



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

**ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΠΡΑΣΙΝΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ, ΠΡΟΣΦΑΤΕΣ ΕΞΕΛΙΞΕΙΣ
ΣΤΗΝ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΤΟΥ– ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ
ΜΕΘΟΔΩΝ ΚΑΙ ΠΡΟΚΛΗΣΕΙΣ**

υπό

ΠΑΠΑΔΟΠΟΥΛΟΥ ANNA MAPIA

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ ΤΣΙΑΚΑΡΑΣ

ΣΥΝΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ: Δρ. ΣΩΤΗΡΙΑ ΚΟΝΤΟΥ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**Υπεβλήθη για την εκπλήρωση μέρους των απαιτήσεων για
την απόκτηση του Διπλώματος Μηχανολόγου Μηχανικού**

Βόλος, 2025

Εγκρίθηκε από τα Μέλη της Τριμελούς Εξεταστικής Επιτροπής:

Πρώτος Εξεταστής (Επιβλέπων)	Τσιακάρης Παναγιώτης Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας
Δεύτερος Εξεταστής	Χαραλάμπους Γεώργιος Αν. Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας
Τρίτος Εξεταστής	Μπρούζγου Αγγελική Επικ. Καθηγήτρια, Τμήμα Συστημάτων Ενέργειας, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Με πλήρη επίγνωση των συνεπειών του νόμου περί πνευματικών δικαιωμάτων, δηλώνω υπεύθυνα ότι η παρούσα εργασία με τίτλο «ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΠΡΑΣΙΝΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ, ΠΡΟΣΦΑΤΕΣ ΕΞΕΛΙΞΕΙΣ ΣΤΗΝ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΤΟΥ – ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΜΕΘΟΔΩΝ ΚΑΙ ΠΡΟΚΛΗΣΕΙΣ», αποτελεί προϊόν αυστηρά προσωπικής εργασίας και όλες οι πηγές που έχω χρησιμοποιήσει έχουν δηλωθεί κατάλληλα στις βιβλιογραφικές παραπομπές και αναφορές. Τα σημεία όπου έχω χρησιμοποιήσει ιδέες, κείμενο ή/και πηγές άλλων συγγραφέων, αναφέρονται ευδιάκριτα στο κείμενο με την κατάλληλη παραπομπή και η σχετική αναφορά περιλαμβάνεται στο τμήμα των βιβλιογραφικών αναφορών με πλήρη περιγραφή.

Σημειώνεται ότι οποιοδήποτε εφαρμογή τεχνητής νοημοσύνης χρησιμοποιήθηκε αποκλειστικά και μόνο για την επιμέλεια και τη γλωσσική βελτίωση του κειμένου και όχι για την παραγωγή ή συγγραφή του περιεχομένου του.

© 2025 Παπαδοπούλου Άννα Μαρία

In full awareness of the implications of copyright law, I hereby solemnly declare that the present work, consists the result of strictly personal effort. All sources used have been properly cited. Any instances where I have drawn upon the ideas, text, or work of other authors are clearly indicated within the text through appropriate referencing, and the corresponding citations are fully listed in the references.

It is further noted that any use of AI (Artificial Intelligent) apps was applied solely for purposes of editing, and not for the generation or authorship of the content.

© 2025 Παπαδοπούλου Άννα Μαρία

Η έγκριση της διπλωματικής εργασίας από το Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας δεν υποδηλώνει αποδοχή των απόψεων του συγγραφέα (Ν. 5343/32 αρ. 202 παρ. 2). Δηλώνω ότι η παρούσα διπλωματική εργασία αποτελεί αποκλειστικά προϊόν προσωπικής συγγραφής.

Περίληψη

Το αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι το πράσινο υδρογόνο και ότι αφορά τη χρήση του ως έναν φορέα ενέργειας. Σε έναν κόσμο όπου η κλιματική και η περιβαλλοντική κρίση αυξάνονται ραγδαία, η ανάγκη για την ανάπτυξη μεθόδων αντιμετώπισής της, καθίσταται επιτακτική. Οι δράσεις για την αντιμετώπιση της κλιματικής κρίσης οφείλουν να εμπεριέχουν αλλαγή του υφιστάμενου αναπτυξιακού μοντέλου, προς την κατεύθυνση μιας βιώσιμης πράσινης οικονομίας χαμηλών ή και μηδενικών εκπομπών άνθρακα. Το υδρογόνο είναι ένα χημικό στοιχείο με πολλές δυνατότητες που μπορεί να προσφέρει καινοτομία στην τεχνολογία για την προστασία του περιβάλλοντος. Το πράσινο υδρογόνο ειδικότερα, υπόσχεται λύση στο ενεργειακό πρόβλημα, καθώς στοχεύει στην απομάκρυνση του άνθρακα από τομείς με υψηλές εκπομπές ρύπων.

Το πρώτο κεφάλαιο της εργασίας αναφέρεται εισαγωγικά στο υδρογόνο, την προοπτική εξέλιξής του ως καύσιμο, καθώς και στην κατηγοριοποίηση που επιδέχεται ανάλογα με τον τρόπο παραγωγής του. Έπειτα, θα αναλυθεί το κεφάλαιο της ηλεκτροχημείας και των συσκευών μετατροπής-αποθήκευσης ενέργειας. Ιδιαίτερη έμφαση θα δοθεί στην ηλεκτρόλυση του νερού, ως τον μοναδικό τρόπο παραγωγής πράσινου υδρογόνου. Ακόμη, θα εξετασθούν λεπτομερώς οι μέθοδοι αποθήκευσης του υδρογόνου ως καύσιμο και θα συζητηθούν τα τελικά συμπεράσματα.

Είναι τελικά το υδρογόνο το καύσιμο του μέλλοντος;

Abstract

The focal point of this paper is the green hydrogen and its use as an energy carrier. In a world where climate and environmental changes are rapidly increasing, it is necessary for new coping methods to be developed. In order this climate crisis to be faced, changes in the existing development model are required. The direction that must be followed, is an eco-friendly economy in which decarbonization is the primary purpose. Hydrogen is a chemical element with many opportunities, which can bring innovative technology strategies for environmental protection. Especially Green Hydrogen promises an effective solution in this energy problem, as it focusses in the removal of Carbon from fields where pollution emissions are high.

The first chapter of this paper will be referred to Hydrogen as an element, to its future progress perspective as a fuel and to its colours, based on the method of its production. Furthermore, electrochemical devices for energy storage and conversion will be analysed, with electrolysis of water to play a significant role, as it is the only way that green Hydrogen can be produced. Moreover, recent developments of storage methods for Hydrogen fuel will be analysed in detail and final conclusions will be discussed.

Is the Hydrogen the fuel of the future?

Περιεχόμενα

Περίληψη	iii
Abstract	iii
Κεφάλαιο 1.....	1
Εισαγωγή.....	1
1.1 Το Υδρογόνο.....	1
1.2 Το Υδρογόνο ως καύσιμο	1
Κεφάλαιο 2.....	4
Ηλεκτροχημικές Συσκευές Μετατροπής –Αποθήκευσης Ενέργειας.....	4
2.1 Γενικά.....	4
2.2 Κυψέλες Καυσίμου	4
2.2.1 Κυψέλη Καυσίμου Πολυμερικής Μεμβράνης (PEMFC)	4
2.2.2 Κυψέλη Καυσίμου Φωσφορικού Οξέος (PAFC)	5
2.2.3 Αλκαλική Κυψέλη Καυσίμου (AFC).....	7
2.2.4 Κυψέλη Καυσίμων Ανθρακικών Αλάτων (MCFC).....	8
2.2.5 Κυψέλες Καυσίμου Στερεού Οξειδίου (SOFC).....	9
2.2.6 Μικροβιακή Κυψέλη Καυσίμου (MFC)	10
2.3 Πυκνωτές - Μπαταρίες	11
2.3.1 Διαφορές Πυκνωτή – Μπαταρίας	11
2.3.2 Πυκνωτές	12
2.3.3 Μπαταρίες.....	16
2.4 Αισθητήρες.....	20
2.4.1 Γενικά.....	20
2.4.2 Κατηγοριοποίηση Αισθητήρων	20
2.4.3 Οπτικοί Αισθητήρες	21
2.4.4 Χημικοί Αισθητήρες.....	22
2.4.5 Βιοϊατρικοί Αισθητήρες	24
Κεφάλαιο 3.....	24
Παραγωγή Πράσινου Υδρογόνου μέσω Ηλεκτρόλυσης	25
3.1 Ηλεκτρόλυση	25
3.2 Αλκαλική Ηλεκτρόλυση (Alkaline Water Electrolysis - AWE)	26

3.3 Ηλεκτρόλυση με Μembrάνη Ανταλλαγής Πρωτονίων (PEM Water Electrolysis – PEMWE).....	28
3.4 Ηλεκτρόλυση με Μembrάνη Ανταλλαγής Ανιόντων (AEM Water Electrolysis - AEMWE).....	29
3.5 Ηλεκτρόλυση νερού με στερεό οξείδιο (Solid Oxide Water Electrolysis - SOEC).....	31
3.5.1 Γενικά.....	31
3.5.2 Αρχή λειτουργίας της ηλεκτρόλυσης στερεού οξειδίου	32
3.5.3 Δομικά χαρακτηριστικά της SOEC	32
Κεφάλαιο 4.....	34
Μέθοδοι Αποθήκευσης Υδρογόνου	34
4.1 Γενικά για την αποθήκευση του υδρογόνου ως καύσιμο	34
4.2 Υγρό Υδρογόνο (Liquid Hydrogen)	35
4.2.1 Γενικά.....	35
4.2.2 Αποσυμπίεση Κρυογονικών Δεξαμενών.....	36
4.2.3 Εφαρμογές και πρόσφατες εξελίξεις.....	37
4.3 Συμπιεσμένο Αέριο Υδρογόνο (Compressed Gas)	40
4.3.1 Αποθήκευση Συμπιεσμένου Υδρογόνου	40
4.3.2 Υλικά και σχεδιασμός των δεξαμενών αποθήκευσης CGH ₂	41
4.3.3 Εφαρμογές και πρόσφατες εξελίξεις στη χρήση συμπιεσμένου αέριου υδρογόνου.....	42
4.4 Κρυογονικώς Συμπιεσμένο Υδρογόνο (Cryo-Compressed)	45
4.4.1 Μέθοδος κρυο-συμπιεσμένης αποθήκευσης υδρογόνου	45
4.4.2 Σχεδιασμός δεξαμενών αποθήκευσης και πρόσφατες εξελίξεις	45
4.5 Φυσική αποθήκευση υδρογόνου σε υλικά (physisorption).....	46
4.5.1 MOFs (Metal Organic Frameworks).....	47
4.5.2 COFs (Covalent Organic Frameworks)	52
4.5.3 Ενεργός άνθρακας (ACs)	54
4.5.4 Νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs).....	56
4.5.5 Zeolites.....	61
4.6 Χημική αποθήκευση υδρογόνου (Chemisorption)	61
4.6.1 Απλά Μεταλλικά Υδρίδια (Simple Hydrides – MH _x)	62
4.6.2 Διαμεταλλικά υδρίδια (Intermetallic Hydrides – AB _x Hy)	65
4.6.3 Σύνθετα ή χημικά υδρίδια (Complex/Chemical Hydrides - MEH _x)	68

4.6.4 Αμμωνία (<i>NH₃</i>)	73
4.6.5 LOHCs – Liquid Organic Hydrogen Carriers	78
Κεφάλαιο 5.....	82
Συμπεράσματα, συγκριτική αξιολόγηση και σύγχρονες εξελίξεις στην τεχνολογία του υδρογόνου.....	82
5.1 Συγκριτική ανάλυση.....	82
5.2 Σύγχρονες επιστημονικές εξελίξεις και εφαρμογές (2024-2025)	84
5.3 Τελικά Συμπεράσματα	86
Βιβλιογραφία.....	87

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1: Ειδική Ενέργεια & Ειδική Πυκνότητα διάφορων καυσίμων.....	1
Εικόνα 2: Τα διάφορα χρώματα του υδρογόνου ανάλογα με τον τρόπο παρασκευής του	3
Εικόνα 3: Λειτουργία PEMFC	5
Εικόνα 4: Λειτουργία PAFC	6
Εικόνα 5: Λειτουργία AFC	7
Εικόνα 6: Λειτουργία MCFC	9
Εικόνα 7: Λειτουργία SOFC	10
Εικόνα 8: Λειτουργία MFC	11
Εικόνα 9: Δομή Πυκνωτή	13
Εικόνα 10: Λειτουργία Υπερπυκνωτή	15
Εικόνα 11: α) Λειτουργία Υπερπυκνωτή β) Λειτουργία Ψευδοϋπερπυκνωτή	16
Εικόνα 12: Λειτουργία Μπαταρίας Λιθίου	19
Εικόνα 13: Αρχή Λειτουργίας Ενεργητικών και Παθητικών Αισθητήρων	20
Εικόνα 14: Αρχή Λειτουργίας Αισθητήρα λ.....	24
Εικόνα 15: Οι πέντε τεχνολογικές γενιές ηλεκτρόλυσης	25
Εικόνα 16: Αρχή λειτουργίας Αλκαλικής Ηλεκτρόλυσης	27
Εικόνα 17: Αρχή λειτουργίας Ηλεκτρόλυσης PEM	29
Εικόνα 18: Αρχή λειτουργίας Ηλεκτρόλυσης AEM	30
Εικόνα 19: Αρχή Λειτουργίας Ηλεκτρόλυσης Στερεού Οξειδίου	32
Εικόνα 20: Βασικοί Μέθοδοι Αποθήκευσης Υδρογόνου	34
Εικόνα 21: Δεξαμενή Αποθήκευσης Υγρού Υδρογόνου	37
Εικόνα 22: Heavens Project 1 st Piloted	37
Εικόνα 23: Airbus ZeroE	38
Εικόνα 24: Toyota 2022	38
Εικόνα 25: GenH2 Truck 2021	38
Εικόνα 26: Hystra Project for LH2 Transport, 1250 m ³ Cryogenic Tank	39
Εικόνα 27: MF Hydra 1st LH2 Driven Ship	39
Εικόνα 28: CGH2 Storage Tank	42
Εικόνα 29: Hyundai Nexo & Toyota Mirai	43
Εικόνα 30: Fuel Cell Electric Bus	43

