξείδιο του άνθρακα. Το

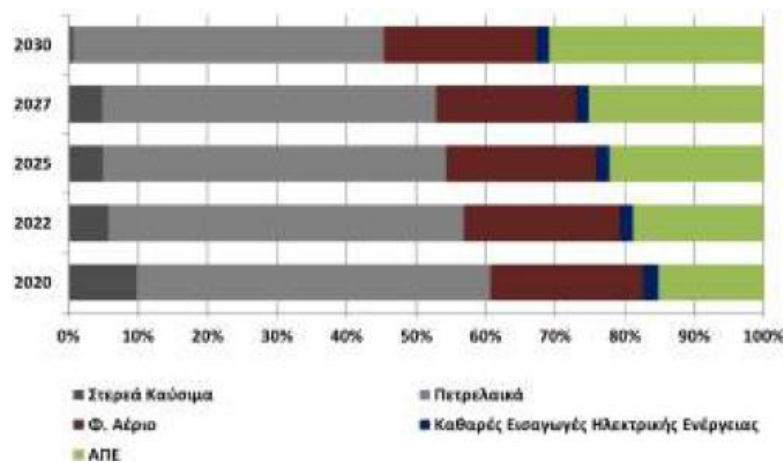
"πράσινο" υδρογόνο μπορεί να παραχθεί με τη χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας μέσω της διαδικασίας της ηλεκτρόλυσης του νερού, και η χημική ενέργεια που περιέχει το υδρογόνο μπορεί να μετατραπεί σε ηλεκτρική ενέργεια με αποδοτικό τρόπο μέσω της χρήσης κυψελών καυσίμου. Επιπλέον, η δυνατότητα χρήσης ηλεκτροκαταλυτών χαμηλού κόστους, χωρίς τη χρήση πλατίνας, σε αλκαλικά περιβάλλοντα, όπως αλκαλικές μεμβράνες ανταλλαγής ανιόντων (AEMFC) και ηλεκτρολύτες αλκαλικού νερού (AWE), έχει επισύρει μεγάλο ενδιαφέρον. Παρόλα αυτά, ακόμη και με καταλύτες μετάλλων-ομάδας πλατίνας, η απόδοση των ανοδικών και καθοδικών αντιδράσεων του υδρογόνου στα αλκαλικά μέσα είναι σημαντικά χαμηλότερη από ό,τι σε οξεία περιβάλλοντα. Ως εκ τούτου, η ανάπτυξη αποτελεσματικών, σταθερών και οικονομικά προσιτών ηλεκτροκαταλυτών για τις ανοδικές και καθοδικές αντιδράσεις του υδρογόνου σε αλκαλικά μέσα αποτελεί προτεραιότητα για την ανάπτυξη των AEMFC και AWE [222].

3.5. Ανάπτυξη οικονομίας υδρογόνου

Το υδρογόνο συνιστά πλέον για την ΕΕ κύρια προτεραιότητα στην προσπάθεια υλοποίησης των στόχων της Ευρωπαϊκής Πράσινης Συμφωνίας και της «μετάβασης της Ευρώπης στην καθαρή ενέργεια», όπως αναφέρεται στην παραπάνω Ανακοίνωση. Στην «Ευρωπαϊκή Πράσινη Συμφωνία» του 2019 καθορίστηκε ως στόχος της ΕΕ η «κλιματική ουδετερότητα» της ΕΕ έως το 2050 και αναφέρθηκε ότι είναι επιτακτική η διαμόρφωση ενός ενεργειακού τομέα ο οποίος εδράζεται σε μεγάλο βαθμό στην ΑΠΕ, σε συνδυασμό με την ταχεία σταδιακή κατάργηση του άνθρακα και την «απανθρακοποίηση» του φυσικού αερίου [152]. Είναι γεγονός, ωστόσο, ότι το 2017 η ΕΕ είχε ήδη προβεί στον περιορισμό των εκπομπών των αερίων θερμοκηπίου κατά περίπου 22% εν συγκρίσει με το 1990, επιτυγχάνοντας τρία έτη νωρίτερα τον στόχο που είχε τεθεί για το 2020. Με δεδομένη τη διάθεση της ΕΕ να δεσμευτεί στην επίτευξη ακόμη πιο φιλόδοξων στόχων, σύμφωνα με τα οριζόμενα στη Συμφωνία του Παρισιού του 2016, η ΕΕ ενέκριναν περιορισμό των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου κατά τουλάχιστον 55% έως το 2030 εν συγκρίσει με το 1990, δηλαδή κατά σημαντικά μεγαλύτερο ποσοστό σε σχέση με τον προηγούμενο στόχο της ΕΕ που αναφερόταν σε περιορισμό των εν λόγω εκπομπών κατά 40% έως το 2030. Ο στόχος αυτός αποκρυσταλλώθηκε στον Ευρωπαϊκό Νόμο για το Κλίμα, ο οποίος εγκρίθηκε το 2021 [154]. Οι πιο φιλόδοξοι στόχοι που έχουν τεθεί αναμένεται να ενισχυθούν από το υδρογόνο, που χαρακτηρίζεται από μεγάλες δυνατότητες ως φορέας αποθήκευσης, σε συνδυασμό με τους ηλεκτρικούς συσσωρευτές, αλλά και ως φορέας μεταφοράς, ώστε να εξασφαλίζονται εφεδρείες για την κάλυψη των εποχικών διακυμάνσεων και να συνδέονται οι τόποι παραγωγής της ενέργειας με τα πιο απομακρυσμένα κέντρα κατανάλωσης αυτής. Τον Νοέμβριο του 2018 δημοσιεύτηκε σχετική πρόβλεψη, σύμφωνα με την οποία το μερίδιο του υδρογόνου στο ενεργειακό μείγμα της Ευρώπης προβλέπει να αυξηθεί από λιγότερο από 2% στο 13-14% έως το 2050 [151].

Τονίζεται δε ότι η ευρωπαϊκή ήπειρος είναι αρκετά ανταγωνιστική σε ό,τι αφορά τις τεχνολογίες παραγωγής καθαρού υδρογόνου και, ως εκ τούτου, δύναται να επωφεληθεί από τη διεθνή ανάπτυξη του καθαρού υδρογόνου ως μέσου αποθήκευσης ενέργειας. Οι συνολικές επενδύσεις στο «πράσινο» υδρογόνο στην Ευρώπη μπορούν να ανέλθουν στα 180-470 δισεκατομμύρια ευρώ έως το 2050 και οι συνολικές επενδύσεις στο «γκρι» υδρογόνο στα επίπεδα των 3-18 δισεκατομμυρίων ευρώ. Εκτιμάται ότι, συνδυαστικά με την πρωτοποριακή θέση της ΕΕ στις τεχνολογίες ΑΠΕ, η διαμόρφωση μιας αξιακής αλυσίδας του υδρογόνου που είναι δυνατόν να εξυπηρετεί διάφορους βιομηχανικούς τομείς, καθώς και άλλες χρήσεις, μπορεί να απασχολεί έως 1 εκατομμύριο άτομο, έμμεσα ή άμεσα. Υπάρχουν δε εκτιμήσεις πως το καθαρό υδρογόνο μπορεί να καλύψει το 24% της διεθνούς ενεργειακής ζήτησης έως το 2050, με πωλήσεις κατ' έτος της τάξης των 630 δισεκατομμυρίων ευρώ [151,152].

Οι εθνικές πολιτικές προώθησης των ΑΠΕ στην Ελλάδα εδράζονται στο λεγόμενο «Εθνικό Σχέδιο για την Ενέργεια και το Κλίμα» (ΕΣΕΚ), το οποίο συντάχθηκε σε μία περίοδο υπερβολικής αισιοδοξίας αναφορικά με τη δυνατότητα υποκατάστασης των ορυκτών καυσίμων, και δη του λιγνίτη, στο ενεργειακό μείγμα της Ελλάδας και την ανάπτυξη επενδύσεων σε συστήματα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από ΑΠΕ. Με βάση τα παραπάνω, οι δύο παραδοχές του ΕΣΕΚ στηρίζονται κατ' ουσίαν στη δυνατότητα χρηματοδότησης των επενδύσεων σε τεχνολογίες ΑΠΕ και στη βίαιη απολιγνιτοποίηση του ελληνικού ενεργειακού συστήματος. Οι εν λόγω φιλόδοξοι στόχοι αποτυπώνονται στις εκτιμήσεις του **Σχήματος 3.2.** σύμφωνα με το οποίο η συνεισφορά των ορυκτών καυσίμων (στερεών καυσίμων, πετρελαίου και φυσικού αερίου) στην ακαθάριστη τελική κατανάλωση ενέργειας θα μειωνόταν σταδιακά μεταξύ 2020 και 2030 από 82 – 83% έως περίπου τα επίπεδα του 65%. Ουσιαστικά, ο στόχος που καθορίστηκε για τη συμμετοχή των ΑΠΕ στην ακαθάριστη τελική κατανάλωση ενέργειας το 2030 αντιστοιχούσε σε μία συνεισφορά της τάξης του 35%, με το αντίστοιχο ποσοστό για τις ανάγκες θέρμανσης και ψύξης χώρων να υπερβεί το 40% και για τις μεταφορές να υπερβεί το 14%. Θεωρείτο ότι οι εν λόγω στόχοι θα επιτευχθούν από την πραγματοποίηση επενδύσεων στους κύριους τομείς του ενεργειακού σχεδιασμού της χώρας που θα ανέλθουν στα 43.8 δισεκατομμύρια ευρώ, με ένα μεγάλο ποσοστό των ενεργειακών επενδύσεων να ενισχύονται από τον Ευρωπαϊκό Μηχανισμό Ανάκαμψης και Ανθεκτικότητας [81]. Παρόλα αυτά, στο ΕΣΕΚ δεν υπάρχει κάποια ιδιαίτερη πρόβλεψη για την ανάπτυξη των τεχνολογιών υδρογόνου και των σχετικών υποδομών. Επί του παρόντος οι σημαντικότερες σχετικές πρωτοβουλίες σε επίπεδο νομοθεσίας αφορούν την αδειοδότηση και λειτουργία πρατηρίων υδρογόνου στην Ελλάδα με την πρόσφατη έκδοση Κοινής Υπουργικής Απόφασης του Υπουργείου Υποδομών και Μεταφορών και του Υπουργείου Περιβάλλοντος και Ενέργειας με θέμα «Καθορισμός όρων, προϋποθέσεων και τεχνικών προδιαγραφών για την εγκατάσταση πρατηρίων υδρογόνου για την κίνηση οχημάτων οδικών μεταφορών» [155].



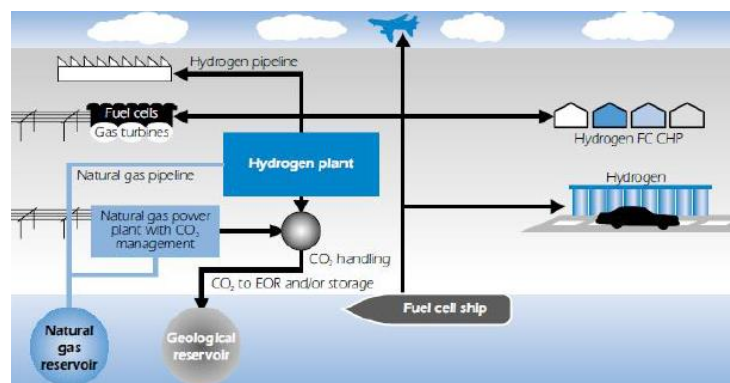
Σχήμα 3.2. Εξέλιξη των μεριδίων των καυσίμων στην ακαθάριστη κατανάλωση ενέργειας της Ελλάδας έως το 2030 για το σενάριο επίτευξης στόχων του ΕΣΕΚ [152].

Γενικά, η αξιακή αλυσίδα του υδρογόνου περιλαμβάνει [156]:

1. Την παραγωγή του υδρογόνου.
2. Την αποθήκευση, τη μεταφορά και τη διανομή του υδρογόνου.
3. Την κατανάλωση/χρήση του υδρογόνου.

Η αξιακή αλυσίδα αναπαριστά τους τρόπους παραγωγής υδρογόνου, οι υποδομές αποθήκευσης, μεταφοράς και διανομής και βασικές χρήσεις του καυσίμου.

Η οικονομία του υδρογόνου μπορεί να εδράζεται στην ύπαρξη συστημάτων κεντρικής παραγωγής υδρογόνου. Ως τέτοια συστήματα μπορούν να θεωρηθούν οι μονάδες παραγωγής υδρογόνου βιομηχανικής κλίμακας (επί του παρόντος από ορυκτά καύσιμα). Σε αυτή την περίπτωση οι συνήθειες εφαρμογές του υδρογόνου είναι βιομηχανικές, αν και όχι μέχρι στιγμής για την κάλυψη των ενεργειακών αναγκών των ίδιων των μονάδων. Η κεντρική παραγωγή υδρογόνου έχει τη δυνατότητα εξασφάλισης χαμηλού κόστους παραγωγής. Εν τούτοις, παραμένει το ζήτημα λειτουργίας τέτοιων μονάδων που θα παράγουν «πράσινο» υδρογόνο, μιας και οι υποδομές σύλληψης και αποθήκευσης διοξειδίου του άνθρακα δεν είναι επί του παρόντος τεχνικά και εμπορικά βιώσιμες [97].



Σχήμα 3.3. Κεντρική παραγωγή υδρογόνου [157].

Επιπλέον, απαιτείται περαιτέρω έρευνα για την εξασφάλιση οικονομικά βιώσιμων μεθόδων καθαρισμού του υδρογόνου που παράγεται σε κεντρικές μονάδες, καθώς και μεθόδων διαχωρισμού του από τα υπόλοιπα αέρια που παράγονται από τις συνήθεις βιομηχανικές μεθόδους. Τα παραπάνω προϋποθέτουν την ανάπτυξη κατάλληλων καταλυτών, προσροφητικών μέσων και μεμβρανών διαχωρισμού αερίων. Επίσης, είναι δυνατή η συμπαραγωγή υδρογόνου και ηλεκτρικής ενέργειας μέσω ενός ολοκληρωμένου συνδυασμένου κύκλου αεριοποίησης (Integrated Gasification Combined Cycle, IGCC). Η μονάδα IGCC αποτελεί την πλέον προχωρημένη και αποδοτική λύση, σύμφωνα με την οποία ο άνθρακας του καυσίμου απομακρύνεται και το υδρογόνο παράγεται σε μια διεργασία πριν από την καύση. Ωστόσο, η επιτυχής κεντρική παραγωγή υδρογόνου προϋποθέτει συν τοις άλλης την αντίστοιχα μεγάλη ζήτηση σε υδρογόνο, αλλά και την κατασκευή και λειτουργία κατάλληλου συστήματος υποδομών μεταφοράς και διανομής υδρογόνου και αγωγών αποθήκευσης διοξειδίου του άνθρακα. Στο μέλλον αναμένεται ότι η κεντρική παραγωγή υδρογόνου από διεργασίες υψηλών θερμοκρασιών που θα βασίζεται στη χρήση ΑΠΕ και απορριπτόμενης θερμότητας μπορεί να είναι μια επιλογή για την εξασφάλιση της περιβαλλοντικής βιωσιμότητας των ενεργειακών συστημάτων και για την εξάλειψη της ανάγκης για σύλληψη και αποθήκευση του διοξειδίου του άνθρακα [158].

Αντίθετα, καταλληλότερη για την παραγωγή «πράσινου» υδρογόνου φαίνεται να είναι η διανεμημένη παραγωγή του συγκεκριμένου καυσίμου, η οποία μπορεί να εδράζεται τόσο στη χρήση των συμβατικών όσο και στη χρήση των εναλλακτικών ενεργειακών πόρων και, επομένως, τόσο σε διεργασίες αξιοποίησης φυσικού αερίου όσο και σε διεργασίες ηλεκτρόλυσης του νερού. Το κύριο όφελος που συνδέεται με τη διανεμημένη παραγωγή αφορά τις περιορισμένες ανάγκες για τη μεταφορά του υδρογόνου και, κατά συνέπεια, την κατασκευή νέων υποδομών διαχείρισης υδρογόνου. Η διανεμημένη παραγωγή μπορεί επίσης να αξιοποιήσει υφιστάμενες υποδομές, όπως υποδομές διαχείρισης φυσικού αερίου ή ακόμη και υποδομές που αφορούν τη διαχείριση του νερού και της ηλεκτρικής ενέργειας. Εν τούτοις, το κόστος παραγωγής του καυσίμου σε μικρή κλίμακα είναι επί του παρόντος υψηλότερο εν σχέση με το αντίστοιχο κόστος για την παραγωγή του καυσίμου σε βιομηχανική κλίμακα. Επιπροσθέτως, η διαχείριση του διοξειδίου του άνθρακα καθίσταται πιο δύσκολη και κοστοβόρα στην περίπτωση όπου χρησιμοποιούνται μικρές μονάδες χρήσης συμβατικών καυσίμων [158].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΚΑΙ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΟ ΑΠΟΤΥΠΩΜΑ

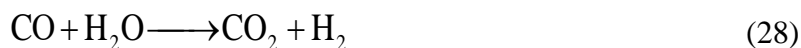
4.1. Ατμοαναμόρφωση και μερική οξείδωση του μεθανίου

Έντονο ενδιαφέρον παρουσιάζει και η παραγωγή υδρογόνου με καταλυτική αναμόρφωση υδρογονανθράκων ή αλκοολών. Οι αλκοόλες είναι υψηλά υποσχόμενα καύσιμα εξαιτίας της ευκολίας της οποίας διασπώνται παρουσία νερού, παράγοντας μείγματα πλούσια σε υδρογόνο. Ανάμεσά τους η βιοιθανόλη πλεονεκτεί, καθώς μπορεί να παραχθεί εύκολα από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και έχει σχετικά μεγάλη περιεκτικότητα σε υδρογόνο [159]. Επί του παρόντος η διεργασία που χρησιμοποιείται ευρέως για τη βιομηχανική παραγωγή είναι η ατμοαναμόρφωση του μεθανίου. Η εν λόγω διεργασία εμφανίζει το μικρότερο κόστος και οδηγεί στην παραγωγή του 97% του υδρογόνου που παράγεται διεθνώς σήμερα. Οι άλλες δύο βιομηχανικές διεργασίες είναι η αεριοποίηση του άνθρακα και η μερική οξείδωση βαρέων κλασμάτων του πετρελαίου. Είναι ευνόητο ότι και οι τρεις παραπάνω διεργασίες είναι μη βιώσιμες από περιβαλλοντική άποψη, αναφορικά με την παραγωγή ατμοσφαιρικών ρύπων, συμπεριλαμβανομένων των αερίων θερμοκηπίου, και τη χρήση μη ανανεώσιμων ενεργειακών πόρων [160,161].

Αναλυτικότερα, η ατμοαναμόρφωση του μεθανίου στηρίζεται στην παρακάτω ενδόθερμη αντίδραση:



Σε αυτή τη διεργασία η θερμότητα παρέχεται συχνά από την καύση μιας ποσότητας μεθανίου της τροφοδοσίας. Η θερμοκρασία πραγματοποίησης της αντίδρασης κυμαίνεται μεταξύ 700 και 850°C και η αντίστοιχη πίεση μεταξύ 3 και 25 bar. Το παραγόμενο αέριο μείγμα περιέχει μονοξείδιο του άνθρακα σε περιεκτικότητα 12% v/v, που μπορεί να μετασχηματιστεί περαιτέρω σε διοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο διά μέσου της εξής εξώθερμης αντίδρασης [160]:



Η μερική οξείδωση του μεθανίου του φυσικού αερίου συνεπάγεται την παραγωγή υδρογόνου και μονοξειδίου του άνθρακα βάσει της εξής εξώθερμης χημικής εξίσωσης [160]:



Κατά την παραπάνω διεργασία η παραγωγή θερμότητας προϋποθέτει την ύπαρξη μιας πιο συμπαγής δομής σε σχέση με την ατμοαναμόρφωση, μιας και δεν υφίσταται η ανάγκη παροχής θέρμανσης στον αντιδραστήρα. Το παραγόμενο μονοξείδιο του άνθρακα μετασχηματίζεται περαιτέρω σε υδρογόνο, όπως στην περίπτωση της ατμοαναμόρφωσης του μεθανίου.

Η διεργασία της αυτοθερμικής αναμόρφωσης αποτελεί συνδυασμό των δύο παραπάνω. Η συνολική αντίδραση που προκύπτει είναι εξώθερμη και η εξωτερική θερμοκρασία του αντιδραστήρα είναι 950-1100°C, ενώ η πίεση του παραγόμενου αερίου μπορεί να κυμαίνεται μέχρι και τα 100 bar. Και σε αυτή την περίπτωση το μονοξείδιο του άνθρακα που παράγεται μετασχηματίζεται σε υδρογόνο. Η ανάγκη καθαρισμού του παραγόμενου αερίου μείγματος αυξάνει σημαντικά το λειτουργικό κόστος και περιορίζει τη συνολική απόδοση της διεργασίας [161].

Τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα των παραπάνω διεργασιών παραγωγής «γκρι» υδρογόνου συνοψίζονται στον **Πίνακα 4.1**.

Τεχνολογία	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Ατμοαναμόρφωση μεθανίου	Υψηλή απόδοση	Μικρότερο μέγεθος συστημάτων Απλότητα στην κατασκευή
Μερική οξείδωση μεθανίου, αυτοθερμική οξείδωση	Μεγαλύτερο μέγεθος συστημάτων και αυξημένο σχετικό κόστος Σύνθετο σύστημα	Χαμηλή απόδοση Ανάγκη για καθαρισμό του αερίου μείγματος

Πίνακας 4.1. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των βασικών μεθόδων παραγωγής «γκρι» υδρογόνου [161]

4.2. Αεριοποίηση άνθρακα

Μία ακόμη πρώτη ύλη που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή «γκρι» υδρογόνου είναι ο άνθρακας μέσω διαφόρων διεργασιών αεριοποίησης (π.χ. σταθερής κλίνης, ρευστοστερεάς κλίνης). Από πρακτική άποψη οι διεργασίες υψηλών θερμοκρασιών μεγιστοποιούν τον βαθμό μετατροπής του άνθρακα σε αέριο και κατ' αυτόν τον τρόπο αποφεύγεται ο σχηματισμός αιθάλης, πίσσας και φαινολών. Η χημική αντίδραση μιας τέτοιας εφαρμογής είναι η ακόλουθη [160]:



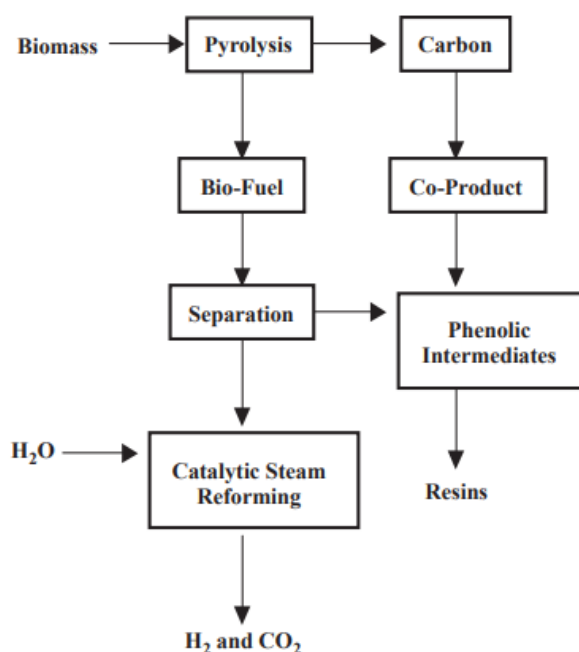
Καθώς η παραπάνω αντίδραση είναι ενδόθερμη, απαιτείται προσθήκη θερμότητας, ενώ το παραγόμενο μονοξείδιο του άνθρακα μετασχηματίζεται περαιτέρω σε διοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο, όπως στις προηγούμενες διεργασίες. Η παραγωγή υδρογόνου από άνθρακα είναι τεχνολογικά ώριμη, όμως είναι πιο σύνθετη από τις διεργασίες που χρησιμοποιούν ως πρώτη ύλη το φυσικό αέριο. Επίσης, το κόστος παραγωγής είναι μεγαλύτερο εκείνου των διεργασιών φυσικού αερίου. Εν τούτοις, από τη στιγμή που ο άνθρακας είναι ευρέως διαθέσιμη ύλη, τα οικονομικά χαρακτηριστικά της διεργασίας μπορεί να είναι εν τέλει ελκυστικότερα σε ορισμένες περιπτώσεις.

4.3. Παραγωγή υδρογόνου από βιομάζα

Οι νέες πολιτικές απαιτούν την επικέντρωση των ενεργειακών συστημάτων σε τεχνολογίες που είναι περιβαλλοντικά βιώσιμες. Η βιομάζα αποτελεί μια από τις ΑΠΕ. Με τον όρο αυτό αποκαλείται οποιοδήποτε υλικό παράγεται από ζωντανούς οργανισμούς, ήτοι ξύλο και άλλα δασικά προϊόντα, υπολείμματα καλλιεργειών, κτηνοτροφικά απόβλητα, απόβλητα βιομηχανιών τροφίμων κλπ. και που μπορεί να αξιοποιηθεί ως καύσιμο για παραγωγή ενέργειας. Σύμφωνα με την ελληνική νομοθεσία (Ν. 3423/2005), «Εισαγωγή στην Ελληνική Αγορά των Βιοκαυσίμων και των Άλλων Ανανεώσιμων Καυσίμων») ως βιομάζα ορίζεται «το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα προϊόντων, αποβλήτων και καταλοίπων που προέρχονται από τις γεωργικές, συμπεριλαμβανομένων φυτικών και ζωικών ουσιών, τις δασοκομικές και τις συναφείς βιομηχανικές δραστηριότητες, καθώς και το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα βιομηχανικών αποβλήτων και αστικών λυμάτων και απορριμμάτων» (Ν. 3423/2005). Το στοιχείο που καθιστά τη βιομάζα ΑΠΕ είναι το γεγονός ότι, κατά την ενεργειακή της εκμετάλλευση, η ποσότητα του διοξειδίου του άνθρακα που εκλύεται ισούται με την ποσότητα διοξειδίου του άνθρακα που απορροφήθηκε από την ατμόσφαιρα κατά το σχηματισμό της βιομάζας και εν συνεχεία θα απορροφηθεί εκ νέου από τα φυτά για τη δημιουργία βιομάζας. Συνεπώς, με βάση το ολικό ισοζύγιο διοξειδίου του άνθρακα, η συσσώρευση του περιβαλλοντικού ρύπου είναι μηδενική και, έτσι, η βιομάζα δε συμβάλλει στο φαινόμενο του θερμοκηπίου [162]. Η χρήση διαφόρων ειδών βιομάζας ως καυσίμων έχει καταστεί η εστία ενδιαφέροντος σε αρκετές χώρες. Η βιομάζα είναι εγχώρια και, στις περισσότερες περιπτώσεις, φθηνή. Η αυξανόμενη διαθεσιμότητα βιομάζας, σε συνδυασμό με την πρόσφατη ανάπτυξη αποδοτικών τεχνολογιών και το γεγονός ότι συνιστά τη μόνη ΑΠΕ που μπορεί να αποθηκευτεί (αυτούσια ή έπειτα από τη μετατροπή της σε βιοαέριο) για μεγάλο χρονικό διάστημα, δίνει την ελπίδα να καταστεί ένα βιώσιμο και, άρα, ελκυστικό καύσιμο [163, 164]. Επί του παρόντος, η κύρια ποσότητα H_2 παράγεται από φυσικό φυσικό αέριο, πετρέλαιο και άνθρακα. Το H_2 που παράγεται δεν είναι καθαρό, αλλά είναι περιέχει CO_2 και CO , ανάλογα με τη μέθοδο παραγωγής. Η παρουσία CO στις κυψέλες καυσίμου υδρογόνου επιφέρει αρνητικά αποτελέσματα στην απόδοση της αντίδρασης, μειώνοντάς την δραστικά. Οι διαδικασίες καθαρισμού του

H₂ από το CO , πολλές φορές επιφέρει μεγάλο ενεργειακό αποτύπωμα , αποτελώντας πρόκληση για τις τεχνολογίες παραγωγής υδρογόνου [165].

Στις διεργασίες βιομάζας **Σχήμα 4.1.** παράγεται ένα αέριο που περιέχει υδρογόνο με τρόπο παρόμοιο με εκείνο της αεριοποίησης του άνθρακα. Ωστόσο, επί του παρόντος οι εν λόγω διεργασίες δεν γνωρίζουν εφαρμογή βιομηχανικής κλίμακας. Κατά την πυρόλυση βιομάζας η πρώτη ύλη θερμαίνεται στους 300-500°C σε πίεση 0.1-0.5 MPa απουσία αέρα προς παραγωγή ενός υγρού μείγματος ελαίων και πίσσας και ενός αερίου που περιέχει μεθάνιο, μονοξείδιο του άνθρακα, διοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο. Το υγρό κλάσμα που διαλύεται στο νερό μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή υδρογόνου με καταλυτική ατμοαναμόρφωση.



Σχήμα 4.1. Διεργασίες παραγωγής υδρογόνου από βιομάζα [166].

Η αεριοποίηση της βιομάζας στους 700°C οδηγεί σε ένα μείγμα αερίων που περιέχει κυρίως υδρογόνο, μονοξείδιο του άνθρακα, μεθάνιο, διοξείδιο του άνθρακα και άζωτο. Η χρήση ενός αεριοποιητή ρευστοποιημένης κλίνης έχει βρεθεί πως μπορεί να οδηγήσει στην παραγωγή μείγματος με περιεκτικότητα 60% v/v σε υδρογόνο. Ωστόσο, η συγκεκριμένη μέθοδος εμφανίζει το πρόβλημα σχηματισμού της πίσσας και, επομένως, τίθενται ζητήματα σχεδιασμού, ελέγχου και προσθήκης επιπλέον συστατικών προς αντιμετώπιση του προβλήματος [166].

4.4. Βιολογικές διεργασίες

Η βιολογική παραγωγή υδρογόνου είναι γνωστή από τις αρχές του 20ού αιώνα και τα ένζυμα που είναι υπεύθυνα για αυτή την παραγωγή ανακαλύφθηκαν τη δεκαετία του 1930. Η παραγωγή υδρογόνου έχει εντοπιστεί σε πολλούς προκαρυωτικούς μικροοργανισμούς, πράσινες μικροάλγες και σε ορισμένους ευκαρυωτικούς μικροοργανισμούς **Πίνακας 4.2.**

Κατηγορία μικροοργανισμού	Χαρακτηριστικά είδη	Παρατηρήσεις
Πράσινες άλγες	<i>Scenedesmus obliquus</i> <i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	Παραγωγή υδρογόνου από το νερό με χρήση ηλιακής ενέργειας. Αναστέλλεται από το οξυγόνο.
Κυανοβακτήρια	<i>Anabena azollae</i> <i>Nostoc muscorum</i>	Παραγωγή υδρογόνου με νιτρογενάση με προστασία από το οξυγόνο. Αναγκαία η παρουσία του φωτός.
Φωτοσυνθετικά βακτήρια	<i>Rhodobacter sphaeroides</i> <i>Chlorobium limicola</i>	Μπορεί να αξιοποιήσει απόβλητα Αναγκαία η παρουσία φωτός.
Αναερόβια βακτήρια	<i>Clostridium butylicum</i> <i>Desullovibrio vulgaris</i>	Αναγκαία η απουσία φωτός. Μπορούν να αξιοποιηθεί ποικιλία υποστρωμάτων.

Πίνακας 4.2. Μικροοργανισμοί που μπορούν να παράγουν υδρογόνο [167].

Πιο συγκεκριμένα, η παραγωγή του υδρογόνου συνδέεται με τη δράση δύο ενζύμων, της νιτρογενάσης ή της υδρογονάσης. Η πρώτη έχει την ικανότητα αξιοποίησης της τριφωσφορικής αδενοσίνης (triphosphoric adenosine, ATP) και ηλεκτρονίων στο πλαίσιο της αναγωγής υποστρωμάτων σε αέριο υδρογόνο και συναντάται σε φωτοετερότροφους βακτηριακούς οργανισμούς, όπως ο *Rhodobacter* sp. Υδρογονάσες έχει βρεθεί σε μεγάλο αριθμό πράσινων μικροαλγών, όπως στις *Chlamydomonas reinhardtii* και *Chlorococcum littorale*, σε αναερόβια βακτήρια, όπως τα *Clostridium* sp. και *Cyanobacteria* sp. Οι υδρογονάσες μπορεί να είναι υδρογονάσες νικελίου/σιδήρου, υδρογονάσες σιδήρου και υδρογονάσες ελεύθερες μετάλλου [167].

4.5. Ηλεκτρόλυση του νερού

Εκτός από τη χρήση βιομάζας με ή χωρίς τη χρήση μικροοργανισμών, η παραγωγή «πράσινου» υδρογόνου επικεντρώνεται στις διεργασίες ηλεκτρόλυσης νερού, όπου το νερό διασπάται σε υδρογόνο και οξυγόνο διά της χρήσης ηλεκτρικής ενέργειας, σύμφωνα με την εξίσωση:



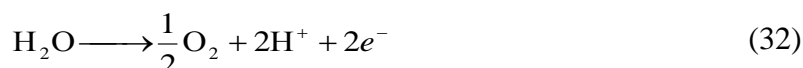
Η παραγωγή υδρογόνου με ηλεκτρόλυση παρέχει τη δυνατότητα της διαμόρφωσης ενός ενεργειακού κύκλου που είναι απαλλαγμένος από εκπομπές ατμοσφαιρικών ρύπων. Είναι ευνόητο ότι η ανανεώσιμη φύση της παραγόμενης ηλεκτρικής ενέργειας σχετίζεται με τον βαθμό στον οποίον η ηλεκτρική ενέργεια που χρησιμοποιείται για την ηλεκτρόλυση προέρχεται από τεχνολογίες ΑΠΕ. Αναφέρεται ότι μια τάση της τάξης του 1.5 V είναι επαρκής για την απελευθέρωση υδρογόνου από το νερό με ηλεκτρόλυση. Στο νερό προστίθεται αρχικά οξύ ή βάση, ώστε να δρα ως αγωγός ιόντων. Οι κύριες παράμετροι της διεργασίας είναι η θερμοκρασία και το pH του ηλεκτρολυτικού διαλύματος [161]. Αναλυτική περιγραφή του φαινομένου της ηλεκτρόλυσης έχει δοθεί σε προηγούμενο σημείο.

Εν γένει, οι διεργασίες ηλεκτρόλυσης νερού προς παραγωγή υδρογόνου μπορούν να ταξινομηθούν ως ακολούθως [168]:

1. Διεργασίες χαμηλών θερμοκρασιών (<150°C).
2. Διεργασίες μεσαίων θερμοκρασιών (200-600°C).
3. Διεργασίες υψηλών θερμοκρασιών (>600°C).