Εικόνα 31: Tube Trailers for Hydrogen Transport	44
Εικόνα 32: Hydrogen Fuel Cell Train	44
Εικόνα 33: BMW 5Series Gran Turismo	46
Εικόνα 34: Δομή των Μεταλλικών Οργανικών Πλεγμάτων	47
Εικόνα 35: MOF-5 Structure	48
Εικόνα 36: MOF-177 Structure	49
Εικόνα 37: MIL-53	49
Εικόνα 38: UiO-66 different structures for hydrogen storage	50
Εικόνα 39: MOF structure examples.....	50
Εικόνα 40: a) 2D COFs b) 3D COFs.....	54
Εικόνα 41: Activated Carbon Structure	55
Εικόνα 42: Νανοσωλήνες Άνθρακα (Single Wall – Multiple Walls)	56
Εικόνα 43: CVD method for CNTs production	58
Εικόνα 44: Οι τρεις διαφορετικοί τύποι γραφενικού πλεξίματος.....	59
Εικόνα 45:	62
Εικόνα 46: Δομή Μαγνησιακού Υδριδίου.....	64
Εικόνα 47: Διάγραμμα Χρόνου - Χωρητικότητας %κ.β. του MgH_2 εμπλουτισμένο με TiO_2	64
Εικόνα 48: Πλέγμα του Διαμεταλλικού Υδριδίου $LaNi_5H_6$	66
Εικόνα 49: a) $NaAlH_4$, b) Na_3AlH_6	68
Εικόνα 50: Διάγραμμα Χρόνου – Χωρητικότητας του $NaAlH_4$ ενισχυμένο με $Ni@TiN$	70
Εικόνα 51: a) Pnma, b) P63mc, c) Ama2, d) Fm-3m	71
Εικόνα 52: Ενεργειακό διάγραμμα αντίδρασης για τη θερμοκαταλυτική αποσύνθεση της αμμωνίας με χρήση Mo_2N	74
Εικόνα 53: Δομή Αμμωνιακού Βορανίου	75
Εικόνα 54: Hydrogenation & Dehydrogenation of H_2 in LOHCs.....	79
Εικόνα 55: Σύνηθες ονόματα αρωματικών υδρογονανθράκων	81
Εικόνα 56: Χωρητικότητα Υδρογόνου στο εσωτερικό Αρωματικών Δακτυλίων	81

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1: Σύγκριση των LT-PEMFC και HT-PEMFC	5
Πίνακας 2: Διαφορές Μπαταρίας – Πυκνωτή	12
Πίνακας 3: Κατασκευαστικά και Τεχνικά Χαρακτηριστικά της AWE	27
Πίνακας 4: Λειτουργικά Χαρακτηριστικά της PEMWE	29
Πίνακας 5: Αναλυτική Σύγκριση των Διάφορων Τύπων Δεξαμενών CGH_2	41
Πίνακας 6: Βασικές Ιδιότητες Διάφορων Πρώτων Υλών Ενεργού Άνθρακα	56

Κατάλογος Εξισώσεων

Εξίσωση 1: Αντίδραση Υδρογόνου με Ατμοσφαιρικό Αέρα	1
Εξίσωση 2: Οξείδωση Υδρογόνου στην Άνοδο της PEMFC	5
Εξίσωση 3: Αναγωγή Οξυγόνου στην Κάθοδο της PEMFC	5
Εξίσωση 4: Αντίδραση στο ηλεκτρόδιο της Ανόδου της PAFC	6
Εξίσωση 5: Αντίδραση στο ηλεκτρόδιο της Καθόδου της PAFC	6
Εξίσωση 6: Αντίδραση στο ηλεκτρόδιο της Ανόδου της AFC	7
Εξίσωση 7: Αντίδραση στο ηλεκτρόδιο της Καθόδου της AFC	7
Εξίσωση 8: Αντίδραση Steam Reforming	8
Εξίσωση 9: Περεταίρω Αντίδραση CO με H_2O	8
Εξίσωση 10: Αντίδραση στο ηλεκτρόδιο της Ανόδου της MCFC	8
Εξίσωση 11: Αντίδραση στο ηλεκτρόδιο της Καθόδου της MCFC	8
Εξίσωση 12: Αντίδραση στο ηλεκτρόδιο της Ανόδου της SOFC	10
Εξίσωση 13: Αντίδραση στο ηλεκτρόδιο της Καθόδου της SOFC	10
Εξίσωση 14: Αντίδραση Φόρτισης μιας Μπαταρίας Λιθίου	18
Εξίσωση 15: Αντίδραση Εκφόρτισης μιας Μπαταρίας Λιθίου	18
Εξίσωση 16: Συνολική Αντίδραση που πραγματοποιείται σε μια Μπαταρία Λιθίου	19
Εξίσωση 17: Βασική Αντίδραση Ηλεκτρόλυσης Νερού	25
Εξίσωση 18: Αντίδραση έκλυσης Υδρογόνου στην Αλκαλική Ηλεκτρόλυση (AWE)	26
Εξίσωση 19: Αντίδραση έκλυσης Υδρογόνου στην Αλκαλική Ηλεκτρόλυση (AWE)	27

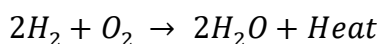
Εξίσωση 20: Αντίδραση στην Άνοδο της PEMWE.....	28
Εξίσωση 21: Αντίδραση στην Κάθοδο της PEMWE	29
Εξίσωση 22: Αντίδραση στην Κάθοδο της AEMWE	30
Εξίσωση 23: Αντίδραση στην Άνοδο της AEMWE	30
Εξίσωση 24: Αντίδραση στην Άνοδο της SOEC	32
Εξίσωση 25: Αντίδραση στην Κάθοδο της SOEC	32
Εξίσωση 26: Χημική Εξίσωση που περιγράφει την δημιουργία ενός Υδριδίου	63
Εξίσωση 27: Αποσύνθεση τριών Σταδίων του Σύνθετου Υδριδίου $NaAlH_4$	69
Εξίσωση 28: Αντίδραση Αποσύνθεσης του $LiBH_4$	72
Εξίσωση 29: Διαδικασία Διάσπασης της NH_3	73
Εξίσωση 30: Αντίδραση Απελευθέρωσης Υδρογόνου από το Αμμωνιακό Βοράνιο	76
Εξίσωση 31: Αντιδράσεις Θερμικής Αποδόμησης του AB	76

Κεφάλαιο 1

Εισαγωγή

1.1 Το Υδρογόνο

Το υδρογόνο H_2 , υπό κανονικές συνθήκες είναι ένα άοσμο, άχρωμο, άγευστο, μη τοξικό αμέταλλο αλλά εξαιρετικά εύφλεκτο διατομικό αέριο. Είναι η πιο άφθονη χημική ουσία στο σύμπαν αλλά και το ελαφρύτερο στοιχείο στον περιοδικό πίνακα. Το υδρογόνο δημιουργεί ενώσεις με τα περισσότερα στοιχεία, γεγονός που το καθιστά αναντικατάστατο. Εξαιτίας των αδύναμων διαμοριακών δεσμών στο μόριο του, χαρακτηρίζεται από πολύ χαμηλά σημεία τήξης και βρασμού. Σε αντίθεση με όλα τα άλλα αέρια, όταν διαστέλλεται από υψηλή προς χαμηλή πίεση σε θερμοκρασία δωματίου, η θερμοκρασία του αυξάνεται αντί να πέφτει. Ακόμη, το υδρογόνο διαθέτει την μεγαλύτερη ειδική ενέργεια και πολύ υψηλή θερμική αγωγιμότητα μεταξύ των άλλων αερίων. Κατά την αντίδραση του με οξυγόνο ή ατμοσφαιρικό αέρα, παράγεται νερό και εκλύεται θερμότητα ύψους 283,83 kJ/mol, σύμφωνα με την παρακάτω χημική αντίδραση:



Εξίσωση 1: Αντίδραση Υδρογόνου με Ατμοσφαιρικό Αέρα

1.2 Το Υδρογόνο ως καύσιμο

Specific Energy, Energy Density & CO2				
Fuel	Specific Energy kJ/g	Density KWH/gal	Chemical Formula	lbs CO2/gal
Propane	50.4	26.8	C3H8	13
Ethanol	29.7	24.7	C2H5OH	13
Gasoline	46.5	36.6	C7H16	20
Diesel	45.8	40.6	C12H26	22
Biodiesel	39.6	35.0	C18H32O2	19
Methane	55.8	27.0	CH4	3
Oil	47.9	40.5	C14H30	20
Wood	14.9	11.3	approx weight	9
Coal	30.2	22.9	approx weight	19
Hydrogen	141.9	10.1	H2	0

*Εικόνα 1: Ειδική Ενέργεια & Ειδική Πυκνότητα διάφορων καυσίμων
Πηγή: ("IMAGE 1" 2016)*

Η ραγδαία ανάπτυξη της παγκόσμιας οικονομίας και οι ιλιγγιώδεις ρυθμοί της σύγχρονης εποχής, έχουν οδηγήσει στην κατανάλωση τεράστιων ποσών ενέργειας και κατά συνέπεια σε ανυπολόγιστες περιβαλλοντολογικές καταστροφές. Έτσι, στόχος των μεγαλύτερων βιομηχανιών παγκοσμίως, είναι η παραγωγή ενέργειας μέσα από συστήματα και τη χρήση πρώτων υλών που υποστηρίζουν την βιωσιμότητα και αφήνουν έως και μηδενικό αποτύπωμα άνθρακα στο περιβάλλον. Το υδρογόνο ως μια χημική ουσία με αφθονία στη φύση, με υψηλή

θερμογόνο δύναμη καύσης αλλά και με την ικανότητα του να αποθηκεύει ικανοποιητικά μεγάλα ποσά ενέργειας, αποτελεί έναν αξιοσημείωτο υποψήφιο που υπόσχεται να δώσει λύση στο ενεργειακό πρόβλημα (Cheng et al. 2024). Στην **εικόνα 1** αναγράφονται οι τιμές της ειδικής ενέργειας, της ειδικής πυκνότητας αλλά και του αποτυπώματος άνθρακα, διάφορων καυσίμων.

Το υδρογόνο δεν αποτελεί ένα εναλλακτικό καύσιμο. Αντιθέτως, για να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο θα πρέπει να παραχθεί και να αποθηκευτεί ξεχωριστά. Θεωρείται επομένως ένας φορέας ενέργειας. Η **εικόνα 2**, παρουσιάζει την κατηγοριοποίηση που επιδέχεται το υδρογόνο ανάλογα με τον τρόπο παραγωγής του και το αποτύπωμα άνθρακα που αφήνει στο περιβάλλον. Η κατηγοριοποίηση είναι η εξής:

- Καφέ υδρογόνο

Το καφέ υδρογόνο είναι αποτέλεσμα της αεριοποίησης του άνθρακα. Η τεχνολογία παραγωγής υδρογόνου από άνθρακα είναι ευρέως διαδεδομένη και αρκετά δοκιμασμένη. Αυτή η μέθοδος έγκειται την σταθερή παραγωγή υδρογόνου σε μεγάλη κλίμακα αλλά και με τον φθηνότερο τρόπο. Παρόλα αυτά, το καφέ υδρογόνο δεν ευνοεί τους στόχους για μια βιώσιμη ανάπτυξη, καθώς οι εκπομπές άνθρακα μέσα από αυτή τη διαδικασία είναι σημαντικές. Προκειμένου αυτή η μέθοδος παραγωγής υδρογόνου να έγκειται στα πλαίσια της πράσινης ανάπτυξης, θα πρέπει να συνδυαστεί με τεχνολογίες ανίχνευσης και δέσμευσης άνθρακα, οι οποίες είναι αρκετά δαπανηρές.

- Γκρι υδρογόνο

Το γκρι υδρογόνο είναι αποτέλεσμα της αναμόρφωσης του φυσικού αερίου, υπό την μέθοδο αναμόρφωσης του μεθανίου με ατμό (SMR). Αυτή τη στιγμή αποτελεί την πιο εδραιωμένη μέθοδο παραγωγής υδρογόνου, αλλά εξαιτίας των υψηλών συνθηκών θερμοκρασιών και πιέσεων που αναπτύσσονται, η διεργασία αυτή καθίσταται εξαιρετικά ενεργοβόρα, με υψηλά λειτουργικά κόστη και σημαντικές εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου.

- Μπλε υδρογόνο

Το μπλε υδρογόνο αποτελεί μια πιο φιλική προς το περιβάλλον εκδοχή του γκρι υδρογόνου. Παράγεται όταν η διαδικασία αναμόρφωσης του φυσικού αερίου συνδυάζεται με την τεχνολογία δέσμευσης και αποθήκευσης του διοξειδίου του άνθρακα (CCS). Με τη μέθοδο αυτή περιορίζεται το CO₂ έως και 90% και αποθηκεύεται σε κατάλληλους γεωλογικούς σχηματισμούς. Αποτελεί μια τεχνικά ώριμη τεχνολογία, που μπορεί να υποστηρίξει την απανθρακοποίηση των βιομηχανικών τομέων με υψηλές εκπομπές άνθρακα.

- Τυρκουάζ υδρογόνο

Παράγεται μέσα από τη διαδικασία της πυρόλυσης μεθανίου. Με τη χρήση θερμότητας το μεθάνιο διασπάται σε υδρογόνο και στερεό άνθρακα, ο οποίος μπορεί να αποθηκευτεί μόνιμα ή και να χρησιμοποιηθεί σε βιομηχανίες όπως η παραγωγή χάλυβα. Ενισχύεται έτσι ένα ευρύ κλίμα ανακύκλωσης στην παγκόσμια οικονομία. Η μέθοδος αυτή χαρακτηρίζεται από μηδενικές εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα.

- Ροζ υδρογόνο

Η παραγωγή του ροζ υδρογόνου γίνεται με τη χρήση πυρηνικής ενέργειας. Τα πλεονεκτήματα από τη χρήση πυρηνικής ενέργειας είναι οι μηδενικές εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου, η χρήση νερού ως πρώτη ύλη αλλά και οι πολύ υψηλές αποδόσεις σε μεγάλες κλίμακες.

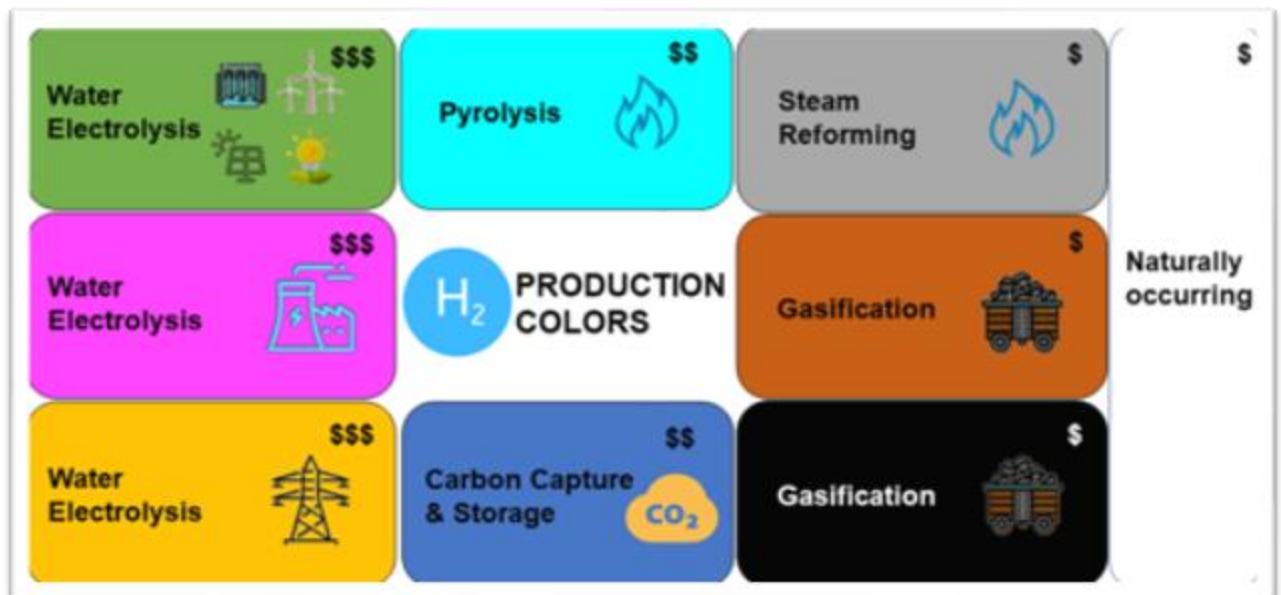
Πρόκειται για μια μορφή συμβατικής ηλεκτρόλυσης νερού, όπου η ενέργεια για την λειτουργία του ηλεκτρολύτη διοχετεύεται από εργοστάσια πυρηνικής ενέργειας.

- Κίτρινο υδρογόνο

Για την παραγωγή κίτρινου υδρογόνου, η ενέργεια που χρησιμοποιείται για την ηλεκτρόλυση προέρχεται από το κοινό ηλεκτρικό δίκτυο, το οποίο συνήθως αποτελεί ένα μείγμα ανανεώσιμων και μη πηγών ενέργειας (ηλιακή, άνθρακας, φυσικό αέριο). Αυτή η προσέγγιση καθίσταται για αυτό τον λόγο, λιγότερο βιώσιμη από περιβαλλοντική άποψη σε σχέση με το πράσινο υδρογόνο.

- Πράσινο υδρογόνο

Αποτελεί την καθαρότερη μορφή υδρογόνου, καθώς λαμβάνεται μέσω της ηλεκτρόλυσης του νερού και τη χρήση ηλεκτρικής ενέργειας αποκλειστικά και μόνο από ανανεώσιμες πηγές. Είναι η πιο ακριβή μέθοδος παραγωγής υδρογόνου και αυτή που επιδέχεται τα περισσότερα περιθώρια εξέλιξης. Ωστόσο, αποτελεί στόχο για τις μεγαλύτερες πολυεθνικές βιομηχανίες, καθώς επιφυλάσσει μια πράσινη οικονομία με μηδενικές εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα (Huang, Balcombe, and Feng 2023).



Εικόνα 2: Τα διάφορα χρώματα του υδρογόνου ανάλογα με τον τρόπο παρασκευής του
Πηγή: ("IMAGE 2" 2015)

Κεφάλαιο 2

Ηλεκτροχημικές Συσκευές Μετατροπής – Αποθήκευσης Ενέργειας

2.1 Γενικά

Οι ηλεκτροχημικές διεργασίες, όπως και οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, αποτελούν πολλά υποσχόμενες στρατηγικές λόγω της αποδοτικότητας τους, που μπορούν να διευθύνουν τις συμβατικές τεχνικές αποθήκευσης και μετατροπής ενέργειας. Οι ηλεκτροχημικές συσκευές χρησιμοποιούν χημική ενέργεια μέσω αντιδράσεων και τη μετατρέπουν σε ηλεκτρική, επιτυγχάνοντας έως και μηδενικές εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα. Μπορούν επίσης να την αποθηκεύσουν προς μελλοντική της χρήση (*Raveendran, Chandran, and Dhanusuraman 2024*). Ανάμεσα στις ηλεκτροχημικές συσκευές αποθήκευσης ενέργειας, βρίσκονται οι μπαταρίες και οι πυκνωτές (*Veerasamy et al. 2024*). Αντίστοιχα, τις ηλεκτροχημικές συσκευές μετατροπής ενέργειας αποτελούν οι κυψέλες καυσίμου και οι κυψέλες ηλεκτρόλυσης. Τέλος, ως ηλεκτροχημικές συσκευές μπορούν να θεωρηθούν και οι αισθητήρες, οι οποίοι μετατρέπουν την χημική πληροφορία σε ηλεκτρικό σήμα (*Olabinatan et al. 2024*).

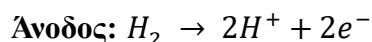
2.2 Κυψέλες Καυσίμου

Οι κυψέλες καυσίμου βρίσκουν πληθώρα εφαρμογών όπως στην τηλεπικοινωνία, σε βιομηχανικές εγκαταστάσεις, στα μέσα μαζικής μεταφοράς συμπεριλαμβανομένου της αυτοκινητοβιομηχανίας, των πλοίων και των αεροσκαφών. Ακόμη, ανταποκρίνονται στην δημιουργία φορητών συσκευών αλλά και στην δυνατότητα παροχής ενέργειας σε απομακρυσμένες περιοχές, όπου το σύστημα δικτύωσης είναι αδύναμο ή και σε ορισμένες περιπτώσεις ανύπαρκτο. Λόγος γίνεται για την αποδοτικότητα τους η οποία μπορεί να ξεπεράσει και το 80%, σε αντίθεση με τις συμβατικές μεθόδους παραγωγής ενέργειας, για την απλότητα στον σχεδιασμό τους, καθώς και για την αξιοπιστία κατά τη λειτουργία τους. (*Mekhilef, Saidur, and Safari 2012*) Το σύστημα μιας κυψέλης καυσίμου αποτελείται από δύο ηλεκτρόδια, την άνοδο και την κάθοδο, τον ηλεκτρολύτη αναμεσαί τους και το εξωτερικό κύκλωμα. Κριτήριο κατηγοριοποίησης των κυψελών καυσίμου είναι ο ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιείται στο εσωτερικό τους (*D Liu 2021*) (*Y Liu 2020*).

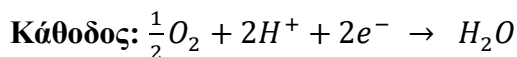
2.2.1 Κυψέλη Καυσίμου Πολυμερικής Μεμβράνης (PEMFC)

Οι PEMFC είναι από τους πιο διαδεδομένους τύπους κυψελών καυσίμων. Χρησιμοποιείται κυρίως σε εφαρμογές που απαιτούν γρήγορη εκκίνηση και υψηλή απόδοση, όπως σε ηλεκτρικά αυτοκίνητα, σταθμούς παροχής ενέργειας και φορητές συσκευές. Ο καταλύτης σε αυτή την κυψέλη είναι μια πολυμερική μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων, συνήθως κατασκευασμένη από υλικά όπως το Nafion. Όπως φαίνεται και στην **εικόνα 3**, στην άνοδο εισέρχεται το υδρογόνο και πραγματοποιείται η αντίδραση της οξείδωσης (*R Wu 2019*), από την οποία προκύπτουν τα πρωτόνια και τα ηλεκτρόνια. Αντίστοιχα στην κάθοδο εισέρχεται το οξυγόνο από τον ατμοσφαιρικό αέρα και εκεί πραγματοποιείται η αντίδραση της αναγωγής. Ο ηλεκτρολύτης επιτρέπει τη μεταφορά των πρωτονίων από το εσωτερικό του, αλλά εμποδίζει αυτή των ηλεκτρονίων. Τα ηλεκτρόνια αναγκάζονται έτσι να κινηθούν μέσω ενός εξωτερικού κυκλώματος, δημιουργώντας ηλεκτρικό ρεύμα. Η τελική αντίδραση που πραγματοποιείται είναι μεταξύ των πρωτονίων, των ηλεκτρονίων και του οξυγόνου, που λαμβάνει χώρα στην κάθοδο (*C Molochas*

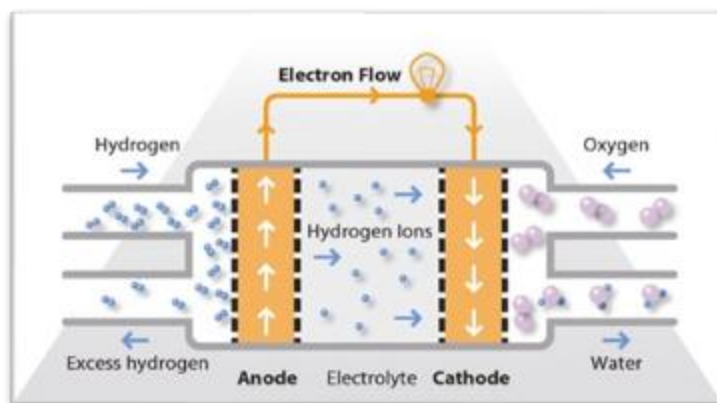
2021). Ως αποτέλεσμα αυτής της διεργασίας είναι η παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος, θερμότητας και νερού. Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται είναι οι εξής:



Εξίσωση 2: Οξείδωση Υδρογόνου στην Άνοδο της PEMFC



Εξίσωση 3: Αναγωγή Οξυγόνου στην Κάθοδο της PEMFC



Εικόνα 3: Λειτουργία PEMFC

Πηγή: ("IMAGE 3" 2016)

Ανάλογα την θερμοκρασία λειτουργίας της PEMFC, μπορούμε να διακρίνουμε τις κυψέλες αυτές σε δύο διαφορετικούς τύπους: στις χαμηλής θερμοκρασίας κυψέλες πολυμερικής μεμβράνης και στις υψηλής θερμοκρασίας (LT-PEMFC και HT-PEMFC). Η LT-PEMFC λειτουργεί σε θερμοκρασίες 60-80 °C ενώ αντίστοιχα η HT-PEMFC σε θερμοκρασίες 110-180 °C (Alaswad et al. 2016). Στο παρακάτω πίνακάκι συνοψίζονται οι διαφορές μεταξύ LT-PEMFC και HT-PEMFC (CG Vayenas 1990).

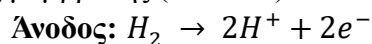
Πίνακας 1: Σύγκριση των LT-PEMFC και HT-PEMFC

	LT-PEMFC	HT-PEMFC
Operating Temperature	60-80 °C	110-180°C
Electrolyte Material	Nafion	Nafion / Polybenzimidazol (PBI)
Catalyst	Platinum	Platinum – Ruthenium
Electrical Efficiency	40-60 %	50-60 %

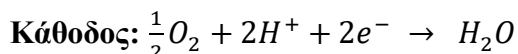
2.2.2 Κυψέλη Καυσίμου Φωσφορικού Οξέος (PAFC)

Οι PAFC είναι οι πιο ώριμες τεχνολογικά κυψέλες καυσίμου όσον αφορά την δομή του συστήματος τους και τις δραστηριότητες εμπορευματοποίησης τους, καθώς μελετώνται και χρησιμοποιούνται πάνω από 20 χρόνια. Οι συγκεκριμένες κυψέλες καυσίμου χρησιμοποιούν ως ηλεκτρολύτη υγρό φωσφορικό οξύ. Το φωσφορικό οξύ είναι εγκλωβισμένο σε μια δομή που αποτελείται από καρβίδιο του πυριτίου, με τη βοήθεια του πολυτετραφθοροαιθυλενίου (PTFE), το

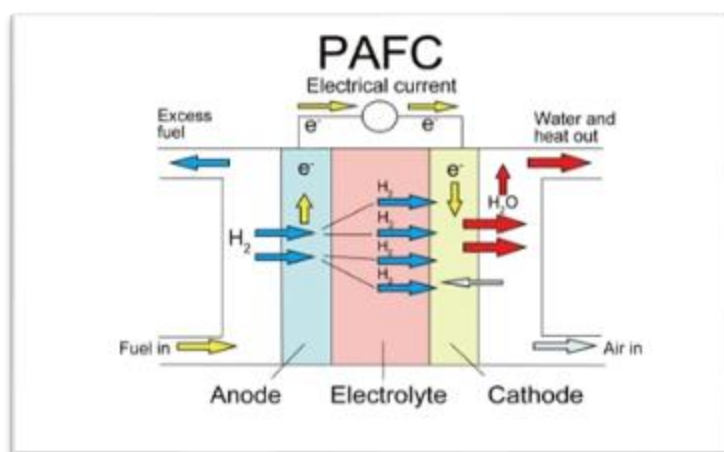
οποίο λειτουργεί ως δεσμευτικό υλικό για την σταθεροποίηση της δομής. Οι μικροί πόροι στη δομή αυτής της μήτρας συγκρατούν το οξύ στη θέση του μέσω του μηχανισμού της τριχοειδούς δράσης. Δηλαδή, η τριχοειδής δράση επιτρέπει στο οξύ να παραμένει παγιδευμένο στους πόρους της δομής λόγω των δυνάμεων συνοχής και προσκόλλησης. Κατά τη λειτουργία της κυψέλης, ένα μέρος του φωσφορικού οξέος μπορεί να απομακρυνθεί από την μήτρα και να μεταφερθεί στις ροές του καυσίμου ή του οξειδωτικού. Με την πάροδο του χρόνου, αυτή η απώλεια μπορεί να επηρεάσει την απόδοση του συστήματος. Για αυτόν τον λόγο, είναι σημαντική η τακτική επίβλεψη του συστήματος και η προσθήκη φωσφορικού οξέος όταν κρίνεται αναγκαία, ώστε να διαφυλάσσεται η σταθερότητα και η αποδοτικότητα της λειτουργίας της κυψέλης. Τα ηλεκτρόδια της ανόδου και της κάθοδου είναι κατασκευασμένα από πορώδη άνθρακα, επικαλυμμένο με καταλύτη από πλατίνα, ο οποίος επιταχύνει τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις. Αναφορικά με την **εικόνα 4**, όπως και στις PEMFs το υδρογόνο (καύσιμο) εισέρχεται στην άνοδο και το οξυγόνο (οξειδωτικό) στην κάθοδο (Nagamoto 2001). Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται είναι αντίστοιχες με αυτές της κυψέλης καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης (PEMFC):



Εξίσωση 4: Αντίδραση στο ηλεκτρόδιο της Ανόδου της PAFC



Εξίσωση 5: Αντίδραση στο ηλεκτρόδιο της Καθόδου της PAFC



Εικόνα 4: Λειτουργία PAFC

Πηγή: ("IMAGE 4" 2015)

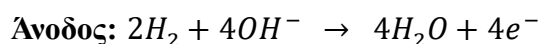
Για τη βέλτιστη απόδοση της PAFC, η θερμοκρασία λειτουργίας πρέπει να κυμαίνεται μεταξύ των 190-210 °C. Η θερμοκρασία λειτουργίας στους 190 °C εξασφαλίζει ότι το νερό που σχηματίζεται στην κάθοδο εξατμίζεται και απομακρύνεται ως ατμός. Αυτό αποτρέπει τη συσσώρευση υγρασίας στον καταλύτη, διαφυλάσσοντας έτσι την αποδοτικότητα της κυψέλης καυσίμου. Κάτω από τους 190 °C, το παραγόμενο νερό διαλύεται στον ηλεκτρολύτη και δεν απομακρύνεται ως ατμός. Στην περίπτωση που η θερμοκρασία λειτουργίας ξεπεράσει τους 210 °C, το φωσφορικό οξύ αρχίζει να αποσυντίθεται, γεγονός που μειώνει την αποτελεσματικότητα και την σταθερότητα της κυψέλης καυσίμου. Προκειμένου η θερμοκρασία λειτουργίας να κυμαίνεται εντός του κατάλληλου εύρους, τοποθετούνται πλάκες άνθρακα που φέρουν κανάλια ψύξης, προλαμβάνοντας την υπερθέρμανση που θα μπορούσε να μειώσει την απόδοση ή να προκαλέσει βλάβες. Τέλος, οι PAFC παρουσιάζουν ηλεκτρικές αποδόσεις μεγέθους 36-42% με βάση την ανώτερη θερμογόνο δύναμη (HHV). Δηλαδή,

το 36-42% της συνολικής χημικής ενέργειας του καυσίμου, μετατρέπεται σε ηλεκτρική ενέργεια (Nagamoto 2001).