Σε ό,τι αφορά το pH των διεργασιών οι ημιαντιδράσεις διαφοροποιούνται με το pH του ηλεκτρολυτικού διαλύματος. Σε όξινο διάλυμα λαμβάνουν χώρα οι εξής αντιδράσεις:

Στην άνοδο:



Στην κάθοδο:

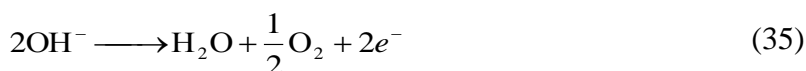


Επομένως, η συνολική αντίδραση είναι:



Σε αλκαλικό περιβάλλον λαμβάνουν χώρα οι εξής αντιδράσεις:

Στην άνοδο:



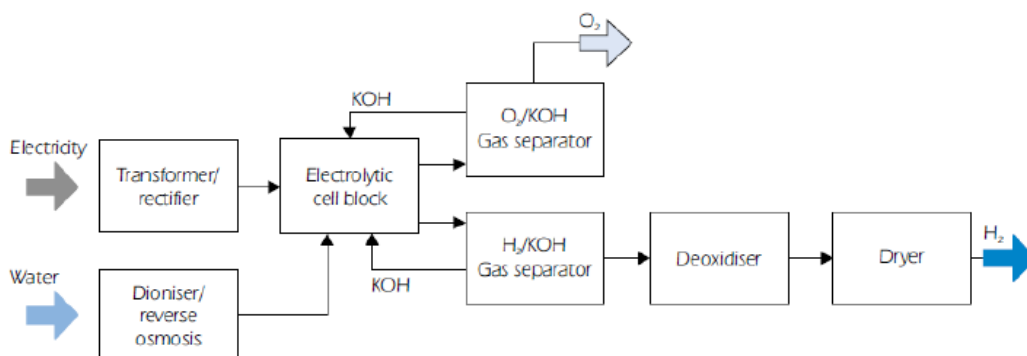
Στην κάθοδο:



Η συγκέντρωση του ηλεκτρολυτικού διαλύματος στο οξύ ή τη βάση είναι περί το 40% w/v, για την εξασφάλιση μέγιστης ηλεκτρικής αγωγιμότητας σε θερμοκρασίες έως 90°C. Π.χ., αν χρησιμοποιηθεί διάλυμα KOH, το πρότυπο δυναμικό της αντίδρασης της καθόδου είναι -0.828 V και το αντίστοιχο δυναμικό της αντίδρασης της ανόδου είναι 0.401 V. Κατά τη διεργασία καταναλώνεται αποκλειστικά νερό και, επομένως, η μόνη προσθήκη που απαιτείται είναι εκείνη του νερού, ώστε να πραγματοποιείται η αντίδραση και η συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη στο διάλυμα να βρίσκεται στα επιθυμητά επίπεδα. Στις συνήθεις θερμοκρασίες λειτουργίας (60-80°C) πέρα από τα αέρια προϊόντα μεταφέρονται και υδρατμοί και ίχνη ατμών του ηλεκτρολυτικού διαλύματος. Γενικά, η καθαρότητα του υδρογόνου επί ξηρής βάσης είναι συνήθως 99.9% [168].

Με την αύξηση της πυκνότητας του ρεύματος οι φυσαλίδες των αερίων τείνουν να δημιουργούν ένα συνεχές φιλμ υψηλής αντίστασης στην επιφάνεια των χρησιμοποιούμενων ηλεκτροδίων και, ως εκ τούτου, οι λειτουργικές πυκνότητες ρεύματος περιορίζονται σε τιμές μερικών εκατοντάδων mA/cm². Στη συστοιχία ηλεκτρολυτικών κυψελών μηδενικού κενού τα δύο ηλεκτρόδια είναι πορώδη και τοποθετούνται σε επαφή με τον διαχωριστή των δύο ημιστοιχείων. Έτσι, η απόσταση μεταξύ των δύο

πόλων ελαχιστοποιείται, με αποτέλεσμα υψηλότερες πυκνότητες ρεύματος [169]. Ενδεικτικό διάγραμμα ροής της αλκαλικής ηλεκτρόλυσης του νερού δίνεται στο **Σχήμα 4.2**.



Σχήμα 4.2. Διάγραμμα ροής της αλκαλικής ηλεκτρόλυσης του νερού [169].

Οι εμπορικές εφαρμογές ηλεκτρόλυσης συνήθως περιλαμβάνουν έναν αριθμό ηλεκτρολυτικών κυψελών που τοποθετούνται σε μια συστοιχία. Οι βασικές ερευνητικές προκλήσεις επί του παρόντος αντιστοιχούν στον σχεδιασμό και την κατασκευή εξοπλισμού ηλεκτρόλυσης σε χαμηλότερο κόστος και με υψηλότερη απόδοση και μεγαλύτερη χρονική διάρκεια λειτουργίας χωρίς διακοπή [169].

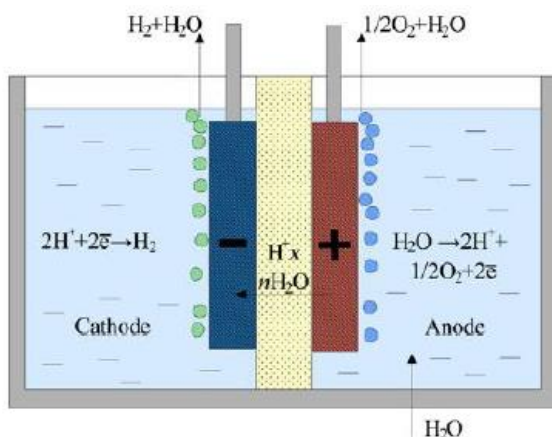
Συνήθης μέθοδος ηλεκτρόλυσης είναι η ηλεκτρόλυση με πολυμερική ηλεκτρολυτική μεμβράνη (PEM) (**Σχήμα 4.3**). Το pH της διεργασίας διατηρείται πολύ χαμηλό και, επομένως, απαιτείται η χρήση ηλεκτροδίων από ευγενές μέταλλο. Η ανάπτυξη των συστημάτων PEM ξεκίνησε τη δεκαετία του 1960 στις ΗΠΑ από την εταιρεία General Electric. Το πλέον γνωστό πολυμερές που χρησιμοποιείται για την κατασκευή της μεμβράνης είναι το Nafion (DuPont de Nemours Co.). Εν τούτοις, το σχετικά υψηλότερο κόστος τους, η μικρότερη χωρητικότητά τους, η χαμηλότερη απόδοσή τους και η μικρότερη χρονική διάρκειά τους συνεπάγονται ότι η τεχνολογία PEM δεν είναι ακόμη τόσο ώριμη όπως η τεχνολογία της αλκαλικής ηλεκτρόλυσης [170].

Χαρακτηριστικό	Αλκαλική ηλεκτρόλυση	Ηλεκτρόλυση με PEM
Ηλεκτρολύτης	Διάλυμα καυστικού νατρίου/καλίου	Πολυμερικός ηλεκτρολύτης
Ονομαστική πυκνότητα ρεύματος (A/cm ²)	0.45	1.0
Κατανάλωση ενέργειας	4.35 kWh/Nm ³ στα 0.45 A/cm ²	4.35 kWh/Nm ³ στο 1.0 A/cm ²
Μέγιστη πυκνότητα ρεύματος (A/cm ²)	0.8	10
Πίεση εξερχόμενου υδρογόνου (bar)	Έως 30	Έως 700
Χρονική διάρκεια ζώης	60,000 h και πάνω	25,000 h και πάνω
Όγκος συστήματος ανά μονάδα παραγωγής (L/(Nm ³ /h))	16	0.5

Πίνακας 4.3. Σύγκριση της αλκαλικής ηλεκτρόλυσης με PEM [171].

Τα κύρια πλεονεκτήματα της ηλεκτρόλυσης PEM έναντι της αλκαλικής είναι η δυνατότητα λειτουργίας των κυψελών ηλεκτρόλυσης σε υψηλές πυκνότητες ρεύματος, η υψηλή καθαρότητα του παραγόμενου υδρογόνου και το μεγάλο εύρος της δυναμικότητας που παρέχουν. Τα βασικά

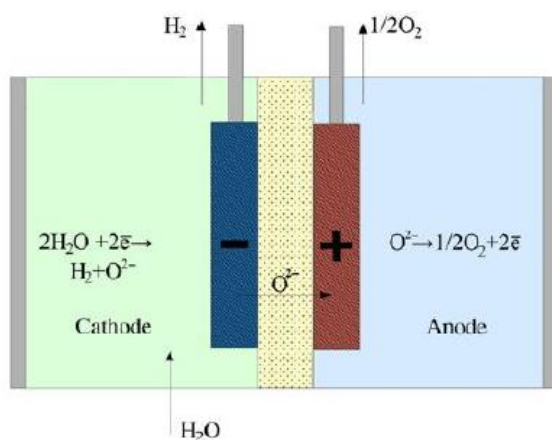
μειονεκτήματά της είναι το υψηλό αρχικό κόστος της επένδυσης, η ανάγκη χρήσης νερού υψηλής καθαρότητας και η αδυναμία, έως τώρα, που εμφανίζει η ανάπτυξη συστημάτων μεγάλης δυναμικότητας σε παραγωγή υδρογόνου.



Σχήμα 4.3. Ηλεκτρόλυση νερού με PEM [170].

Η ηλεκτρόλυση υψηλών θερμοκρασιών εδράζεται στην τεχνολογία κυψελών που λειτουργούν σε υψηλές θερμοκρασίες και έχει περιγραφεί στο **Κεφάλαιο 2**. Η ηλεκτρική ενέργεια που απαιτείται για τη διάσπαση του νερού στους 1000°C είναι σημαντικά μικρότερη από την αντίστοιχη ενέργεια στους 100°C. Ως εκ τούτου, η ηλεκτρόλυση σε υψηλές θερμοκρασίες μπορεί να αυξήσει σε σημαντικό βαθμό τη συνολική απόδοση της διεργασίας. Μια τυπική τεχνολογία υψηλών θερμοκρασιών είναι η ηλεκτρόλυση σε κυψέλες στερεών οξειδίων (solid oxide electrolyser cell, SOEC), αντίστοιχη της τεχνολογίας SOFC, όπου η διεργασία πραγματοποιείται στους 700-1000°C

Σχήμα 4.4. . Στις θερμοκρασίες αυτές οι αντιδράσεις στα ηλεκτρόδια εμφανίζουν μεγαλύτερη αναστρεψιμότητα και, επομένως, η αντίδραση που λαμβάνει χώρα σε μια κυψέλη καυσίμου μπορεί πιο εύκολα να αντιστραφεί σε αντίδραση ηλεκτρόλυσης. Η εν λόγω τεχνολογία εμφανίζει τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα που εμφανίζει και η τεχνολογία SOFC [168].



Σχήμα 4.4. Ηλεκτρόλυση νερού σε SOFC [170].

Αν και η μετατροπή της ηλεκτρικής ενέργειας από φωτοβολταϊκά συστήματα σε ενέργεια που είναι αποθηκευμένη στο υδρογόνο παρέχει ευελιξία σε έναν βαθμό, καθώς η έξοδος του συστήματος μπορεί να είναι είτε ηλεκτρική ενέργεια από τα φωτοβολταϊκά κελιά είτε υδρογόνο από τις κυψέλες ηλεκτρόλυσης. Η φωτοηλεκτρόλυση αποτελεί μία προηγμένη εναλλακτική σε ένα σύστημα διαδοχικής αποθήκευσης της ηλεκτρικής ενέργειας που παράγεται από ένα σύστημα φωτοβολταϊκών σε υδρογόνο. Η φωτοηλεκτρόλυση του νερού αποτελεί την ηλεκτρόλυσή του με την άμεση επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας. Σημαντικό ρόλο στην διαδικασία έχουν οι οργανικοί φωτοκαλύτες. Τα τελευταία χρόνια, οι αμιγείς οργανικοί φωτοκαταλύτες έχουν κεντρίσει μεγάλο ενδιαφέρον λόγω των πολλών εντυπωσιακών χαρακτηριστικών τους. Αυτά περιλαμβάνουν την ευκολία ρύθμισης της δομής και της σύνθεσης, την υψηλή ικανότητα απορρόφησης του ορατού φωτός, την ασυναγώνιστη σταθερότητα και τα πλεονεκτήματα που προσφέρουν χωρίς τη χρήση μετάλλων. Ως βασική κατηγορία αμιγών οργανικών φωτοκαταλυτών, τα πορώδη οργανικά πολυμερή (POPs) έχουν εξαιρετική δομική ποικιλομορφία, πορώδες χαρακτηριστικό, ρυθμιζόμενες χημικές συνθέσεις και καλή φυσικοχημική σταθερότητα. Αυτά τα χαρακτηριστικά τους έχουν καθιστήσει πολύ χρήσιμα για την φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου και έχουν ευρεία εφαρμογή στον τομέα αυτό [172-174].

Τα συστήματα αυτά παρέχουν μεγάλες δυνατότητες για τη μείωση του κόστους της ηλεκτρολυτικής παραγωγής υδρογόνου εν συγκρίσει με τα συστήματα που ενσωματώνουν τεχνολογίες σε δύο βήματα.

Εναλλακτικά, έχουν προταθεί συστήματα αποσύνθεσης του νερού σε υψηλές θερμοκρασίες (περί τους 3000°C), όπου το 10% του νερού αποσυντίθεται και το υπόλοιπο 90% μπορεί να ανακυκλωθεί. Για τη μείωση αυτής της θερμοκρασίας, έχουν προταθεί τεχνολογίες, όπως [166]:

1. Τεχνολογίες θερμοχημικών κύκλων.
2. Υβριδικά συστήματα, με σύζευξη της θερμικής αποσύνθεσης και της ηλεκτρολυτικής διάσπασης του νερού.
3. Άμεση καταλυτική διάσπαση του νερού με διαχωρισμό μέσω κεραμικής μεμβράνης.
4. Πλασμο-χημική αποσύνθεση του νερού σε έναν κύκλο διοξειδίου του άνθρακα με δύο στάδια.

Για αυτές τις διαδικασίες, αναμένονται αποδόσεις μεγαλύτερες του 50%. Οι εν λόγω διεργασίες μπορούν να οδηγήσουν σε μεγάλο περιορισμό του κόστους του υδρογόνου. Τα κύρια τεχνικά προβλήματα που τις συνοδεύουν αφορούν τα υλικά που πρέπει να χρησιμοποιούνται, καθώς αυτά θα πρέπει να εμφανίζουν σημαντική αντίσταση στη διάβρωση που επέρχεται σε υψηλές θερμοκρασίες [166].

Από τις παραπάνω διεργασίες ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η θερμοχημική διάσπαση του νερού, δηλαδή η μετατροπή του νερού σε υδρογόνο και οξυγόνο διά μέσου μιας σειράς θερμικά

ελεγχόμενων χημικών διεργασιών. Οι συγκεκριμένες αντιδράσεις διερευνήθηκαν εκτενώς κατά τα τέλη της δεκαετίας του 1970 και τη δεκαετία του 1980, αλλά, ακολούθως, αγνοήθηκαν. Αν και η τεχνική τους εφικτότητα και η υψηλή τους απόδοση είναι επιβεβαιωμένες, δεν έχει έως τώρα πραγματοποιηθεί η κατασκευή συστημάτων υψηλής απόδοσης με χαμηλό κόστος [175]. Παράδειγμα θερμοχημικού κύκλου παραγωγής υδρογόνου (θερμοχημικού κύκλου του Bunsen). Ο εν λόγω κύκλος εκκινεί από τις αντιδράσεις θερμικής διάσπασης του θειικού οξέος. Αρχικά, παράγονται νερό και τριοξείδιο του θείου στους 300-500°C και, ακολούθως, το τελευταίο διασπάται σε διοξείδιο του θείου και οξυγόνο στους 800-900°C. Και οι δύο αντιδράσεις είναι ενδόθερμες και συνδυάζονται με την εξώθερμη αντίδραση σύνθεσης του θειικού οξέος και του υδροϊωδίου από διοξείδιο του θείου, ιώδιο και νερό. Η εν λόγω αντίδραση είναι γνωστή ως αντίδραση του Bunsen και πραγματοποιείται σε χαμηλή θερμοκρασία. Κατά τη διεξαγωγή της το νερό αντιδρά σε αέρια μορφή με τα υπόλοιπα αντιδρώντα και παρασκευάζεται ένα υδατικό διάλυμα θειικού οξέος και υδροϊωδίου. Κατόπιν, λαμβάνει χώρα διαχωρισμός των δύο οξέων και με θερμική διάσπαση του υδροϊωδίου προκύπτουν υδρογόνο και ιώδιο.

4.6. Διάσπαση αμμωνίας

Η παραγωγή υδρογόνου μπορεί να πραγματοποιηθεί με τη διάσπαση της αμμωνίας:



Η προς τα αριστερά αντίδραση είναι γνωστή ως παρασκευή αμμωνίας με τη μέθοδο Haber και χρησιμοποιείται κατά κόρον στη βιομηχανία παρασκευής λιπασμάτων. Η διάσπαση της αμμωνίας είναι ενδόθερμη καταλυτική αντίδραση και, επομένως, ευνοείται από την αύξηση της θερμοκρασίας. Επιπλέον, ευνοείται από τη μείωση τη πίεσης. Μια τέτοια διεργασία προϋποθέτει την παραγωγή υδρογόνου υψηλής καθαρότητας (>99.9%) και την ολοκληρωτική απουσία αμμωνίας από το καύσιμο που θα χρησιμοποιηθεί σε μια κυψέλη καυσίμου, καθώς η αμμωνία είναι εξαιρετικά διαβρωτική και δραστική, ώστε σχηματίζονται ενώσεις που δημιουργούν λειτουργικά προβλήματα στα ηλεκτρόδια, επιβραδύνουν τον χρόνο απόκρισης του συστήματος και περιορίζουν τη συνολική απόδοση μιας κυψέλης καυσίμου. Λόγω των θερμοδυναμικών περιορισμών, υφίσταται μια ελάχιστη θερμοκρασία για την επίτευξη υψηλής απόδοσης σε υδρογόνο (>99%), η οποία αυξάνει με την αύξηση της πίεσης. Ενδεικτικά, σε αμτοσφαιρική πίεση μια τέτοια καθαρότητα προϋποθέτει ως ελάχιστη θερμοκρασία τους 400°C. Ταυτοχρόνως, για την ελαχιστοποίηση των ενεργειακών απαιτήσεων της διεργασίας θα πρέπει να επιζητείται η διατήρηση της θερμοκρασίας στα ελάχιστα δυνατά επίπεδα. Επομένως, τόσο η χρήση υψηλών θερμοκρασιών όσο και η ανάγκη απουσίας αμμωνίας από το παραγόμενο προϊόν συνεπάγεται σημαντικές τεχνικές προκλήσεις [176].

Για να έχουμε αποτελεσματικές και οικονομικά αποδοτικότερες μεθόδους παραγωγής υδρογόνου, μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε δυσλειτουργικούς ηλεκτρολύτες. Η πολυπλοκότητα

στην χρήση διαφόρων καταλυτών μειώνεται και οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αντιδρόντων ηλεκτροδίων, αποτρέπεται από την ανάπτυξη δυσλειτουργικούς ηλεκτροκαταλύτες με εξαιρετικές ικανότητες. Παρόλα αυτά, λόγω του ότι οι αντιδράσεις στην άνοδο και την κάθοδο είναι πολύ διαφορετικές, θα πρέπει να αναπτυχθεί ένας δυσλειτουργικός ηλεκτροκαταλύτης. Ωστόσο, οι περισσότερες δομές τους είναι σε μορφή σκόνης και δεν συνδέονται μεταξύ τους. Για να τα εφαρμοστεί στους συλλέκτες αγωγίμου ρεύματος, πρέπει πρώτα να γίνουν πάστα. Μεταλλικό γυαλί έχει προσέλκυσε τη μεγαλύτερη προσοχή μεταξύ των αυτοδύναμων ηλεκτροκαταλυτών τα τελευταία χρόνια λόγω του ικανότητα αντοχής σε όξινα και βασικά διαλύματα, ακόρεστο ατομικό συντονισμό καταλυτικών θέσεων 37 με ευνοϊκή δραστηριότητα, και την ποικιλία επιλογών εξαρτημάτων και ηλεκτρονικής δομής που παρουσιάζουν διάφορες καταλυτικές συμπεριφορές [177,178].

4.7. Χρήση πυρηνικής ενέργειας

Η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από πυρηνική ενέργεια καθαυτή δεν συνεπάγεται εκπομπές ατμοσφαιρικών ρύπων, ενώ παρέχει τη δυνατότητα για την παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων υδρογόνου. Εν τούτοις, η λύση αυτή προϋποθέτει ουσιαστική διαχείριση του μεγάλου περιβαλλοντικού ζητήματος που προκύπτει από την παραγωγή πυρηνικών αποβλήτων και, από τεχνική και οικονομική ανάλυση, ορθές τεχνικοοικονομικές εκτιμήσεις, ιδίως σε ό,τι αφορά τις απαιτήσεις και σκοπιμότητες των αντιδραστήρων που θα χρησιμοποιηθούν. Είναι δε ευνόητο ότι απαιτείται θέσπιση αυστηρών πρωτοκόλλων ασφαλείας αναφορικά με τη λειτουργία των σταθμών παραγωγής [179].

Η αξιοποίηση της πυρηνικής ενέργειας προς παραγωγή υδρογόνου μπορεί να πραγματοποιηθεί ως ακολουθώ:

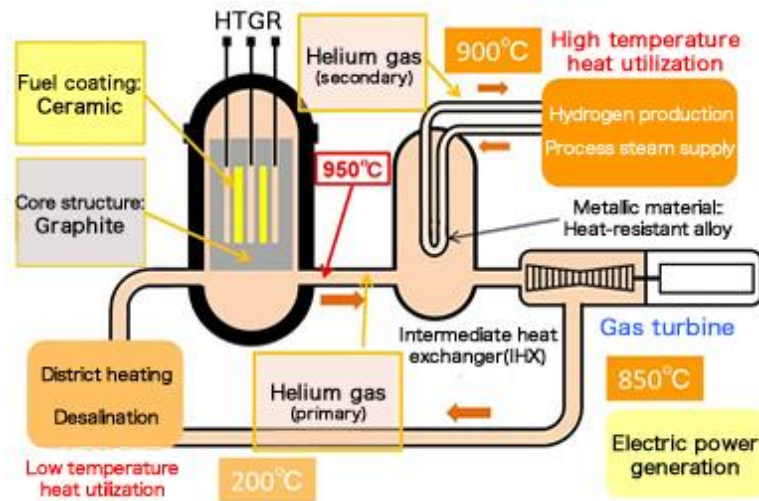
1. Στο πλαίσιο παραγωγής θερμότητας για τη θέρμανση της αντίδρασης ατμοαναμόρφωσης του φυσικού αερίου.

2. Στο πλαίσιο παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ηλεκτρόλυση του νερού.

3. Στο πλαίσιο πραγματοποίησης της ηλεκτρόλυσης υψηλής θερμοκρασίας, όπου η θερμική ενέργεια που παράγεται από τον πυρηνικό αντιδραστήρα ενισχύει τη διεργασία.

4. Στο πλαίσιο υλοποίησης της θερμοχημικής διάσπασης του νερού με αξιοποίηση της παραγόμενης από τον πυρηνικό αντιδραστήρα θερμικής ενέργειας.

Ειδικότερα, η θερμική ενέργεια από τις πυρηνικές αντιδράσεις μπορεί να αξιοποιηθεί άμεσα μέσω της λειτουργίας ενός αερόψυκτού αντιδραστήρα υψηλής θερμοκρασίας (High-Temperature Gas Reactor HTGR). **Σχήμα 4.5.**



Σχήμα 4.5. Λειτουργία HTGR [180].

Καθώς μια τέτοια άμεση παραγωγή υδρογόνου θα προϋπέθετε μια πολύ υψηλή θερμοκρασία (μερικές χιλιάδες βαθμούς Kelvin), με τον κατάλληλο συνδυασμό μιας ενδόθερμης αντίδρασης σε υψηλή θερμοκρασία με μια εξώθερμη αντίδραση σε χαμηλή θερμοκρασία η διάσπαση του νερού μπορεί να επιτευχθεί με αρκετά χαμηλότερα ποσά εκλυόμενης θερμότητας. Με τις προσπάθειες για βελτιστοποίηση αυτών των συστημάτων, αναπτύσσονται ολοένα και καταλληλότεροι αντιδραστήρες. Ο πρώτος πειραματικός HTGR λειτούργησε στην Ιαπωνία και αποδίδει θερμική ισχύ της τάξης των 30 MW[180].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

5.1. Γενικές παρατηρήσεις

Τις τελευταίες δεκαετίες η διαρκής εξέλιξη της τεχνολογίας, οι παγκοσμιοποιημένες οικονομικές συνθήκες και η αύξηση των απαιτήσεων για εξειδίκευση σε ό,τι αφορά την παραγωγή και το εμπόριο συμβάλλουν στο να διαμορφωθούν νέα δεδομένα αναφορικά με τον ρόλο του τομέα των μεταφορών στη διεθνή, εθνική και περιφερειακή οικονομική δραστηριότητα. Ο σύγχρονος τομέας των μεταφορών απαιτεί αξιόπιστη, ασφαλή, περιβαλλοντικά βιώσιμη, οικονομικά βιώσιμη και έγκαιρη μεταφορά ανθρώπων και αγαθών, ώστε να διασφαλίζονται η εδαφική συνοχή των κρατών, η οικονομική μεγέθυνση και ανάπτυξη, η βιώσιμη επιχειρηματική ανάπτυξη και η τοπική και η περιφερειακή ανάπτυξη [181]. Όπως, εξάλλου, προαναφέρθηκε η ύπαρξη και η λειτουργία αποτελεσματικών δικτύων μεταφοράς και αντίστοιχων υποδομών ενέχει μια σημαντική οικονομική διάσταση που επιδρά στο επίπεδο εξυπηρέτησης του κοινού, υποστήριξης της εθνικής οικονομίας και της επιχειρηματικότητας και ενθάρρυνσης των ιδιωτικών πρωτοβουλιών [182].

Με βάση και τα παραπάνω, η οικονομική, τεχνική και περιβαλλοντική βιωσιμότητα του υδρογόνου, όπως εξάλλου και κάθε καυσίμου, εδράζεται στην ύπαρξη και ασφαλή λειτουργία των υποδομών ανεφοδιασμού και μεταφοράς του υδρογόνου διά μέσου των οδικών, σιδηροδρομικών και θαλάσσιων δικτύων, καθώς και διά μέσου του δικτύου αγωγών μεταφοράς και διανομής του καυσίμου. Είναι γεγονός ότι η μεταφορά του υδρογόνου πραγματοποιείται συνήθως είτε με χρήση φορτηγών είτε διά μέσου αγωγών. Καθώς το υδρογόνο παράγεται τυπικά σε σχετικά χαμηλές πιέσεις (20-30 bar), είναι απαραίτητη η συμπίεσή του πριν από τη μεταφορά του [187]. Το υδρογόνο (H_2) θεωρείται από τους επιστημονικούς τομείς αλλά και από τους βιομηχανικούς ως ένα από τα πιο σημαντικά αναγωγικά αέρια, λόγω της συμμετοχής του σε διάφορες χημικές διεργασίες και το ευρύ φάσμα των εφαρμογών του στον κλάδο. Η παραγωγή ενέργειας, πετροχημικών, η μεταφορά και η οργανική σύνθεση είναι μεταξύ αυτών των εφαρμογών. Η χρήση του υδρογόνου ως α βιώσιμος φορέας ενέργειας σε κυψέλες καυσίμου για παραγωγή ενέργειας σε εφαρμογές αυτοκινήτων έχει προσέλκυσε πρόσφατα περισσότερο ενδιαφέρον. Η ρύπανση του περιβάλλοντος μπορεί να μειωθεί με τη χρήση κυψελών καυσίμου επειδή παράγουν λιγότερες εκπομπές από τους κινητήρες

εσωτερικής καύσης, το υδρογόνου έχει την ικανότητα να καλύψει τις ενεργειακές ανάγκες ενώ παράλληλα προάγει και τα δύο περιβαλλοντική και ανθρώπινη ασφάλεια [179].

5.2. Οδικές και σιδηροδρομικές μεταφορές

Η κάλυψη αναγκών σε υδρογόνο μικρών ποσοτήτων και για μικρές αποστάσεις μεταφοράς μπορεί να πραγματοποιηθεί με τη χρήση φορητών δοχείων ή κυλίνδρων (φορητά tube trailers) εντός των οποίων το υπό εξέταση καύσιμο αποθηκεύεται σε υψηλή πίεση (δοχεία HPGH₂ – high pressure gaseous hydrogen vessels) που μπορούν να μεταφέρονται σε εμπορευματοκιβώτια με φορητά ή σιδηροδρομικές αμαξοστοιχίες. Για τη μεταφορά του, το καύσιμο αποθηκεύεται σε πιέσεις της τάξης των 180 bar ή μεγαλύτερες, συνήθως σε επιμήκεις κυλίνδρους **Σχήμα 5.1**. Είναι ευνόητο ότι στην περίπτωση χρήσης φορητών για τη μεταφορά HPGH₂ θα πρέπει να υφίστανται οι ανάλογες υποδομές στο σημείο παραλαβής.



Σχήμα 5.1. Μεταφορά υδρογόνου ως HPG₂ με tube trailer [86].

Επιπλέον, υπάρχει η δυνατότητα μεταφοράς υδρογόνου σε υγρή μορφή (liquid hydrogen, LH₂) με φορητά **Σχήμα 5.2**. Το συγκριτικό πλεονέκτημα αποθήκευσης και μεταφοράς υδρογόνου σε υγρή μορφή έναντι του HPGH₂ είναι πως η ίδια ποσότητα υδρογόνου αντιστοιχεί σε χίλιες φορές μικρότερο όγκο σε κανονικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Η μεταφορά LH₂ χρησιμοποιείται επί του παρόντος κυρίως για την εξυπηρέτηση των αναγκών της βιομηχανίας κατασκευής ηλεκτρονικού εξοπλισμού και της ναυτιλίας. Ενδεικτικά, αναφέρεται ότι φορητά 40 t με ρυμουλκούμενες δεξαμενές μεταφοράς LH₂ μεταφέρουν περί τους 3.5 t υγρού υδρογόνου με κόστος που κυμαίνεται μεταξύ των 2 και 4 €/GJ. Η ενέργεια που απαιτείται για τη μεταφορά του φορτιού από ένα φορητό 40 t σε μία απόσταση της τάξης των 150 km αποτελεί περί το 20% της ενέργειας του μεταφερόμενου LH₂ [184]. Ουσιαστικό δυνατό σημείο του εν λόγω τρόπου μεταφοράς είναι το σχετικό κόστος επένδυσης, καθώς το κόστος φορητού μεταφοράς LH₂ είναι γύρω στα 250.000 €. Αν το μέγεθος αυτό συγκριθεί με το 1.000.000 €/km αγωγού των δικτύων σωληνώσεων, είναι σαφής η οικονομικότητα της μεταφοράς υδρογόνου ως LH₂. Η συγκεκριμένη μέθοδος μεταφοράς έχει επιλεγεί για τη δρομολόγηση του ευρωπαϊκού διαστημικού προγράμματος. Ειδικότερα, έχουν

χρησιμοποιηθεί δεξαμενές 600 m³ και 300 m³ για τη μεταφορά LH₂ στην εξέδρα εκτόξευσης από τις εγκαταστάσεις υγροποίησης του καυσίμου [185].



Σχήμα 5.2. Μεταφορά υδρογόνου ως LH₂ με tube trailer[162].

Εφόσον η ζήτηση για υδρογόνο αυξηθεί σημαντικά, ιδίως η ζήτηση για LH₂, πέραν των φορτηγών είναι δυνατή η αξιοποίηση του σιδηροδρομικού δικτύου. Αναφέρεται πως η μεταφορά υδρογόνου μέσω του σιδηροδρομικού δικτύου χαρακτηρίζεται γενικά από μικρότερο κόστος του κόστους μεταφοράς μέσω του οδικού δικτύου. Συγκεκριμένα, το κόστος μεταφοράς μέσω του σιδηροδρομικού δικτύου εκτιμάται σε 0.5-1.25 €/GJ [181].

5.3. Θαλάσσιες μεταφορές

Η μεταφορά υδρογόνου μπορεί να πραγματοποιηθεί και διά θαλάσσης, όπως με τους παρακάτω τρόπους [182]:

1. Με τη χρήση κρυογονικών δεξαμενών αποθήκευσης LH₂ που είναι ενσωματωμένες στο πλοίο και οι οποίες εκκενώνονται στις δεξαμενές αποθήκευσης του λιμένα.

2. Με εκφόρτωση κινητών δεξαμενών αποθήκευσης LH₂ από το πλοίο στον λιμένα και παραλαβή των εκκενωμένων δεξαμενών.

3. Με παράδοση που βασίζεται στη χρήση προτυποποιημένων εμπορευματοκιβωτίων με χρήση του συνήθους μηχανισμού ανύψωσης.

4. Με παράδοση με χρήση υπερμονωμένων σωληνώσεων σε κενό.

Εκτιμάται, ωστόσο, ότι επί του παρόντος τα οικονομικά χαρακτηριστικά της διά θαλάσσης μεταφοράς υδρογόνου είναι λιγότερα ελκυστικά από εκείνα της μεταφοράς μέσω αγωγών. Το υψηλό αρχικό κόστος σχετίζεται με την ανάγκη ύπαρξης των απαιτούμενων εγκαταστάσεων για τη μεταφορά του υδρογόνου, με αποτέλεσμα η μεταφορά με πλοίο να εκτιμάται ως 3-5 φορές

υψηλότερου κόστους σε σχέση με τη μεταφορά με αγωγούς, στην περίπτωση που το υδρογόνο εισάγεται από τη Σαουδική Αραβία και τη Βόρεια Αφρική.

Στο μέλλον αναμένεται η χρήση του υδρογόνου και για την πρόωση του δεξαμενόπλοιου που μεταφέρει το καύσιμο, όπως στην περίπτωση δεξαμενόπλοιων μεταφοράς υγροποιημένου φυσικού αερίου (liquefied natural gas, LNG). Το πρώτο δεξαμενόπλοιο μεταφοράς υγροποιημένου υδρογόνου (**Σχήμα 5.3**) ναυπηγήθηκε από ιαπωνική εταιρεία (Kawasaki Heavy Industries) και ξεκίνησε τη δραστηριότητά του στα τέλη του 2021. Ωστόσο, η θαλάσσια μεταφορά LH_2 εμφανίζει αρκετές προκλήσεις αφενός ως προς τον σχεδιασμό των σκαφών και αφετέρου ως προς τα συστήματα διαχείρισης του φορτίου, εφόσον το υδρογόνο καταλαμβάνει, όπως έχει αναφερθεί, σημαντικό όγκο και είναι 20 φορές ελαφρύτερο από το LNG. Για τον λόγο αυτό, σχεδιάζεται η ανάπτυξη καινοτόμων σχεδιασμών. Ένα παράδειγμα τέτοιου σχεδιασμού είναι το τραπεζοειδές κύτος του πλοίου, που παρέχει επαρκή χώρο στο κατάστρωμα για την τοποθέτηση των δεξαμενών αποθήκευσης, χωρίς να απαιτείται η λήψη θαλασσίου έρματος στην προσπάθεια επίτευξης του αναγκαίου βυθίσματος [186].



Σχήμα 5.3. Δεξαμενόπλοιο μεταφοράς υδρογόνου[187].

Καθίσταται σαφές ότι η θαλάσσια μεταφορά υδρογόνου προϋποθέτει την κατασκευή και ασφαλή λειτουργία υποδομών στους μεγάλους λιμένες που αποτελούν κόμβους μεταφοράς του υδρογόνου. Το 2021 η Λιμενική Αρχή του Ρότερνταμ, η Chiyoda Corporation, η Mitsubishi Corporation και η Koole Terminals ανακοίνωσαν συμφωνία με στόχο τη μελέτη σκοπιμότητας για την εμπορικής κλίμακας εισαγωγή υδρογόνου από το εξωτερικό σε τερματικό σταθμό της Koole Terminals στο Ρότερνταμ με τη χρήση της τεχνολογίας αποθήκευσης και μεταφοράς της Chiyoda που είναι γνωστή ως SPERA Hydrogen. Δεδομένου ότι η βορειοδυτική Ευρώπη στοχεύει στην εισαγωγή υδρογόνου σε μεγάλη κλίμακα, ώστε να επιτευχθούν οι στόχοι που αφορούν την απανθρακοποίηση των ενεργειακών της συστημάτων, η Λιμενική Αρχή του Ρότερνταμ αναζητεί τρόπους για την ένταξη του Ρότερνταμ σε εφοδιαστικές αλυσίδες υδρογόνου από κράτη όπου παράγεται υδρογόνο και από όπου μπορεί να μεταφερθεί με χαμηλό κόστος. Η μελέτη σκοπιμότητας

των τεσσάρων μερών της συμφωνίας στοχεύει στην εισαγωγή 100-200 ktpa υδρογόνου το 2025 και 300-400 ktpa το 2030 [188]. Τον Σεπτέμβριο του 2022 ολοκληρώθηκε η πρώτη πιλοτική παράδοση υδρογόνου στον «κλιματικά ουδέτερο» τερματικό σταθμό εμπορευματοκιβωτίων HHLA Altenwerder στο Αμβούργο από τα Ηνωμένα Αραβικά Εμιράτα, παράδοση που, σύμφωνα με την Hamburger Hafen and Logistik AG, συνιστά ένα «σημαντικό ορόσημο» για τις μεσοπρόθεσμες εισαγωγές «πράσινου» υδρογόνου [189].