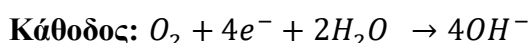
2.2.3 Αλκαλική Κυψέλη Καυσίμου (AFC)

Η αλκαλική κυψέλη καυσίμου είναι πρακτικά από τις παλαιότερες κυψέλες καυσίμου που έχουν δημιουργηθεί. Σήμα κατατεθέν αποτελεί η χρήση της στο διαστημικό πρόγραμμα Apollo των Η.Π.Α στα μέσα της δεκαετίας του 1960. Σήμερα, η ανάπτυξη των AFC έχει τραβήξει την προσοχή των ερευνητών λόγω των πλεονεκτημάτων που προσφέρει, όπως η υψηλή απόδοση, η χαμηλή θερμοκρασία λειτουργίας αλλά και το μειωμένο κόστος σε σχέση με άλλες κυψέλες καυσίμου. Ο ηλεκτρολύτης σε αυτή την κυψέλη καυσίμου είναι το υδροξείδιο του καλίου (KOH). Σύμφωνα με τη συμβατική μέθοδο, ως καύσιμο χρησιμοποιείται καθαρό υδρογόνο, το οποίο εισάγεται στην άνοδο, ενώ αντίστοιχα το οξυγόνο εισάγεται στην κάθοδο (Dawahdeh, Al-Nimr, and Al-Sarhan 2025). Εξαιτίας όμως της ραγδαίας ανάπτυξης που έχουν επιδεχτεί οι Αλκαλικές Κυψέλες Καυσίμου, πλέον ως καύσιμο μπορεί να χρησιμοποιηθεί αιθανόλη, η γλυκόζη και το βοροϋδρίδιο και ο ηλεκτρολύτης μπορεί να είναι είτε υγρός είτε στερεός. Μέσα από μελέτες έχει αποδειχθεί πως οι αντιδράσεις οξείδωσης και αναγωγής, πραγματοποιούνται γρηγορότερα σε ένα αλκαλικό περιβάλλον από ότι σε ένα όξινο. Το αλκαλικό περιβάλλον συνεισφέρει στην υψηλότερη απόδοση του συστήματος και ενισχύει την αγωγιμότητα της μεμβράνης ανταλλαγής ιόντων. Επιπλέον, λόγω της υψηλής αγωγιμότητας του αλκαλικού περιβάλλοντος της AFC, υποστηρίζεται η χρήση πιο φθηνών μετάλλων ως καταλύτες και η κατάργηση του λευκόχρυσου (πλατίνας) και άλλων ευγενών μετάλλων (Tan et al. 2018).

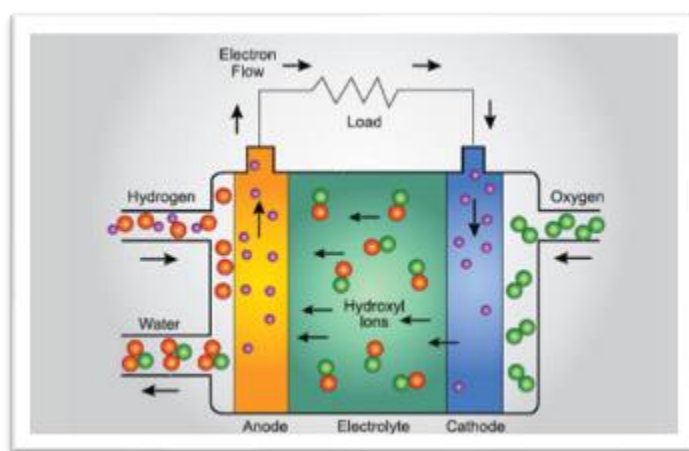
Όπως παρουσιάζεται στην **εικόνα 5**, στην AFC το οξυγόνο λαμβάνει τα ηλεκτρόνια από το εξωτερικό κύκλωμα, δημιουργώντας ιόντα υδροξειδίου μέσα στον ηλεκτρολύτη. Τα ιόντα αυτά μεταφέρονται μέσω του ηλεκτρολύτη στην άνοδο, όπου αντιδρούν με το υδρογόνο προς δημιουργία νερού και ελεύθερων ηλεκτρονίων (Kamran 2023). Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται είναι:



Εξίσωση 6: Αντίδραση στο ηλεκτρόδιο της Ανόδου της AFC



Εξίσωση 7: Αντίδραση στο ηλεκτρόδιο της Καθόδου της AFC

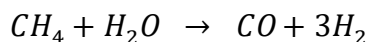
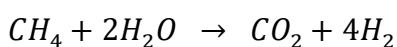


Εικόνα 5: Λειτουργία AFC

Πηγή: ("IMAGE 5" 2018)

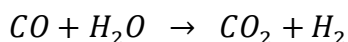
2.2.4 Κυψέλη Καυσίμων Ανθρακικών Αλάτων (MCFC)

Οι κυψέλες καυσίμου τηγμένων ανθρακικών αλάτων (MCFC), είναι ένας τύπος κυψέλης που λειτουργεί σε υψηλές θερμοκρασίες, γεγονός που την καθιστά σημαντική στο ενεργειακό πεδίο για δύο κύριους λόγους. Πρώτον, αυτή η κυψέλη μπορεί να τροφοδοτηθεί με φυσικό αέριο, χωρίς να απαιτείται η ύπαρξη υδρογόνου. Δεύτερον, τα καυσάερια που παράγονται έχουν επίσης υψηλή θερμοκρασία και μπορούν να αξιοποιηθούν για περεταίρω χρήση, αυξάνοντας την συνολική απόδοση του συστήματος. Το εύρος θερμοκρασίας αυτών των κυψελών είναι μεταξύ 600-700 °C, υποστηρίζοντας έτσι τη χρήση φυσικού αερίου, το οποίο μέσα στη κυψέλη υφίσταται μια χημική αντίδραση που ονομάζεται αναμόρφωση ατμού (steam reforming). Η αναμόρφωση είναι η αντίδραση των υδρατμών με το φυσικό αέριο, παράγοντας είτε υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα, είτε υδρογόνο και μονοξείδιο του άνθρακα, σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:



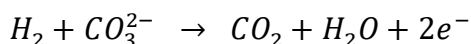
Εξίσωση 8: Αντίδραση Steam Reforming

Τα μόρια του μονοξειδίου του άνθρακα αντιδρούν περεταίρω με τους υδρατμούς προς δημιουργία υδρογόνου και διοξειδίου το άνθρακα, σύμφωνα με την αντίδραση:



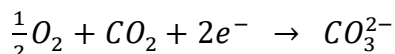
Εξίσωση 9: Περεταίρω Αντίδραση CO με H₂O

Το ηλεκτρόδιο της ανόδου είναι κατασκευασμένο από ένα κράμα νικελίου και χρωμίου. Το χρώμιο έχει προστατευτικό ρόλο. Αποτρέπει τον σχηματισμό σωματιδίων που φράσσουν τους πόρους της ανόδου. Στην άνοδο η αντίδραση που πραγματοποιείται είναι μεταξύ του υδρογόνου και των ανθρακικών ιόντων, σχηματίζοντας νερό, διοξείδιο του άνθρακα και δύο ηλεκτρόνια, σύμφωνα με την αντίδραση:

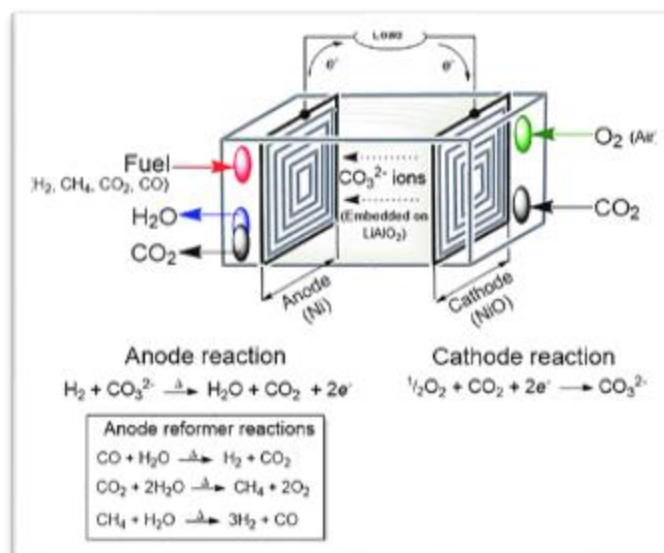


Εξίσωση 10: Αντίδραση στο ηλεκτρόδιο της Ανόδου της MCFC

Η κάθοδος είναι κατασκευασμένη από οξείδιο του νικελίου. Το στρώμα του ηλεκτροδίου της καθόδου είναι πιο λεπτό από το αντίστοιχο της ανόδου, με σκοπό την μείωση της αντίστασης και την διευκόλυνση στη ροή των ηλεκτρονίων στο εσωτερικό της, ενισχύοντας έτσι την απόδοση της διαδικασίας. Η **εικόνα 6** αναλύει την αρχή λειτουργίας της MCFC. Στη κάθοδο πραγματοποιείται η αντίδραση μεταξύ του οξυγόνου που εισέρχεται με τον ατμοσφαιρικό αέρα, των ηλεκτρονίων που καταφθάνουν από την άνοδο μέσω του εξωτερικού κυκλώματος και του διοξειδίου του άνθρακα που εισέρχεται είτε από την άνοδο, είτε από τον ατμοσφαιρικό αέρα, είτε από κάποια εξωτερική πηγή. Προϊόν αυτής της αντίδρασης είναι το ανθρακικό ιόν που περνά μέσα από τον ηλεκτρολύτη στη μεριά της ανόδου.



Εξίσωση 11: Αντίδραση στο ηλεκτρόδιο της Καθόδου της MCFC



Εικόνα 6: Λειτουργία MCFC

Πηγή: ("IMAGE 6" 2018)

Ο ηλεκτρολύτης αποτελείται από 68% ανθρακικού λιθίου (Li_2CO_3) και 32% ανθρακικού καλίου (K_2CO_3) και επιτρέπει στα ανθρακικά ιόντα να διαπερνούν το εσωτερικό του, εμποδίζοντας την ίδια στιγμή τη διόδο των ηλεκτρονίων.

Λόγω των υψηλών θερμοκρασιών λειτουργίας των MCFCs, οι εφαρμογές τους αφορούν κυρίως τη σταθερή παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας μεγάλης κλίμακας από περίπου 3 έως 60 MW. Είναι κατάλληλες για την παροχή ενέργειας σε βιομηχανικές εγκαταστάσεις αλλά και για την αποκεντρωμένη παραγωγή ενέργειας, η οποία συμβάλλει στην ενίσχυση της απόδοσης των καυσίμων και στην ελαχιστοποίηση των απωλειών, σε αντίθεση με τη μετάδοση του ηλεκτρισμού από κεντρικές μονάδες. Οι MCFCs μπορούν να επιτύχουν αποδόσεις έως και 60%, αλλά αν η παραγόμενη θερμότητα αξιοποιηθεί σε έναν συνδυασμένο κύκλο (combined cycle), η συνολική απόδοση μπορεί να ξεπεράσει το 80% (π.χ. σε gas turbine) (Guaitolini and Fardin 2018).

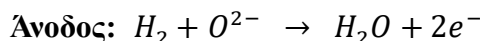
2.2.5 Κυψέλες Καυσίμου Στερεού Οξειδίου (SOFC)

Η Κυψέλη Καυσίμου Στερεού Οξειδίου (SOFC), είναι η δεύτερη σημαντικότερη κυψέλη υψηλής θερμοκρασίας που βρίσκεται υπό εξέλιξη. Το χαρακτηριστικό που τη διακρίνει από τις άλλες, είναι η χρήση στερεού ηλεκτρολύτη. Ο στερεός ηλεκτρολύτης βασίζεται στο οξείδιο του ζirkονίου (ZrO_2), που γίνεται αγωγίμο όταν εμπλουτίζεται με μικρές ποσότητες άλλων οξειδίων, όπως το οξείδιο του υτρίου. Ο ρόλος αυτών των οξειδίων είναι να δημιουργήσουν ελαττώματα στο κρυσταλλικό πλέγμα της ζirkονίας, επιτρέποντας την κίνηση των ιόντων οξυγόνου. Ωστόσο, αυτή η αγωγιμότητα γίνεται σημαντική μόνο σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες. Για αυτόν τον λόγο, η κυψέλη πρέπει να λειτουργεί περίπου στους 1000 °C (SL Douvartzides 2003).

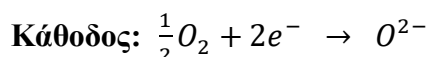
Η λειτουργία της SOFC βασίζεται στη μεταφορά ιόντων οξυγόνου μέσω του στερεού ηλεκτρολύτη, όπως παρουσιάζεται στην **εικόνα 7**. Η διαδικασία με τη διάσπαση του οξυγόνου γίνεται στην κάθοδο, όπου τα μόρια οξυγόνου λαμβάνουν ηλεκτρόνια και μετατρέπονται σε αρνητικά φορτισμένα ιόντα οξυγόνου (O^{2-}). Αυτά τα ιόντα κινούνται μέσα από τον ηλεκτρολύτη προς την άνοδο. Ταυτόχρονα, το υδρογόνο που παρέχεται στην άνοδο, διασπάται σε πρωτόνια (H^+) και

ηλεκτρόνια (e^-). Τα ηλεκτρόνια ακολουθούν το εξωτερικό κύκλωμα, παράγοντας ηλεκτρικό ρεύμα, ενώ τα ιόντα υδρογόνου αντιδρούν με τα ιόντα οξυγόνου, σχηματίζοντας νερό. Λόγω της υψηλής θερμοκρασίας λειτουργίας, το νερό εξατμίζεται και αποβάλλεται υπό την μορφή ατμού, συμβάλλοντας στη συνεχή ροή της αντίδρασης (Breeze 2014).

Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται είναι:



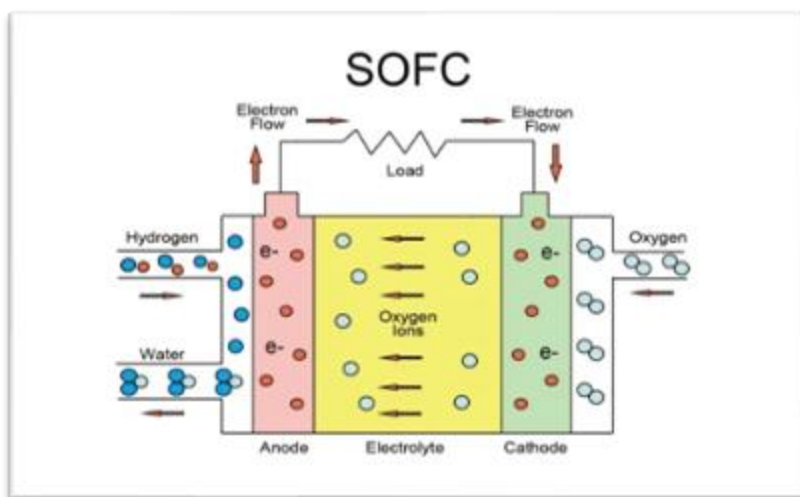
Εξίσωση 12: Αντίδραση στο ηλεκτρόδιο της Ανόδου της SOFC



Εξίσωση 13: Αντίδραση στο ηλεκτρόδιο της Καθόδου της SOFC

Η άνοδος είναι συνήθως κατασκευασμένη από μεταλλικό νικέλιο, διασκορπισμένο σε κεραμικό πλέγμα. Αντίστοιχα η κάθοδος αποτελείται από αγωγίμο οξείδιο. Η υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας, εξαλείφει την ανάγκη για χρήση πολύτιμων καταλυτών όπως της πλατίνας. Ακόμη, το νικέλιο στην άνοδο, λειτουργεί ταυτόχρονα ως ηλεκτρόδιο και ως επιφάνεια αναμόρφωσης του φυσικού αερίου, όπου οι αντιδράσεις μετατρέπουν το μεθάνιο σε υδρογόνο και μονοξείδιο του άνθρακα, τα οποία στη συνέχεια συμμετέχουν στις κύριες αντιδράσεις οξείδωσης και αναγωγής (E Gorbova 2008).

Οι SOFC είναι γνωστές για την υψηλή τους αποδοτικότητα στη μετατροπή της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική, με τη θεωρητική απόδοση να προσεγγίζει το 60%. Ωστόσο στην πράξη, η απόδοση είναι συνήθως χαμηλότερη εξαιτίας των απωλειών θερμότητας και ηλεκτρικής αντίστασης. Το πρακτικό όριο θεωρείται γύρω στο 50%. Σημαντικό πλεονέκτημα όμως αποτελεί το γεγονός της δυνατότητας εκμετάλλευσης της παραγόμενης θερμότητας από την κυψέλη, σε συστήματα συνδυασμένων κύκλων (αεριοστρόβιλοι-ατμοστρόβιλοι), εκτινάζοντας την συνολική ενεργειακή απόδοση πάνω από το 70% (J Lyagaeva 2017).



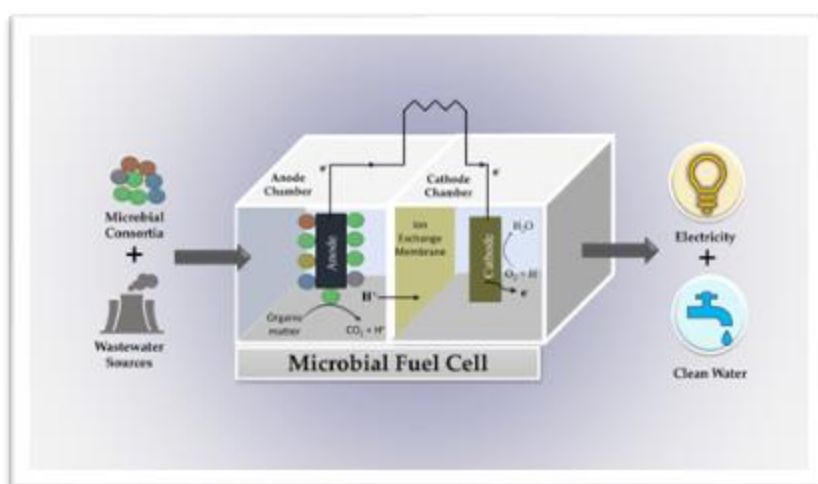
Εικόνα 7: Λειτουργία SOFC

Πηγή: ("IMAGE 7" 2014)

2.2.6 Μικροβιακή Κυψέλη Καυσίμου (MFC)

Η μικροβιακή κυψέλη καυσίμου αποτελεί παράδειγμα μιας βιώσιμης τεχνολογίας που αξιοποιεί φυσικούς βιολογικούς μηχανισμούς για την παραγωγή ενέργειας. Πηγή παραγωγής ενέργειας λοιπόν, είναι μικροοργανισμοί, βακτήρια και ένζυμα που επιδέχονται μια σειρά οξειδωτικών

αντιδράσεων (απώλεια ηλεκτρονίων) στην άνοδο της κυψέλης. Οι μικροοργανισμοί αυτοί διασπούν οργανικές ενώσεις (όπως γλυκόζη ή λιπαρά οξέα) ή άλλες ουσίες και παράγουν ηλεκτρόνια και πρωτόνια. Η **εικόνα 8** παρουσιάζει τον τρόπο λειτουργίας της MFC. Τα ηλεκτρόνια και σε αυτόν τον τύπο κυψέλης, μεταφέρονται από την άνοδο στη κάθοδο μέσω ενός εξωτερικού κυκλώματος, παράγοντας ηλεκτρικό ρεύμα, ενώ τα πρωτόνια περνούν μέσα από μια μεμβράνη ανταλλαγής ιόντων. Στη κάθοδο, τα ηλεκτρόνια και τα πρωτόνια που καταφθάνουν συνδυάζονται με οξυγόνο προς τη δημιουργία νερού (*Ravinuthala et al. 2022*). Τα βακτήρια σε μια MFC λειτουργούν ως βιοκαταλύτες, προωθώντας τη διάσπαση της οργανικής ύλης για την παραγωγή ηλεκτρονίων. Τα βακτήρια αυτά έχοντας την ικανότητα να μεταδίδουν τα παραγόμενα ηλεκτρόνια απευθείας στο ηλεκτρόδιο της ανόδου, έχουν πάρει την ονομασία εξωηλεκτρογόνα βακτήρια. Η παρουσία τους ευνοεί την αποτελεσματικότητα της κυψέλης, καθώς επιτρέπει τη μετατροπή οργανικών αποβλήτων σε ηλεκτρική ενέργεια χωρίς να απαιτούνται σύνθετες χημικές αντιδράσεις (*Manikandan et al. 2023*). Ακόμη, τα υλικά από τα οποία είναι κατασκευασμένα τα ηλεκτρόδια και ο καταλύτης μιας μικροβιακής κυψέλης καυσίμου, επηρεάζουν τόσο το κόστος όσο και την απόδοση της. Για τα ηλεκτρόδια της, τα ανθρακο-βασισμένα υλικά προσφέρουν υψηλή αγωγιμότητα και σταθερότητα, γεγονός που τα καθιστά ιδανική επιλογή. Υποψήφια υλικά που βρίσκονται υπό μελέτη και έχουν στόχο να μειώσουν το κόστος της κυψέλης, είναι το ανοξείδωτο ατσάλι και τα μεταλλικά ιόντα. Αντίστοιχα για τον καταλύτη, η χρήση πλατίνας αυξάνει το κόστος χωρίς αντίστοιχη εμπορική βιωσιμότητα, ενώ ο γραφίτης μέσω της επεξεργασίας του με νιτρικό οξύ, αποτελεί μια αξιοσημείωτη, χαμηλού κόστους, εναλλακτική λύση. Τέλος, η MFC τεχνολογία θεωρείται πολλά υποσχόμενη για την παραγωγή βιώσιμης ενέργειας με χαμηλό κόστος, ενώ οι συνεχιζόμενες έρευνες ενδέχεται να φέρουν επαναστατικές λύσεις στη παραγωγή εναλλακτικής ενέργειας (*Bazina et al. 2023*).



Εικόνα 8: Λειτουργία MFC
 Πηγή: ("IMAGE 8" 2023)

2.3 Πυκνωτές - Μπαταρίες

2.3.1 Διαφορές Πυκνωτή – Μπαταρίας

Παρά το γεγονός ότι τόσο οι μπαταρίες όσο και οι πυκνωτές αποθηκεύουν ενέργεια και την απελευθερώνουν για να τροφοδοτήσουν συσκευές, ο τρόπος λειτουργίας τους είναι διαφορετικός. Η κύρια διαφορά τους είναι το γεγονός ότι ένας πυκνωτής αποθηκεύει

ηλεκτροστατική ενέργεια σε ένα ηλεκτρικό πεδίο και εκφορτίζεται γρήγορα όταν απαιτείται ενέργεια, ενώ στη μπαταρία η ηλεκτροστατική ενέργεια αποθηκεύεται σε μορφή χημικής ενέργειας, την οποία αργότερα μετατρέπει σε ηλεκτρική. Στον παρακάτω πίνακα συνοψίζονται οι βασικές διαφορές ανάμεσα στις δύο αυτές συσκευές.

Πίνακας 2: Διαφορές Μπαταρίας – Πυκνωτή

Πυκνωτής	Μπαταρία
Παθητικό στοιχείο ενός κυκλώματος	Ενεργό στοιχείο ενός κυκλώματος
Χαμηλή πυκνότητα ενέργειας	Υψηλή πυκνότητα ενέργειας
Γρήγορη φόρτιση-εκφόρτιση	Αργή φόρτιση-εκφόρτιση
Αποφορτίζεται στιγμιαία	Αποφορτίζεται αργά
Ραγδαία πτώση Τάσης κατά την εκφόρτιση	Παροχή συνεχούς Τάσης
Υψηλό κόστος	Χαμηλότερο κόστος από πυκνωτή

Επεξήγηση Βασικών Όρων του Πίνακα

1. Ένα **παθητικό στοιχείο** αποθηκεύει ή καταναλώνει ενέργεια από το σύστημα. Αντίθετα, ένα ενεργό στοιχείο παρέχει ρεύμα σε ένα σύστημα.
2. Η **πυκνότητα ενέργειας** αναφέρεται στο ποσό ενέργειας που μπορεί να αποθηκευτεί ανά μονάδα όγκου ή μάζας ενός συστήματος ή υλικού.
3. Η **συνεχής Τάση** είναι μια σταθερή ηλεκτρική τάση που δεν μεταβάλλεται με τον χρόνο, ενώ η πτώση Τάσης χαρακτηρίζεται από μια μείωση της Τάσης καθώς το ρεύμα διαρρέει ένα κύκλωμα, λόγω κάποιας αντίστασης (“Differences Between Capacitors & Batteries” 2017).

2.3.2 Πυκνωτές

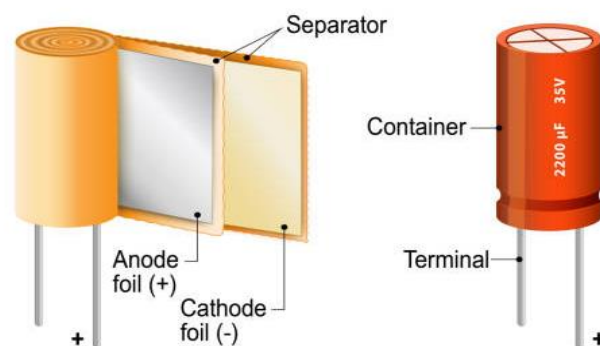
2.3.2.1 Δομή & Λειτουργία

Ο πυκνωτής είναι ένα παθητικό, ηλεκτρικό στοιχείο που έχει την ικανότητα να αποθηκεύει ηλεκτρική ενέργεια σε ένα ηλεκτρικό πεδίο. Αποτελείται από δύο ηλεκτρόδια (πλάκες), τα οποία διαχωρίζονται από ένα διηλεκτρικό υλικό (μονωτικό). Ο πυκνωτής συνδέεται σε σειρά με μια αντίσταση και μια πηγή συνεχούς τάσης (DC), με αποτέλεσμα την ροή ηλεκτρικού ρεύματος εντός του κυκλώματος, τη φόρτιση του πυκνωτή και τη δημιουργία ενός ηλεκτρικού πεδίου στον χώρο μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων. Η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου είναι ανάλογη με την τάση που αναπτύσσεται στον πυκνωτή. Ωστόσο, η τάση στον πυκνωτή χρειάζεται κάποιο χρονικό διάστημα για να εξισωθεί με την τάση της πηγής συνεχούς ρεύματος. Για να καθοριστεί ο ρυθμός με τον οποίο ο πυκνωτής φορτίζεται και εκφορτίζεται, χρησιμοποιούμε τη σταθερά του χρόνου τ . Πιο συγκεκριμένα, κατά τη διαδικασία φόρτισης, το τ είναι ο χρόνος που απαιτείται για να φτάσει η τάση του πυκνωτή στο 67% της μέγιστης τάσης της πηγής συνεχούς ρεύματος. Αντίστοιχα κατά την εκφόρτιση, το τ δηλώνει τον χρόνο που χρειάζεται η τάση να μειωθεί στο 33% της αρχικής της τιμής.

2.3.2.2 Κατασκευή & Υλικά

Υπάρχουν διάφοροι τύποι κατασκευής πυκνωτή, που ποικίλουν τόσο στη μορφή όσο και στα υλικά που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή του. Εκτός από τον κλασικό τύπο πυκνωτή που αποτελείται από τις πλάκες και το διηλεκτρικό, υπάρχουν και οι κυλινδρικοί πυκνωτές, οι οποίοι αποτελούνται από έναν αγωγίμο πυρήνα στο εσωτερικό τους, περιτριγυρισμένο από το διηλεκτρικό, όπως φαίνεται και στην **εικόνα 9**. Για να ολοκληρωθεί η δομή του πυκνωτή, τα δύο αυτά στρώματα επικαλύπτονται με επιπλέον μια στρώση αγωγίμου υλικού. Όσον αφορά τους σφαιρικούς πυκνωτές, έχουν ίδια δομή με αυτή των κυλινδρικών, με τη μόνη διαφορά ότι οι πρώτοι αποτελούνται από δύο μονωμένες σφαιρικές μεταλλικές επιφάνειες (Shabbir 2023).

CAPACITOR



Εικόνα 9: Δομή Πυκνωτή
Πηγή: ("IMAGE 9" 2017)

Όσον αφορά τα υλικά από τα οποία κατασκευάζονται οι πυκνωτές, αυτά ποικίλουν ανάλογα την εφαρμογή.

- Οι κεραμικοί πυκνωτές χρησιμοποιούν κεραμικά υλικά για τη μόνωση μεταξύ των ηλεκτρικών επαφών (διηλεκτρικό). Τα κεραμικά υλικά προσφέρουν στους πυκνωτές την ικανότητα αντοχής υψηλών τάσεων και αποτελεσματικής λειτουργίας σε συστήματα υψηλών συχνοτήτων, καθώς η δύναμη διηλεκτρικής αντοχής μπορεί να φτάσει τα 100kV. Εξαιτίας των εξαιρετικών τους ιδιοτήτων, χρησιμοποιούνται κυρίως σε εφαρμογές αποθήκευσης ενέργειας.
- Πυκνωτές που χρησιμοποιούν ως διηλεκτρικό υλικό πλαστικές μεμβράνες. Οι μεμβράνες αυτές μπορούν να σταθούν είτε μόνες τους, είτε σε συνδυασμό με μεταλλικές ταινίες, λειτουργώντας έτσι ως ηλεκτρόδια, είτε να έχουν μεταλλική επικάλυψη από τη μια πλευρά. Το βασικό χαρακτηριστικό και πλεονέκτημα των πυκνωτών αυτού του τύπου, είναι ότι οι ταινίες είναι αυτοϊαματικές σε περίπτωση υπέρτασης, διότι το τόξο που δημιουργείται γύρω από τη ζημιά εξασφαλίζει ότι το μέταλλο γύρω από το ελάττωμα λιώνει και επανασυνδέεται με την ταινία. Το γεγονός αυτό, καθιστά τους πυκνωτές πλαστικής μεμβράνης πιο αξιόπιστους και ανθεκτικούς σε βλάβες, καθώς και ιδανική επιλογή σε εφαρμογές όπου η μακροχρόνια και σταθερή απόδοση είναι το ζητούμενο. Οι πυκνωτές με επιμεταλλωμένο χαρτί, αποτελούν μια παραλλαγή των πυκνωτών με πλαστική μεμβράνη, με τη διαφορά ότι χρησιμοποιούν χαρτί ως διηλεκτρικό υλικό, το οποίο επίσης

επικαλύπτεται με μέταλλο. Ο πυκνωτής σε αυτή την περίπτωση εμποτίζεται με μονωτικό λάδι, το οποίο προσφέρει υψηλή διηλεκτρική αντοχή (ικανότητα του πυκνωτή να αντέχει σε υψηλές τάσεις χωρίς να διασπάται) και μειώνει τις απώλειες ενέργειας κατά τη λειτουργία του. Επιπλέον, είναι και αυτοϊαματικοί, όπως και οι προηγούμενοι.