Η ολλανδική εταιρεία C-job Naval Architects έχει συνεργαστεί με τον φορέα LH₂ Europe στο πλαίσιο του από κοινού σχεδιασμού ενός καινοτόμου πλοίου για τη μεταφορά LH₂ που αναμένεται να αξιοποιηθεί σε μια νέα αλυσίδα εφοδιασμού «πράσινου» υδρογόνου που σχεδιάζεται από την LH₂ Europe. Πρωταρχικό στόχο του φορέα LH₂ Europe αποτελεί η μεταφορά «πράσινου» υδρογόνου από τη Σκωτία στη Γερμανία, ενώ προβλέπεται η δυνατότητα επέκτασης της εφοδιαστικής αλυσίδας και σε άλλα τμήματα της ευρωπαϊκής ηπείρου, αναλόγως της ζήτησης για το εν λόγω καύσιμο. Το πλοίο που έχει σχεδιασθεί έχει μήκος 141 m και διαθέτει 3 δεξαμενές αποθήκευσης LH₂ με χωρητικότητα 12.500 m³ έκαστη, ποσότητα που αντιστοιχεί στην κάλυψη των αναγκών 20.000 φορτηγών ή 400.000 αυτοκινήτων σε ένα μόλις ταξίδι [186].

5.4. Μεταφορά με αγωγούς

Η μεταφορά ρευστών με σωληνώσεις είναι πολύ παλαιά και γνώριμη. Η χρήση της έχει επεκταθεί κατά τις τελευταίες δεκαετίες στη μεταφορά αερίων υπό πίεση, ιδίως φυσικού αερίου. Το πρώτο δίκτυο σωληνώσεων μεταφοράς υδρογόνου κατασκευάστηκε το 1938 στην κοιλάδα του Ρουρ στη Γερμανία. Το εν λόγω δίκτυο χαρακτηρίζεται από μήκος άνω των 200 km και εξακολουθεί να χρησιμοποιείται από την εταιρεία Air Liquide, μεταφέροντας υδρογόνο βιομηχανικής χρήσης και, συγκεκριμένα, για την κάλυψη των αναγκών 14 χημικών εγκαταστάσεων. Επί του παρόντος τα συνολικά km του δικτύου μεταφοράς υδρογόνου στην Ευρώπη (κυρίως στη Γερμανία, τη Γαλλία, το Βέλγιο, την Ολλανδία, τη Σουηδία και το Ηνωμένο Βασίλειο) και τις ΗΠΑ εκτιμώνται σε 2,400, πολύ μικρότερο από το δίκτυο σωληνώσεων που εξυπηρετεί τη μεταφορά φυσικού αερίου (ενδεικτικά, στη Γαλλία το δίκτυο σωληνώσεων μεταφοράς και διανομής φυσικού αερίου είναι περί τα 165,000 km). Μια μεγάλη πρόκληση που αντιμετωπίζει η μεταφορά υδρογόνου διά μέσου δικτύου σωληνώσεων είναι το σημαντικό κόστος, που εκτιμάται ως 50% μεγαλύτερο του αντίστοιχου κόστους μεταφοράς φυσικού αερίου, συνδυαστικά με το γεγονός ότι ο όγκος υδρογόνου που μεταφέρεται εμφανίζει τρεις φορές μικρότερο ενεργειακό περιεχόμενο του ίδιου όγκου φυσικού αερίου. Έτσι, το υδρογόνο που μεταφέρεται απαιτεί υψηλότερο βαθμό συμπίεσης, που ανέρχεται σε 3.5 φορές η συμπίεση του φυσικού αερίου για την επίτευξη ικανοποιητικού ενεργειακού

περιεχομένου σε πίεση 10 έως 100 bar [184]. Τμήμα δικτύου σωληνώσεων μεταφοράς υδρογόνου απεικονίζεται στο **Σχήμα 5.4**.



Σχήμα 5.4. Τμήμα δικτύου αγωγών μεταφοράς υδρογόνου [190].

Έχει διερευνηθεί η λειτουργία αυτόνομων δικτύων αγωγών με διάμετρο έως και 2 m που διαθέτουν πίεση λειτουργίας έως 120 atm και ρυθμό λειτουργίας έως 480 TWh/yr. Για να λειτουργεί ένα τέτοιο σύστημα μήκους 2,000 km απαιτείται η παροχή ενέργειας, για την κάλυψη των αναγκών των 5-6 σταθμών συμπίεστών, ίση με το 8% της περιεχόμενης στο μεταφερόμενο καύσιμο ενέργειας, ήτοι περί τα 38 TWh/yr, δηλαδή μεγαλύτερο ποσοστό από ό,τι απαιτεί η αντίστοιχη μεταφορά φυσικού αερίου, λόγω του μεγαλύτερου βαθμού συμπίεσης που προϋποθέτει η μεταφορά του υδρογόνου. Το εν λόγω κόστος μπορεί ενίοτε να μειώνεται, εφόσον η τεχνολογία παραγωγής του υδρογόνου οδηγεί στην παραγωγή συμπιεσμένου προϊόντος, όπως, επί παραδείγματι, μπορεί να επιτευχθεί με χρήση μεθόδου ηλεκτρόλυσης νερού σε υψηλή πίεση [184].

Ενδιαφέρουσα δυνατότητα εμφανίζει η αξιοποίηση του υφιστάμενου δικτύου μεταφοράς και διανομής φυσικού αερίου. Ένα τέτοιο δίκτυο μπορεί να μεταφέρει στην Ευρώπη αέριο μείγμα φυσικού αερίου και υδρογόνου (περιεκτικότητας 17% v/v), χωρίς να υφίσταται κάποιο πρόβλημα που εμποδίζει τις συμβατικές χρήσεις του φυσικού αερίου. Κατ' αυτόν τον τρόπο, θα εξασφαλιζόταν το απαραίτητο χρονικό διάστημα κατά τη διάρκεια του οποίου θα ήταν δυνατή η διαμόρφωση νέων προτύπων καυστήρων, λεβήτων και κινητήρων που θα μπορούσαν να αξιοποιήσουν ένα μείγμα πλουσιότερο σε υδρογόνο. Εν τούτοις, η χρήση του υφιστάμενου δικτύου προϋποθέτει και αλλαγή στον τύπο των συμπίεστών που χρησιμοποιούνται και, συγκεκριμένα, τη μετατροπή τους από φυγοκεντρικούς συμπίεστρες σε εμβολοφόρους [190].

Η συνήθης διάμετρος των αγωγών μεταφοράς υδρογόνου είναι 10-30 cm. Υπολογίζεται ότι το κόστος μεταφοράς ενέργειας που είναι ενσωματωμένη στο υδρογόνο ανέρχεται στα ίδια περίπου

επίπεδα με το κόστος μεταφοράς ηλεκτρικής ενέργειας με καλώδια. Εκτιμάται δε ότι για να διαμορφωθεί ένα δίκτυο αγωγών στις ΗΠΑ στο πλαίσιο της χρήσης του υδρογόνου ως καυσίμου αυτοκινήτων απαιτείται η υλοποίηση επενδύσεων συνολικού ύψους 260 δισεκατομμυρίων δολαρίων. Αν και το εν λόγω κόστος είναι σημαντικό, είναι συγκρίσιμο με το αντίστοιχο κόστος που αφορά τις υποδομές μεταφοράς και διανομής του φυσικού αερίου. Εν τούτοις, πρέπει να ληφθεί υπ' όψιν η κύρια διαφορά μεταξύ των δύο παραπάνω δικτύων αγωγών (συμπιεσμένου υδρογόνου και φυσικού αερίου). Το δίκτυο σωληνώσεων φυσικού αερίου αναπτύχθηκε και αναπτύσσεται βαθμιαία, επί τη βάσει της ζήτησης των τελικών καταναλωτών, αλλά, αν θεωρηθεί ως κύριος στόχος ανάπτυξης του δικτύου μεταφοράς υδρογόνου η αυτονομία των αυτοκινήτων που θα είναι υδρογονοκίνητα σε μια ευρεία περιοχή, απαιτείται η ανάπτυξη στην εν λόγω περιοχή όλου του δικτύου σωληνώσεων διανομής ταυτοχρόνως [184].

Στην Ελλάδα σχεδιάζεται η κατασκευή αγωγού «πράσινου» υδρογόνου ως το πρώτο τμήμα του υπό σχεδιασμό πανευρωπαϊκού δικτύου μεταφοράς υδρογόνου και, συγκεκριμένα, του αγωγού Ελλάδας – Βουλγαρίας. Θα αποτελείται από δύο ανεξάρτητα, αλλά αλληλένδετα, έργα που αναπτύσσονται από κοινού ο Διαχειριστής Εθνικού Συστήματος Φυσικού Αερίου (ΔΕΣΦΑ) και η Bulgartransgaz. Το μεγαλύτερο τμήμα του ελληνικού έργου έχει λάβει θετική τεχνική αξιολόγηση και είναι επιλέξιμο προς ένταξη στην προκαταρκτική λίστα των «Εργων Κοινού Ενδιαφέροντος» της ΕΕ. Οι υπεύθυνοι του έργου αναφέρουν ως ορίζοντα ολοκλήρωσης το 2029 και ο προϋπολογισμός του είναι της τάξης του 1 δισεκατομμυρίου ευρώ. Ο σχεδιαζόμενος αγωγός θα έχει μήκος 540 km και θα μεταφέρει καθαρό υδρογόνο κυρίως από τη νότια Ελλάδα έως το σημείο διασύνδεσης του Εθνικού Συστήματος Φυσικού Αερίου με τη Βουλγαρία. Επιπλέον, θα συνδέονται σημεία τροφοδοσίας του εναλλακτικού αυτού καυσίμου με τις βιομηχανικές ζώνες της Αθήνας, της Θεσσαλονίκης και της Κορίνθου [191].

5.5. Διανομή υδρογόνου

Το είδος της διανομής του υδρογόνου που αποθηκεύεται αφορά κατ' εξοχήν τη χρήση του στον τομέα των μεταφορών. Η πλειονότητα των κατασκευαστών αυτοκινήτων επιλέγουν επί του παρόντος για τη χρήση αυτή τη διανομή HPGH₂ στην πίεση των 70 MPa, αν και η πυκνότητα του υδρογόνου είναι μικρότερη αυτής του LH₂. Η στάση αυτή δικαιολογείται από όλα όσα έχουν αναφερθεί σε σχέση με τις τεχνολογίες αποθήκευσης του υπό εξέταση καυσίμου. Για παράδειγμα, η μόνωση της δεξαμενής LH₂ ενός οχήματος δεν δύναται να εμποδίσει ικανοποιητικά τη μεταφορά θερμότητας από το περιβάλλον σε αυτή, γεγονός που συνεπάγεται την εξάτμιση μέρους του υδρογόνου εντός της δεξαμενής, την αύξηση της πίεσης και την απελευθέρωση αερίου υδρογόνου πάνω από την πίεση του 1 MPa. Η χρονική περίοδος που μεσολαβεί από τη στάση του αυτοκινήτου

έως τη στιγμή της εξαέρωσης του υδρογόνου (η λεγόμενη «αδράνεια») μπορεί υπό κανονικές συνθήκες να είναι αρκετές ημέρες. Αυτή η έκλυση υδρογόνου επιφέρει σημαντικές απώλειες. Η μεταφορά θερμότητας μπορεί να παρεμποδιστεί με τη χρήση σφαιρικών δεξαμενών μεγάλης επιφάνειας, οι οποίες εμφανίζουν μικρότερες τιμές του λόγου επιφάνειας προς όγκο, αλλά τα εν λόγω γεωμετρικά χαρακτηριστικά δεν είναι εύκολο να ενσωματωθούν στις υφιστάμενες μορφές των οχημάτων που σχεδιάζονται. Επιπλέον, κατά τη μεταφορά του υδροποιημένου καυσίμου από τις σταθερές δεξαμενές των σταθμών ανεφοδιασμών στις δεξαμενές του οχήματος η συνολική γραμμή μεταφοράς οφείλει να βρίσκεται σε θερμοκρασία το πολύ -253°C και, επομένως, η διαδικασία αντιστοιχεί στην εξαέρωση επιπλέον ποσότητας υδρογόνου και, κατά συνέπεια, σε αύξηση των απωλειών. Πέραν τούτων, το 30% της ενέργειας που είναι ενσωματωμένη στο LH_2 είναι αναγκαία για την υδροποίηση του αερίου υδρογόνου [192].

Τα παραπάνω αιτιολογούν την απόφαση των κατασκευαστριών εταιρειών αναφορικά με τη χρήση HPGH_2 στην πίεση των 70 MPa. Κατά συνέπεια, η διανομή του υδρογόνου μπορεί να γίνει με τους εξής τρόπους [192]:

1. Με ανταλλαγή άδειας δεξαμενής με πλήρη.

2. Με ανεφοδιασμό της δεξαμενής σε ειδικούς σταθμούς, με χαρακτηριστικά παρόμοια με εκείνα των σταθμών ανεφοδιασμών των συμβατικών υγρών καυσίμων, αναλόγως των αναγκών.

Ο πρώτος από τους παραπάνω τρόπους προϋποθέτει τη δημιουργία ειδικών προτύπων δεξαμενής και υποδομών. Πλεονέκτημα αυτού του τρόπου είναι πως η πλήρωση της δεξαμενής μπορεί να λαμβάνει χώρα σε διαφορετικό χρόνο, όταν υφίστανται οι κατάλληλες συνθήκες, όπως κατά τις νυκτερινές ώρες, οπότε και η κατανάλωση της ηλεκτρικής ενέργειας είναι χαμηλότερη.

Ο δεύτερος τρόπος μπορεί να είναι αποδεκτός από τους τελικούς καταναλωτές, εφόσον οι δεξαμενές των αυτοκινήτων γεμίζουν σε εύλογο χρονικό διάστημα (κατά κανόνα, μικρότερο των 5 min). Η μεταφορά στηρίζεται στη διαφορά πίεσης, που θα πρέπει να διατηρείται καθ' όλη τη χρονική διάρκεια της πλήρωσης των δεξαμενών των οχημάτων. Κατά συνέπεια, ο εξοπλισμός (π.χ. αντλίες μεταφοράς) είναι αρκετά κοστοβόρος. Κατά την πλήρωση των δεξαμενών των οχημάτων αυξάνεται η πίεση της δεξαμενής, λόγω της αύξησης της θερμοκρασίας. Η ολοκλήρωση της διαδικασίας σηματοδοτείται από καθορισμένη ανώτατη τιμή πίεσης εντός της δεξαμενής και αυτή λαμβάνει χώρα χωρίς να έχει πληρωθεί το σύνολο της δεξαμενής, εφόσον η τιμή της πίεσης δεν λήφθηκε στη συνήθη θερμοκρασία, αλλά σε υψηλότερη. Ως εκ τούτου, με την επάνοδο της δεξαμενής στη θερμοκρασία περιβάλλοντος περιέχει μικρότερη ποσότητα υδρογόνου σε σχέση με την ποσότητα για την οποία σχεδιάστηκε. Η εν λόγω απώλεια αποτελεσματικότητας φόρτισης δύναται να αντιμετωπιστεί είτε με βραδεία πλήρωση, μη επιθυμητή από τον καταναλωτή, είτε με χρήση συστημάτων ψύξης κατά την

πλήρωση, των οποίων, ωστόσο, η εγκατάσταση και η λειτουργία αυξάνουν το κόστος της διαδικασίας [192].

Σύμφωνα με εκτιμήσεις της Ευρωπαϊκής Επιτροπής, η απόκτηση του εξοπλισμού που απαιτείται για τον ανεφοδιασμό των οχημάτων με υδρογόνο σε ποσοστό ίσο με το 1/3 των σταθμών ανεφοδιασμού των συμβατικών καυσίμων απαιτεί ένα κόστος 100-200 εκατομμυρίων ευρώ. Για παράδειγμα, μια κατάλληλη αντλία ανέρχεται στα 150,000 €. Πέραν, όμως, του κόστους του εξοπλισμού, πολλοί υφιστάμενοι σταθμοί ανεφοδιασμού δεν έχουν τη δυνατότητα επέκτασης της λειτουργίας τους στον ανεφοδιασμό με υδρογόνο, εξαιτίας της απουσίας υπόγειων χώρων αποθήκευσης, απαραίτητων με την υφιστάμενη τεχνολογία. Για παράδειγμα, η εταιρεία Total, που λειτουργεί έναν τέτοιο σταθμό στο Μόναχο, υποχρεώνεται να χρησιμοποιήσει περιοχή επιφάνειας που είναι 10 φορές μεγαλύτερη εκείνης ενός συμβατικού σταθμού ανεφοδιασμού οχημάτων [184].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

6.1. Τεχνολογίες αποθήκευσης Υδρογόνου

Το υδρογόνο ως καύσιμο , αποτελεί μια αξιόπιστη λύση στην ενεργειακή μετάβαση του 21^{ου} αιώνα. Η αντικατάσταση των συμβατικών καυσίμων , με τεχνολογίες μηδενικών εκπομπών ρύπων διοξειδίου του άνθρακα αποτελεί πρόκληση για τον επιστημονικό κόσμο. Για χρόνια η μελέτη αποθήκευσης και διανομής του υδρογόνου βρίσκεται στο επίκεντρο του ενδιαφέροντος του επιστημονικού κόσμου των προηγμένων χωρών. Η προσπάθεια αυτή έχει ως κίνητρο την διαχείριση της αυξανόμενης ζήτησης ενεργειακών πόρων , επιβραδύνοντας παράλληλα την παγκόσμια κλιματική αλλαγή. Το υδρογόνο λόγω των ιδιαίτερων χημικών του ιδιοτήτων , καθιστά την αποθήκευση και την μεταφορά του ως τις προκλήσεις με το μεγαλύτερο ενδιαφέρον και περιορίζουν την ευρεία εφαρμογή της τεχνολογίας αυτής. Το υδρογόνο έχει υψηλή ενεργειακή αξία ανά μονάδα μάζας (120 MJ/kg H₂) , παρόλα αυτά η ογκομετρική ενεργειακή πυκνότητά του είναι πολύ χαμηλότερη σε συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης και θερμοκρασία 25°C , λόγω της μικρής πυκνότητάς του , μόλις 0,0824 kg/m³ . Η χαμηλή αυτή πυκνότητα του υδρογόνου, οδηγεί σε μία επίσης πολύ χαμηλή ογκομετρική ενεργειακή πυκνότητα η οποία είναι 0,01 MJ/L H₂ σε συνθήκες περιβάλλοντος και 8,5MJ/L H₂ , για το υγροποιημένο υδρογόνο. Η διαφοροποιήσεις στις συνθήκες πίεσης ,θερμοκρασίας και φυσικής κατάστασης στην αποθήκευση του υδρογόνου διαφοροποιούν αντίστοιχα και τις τιμές στην ογκομετρική ενεργειακή πυκνότητα του.

Στον **πίνακα 6.1.** συνοψίζονται οι κυριότερες και σημαντικότερες μέθοδοι αποθήκευσης του υδρογόνου , εν συγκρίσει με τις ογκομετρικές ενεργειακές πυκνότητες που παρουσιάζει το υδρογόνο σε κάθε περίπτωση. Η χρήση της αμμωνίας ως μέσο αποθήκευσης , παρουσιάζει την μεγαλύτερη πυκνότητα με την χρήση υδριδίων μετάλλων και σύνθετων υδριδίων να αποτελούν επίσης, σύγχρονες μεθόδους αποθήκευσης με ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Η ενεργειακή πυκνότητα, η ασφάλεια το κόστος και η διαχείριση των υλικών αποθήκευσης , αποτελούν τους παράγοντες με τους οποίους επιλέγεται το καλύτερο σύστημα αποθήκευσης υδρογόνου για την εκάστοτε εφαρμογή. Σε κάθε περίπτωση η ευκολία διαχείρισης του υδρογόνου που παρέχει μια μορφή αποθήκευσης αποτελεί βασική προϋπόθεση για την υιοθέτηση μιας μεθόδου και ζητείται εύκολη αντιστρεψιμότητα της μεθόδου που ακολουθείται [194].

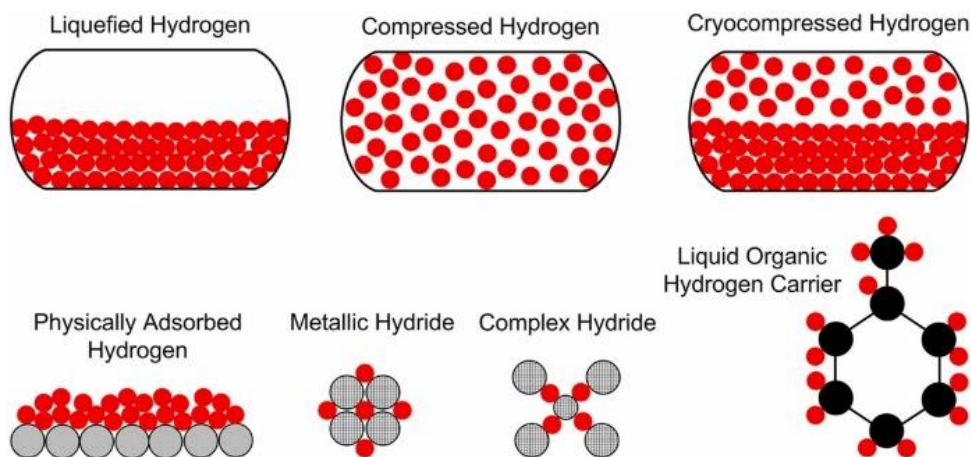
Storage Method	Volumetric Density (g/L)	Volumetric Energy Density (MJ/L)
<i>Compression</i>		
1 bar, RT	0.0814	0.01
350 bar, RT	24.5	2.94
700 bar, RT	41.4	4.97
<i>Liquid Hydrogen</i>		
1 bar, -253oC	70.8	8.5
1 bar, -253oC (incl. Tank)	51	6.12
<i>Cryo- compression</i>		
350 bar, -253oC	80	9.6
<i>Metal Hydrides</i>		
MgH ₂	110	13.2
FeTiH ₂	114	13.7
<i>Complex Hydrides</i>		
NaAlH ₄	80	9.6
<i>Physical Absorbends</i>		
Activated Carbon 77K & 30-60 bar	38.5	2.4
Zeolite 77K & 40 bar	20	2.4
MoF 77K & 80 bar	25.8	3.1
<i>Liquid Hydrogen Organic Carriers</i>		
Methylcyclohexane/toluene	47.3	5.68
Perhydro-benzyltoluene/ benzyltoluene	56	6.72
<i>Ammonia</i>		
Liquid Ammonia H ₂	121	14.52

Πίνακας 6.1. Ογκομετρική ενεργειακή πυκνότητα H₂ σε υδρίδια μετάλλων [193].

Επομένως, σύμφωνα με τα παραπάνω, το υδρογόνο μπορεί να αποθηκεύεται στην αέρια, την υγρή ή τη στερεά φάση. Η αποθήκευση υπό συμπίεση, με ψύξη ή με συνδυασμό των δύο μεθόδων αποτελούν τις μορφές αποθήκευσης που χρησιμοποιούνται κατά κόρον σήμερα από πρακτική άποψη. Η προσρόφιση των μορίων του αερίου σε στερεές ενώσεις, η χρήση μεταλλικών υδριδίων και η χρήση της αμμωνίας ως μέσω αποθήκευσης, αποτελούν τις νεότερες τεχνολογίες αποθήκευσης. Οι κύριες τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται ή που βρίσκονται σε πιλοτικό/πειραματικό στάδιο συνοψίζονται στο **Σχήμα 6.1**.

Γενικά, οι τεχνολογίες αποθήκευσης του υδρογόνου οφείλουν να πληρούν όσο το δυνατόν περισσότερα από τα εξής κριτήρια [195]. Η αποθήκευση ικανοποιητικής ποσότητας ενέργειας ανά μονάδα μάζας του συστήματος αποθήκευσης. Η αποθήκευση ικανοποιητικής ποσότητας ενέργειας ανά μονάδα όγκου του συστήματος αποθήκευσης. Η θερμοκρασία και η πίεση αποθήκευσης του υδρογόνου να βρίσκονται όσο το δυνατόν πλησιέστερα στις συνήθεις τιμές, αφενός για την ασφάλεια του συστήματος αποθήκευσης και αφετέρου για την οικονομικότητα

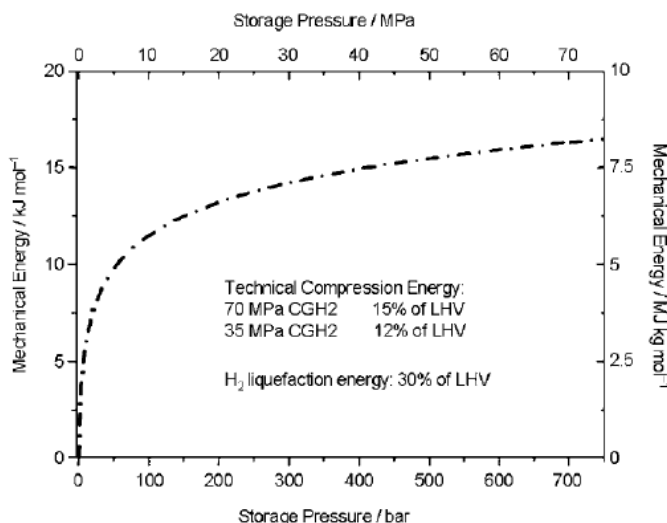
της αποθήκευσης. Η ταχεία και αποδοτική απελευθέρωση του υδρογόνου που αποθηκεύεται. Σε περίπτωση ύπαρξης παραπροϊόντων, επιβάλλεται η «φιλικότητά» τους προς το περιβάλλον.



Σχήμα 6.1. Κύριες τεχνολογίες αποθήκευσης υδρογόνου [193].

6.2. Αποθήκευση υδρογόνου σε υψηλή πίεση

Η συμπίεση των αερίων και η αποθήκευσή τους σε κατάλληλες δεξαμενές συνιστά την πιο δημοφιλή μέθοδο αποθήκευσης υδρογόνου. Οι σημαντικότερες παράμετροι που επιδρούν στην τεχνική και οικονομική βιωσιμότητα ενός συστήματος αποθήκευσης HPGH₂ είναι τα χαρακτηριστικά των δεξαμενών, το μηχανικό έργο που απαιτείται για τη συμπίεση και ο τρόπος επίτευξης της συμπίεσης.



Σχήμα 6.2. Μηχανική ενέργεια που απαιτείται για τη συμπίεση του υδρογόνου, αν το καύσιμο θεωρηθεί ως ιδανικό αέριο και η διεργασία συμπίεσης ως ισόθερμη διαδικασία στους 27°C [192].

Στο **Σχήμα 6.2** παρατίθεται η μηχανική ενέργεια που απαιτείται για τη συμπίεση του υδρογόνου, αν το καύσιμο θεωρηθεί ως ιδανικό αέριο και η διεργασία συμπίεσης ως ισόθερμη διαδικασία στους 27°C. Συνήθως το καύσιμο συμπιέζεται σε τελική πίεση 35-70 MPa. Στις

πραγματικές εφαρμογές το μηχανικό έργο που απαιτείται, λαμβανομένης υπόψιν της απόδοσης του συμπιεστή, ανέρχεται περίπου στα 18 MJ/kg (15% της κατώτερης θερμογόνου δύναμης του καυσίμου (lower heating value, LHV), στην περίπτωση συμπίεσης στα 70 MPa ή στα 14.5 MJ/kg (12% της LHV), στην περίπτωση συμπίεσης στα 35MPa. Στην πράξη, παρά την παραπάνω διαφορά που απαιτείται, επιλέγεται συνήθως η αποθήκευση στα 70MPa, καθώς με παροχή μικρής επιπλέον ενέργειας αυξάνεται η πυκνότητα του αερίου σε σημαντικό βαθμό [192].

Σε ό,τι αφορά τις δεξαμενές αποθήκευσης HPGH₂, αυτές είναι συνήθως κυλινδρικού σχήματος και η μέγιστη αντοχή τους σε πίεση είναι έως 80 MPa. Οι τύποι δεξαμεμών αποθήκευσης που χρησιμοποιούνται είναι οι ακόλουθοι [96,196]:

1. Μεταλλικές δεξαμενές **Σχήμα 6.3** που εμφανίζουν αρκετές καλές ιδιότητες ως προς την αντοχή τους και την ασφάλεια διαχείρισής τους εν γένει. Βασικό τους μειονέκτημα είναι η μεγάλη τους μάζα. Η κατασκευή τους πραγματοποιείται κυρίως από ανοξείδωτο χάλυβα (ωστενιτικό), κράματα του αλουμινίου ή χαλκό, που δεν εμφανίζουν ψαθυρότητα που οφείλεται στην παρουσία του υδρογόνου.

2. Συνθετικές δεξαμενές που διαθέτουν εσωτερική επένδυση από μέταλλο (ανοξείδωτο χάλυβα ή αλουμίνιο) που η σταθερότητά τους εξασφαλίζεται αφενός από ένα πλέγμα από ίνες που είναι εμποτισμένο σε ρητίνες και αφετέρου από πλέγμα από ίνες άνθρακα.

3. Συνθετικές δεξαμενές που διαθέτουν εσωτερική επένδυση από μέταλλο (ανοξείδωτο χάλυβα ή αλουμίνιο) που η σταθερότητά τους εξασφαλίζεται πλήρως από πλέγμα από ίνες άνθρακα.

4. Συνθετικές δεξαμενές που διαθέτουν αζονική εσωτερική επένδυση από ένα μη μεταλλικό υλικό και από πλέγμα από ίνες άνθρακα.



Σχήμα 6.3. Δεξαμενές αποθήκευσης υδρογόνου σε διαφορετικές πιέσεις [197].

Η έρευνα για την ανάπτυξη τεχνικά και οικονομικά βιώσιμων μελλοντικών δεξαμενών επικεντρώνεται στη μελέτη κυλίνδρων που περιέχουν τρία στρώματα, ήτοι :

1. Εσωτερικό στρώμα που κατασκευάζεται από πολυμερές.

2. Ένα στρώμα – πλέγμα που περιβάλλει το εσωτερικό στρώμα και αποτελείται από ίνες άνθρακα, το οποίο εξασφαλίζει επαρκή αντοχή της δεξαμενής.

3. Εξωτερικό στρώμα που κατασκευάζεται από ίνες αραμιδίου που συμβάλλει στην αντοχή, αλλά και στην ανθεκτικότητα της δεξαμενής στην οξειδωση.

Επιπλέον, οι δεξαμενές αποθήκευσης συμπιεσμένου υδρογόνου ταξινομούνται σε [198]:

1. Σταθερές δεξαμενές.

2. Δεξαμενές για χρήση σε μέσα μεταφοράς.

3. Δεξαμενές για μαζική μεταφορά.

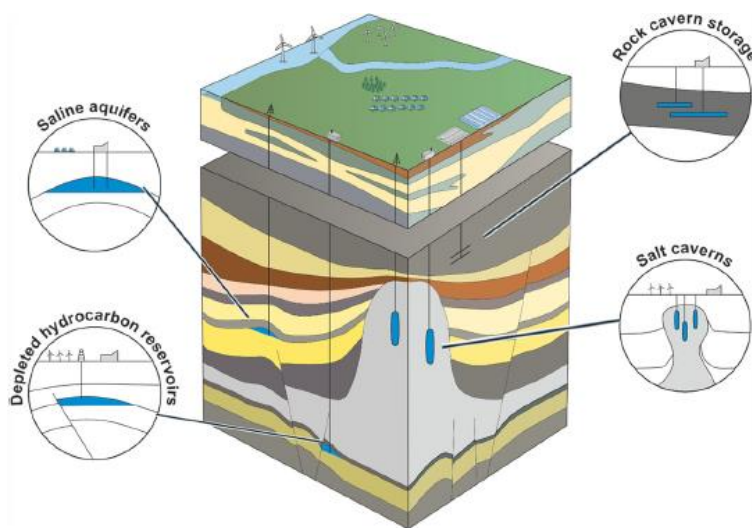
Οι δεξαμενές σταθερής αποθήκευσης κατασκευάζονται συνήθως από ωστενιτικό ανοξείδωτο χάλυβα στο πλαίσιο της ελαχιστοποίησης του κόστους αγοράς του υλικού και δημιουργίας της εγκατάστασης. Κατά την πλήρωσή της η θερμοκρασία της δεξαμενής αυξάνεται. Η διαδικασία της πλήρωσης διακόπτεται όταν η θερμοκρασία αγγίξει μια προκαθορισμένη τιμή πίεσης. Έπειτα από την πλήρωση της δεξαμενής και αφού αποκτήσει η δεξαμενή θερμοκρασία περιβάλλοντος λαμβάνει χώρα μείωση της πίεσης της δεξαμενής κάτω από την προκαθορισμένη τιμή που αφορά την ολοκληρωτική πλήρωση. Ουσιαστικά, αποθηκεύεται λιγότερη ποσότητα υδρογόνου σε σχέση με εκείνη που είναι δυνατή. Η εν λόγω απώλεια μπορεί να αντιμετωπιστεί είτε διά της χρήσης ενός συστήματος ψύξης κατά το γέμισμα. Το υδρογόνο ψύχεται σε εναλλάκτη με υγρό άζωτο. Αν η θερμοκρασία της δεξαμενής περιοριστεί κατ' αυτόν τον τρόπο κάτω από τα συνήθη επίπεδά της, πρέπει να εξασφαλίζεται πως με την αύξηση της θερμοκρασία στα συνήθη επίπεδα η πίεση δεν θα υπερβεί τη μέγιστη επιτρεπόμενη τιμή (125% της ονομαστικής τιμής) [196].

Οι κινητές δεξαμενές χαρακτηρίζονται από μικρότερες πιέσεις εν σχέση με τις σταθερές. Κατά τη μεταφορά τους πρέπει να αποφεύγονται η υπερθέρμανση και η υπερφόρτωση και, ως εκ τούτου, πρέπει να είναι διαθέσιμα μετρητικά και συστήματα αυτοματισμού [196].

Το συμπιεσμένο υδρογόνο θα μπορούσε επίσης να αποθηκευτεί σε τεράστιες υπόγειες αποθήκες σε γεωλογικούς σχηματισμούς, όπως σπήλαια θόλων αλατιού, εάν η ποσότητα υδρογόνου που θα αποθηκευτεί είναι υψηλή ή ο χρόνος αποθήκευσης είναι μεγάλος. Ακόμη και υπό υψηλή πίεση, τα σπήλαια αλατιού είναι ανθεκτικά στο υδρογόνο, αποτρέποντας τη διαρροή. Τις ημέρες που η αιολική και η ηλιακή ενέργεια δεν είναι τόσο έντονη, το υδρογόνο μπορεί στη συνέχεια να

ανακτηθεί από τα σπήλαια και να χρησιμοποιηθεί σε μια μονάδα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας συνδυασμένου κύκλου για τη δημιουργία ηλεκτρικής ενέργειας. Για μεγάλο χρονικό διάστημα, δεν υπήρχαν κατάλληλες υποδομές για την αποτελεσματική καύση καθαρού υδρογόνου, αλλά αυτού του είδους οι υποδομές αναπτύχθηκαν πρόσφατα. Η δυνατότητα αποθήκευσης μεγάλων ποσοτήτων υδρογόνου σε γεωλογικούς σχηματισμούς (σπήλαια άλατος, βαθείς υδροφόρους ορίζοντες, πρώην φυσικές οπές αποθήκευσης υδρογονανθράκων), γίνεται γρήγορα και με ασφάλεια και η αποθήκευση μπορεί να διαρκέσει από μήνες έως και χρόνια ανάλογα των ενεργειακών απαιτήσεων.

Κατά τον σχεδιασμό ενός συστήματος υπόγειας αποθήκευσης υδρογόνου (UHS), το πρώτο βήμα είναι επιλογή μια κατάλληλης γεωλογικής τοποθεσίας. Οι στερεές ιδιότητες του αποθηκευτικού μέσου συνεπώς αποτελούν κρίσιμους παράγοντες που επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα αποθήκευσης και την ασφάλεια συγκράτησης.



Σχήμα 6.4. Αποθήκευση υδρογόνου σε υπόγειους γεωλογικούς τόπους (UHS) [199].

Στο άρθρο με τίτλο “Underground hydrogen storage: Influencing parameters and future outlook” , Pan, B., et al , 2022 , αναλύονται οι σημαντικότεροι παράγοντες της γεωλογικής αποθήκευσης του υδρογόνου. Η μη διαπερατότητα του εδάφους, η καθαρότητα του υδρογόνου και ο σωστός σχεδιασμός κατασκευής συνοψίζονται ως οι σημαντικότεροι παράγοντες στην αποτελεσματική αποθήκευσης του υδρογόνου. Τα σπήλαια άλατος ακόμα και υπό υψηλή πίεση αποτρέπουν την διαρροή υδρογόνου, αποτελώντας την δεδομένη στιγμή μια αξιόπιστη και ασφαλής επιλογή γεωλογικού τόπου. Η χρήση των σπηλαίων αυτών , αποτελούσε για χρόνια χώρος αποθήκευσης άλλων αερίων (όπως φυσικού αερίου) , ή εναπόθεση ραδιενεργών αποβλήτων “Σπήλαιο Eddy Country (WIPP)” , στο Μεξικό. Η ιδιότητες υψηλής στεγανότητας λόγω του άλατος τα καθιστούν ιδανικές λύσεις ως μέσω αποθήκευσης του υδρογόνου[200,201].

6.3. Αποθήκευση υδρογόνου σε υγρή μορφή

6.3.1. Αποθήκευση υδρογόνου σε οργανικούς υδρίτες μορφής (LOHC)

Οι πρώτοι οργανικοί υδρίτες (LOHC), ήταν αλκάνια, ενώσεις υδρογοναθράκων σε κυκλικές ενώσεις όπως το μεθυλοκυκλοεξάνιο και το κυκλοεξάνιο, ενώσεις οι οποίες αφυδρογονώθηκαν στις σχετικές αρωματικές ενώσεις χρησιμοποιώντας καταλύτες με βάση την πλατίνα στους 300-350°C. Η χρήση των υλικών αυτών μπορεί να απελευθερώσει έως και 6 wt. % υδρογόνο, με ογκομετρική πυκνότητα 70MPa αέριου υδρογόνου, όντας μια τεχνολογία ιδιαίτερα ελκυστική, εφόσον μπορούν να κατασκευαστούν και υπάρχουν ήδη στο εμπόριο όπως το τουζόλιο και το βενζόλιο). Ωστόσο, η πρακτική εφαρμογή παρεμποδίζεται παρεμποδίζεται από την υψηλή θερμοκρασία αφυδρογόνωσης και το υψηλό κόστος των απαιτούμενων καταλυτών. Ως αποτέλεσμα, οι μελέτες για αυτούς τους φορείς έχουν επικεντρωθεί στην επιλογή του κατάλληλου συστήματος LOHC που πληροί τα παρακάτω χαρακτηριστικά [202]:

- Χαμηλό σημείο τήξης ($<-30\text{ }^{\circ}\text{C}$) για όλες τις ενώσεις που εμπλέκονται, και υψηλό σημείο βρασμού ($>300\text{ }^{\circ}\text{C}$) για απλή απόσταση του υδρογόνου μέσω πύκνωσης LOHC₄₂.
- Υψηλή χωρητικότητα αποθήκευσης υδρογόνου ($>56\text{ kg/m}^3$ ή $>6\text{ wt}\%$).
- Χαμηλή θερμική ενέργεια αποδόμησης (42–54 kJ/mol-H₂) για χαμηλή θερμοκρασία απενδογενοποίησης υπό πίεση υδρογόνου 1 bar (π.χ., $<200\text{ }^{\circ}\text{C}$)⁴².
- Δυνατότητα να υφίστανται πολύ επιλεκτική υδρογόνωση και απενδογόνωση για μακροχρόνιους κύκλους φόρτισης και εκφόρτισης.
- Συμβατότητα με την υφιστάμενη υποδομή για καύσιμα.
- Χαμηλά κόστη παραγωγής και καλή τεχνική διαθεσιμότητα.
- Τοξικολογική και οικοτοξικολογική ασφάλεια κατά τη μεταφορά και τη χρήση (π.χ., να μην κατατάσσεται ως "επικίνδυνα αγαθά").

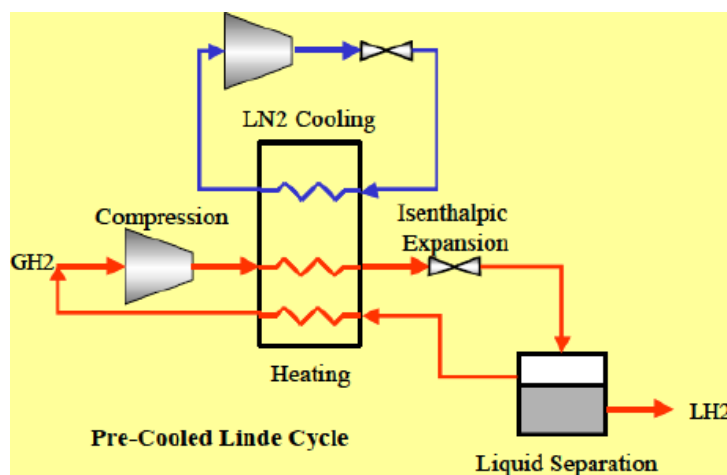
Για την τεχνολογία τροποποίησης στην αφυδρογόνωση της ενθαλπίας, έχει χρησιμοποιηθεί η εισαγωγή ατόμων αζώτου σε κυκλικές ενώσεις. Για παράδειγμα το αζωτούχο αίθυλο-καρβαζόλιο, έχει σημειώσει σημαντικά αποτελέσματα στην αποθήκευση του υδρογόνου.

Για να βελτιώσουμε τις ιδιότητες αποθήκευσης του υδρογόνου σε οργανικές ενώσεις, χρησιμοποιείται μια στρατηγική που περιλαμβάνει τη μεταλλοποίηση. Αυτή η διαδικασία συμβαίνει με τον αντικαταστάτη των αντιδρών υδρογόνων (H₂) από μέταλλα της ομάδας των αλκαλίων και αλκαλικών γαιών. Συγκεκριμένα, δημιουργούνται κρυστάλλινα λιθωμένες αμίνες με την τεχνική του μπαλάντινγκ, τα οποία επιδεικνύουν μια μέτρια εξωθερμική απελευθέρωση υδρογόνου και μια ανώτερη εκλεκτικότητα στην αποδέσμευση του υδρογόνου. Επιπλέον, αναπτύχθηκε ένα ζευγάρι νατρίου φαινοξειδικού και κυκλοεξανολικού, με μια αλλαγή της εξωθερμικής απελευθέρωσης

υδρογόνου $50,4 \text{ kJ/mol-H}_2$, πολύ μικρότερη από αυτή του διάσημου ζεύγους φαινόλης-κυκλοεξανόλης ($64,5 \text{ kJ/mol-H}_2$). Αυτή η αλλαγή σχετίζεται με την αποκεντρωμένη κατανομή των ηλεκτρονίων από το οξυγόνο στον δακτύλιο του φαινοξειδίου. Η απελευθέρωση και η υποδοχή του υδρογόνου πραγματοποιούνται σε θερμοκρασίες κάτω από 150°C [203].

6.3.2. Αποθήκευση υδρογόνου σε κρυογονικές δεξαμενές

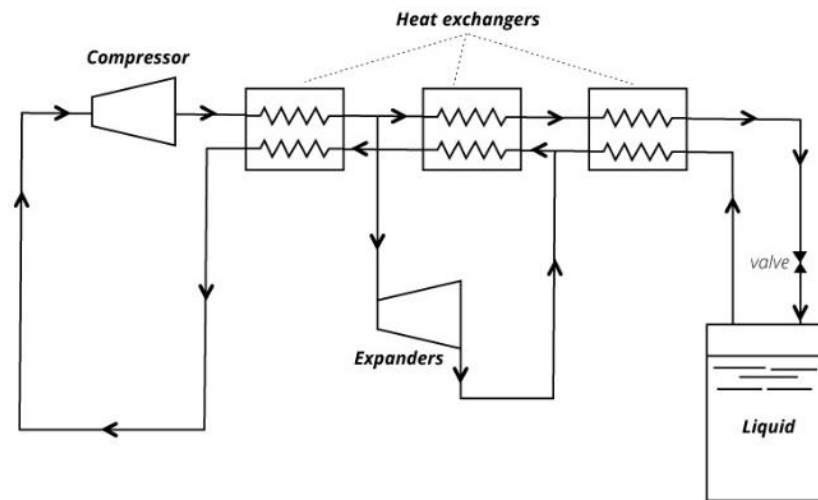
Σε σχέση με τις εγκαταστάσεις διαχείρισης συμπιεσμένου υδρογόνου, οι εγκαταστάσεις διαχείρισης υγροποιημένου υδρογόνου είναι πιο σύνθετες και συνδυάζονται με μεγαλύτερη ενεργειακή κατανάλωση. Ωστόσο, παρέχουν σημαντικά υψηλότερη πυκνότητα υδρογόνου και, ως εκ τούτου, ενσωματωμένης ενέργειας. Στις εγκαταστάσεις υγροποίησης πραγματοποιείται υγροποίηση του υπό εξέταση καυσίμου κάτω από τους -253°C . Για την υγροποίηση ακολουθείται είτε ο κύκλος Linde είτε ο κύκλος Claude **Σχήμα 6.5**.



Σχήμα 6.5. Κύκλος υγροποίησης Linde [204].

Στην πρώτη περίπτωση λαμβάνει χώρα αρχικά συμπίεση σε συνήθη θερμοκρασία και, κατόπιν, ψύξης στους 80K με εναλλάκτη ή εναλλάκτες θερμότητας με υγρό άζωτο. Ακολουθεί η ισενθαλπική εκτόνωση του υδρογόνου διά μέσου διαφραγματικής βαλβίδας Joule-Thompson σε συνήθη πίεση. Κατ' αυτόν τον τρόπο, επέρχεται περαιτέρω μείωση της θερμοκρασίας του ρευστού και υγροποίηση ενός μέρους του. Το ρευστό στην υγρή φάση απομακρύνεται και η υπόλοιπη ποσότητα επανέρχεται στον συμπιεστή διά μέσου του εναλλάκτη. Εν τούτοις, σε σύγχρονες εφαρμογές χρησιμοποιείται κατά βάση ο κύκλος Claude. Αρχικά, το υδρογόνο συμπιέζεται έως τα 30 bar και, κατόπιν, ψύχεται με τη χρήση υγρού αζώτου έως τους 80K . Έπειτα, ψύχεται σε στροβίλους εκτόνωσης έως τους 30 K (**Σχήμα 6.6**). Σε αυτή τη θερμοκρασιακή περιοχή λαμβάνει χώρα μετασχηματισμός του ορθο-υδρογόνου σε παρα-υδρογόνο, διαδικασία που είναι εξώθερμη, και, επομένως, απαιτείται η παροχή επιπρόσθετου έργου ψύξης, ώστε να αντιμετωπιστεί η αντίστοιχη

αύξηση της θερμοκρασίας. Για την ολοκλήρωση της διαδικασίας ψύξης έως τους 20K χρησιμοποιούνται διαφραγματικές βαλβίδες Joule-Thompson [204].

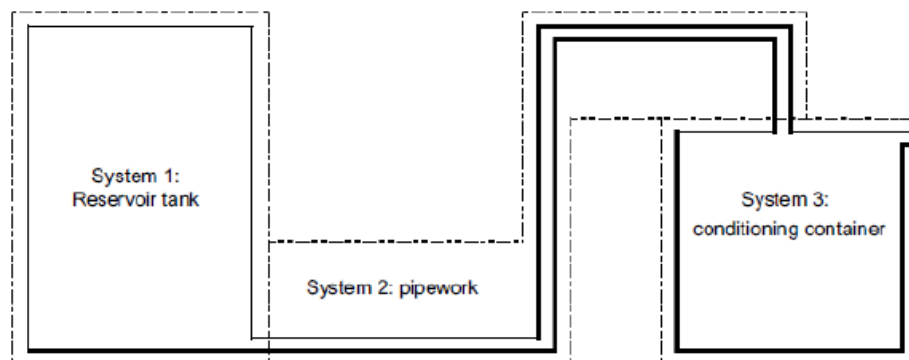


Σχήμα 6.6. Κύκλος υγροποίησης Claude [205].

Ένα σύστημα πλήρωσης με LH₂ περιλαμβάνει τρία υποσυστήματα, ήτοι:

1. Το υποσύστημα της κύριας δεξαμενής αποθήκευσης.
2. Το υποσύστημα που συγκροτείται από αγωγούς μεταφοράς.
3. Το υποσύστημα της δεξαμενής ελέγχου.

Τα παραπάνω υποσυστήματα απεικονίζονται στο **Σχήμα 6.7**.



Σχήμα 6.7. Σύστημα πλήρωσης LH₂ [196].

Η κύρια δεξαμενή αποθήκευσης πληρώνεται με την εφαρμογή διαφοράς πίεσης εν σχέση με δεξαμενή μεταφοράς. Προτού αρχίσει η πλήρωση, η πίεση στην κύρια δεξαμενή αποθήκευσης μειώνεται και κατά την πλήρωση, για τη διατήρηση χαμηλότερης πίεσης εντός της κύριας δεξαμενής, οι βαλβίδες εκτόνωσης παραμένουν ανοικτές. Η πλήρωση διαρκεί περί τα 50 λεπτά. Μετά από τη μεταφορά της προκαθορισμένης ποσότητας υδρογόνου στην κύρια δεξαμενή πραγματοποιείται

κλείσιμο των βαλβίδων εκτόνωσης. Μια ποσότητα θερμότητας μεταφέρεται προς την κύρια δεξαμενή, γεγονός που συνεπάγεται εξαέρωση μιας ποσότητας υδροποιημένου υδρογόνου, που οδηγεί σε αύξηση της πίεσης (build-up). Η εν λόγω αύξηση θεωρείται ως ανάλογη του χρονικού διαστήματος της πλήρωσης της δεξαμενής. Αν η πίεση αγγίξει την τιμή ασφαλείας που έχει προκαθορίσει ο κατασκευαστής, λαμβάνει χώρα άνοιγμα των βαλβίδων εκτόνωσης και απελευθέρωση μέρους του υδρογόνου στην ατμόσφαιρα και, κατά συνέπεια, η πίεση μειώνεται έως την υψηλότερη επιτρεπτή τιμή της (boil-off). Η διαδικασία απελευθέρωσης υδρογόνου διαρκεί περί τις 30 ώρες [206].

Για την πλήρωση μικρότερης δεξαμενής ή δεξαμενής οχήματος πραγματοποιείται αρχικά μεταφορά LH₂ από την κύρια δεξαμενή στη δεξαμενή ελέγχου, η οποία εξυπηρετεί τη ρύθμιση της πίεσης ανά πάσα χρονική στιγμή. Η πλήρωση της μικρότερης δεξαμενής πραγματοποιείται και πάλι διά της διαφοράς πίεσης. Το LH₂ μεταφέρεται στη δεξαμενή ελέγχου διά μέσου των σωληνώσεων. Εφόσον η θερμοκρασία στους μονωμένους αγωγούς είναι μεγαλύτερη του σημείου βρασμού, μια συνήθης κατάσταση, τμήμα του LH₂ εξαερώνεται κατά τη μεταφορά του διά μέσου των σωληνώσεων, ώστε η θερμοκρασία του μειώνεται κάτω από το σημείο βρασμού. Επιπλέον, κατά τη δίοδο αυτή προκαλείται πτώση πίεσης λόγω στενώσεων και τριβών, κατάσταση που μειώνει τη θερμοκρασία βρασμού και αντιστοιχεί σε επιπλέον απώλειες υδρογόνου. Στη μικρότερη δεξαμενή το προστιθέμενο LH₂ αντικαθιστά τον όγκο ενός μέρους του αερίου καυσίμου που πάλι έχει σχηματιστεί. Οι συνολικές απώλειες κατά την πλήρωση μικρότερων δεξαμενών αποκαλούνται back-gas και κυριότερη όλων είναι η απώλεια που επέρχεται από την αύξηση της θερμοκρασίας των αγωγών μεταφοράς. Το back-gas περιορίζεται με τη βέλτιστη μόνωση των αγωγών και τη διατήρηση της πίεσης στη δεξαμενή ελέγχου στη μέγιστη δυνατή τιμή, ώστε να ελαχιστοποιούνται τόσο η χρονική διάρκεια του ανεφοδιασμού όσο και τα θερμοκρασιακά επίπεδα του ρευστού [196].

Οι κρυογονικές δεξαμενές αποθήκευσης LH₂ οφείλουν να έχουν σχεδιαστεί με τέτοιο τρόπο, ώστε να εμποδίζεται η μεταφορά θερμότητας παντί τρόπω (αγωγή, συναγωγή, ακτινοβολία). Από θεωρητική άποψη το βέλτιστο σχήμα των εν λόγω δεξαμενών είναι το σφαιρικό, καθώς εμφανίζει το μικρότερο λόγο επιφάνειας προς όγκο και, επομένως, ελαχιστοποιούνται οι απώλειες ρευστού που οφείλονται στη μεταφορά θερμότητας από το περιβάλλον, ενώ, επιπροσθέτως, εμφανίζουν ισομερή κατανομή της τάσης και της καταπόνησης. Με αύξηση του μεγέθους των σφαιρικών δεξαμενών ο ρυθμός αύξησης της επιφάνειάς τους είναι μικρότερος από τον ρυθμό αύξησης του όγκου τους και, ως εκ τούτου, οι μεγαλύτερες δεξαμενές είναι καλύτερα μονωμένες και η χρήση τους συνεπάγεται μικρότερες απώλειες υδρογόνου λόγω εξαέρωσης. Ωστόσο, οι σφαιρικές δεξαμενές δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε όλες τις περιπτώσεις χρήσης του υδρογόνου. Εφόσον πρόκειται για σταθερές δεξαμενές, το αυξημένο κόστος κατασκευής τους είναι συχνά απαγορευτικό, ενώ οι κινητές

δεξαμενές δεν προσαρμόζονται εύκολα στη χρήση τους (π.χ. για την κίνηση των μέσων μεταφοράς, όπου το κυλινδρικό σχήμα της δεξαμενής είναι το βέλτιστο ως προς τη δυνατότητα προσαρμογής του). Η μόνωση των δεξαμενών περιλαμβάνει την κατασκευή διπλών τοιχωμάτων και την ύπαρξη ενδιάμεσου κενού προς ελαχιστοποίηση του ρυθμού μεταφοράς θερμότητας. Επιπροσθέτως, το εν λόγω κενό πληρώνεται με γη διατομών, τηγμένη αλουμίνα, σφαιρίδια φαινόλης ή περλίτη και διάφορα στρώματα ανακλαστικού υλικού, ώστε να περιορίζεται η μεταφορά θερμότητας με ακτινοβολία. Επίσης, η μόνωση υποστηρίζεται και από υλικά που εμφανίζουν μικρή θερμική αγωγιμότητα. Ιδιαίτερα μεγάλες δεξαμενές περιλαμβάνουν και επιπρόσθετο εξωτερικό περίβλημα, του οποίου ο ενδιάμεσος χώρος συμπληρώνεται με υγρό άζωτο.

Επιπλέον, είναι δυνατός ο συνδυασμός της αποθήκευσης με συμπίεση με την αποθήκευση σε κρυογονικές δεξαμενές μέσω της δημιουργίας μιας διαφασικής κατάστασης του υδρογόνου, που επέρχεται εφόσον το υδρογόνο ψυχθεί σε θερμοκρασία κάτω από το σημείο πήξης του (19.8 K) και ταυτοχρόνως σε αυτό εφαρμοστεί συμπίεση. Καθώς η θερμότητα εξάχνωσης του ρευστού είναι μεγαλύτερη της θερμότητας εξάτμισης αυτού, η αύξηση της πίεσης που οφείλεται στη μεταφορά θερμότητας από το περιβάλλον απαιτεί μεγαλύτερο χρονικό διάστημα. Η εφικτότητα της εν λόγω τεχνικής διερευνάται για τη χρήση του υδρογόνου ως καυσίμου πυραύλων και άλλες εφαρμογές. Η ψύξη του υδρογόνου σε αυτά τα πολύ χαμηλά θερμοκρασιακά επίπεδα συνδυάζεται με τη χρήση του υγρού ηλίου και συσκευών εκτόνωσης [196].

6.3.3. Αμμωνία

Η αμμωνία είναι επίσης ένας καλός υγρός φορέας για την αποθήκευση υδρογόνου. Επειδή είναι ήδη ένα από τα πιο σημαντικά συνθετικά χημικά ως πρώτη ύλη λιπασμάτων, με ετήσια παραγωγή περίπου 180 Mt, η τρέχουσα τεχνολογία σύνθεσης και υποδομής παράδοσης είναι ώριμη. Υπάρχει, ωστόσο, ένας αριθμός ενεργών ερευνητικών πεδίων που στοχεύουν στη μείωση του κόστους και στην αύξηση της αποτελεσματικότητας της αποθήκευσης υδρογόνου με βάση την αμμωνία. Η απελευθέρωση υδρογόνου από την αμμωνία, ωστόσο, δεν είναι μια καθιερωμένη τεχνολογία, καθώς δεν παίζει σημαντικό ρόλο στην υπάρχουσα αγορά αμμωνίας. Τα συστήματα μετάλλων μεταπτώσεως έχουν διερευνηθεί σε βάθος για την κατάλυση αποσύνθεσης αμμωνίας ως υποκατάστατο της καταλυτικής δραστηριότητας της σύνθεσης αμμωνίας. Το πιο ενεργό μέταλλο είναι το ρουθίνιο, αλλά καλή απόδοση μπορεί επίσης να επιτευχθεί με περισσότερα άφθονα μέταλλα όπως ο σίδηρος, το μολυβδαίνιο και το κοβάλτιο.

Η θερμοκρασία είναι επίσης ένας παράγοντας, καθώς ακόμη και οι πιο ενεργοί καταλύτες με βάση το ρουθίνιο απαιτούν μάλλον υψηλές θερμοκρασίες (>450 οC) για να επιτύχουν 100% μετατροπή υδρογόνου. Πρέπει να αναπτυχθούν νέοι καταλύτες προκειμένου να επιτευχθούν χαμηλότερες

θερμοκρασίες λειτουργίας. Ενώσεις μετάλλου-αζώτου-υδρογόνου (κυρίως ιμίδια ελαφρών μετάλλων και αμίδια) έχει πρόσφατα βρεθεί ότι μεσολαβούν αποτελεσματικά στην αποσύνθεση της αμμωνίας, με καταλυτική δράση συγκρίσιμη με τους καταλύτες που υποστηρίζονται από ρουθίνιο. Μια άλλη πρόκληση είναι ο περιορισμός της διαρροής αμμωνίας από τα δοχεία αποθήκευσης ή τα ρεύματα υδρογόνου/καυσαερίων για να αποφευχθεί η τοξικότητα αμμωνίας στα ποτάμια και στην ατμόσφαιρα, καθώς και η προστασία των κυψελών καυσίμου PEM από την υποβάθμιση της αμμωνίας και την έκθεση των ανθρώπων σε διαβρωτικό αέριο αμμωνίας. Η απορρόφηση της αμμωνίας από αλογονίδια μετάλλων ή ζεόλιθους ή το φιλτράρισμα ρευμάτων αερίου H_2 με χρήση μεμβρανών, είναι δύο μέθοδοι για τον καθαρισμό του υδρογόνου για να διασφαλιστεί ότι τα επίπεδα αμμωνίας είναι κάτω από το όριο των 0,1 ppm για εφαρμογές για κινητές συσκευές [207-209].

Η αμμωνία μπορεί επίσης να αποθηκευτεί σε υλικά προσρόφησης με σημαντικά χαμηλότερη τάση ατμών. Οι συγκεντρώσεις αμμωνίας στα σύμπλοκα αμίνης αλογονιδίων μετάλλων είναι παρόμοιες με την υγρή αμμωνία. Έχει βρεθεί ότι με την τροποποίηση του συνδυασμού ιόντων-μετάλλων σε ένα τριμερές σύστημα αλογονιδίων μετάλλων, οι συνθήκες απελευθέρωσης αμμωνίας μπορούν να ταιριάζουν στην επιθυμητή εφαρμογή. Τα συστήματα μικτών μετάλλων που ταίριαζαν καλύτερα με μια δεδομένη μέτρηση απόδοσης ανακαλύφθηκαν χρησιμοποιώντας έναν συνδυασμό εξελικτικών αλγορίθμων και υπολογισμών DFT (Λειτουργική Θεωρία Πυκνότητας). Στη συνέχεια συντέθηκε η δομή βαρίου-τροντίου-ασβεστίου και η συμπεριφορά βρέθηκε να είναι αρκετά κοντά στην αναμενόμενη εκρόφηση αμμωνίας. Οι αμίνες μετάλλου βοροϋδριδίου μπορεί να αποθηκεύουν μεγάλες ποσότητες αμμωνίας, έως και 6 ομάδες αμμωνίας ανά μόριο στην περίπτωση $6Mn(BH_4)_2 \cdot 6(NH_3)$, και έχουν δομές που είναι συχνά παρόμοιες με τις αμίνες μετάλλων αλογονιδίων. Η αποσύνθεση αυτών των ενώσεων δίνει καθαρή αμμωνία ή αμμωνία και υδρογόνο. Η σχετική σταθερότητα των μεταλλικών βοροϋδριδίων πιστεύεται ότι παίζει σημαντικό ρόλο, με τις αμίνες των βοροϋδριδίων χαμηλής σταθερότητας να είναι πιο επιρρεπείς στην παραγωγή μικτών αερίων [207].

6.4. Αποθήκευση Υδρογόνου σε στερεά μορφή

6.4.1. Αποθήκευση Υδρογόνου σε υδρίδια μετάλλου

Τα υδρίδια μετάλλων είναι υλικά χημικής απορρόφησης που δημιουργούνται από την αλληλεπίδραση μεταξύ ατομικού ή ιοντικού υδρογόνου και διαφόρων μετάλλων (καθαρών ή κράματος), με τη μορφή μεταλλικών, ομοιοπολικών ή ιοντικών δεσμών, επιτυγχάνοντας αποθήκευση σε στερεά κατάσταση, σε μέτριες θερμοκρασίες και πιέσεις. Έτσι, έχουν ένα μεγάλο πλεονέκτημα ασφάλειας έναντι της αποθήκευσης σε αέρια και υγρά. Η τεράστια ικανότητα των υδριδίων μετάλλων να φιλοξενούν μια σημαντική ποσότητα μορίων υδρογόνου στις δομές τους είναι ένας βασικός

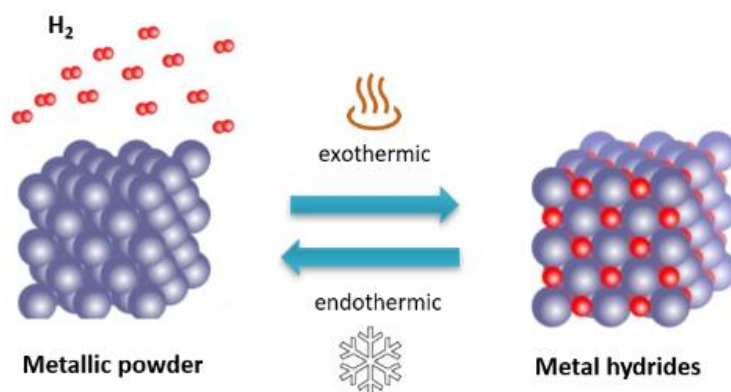
παράγοντας που συμβάλλει στην ευρεία χρήση τους στον τομέα της αποθήκευσης υδρογόνου. Περισσότερα άτομα υδρογόνου μπορούν να συσκευαστούν σε ένα μέταλλο υδριδίου-πλέγματος, παρά στην ίδια ποσότητα υγρού υδρογόνου. Ο λόγος είναι το γεγονός ότι όταν ένα τέτοιο μέταλλο συναντά αέριο υδρογόνο, τα μόρια του υδρογόνου απορροφώνται πρώτα στην επιφάνεια του υλικού. Εάν δοθεί αρκετή ενέργεια στο σύστημα, τα μόρια υδρογόνου διασπώνται σε άτομα υδρογόνου, τα οποία διαχέονται στο μεγαλύτερο μέρος και γεμίζουν τους ενδιάμεσους χώρους του μεταλλικού κρυσταλλικού πλέγματος, σχηματίζοντας ένα στερεό διάλυμα με λιγότερη ποσότητα υδρογόνου (φάση α). Καθώς εφαρμόζεται περισσότερη ενέργεια στο σύστημα, η συγκέντρωση του υδρογόνου αυξάνεται και σχηματίζεται μια φάση υδριδίου (φάση β), επιτρέποντας στο μέταλλο να απορροφήσει μεγαλύτερες ποσότητες υδρογόνου και να αναπτυχθεί έως ότου το μέταλλο κορεσθεί σε υδρογόνο. Το υδρίδιο του μαγνησίου, για παράδειγμα, έχει πολύ υψηλότερη πυκνότητα αποθήκευσης υδρογόνου ($6,5 \text{ άτομα H/cm}^3$) από το αέριο υδρογόνο ($0,99 \text{ άτομα H/cm}^3$) ή το υγρό υδρογόνο ($4,2 \text{ άτομα H/cm}^3$). Ως αποτέλεσμα, η αποθήκευση υδριδίου μετάλλου είναι μια τεχνολογία αποθήκευσης με απόδοση όγκου και ασφαλή για εφαρμογή στο σκάφος [208, 209].

Η υδρογόνωση μετάλλων ορίζεται ως η δημιουργία μεταλλικών υδριδίων με απορρόφηση υδρογόνου, η οποία συνήθως επέρχεται με την εκπομπή θερμότητας. Καθώς το αέριο υδρογόνο απορροφάται από αυτά τα μεταλλικά σωματίδια, η πίεση στη δεξαμενή αυξάνεται. Ωστόσο, ίσες ποσότητες θερμότητας πρέπει να εφαρμόζονται στο υδρίδιο μετάλλου για τις διαδικασίες αποσύνθεσης και αφυδρογόνωσης. Επειδή αυτές οι διαδικασίες μπορούν να επαναλαμβάνονται επ' αόριστον, μπορούν να χρησιμοποιηθούν αναστρέψιμα μεταλλικά υδρίδια για την αποθήκευση θερμότητας και υδρογόνου. Η δεξαμενή υδριδίου μπορεί να φορτιστεί και να εκφορτιστεί όσες φορές χρειάζεται, εφόσον το υλικό υδριδίου δεν μολυνθεί.

Όλες οι αντιδράσεις με υδρίδια που λειτουργούν σε πρότυπες συνθήκες ατμοσφαιρική πίεσης και θερμοκρασίας, αποτελούνται από μέταλλα μετάπτωσης. Τα ηλεκτροθετικά στοιχεία, όπως οι ακτινίδες, οι λανθανίδες και τα μέλη των ομάδων βαναδίου και τιτανίου, είναι τα πιο δραστικά. Σύμφωνα με τη θερμοδυναμική της αντίδρασης, πρέπει να εφαρμοστούν διαφορετικές θερμοκρασίες σε διαφορετικά υδρίδια μετάλλων. Το παρακάτω είναι ένα τυπικό παράδειγμα μιας αναστρέψιμης αλληλεπίδρασης μεταξύ υδρογόνου και μετάλλου/κράματος:



Όπου A το μέταλλο που απορροφά το υδρογόνο και B το μέταλλο κράματος όπως Fe, Ni, Co, Mn [208].



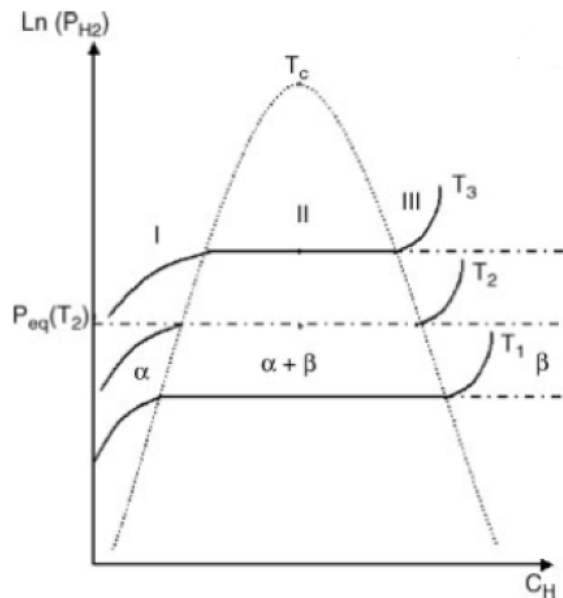
Σχήμα 6.8. Η απορρόφηση και εκρόφηση του υδρογόνου σε υδρίδια μετάλλου [210].

Η μέθοδος αποθήκευσης υδρογόνου σε υδρίδια μετάλλων αποτελεί ουσιαστικά αποθήκευση στη στερεά κατάσταση μέσω του σχηματισμού ενώσεων του υδρογόνου με άλλα χημικά στοιχεία. Τα μεταλλικά υδρίδια αποτελούν ενώσεις που δημιουργούνται από το υδρογόνο και τις σπάνιες γαίες, τα στοιχεία μετάπτωσης και τις ακτινίδες του Περιοδικού Πίνακα. Στα υδρίδια αυτού του είδους το υδρογόνο συμπεριφέρεται σαν να είναι μέταλλο, δημιουργώντας μεταλλικό δεσμό. Τα μεταλλικά υδρίδια εμφανίζουν μεγάλη ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα, αλλά είναι ιδιαίτερα εύθραυστα. Παράγονται είτε μέσω ηλεκτροχημικών αντιδράσεων είτε άμεσα με τον συνδυασμό των συστατικών τους στοιχείων. Παραδείγματα μεταλλικών υδριδίων είναι το υδρίδιο του τιτανίου (TiH_2) και το υδρίδιο του θορίου (ThH_2) [211].

Η πλειονότητα των υδριδίων που διερευνώνται για την αποθήκευση του υδρογόνου σχηματίζονται με απευθείας αντίδραση των συστατικών βάσει της εξώθερμης χημικής εξίσωσης [211]:



Τα θερμοδυναμικά χαρακτηριστικά της παραπάνω αντίδρασης περιγράφουν ισόθερμες καμπύλες σύστασης – πίεσης, όπως αυτή του Σχήματος 6.8. Όταν η συγκέντρωση του υδρογόνου στην σχηματιζόμενη ένωση είναι ιδιαίτερα χαμηλή, το υδρογόνο διαλύεται εντός του μεταλλικού πλέγματος και σχηματίζεται φάση στερεού διαλύματος (α -φάση). Η διόγκωση του μεταλλικού πλέγματος είναι ανάλογη της συγκέντρωσης του υδρογόνου. Η α -φάση εμφανίζει την κρυσταλλική δομή του καθαρού μετάλλου. Με την αύξηση της συγκέντρωσης του υδρογόνου, εντείνονται οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατόμων υδρογόνου έως ένα κρίσιμο επίπεδο. Μετά από αυτό το επίπεδο σχηματίζονται πυρήνες μιας δεύτερης φάσης (της β -φάσης). Καθώς η συγκέντρωση του υδρογόνου αυξάνεται, η α -φάση μετασχηματίζεται ολοκληρωτικά στη β -φάση και επέρχεται διόγκωση του πλέγματος της τάξης του 10-20%. Σε χαμηλά επίπεδα διαλυμένου υδρογόνου δεν υφίστανται αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατόμων του υδρογόνου που έχουν προσροφηθεί [212].



Σχήμα 6.9. Ισόθερμες σύστασης – πίεσης που αφορούν τον σχηματισμό μεταλλικού υδριδίου [212].