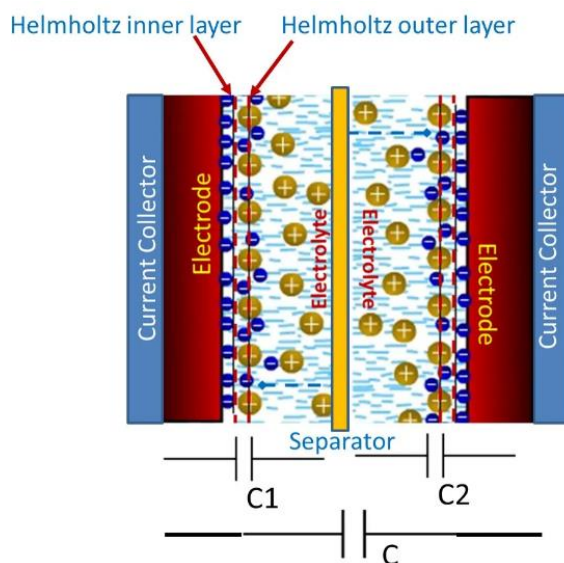
- Οι ηλεκτρολυτικοί πυκνωτές χρησιμοποιούν είτε υγρό, είτε στερεό ηλεκτρολύτη ως τον έναν από τους δύο πόλους (κάθοδος). Ο άλλος πόλος (άνοδος), κατασκευάζεται από μέταλλα όπως αλουμίνιο και τιτάνιο. Το διηλεκτρικό υλικό αυτών των πυκνωτών είναι το οξείδιο του υλικού της ανόδου και δεν είναι ηλεκτρικά αγώγιμο (δεν επιτρέπει τη ροή ηλεκτρικών φορτίων). Η πολικότητα των ηλεκτρολυτικών πυκνωτών είναι πολύ σημαντική, καθώς μια λάθος συναρμολόγηση (με την αρνητική πόλωση στην άνοδο) μπορεί να προκαλέσει έκρηξη. Επιπλέον, αν προκύψει ζημία στο διηλεκτρικό, το οξείδιο μπορεί να αναγεννηθεί με την βοήθεια του οξυγόνου που παρέχεται από τον ηλεκτρολύτη. Οι εφαρμογές που βρίσκουν αυτοί οι πυκνωτές είναι στην απομόνωση συχνοτήτων (διαχωρισμός διαφορετικών συχνοτήτων σε ηλεκτρονικά κυκλώματα), στη σταθεροποίηση τάσης σε τροφοδοτικά και στην αποθήκευση ενέργειας (Grothe 2021).

2.3.2.3 Υπερπυκνωτές

Οι υπερπυκνωτές είναι πυκνωτές με πολύ μεγαλύτερη χωρητικότητα από τους κλασσικούς. Μπορούν να αποθηκεύσουν ενέργεια σε πολύ υψηλότερα επίπεδα (μέχρι και κιλοφαράντ). Οι υπερπυκνωτές διακρίνονται σε δύο βασικές κατηγορίες: τους πυκνωτές διπλής στρώσης (EDLC) και τους ψευδοϋπερπυκνωτές, ενώ ο συνδυασμός τους ονομάζεται υβριδικός πυκνωτής.

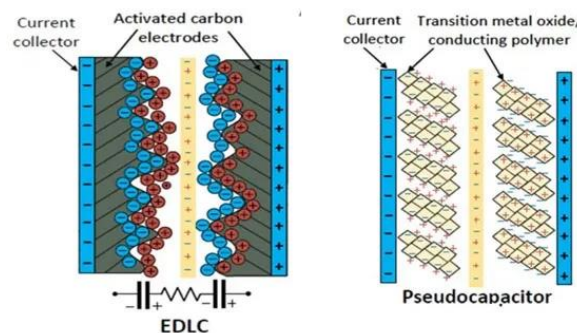
Οι υπερπυκνωτές EDLC (Electric Double Layer Capacitors – Πυκνωτές Διπλού στρώματος, είναι συσκευές αποθήκευσης ενέργειας που βασίζονται στην ηλεκτροστατική συσσώρευση φορτίου σε μια διπλή στρώση μεταξύ των ηλεκτροδίων και του καταλύτη. Οι ηλεκτρολύτες που χρησιμοποιούνται στους EDLC είναι υγροί και περιέχουν διαλυμένα άλατα σε οργανικούς διαλύτες, συχνά απρωτικούς (χωρίς πρωτόνια). Κάποια παραδείγματα απρωτικών διαλυτών είναι το ανθρακικό προπυλένιο (PC – μεγάλη διηλεκτρική σταθερά) και το διαιθυλοανθρακικό (DEC – χαμηλό ιξώδες). Εκτός από τους παραδοσιακούς ηλεκτρολύτες, πειραματικά χρησιμοποιούνται ιοντικά υγρά, που είναι άλατα σε υγρή μορφή σε θερμοκρασία δωματίου, όπως το τριαιθυλοσουφλόνιο (υψηλή θερμοχημική σταθερότητα και αγωγιμότητα). Οι ενέργεια στους EDLC αποθηκεύεται μέσω της δημιουργίας Διπλοστοιβάδας Helmholtz. Όταν εφαρμόζεται τάση, τα ιόντα του ηλεκτρολύτη προσελκύονται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, δημιουργώντας δύο στρώσεις: μία από τα ιόντα του ηλεκτρολύτη και μία από το φορτισμένο ηλεκτρόδιο. Η διαδικασία αυτή δεν περιλαμβάνει καμία μεταφορά ηλεκτρονίων (καμία αντίδραση οξείδωσης-αναγωγής), γεγονός που σημαίνει ότι η αποθήκευση ενέργειας είναι καθαρά ηλεκτροστατική (μη φαραδική). Όσον αφορά τη χωρητικότητα ενός υπερπυκνωτή EDLC, εξαρτάται από την επιφάνεια των ηλεκτροδίων και το πάχος της στοιβάδας Helmholtz, όπως παρουσιάζεται στην **εικόνα 10**. Όσο μεγαλύτερη είναι η επιφάνεια των ηλεκτροδίων, τόσο περισσότερα ιόντα μπορούν να συγκεντρωθούν στη διπλοστοιβάδα και αντίστοιχα, όσο μικρότερο το πάχος στρώσης Helmholtz, τόσο μεγαλύτερη η ενεργειακή πυκνότητα. Ακόμη, το πιο συνηθισμένο υλικό για τα ηλεκτρόδια είναι ο ενεργός άνθρακας (AC), καθώς προσφέρει υψηλή χωρητικότητα, βελτιώνει τη μακροχρόνια σταθερότητα και ενισχύει την εμπορική βιωσιμότητα (χαμηλού κόστους παραγωγή). Τέλος, τα βασικά πλεονεκτήματα των EDLC, είναι η υψηλή ισχύς που παρέχει, η δυνατότητα

εκατομμυρίων κύκλων φόρτισης-εκφόρτισης χωρίς σημαντική υποβάθμιση και η ασφάλεια στη λειτουργία, εξαιτίας της έλλειψης χημικών αντιδράσεων (Larminie 2003).



Εικόνα 10: Λειτουργία Υπερπυκνωτή
Πηγή: ("IMAGE 10" 2024)

Οι ψευδοϋπερπυκνωτές ή αλλιώς Φαρανταϊκοί υπερπυκνωτές, αποθηκεύουν ενέργεια μέσω χημικών αντιδράσεων και όχι μέσω ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης. Το φαινόμενο της ψευδοχωρητικότητας εμφανίζεται στις επιφάνειες των ηλεκτροδίων, όπου πραγματοποιούνται αντιδράσεις οξείδωσης-αναγωγής. Κατά τη διαδικασία αυτή (φόρτιση-εκφόρτιση), τα ιόντα του ηλεκτρολύτη αλληλοεπιδρούν άμεσα με την επιφάνεια των ηλεκτροδίων, δημιουργώντας ενεργειακούς δεσμούς. Η παραγόμενη ενέργεια αποθηκεύεται εντός αυτών των χημικών δεσμών, σε αντίθεση με την περίπτωση των υπερπυκνωτών EDLC, όπου εκεί μέσω της ηλεκτροστατικής φόρτισης, η ενέργεια αποθηκεύεται στη διπλοστοιβάδα Helmholtz (**εικόνα 11**). Η ψευδοχωρητικότητα μπορεί να εκφραστεί από τη σχέση: $C = \frac{dq}{dV}$, όπου dq είναι η ποσότητα φορτίου που αποθηκεύεται και dV είναι η μεταβολή δυναμικού. Ύψιστης σημασίας σε αυτόν τον τύπο υπερπυκνωτή, αποτελούν τα υλικά κατασκευής των ηλεκτροδίων του. Υλικά όπως το διοξείδιο του ρουθηνίου (RuO_2) και το διοξείδιο του μαγγανίου (MnO_2), καθίστανται κατάλληλα εξαιτίας της υψηλής ψευδοχωρητικότητας που παρουσιάζουν. Ωστόσο, η συνεχής φόρτιση και εκφόρτιση οδηγεί σε μηχανική καταπόνηση και χημική φθορά των ηλεκτροδίων, μειώνοντας τη διάρκεια ζωής τους. Αυτό οφείλεται κυρίως στη διάβρωση των υλικών λόγω των επαναλαμβανόμενων οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων.



Εικόνα 11: α) Λειτουργία Υπερπυκνωτή β) Λειτουργία Ψευδοϋπερπυκνωτή
Πηγή: (“IMAGE 11” 2022)

Τέλος, η αποδοτικότητα του συστήματος είναι χαμηλότερη έναντι των EDLC, εξαιτίας των μεγαλύτερων ενεργειακών απωλειών και ο χρόνος απόκρισης μεγαλύτερος, λόγω της πιο αργής δυναμικής των χημικών διεργασιών (Barbir 2017).

Οι υβριδικοί υπερπυκνωτές αποτελούν την πιο πρόσφατη και πολλά υποσχόμενη εξέλιξη στον τομέα της ενεργειακής αποθήκευσης, συνδυάζοντας τα πλεονεκτήματα των EDLC με εκείνα των ψευδοϋπερπυκνωτών. Το αρνητικό ηλεκτρόδιο είναι φτιαγμένο από ψευδοχωρητικά υλικά (οξειδία μετάλλων) και συμβάλλει στην αποθήκευση ενέργειας μέσω χημικών αντιδράσεων. Το θετικό ηλεκτρόδιο αντίστοιχα, είναι κατασκευασμένο από ενεργό άνθρακα και προσφέρει γρήγορη φόρτιση και εκφόρτιση μέσω ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης. Οι υβριδικοί υπερπυκνωτές προσφέρουν υψηλή ενεργειακή πυκνότητα (μεγαλύτερη αποθήκευση ενέργειας σε μικρότερο όγκο και βάρος) και υψηλά ρεύματα εξόδου (μεγάλη ποσότητα παραγόμενου ρεύματος). Παρόλο που οι υβριδικοί υπερπυκνωτές δεν είναι ακόμη διαθέσιμοι στην αγορά, η έρευνα τους σε εργαστηριακό επίπεδο εξελίσσεται ραγδαία (Libich et al. 2018).

2.3.3 Μπαταρίες

2.3.3.1 Βασική αρχή λειτουργίας μιας μπαταρίας

Η μπαταρία είναι μια συσκευή που αποθηκεύει χημική ενέργεια και τη μετατρέπει σε ηλεκτρική. Το σύστημα που αποτυπώνει τη λειτουργία μιας μπαταρίας είναι μια ηλεκτροχημική κυψέλη. Το κάθε ηλεκτροχημικό κελί, αποτελείται από δύο ηλεκτρόδια και τον ενδιάμεσο τους ηλεκτρολύτη. Τα ηλεκτρόνια που παράγονται μέσω των χημικών αντιδράσεων, ταξιδεύουν από το αρνητικά φορτισμένο ηλεκτρόδιο (άνοδος) προς το θετικά φορτισμένο (κάθοδος). Η ροή αυτή γίνεται μέσω ενός εξωτερικού κυκλώματος και έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία ηλεκτρισμού. Στο ηλεκτρόδιο της ανόδου πραγματοποιείται η αντίδραση της οξείδωσης (χάνει ηλεκτρόνια), ενώ αντίστοιχα στη κάθοδο πραγματοποιείται η αντίδραση της αναγωγής (κερδίζει ηλεκτρόνια). Τα φορτισμένα ιόντα κινούνται μέσα από τον ηλεκτρολύτη, από τη μεριά της ανόδου προς τη μεριά της καθόδου. Αυτή η διαδικασία περιγράφει τη λειτουργία μιας πρωτεύουσας, **μη επαναφορτιζόμενης** μπαταρίας .

Στην περίπτωση των **επαναφορτιζόμενων μπαταριών** και με τη χρήση κατάλληλων υλικών στα ηλεκτρόδια της, η διαδικασία αυτή μπορεί να αντιστραφεί, επιστρέφοντας την μπαταρία στην αρχική της κατάσταση και δίνοντας της ξανά ζωή. Όταν συνδεθεί μια σχεδόν άδεια μπαταρία σε μια εξωτερική πηγή ενέργειας, αντιστρέφεται η χημική αντίδραση που πραγματοποιήθηκε κατά την εκφόρτιση. Τα θετικά ιόντα που απελευθερώθηκαν από την

άνοδο στον ηλεκτρολύτη, αλλά και τα ηλεκτρόνια που είχε απορροφήσει η κάθοδος, επιστρέφουν στην άνοδο. Όταν ολοκληρωθεί η μεταφορά τόσο των ιόντων όσο και των ηλεκτρονίων, η μπαταρία θεωρείται επαναφορτισμένη. Ωστόσο, η διαδικασία αυτή δεν είναι τέλεια. Κατά τη διάρκεια της φόρτισης, τα ιόντα δεν επανατοποθετούνται στο ηλεκτρόδιο με την ίδια ακρίβεια. Έτσι, μετά από πολλούς κύκλους φόρτισης – εκφόρτισης, η κρυσταλλική δομή της μπαταρίας αποδιοργανώνεται όλο και περισσότερο, με αποτέλεσμα να υπονομεύεται η ικανότητα αποθήκευσης της. Ακόμη, οι απότομες φορτίσεις – εκφορτίσεις επιταχύνουν τη φθορά, μειώνοντας σημαντικά τη διάρκεια ζωής της και την αποτελεσματικότητά της (*“How a Battery Works” 2019*).

2.3.3.2 Επεξήγηση Βασικών Όρων

- **Τάση/Δυναμικό μιας μπαταρίας (voltage) [V]:**

Η δύναμη με την οποία ωθούνται τα ηλεκτρόνια μέσα στη κυψέλη. Όσο μεγαλύτερη η τάση, τόσο περισσότερο έργο μπορεί να παράγει ο ίδιος αριθμός ηλεκτρονίων. Για παράδειγμα μια μπαταρία 12V αποδίδει περισσότερη ενέργεια από μια μπαταρία 1,5V, με την ίδια ποσότητα ρεύματος.