Τα χημικά στοιχεία που μπορούν να σχηματίσουν υδρίτες είναι αρκετά, αλλά, για να θεωρηθούν ως κατάλληλα, οι συνθήκες κατά τις οποίες απελευθερώνεται το δεσμευμένο υδρογόνο πρέπει να αντιστοιχούν σε θερμοκρασίες 0-100°C και σε πιέσεις 1-10 bar. Εν τούτοις, το μόνο μέταλλο που ικανοποιεί τις παραπάνω συνθήκες είναι το βανάδιο, αλλά το αντίστοιχο υδρίδιο εμφανίζει μικρή χωρητικότητα σε υδρογόνο. Το πρόβλημα αυτό μπορεί να αντιμετωπιστεί μέσω της ανάπτυξης μεταλλικών κραμάτων που εμφανίζουν υψηλή χωρητικότητα σε υδρογόνο και είναι κατάλληλα για τις ζητούμενες περιοχές θερμοκρασίας και πίεσης. Οι διμεταλλικοί υδρίτες χαρακτηρίζονται από πιο πολύπλοκη συμπεριφορά και διαφορετικές γεωμετρικές και χημικές ιδιότητες. Για παράδειγμα, εν συγκρίσει με τους μονομεταλλικούς υδρίτες, εμφανίζουν ευρύτερη περιοχή σταθερότητας. Στην πλειονότητα των περιπτώσεων οι διμεταλλικοί υδρίτες σχηματίζονται από ένα μέταλλο που μπορεί να δημιουργήσει υδρίδια σχετικά εύκολα και από ένα μέταλλο που εμφανίζει την ακριβώς αντίθετη χημική συμπεριφορά. Καθώς απουσιάζουν επαρκή θερμοδυναμικά δεδομένα για τους διμεταλλικούς υδρίτες έχουν αναπτυχθεί μοντέλα ημιεμπειρικής φύσης που παρέχουν ορισμένα στοιχεία για τη διαμόρφωση και τη συμπεριφορά τους [213].

6.4.2. Είδη υδριδίων του μετάλλου

Υπάρχουν τρεις διαφορετικοί τύποι δεσμών μετάλλου-υδρογόνου, μέσω των οποίων σχηματίζονται μεταλλικά υδρίδια: (1) μεταλλικοί, (2) ομοιοπολικοί και (3) ιοντικοί. Τα υδρίδια μετάλλων ταξινομούνται σε δύο τύπους με βάση την αντοχή των δεσμών τους: (1) αναστρέψιμα και (2) μη αναστρέψιμα. Ο ακόλουθος Πίνακας 11 δείχνει μερικά παραδείγματα αναστρέψιμων υδριδίων μετάλλων:

Μέσο	Ένωση Μετάλλων	Υδρίδιο	Περιεκτικότητα σε H ₂ (wt%)	Ενεργειακή πυκνότητα (kJ/kg hydride)	Τιμή Ενθαλπίας (kJ/mol H ₂)
AB ₅	LaNi ₅	LaNi ₅ H ₆	1.3	1,85	30.1
AB	TiFe	TiFeH _{1,95}	1.7	2,56	28.1
AB ₂	ZrMn ₂	ZrMn ₂ H ₄	1.7	2,419	53.2
A ₂ B	Mg ₂ Ni	MgNiH ₄	7.0	10	64.5
Μέταλλο	Mg	MgH ₂	7.7	11	74.2

Πίνακας 6.2. Ογκομετρική ενεργειακή πυκνότητα H₂ [193]

Η αναστρέψιμη αντίδραση ισορροπίας των αναστρέψιμων υδριδίων είναι η εξής:

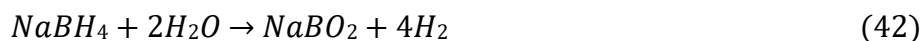


Στην αντίδραση ισορροπίας περιγράφεται η απορρόφηση και απελευθέρωση υδρογόνου από ένα στερεό υδρίδιο μετάλλου. Στην εμπρός αντίδραση, το υδρίδιο του μετάλλου με την εισροή θερμότητας διασπάται σε στοιχείο του μετάλλου και ενός ημιμόριου υδρογόνου. Στην αναστρέψιμη διαδικασία, αποροφάται το υδρογόνο από το στοιχείο μετάλλου και δημιουργούν το υδρίδιο που στην προκειμένη περίπτωση είναι το MH_{n,solid}.

Τα κράματα όπως το LaNi₅ έχουν τις απαραίτητες ιδιότητες, όπως τη γρήγορη και αντιστρεπτή απορρόφηση του υδρογόνου, την απαιτούμενη πίεση σε θερμοκρασία δωματίου και έναν καλό κύκλο ζωής. Όταν αποροφάται υδρογόνο, η ογκομετρική πυκνότητα του υδρογόνου στο LaNi₅H_{6,5} σε πίεση 2 bar είναι παρόμοια με την πίεση 1800 bar αέριου μορίου υδρογόνου. Αυτά τα μεταλλικά υδρίδια μας επιτρέπουν να αποθηκεύσουμε υδρογόνο με ασφάλεια. Ωστόσο, η αναλογία υδρογόνου στα υδρίδια μετάλλου, όπως το λανθάνιο και το νικέλιο, όπως στο LaNi₅H_{6,5}, παραμένει χαμηλή, κάτω από το 2% κατά μάζα. Αυτό το χαρακτηριστικό είναι σημαντικό και χρησιμοποιείται στην ηλεκτροχημική αποθήκευση υδρογόνου. Ένα παράδειγμα μεταλλικών υδριδίων τύπου AB₅ είναι οι μπαταρίες που χρησιμοποιούνται ευρέως παγκοσμίως.

Το παραπάνω χαρακτηριστικό, όμως, δεν είναι επαρκές για την αποθήκευση υδρογόνου σε δεξαμενές οχημάτων κίνησης, καθώς απαιτείται μια πολύ υψηλή συγκέντρωση υδρογόνου στον όγκο του υλικού. Συγκεκριμένα, πρέπει να επιτευχθεί μια συγκέντρωση περίπου 4-5% κατά μάζα, ενώ ο στόχος που έχει θέσει το US Department of Energy είναι μια συγκέντρωση περίπου 6,5% κατά μάζα και μια πυκνότητα τουλάχιστον 62 kg/m³ H₂. Το χαμηλό αυτό ποσοστό υδρογόνου σε σχέση με την μάζα σε θερμοκρασία δωματίου αποτελεί ένα κυρίως αρνητικό χαρακτηριστικό όλων των γνωστών μεταλλικών υδριδίων. Υπάρχουν, βέβαια, και μεταλλικά υδρίδια με ποσοστό υδρογόνου περίπου 9% κατά μάζα, όπως το Li₃B₂H₇ και το BaReH₉, αλλά αυτά δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν επειδή δεν είναι αντιστρέψιμα υπό τις απαιτούμενες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας.

Σύμφωνα με τον Pant et al. [126], στα αναστρέψιμα μεταλλικά υδρίδια, το υδρογόνο παράγεται μέσω μιας χημικής αντίδρασης που είναι δύσκολο να αντιστραφεί μέσα στο όχημα. Ως αποτέλεσμα, τα παραπροϊόντα αφαιρούνται από το όχημα και αναγεννώνται εκτός αυτοκινήτου. Τα αναστρέψιμα μεταλλικά υδρίδια μπορεί να περιλαμβάνουν ένα μετάβασης μεταλλικό όπως το Mg_2FeH_6 (5,5% κατά μάζα υδρογόνο), ένα μη μετάβασης μεταλλικό όπως το $Be(BH_4)_2$ (20,8% κατά μάζα υδρογόνο), ή το $NaAlH_4$. Τα πιο συνηθισμένα αναλώσιμα υλικά είναι το νερό ή ένα οινόπνευμα. Για παράδειγμα, το νάτριο βοροϋδρίδιο μπορεί να παράγει υδρογόνο όπως εξής:



Έτσι, συνεχώς αναζητούνται νέες ενώσεις και κράματα που βασίζονται σε μεταλλικά στοιχεία όπως το βανάδιο, το ζirkόνιο και το τιτάνιο με τον απώτερο στόχο τη βελτίωση της πυκνότητας υδρογόνου κατά μάζα. Σε απαιτούμενες συνθήκες αποθήκευσης, η πυκνότητα υδρογόνου συχνά δεν ξεπερνά το 3% κατά μάζα, και για την αύξησή της εξετάζονται περαιτέρω ελαφριά μέταλλα, όπως το κάλιο και το μαγνήσιο. Για παράδειγμα, τα ιόντα μαγνησίου (Mg) περιέχουν περίπου 7,6% υδρογόνο κατά μάζα κατά τη διάρκεια του σχηματισμού του MgH . Ωστόσο, το αρνητικό σε αυτήν την περίπτωση είναι ότι η διαμόρφωση του υδριδίου είναι πολύ αργή, ενώ για να επιτευχθεί αποθήκευση υδρογόνου σε πίεση 1 bar, απαιτείται θερμοκρασία περίπου 300°C. Γι' αυτόν τον λόγο, εξετάζονται νέες ενώσεις που βασίζονται στο μαγνήσιο, είτε σε μορφή μικροδομημένων υλικών είτε σε νανοδομημένη μορφή, που μπορούν να πληρούν τις απαιτούμενες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης, ενώ παράλληλα επιδιώκουν να επιτύχουν αυξημένη πυκνότητα υδρογόνου κατά μάζα.

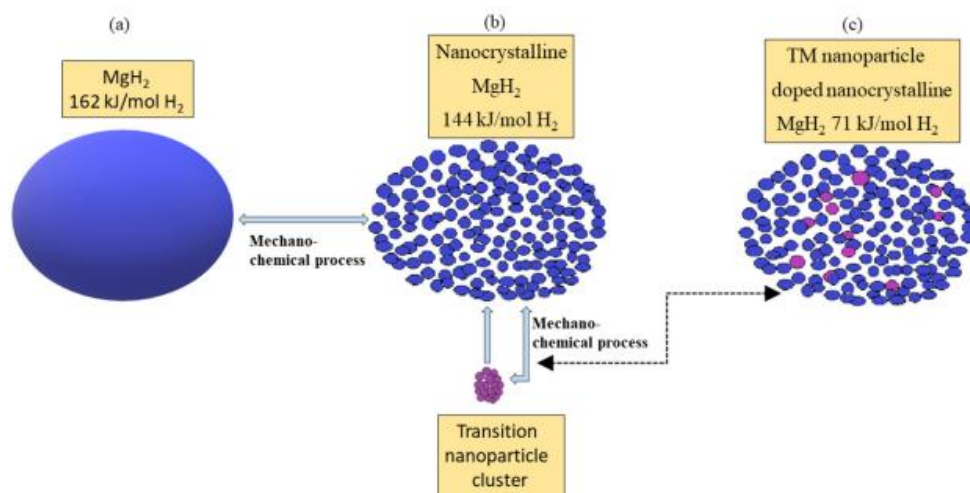
6.4.3. Μεταλλικά Υδρίδια με βάση το Μαγνήσιο

Τα υλικά αποθήκευσης υδρογόνου με βάση το Mg έχουν ερευνηθεί ευρέως λόγω της απεριόριστης ποσότητας Mg, που είναι ~0,13 wt % στο θαλασσινό νερό και ~2,3 wt % στον φλοιό της γης (το 8ο πιο άφθονο στοιχείο). Μπορούν να χωριστούν σε τρεις κατηγορίες: καθαρό Mg, κράματα με βάση το Mg, σύνθετα με βάση Mg. Ειδικά, περισσότερα από 300 κράματα με βάση το Mg έχουν ερευνηθεί εκτενώς λόγω της σχετικά καλύτερης συνολικής απόδοσής τους.

Οι κινητικές ιδιότητες ενός υλικού αποθήκευσης υδρογόνου πρέπει να λαμβάνεται υπόψη κατά την επιλογή ενός πιθανού συστήματος αποθήκευσης υδρογόνου. Στην πραγματικότητα, η απόκτηση κινητικών ταχείας υδρογόνωσης/αυδρογόνωσης είναι ένα βασικό ζήτημα για πολλά υλικά αποθήκευσης υδρογόνου μεταξύ με MgH_2 . Οι Pedersen et al.[214] διαπίστωσε ότι 6,4 wt.% υδρογόνου μπορεί να απορροφηθεί σε Mg στους 363 °C κάτω από 22,7 bar H_2 σε 1500s, ενώ περίπου 6,0 wt.% του H_2 μπορεί να εκροφηθεί στους 390 °C υπό 1,5 bar H_2 σε 500 δευτερόλεπτα. Η αναστρέψιμη ικανότητα αποθήκευσης υδρογόνου του MgH_2 ισχυρά εξαρτάται από τις μεθόδους παρασκευής του υλικού, τις συνθήκες εφαρμογής και τη χρήση των προσθέτων. Το μετρούμενο

αναστρέψιμο. Η ικανότητα αποθήκευσης υδρογόνου του καθαρού Mg είναι περίπου 75% του η θεωρητική ικανότητα, κατά την εκτέλεση υδρογόνωσης στο 375 °C και 40 bar H₂, και αφυδρογόνωση στους 350 °C υπό κενό. Ωστόσο, μετά από 70 κύκλους, η χωρητικότητα υδρογόνου είναι μειωμένη κατά 70% της θεωρητικής αξίας[214,210].

Τα υλικά που βασίζονται στο υδρίδιο του μαγνησίου (MgH₂) έχουν περιορισμένη πρακτική χρήση λόγω των δυσκολιών στην απορρόφηση και αποδέσμευση του υδρογόνου. Για παράδειγμα, κατά τη διαδικασία υδρογόνωσης απαιτούνται υψηλές θερμοκρασίες και υψηλή πίεση υδρογόνου. Η ενθαλπία διαδικασίας (ΔH) ανέρχεται στα -74 kJ/mol, ενώ η εντροπία (ΔS) στα -130 J/(K·mol) H₂. Αντίστοιχα, κατά τη διαδικασία αφυδρογόνωσης, η θερμοκρασία περιβάλλοντος παρέχει χαμηλή πίεση, περίπου 0,1 Pa, λόγω της υψηλής ΔH των 74,5 kJ/mol του MgH₂. Επομένως, η θερμοκρασία ισορροπίας αφυδρογόνωσης πρέπει να είναι > 289°C σε συνθήκες περιβάλλοντος προκειμένου να επιτευχθεί πίεση >0,1 MPa [214].



Σχήμα 6.10. Θεωρητικό μοντέλο συσσωμάτωσης MgH₂ (α) απλό, (β) νανοκρυσταλλικό και (γ) υλικό που έχει προστεθεί με νανοκαταλύσεις [210].

Ένα άλλο πρόβλημα που αντιμετωπίζεται είναι η αργή κινητικότητα του υδρογόνου κατά την απορρόφηση και αποδέσμευσή του από το MgH₂ και από άλλα υδρίδια ελαφρών μετάλλων. Η ταχεία κινητικότητα είναι κρίσιμη, ειδικά στις εφαρμογές οχημάτων, για να επιτευχθεί γρήγορος χρόνος ανεφοδιασμού και ορισμένος ρυθμός απελευθέρωσης του υδρογόνου προκειμένου να καλύπτονται οι απαιτήσεις ισχύος κατά την κίνηση. **Στο σχήμα 6.10.** δείχνει ένα μοντέλο συσσωμάτωσης MgH₂ με την εφαρμογή νανοκαταλύτη στις ενεργές επιφάνειες του υδριδίου. Αυτό έχει ως σκοπό την αποτελεσματική αποθήκευση υδρογόνου όπως και την βελτίωση των διαδικασιών υδρογόνωσης και αφυδρογόνωσης.

6.5. Πρόσφατες μελέτες στην βελτίωση αποθήκευσης υδρογόνου σε υδρίδια μετάλλου

6.5.1. Αποθήκευση υδρογόνου σε σύνθετα υδρίδια

Τα σύνθετα υδρίδια αποτελούν χημικά άλατα, όπου το υδρογόνο συνδέεται χημικά με το κεντρικό άτομο της ένωσης. Σε αυτές τις ενώσεις το υδρογόνο συνιστά μέρος πολυατομικού ανιόντος και, συγκεκριμένα, του ανιόντος $M_zH_z^{n-}$ του άλατος $A_nM_zH_x$. Το άτομο A αποτελεί συνήθως άτομο αλκαλίου ή αλκαλικής γαίας, ενώ το άτομο M αποτελεί συνήθως άτομο βορίου, αργιλίου ή στοιχείου μετάπτωσης. Διά του συνδυασμού των παραπάνω στοιχείων προκύπτει σημαντική ποικιλία κρυσταλλικών ενώσεων που εμφανίζουν διάφορες χαρακτηριστικές ιδιότητες. Αν και οι ενώσεις αυτές είναι γνωστές στην ερευνητική κοινότητα εδώ και δεκαετίες, δεν θεωρήθηκαν ως κατάλληλες για την αποθήκευση του υδρογόνου, εξαιτίας της ιδιαίτερα μικρής ταχύτητας απελευθέρωσης του υδρογόνου που εμφανίζουν. Εν τούτοις, στα τέλη της δεκαετίας του 1990 η δυσμενής αυτή ιδιότητα αναιρέθηκε με τη χρήση καταλυτών [194].

Η διαμόρφωσή τους εδράζεται στη σταθεροποίηση ορισμένων ασταθών υδριτών (π.χ. του αργιλίου ή του βορίου) μέσω υδριτών που εμφανίζουν πιο σταθερή δομή, όπως των υδριτών του νατρίου, του μαγνησίου ή του λιθίου. Ως εκ τούτου, αρκετά από τα εν λόγω άλατα χαρακτηρίζονται από μεγάλη χωρητικότητα αποθηκευμένου υδρογόνου (π.χ. $Al(BH_4)_3$, Mg_2FeH_6), περί τα 150 kg/m^3 , ήτοι περίπου διπλάσια της χωρητικότητας που εμφανίζουν οι συμβατικοί υδρίτες, όπως το LaH_5 (70 kg/m^3), όμως, εξαιτίας της παρουσίας του σταθερού υδριδίου, δεν είναι δυνατή η πλήρης απελευθέρωση της ποσότητας του υδρογόνου. Επομένως, η παρούσα έρευνα προσανατολίζεται προς την ανάπτυξη υδριτών των οποίων η ενθαλπία σχηματισμού εμφανίζει τιμές περί τα -40 kJ/mol . Τέτοιοι αποτελεσματικοί υποψήφιοι υδρίτες είναι υδρίτες του βορίου και του αργιλίου. Καθώς το αργίλιο και το βόριο χαρακτηρίζονται από μικρή σχετική ατομική μάζα, ο συνδυασμός τους με στοιχεία που εμφανίζουν επίσης μικρή σχετική ατομική μάζα μπορεί να συνεπάγεται τη δημιουργία υλικών μικρού βάρους με σημαντική χωρητικότητα σε υδρογόνο, κατάλληλων για κινητές εφαρμογές [194,215].

Από τις παραπάνω ενώσεις οι σύνθετοι βοροϋδρίτες έχουν ελκυστικά χαρακτηριστικά, καθώς εμφανίζουν μεγάλη ικανότητα δέσμευσης υδρογόνου και μικρή σχετική μοριακή μάζα, αλλά χαρακτηρίζονται συνήθως από υψηλή θερμική σταθερότητα και, επομένως, δεν μπορούν να απελευθερώσουν υδρογόνο σε χαμηλές θερμοκρασίες, με αποτέλεσμα να κρίνονται ακατάλληλες για διάφορες εφαρμογές, ενώ, τα πτητικά βοράνια και διβοράνια που απελευθερώνουν αποτελούν ιδιαίτερα τοξικές ενώσεις [215].

Καλύτερες ιδιότητες εμφανίζουν οι αλουμινοϋδρίτες, που παρουσιάζουν τα ακόλουθα πλεονεκτήματα [215,193]:

1. Χαμηλό κόστος παρασκευής.
2. Μεγάλη χωρητικότητα σε υδρογόνο.
3. Χαμηλή σχετική μοριακή μάζα.
4. Δεν είναι τοξικοί και η χρήση τους δεν συνεπάγεται την έκλυση τοξικών αερίων.

Ο βασικός παράγοντας που περιορίζει τη χρήση τους αντιστοιχεί στις θερμοδυναμικές τους ιδιότητες, κατά βάση σε σχέση με τον συνδυασμό τους με τη χρήση κυψελών καυσίμου, αλλά και με την κινητική τους συμπεριφορά σε ό,τι αφορά την αποδέσμευση του υδρογόνου. Το συστατικό με τις καλύτερες προδιαγραφές είναι ο NaAlH_4 , αφού χαρακτηρίζεται από πολύ υψηλή χωρητικότητα σε υδρογόνο και από επιθυμητές θερμοδυναμικές ιδιότητες. Παρ' όλ' αυτά, στις θερμοκρασίες που ενδιαφέρουν από θερμοδυναμική άποψη δεν απελευθερώνεται η συνολική ποσότητα του υδρογόνου, αλλά το 3.6% από το περιεχόμενο 7.5%. Στον **Πίνακα 6.2**, δίνονται χαρακτηριστικές φυσικές ιδιότητες ορισμένων συνήθων αλουμινοϋδριτών.

Συστατικό	Σχετική μοριακή μάζα (g/mol)	Θερμοκρασία έναρξης αποσύνθεσης (°C)	Περιεκτικότητα σε υδρογόνο (% w/w)
LiAlH_4	40.0	170	10.6
NaAlH_4	54.0	230	7.5
KAlH_4	70.1	>300	5.8
$\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$	86.3	110-130	9.3
$\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$	102	80	7.9
$\text{LiMg}(\text{AlH}_4)_3$	124	120	9.7
Li_3AlH_6	53.9	165-230	11.1
Na_3AlH_6	102	265	5.9
LiMgAlH_6	64.3	170	9.4

Πίνακας 6.2. Φυσικές ιδιότητες συνήθων αλουμινοϋδριτών[216].

Με βάση τα παραπάνω, κανένας εκ των υδριτών που αναφέρθηκαν δεν διαθέτει επί του παρόντος όλες τις απαιτούμενες ιδιότητες που θα επέτρεπαν την ευρεία (εμπορική) χρήση του, καθώς

απαιτείται, παράλληλα με το υψηλό περιεχόμενό του σε υδρογόνο, από άποψη μάζας και όγκου, μία πίεση ισορροπίας εύλογα υψηλή σε συνήθεις συνθήκες περιβάλλοντος, επαρκώς υψηλή ταχύτητα προσρόφησης και εκρόφησης υδρογόνου, αλλά και ικανοποιητικά επίπεδα αντιστρεψιμότητας των διεργασιών. Μεταξύ των τεχνικών που αξιοποιούνται για την ανάπτυξη αυτών των ιδιοτήτων, ιδίως στον τομέα των μεταφορών, έχει προβληθεί ως εναλλακτική η χρήση νανοδομών. Νανοδομές με ιδιαίτερο ενδιαφέρον περιλαμβάνουν τα νανοσωματίδια, τα μη στηριγμένα συμπλέγματα και τα τρισδιάστατα στηριγμένα νανοϋλικά, με μέγεθος μικρότερο από 10 nm [216].

6.5.2. Τεχνολογίες φυσικής προσρόφησης

Η φυσική προσρόφηση αφορά τη ρόφηση του μορίου του υδρογόνου, χωρίς διάσπαση του δεσμού μεταξύ των ατόμων του, επί της επιφάνειας κατάλληλου στερεού μέσου προσρόφησης. Όπως και στην περίπτωση της χημικής προσρόφησης, τα μεγέθη που ενδιαφέρουν τις διάφορες τεχνολογίες είναι κυρίως η χωρητικότητα αποθήκευσης κατά βάρος και η χωρητικότητα αποθήκευσης κατ' όγκο [194].

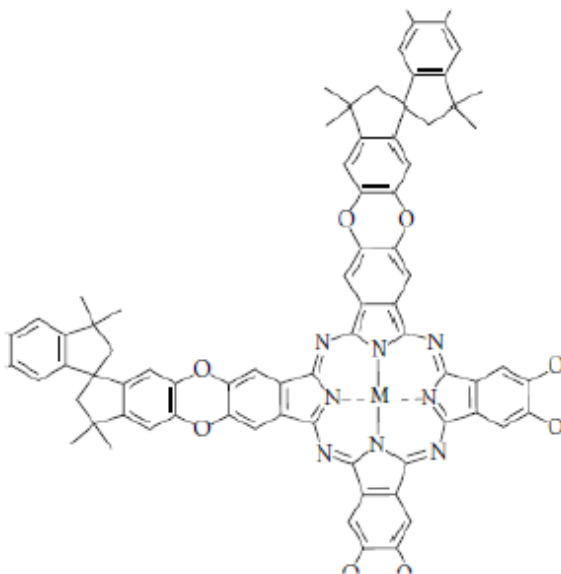
Στα υλικά που έχουν διερευνηθεί για την προσρόφηση του υδρογόνου περιλαμβάνονται αλλοτροπικές δομές του άνθρακα και, κυρίως, ο ενεργός άνθρακας, καθώς ο τελευταίος εμφανίζει την υψηλότερη τιμή ειδικής επιφάνειας και, ως εκ τούτου, εμφανίζει τη βέλτιστη προσροφητική συμπεριφορά εν συγκρίσει με τις άλλες αλλοτροπικές μορφές άνθρακα. Συγκεκριμένα, στη βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί τιμές χωρητικότητας κατά βάρος περί τα 5% (θερμοκρασία 77 K και πίεση 20 atm). Βασικό, ωστόσο, πρόβλημα που ενέχει η χρήση του εν λόγω υλικού είναι το ότι το μέγεθος των πόρων κατανέμεται ανομοιογενώς στη μάζα του υλικού, με αποτέλεσμα να πραγματοποιούνται επί του παρόντος έρευνες που αφορούν τον έλεγχο του μεγέθους των πόρων, όπως π.χ. με χρήση ανόργανου υποστρώματος που εμφανίζουν μεγάλες τιμές πορώδους, όπως του ζεόλιθου [194].

Ενδιαφέρον φαίνεται ότι έχουν προσελκύσει οργανικά πολυμερή που εμφανίζουν υψηλές τιμές πορώδους και μικρή πυκνότητα, στοιχεία που καθιστούν ελκυστική τη δυνατότητα αποθήκευσης με χρήση των υλικών αυτών. Ωστόσο, η ικανότητα αποθήκευσης των πλέον διερευνημένων από αυτά φαίνεται να είναι μικρότερη επί του παρόντος της χωρητικότητας πολλών αλλοτροπικών μορφών άνθρακα. Το ερευνητικό ενδιαφέρον έχει επικεντρωθεί κατ' εξοχήν στα :

1. Πολυμερή εσωτερικού μικροπορώδους (polymers of intrinsic microporosity, PIMs).
2. Υπερδιασυνδεδεμένα πολυμερή (hypercrosslinked polymers, HCPs).

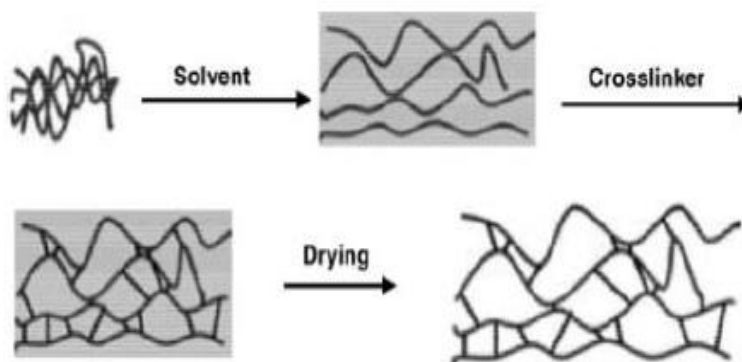
Τα PIMs (**Σχήμα 6.11.**) χαρακτηρίζονται από μεγάλο πλήθος εσωτερικών μικροπόρων και η δομή τους δεν συνιστά δίκτυο μιας συγκεκριμένης μορφής που έχει δημιουργηθεί από τον σχηματισμό χημικών δεσμών. Οι παράγοντες που σχετίζονται με τον σχηματισμό του πορώδους αντιστοιχούν στη μορφή του μονομερούς και την ακαμψία του μακρομορίου. Κατά συνέπεια, για τον

σχηματισμό των PIMs απαιτείται η χρήση ειδικών μονομερών. Με βάση ερευνητικά δεδομένα, η χωρητικότητα ενός PIM που έχει αναπτυχθεί με χρήση του τριπτυκενίου ($C_{20}H_{14}$) ως μονομερούς ανέρχεται στα 2.7% w/w (77 K, 10 bar) [196].



Σχήμα 6.11. Δομή PIM [133].

Τα HCPs περιλαμβάνουν αλυσίδες οι οποίες συνδέονται μεταξύ τους διά μέσου μορίων σύνδεσης, κατά τρόπο, ώστε δημιουργείται ένα μικροπορώδες υλικό **Σχήμα 6.12**. Τα HCPs εμφανίζουν μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια σε σχέση με τα PIMs και, κατά συνέπεια, φαίνεται ότι χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερη χωρητικότητα αποθήκευσης υδρογόνου. Έχουν αναφερθεί πειραματικές τιμές χωρητικότητας έως 3.7% w/w (77 K, 15 bar) με χρήση HCP με ειδική επιφάνεια $1,900 \text{ m}^2/\text{g}$ [97].



Σχήμα 6.12. Δημιουργία HCP [217].

6.5.3. Τεχνικές τροποποίησης Υδριδίων Μετάλλων

Στο άρθρο “Hydrogen storage technologies for stationary and mobile applications: Review, analysis and perspectives”, (I.A. Hassan et al.), συνοψίζονται τα υδρίδια μετάλλων με το μεγαλύτερο ενδιαφέρον. Στο άρθρο αναλύονται τρόποι βελτίωσης της απόδοσης αποθήκευσης μελετώντας διάφορες

τεχνικές. Για τη βελτίωση της απόδοσης της αποθήκευσης MgH_2 και $LaNi_5$, τεχνικές όπως η κατάλυση και η νανοκατάλυση βελτιώνουν σημαντικά της ταχύτητα της αντίδρασης, νανοκαταλύτες που βασίζονται σε μέταλλα μετάπτωσης έχουν σημαντική επίδραση στην κινητικότητα και στην ικανότητα αποθήκευσης υδρογόνου. Η μερική αντικατάσταση μετάλλων με άλλων όπως το ασβέστιο και το κέριο βελτιώνουν τον κύκλο ζωής των υδριδίων (Co), όπως επίσης τις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασιών που απαιτούνται για τις αντιδράσεις υδρογόνωσης και αφυδρογόνωσης.

Category	Candidate	Modification	Features
Elemental Hydrides	MgH_2	Without modifications	Storage density up to 7.6 wt % with sluggish kinetics, poor thermodynamic properties requiring 300 °C decomposition temperature.
Elemental Hydrides	MgH_2	Mechanical milling and doping with 1 mol% Nb_2O_5	Absorption of 4.5 wt % of hydrogen within 15 s at RT and 1 MPa.
Elemental Hydrides	MgH_2	MgH_2 coating with Ni powder (3 layers)	Hydrogen storage capacity of 6.1 wt %, good cyclability up to 600 cycles as well as good absorption/desorption kinetics at 150/200 °C and 10/0.2 bar within 5.1/11 min.
Elemental Hydrides	MgH_2	Use of MgH_2/MoS_2	Hydrogen storage density of 6.15 wt % with a peak absorption temperature of 402 °C
Interstitial Hydrides	$LaNi_5$	Without modifications	Hydrogen storage up to 1.5 wt % theoretically
Interstitial Hydrides	$LaNi_5$	Partial Ni substitution with Co	Enhanced cyclic and anti-electro-oxidation ability
Interstitial Hydrides	AB_5	$LaNi_5-xSn_x$ ($0 < x < 0.4$)	Prepared by arc melting, low equilibrium pressures, fast kinetics, adequate resistance against cyclic degradation.
Interstitial Hydrides	$LaNi_5$	Partial La substitution with Ce	Increased equilibrium pressures, positive effect on the low-temperature capacity, increased hydrogen equilibrium pressure.
Interstitial Hydrides	TiFe	Without modifications	Reversible absorption of hydrogen up to 1.9 wt %.
Interstitial Hydrides	TiFe	Fe substitution with Ni (TiNi)	Up to 1.2 wt% capacity at desirable operating condition with improved cycle life, formation of undesired surface oxides, $TiFe_{0.8}Ni_{0.2}$ is the most promising
Elemental Hydrides	MgH_2	Without modifications	Storage density up to 7.6 wt % with sluggish kinetics, poor thermodynamic properties requiring 300 °C decomposition temperature.
Elemental Hydrides	MgH_2	Mechanical milling and doping with 1 mol% Nb_2O_5	Absorption of 4.5 wt % of hydrogen within 15 s at RT and 1 MPa.
Elemental Hydrides	MgH_2	Use of MgH_2/MoS_2	Hydrogen storage density of 6.15 wt % with a peak absorption temperature of 402 °C
Elemental Hydrides	MgH_2	Gradual temperature change from RT to T_{max} during hydrogenation	The Mg nanotrees form has offered the maximum storage density of 6.19 wt % within 150 min at $T_{max} = 300$ °C.
Interstitial Hydrides	$LaNi_5$	Without modifications	Hydrogen storage up to 1.5 wt % theoretically

Πίνακας 6.3. Υποσχόμενα μεταλλικά Υδρίδια με τις τροποποιήσεις τους [218].

6.5.3.1. Κατάλυση

Μία από τις τεχνικές βελτίωσης των συνθηκών αποθήκευσης υδρογόνου σε υδρίδια μετάλλου είναι η κατάλυση. Η κατάλυση είναι μια διαδικασία που βελτιώνει την κινητικότητα του υδρογόνου στα υδρίδια μετάλλου, είτε με τη διάσπαση των μορίων υδρογόνου είτε με τον ανασυνδυασμό των ατόμων του υδρογόνου με γρήγορο και αποτελεσματικό τρόπο. Συνήθως, χρησιμοποιούνται καταλύτες, όπως μέταλλα μεταπτώσεως (π.χ. Ti, V, Pd, Ni, Pt, Rh, Ru), οξειδία μετάλλων (π.χ. Cr₂O₃, Nb₂O₅, TiO₂, Fe₃O₄), μη μέταλλα όπως ο άνθρακας, και ενώσεις [219,237].

Η προσθήκη καταλυτών μπορεί να μειώσει την ενέργεια που απαιτείται για την αντίδραση, επιταχύνοντας την απορρόφηση και την εκρόφηση του υδρογόνου. Ωστόσο, τα μέταλλα μεταπτώσεως απαιτούνται κυρίως στην επιφάνεια των σωματιδίων του μαγνησίου, όπου διασπάται το αέριο υδρογόνο, και όχι στο εσωτερικό των κόκκων. Ένα καταλυτικός μέταλλο μεταπτώσεως που μπορεί να διακινδυνεύσει στην επιφάνεια των σωματιδίων και να τα καλύψει μπορεί να βοηθήσει στην επίλυση αυτού του προβλήματος. Ωστόσο, η υψηλή ενέργεια σχηματισμού του υδριδίου παραμένει μια πρόκληση, και αυτή η πρόκληση μπορεί να αντιμετωπιστεί εν μέρει με την προσθήκη υλικών όπως ο χαλκός (Cu) ή το νικέλιο (Ni) στο μαγνήσιο. Παρ' όλα αυτά, πρέπει να σημειωθεί ότι η χρήση βαρέων μετάλλων μεταπτώσεως μπορεί να μειώσει την ικανότητα αποθήκευσης υδρογόνου από 7.6% σε 3.6% κατά βάρος [219]

Το παλλάδιο, για παράδειγμα, είναι ένα εξαιρετικό καταλυτικό στοιχείο για μεταλλικά υδρίδια με εντυπωσιακές ιδιότητες που είναι απαραίτητες για εφαρμογές υδρογόνου, επειδή απαιτεί ελάχιστη ή καμία ενεργειακή ενεργοποίηση και έχει καλύτερη ικανότητα διάσπασης του υδρογόνου, σύμφωνα με τον Adams και συνεργάτες. [136]. Το παλλάδιο, σε θερμοκρασία δωματίου και ατμοσφαιρική πίεση, μπορεί να απορροφήσει σημαντικές ποσότητες υδρογόνου ακόμα και στην πρωτογενή φάση του, και στη συνέχεια δημιουργεί το υδρίδιο Pd όταν απορροφάται περισσότερο υδρογόνο. Οι συγγραφείς ανέπτυξαν ένα θεωρητικό μοντέλο συστάδων MgH₂ σε καθαρή μορφή, με προσθήκη παλλαδίου και σε νανοκρυσταλλική μορφή. Αυτό που ανακάλυψαν ήταν ότι το Mg με παλλάδιο φτάνει στην ίδια χωρητικότητα υδρογόνου τρεις φορές πιο γρήγορα από το καθαρό Mg [208].

Το πλατίνιο είναι ένα άλλο δυναμικό καταλυτικό υλικό. Ιδιαίτερα, το πλατίνιο βασισμένο σε άνθρακα χρησιμοποιείται συχνά σε κυψελίδες χαμηλής θερμοκρασίας ως ηλεκτροκαταλυτικό υλικό. Ωστόσο, η ευρεία χρήση του παλλαδίου και του πλατινίου παραμένει ανέφικτη λόγω του απαγορευτικού κόστους τους. Ωστόσο, εάν μπορέσουν να χρησιμοποιηθούν κατάλληλες και οικονομικά αποδοτικές μέθοδοι, όπως η κράμαση με φθηνότερα μέταλλα και η χρήση νανοκλιμάκων υλικών, αυτά τα υλικά θα μπορούσαν να είναι πολύ χρήσιμα για τον καθαρισμό του υδρογόνου και την αξιοποίηση της ενέργειας του υδρογόνου μέσω των κυψελίδων καυσίμου [135.136].

Ένα άλλο υλικό που μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καταλυτικό υλικό για την αποθήκευση και απελευθέρωση του υδρογόνου είναι το νικέλιο (Nickel). Το νικέλιο έχει επίσης ενδιαφέρουσες ιδιότητες που το καθιστούν υποψήφιο για την χρήση του σε υδρογονανθρακικές εφαρμογές. Όπως και το παλλάδιο και το πλατίνιο, το νικέλιο μπορεί να λειτουργήσει ως αποτελεσματικό καταλυτικό υλικό χωρίς να απαιτείται σημαντική ενέργεια ενεργοποίησης. Σε θερμοκρασία δωματίου και ατμοσφαιρική πίεση, το νικέλιο μπορεί να απορροφήσει σημαντικές ποσότητες υδρογόνου. Σημαντικό είναι ότι, όπως παρατηρήθηκε και στις προηγούμενες μελέτες για το παλλάδιο και το πλατίνιο, το νικέλιο μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί ως καταλυτικό υλικό για την επιτάχυνση των ρυθμών απορρόφησης και εκρόφησης του υδρογόνου. Με περαιτέρω έρευνα και ανάπτυξη, η χρήση του νικελίου μπορεί να αποδειχθεί ως μια πρακτική και οικονομική λύση για τις εφαρμογές αποθήκευσης και χρήσης του υδρογόνου [72].

6.5.3.2. Νανοδομή

Τα νανοϋλικά υλικά διαφοροποιούνται σημαντικά από τα μακροκρυσταλλικά αντίστοιχα λόγω της πολύ μικρής απόστασης διάχυσης μεταξύ των μορίων, της μεγάλης επιφάνειας που προσφέρουν και του μεγάλου αριθμού ατομικών ορίων στα μόρια τους. Η νανοδομή αποδείχθηκε ότι βελτιώνει τη μηχανική ανθεκτικότητα, τις θερμοδυναμικές ιδιότητες και τη δυνατότητα κίνησης του υδρογόνου μέσα σε αυτά τα υλικά. Συγκεκριμένα, στην περίπτωση των υδριδίων μαγνησίου (MgH_2), πολλές μελέτες έχουν αποδείξει ότι η μείωση του μεγέθους των κρυστάλλων σε νανόμετρα έχει ως αποτέλεσμα την αυξημένη επιφάνεια προς όγκο. Αυτό δημιουργεί περισσότερες τοποθεσίες πυρήνων που επιταχύνουν τη γρήγορη διάχυση του υδρογόνου ταυτόχρονα με τα όρια Mg και MgH_2 , καθώς και των εσωτερικών διεπαφών και ελαττωμάτων των υδριδίων. Αυτό καταλήγει σε μια πιο αποτελεσματική φόρτωση και εκφόρτωση του υδρογόνου [211,219].

Επιπλέον, η θερμοκρασία που απαιτείται για τα στάδια υδρογόνωσης και αφυδρογόνωσης είναι ιδανική όταν κυμαίνεται μεταξύ $50^{\circ}C$ και $100^{\circ}C$. Μπορεί να επιτευχθεί ακόμα χαμηλότερη θερμοκρασία για το MgH_2 , αν δημιουργηθεί ένας σύνθετος χώρος από μικρούς κρυστάλλους Mg που είναι χαλαρά συσσωρευμένοι μεταξύ τους. Αυτή η δομή δημιουργεί κανάλια με μικρότερα εμπόδια για τη διάχυση του υδρογόνου και χαμηλότερη ενέργεια δέσμευσης, επιτρέποντας έτσι την ταχεία φόρτωση και εκφόρτωση του υδρογόνου. Η εισαγωγή πρόσθετων ορίων και επιφανείας, σύμφωνα με θεωρητικές εκτιμήσεις και πειραματικά αποτελέσματα, μπορεί να μειώσει την ενθαλπία αντίδρασης σε συστήματα που βασίζονται σε μαγνήσιο (Mg), βελτιώνοντας την απόδοσή τους [220].

Σύμφωνα με τους Chen et al. [221] και τους Yu et al. [222] η σταθερότητα και η αντιδραστικότητα των μεταλλικών αγωγμάτων εξαρτώνται από το μέγεθός τους, ειδικά όταν βρίσκονται στη νανοκλίμακα. Τα νανοϋρά υλικά εμφανίζουν σημαντικές διαφορές στις ιδιότητές

τους σε σχέση με τα αντίστοιχα υλικά μεγαλύτερης κλίμακας, λόγω των μικρών αποστάσεων διάχυσης, της μεγάλης επιφάνειας και του πλήθους των ατόμων στα όρια των κόκκων. Το "Nanostructuring" έχει δείξει ότι βελτιώνει τη μηχανική και θερμική σταθερότητα, τις θερμοδυναμικές ιδιότητες και τις κινητικές ιδιότητες της υδρογονούχας απορρόφησης και απορρόφησης του υδρογόνου. Έχει επιτευχθεί η ανάπτυξη πολλών νανοκρυσταλλικών δομών με βελτιωμένες ιδιότητες απορρόφησης και απορρόφησης του υδρογόνου. Για παράδειγμα, μελέτες σχετικά με τα υδρίδια του μαγνησίου έχουν δείξει ότι η μείωση του μεγέθους σε νανόμετρα μπορεί να αυξήσει τον λόγο της επιφάνειας προς τον όγκο, προσφέροντας παράλληλα περισσότερα σημεία πυρηνικής διάλυσης που προωθούν την ταχεία διάχυση του υδρογόνου κατά μήκος του ορίου του μαγνησίου και του MgH_2 ή των εσωτερικών διεπαφών και ελαττωμάτων των υδριδίων, δίνοντας έτσι μια πιο γρήγορη διαδρομή διάχυσης του υδρογόνου. Η ιδανική θερμοκρασία για τα βήματα υδρογονοποίησης/απουδρογονοποίησης βρίσκεται στο εύρος μεταξύ $50^\circ C$ και $100^\circ C$. Οι θερμοκρασίες για το MgH_2 μπορούν να μειωθούν δημιουργώντας έναν σύνθετο υλικό από μικρούς κρυστάλλους Mg, οι οποίοι είναι χαλαρά συνσσωρευμένοι μαζί, αντί να έχουν ένα μεγάλο κομμάτι κρυστάλλου Mg. Αυτό συμβαίνει επειδή φαίνεται ότι δημιουργούνται κανάλια με μικρότερους φραγμούς μετακίνησης για το υδρογόνο και μια χαμηλότερη ενέργεια σύνδεσης, επιτρέποντας έτσι τη γρήγορη φόρτωση/ξεφόρτωση. Ορισμένες θεωρητικές εκτιμήσεις και πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι η εισαγωγή πρόσθετων όριων/επιφάνειας μειώνει την αλλαγή ενθαλπίας της αντίδρασης στα συστήματα που βασίζονται στο μαγνήσιο. Η υψηλή ενέργεια μπάλας είναι η πιο συνηθισμένη μέθοδος για την επίτευξη νανοδομής, καθώς είναι οικονομικά αποδοτική και προσφέρει καλές επιφανειακές ιδιότητες στα μεταλλικά υδρίδια [87,212,223].

6.6. Σύγκριση μεθόδων και προκλήσεις

Όπως έχει αναφερθεί, οι μέθοδοι αποθήκευσης που χρησιμοποιούνται σήμερα κατά κόρον είναι η αποθήκευση στη μορφή $HPGH_2$ και LH_2 , με τις υπόλοιπες μεθόδους να βρίσκονται σε πειραματικό ακόμη στάδιο. Επί του παρόντος, αν επιχειρηθεί η σύγκριση μεταξύ των εναλλακτικών μορφών αποθήκευσης, η αποθήκευση στη μορφή $HPGH_2$ κρίνεται ως ιδανικότερη σε ό,τι αφορά τη χρήση του υδρογόνου ως καυσίμου, αν και απαιτείται περαιτέρω έρευνα για την ανάπτυξη νέων υλικών κατασκευής των δεξαμενών αποθήκευσης που θα προσφέρουν αποδοτικότερη αξιοποίηση του υδρογόνου. Η αξιοποίηση του LH_2 , παρ' όλο που συνδυάζεται με μικρότερες απαιτήσεις σε όγκο, δεν είναι ευρέως αποδεκτή, λόγω απωλειών που ακόμη θεωρούνται ως σημαντικές, της διαβρωτικής επίδρασης του καυσίμου στα υλικά των συστημάτων αποθήκευσης, κόστους, αλλά και ασφαλείας. Επί του παρόντος χρησιμοποιείται συνήθως σε ειδικές εφαρμογές, όπως στη Διαστημική, όπου με τη χρήση του επιδιώκεται συνήθως η επίλυση τεχνολογικών και όχι τόσο οικονομικών ζητημάτων.

Επίσης, η διανομή του LH₂ στους τελικούς καταναλωτές είναι δύσκολη, εξαιτίας των τεχνικών προβλημάτων που χαρακτηρίζουν την κρυογονική αποθήκευση υδρογόνου.

Από την άλλη, η χημειορόφηση του υδρογόνου σε υδρίτες εμφανίζει μια σημαντική δυναμική σε ερευνητικό επίπεδο, αλλά απαιτούνται τόσοι η υπέρβαση προβλημάτων που αφορούν τη θερμοδυναμική και την κινητική συμπεριφορά των ενώσεων που χρησιμοποιούνται όσο και η βελτίωση της αντιστρεψιμότητας του κύκλου της φόρτισης και της εκφόρτισης της ενέργειας του υδρογόνου [193].

Ορισμένες από τις προκλήσεις που εμφανίζει η ανάπτυξη τεχνικά και οικονομικά βιώσιμων μεθόδων αποθήκευσης υδρογόνου είναι οι ακόλουθες [193]:

1. Η επίτευξη επιπέδου ασφαλείας των εγκαταστάσεων που δεν θέτει σε απειλή την ακεραιότητα του ανθρώπου και της περιουσίας.

2. Η ελαχιστοποίηση των απωλειών του υδρογόνου που σχετίζονται με τη χρήση των συνήθων μεθόδων αποθήκευσης.

3. Η μείωση του κόστους των υλικών κατασκευής δεξαμενών που παρέχουν μια αποδοτική, αποτελεσματική και ασφαλή αποθήκευση του υδρογόνου, αλλά και των υλικών που αξιοποιούνται σε πειραματικό ακόμη στάδιο για την αποθήκευση του υδρογόνου στη στερεά κατάσταση.

4. Η μείωση του κόστους προμήθειας και εγκατάστασης του εξοπλισμού που απαιτείται για τον ανεφοδιασμό των κινητών δεξαμενών με υδρογόνο, το οποίο κυμαίνεται σε υψηλά επίπεδα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΜΕ ΑΜΜΩΝΙΑ

7.1. Ιδιότητες αμμωνίας

Η αμμωνία συνιστά ένα άχρωμο αέριο αποπνικτικής οσμής με σημείο τήξης -77.7°C , σημείο βρασμού -33.4°C και πυκνότητα σε υγρή κατάσταση στο σημείο βρασμού της τάξης του 0.6818 kg/cm^3 . Η αέρια αμμωνία θεωρείται ως άφλεκτη, αλλά μείγματά της με αέρα, υπό ορισμένες συνθήκες ανάφλεξης, είναι δυνατόν να αντιδράσουν προκαλώντας έκρηξη. Επιπλέον, η αμμωνία αποτελεί ασθενή βάση κατά Brønsted-Lowry και άριστο χημικό υποκαταστάτη. Ενδεικτικές τιμές υδατικών διαλυμάτων της αμμωνίας 1M κυμαίνονται μεταξύ 11.1 και 11.6 [224].

Η αμμωνία αναφέρεται ως η σπουδαιότερη υδρογονούχο ένωση του αζώτου και την πρώτη ύλη παρασκευής πολλών άλλων αζωτούχων συστατικών, ιδίως λιπασμάτων. Στο εργαστήριο χρησιμοποιούνται κατά κόρον υδατικά διαλύματα του εν λόγω συστατικού. Επιπροσθέτως, η υγρή αμμωνία έχει προταθεί ως ασφαλές από περιβαλλοντική άποψη καύσιμο, αφού η καύση της δεν συνεπάγεται την έκλυση διοξειδίου του άνθρακα, και έχει χρησιμοποιηθεί, λόγω του μεγάλου ενεργειακού της περιεχομένου και του χαμηλού της κόστους, ως καύσιμο αεροσκαφών και αυτοκινήτου. Οι κύριες χρήσεις της είναι [224]:

1. Η παρασκευή νιτρικού οξέος με εφαρμογή της μεθόδου Ostwald και, με βάση το νιτρικό οξύ, η παρασκευή εκρηκτικών υλών και νιτρικών αλάτων εν γένει.
2. Η παρασκευή λιπασμάτων.
3. Η παρασκευή αμμωνιακών αλάτων.
4. Η παρασκευή άλλων αζωτούχων συστατικών, όπως ουρίας, βαφών, φαρμακευτικών προϊόντων.
5. Η παρασκευή σόδας με εφαρμογή της μεθόδου Solvay.
6. Ως ψυκτικό υγρό.
7. Ως συστατικό διαφόρων καθαριστικών υγρών.
8. Ως αντιδραστήριο για εργαστηριακή χρήση.

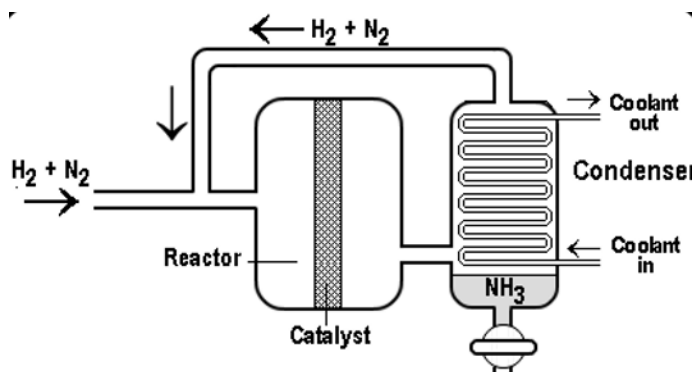
7.2. Μέθοδοι παραγωγής αμμωνίας

7.2.1. Διαδικασία Haber-Bosch

Η συμβατική παρασκευή αμμωνίας εδράζεται στη μέθοδο Haber-Bosch (Σχήμα 7.1.) μια βιομηχανική μέθοδο δέσμευσης του αζώτου της ατμόσφαιρας που συνιστά επί του παρόντος τη βασική διεργασία παραγωγής αμμωνίας. Η μέθοδος έλαβε το όνομά της από τον Fritz Haber και τον Carl Bosch, που κατά τη διάρκεια της πρώτης δεκαετίας του 20ού αιώνα συνέλαβαν την αρχική ιδέα και προέβησαν στην ανάπτυξή της. Η αντίδραση σύνθεσης της αμμωνίας είναι η ακόλουθη:



Η αντίδραση είναι εξώθερμη και, για αυτόν τον λόγο, η πραγματοποίησή της σε συνθήκες συνθήκες είναι δύσκολη. Η σύνθεση της αμμωνίας με τη μέθοδο Haber-Bosch πραγματοποιείται σε συνθήκες 400-500°C και σε πιέσεις άνω των 100 bar. Ανάλογα με την προέλευσή του, τα αέρια αντιδρώντα πρέπει πρώτα να καθαριστούν από ακαθαρσίες, δηλαδή μη επιτρεπτές ενώσεις για την εν λόγω αντίδραση, όπως υδρόθειο και οργανικές ενώσεις θείου, που δρουν ως δηλητήρια των χρησιμοποιούμενων καταλυτών. Τα αέρια αντιδρώντα διέρχονται διά μέσου τεσσάρων καταλυτικών κλινών, ενώ λαμβάνει χώρα ψύξη μεταξύ κάθε διόδου, ώστε να διατηρείται σταθερή μια βέλτιστη τιμή σταθεράς ισορροπίας. Ενώ σε κάθε «πέραςμα» των αερίων ο βαθμός μετατροπής είναι μόλις 15%, λαμβάνει χώρα ανακύκλωση της ποσότητας των αντιδρώντων που δεν έχει αντιδράσει και, εν τέλει, επιτυγχάνεται βαθμός μετατροπής της τάξης του 97%. Οι πλέον δημοφιλείς καταλύτες που χρησιμοποιούνται στηρίζονται στον σίδηρο, ο οποίος συνδυάζεται με οξειδία, όπως CaO, K₂O, Al₂O₃ και SiO₂. Σύμφωνα με την αρχή του Le Chatelier, η εφαρμογή υψηλής πίεσης ευνοεί τον σχηματισμό αμμωνίας, ενώ, επιπροσθέτως, απαιτείται υψηλή πίεση για να εξασφαλιστεί επαρκής επιφανειακή κάλυψη του καταλύτη με άζωτο. Για τον λόγο αυτό, μια αναλογία αζώτου προς υδρογόνο 1 προς 3 μέρη, πίεση 250-350 bar, και θερμοκρασία τουλάχιστον 450-550°C είναι καθοριστικές παράμετροι για επιτυχή παραγωγή και για ικανοποιητική απόδοση. Οι σύγχρονες μονάδες παραγωγής αμμωνίας παράγουν ποσότητες προϊόντος άνω των 3,000 τόνων ανά ημέρα [225].

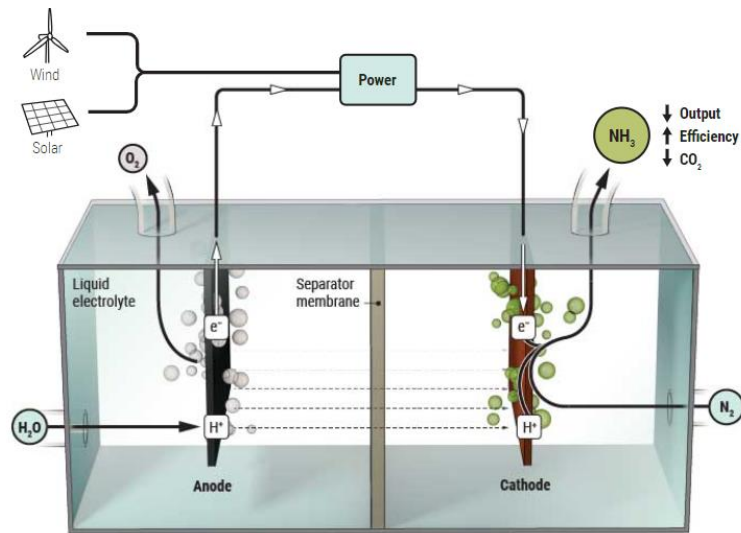


Σχήμα 7.1. Σύνθεση αμμωνίας με τη μέθοδο Haber-Bosch [225].

7.2.2. Ηλεκτροχημική σύνθεση αμμωνίας

Καθώς η πλειονότητα του υδρογόνου που χρησιμοποιείται για την παρασκευή της αμμωνίας προέρχεται από την ατμοαναμόρφωση του μεθανίου, οι ερευνητές έχουν επιχειρήσει να αναπτύξουν συστήματα ηλεκτροχημικής παραγωγής της αμμωνίας σε χαμηλές θερμοκρασίες. Ωστόσο, οι υφιστάμενοι ρυθμοί παραγωγής πρέπει να αυξηθούν τουλάχιστον κατά 1-2 τάξεις μεγέθους για πρακτικές εφαρμογές. Με την ανάπτυξη ποικίλων αποδοτικών ηλεκτρολυτών, όπως PEM, SOECs και AECs η ηλεκτροχημική παραγωγή του υδρογόνου και η μετέπειτα χρήση του στη διεργασία Haber-Bosch έχουν αναγνωρισθεί ως περιβαλλοντικά «φιλική» διαδικασία που οδηγεί στη σύνθεση «πράσινης» αμμωνίας. Αν και η αλκαλική ηλεκτρόλυση αποτελεί, όπως έχει αναφερθεί, μία από τις ευκολότερες διαδικασίες επιτόπιας παραγωγής υδρογόνου υψηλής καθαρότητας, η μικρή πυκνότητα ρεύματος που χαρακτηρίζει τη διεργασία καθιστά επί του παρόντος τη συγκεκριμένη τεχνολογία μη πρακτική για συνεχή παραγωγή υδρογόνου [227].

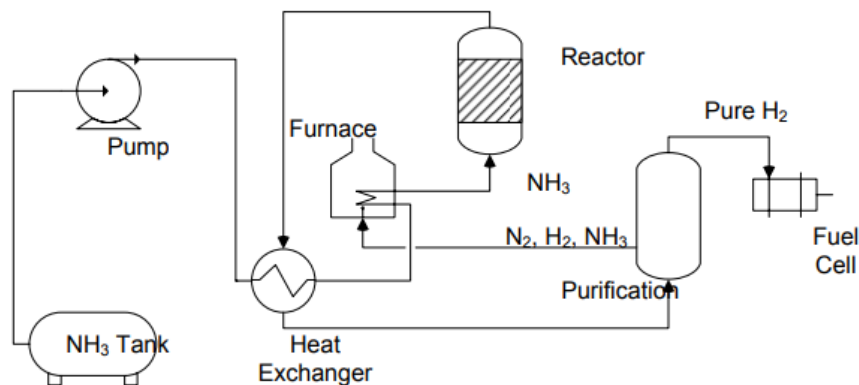
Ένα ενδιαφέρον κύκλο μελετών ξεκίνησε η μελέτη του Χημικού Douglas McFarlane, στο Πανεπιστήμιο Μόνας της Μελβούρνης. Η μελέτη είχε σκοπό την δημιουργία μιας κυψέλης καυσίμου για την παραγωγή αμμωνίας με μηδενικές εκπομπές CO₂. Κατά την λειτουργία της αντίστροφης αυτής κυψέλης καυσίμου που παρουσιάστηκε, το σύστημα αντλεί ενέργεια από τον ήλιο ή τον αέρα και τροφοδοτεί την αντίδραση την χημική αντίδραση παραγωγής αμμωνία. Το νερό αντιδρά στην άνοδο για την παραγωγή ιόντων υδρογόνου τα οποία αντιδρούν στην κάθοδο με το άζωτο για την παραγωγή αμμωνίας. Η αντίδραση αν και με μια σχετικά καλή απόδοση 60-70% αλλά είναι ιδιαίτερα αργή [238]. Μία επιπλέον έρευνα έγινε από τον Ryane O'Hare, ο οποίος αντιμετώπισε το πρόβλημα της αργής αντίδρασης με την κατασκευή της κυψέλης καυσίμου από κεραμικά υλικά με σκοπό την αντοχή σε θερμοκρασίες άνω των 450°C. Αν και η μέθοδος αυτή μπόρεσε να επιταχύνει σημαντικά την διαδικασία, πάνω από 500 φορές, η απόδοση μειώθηκε σημαντικά σε βαθμό μη αποδεκτό από την DOE [239].



Σχήμα 7.2. Σύνθεση αμμωνίας από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας [238].

7.3. Αποσύνθεση αμμωνίας

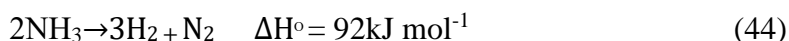
Η διάσπαση της αμμωνίας σε άζωτο και υδρογόνο αποτελεί ενδόθερμη διαδικασία με ενθαλπία αντίδρασης 46 kJ/mol. Η θερμοκρασία που είναι αναγκαία για τη διάσπασή τους συναρτάται με τη δραστηρότητα του καταλύτη. Γενικά, είναι διαθέσιμη μια μεγάλη ποικιλία καταλυτών, αλλά η αποτελεσματικότητα πολλών από αυτούς συναντάται στο θερμοκρασιακό εύρος 650-700°C. Καθώς οι συγκεκριμένες θερμοκρασίες κυμαίνονται σε υψηλότερα επίπεδα των θερμοκρασιών λειτουργίας των συνήθων ηλεκτρολυτικών κυψελών (PEM), μέρος του καυσίμου, ή ενδεχομένως το αποβαλλόμενο αέριο (purge gas) είναι αναγκαίο να χρησιμοποιηθεί για τη διατήρηση κατάλληλης θερμοκρασίας σε μια ηλεκτρολυτική κυψέλη [228]. Στο Σχήμα 7.2 αποτυπώνεται το διάγραμμα ροής ενός προτεινόμενου συστήματος χρήσης της αμμωνίας ως ένωσης από την οποία παραλαμβάνεται υδρογόνο.



Σχήμα 7.3. Διάγραμμα ροής παραλαβής υδρογόνου από αμμωνία [228].

Επί του παρόντος η κυριότερη μέθοδος για την εξαγωγή υδρογόνου από την αμμωνία είναι μέσω θερμικής καταλυτικής πυρόλυσης, συνήθως γνωστή ως αντίδραση αποσύνθεσης αμμωνίας

ADR. Η αντίδραση αυτή αποτυπώνει ουσιαστικά την αντίστροφη διαδικασία , βιομηχανικής σύνθεσης της αμμωνίας Haber – Bosch. Η διαφορά είναι πως κατά την αντίστροφη διαδικασία δεν παράγονται υπό προϊόντα όπως CO₂ και η διαδικασία χαρακτηρίζεται ως πράσινη , φιλική προς το περιβάλλον. Η αντίδραση αυτή περιγράφεται από την παρακάτω εξίσωση:

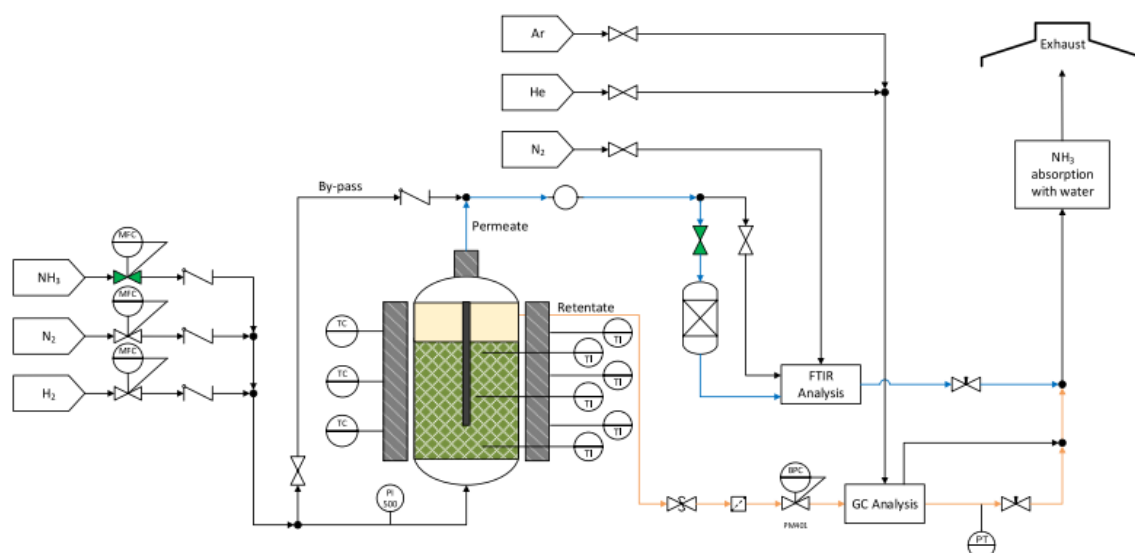


Η ADR αποτελεί μια ενδόθερμη διαδικασία , απαιτεί δηλαδή θερμότητα. Η θεωρητική απόδοση της διαδικασίας αυτής είναι 99,99% , σε θερμοκρασίες 400°C και πίεση 1atm. Στην πραγματικότητα όμως οι θερμοκρασίες για την απόδοση της αντίδρασης φτάνουν τους 850-950°C. Οι υψηλές αυτές θερμοκρασίες απαιτούν ενδελεχή μελέτη στην επιλογή βιώσιμων καταλυτών και αντιδραστήρων για την ορθή λειτουργία των συστημάτων που λαμβάνει χώρα η ADR. Καταλύτες με εξαιρετική με ανώτερη καταλυτική δράση είναι το ρουθίνιο , το παλλάδιο , η πλατίνα και το ρόδιο. Οι καταλύτες αυτοί μειώνουν την ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης και αυξάνουν σημαντικά την κινητικότητα των μορίων της αντίδρασης , παρόλα αυτά δεν προτιμώνται σε βιομηχανική χρήση λόγω του κόστους και της σπανιότητάς τους. Για τον λόγο αυτό , χρησιμοποιούνται ευρέως καταλύτες μέτριας καταλυτικής δράσης όπως το νικέλιο , ο σίδηρος και υλικά με βάση τον άνθρακα. Ως συμπέρασμα αυτού είναι η αναζήτηση νέων οικονομικά βιώσιμων λύσεων στην αποσύνθεση της αμμωνίας [239,240].

Ιδιαίτερο τεχνολογικό ενδιαφέρον έχει η αποσύνθεση της αμμωνίας μέσω μεμβράνης σε αντιδραστήρα διαχωρισμού της αμμωνίας παρουσία καταλύτη. Για την παραγωγή υδρογόνου από αμμωνία , πρώτα θα πρέπει να διαχωρίσουμε την αμμωνία σε υδρογόνο και άζωτο. Αυτό συμβαίνει σε συνθήκες υψηλών θερμοκρασιών επιταχύνοντας την διαδικασία. Στην φάση αυτή χρησιμοποιούνται καταλύτες όπως ο σίδηρος, ο χαλκός , το ρουθίνιο και το παλλάδιο. Ιδιαίτερα το ρουθίνιο και το παλλάδιο έχουν αποδειχθεί ως καταλύτες με υψηλή απόδοση και εξαιρετική σταθερότητα [233,234,235]. Στην συνέχεια το υδρογόνο διαχωρίζεται από το άζωτο και ίχνη αμμωνίας που πιθανόν παρέμειναν μετά την αντίδραση. Αυτό επιτυγχάνεται με την παρουσία διαχωριστικής μεμβράνης η οποία επιτρέπει τον διαχωρισμό του υδρογόνου από τις υπόλοιπες ενώσεις και αέρια. Το υδρογόνο που διαχωρίζεται συλλέγεται και αποθηκεύεται εκ νέου. Η μέθοδος αυτή αποδίδει εξαιρετικής καθαρότητας υδρογόνου. Η σύσταση και η γεωμετρία της μεμβράνης διαχωρισμού είναι συνήθως καθοριστική και για την επιτυχία της αντίδρασης παράγοντας υψηλές συγκεντρώσεις καθαρού υδρογόνου. Τα υλικά που συνήθως αποτελείται είναι το παλλάδιο , ο άργυρος και η σταθεροποιημένη ζιρκονία. Το μείγμα των υλικών όπως επίσης και το πάχος της μεμβράνης είναι καθοριστικοί παράγοντες στην επιτυχία της αντίδρασης [236].

Σύμφωνα με την πειραματική έρευνα που διεξήγαγαν οι Cechetto et. Al. [236], η αύξηση στο πάχος

της μεμβράνης από 1μm σε 6-8μm , βελτιώνει σημαντικά την καθαρότητα του υδρογόνου , μειώνοντας όμως την ποσότητα του υδρογόνου που διαπερνά την μεμβράνη από 93,2% σε 84,8%. Το ποσοστό της αμμωνίας στο διήθημα μειώνεται δραστικά από 47ppm σε λιγότερο από 0,7ppm , καθιστώντας την μέθοδο αυτή μια πολλά υποσχόμενη λύση για την αποσύνθεση της αμμωνίας για την συλλογή υδρογόνου. Οι Cerillo et. Al. [237], σε επίσης πειραματική έρευνα, χρησιμοποίησαν αντιδραστήρα PBCR και PBCMR για την αποσύνθεση της αμμωνίας και της συλλογή υδρογόνου, πετυχαίνοντας για πάνω από 1000 κύκλους αντιδράσεων επίσης εξαιρετικά αποτελέσματα με την χρήση μεμβρανών Pd – Au. Συγκεκριμένα σε συνθήκες πίεσης 20bar πέτυχαν τον διαχωρισμό υδρογόνου 95% από την σύσταση της αμμωνίας σε καθαρότητα 99,97% [237]. Χαρακτηριστικά το διάγραμμα ροής για την αποσύνθεση της αμμωνίας με την μέθοδο αντιδραστήρων διαχωριστικής μεμβράνης παρουσιάζεται στο παρακάτω **σχήμα 7.4.** [236,237].



Σχήμα 7.4. Διάγραμμα ροής διαχωρισμού υδρογόνου από αμμωνία [236].

7.4. Μεταφορά Υδρογόνου με αμμωνία

Όπως έχει αναφερθεί, αν και το υγροποιημένο υδρογόνο παρέχει στη διαχείριση του υδρογόνου σημαντικά πλεονεκτήματα, το βασικό μειονέκτημα της μεθόδου είναι η κατανάλωση περί του 30-40% του ενεργειακού περιεχομένου του καυσίμου, σε συνδυασμό με τις ποσότητες LH₂ που εξαερώνονται κατά τη μεταφορά του καυσίμου. Για να υπερπηδηθούν τα εν λόγω προβλήματα έχουν προταθεί άλλα καύσιμα που μπορούν να λειτουργήσουν ως φορείς υδρογόνου (μέσα αποθήκευσής του), όπως η μεθανόλη, το μεθυλοκυκλοεξάνιο και η αμμωνία. Εν συγκρίσει με το LH₂, η αμμωνία μπορεί να υγροποιηθεί εύκολα είτε μέσω αύξησης της πίεσης περίπου στα 10 bar σε θερμοκρασία

δωματίου ή μέσω της ψύξης της στους -33°C σε ατμοσφαιρική πίεση. Επιπλέον, η αμμωνία είναι μια γενικά ασφαλής επιλογή, η οποία παρέχει ευκολία στην αποθήκευση και τη μεταφορά της, εξαιτίας της μικρής της τάσης ατμών και του υψηλού σημείου βρασμού της [226].

Έπειτα, η περιεκτικότητα του υδρογόνου στην αμμωνία, που ανέρχεται στο 17.7% w/w είναι υψηλότερη των εναλλακτικών λύσεων (μεθανόλη: 12.5%, μεθυλοκυκλοεξάνιο: 6.1%) και η ογκομετρική ενεργειακή της πυκνότητα (12.92-14.40 MJ/L) είναι συγκρίσιμη εκείνης της μεθανόλης (11.88 MJ/L) και σημαντικά μεγαλύτερη εκείνης του μεθυλοκυκλοεξανίου (5.66 MJ/L), αλλά και των μπαταριών λιθίου – ιόντος (0.9-2.63 MJ/L), με βάση την κατώτερη θερμογόνο δύναμη του υδρογόνου. Επίσης, οι υποδομές παραγωγής, αποθήκευσης και μεταφοράς της αμμωνίας είναι σε αρκετά ώριμο στάδιο, με αποτέλεσμα η αμμωνία να προτείνεται ως βιώσιμος φορέας αποθήκευσης υδρογόνου τόσο για κινητές όσο και για στάσιμες εφαρμογές.