- **Ρεύμα [A]:**

Ο αριθμός των ηλεκτρονίων που διέρχονται από ένα σημείο του κυκλώματος σε μια δεδομένη χρονική στιγμή. Όσο περισσότερο το ρεύμα, τόσο μεγαλύτερο έργο μπορεί να παραχθεί υπό την ίδια τάση. Για παράδειγμα ένα λαμπάκι που απαιτεί 2A αντί για 1A, θα φωτίζει περισσότερο υπό την ίδια τάση.

- **Ισχύς [W]:**

Είναι το γινόμενο της Τάσης και του Ρεύματος. Η ισχύς δείχνει πόσο γρήγορα μπορεί μια μπαταρία να αποδώσει ενέργεια. Υψηλή ισχύς σημαίνει γρήγορη εκτέλεση εργασιών.

- **Χωρητικότητα [Wh/L]:**

Είναι η ποσότητα ενέργειας που μπορεί να αποθηκεύσει μια μπαταρία και να αποδώσει σε μια συγκεκριμένη χρονική περίοδο. Προσδιορίζει τον χρόνο που μια μπαταρία μπορεί να τροφοδοτήσει μια συσκευή.

- **Ενεργειακή Πυκνότητα [Wh/L]:**

Προσδιορίζει την ποσότητα ενέργειας που μπορεί να αποθηκεύσει μια μπαταρία ανά μονάδα όγκου. Όσο μεγαλύτερη η ενεργειακή πυκνότητα, τόσο πιο συμπαγής είναι μια μπαταρία (*“How a Battery Works” 2019*).

2.3.3.3 Μπαταρίες Λιθίου

Η Μπαταρία Ιόντων Λιθίου (Li-ion Batteries), είναι από τις πιο διαδεδομένες επαναφορτιζόμενες μπαταρίες και αποτελείται από μονάδες κυψελών που συνδέονται είτε σε σειρά για την επίτευξη της κατάλληλης τάσης, είτε παράλληλα για την αύξηση του ρεύματος εξόδου. Μια βασική κυψέλη Li-ion, όπως και μια μπαταρία, περιλαμβάνει ένα θετικό ηλεκτρόδιο (κάθοδος), ένα αρνητικό ηλεκτρόδιο (άνοδος), τον ηλεκτρολύτη και έναν διαχωριστήρα (*Zhao 2008*).

Ο διαχωριστής είναι ένα στερεό μικροπορώδες πολυμερές υλικό, που βρίσκεται ανάμεσα στην άνοδο και την κάθοδο. Επιτρέπει τη διέλευση των ιόντων λιθίου (Li^+) μέσω των πόρων του, αλλά αποτρέπει τη διέλευση των ηλεκτρονίων και την άμεση επαφή των δύο ηλεκτροδίων, αποφεύγοντας έτσι το βραχυκύκλωμα. Συνήθως αποτελείται από πολυμερή όπως

πολυπροπυλένιο (PP) ή πολυαιθυλένιο (PE). Έτσι, ο διαχωριστήρας διασφαλίζει τη φυσική ασφάλεια της μπαταρίας.

Αντίστοιχα ο ηλεκτρολύτης είναι υγρό τζελ ή στερεό διάλυμα που περιέχει άλατα λιθίου όπως $LiPF_6$, $LiBF_4$, διαλυμένα σε οργανικούς διαλύτες. Ο ηλεκτρολύτης συμβάλλει στη χημική αντίδραση που συμβαίνει εντός της μπαταρίας, επιτρέποντας τη ροή των ιόντων λιθίου μεταξύ ανόδου – καθόδου. Συμπερασματικά, ο ηλεκτρολύτης εξασφαλίζει την ομαλή λειτουργία της μπαταρίας μέσω της μεταφοράς ιόντων.

Το ηλεκτρόδιο της ανόδου κατασκευάζεται από υλικά όπως ο γραφίτης (C_6), το πυρίτιο ή από μεταλλικά οξείδια. Αντίστοιχα η κάθοδος αποτελείται από άλατα λιθίου όπως $LiCoO_2$, $LiFePO_4$ και $LiMn_2O_4$.

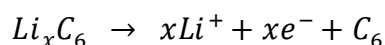
Διαδικασία Φόρτισης – Εκφόρτισης

- Κατά τη **διαδικασία φόρτισης**, τα ηλεκτρόδια συνδέονται με εξωτερική ηλεκτρική πηγή. Τα ηλεκτρόνια αναγκάζονται να μεταφερθούν από τη κάθοδο στην άνοδο, μέσω του εξωτερικού κυκλώματος. Αντίστοιχα, ο ηλεκτρολύτης άγει τα ιόντα Λιθίου τα οποία είναι αποτέλεσμα ηλεκτροχημικής αντίδρασης προς τη μεριά της ανόδου. Η αναστρέψιμη αυτή αντίδραση πραγματοποιείται μέχρι η άνοδος να είναι πλήρως εμπλουτισμένη με ιόντα Λιθίου.

- Κατά τη **διαδικασία εκφόρτισης**, πραγματοποιείται η ακριβώς αντίθετη διεργασία, τα ηλεκτρόνια μέσω του εξωτερικού κυκλώματος και τα ιόντα Λιθίου μέσα από τον ηλεκτρολύτη, μεταφέρονται από την άνοδο προς την κάθοδο (*Hossain and Hoque 2018a*).

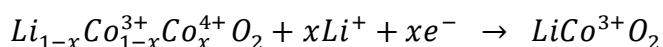
Οι πιο συνηθισμένες μπαταρίες ιόντων λιθίου, χρησιμοποιούν για το ηλεκτρόδιο της καθόδου Οξείδιο Λιθίου-Κοβαλτίου ($LiCoO_2$), ενώ για το αντίστοιχο της ανόδου γραφίτη (C_6). Η θεωρητική χωρητικότητα του γραφίτη όταν κάθε ιόν Λιθίου εισάγεται ανά 6 άτομα άνθρακα (LiC_6), είναι 372 mAh/g. Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται αναλυτικά κατά τη διαδικασία φόρτισης-εκφόρτισης σε μια μπαταρία ιόντων λιθίου είναι (**εικόνα 12**):

Άνοδος (αρνητικό ηλεκτρόδιο): Κατά τη διαδικασία της φόρτισης, τα ιόντα λιθίου (Li^+) εισάγονται στο γραφίτη (C_6), δημιουργώντας το Li_xC_6 . Κατά την εκφόρτιση, τα Li^+ αποδεσμεύονται από τον γραφίτη και μεταφέρονται μέσω του ηλεκτρολύτη στην κάθοδο. Παράλληλα, απελευθερώνονται ηλεκτρόνια, η ροή των οποίων μέσω του εξωτερικού κυκλώματος δημιουργεί ηλεκτρισμό. Η αντίδραση της φόρτισης περιγράφεται ως εξής:



Εξίσωση 14: Αντίδραση Φόρτισης μιας Μπαταρίας Λιθίου

Κάθοδος (θετικό ηλεκτρόδιο): Κατά τη φόρτιση, τα Li^+ μετακινούνται προς την άνοδο. Δηλαδή το αρχικό Οξείδιο Λιθίου-Κοβαλτίου ($LiCoO_2$) χάνει ιόντα Λιθίου και μετατρέπεται σε $Li_{1-x}CoO_2$. Ακόμη τα ιόντα Κοβαλτίου οξειδώνονται, αλλάζοντας κατάσταση οξείδωσης από Co^{3+} σε Co^{4+} . Κατά την εκφόρτιση, η διαδικασία αυτή αντιστρέφεται, καθώς τα ιόντα Λιθίου και τα ηλεκτρόνια ενσωματώνονται ξανά στον κρύσταλλο του $LiCoO_2$ όπως φαίνεται και από την αντίδραση:

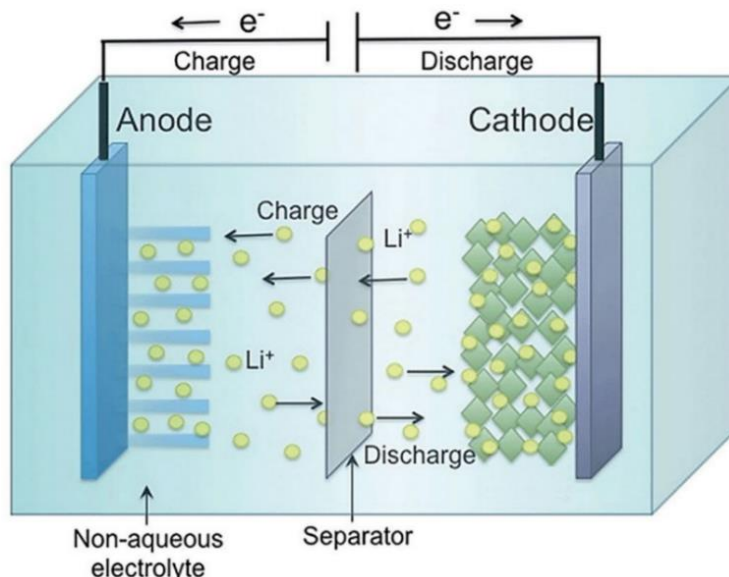


Εξίσωση 15: Αντίδραση Εκφόρτισης μιας Μπαταρίας Λιθίου

Κατά την εκφόρτιση, τα ιόντα Κοβαλτίου μειώνονται (ανάγονται) από κατάσταση οξείδωσης Co^{4+} σε Co^{3+} (Yin et al. 2022).

Συνολική αντίδραση: $Li_{1-x}CoO_2 + Li_xC_6 \rightarrow LiCoO_2 + C_6$

Εξίσωση 16: Συνολική Αντίδραση που πραγματοποιείται σε μια Μπαταρία Λιθίου



Εικόνα 12: Λειτουργία Μπαταρίας Λιθίου

Πηγή: ("IMAGE 12" 2020)

Κύριες εφαρμογές και πλεονεκτήματα μπαταριών Ιόντων Λιθίου

1. Σήμερα, οι μπαταρίες ιόντων λιθίου βρίσκουν πληθώρα εφαρμογών, από μικρές φορητές συσκευές όπως τηλέφωνα, υπολογιστές και tablet, έως και πιο τεχνολογικά απαιτητικές εφαρμογές, όπως τα ηλεκτρικά οχήματα. Ακόμη, αποτελούν πηγή ανανεώσιμης ενέργειας για την τροφοδοσία πολύπλοκων συστημάτων. Τα βασικά πλεονεκτήματα που παρουσιάζουν οι μπαταρίες ιόντων λιθίου είναι (Hossain and Hoque 2018b):
2. **Υψηλή ενεργειακή πυκνότητα:** Με ενεργειακή πυκνότητα 120-170 Wh/kg, οι μπαταρίες ιόντων λιθίου αποθηκεύουν περισσότερη ενέργεια ανά μονάδα μάζας, σε σχέση με παλαιότερες τεχνολογίες μπαταριών. Το γεγονός αυτό εξηγεί την υψηλή τους απόδοση σε αντίθεση με τη μικρή και ελαφριά τους δομή.
3. **Υψηλή τάση ανοιχτού κυκλώματος:** Παρέχουν υψηλότερη ηλεκτρική απόδοση ανά στοιχείο.
4. **Ελάχιστα φαινόμενα μνήμης:** Δεν χάνουν την πλήρη χωρητικότητα τους λόγω ατελών κύκλων φόρτισης σε αντίθεση με τις μπαταρίες Ni-Cd.
5. **Γρήγορη φόρτιση και χαμηλή εκφόρτιση:** Είναι πρακτικές για καθημερινή χρήση.
6. **Φιλικότητα προς το περιβάλλον:** Περιέχουν λιγότερα τοξικά υλικά από τις μπαταρίες μολύβδου – οξέος και νικελίου – καδμίου, καθιστώντας τις μια πιο βιώσιμη επιλογή (Hossain and Hoque 2018b)

2.4 Αισθητήρες

2.4.1 Γενικά

Σήμερα, οι αισθητήρες αποτελούν θεμελιώδη και κύρια στοιχεία κάθε συστήματος μέτρησης και ελέγχου. Χρησιμοποιούνται ευρέως στις βιομηχανίες, στην επιστημονική έρευνα αλλά και σε καθημερινές εφαρμογές. Τα συστήματα αισθητήρων μετρούν την αλλαγή σε μια ιδιότητα ή κατάσταση, ενός υλικού ή περιβάλλοντος. Το σύστημα περιλαμβάνει ένα στοιχείο ανίχνευσης και ένα στοιχείο μετατροπής.

Στοιχείο ανίχνευσης (Sensing Element): Αυτό είναι το μέρος του αισθητήρα που έρχεται σε επαφή με το υλικό ή το περιβάλλον. Η αλληλεπίδραση με το αναλυόμενο μέσο μπορεί να είναι είτε χημική (ανίχνευση αερίων), είτε φυσική (αλλαγή θερμοκρασίας ή πίεσης), μέσα από την οποία παράγεται το πρωταρχικό σήμα.

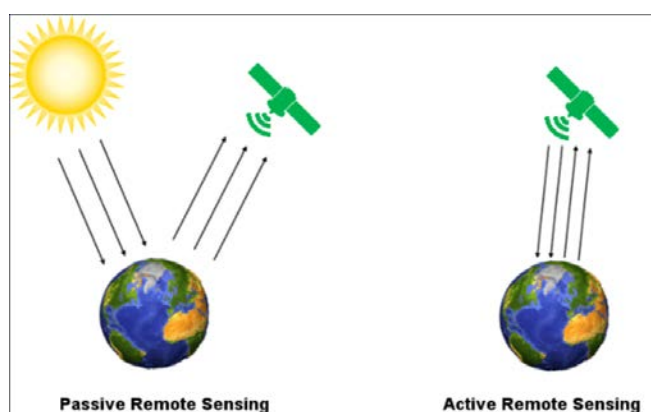
Στοιχείο μετατροπής (Transduction Element): Το στοιχείο αυτό, μετατρέπει το πρωταρχικό σήμα που παράγεται από την αλληλεπίδραση του στοιχείου ανίχνευσης, σε μια μετρήσιμη φυσική ποσότητα όπως τάση, ρεύμα ή αντίσταση.

Η πληροφορία που έρχεται από το στοιχείο μετατροπής, μπορεί να υποστεί περαιτέρω επεξεργασία με τη βοήθεια μικροεπεξεργαστών ή μετατροπών αναλογικού σε ψηφιακού σήματος (ADC), ώστε να εμφανιστούν τα δεδομένα εξόδου.