Εν γένει, η ηλεκτρολυτική σύνθεση της αμμωνίας απαιτεί μια θεωρητική ελάχιστη ποσότητα ενέργειας της τάξης των 21.18 GJ/t αμμωνίας, βάσει της κατώτερης θερμογόνου δύναμης του υδρογόνου της αμμωνίας. Ωστόσο, σε βιομηχανική κλίμακα, οι ηλεκτρολυτικές κυψέλες λειτουργούν με απόδοση 60-70% και, επομένως, απαιτείται η κατανάλωση τουλάχιστον 30.3-35.3 GJ/t αμμωνίας. Επιπλέον, η παραγωγή αζώτου μέσω μιας μονάδας διαχωρισμού των συστατικών του αέρα και οι συμπιεστές βρόχου της διεργασίας Haber-Bosch καταναλώνουν περί τα 2.7 GJ/t αμμωνίας, με αποτέλεσμα να προκύπτει μια σημαντική εξοικονόμηση ενέργειας εν συγκρίσει με την αντίστοιχη διαδικασία που αφορά τη σύνθεση αμμωνίας με ατμοαναμόρφωση (6.9 GJ/t αμμωνίας). Επομένως, κατά μέσο όρο, η ιδεατή παραγωγή αμμωνίας με ηλεκτρόλυση αντιστοιχεί γύρω στα 33.0-38.0 GJ/t αμμωνίας και σε μια συνολική απόδοση μετατροπής ηλεκτρικής ενέργειας σε καύσιμο της τάξης του 55.7-64.3%. Συγκριτικά, η αντίστοιχη απόδοση για το LH_2 είναι μικρότερη της προηγούμενης (49.3-57.9%), λόγω της αντίστοιχης υψηλής ενεργειακής κατανάλωσης (36.0-48.0 GJ/t υδρογόνου) που διέπει τη συμπίεση και την υγροποίηση του υδρογόνου.

Οι Chatterjee et al. (2021) προέβησαν στον προσδιορισμό της απόδοσης μεταφοράς του υδρογόνου σε απόσταση 12,000 km με γνώμονα τις συμβατικές μηχανές πρόωσης και τα τυπικά νεκρά φορτία των δεξαμενοπλοίων μεταφοράς LNG και με βάση το ότι οι ενεργειακές απαιτήσεις του πλοίου υποστηρίζονται από την καύση του υδρογόνου. Συγκεκριμένα, υπολογίστηκε ότι η απόδοση μεταφοράς στη μορφή LH_2 (84%) είναι μικρότερη από την απόδοση μεταφοράς στη μορφή της αμμωνίας (90%), λόγω των απωλειών εξαέρωσης (boil-off loss) και της υψηλής ενεργειακής κατανάλωσης που ενέχει η συμπίεση και η υγροποίηση του υδρογόνου [227].

Για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας με χρήση αμμωνίας, μέσω της τροφοδοσίας κυψελών καυσίμου, προτείνονται γενικά δύο μέθοδοι. Η μία εξ αυτών περιλαμβάνει την καταλυτική διάσπαση της αμμωνίας για την παραγωγή υδρογόνου που αξιοποιείται σε κυψέλες PEM και AFCs. Η εν λόγω

διαδικασία έχει προταθεί ως κύριος μηχανισμός παροχής «πράσινης» αμμωνίας που μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε σταθμούς ανεφοδιασμού με υδρογόνο. Εν τούτοις, η διαδικασία της διάσπασης της αμμωνίας απαιτεί, όπως έχει αναφερθεί, υψηλές θερμοκρασίες, ιδίως όταν επιζητείται η παραγωγή υδρογόνου υψηλής καθαρότητας (για χρήση του υδρογόνου σε οχήματα, η καθαρότητά του πρέπει να είναι μεγαλύτερη από 99.97% v/v) και, κατ' επέκτασιν, σημαντική θερμική ενέργεια της τάξης των 4.2 GJ/t αμμωνίας, συμπεριλαμβανομένων των απωλειών σε υδρογόνο. Έπειτα, από τη στιγμή που οι κυψέλες PEM είναι ιδιαίτερα ευαίσθητες σε ίχνη αμμωνίας (<0.1 ppm) που μπορεί να περιλαμβάνονται στην τροφοδοσία τους, η μετατροπή της αμμωνίας σε υδρογόνο πρέπει να ακολουθείται από μία υψηλής απόδοσης διεργασία καθαρισμού του προϊόντος της διάσπασης της αμμωνίας, για την οποία απαιτείται 0.5 GJ/t αμμωνίας. Επίσης, οι AFCs είναι ευαίσθητες σε ίχνη διοξειδίου του άνθρακα, που περιλαμβάνονται στον ατμοσφαιρικό αέρα, τα οποία επιδρούν στη λειτουργία των κυψελών και απαιτούν τη χρήση καθαρού οξυγόνου, γεγονός που αυξάνει το λειτουργικό κόστος. Επομένως, διαπιστώνεται ότι οι παραπάνω διεργασίες είναι υψηλής έντασης ενέργειας, καθώς μπορεί η εφαρμογή τους να συνεπάγεται συνολικές θερμικές απώλειες της τάξης του 1.7 GJ/t αμμωνίας. Επιπλέον, απαιτείται η κατανάλωση επιπρόσθετης ηλεκτρικής ενέργειας (2.0-4.3 GJ/t αμμωνίας), για τη συμπίεση του υδρογόνου στα 880 bar στο πλαίσιο του ανεφοδιασμού των κυψελών καυσίμου των ηλεκτρικών οχημάτων (700 bar). Κατά συνέπεια, οι καταναλώσεις θερμικής και ηλεκτρικής ενέργειας για τις διεργασίες της διάσπασης και της συμπίεσης απαιτούν, με βάση απόδοση μιας κυψέλης καυσίμου της τάξης του 60%, οδηγούν στη διαπίστωση πως η συνολική απόδοση μετατροπής της ενέργειας στον κύκλο διάσπασης της αμμωνίας και αξιοποίησης του υδρογόνου ως καυσίμου είναι της τάξης του 61.0-68.5% έως το σημείο χρήσης του καυσίμου. Επιπροσθέτως, η ενσωμάτωση ενός εντατικής, από ενεργειακή άποψη, λειτουργίας αντιδραστήρα διάσπασης με ένα σύστημα συμπίεσης υδρογόνου είναι πιθανόν να περιπλέξει τις διαδικασίες ανεφοδιασμού των καταναλωτών. Οι συγκεκριμένοι περιορισμοί μπορεί να κλιμακωθούν αν ληφθούν υπόψιν η πολυπλοκότητα του συστήματος διάσπασης της αμμωνίας και η επίδοση και η χρονική διάρκεια ζωής των καταλυτικών συστημάτων που χρησιμοποιούνται για τη διάσπαση της αμμωνίας παρουσία ακαθαρσιών [226].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η αξιοποίηση των ενεργειακών πόρων συνιστά έναν από τους βασικούς πυλώνες οικονομικής και κοινωνικής ανάπτυξης σε διεθνές επίπεδο. Ουσιαστικό ρόλο αναφορικά με την προσπάθεια επίτευξης των εθνικών και υπερεθνικών στόχων που διέπουν τον περιορισμό της εξάρτησης των ενεργειακών συστημάτων από τα ορυκτά καύσιμα μπορεί να διαδραματίσει η ανάπτυξη τεχνολογιών αξιοποίησης ΑΠΕ. Οι χρονικές διακυμάνσεις της παραγωγής ενέργειας από συστήματα ΑΠΕ καθιστούν επιτακτική τη χρήση τεχνικά και οικονομικά αποτελεσματικών συστημάτων αποθήκευσης της ενέργειας. Η αποθήκευση της ενέργειας στη μορφή του υδρογόνου στηρίζεται στη μετατροπή μιας μορφής ενέργειας (κατά βάση ηλεκτρικής) σε άλλη μορφή και την αποθήκευσή της ως υδρογόνου, ούτως ώστε, όταν ζητηθεί, η αποθηκευμένη ενέργεια να μετατρέπεται πάλι σε ηλεκτρική, η οποία μπορεί να αξιοποιηθεί για διάφορες χρήσεις. Στο πλαίσιο αυτό απαιτείται τόσο η προώθηση των συστημάτων παραγωγής υδρογόνου με ηλεκτρόλυση νερού όσο και των κυψελών καυσίμων, δηλαδή γαλβανικών στοιχείων που μετασχηματίζουν την ενέργεια του καυσίμου απευθείας σε ηλεκτρική. Ως εκ τούτου, κατά τα τελευταία έτη το υδρογόνο έχει προσελκύσει την προσοχή των ερευνητών και των διαμορφωτών των περιβαλλοντικών και ενεργειακών πολιτικών.

Το σημαντικότερο πλεονέκτημα που εμφανίζουν οι τεχνολογίες υδρογόνου έναντι άλλων καυσίμων είναι οι μηδενικές εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα κατά τη λειτουργία των κυψελών καυσίμου και οι ελάχιστες εκπομπές ατμοσφαιρικών ρύπων γενικότερα σε ό,τι αφορά τον κύκλο ζωής των συστημάτων χρήσης του υδρογόνου. Επίσης, τα συστήματα υδρογόνου εμφανίζουν υψηλή ενεργειακή πυκνότητα ανά μονάδα μάζας. Η μεταφορά του υδρογόνου μπορεί να πραγματοποιείται είτε στη μορφή HPGH_2 είτε στη μορφή LH_2 οδικώς, σιδηροδρομικώς και διά θαλάσσης. Η συμπίεση των αερίων και η αποθήκευσή τους σε κατάλληλες δεξαμενές συνιστά μια ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδο αποθήκευσης υδρογόνου. Οι σημαντικότερες παράμετροι που επιδρούν στην τεχνική και οικονομική βιωσιμότητα ενός συστήματος αποθήκευσης HPGH_2 είναι τα χαρακτηριστικά των δεξαμενών, το μηχανικό έργο που απαιτείται για τη συμπίεση και ο τρόπος επίτευξης της συμπίεσης. Αν και η αποθήκευση του υδρογόνου σε κρυογονικές δεξαμενές ως LH_2 παρέχει σημαντικά υψηλότερη πυκνότητα υδρογόνου και, επομένως, ενσωματωμένης ενέργειας, οι εγκαταστάσεις διαχείρισης υγροποιημένου υδρογόνου είναι πιο σύνθετες και η χρήση και η λειτουργία τους συνεπάγεται μεγαλύτερες ενεργειακές απώλειες σε σχέση με τα συστήματα αποθήκευσης HPGH_2 . Πέρα από τις παραπάνω συνήθεις μεθόδους αποθήκευσης, σε πειραματικό ακόμη στάδιο βρίσκεται η διερεύνηση της τεχνικοοικονομικής εφικτότητας της αποθήκευσης του υπό εξέταση καυσίμου σε

υδρίδια μετάλλων και, επί τη βάσει του μηχανισμού της φυσικής προσρόφησης, σε αλλοτροπικές μορφές άνθρακα και οργανικά πολυμερή με υψηλές τιμές πορώδους και μικρή πυκνότητα . Ορισμένες από τις προκλήσεις που εμφανίζει η ανάπτυξη τεχνικά και οικονομικά βιώσιμων μεθόδων αποθήκευσης υδρογόνου είναι η ανάγκη επίτευξης επιπέδου ασφαλείας των εγκαταστάσεων, ελαχιστοποίησης των απωλειών του υδρογόνου, μείωσης του κόστους των υλικών κατασκευής δεξαμενών που παρέχουν μια αποδοτική, αποτελεσματική και ασφαλή αποθήκευση του υδρογόνου, αλλά και των υλικών που αξιοποιούνται σε πειραματικό ακόμη στάδιο για την αποθήκευση του υδρογόνου στη στερεά κατάσταση και της μείωσης του κόστους προμήθειας και εγκατάστασης του εξοπλισμού που απαιτείται για τον ανεφοδιασμό των κινητών δεξαμενών.

Ως εναλλακτική μέθοδος αποθήκευσης του υδρογόνου έχει προβάλει η ενσωμάτωσή του στην αμμωνία και, για αυτόν τον λόγο, οι ερευνητές έχουν επιχειρήσει να αναπτύξουν συστήματα ηλεκτροχημικής παραγωγής της αμμωνίας σε χαμηλές θερμοκρασίες. Πράγματι, οι υποδομές παραγωγής, αποθήκευσης και μεταφοράς της αμμωνίας είναι σε αρκετά ώριμο στάδιο, ενώ η αμμωνία είναι μια γενικά ασφαλής επιλογή και αποτελεί ουσία που υγροποιείται ευκολότερα από το υδρογόνο. Ωστόσο, επί του παρόντος, σύμφωνα με τα ερευνητικά δεδομένα οι απώλειες σε θερμική και ηλεκτρική ενέργεια που επιβάλλει η διάσπαση της αμμωνίας, ο καθαρισμός του αερίου μείγματος που προκύπτει από αυτήν και ο ανεφοδιασμός των δεξαμενών συνεπάγονται την ανάγκη για περαιτέρω βελτίωση του ενεργειακού αποτυπώματος της χρήσης της αμμωνίας ως φορέα αποθήκευσης υδρογόνου.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Hansen, J., Sato, M., & Ruedy, R. "Perception of climate change. Proceedings of the National Academy of Sciences", 109, 2415-2423, 2012.
- [2] Shah, S. Crude: "Η ιστορία του αργού πετρελαίου", 2008.
- [3] 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". Geneva: IPCC Reports, 2015.
- [4] Jacobson, M. Z. "Air Pollution and Global Warming-History, Science, and Solutions". New York, NY: Cambridge University Press, 2012.
- [5] NCEI.Monitoring.Info@noaa.gov.Year-to-date temperatures versus previous years, Annual 2015 Global Climate Report, National Centers for Environmental Information (NCEI) <https://www.ncei.noaa.gov/access/monitoring/monthlyreport/global/201513/supplemental> ,
- [6] Patz, J. A., Campbell-Lendrum, D., Holloway, T., & Foley, J. A. "Impact of regional climate change on human health". Nature, 438 (7066), 310-317, 2005
- [7] Lu, J., Tang, Z., Luo, L., Yin, S., Shen P.K. & Tsiakaras, P. "Applied Catalysis B: Environmental", 255 , 117737, 2019
- [8] Somorjai, G. A. "Introduction to Surface Chemistry and Catalysis". Wiley, 2008.
- [9] Institute of Physical Chemistry, University of Stuttgart, D-70569 Stuttgart, Germany. "Understanding catalysis". Chem. Soc. Rev. 43, 8226-8239, 2014.
- [10] Tsiakaras P., Athanasiou, C., Marnellos, G., Stoukides, M., J.E. ten Elshof. "Methane activation on a La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O₃ perovskite: Catalytic and electrocatalytic results". Applied catalysis A: General 169, 249-261, 1998
- [11] Tan, A., Wang, Y., Fu, Z., Tsiakaras, P., Liang, Z., "Highly effective oxygen reduction reaction electrocatalysis: Nitrogen-doped hierarchically mesoporous carbon derived from interpenetrated nonporous metal-organic frameworks", Applied Catalysis B: Environmental 218, 260-266, 2017.
- [12] Yu, C., Lu, J., Luo, L., Xu, F., Shen, P. K., Tsiakaras, P., Yin, S. "Bifunctional catalysts for overall water splitting: CoNi oxyhydroxide nanosheets electrodeposited on titanium sheets". Electrochimica Acta, 301, 449-455, 2019.
- [13] Gaidai, A. N., & Kustov, A. Y. "Poisoning of Catalysts: Fundamental Aspects and Applications". Catalysis Reviews, 58, 1-84, 2016.
- [14] Vayenas, C.G., Bebelis, S., Yentekakis, I.V., Tsiakaras, P., Karasali, H. "Non-faradaic electrochemical modification of catalytic activity reversible promotion of platinum metals catalysts" Platinum Metals Rev 34 (3), 122, 1990

- [15] Smith, J. M. “Μηχανική χημικών διεργασιών” (μτφ. Π. Ε. Τσιακάρα), Τζιόλα, 2003.
- [16] McMurry, J. “Οργανική χημεία” (μτφ. Α. Βάρβογλης, Μ. Ορφανόπουλος, Ι. Σμόνος & Μ. Στρατάκης). Ηράκλειο: Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 2012.
- [17] Bond, G. C., Keane, M. A., Kral, H., Lercher, J. A. “Compensation Phenomena in Heterogenous Catalysis”. *Catalysis Reviews* 3, 323–383, 2000.
- [18] Chen, A., & Ostrom, C. “Nanostructured nonprecious metal catalysts for oxygen reduction reaction”. *Accounts of Chemical Research*, 51, 2756-2765, 2018.
- [19] Jiang, H., Gu, J. J., Zheng, X. S., Wei, S. Q., Liu, P. F., & Zhang, B.” Carbon-based single atom catalysts for electrochemical energy conversion”. *Advanced Energy Materials*, 10, p. 1902011, 2020.
- [20] Yan, L., Zhang, B., Zhu, J., Li, Y., Tsiakaras, P., Shen, P. K. “Electronic modulation of cobalt phosphide nanosheet arrays via copper doping for highly efficient neutral-pH overall water splitting”. *Applied Catalysis B: Environmental*, 265, pp. 118555, 2020.
- [21] Shah, S. S. A., Khan, N. A., Imran, M., Rashid, M., Tufail, M. K., Rehman, A., Tsiakaras, P. “Recent Advances in Transition Metal Tellurides (TMTs) and Phosphides (TMPs) for Hydrogen Evolution Electrocatalysis”. *Membranes*, 13, p. 113, 2023.
- [22] Xie, Z., Song, Z., Zhao, J., Li, Y., Cai, X., Liu, D., Shen, J., Tsiakaras, P. “CuZr Metal Glass Powder as Electrocatalysts for Hydrogen and Oxygen Evolution Reactions. *Catalysts*”, 12, 1378, 2022.
- [23] Bard, A. J., & Faulkner, L. R. “Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, vol. 2, 2000.
- [24] Xie, W., Huang, J., Huang, L., Geng, S., Song, S., Tsiakaras, P., & Wang, Y. “Novel fluorine-doped cobalt molybdate nanosheets with enriched oxygen-vacancies for improved oxygen evolution reaction activity”. *Applied Catalysis B: Environmental*, 303, 120871, 2022.
- [25] Song, S., Maragou, V., Tsiakaras, P. “The far are direct alcohol fuel cells from our energy future?” *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, 4, 203-209, 2007.
- [26] Long, B., Yang, H., Li, M., Balogun, M. S., Mai, W., Ouyang, G., Tong, Y., Tsiakaras, P., Song, S. “Interface charges redistribution enhanced monolithic etched copper foam-based Cu₂O layer/TiO₂ nanodots heterojunction with high hydrogen evolution electrocatalytic activity”. *Applied Catalysis B: Environmental*, 243, 365-372, 2019.
- [27] Pillot, B., Muselli, M., Poggi, P. & Dias, J. B.” Historical trends in global energy policy and renewable power system issues in Sub-Saharan Africa: The case of solar PV”. *Energy Policy*, 127, 113-124, 2019.
- [28] International Energy Association (IEA) “IEA Energy Policies Review—the European Union”. Paris: IEA Energy Policies Review, 2008.

- [29] REN21, "Renewables 2021 Global Status Report". Paris: REN21 Secretariat, 2021.
- [30] Almuni, M., Dauwe, T., Moorkens, I., Saarikivi, R. J. & Tomescu, M. "Renewable energy in Europe— 2020 Recent growth and knock-on effects". Boeretang: European Topic Centre on Climate Change Mitigation and Energy, 2020.
- [31] Katsaprakakis, D. A., Christakis, D. G., Stefanakis, I., Spanos, P., Stefanakis, N. "Technical details regarding the design, the construction and the operation of seawater pumped storage systems". *Energy*, 55, 619-631, 2013.
- [32] ΚΑΠΕ, "Οδηγός Τεχνολογιών Ηλεκτροπαραγωγής από ΑΠΕ". Αθήνα: ΚΑΠΕ, 2001.
- [33] Luo, X., Wang, J., Dooner, M. & Clarke, J. "Overview of current development in electrical energy storage technologies and the application potential in power system operation". *Applied Energy*, 137, 511-536, 2015.
- [34] Gorbova, E.; Maragou, V.; Medvedev, D.; Demin, A.; Tsiakaras, P. Influence of sintering additives of transition metals on the properties of gadolinium-doped barium cerate. *Solid State Ionics*, 179, 887-890, 2008.
- [35] Li, X., Liu, Y., Zhu, J., Tsiakaras, P., Shen, P. K., Enhanced oxygen reduction and methanol oxidation reaction over self-assembled Pt-M (M= Co, Ni) nanoflowers. *Journal of Colloid and Interface Science*, 607, 1411-1423, 2022.
- [36] Zhang, B.; Shan, J.; Wang, W.; Tsiakaras, P.; Li, Y. Oxygen Vacancy and Core-Shell Heterojunction Engineering of Anemone-Like CoP@CoOOH Bifunctional Electrocatalyst for Efficient Overall Water Splitting. *Small*, 18, 2106012, 2022.
- [37] Ebbing, D. & Gammon, S. D. "General Chemistry, vol.9.". Boston, MA: Houghton Mifflin Harcourt, 2007.
- [38] Zhang, L.; Lu, J.; Yin, S.; Luo, L.; Jing, S.; Brouzgou, A.; Chen, J.; Shen, P.K.; Tsiakaras, P. One-pot synthesized boron-doped RhFe alloy with enhanced catalytic performance for hydrogen evolution reaction. *Applied Catalysis B: Environmental*, 230, 58-64, 2018.
- [39] Yu, C.; Xu, F.; Luo, L.; Abbo, H.S.; Titinchi, S.J.J.; Shen, P.K.; Tsiakaras, P.; Yin, S. Bimetallic Ni-Co phosphide nanosheets self-supported on nickel foam as high-performance electrocatalyst for hydrogen evolution reaction. *Electrochimica Acta*, 317, pp. 191-198, 2019.
- [40] Lu, J.; Tang, Z.; Luo, L.; Yin, S.; Kang Shen, P.; Tsiakaras, P. Worm-like S-doped RhNi alloys as highly efficient electrocatalysts for hydrogen evolution reaction. *Applied Catalysis B: Environmental*, 255, p. 117737, 2019.
- [41] Jing, S.; Wang, D.; Yin, S.; Lu, J.; Shen, P.K.; Tsiakaras, P. P-doped CNTs encapsulated nickel hybrids with flower-like structure as efficient catalysts for hydrogen evolution reaction. *Electrochimica Acta*, 298, pp. 142-149, 2019.

- [42] Chouhan, N.; Liu, R.-S. *Electrochemical Technologies for Energy Storage and Conversion*, pp. 23-44, 2011.
- [43] Καραντώνης, Α. ‘Βασικές αρχές Ηλεκτροχημείας’. Αθήνα: ΣΕΑΒ, 2015.
- [44] Zhu, X., Huang, L., Wei, Min., Tsiakaras, P. ‘‘Highly stable Pt-Co nanodendrite in nanoframe with Pt skin structured catalyst for oxygen reduction electrocatalysis,’’ *Applied Catalysis B-Environmental*, 281, 119460, 2021.
- [45] Li, X., Huang, Y., Chen, Z., Hu, S., Zhu, J., Tsiakaras, P., & Shen, P. K. Novel PtNi nanoflowers regulated by a third element (Rh, Ru, Pd) as efficient multifunctional electrocatalysts for ORR, MOR, and HER. *Chemical Engineering Journal*, 454, p. 140131, 2023.
- [46] Yan, L., Zhang, B., Zhu, J., Li, Y., Tsiakaras, P., Shen, P.K. Electronic modulation of cobalt phosphide nanosheet arrays via copper doping for highly efficient neutral-pH overall water splitting. *Applied Catalysis B: Environmental*, 265, 118555, 2020.
- [47] Bagotsky, V.S. *Fuel Cells: Problems and Solutions*; wiley, 2012.
- [103] Saad, A.; Gao, Y.; Owusu, K.A.; Liu, W.; Wu, Y.; Ramiere, A.; Guo, H.; Tsiakaras, P.; Cai, X. Ternary Mo₂NiB₂ as a Superior Bifunctional Electrocatalyst for Overall Water Splitting. *Small*, 18, 2104303, 2022.
- [48] Zittel, W.; Wurster, R. Chapter 3: Production of Hydrogen. Part 4: Production from electricity by means of electrolysis. *HyWeb: Knowledge-Hydrogen in the Energy Sector*, pp. 7-8, 1996.
- [49] Long, B., Yang, H., Li, M., Balogun, M.-S., Mai, W., Ouyang, G., Tong, Y., Tsiakaras, P., Song, S. Interface charges redistribution enhanced monolithic etched copper foam-based Cu₂O layer/TiO₂ nanodots heterojunction with high hydrogen evolution electrocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 243, 365-372, 2019.
- [50] Chen, Z., Liu, J., Yang, B., Lin, M., Molochas, C., Tsiakaras, P., Shen, P.K., Two-stage confinement derived small-sized highly ordered L10-PtCoZn for effective oxygen reduction catalysis in PEM fuel cells. *Journal of Colloid and Interface Science*, 652, 388-404, 2023.
- [51] Wang, K., Wang, Y., Liang, Z., Liang, Y., Wu, D., Song, S., Tsiakaras, P. Ordered mesoporous tungsten carbide/carbon composites promoted Pt catalyst with high activity and stability for methanol electrooxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 147, 518-525, 2014.
- [52] Μουμτζής, Ι. Α. & Σαζού, Δ. Π. ‘‘Ηλεκτροχημεία’’. Θεσσαλονίκη: Ζήτη, 1997.
- [53] Zoulias, E., Varkaraki, E., Lymberopoulos, N. ‘‘A Review on Water Electrolysis’’. ΚΑΙΠΕ, 2002.
- [54] Long, G.-f., Wan, K., Liu, M.-y., Liang, Z.-x., Piao, J.-h., Tsiakaras, P. Active sites and mechanism on nitrogen-doped carbon catalyst for hydrogen evolution reaction. *Journal of Catalysis*, 348, 151-159, 2017.

- [55] Xu, P.; Qiu, L.; Wei, L.; Liu, Y.; Yuan, D.; Wang, Y.; Tsiakaras, P. Efficient overall water splitting over Mn doped Ni₂P microflowers grown on nickel foam. *Catalysis Today*, 355, pp. 815-821, 2020.
- [56] Yu, C.; Lu, J.; Luo, L.; Xu, F.; Shen, P.K.; Tsiakaras, P.; Yin, S. Bifunctional catalysts for overall water splitting: CoNi oxyhydroxide nanosheets electrodeposited on titanium sheets. *Electrochimica Acta*, 301, pp. 449-457, 2019.
- [57] Coutelieris, F., Douvartzides, S., Tsiakaras, P. "The importance of the fuel choice on the efficiency of a solid oxide fuel cell system", *Journal of Power Sources* 123, pp. 200-205, 2003.
- [58] Zhang, J., Gao, J., & Liu, H. "Recent progress in alkaline fuel cells for sustainable energy". *Frontiers in Energy Research*, 7, p. 123, 2019.
- [59] Putilov, L., Demin, A., Tsidilkovski V., & Tsiakaras, P., *Applied energy*, 242, pp. 1448, 2019.
- [60] Yuan, H., Zhang, Y., Tang, J., Shen, Y., & Chen, X. "Hydrogen Storage Performance and Mechanism of Al-based Metal Hydrides: A Review." *International Journal of Hydrogen Energy*, 45, 2020.
- [61] Williams, M.C. Status and promise of fuel cell technology. *Fuel Cells*, 1, pp. 87-91, 2001.
- [62] Tsiakaras, P.; Vayenas, C.G. Oxidative Coupling of CH₄ on Ag Catalyst-Electrodes Deposited on ZrO₂ (8 mol% Y₂O₃). *Journal of Catalysis*, 144, pp. 333-347, 1993.
- [63] Tsiakaras, P.; Athanasiou, C.; Marnellos, G.; Stoukides, M.; ten Elshof, J.E.; Bouwmeester, H.J. Methane activation on a La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O₃ perovskite: Catalytic and electrocatalytic results. *Applied catalysis A: general*, 169, pp. 249-263, 1998.
- [64] Mekhilef, S., Saidur, R. and Safari, A. "Comparative study of different fuel cell technologies" *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 16, 981-989, 2012.
- [65] Tan, A.-d., Wang, Y.-f., Fu, Z.-y., Tsiakaras, P., Liang, Z.-x. Highly effective oxygen reduction reaction electrocatalysis: Nitrogen-doped hierarchically mesoporous carbon derived from interpenetrated nonporous metal-organic frameworks. *Applied Catalysis B: Environmental*, 218, 260-266, 2017.
- [66] Chen, Q., Chen, Z., Ali, A., Luo, Y., Feng, Y., Luo, Y., Tsiakaras, P., Shen, P.K. "Shell-thickness-dependent Pd@PtNi core-shell nanosheets for efficient oxygen reduction reaction," *Chemical Engineering Journal*, 427, p. 131565, 2022.
- [67] Pattnaik, S., Kumar, M.R., Mishra, S.K., Gautam, S.P. "A review on characterization of supercapacitors and its efficiency analysis for different charging methods and applications". *Energy Storage*, 5(4), e398, 2023.
- [68] Larminie J, Dicks A. "Fuel cell systems explained", doi:10.1002/9781118878330, 2003.

- [69] Alaswad, A., Omran, A., Sodre, J.S., Wilberforce, T., Pignatelli, G., Dassisti, M., Baroutaji, A., Olabi, A.G. "Technical and commercial challenges of Proton-Exchange membrane (PEM) fuel cells," *Energies*, 14, 144, 2020.
- [70] Molochas, C. and Tsiakaras, P. 'Carbon Monoxide Tolerant Pt-Based Electrocatalysts for H₂-PEMFC applications: Current progress and challenges,' *Catalysts*, 11(9), 1127. 2021.
- [71] Feng, H., Luo, Y., Yan, B., Guo, H., He, L., Tian, Z. Q., Tsiakaras, P., & Shen, P. K. Highly stable cathodes for proton exchange membrane fuel cells: Novel carbon supported Au@PtNiAu concave octahedral core-shell nanocatalyst. *Journal of Colloid and Interface Science*, 626, 1040-1050, 2022.
- [72] Gandia, L. M., Arzamendi, G., Dieguez, P. M. "Renewable Hydrogen Technologies". Amsterdam: Elsevier, 2013.
- [73] Andreadis, G., Podias, A., Tsiakaras, P. "The effect of the parasitic current on the Direct Ethanol PEM Fuel Cell Operation". *Journal of Power Sources*, 181, 214-227, 2008.
- [74] Shah, S.S.A.; Najam, T.; Javed, M.S.; Rahman, M.M.; Tsiakaras, P. Novel Mn-/Co-N_x Moieties Captured in N-Doped Carbon Nanotubes for Enhanced Oxygen Reduction Activity and Stability in Acidic and Alkaline Media, 2021.
- [75] Goula, M.A., Kontou, S.K., Tsiakaras, P.E. Hydrogen production by ethanol steam reforming over a commercial Pd/γ-Al₂O₃ catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 49, 135-144, 2004.
- [76] Hoogers, G. *Fuel cell technology handbook*; CRC press, 2002.
- [77] Wang, K., Chen, H., Zhang, X., Tong, Y., Song, S., Tsiakaras, P., Wang, Y. Iron oxide@graphitic carbon core-shell nanoparticles embedded in ordered mesoporous N-doped carbon matrix as an efficient cathode catalyst for PEMFC. *Applied Catalysis B: Environmental*, 264, 118468, 2020.
- [78] Wang, Y., He, C., Brouzgou, A., Liang, Y., Fu, R., Wu, D., Tsiakaras, P., Song, S. A facile soft-template synthesis of ordered mesoporous carbon/tungsten carbide composites with high surface area for methanol electrooxidation. *Journal of power sources*, 200, 8-13, 2012.
- [79] Brouzgou, A.; Song, S.; Tsiakaras, P. Carbon-supported PdSn and Pd₃Sn₂ anodes for glucose electrooxidation in alkaline media. *Applied Catalysis B: Environmental*, 158, 209-216, 2014.
- [80] Chen, Z., Hao, C., Yan, B., Chen, Q., Feng, H., Mao, X., Cen, J., Qun Tian, Z., Tsiakaras, P., Shen, PK. "ZIF-Mg (OH)₂ Dual Template Assisted Self-Confinement of Small PtCo NPs as Promising Oxygen Reduction Reaction in PEM Fuel Cell". *Advanced Energy Materials* 12, 2201600, 2022.
- [81] Vaghari, H., Berenjian, A., Anarjan, N. "Recent advances in application of chitosan in fuel cells," *Sustainable Chemical Processes*, 1, 16, 2013.

- [82] Mohan, S. V., Pandey, A., Varjani, S. "Biomass, Biofuels, Biochemicals: Microbial Electrochemical Technology: Sustainable Platform for Fuels, Chemicals, and Remediation". Elsevier, 2018.
- [83] Song, S., Maragou, V., Tsiakaras, P. How far are direct alcohol fuel cells from our energy future? *Fuel Cell Science Technology* 4 (2), 203-209, 2007.
- [84] Putilov, L.P., Demin, A.K., Tsidilkovski, V.I., Tsiakaras, P. "Theoretical modeling of the gas humidification effect on the characteristics of proton ceramic fuel cells" *Applied Energy*, Elsevier, 242, 1448-1459, 2019.
- [85] Muthana K. Al-Zaidi , Rand Q. Al-Khafaji, Duha K. Al-Zubaidy, Mohanad M. Salman . "A Review: Fuel Cells Types and their Applications", *International Journal of Scientific Engineering and Applied Science (IJSEAS)*, 375-390, 2021
- [86] US Department of Energy. "Hydrogen Storage. US Department of Energy". Available: <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-storage>
- [87] Craig B., "FuelCell Energy's Molten Carbonate Fuel Cell Achieves New Milestone". *Chemical & Engineering News*. Available: <https://cen.acs.org/energy/FuelCell-Energys-molten-carbonate-fuel/99/i11>, 2021.
- [88] Vielstich W, Lamm A, Gaseiger HA. "Handbook of Fuel Cells—Fundamentals, Technology and Applications". *Handb Fuel Cells—Fundamentals, Technol Appl* , 2003.
- [89] Lyagaeva, J., Medvedev, D., Demin, A., Tsiakaras, P. Insights on thermal and transport features of $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ proton-conducting materials. *Journal of Power Sources*, 278, 436-444, 2015.
- [90] Gorbova, E., Maragou, V., Medvedev, D., Demin, A., Tsiakaras, P. "Influence of Cu on the properties of gadolinium-doped barium cerate," *Journal of Power Sources*, 181, 292–296. 2008.
- [91] Brouzgou, A., Demin, A., & Tsiakaras, P. Interconnects for Solid Oxide Fuel Cells. In: Boaro, M., Salvatore, A. (eds), *Advances in Medium and High Temperature Solid Oxide Fuel Cell Technology*, CISM International Centre for Mechanical Sciences, vol 574. Springer, Cham, 2017.
- [92] Medvedev, D., Maragou, V., Pikalova, E.Y., Demin, A.K., Tsiakaras, P. Novel composite solid state electrolytes on the base of BaCeO_3 and CeO_2 for intermediate temperature electrochemical devices. *Journal of Power Sources*, 221, 217-227, 2013.
- [93] Coutelieris, F.A., Douvartzides, S., Tsiakaras, P. The importance of the fuel choice on the efficiency of a solid oxide fuel cell system. *Journal of Power Sources*, 123, 200-205, 2003.
- [94] Lagaeva, J., Medvedev, D., Demin, A., Tsiakaras, P. Insights on thermal and transport features of $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ proton-conducting materials. *Journal of Power Sources*, 278, 436-444, 2015.

- [95] Onuki, K., Kubo, S., Terada, A., Sakaba, N., Hino, R. "Thermochemical water-splitting cycle using iodine and sulfur," *Energy and Environmental Science*, 2, 491, 2009.
- [96] L.J.W.D. Herbert, 2001.
- [97] Jing, S., Zhang, Y., Chen, F., Liang, H., Yin, S., Tsiakaras, P. "Novel and highly efficient cathodes for LiO₂ batteries: 3D self-standing NiFe@NC-functionalized N-doped carbon nanonet derived from Prussian blue analogues/biomass composites". *Applied Catalysis B: Environmental* 245, 721-732, 2019.
- [98] Liang, H., Zhang, Y., Chen, F., Jing, S., Yin, S., Tsiakaras, P. A novel NiFeNC-functionalized N-doped carbon microtubule network derived from biomass as a highly efficient 3D free-standing cathode for Li-CO₂ batteries. *Applied Catalysis B: Environmental*, 244, 559-567, 2019.
- [99] Liang, H., Chen, F., Zhang, M., Jing, S., Shen, B., Yin, S., Tsiakaras, P. Highly performing free-standing cathodic electrocatalysts for Li-O₂ batteries: CoNiO₂ nanoneedle arrays supported on N-doped carbon nanonet. *Applied Catalysis A: General*, 574, 114-121, 2019.
- [100] Liang, H., Gong, X., Jia, L., Chen, F., Rao, Z., Jing, S., Tsiakaras, P. "Highly efficient Li-O₂ batteries based on self-standing NiFePNC/BC cathode derived from biochar supported Prussian blue analogues". *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 867, 114124, 2020.
- [101] Jing, S., Gai, Z., Li, M., Tang, S., Ji, S., Liang, H., Chen, F., Yin, S., Tsiakaras, P. "Enhanced electrochemical performance of a Li-O₂ battery using Co and N co-doped biochar cathode prepared in molten salt medium". *Electrochimica Acta*, 410, 140002, 2022.
- [102] Zhang, G., Shi, Y., Wang, H., Jiang, L., Yu, X., Jing, S., Xing, S., Tsiakaras, P. A facile route to achieve ultrafine Fe₂O₃ nanorods anchored on graphene oxide for application in lithium-ion battery. *Journal of Power Sources*, 416, 118-124, 2019.
- [103] Liang, H., Gai, Z., Chen, F., Jing, S., Kan, W., Zhao, B., Yin, S., Tsiakaras, P. Fe₃C decorated wood-derived integral N-doped C cathode for rechargeable Li-O₂ batteries. *Applied Catalysis B: Environmental*, 324, 122203, 2023.
- [104] Lyu, D., Yao, S., Ali, A., Tian, ZQ., Tsiakaras, P., Shen, P.K. "Codoped Carbon Matrix-Encapsulated Co₉S₈ Nanoparticles as a Highly Efficient and Durable Bifunctional Oxygen Redox Electrocatalyst for Rechargeable Zn-Air Batteries" *Advanced Energy Materials*, 11(28), 2101249, 2021.
- [105] Najam, T., Shoaib, S., Shah, A., Ibraheem, S., Cai, X, Hussain, E., Suleman, S., Sufyan Javed, M., Tsiakaras, P. "Single-atom catalysis for zinc-air/O₂ batteries, water electrolyzers and fuel cells applications". *Energy Storage Materials* 45, 504-540, 2022.
- [106] Li, Y., Talib, S. H., Liu, D., Zong, K., Saad, A., Song, Z., Zhao, J., Liu, W., Liu, F., Ji, Q., Tsiakaras, P., Cai, X. "Improved oxygen evolution reaction performance in Co_{0.4}Mn_{0.6}O₂

- nanosheets through Triple-doping (Cu, P, N) strategy and its application to Zn-air battery” *Applied Catalysis B: Environmental* 320, 122023, 2023.
- [107] Saad, A., Liu, D., Wu, Y., Song, Z., Li, Y., Tayyaba, N., Zong, K., Tsiakaras, P., Cai, X. Ag nanoparticles modified crumpled borophene supported Co₃O₄ catalyst showing superior oxygen evolution reaction (OER) performance. *Applied Catalysis B: Environmental*, 298, 120529, 2021.
- [108] Saad, A.; Gao, Y.; Ramiere, A.; Chu, T.; Yasin, G.; Wu, Y.; Ibraheem, S.; Wang, M.; Guo, H.; Tsiakaras, P. Understanding the Surface Reconstruction on Ternary W_xCoB_x for Water Oxidation and Zinc–Air Battery Applications. *Small*, 18, 2201067, 2022.
- [109] Najam, T., Shah, S.S.A., Ibraheem, S., Cai, X., Hussain, E., Suleman, S., Javed, M.S., Tsiakaras, P. Single-atom catalysis for zinc-air/O₂ batteries, water electrolyzers and fuel cells applications. *Energy Storage Materials*, 45, 504-540, 2022.
- [110] Lyu, D., Yao, S., Ali, A., Tian, Z.Q., Tsiakaras, P., Shen, P.K. N, S Codoped Carbon Matrix-Encapsulated Co₉S₈ Nanoparticles as a Highly Efficient and Durable Bifunctional Oxygen Redox Electrocatalyst for Rechargeable Zn–Air Batteries. *Advanced Energy Materials*, 11, 2101249, 2021.
- [111] Shah, S.S.A., Najam, T., Brouzgou, A., Tsiakaras, P. Alkaline Oxygen Electrocatalysis for Fuel Cells and Metal–Air Batteries. In *Encyclopedia of Electrochemistry*, pp.1-28, 2023.
- [112] Vayenas, C., Bebelis, S., Yentekakis, I., Tsiakaras, P., Karasali, H. Non-faradaic electrochemical modification of catalytic activity reversible promotion of platinum metals catalysts. *Platinum Met. Rev* 34, (3), 122-130, 1990.
- [113] Meriamsahin. “The Rocking Chair battery (Lithium ion battery)”. 2013, <https://physicsandsocietybc.wordpress.com/2013/04/03/the-rocking-chair-battery-lithium-ion-battery/>.
- [114] Liang, H., Jia, L., Chen, F., Jing, S., Tsiakaras, P. A novel efficient electrocatalyst for oxygen reduction and oxygen evolution reaction in Li-O₂ batteries: Co/CoSe embedded N, Se co-doped carbon. *Applied Catalysis B: Environmental*, 317, 121698, 2022.
- [115] Jing, S., Gai, Z., Li, M., Tang, S., Ji, S., Liang, H., Chen, F., Yin, S., Tsiakaras, P. Enhanced electrochemical performance of a Li-O₂ battery using Co and N co-doped biochar cathode prepared in molten salt medium. *Electrochimica Acta*, 410, 140002, 2022.
- [116] Liang, H., Gong, X., Jia, L., Chen, F., Rao, Z., Jing, S., Tsiakaras, P. Highly efficient Li-O₂ batteries based on self-standing NiFePNC/BC cathode derived from biochar supported Prussian blue analogues. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 867, 114124, 2020.
- [117] Jing, S., Ding, P., Zhang, Y., Liang, H., Yin, S., Tsiakaras, P. Lithium-sulfur battery cathodes made of porous biochar support CoFeNC metal nanoparticles derived from Prussian blue analogues. *Ionics*, 25, 5297-5304, 2019.

- [118] Lee, S., Kwon, G., Ku, K., Yoon, K., Jung, S.-K., Lim, H.-D., Kang, K. Recent Progress in Organic Electrodes for Li and Na Rechargeable Batteries. *Advanced Materials*, 30, p. 1704682, 2018.
- [119] Yuan, X., Yuan, D., Zeng, F., Zou, W., Tzorbatzoglou, F., Tsiakaras, P., Wang, Y. Preparation of graphitic mesoporous carbon for the simultaneous detection of hydroquinone and catechol. *Applied Catalysis B: Environmental*, 129, 367-374, 2013.
- [120] Wu, R., Tsiakaras, P. and Shen, P.K. 'Facile synthesis of bimetallic Pt-Pd symmetry-broken concave nanocubes and their enhanced activity toward oxygen reduction reaction,' *Applied Catalysis B-Environmental*, 251, 49–56., 2019.
- [121] Stradiotto, N.R., Yamanaka, H., & Zanoni, M.V.B. "Journal of the Brazilian Chemical Society", 14, 159, 2003.
- [122] Pejcic, B., De Marco, R. *Electrochimica acta* 51, 6217, 2006.
- [123] Fadeyev, G., Kalyakin, A., Demin, A., Volkov, A., Brouzgou, A., Tsiakaras, P. 'Electrodes for solid electrolyte sensors for the measurement of CO and H₂ content in air'. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, 13484-13490, 2013.
- [124] Kalyakin, A., Fadeyev, G., Demin, A., Gorbova, E., Brouzgou, A., Volkov, A., Tsiakaras, P. Application of Solid oxide proton-conducting electrolytes for amperometric analysis of hydrogen in H₂+ N₂+ H₂O gas mixtures. *Electrochimica Acta*, 141, 120-125, 2014.
- [125] Balkourani, G., Brouzgou, A., & Tsiakaras, P. A review on recent advancements in electrochemical detection of dopamine using carbonaceous nanomaterials. *Carbon*, 118281, 2023.
- [126] Gorbova, E., Tzorbatzoglou, F., Molochas, C., Chloros, D., Demin, A., Tsiakaras, P. Fundamentals and principles of solid-state electrochemical sensors for high temperature gas detection. *Catalysts*, 12, 1, 2022.
- [127] Demin, A., Gorbova, E., Brouzgou, A., Volkov, A., Tsiakaras, P. Sensors based on solid oxide electrolytes. In *Solid Oxide-Based Electrochemical Devices*, Elsevier. Academic Press, 167-215, 2020.
- [128] Kalyakin, A.; Volkov, A.; Lyagaeva, J.; Medvedev, D.; Demin, A.; Tsiakaras, P. Combined amperometric and potentiometric hydrogen sensors based on BaCe_{0.7}Zr_{0.1}Y_{0.2}O_{3-δ} proton-conducting ceramic. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 231, 175-182, 2016.
- [129] Volkov, A.; Gorbova, E.; Vylkov, A.; Medvedev, D.; Demin, A.; Tsiakaras, P. Design and applications of potentiometric sensors based on proton-conducting ceramic materials. A brief review. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 244, 1004-1015, 2017.
- [130] Fadeyev, G.; Kalyakin, A.; Gorbova, E.; Brouzgou, A.; Demin, A.; Volkov, A.; Tsiakaras, P. A simple and low-cost amperometric sensor for measuring H₂, CO, and CH₄. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 221, 879-883, 2015.

- [131] Dunyushkina, L.A., Pankratov, A.A., Gorelov, V.P., Brouzgou, A., Tsiakaras, P. Deposition and Characterization of Y-doped CaZrO₃ Electrolyte Film on a Porous SrTi₈Fe₂O₃ Substrate. *Electrochimica Acta*, 202, 39-46, 2016.
- [132] Kalyakin, A., Demin, A., Gorbova, E., Volkov, A., Tsiakaras, P. Combined amperometric-potentiometric oxygen sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 313, 127999, 2020.
- [133] Gorbova, E., Balkourani, G., Molochas, C., Sidiropoulos, D., Brouzgou, A., Demin, A., Tsiakaras, P. "Brief Review on High-Temperature Electrochemical Hydrogen Sensors". *Catalysts* 12, 1558-1590, 2022.
- [134] Balkourani, G., Brouzgou, A., Archonti, M., Papandrianos, N., Song, S., Tsiakaras, P. "Emerging materials for the electrochemical detection of COVID-19". *Journal of Electroanalytical Chemistry* 893, 115289, 2021.
- [135] Kalyakin, A.; Volkov, A.; Demin, A.; Gorbova, E.; Tsiakaras, P. Determination of nitrous oxide concentration using a solid-electrolyte amperometric sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 297, 126750, 2019.
- [136] Kalyakin, A., Lyagaeva, J., Medvedev, D., Volkov, A., Demin, A., Tsiakaras, P. Characterization of proton-conducting electrolyte based on La_{0.9}Sr_{0.1}YO_{3-δ} and its application in a hydrogen amperometric sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 225, 446-452, 2016.
- [137] Balkourani, G., Damartzis, T., Brouzgou, A., Tsiakaras, P. Cost Effective Synthesis of Graphene Nanomaterials for Non-Enzymatic Electrochemical Sensors for Glucose: A Comprehensive Review. *Sensors*, 22, 355, 2022.
- [138] Brouzgou, A., Gorbova, E., Wang, Y., Jing, S., Seretis, A., Liang, Z., Tsiakaras, P. Nitrogen-doped 3D hierarchical ordered mesoporous carbon supported palladium electrocatalyst for the simultaneous detection of ascorbic acid, dopamine, and glucose. *Ionics*, 25, 6061-6070, 2019.
- [139] Balkourani, G., Brouzgou, A., Archonti, M., Papandrianos, N., Song, S., Tsiakaras, P. Emerging materials for the electrochemical detection of COVID-19. *Journal of Electroanalytical Chemistry (Lausanne)*, 893, 115289, 2021.
- [140] Balkourani, G., Brouzgou, A., Vecchio, C.L., Aricò, A.S., Baglio, V., Tsiakaras, P. Selective electro-oxidation of dopamine on Co or Fe supported onto N-doped ketjenblack. *Electrochimica Acta*, 409, 139943, 2022.
- [141] Gorbova, E., Balkourani, G., Molochas, C., Sidiropoulos, D., Brouzgou, A., Demin, A., Tsiakaras, P. Brief Review on High-Temperature Electrochemical Hydrogen Sensors. *Catalysts*, 12, 1647, 2022.

- [142] Marx, I.M.G., Veloso, A.C.A., Dias, L.G., Casal, S., Perreira, J.A., Peres, A.M., “Electrochemical Sensor-Based Devices for Assessing Bioactive Compounds in Olive Oils: A Brief Review”, *Electronics*, 7, 387, 2018.
- [143] Cosio, M.S., Scampicchio, M, Benedetti, S. *Electronic Noses and Tongues. “Chemical Analysis of Food: Techniques and Applications”*, 219–247, 2012.
- [144] Kalyakin, A., Demin, A. K., Gorbova, E., Volkov, A., Tsiakaras, P. “Sensor Based on a Solid Oxide Electrolyte for Measuring the Water-Vapor and Hydrogen Content in Air”. *Catalysts* 12, 1558, 2022.
- [145] Volkov, A., Gorbova, E., Vylkov, A., Medvedev, D., Demin, A., Tsiakaras, P.. “Design and applications of potentiometric sensors based on proton-conducting ceramic materials. A brief review”. *Sensors and Actuators B* 244, 1004-1015, 2017.
- [146] Sorensen, J. N. “Hydrogen as an Energy Carrier: Prospects and Challenges”. *Hydrogen Energy*, 35, 6519-6533, 2010.
- [147] Farooq, M., Jang, S.H., Lee, S.H., Jung, S.C., Rhee, G.H., Jeon, B.H., Park, Y.K. “Hydrogen Production by Steam Reforming of Natural Gas: A Review”. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 5063-5076, 2010.
- [148] Zhang, F., Zhao, P., Niu, M., Maddy, J. “The survey of key technologies in hydrogen energy storage,” *International Journal of Hydrogen Energy*, 41, 14535–14552, 2016.
- [149] Ellabban, O., Abu-Rub, H., Blaabjerg, F. "Renewable energy resources: Current status, future prospects and their enabling technology." *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 39, 748-764, 2014.
- [150] Turner, J. A. "A realizable renewable energy future." *Science*, 305, 972-974, 2004.
- [151] Ευρωπαϊκή Επιτροπή. “Ανακοίνωση της Επιτροπής προς το Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο, το Συμβούλιο, την Ευρωπαϊκή Οικονομική και Κοινωνική Επιτροπή και την Επιτροπή των Περιφερειών: Στρατηγική για το υδρογόνο για μια κλιματικά ουδέτερη Ευρώπη”. COM 301 final. Βρυξέλλες: Ευρωπαϊκή Επιτροπή, 2020.
- [152] Υπουργείο Περιβάλλοντος και Ενέργειας (ΥΠΙΕΝ). “Εθνικό σχέδιο για την Ενέργεια και το Κλίμα”. Αθήνα: Υπουργείο Περιβάλλοντος και Ενέργειας, 2019.
- [153] Liu, J., Wang, J., Fo, Y., Zhang, B., Molochas, C., Gao, J., Li, W., Cui, X., Zhou, X., Tsiakaras, P. Engineering of unique Ni-Ru nano-twins for highly active and robust bifunctional hydrogen oxidation and hydrogen evolution electrocatalysis. *Chemical Engineering Journal*, 454, 139959, 2023.
- [154] Εθνικός Κλιματικός Νόμος, “Μετάβαση στην κλιματική ουδετερότητα και προσαρμογή στην κλιματική αλλαγή”, 2021.

[155] Γκαζής, Κ. “Καθορίστηκε το νομικό πλαίσιο για την αδειοδότηση και λειτουργία πρατηρίων υδρογόνου στην Ελλάδα.”.

Available: <https://www.motomag.gr/news/epikairobita/kathoristike-nomiko-plaisio-gia-tin-adeiodotisi-kai-leitoyrgia-pratirion/> , 2023.

[156] TÜV SÜD “Explore the hydrogen value chain”

.Available: <https://www.tuvsud.com/en/themes/hydrogen/explore-the-hydrogen-value-chain#:~:text=The%20hydrogen%20value%20chain%20is,distribution%2C%20and%20consumption%2F%20application>, 2021.

[157] International Energy Agency, “Hydrogen production and storage, R&D Priorities and Gaps”, Hydrogen Implementing Agreement.

Available: <http://www.iea.org/Textbase/papers/2006/hydrogen/pdf/>, 2006.

[158] Hirscher, M. “Handbook of Hydrogen Storage: New Materials for Future Energy Storage”. Hoboken, NJ: Wiley, 2010.

[159] Poulianitis C., Tsiakaras P., “21st Century Scenario for Biomass and Fuel Cells Utilization”. Proceedings of 2nd World Conference and Technology Exhibition on Biomass for Energy and Industry and Climate protection. Rome, Italy, 2004.

[160] Βασάλος, Ι. & Λεμονίδου, Α. “Ενεργειακές πρώτες ύλες”. Θεσσαλονίκη: Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 2009.

[161] Ter-Gazarian, A. G. “Energy Storage for Power Systems”. London/Stevenage: The Institution of Engineering and Technology, vol. 3, 2020

[162] Brown, A. “Hydrogen Transport. The Chemical Engineer”, 2019.

Available: <https://www.thechemicalengineer.com/features/hydrogen-transport/> .

[163] Klass, D. “Biomass for Renewable Energy and Fuels”. Waltham, MA: Academic Press, 1998.

[164] Korres, N. E., O’ Kiely, P., Benzie, J. A. H & West, J. S. “Bioenergy Production by Anaerobic Digestion”. Abingdon: Routledge, 2013.

[165] Brouzgou, A., Seretis, A., Song, S., Shen, P.K., Tsiakaras, P. “CO tolerance and durability study of PtMe (Me = Ir or Pd) electrocatalysts for H₂-PEMFC application,” International Journal of Hydrogen Energy, 46, pp. 13865–13877. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.07.224/>, 2021.

[166] Yang, J., Wang, D., Han, H., Li, C., & Chen, H. “Insight into the promotion of photocatalytic activity of Ag₃PO₄ by ZnO”. Journal of the American Chemical Society, 132, pp. 6772-6773, 2010.

[167] Das, D., Veziroglu, T. N. “Hydrogen production by biological processes: a survey of literature”. Intern. J. Hydrogen Energy, 26, pp. 13-28, 2001.

[168] Weidenthaler, C., Felderhoff, M. Complex Hydrides, “Handbook of Hydrogen Storage: New Materials for Future Energy Storage”, pp. 117-157, 2010.

- [169] Nikolaidis, P. and Poullikkas, A. “A comparative overview of hydrogen production processes,” *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 67, 597–611, 2017.
- [170] Millet P, Grigoriev S. “Water electrolysis technologies. In: *Renewable Hydrogen Technologies: Production, Purification, Storage, Applications and Safety*”, pp. 19-41, 2013.
- [171] Ivy, J. “Summary of Electrolytic Hydrogen Production Milestone Completion Report”. NREL/MP-560-36734. U.S. Department of Energy. 2004: <http://www.ntis.gov/ordering.htm>.
- [172] Qin, Y., Jiang, Z., Guo, Y., Mushtaq, M. A., Shen, Z., Du, W, Tsiakaras, P. Benzotriazole-based structure in porous organic polymer enhancing O₂ activation for high-efficient degradation of tetracycline under visible light. *Chemical Engineering Journal*, 460, 141810, 2023.
- [173] Zhang, S., Zhao, F., Yasin, G., Dong, Y. Y., Zhao, J., Guo, Y., Tsiakaras, P., Zhao, J. Efficient photocatalytic hydrogen evolution: Linkage units engineering in triazine-based conjugated porous polymers. *Journal of Colloid and Interface Science*, 637, 41-54, 2023.
- [174] Mi, T., Zhao, F., Dong, Y. Y., Zhao, J., Zhao, J., Zhong, X., Zhang, N., & Tsiakaras, P. Enhanced photocatalytic hydrogen evolution activity of co-catalyst free S-scheme polymer heterojunctions via ultrasonic assisted reorganization in solvent. *Journal of Colloid and Interface Science*, 636, 230-244, 2023.
- [175] Liang, H., Gong, X., Jia, L., Chen, F., Rao, Z., Jing, S., Tsiakaras, P. “Highly efficient Li-O₂ batteries based on self-standing NiFeP@NC/BC cathode derived from biochar supported Prussian blue analogues”. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 867, 114124, 2020.
- [176] Ristig, S., Poschmann, M., Folke, J., Gomez-Capiro, O., Chen, Z., Sanchez-Bastardo, N., Schlögl, R., Heumann, S. & Ruland, H. “Ammonia Decomposition in the Process Chain for a Renewable Hydrogen Supply”. *Chemie Ingenieur Technik*, 94, 1413-1425, 2022.
- [177] Saad, A., Gao, Y., Owusu, K. A., Liu, W., Wu, Y., Ramiere, Guo, H., Tsiakaras, P., Cai, X. “Ternary Mo₂NiB₂ as a Superior Bifunctional Electrocatalyst for Overall Water Splitting”. *Small* 18, 2104303, 2022.
- [178] Liu, D., Song, Z., Cheng, S., Wang, Y., Saad, A., Deng, S., Shen, J., Huang, X., Cai, X., Tsiakaras, P. “Mesoporous IrNiTa metal glass ribbon as a superior self-standing bifunctional catalyst for water electrolysis”. *Chemical Engineering Journal*, 431, 134210, 2022.
- [179] Forsberg, C.W. “Futures for hydrogen produced using nuclear energy,” *Progress in Nuclear Energy*, 47, 484–495, 2005.
- [180] Japan Atomic Energy Agency (JAEA).” R&D on High-Temperature Gas-cooled Reactor and Hydrogen Application Technology”. JAEA 2010.
https://www.jaea.go.jp/04/o-arai/en/research/research_03.html

- [181] Τσέκερης, Θ. & Τσούμα, Αι. “Μεταφορές και Οικονομία: Συμβολή, τάσεις και προοπτικές στην Ελλάδα με έμφαση στις χερσαίες μεταφορές”. Αθήνα: ΠΕΚΕ, 2010.
- [182] Μπάσμπας, Σ. “Μεταφορές και Οικονομία. Οικονομική των Μεταφορών”. Θεσσαλονίκη: Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 2014.
- [183] Faye, O., Szpunar, J.A. and Eduok, U. “A critical review on the current technologies for the generation, storage, and transportation of hydrogen,” *International Journal of Hydrogen Energy*, 47, 13771–13802, 2022.
- [184] Ngo, C. & Natowitz, B. J. “Our Energy Future: Resources, Alternatives and the Environment”. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2016.
- [185] Μπελαντάκης, Γ. & Χατζηαργυρίου, Ν. “Ενσωμάτωση των συστημάτων ενεργειακής αποθήκευσης υδρογόνου με ανανεώσιμες πηγές ενέργειας”. *Τεχνικά Χρονικά*, pp. 1-46 , 2004.
- [186] Isalos.net. “Ευρωπαϊκές πρωτοβουλίες για τη θαλάσσια μεταφορά πράσινου υδρογόνου”. 2022. <https://www.isalos.net/2022/05/evropaikes-protovoulies-gia-ti-thalassia-metafora-prasinou-ydrogonou-2/>
- [187] Koide, T. “Kawasaki Heavy builds world’s first tanker for liquid hydrogen”. *The Asahi Shimbun*. Available: <https://www.asahi.com/ajw/articles/14357692/> , 2021.
- [188] *Ναυτικά Χρονικά*. “Η θαλάσσια μεταφορά υδρογόνου, το νέο στοίχημα του Ρότερνταμ”. *Ναυτικά Χρονικά*. Available: <https://www.naftikachronika.gr/2021/08/15/i-thalassia-metafora-ydrogonou-to-neo-stoichima-tou-roterntam/>, 2021.
- [189] Reporter. “Το λιμάνι του Αμβούργου ως κόμβος εισαγωγής υδρογόνου”. Available: <https://www.reporter.gr/Eidhseis/Naytilia/537867-To-limani-toy-Amboyrgoy-ws-kombos-eisagwghs-ydrogonoy/> , 2022.
- [190] *The Conversation*. “A hydrogen pipeline is being built between Barcelona and Marseille – but can it help in the transition to cleaner energy?” *The Conversation*. Available: <https://theconversation.com/a-hydrogen-pipeline-is-being-built-between-barcelona-and-marseille-but-can-it-help-in-the-transition-to-cleaner-energy-194942/> , 2022.
- [191] Καραγιώργη, Ε. “Προ των πυλών της λίστας PCI το mega - project του αγωγού υδρογόνου του ΔΕΣΦΑ και η αποθήκη του Πρίνου,” *Η ΝΑΥΤΕΜΠΟΡΙΚΗ*, Available: <https://www.naftemporiki.gr/business/1485150/thetiki-axiologisi-gia-ton-agogo-metaforas-prasinoy-ydrogonoy-elladas-voylgarias/>, 2023.
- [192] Eberle, U., Felderhoff, M; Scüth, F. “Chemical and Physical Solutions for Hydrogen Storage”. *Angew.Chem. Int. Ed.*, 48, 6608 – 6630, 2009.
- [193] Usman, M. R. “Hydrogen storage methods: Review and current status”. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 167, 112743, 2022.

- [194] Züttel, A. Hirscher, M., Panella, B., Yvon, K., Oromo, S., Bogdanovic, B., Felderhoff, M., Schueth, F., Borgschulte, A., Goetze, S., Suda, S. & Kelly, T. M. "Hydrogen Storage in Molecular Form". Züttel, A., Borgschulte, A., Schlapbach, L., "Hydrogen as a Future Energy Carrier, pp.165-264, 2008.
- [195] Shariati, A, Raeissi, S, Peters, J. C.Clathrate., M. Hirscher, "Handbook of Hydrogen Storage": New Materials for Future Energy Storage,Hoboken, NJ: Wiley,pp. 63-80 , 2010.
- [196] Klell, M. "Handbook of Hydrogen Storage: New Materials for Future Energy Storage", pp. 1-36 , 2010.
- [197] Zheng, J., Liu, X., Xu, P., Liu, P., Zhao, Y. & Yang, J." Development of high-pressure gaseous hydrogen storage technologies". International Journal of Hydrogen Energy, 37, 1048-1057, 2012.
- [198] Jinyang, Z., Xianxin, L., Xu, P., Liu, P., Zhao, Y. & Yang, J."Development of high-pressure gaseous hydrogen storage technologies". Int. J. Hydrogen Energy, 37, 1048-1057, 2012.
- [199] Griffioen, J., Vensem, J., Oomes, J.L.M., Breunese, J., Bruining, H., Olsthoorn, T., Stams, A.J.M."A technical investigation on tools and concepts for sustainable management of the subsurface in The Netherlands", Science of the Total Environment, 485–486, 810–819, 2014.
- [200] Pan, B., Yin, X., Ju., Iglauer, S. "Underground hydrogen storage: Influencing parameters and future outlook," Advances in Colloid and Interface Science, 294, 102473, 2022.
- [201] Tarkowski, R., & Uliasz-Misiak, B. Towards underground hydrogen storage: A review of barriers. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 162, 112451, 2022.
- [202] Bollmann, J., Schmidt, N., Beck, D., Preuster, P., Zigan, L., Wasserscheid, P., Will, S., "A path to a dynamic hydrogen storage system using a liquid organic hydrogen carrier (LOHC): Burner-based direct heating of the dehydrogenation unit", International Journal of Hydrogen Energy, 48, 1011–1023, 2023.
- [203] Hallenbeck, P.C., Lázaro, C.Z. and Sağır, E. (2018) "Chapter 1. Photosynthesis and Hydrogen from Photosynthetic Microorganisms," in Comprehensive series in photochemistry and photobiology, pp. 1–30. Available: <https://doi.org/10.1039/9781849737128-00001/> .
- [204] Tzimas, E., Filiou, C., Peteves, S. D. & Veyret, J.-B."Hydrogen Storage: State of the Art and Future Perspective". European Commission, 2003.
- [205] Cryostar LIQUEFACTION, Hydrogen Solutions .Available:<https://cryostar-hydrogen-solutions.com/liquefaction/#:text=One%20of%20the%20most%20efficient,expansion%20in%20an%20expansion%20turbine>, 2021.
- [206] Ratnakar, R.R., Gupta, N., Zhang, K., Fasmire, J., Dindoruk, B., Balakotaiah, V. "Hydrogen supply chain and challenges in large-scale LH2 storage and transportation," International Journal of Hydrogen Energy, 46, pp. 24149–24168, 2021.

- [207] Hirscher, M., Yartys, V. A., Baricco, M., Von Colbe J. B., Blanchard, D., Bowman Jr, R. C., P. Broom, D., Buckley, C., Chang, F., Chen, P., "Materials for hydrogen-based energy storage—past, recent progress and future outlook," *Journal of Alloys and Compounds*, 827, 153548, 2020.
- [208] Abe, J. O., Popoola, A., Ajenifuja, E., Popoola, O. "Hydrogen energy, economy and storage: review and recommendation," *International Journal of Hydrogen Energy*, 44, 15072-15086, 2019.
- [209] Ouyang, L., Chen, K., Jiang, J., Yang, X.-S., Zhu, M. "Hydrogen storage in light-metal based systems: a review," *Journal of Alloys and Compounds*, 829, 154597, 2020.
- [210] Singh, R., Altaee, A., Gautam, S. "Nanomaterials in the advancement of hydrogen energy storage", *Heliyon*, 7, 44-87, 2021.
- [211] Pan, C., Zhang, H., Chen, Y., Wei, D. "Alkaline polymer electrolyte fuel cells completely free from noble metal catalysts". *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 112, 6413-6417, 2015.
- [212] Huot, J. "Handbook of Hydrogen Storage: New Materials for Future Energy Storage" pp. 81-116. Hoboken, NJ: Wiley, 2010.
- [213] Von Colbe, J.M.B., Ares, J.B., Barale, J., Baricco, M., Buckley, J., Capurso, G. "Application of hydrides in hydrogen storage and compression: Achievements, outlook and perspectives," *International Journal of Hydrogen Energy*, 44, 7780–7808, 2019.
- [214] Pedersen, A.S., Kjoller, J., Larsen, B., Vigelhom, B. "Magnesium for hydrogen storage," *International Journal of Hydrogen Energy*, 8, 205–211, 1983.
- [215] Ley, Mb., Jepsen, LH., Lee, YS., Cho, YW., Belloste von Colbe, J. "Complex hydrides for hydrogen storage-new perspectives," *Materials Today*, 17, 122-128, 2014.
- [216] Weidenthaler, C., Felderhoff, M., Bernert, T., Sørby, M. H., Hauback, B. C., Krech, D. "Synthesis, crystal structure analysis and decomposition of RBALH₄". *Crystals*, 8, 103, 2018.
- [217] Panella, B. & Hirscher, M. Physisorption in Porous Materials. "Handbook of Hydrogen Storage: New Materials for Future Energy Storage," pp. 40-62, 2010.
- [218] Hassan, I.A., Ramadan, H., Saleh, M., Hissel, D., "Hydrogen storage technologies for stationary and mobile applications: Review, analysis and perspectives," *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 149, 111311, 2021.
- [219] Pant, K., & Gupta, R. B., "Hydrogen storage in metal hydrides," in *Hydrogen fuel: production, transport and storage*, ed: CRC Press Boca Raton, pp. 381-408, 2008.
- [220] Rahmaninasab, M. A., Raygan, S., Abdizadeh, H., Pourabdoli, M., & Mirghaderi, S. H., "Properties of activated MgH₂⁺ mischmetal nanostructured composite produced by ballmilling," *Materials for Renewable and Sustainable Energy*, 7, 1-11, 2018.

- [221] Chen, P., and Zhu, M., "Recent progress in hydrogen storage," *Materials Today*, 11, 36-43, 2008.
- [222] X. Yu, Z. Tang, D. Sun, L. Ouyang, and M. Zhu, "Recent advances and remaining challenges of nanostructured materials for hydrogen storage applications," *Progress in Materials Science*, 88, 1-48, 2017.
- [223]. Liang, G.X., Huot, J., Boily, S., Van Neste, A., & Schulz, R., "Catalytic effect of transition metals on hydrogen sorption in nanocrystalline ball milled MgH₂ Tm (Tm= Ti, V, Mn, Fe and Ni) systems," *Journal of Alloys and Compounds*, 292, 247-252, 1999.
- [224] Βαλαβανίδης, Θ., Ευσταθίου, Κ. ‘Η χημική ένωση του μήνα, Αμμωνία’. Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Χημείας, 2011.
- [225] Zecchina, A. & Califano, S. ‘The Development of Catalysis’. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc, 2017.
- [226] Iqbal, A. ‘Haber’s Process, Facts, Definition, Conditions & Examples’, *Chemistry Dictionary*, Available: <https://chemdictionary.org/habers-process/>, 2019.
- [227] Chatterjee, S., Parsapur, R. K. & Huang, K.-W. ‘Limitations of Ammonia as a Hydrogen Energy Carrier for the Transportation Sector’. *ACS Energy Lett.* 6, 4390-4394, 2021.
- [229] Thomas, G. & Parks, G. ‘Potential Roles of Ammonia in a Hydrogen Economy’. Washington, DC: US Department of Energy, 2006.
- [230] Najam, T., Shah, S.S.A., Peng, L., Javed, M.S., Imran, M., Zhao, M.-Q., Tsiakaras, P. ‘Synthesis and nano-engineering of MXenes for energy conversion and storage applications: Recent advances and perspectives’. *Coordination Chemistry Reviews*, 454, 214339, 2022.
- [231] Luo, Y., Lou, W., Feng, H., Liu, Z., Chen, Q., Liao, G., Huang, X., Tsiakaras, P. ‘Ultra-Small Nanoparticles of Pd-Pt-Ni Alloy Octahedra with High Lattice Strain for Efficient Oxygen Reduction Reaction’. *Catalysts*, 13, 97, 2023.
- [232] Brouzgou, A., Seretis, A., Song, S., Shen, P.K., Tsiakaras, P. ‘CO tolerance and durability study of PtMe (Me= Ir or Pd) electrocatalysts for H₂-PEMFC application’. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46, 13865-13877, 2021.
- [233] Collins, JP., Way, JD. ‘Catalytic decomposition of ammonia in a membrane reactor’. *Journal of Membrane Science*, 96, 259-274, 1994.
- [234] Itoh, N., Kikuchi, Y., Furusawa, T., Sato, T. ‘Tube-wall catalytic membrane reactor for hydrogen production by low temperature ammonia decomposition’. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46, 20257-20265, 2021.

- [235] Hayakawa, Y., Miura, T., Shizuya, K., Wakazono, S., Tokunaga, K., Kambara, S. “Hydrogen production system combined with a catalytic reactor and a plasma membrane reactor from ammonia”. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44, 9987-9993, 2019.
- [236] Cechetto, V., Di Felice, L., Martinez, R.G., Plazaola, A.A., Gallucci, F. “Ultra-pure hydrogen production via ammonia decomposition in a catalytic membrane reactor”. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47, 21220–21230, 2022.
- [237] Cerrillo, J., Morlanés, N., Kulkarni, S. R., Realpe, N., Ramírez, A., Katikaneni, S. P., Paglieri, S. N., Lee, K. H., Harale, A., Solami, B., Jamal, A., Sarathy, S. M., Castaño, P., Gascón, J. “High purity, self-sustained, pressurized hydrogen production from ammonia in a catalytic membrane reactor”. *Chemical Engineering Journal*, 431, 134310, 2022.
- [238] MacFarlane, D. “Ammonia a renewable fuel made from sun, air, and water could power the globe without carbon”. *AAAS Articles DO Group*, 7489, 2021.
- [239] O’Hyre, R. “Reversible protonic ceramic fuel cells able to store energy”. *Colorado School of Mines*, 2021.
- [240] Zhai, L., Liu, S., & Xiang, Z. “Ammonia as a carbon-free hydrogen carrier for fuel cells: a perspective”. *Industrial Chemistry and Materials*, 1, 332–342, 2021.