2.4.2 Κατηγοριοποίηση Αισθητήρων

Ενεργητικοί – Παθητικοί Αισθητήρες

Η λειτουργία ενός παθητικού αισθητήρα βασίζεται στην ενέργεια που δημιουργείται από το σήμα εισόδου, χωρίς την ανάγκη εξωτερικής πηγής ενέργειας. Παράδειγμα παθητικών αισθητήρων αποτελούν οι πιεζοηλεκτρικοί αισθητήρες, οι οποίοι μπορούν να παράγουν ηλεκτρικό φορτίο υπό μηχανική καταπόνηση, χωρίς την ανάγκη εξωτερικής τροφοδοσίας. Αντίθετα, οι ενεργητικοί αισθητήρες χρειάζονται πρόσθετη παροχή ενέργειας ή σήμα για να λειτουργήσουν. Ο αισθητήρας παραμόρφωσης είναι ενεργητικός αισθητήρας που υπολογίζει το εφαρμοζόμενο φορτίο μετρώντας την αλλαγή στην τροφοδοτούμενη ροή ρεύματος και την αντίσταση. Στην παρακάτω **εικόνα 13** παρουσιάζεται ένα παράδειγμα τέτοιου είδους αισθητήρων.



Εικόνα 13: Αρχή Λειτουργίας Ενεργητικών και Παθητικών Αισθητήρων
Πηγή: (“IMAGE 13” 2016)

Επαφής – Μη Επαφής

Οι αισθητήρες λέιζερ για τη μέτρηση αποστάσεων, αλλά και οι αισθητήρες ακτινοβολίας, αποτελούν παραδείγματα αισθητήρων μη επαφής, ενώ οι ανιχνευτές αερίων και χημικών,

κατατάσσονται στους αισθητήρες επαφής, καθώς για την λειτουργία τους είναι η απαραίτητη η επαφή με το αναλυόμενο αντικείμενο.

Άμεσοι – Υβριδικοί

Με βάση τη λειτουργία του μετατροπέα, οι αισθητήρες διακρίνονται σε άμεσους ή υβριδικούς. Στους άμεσους αισθητήρες, χρειάζεται η παρουσία ενός μετατροπέα για να επεξεργαστεί την εισερχόμενη πληροφορία και να τη μετατρέψει σε σήμα εξόδου. Αντίθετα στους υβριδικούς αισθητήρες, απαιτούνται πρόσθετοι μετατροπείς για τη μετατροπή του εισερχόμενου σήματος σε μετρήσιμη ποσότητα.

Αναλογικοί – Ψηφιακοί

Οι αναλογικοί αισθητήρες παρέχουν συνεχή δεδομένα. Η χρήση μετατροπέα που παράγει αναλογική έξοδο σήματος, προσφέρει μεγαλύτερη ακρίβεια. Αντίστοιχα ένας ψηφιακός αισθητήρας καταγράφει δεδομένα σε διακριτά βήματα (*Paladiya and Kiani 2018*).

2.4.3 Οπτικοί Αισθητήρες

Οι οπτικοί αισθητήρες παρουσιάζουν ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών λόγω της δυνατότητας μετάφρασης των φυσικών ιδιοτήτων σε οπτικές αρχές λειτουργίας. Η αλληλεπίδραση με το φάσμα μήκους κύματος της πηγής φωτός, είναι χαρακτηριστικό των οπτικών αισθητήρων. Πιο αναλυτικά, οι οπτικοί αισθητήρες χρησιμοποιούν την ιδιότητα του φωτός, όπως το μήκος κύματος, την ένταση, τη φάση ή τη συχνότητα, για να ανιχνεύσουν αλλαγές στο περιβάλλον ή για να μετρήσουν φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά και να εξάγουν ένα ηλεκτρικό σήμα. Για αυτό το λόγο βρίσκουν εφαρμογές σε τομείς όπως η βιοϊατρική, η αυτοκινητοβιομηχανία η αεροπορία αλλά και ο ποιοτικός έλεγχος.

Στις αρχικές φάσεις ανάπτυξης των οπτικών αισθητήρων, χρησιμοποιήθηκαν απλά φιλμ PDMS (πολυδιμεθυλοσιλοξάνη), με φθορίζουσα χρωστική πλατίνας PtTFPP (πλατινούχος τετραφθοροφαινολοπορφυρίνη). Το PDMS χρησιμοποιείται στους αισθητήρες ως μήτρα για την ενσωμάτωση χρωστικών όπως η PtTFPP. Το φιλμ αυτό χαρακτηρίζεται από υψηλή διαπερατότητα σε αέρια, ελαστικότητα και ευλυγισία στη δομή του, χημική σταθερότητα και διαφάνεια. Αντίστοιχα, η χρωστική πλατίνας PtTFPP, είναι αρκετά ευαίσθητη στο οξυγόνο, χαρακτηρίζεται από μεγάλη διάρκεια ζωής στο φθορίζον σήμα (το φως που εκπέμπεται από ένα υλικό, χρωστική ή μόριο, όταν διεγερθεί από εξωτερική πηγή φωτός), είναι ανθεκτική στη θερμική υποβάθμιση και εκπέμπει φως στην ερυθρή περιοχή του φάσματος του φωτός (περιοχή με χαμηλότερη ενέργεια – κόκκινο/πορφυρό φως). Ο συνδυασμός του φιλμ PDMS και της χρωστικής PtTFPP, χρησιμοποιείται επιτυχημένα στους αισθητήρες για την ανίχνευση οξυγόνου και άλλων αερίων. Το PDMS λειτουργεί ως φορέας που επιτρέπει τη διείσδυση του οξυγόνου και τη σταθερή διάταξη της χρωστικής, ενώ η PtTFPP παρέχει το ευαίσθητο σήμα για τη μέτρηση συγκεντρώσεων οξυγόνου (*Ng, Sing Muk 2019*).

Περιορισμοί των απλών φιλμ PDMS, όπως η χαμηλή ευαισθησία και η περιορισμένη επιφάνεια διάχυσης, οδήγησαν στην περαιτέρω μελέτη των οπτικών αισθητήρων και την εισαγωγή νέων μεθοδολογιών κατασκευής που βασίζονται σε μικροδομές και νανοδομές.

Η κατασκευή μικροπυλώνων, μικρών κάθετων προεξοχών, στην επιφάνεια του φιλμ PDMS, έχει ως αποτέλεσμα την ταχύτερη διάχυση αερίων, βελτιώνοντας την απόκριση του αισθητήρα και αυξάνοντας την ευαισθησία του κατά 30 φορές σε σύγκριση με τους συμβατικούς αισθητήρες PtTFPP/PDMS οξυγόνου. Ωστόσο, οι ανάγκες για σμίκρυνση της επιφάνειας

ανίχνευσης, ιδιαίτερα όταν απαιτείται ακρίβεια σε νανοκλίμακα (πολύ μικρές επιφάνειες), έφερε τη δημιουργία αισθητήρων που χρησιμοποιούν νανοϊνες.

Οι νανοϊνες είναι εξαιρετικά λεπτές ίνες, με διάμετρο που κυμαίνεται από 50 έως 500 νανόμετρα. Στην περίπτωση δημιουργίας αισθητήρα νανοδομής, ο πυρήνας της νανοϊνας είναι κατασκευασμένος από πολυσουλφόνη (PSU), ένα ανθεκτικό πολυμερές με υψηλή χημική σταθερότητα. Η φθορίζουσα χρωστική PtTFPP, ενσωματώνεται στις νανοϊνες, προσφέροντας στον αισθητήρα υψηλή ευαισθησία για τον εντοπισμό των μεταβολών στη συγκέντρωση του οξυγόνου. Για την ενίσχυση της βιοσυμβατότητας και την ασφαλή χρήση τους σε βιολογικά περιβάλλοντα (εντός ιστών - βιοϊατρική), οι νανοϊνες διαθέτουν ένα εξωτερικό περίβλημα από πολυκαπρολακτόνη (PCL). Η ανάπτυξη αισθητήρων από νανοϊνες, προσφέρει σημαντικά υψηλότερη ευαισθησία, αφού οι νανοϊνες προσφέρουν τεράστια επιφάνεια σε μικρό όγκο, βελτιώνοντας έτσι τη δυνατότητα ανίχνευσης οξυγόνου. Ακόμη, εξαιτίας της απειροελάχιστης διαμέτρου της νανοϊνας, επιτυγχάνεται η ταχεία διάχυση αερίων και ως αποτέλεσμα αυξάνεται η αποδοτικότητα του αισθητήρα.

Πρόσφατες εξελίξεις στους οπτικούς αισθητήρες, δείχνουν μια τροπή προς τη χρήση νανοδομημένων επιφανειών ανίχνευσης, που χρησιμοποιούνται σε διάφορα μέσα για την ανίχνευση βαρέων μετάλλων και τη παρακολούθηση τοξικών και κοινών ρύπων του περιβάλλοντος. Παραδείγματα τέτοιων τεχνολογιών αποτελούν τα SPR, που ανιχνεύουν αποτελεσματικά βαρέα μέταλλα όπως Pb, Cd, Hg μέσω σύνθετων επιφανειών, αλλά και η μονολιθική πυριτία, κατά την οποία η ανίχνευση βαρέων μετάλλων σημειώνεται με αλλαγή του χρώματος της επιφάνειας ανίχνευσης (Ng, Sing Muk 2019).

2.4.4 Χημικοί Αισθητήρες

Τα δύο βασικά συστατικά ενός χημικού αισθητήρα είναι το σύστημα μοριακής αναγνώρισης και οι φυσικοχημικοί μετατροπείς (transducers). Το σύστημα μοριακής αναγνώρισης είναι η επιφάνεια ή το τμήμα του αισθητήρα που αλληλοεπιδρά άμεσα με τα μόρια του αναλυόμενου αντικειμένου (analyte). Το σύστημα αυτό λειτουργεί σαν ένας υποδοχέας (receptor), που αναγνωρίζει συγκεκριμένα μόρια ή χημικές ενώσεις. Οι αλληλεπιδράσεις με το αναλυόμενο αντικείμενο μπορεί να είναι είτε φυσικές, είτε χημικές. Ο φυσικοχημικός μετατροπέας είναι το μέρος που μετατρέπει το σήμα της αλληλεπίδρασης σε ένα μετρήσιμο σήμα (ηλεκτρικό, θερμικό, οπτικό).

Πιο συγκεκριμένα, οι πιο κοινές αλληλεπιδράσεις μεταξύ επιφάνειας και αναλυόμενου αντικειμένου, μπορεί να είναι:

Προσρόφηση (Adsorption): Τα μόρια "κάθονται" ή προσκολλώνται στην επιφάνεια του αισθητήρα, σχηματίζοντας ένα λεπτό στρώμα.

Ανταλλαγή Ιόντων: Τα ιόντα από το analyte αντικαθιστούν τα ιόντα που είναι δεσμευμένα στην επιφάνεια του αισθητήρα.

Εξαγωγή Υγρού προς Υγρό: Η διαδικασία κατά την οποία μόρια ή ιόντα μεταφέρονται από ένα υγρό μέσο σε ένα άλλο μέσω μιας μεμβράνης ή στην επιφάνεια του αισθητήρα.

Οι χημικοί αισθητήρες χρησιμοποιούνται ευρύτερα στην ανάλυση της σύνθεσης αερίων του περιβάλλοντος. Ένας κοινός τύπος χημικού αισθητήρα είναι αυτός που χρησιμοποιεί θερμικά οξειδωμένες επιφάνειες πυριτίου, πάνω στις οποίες δημιουργούνται λεπτά φιλμ από ZnO (οξείδιο ψευδαργύρου) μέσω της τεχνικής sputtering. Πιο αναλυτικά, οι οξειδωμένες

επιφάνειες πυριτίου, είναι αποτέλεσμα της οξείδωσης του πυριτίου σε υψηλές θερμοκρασίες. Έτσι, δημιουργείται ένα λεπτό στρώμα διοξειδίου του πυριτίου (SiO_2), το οποίο λειτουργεί ως μονωτικό υλικό ή προστατευτική βάση για την επακόλουθη εναπόθεση άλλων υλικών, όπως το ZnO . Κατά τη διαδικασία sputtering, το ZnO ως το υλικό-στόχος (target), βομβαρδίζεται από ιόντα υψηλής ενέργειας (όπως αργό). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τα μόρια του υλικού (target), να εκτοξεύονται από την επιφάνεια του και να εναποτίθενται στην επιθυμητή υποστρωματική επιφάνεια. Το ZnO έχει εξαιρετικές οπτικές, ηλεκτρονικές και χημικές ιδιότητες. Ακόμη, πρόσφατες μελέτες έχουν αποδείξει τη δυνατότητα χρήσης του, σε εφαρμογές ανίχνευσης CO . Παρά τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζονται σε αυτόν τον τύπο αισθητήρα, η θερμοκρασία λειτουργίας του είναι σημαντικά υψηλή (άνω των $400^\circ C$), και η εκλεκτικότητα αερίων χαμηλή, μειώνοντας την αποδοτικότητα του.

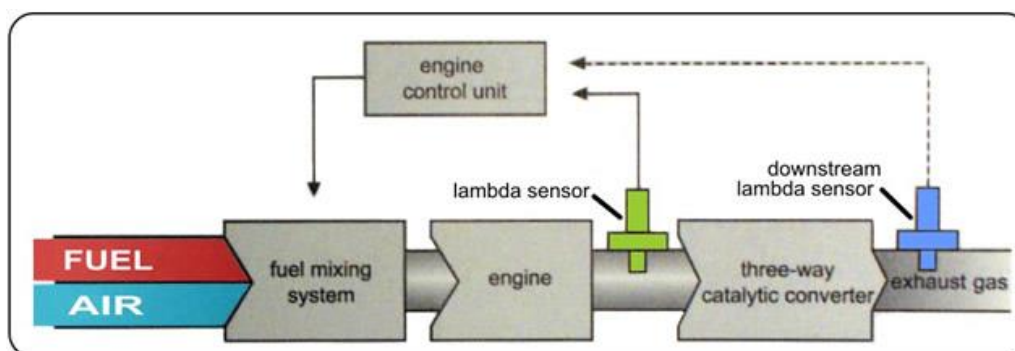
Για την επίτευξη καλύτερων ιδιοτήτων ανίχνευσης, και μειωμένης θερμοκρασίας λειτουργίας των αισθητήρων ZnO , υιοθετήθηκε η μέθοδος προσθήκης αγωγίμου υλικού (doping). Το doping είναι μια διαδικασία κατά την οποία προστίθενται ξένα άτομα (dopants), στο υλικό βάσης (ZnO), με στόχο την τροποποίηση των ιδιοτήτων του. Τα πλεονεκτήματα που προσφέρει η τεχνική αυτή είναι πρωτίστως η μείωση της θερμοκρασίας λειτουργίας (μείωση ενεργειακής απαίτησης), η αύξηση της ευαισθησίας και της εκλεκτικότητας με την δημιουργία νέων ενεργών θέσεων στην επιφάνεια του ZnO και τη βελτίωση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας (καλύτερη ροή ηλεκτρονίων, μειωμένη αντίσταση). Ακόμη, ανάλογα με τα εγγενή χαρακτηριστικά του πρόσθετου υλικού και τον τρόπο εισαγωγής του στο βασικό υλικό, μπορεί να επηρεαστεί η κρυσταλλική δομή, οι ατέλειες και η επιφάνεια του. Τέλος, η σμίκρυνση της επιφάνειας ανίχνευσης διαδραματίζει καθοριστικό ρόλο στη μείωση της θερμοκρασίας λειτουργίας μέχρι συνθήκες δωματίου, αυξάνοντας τη δυνατότητα ανίχνευσης αερίων μέχρι επίπεδα ppb (parts per billion) (Paladiya and Kiani 2018).

2.4.4.1 Αισθητήρας λ

Ο αισθητήρας λ ή αισθητήρας οξυγόνου, είναι από τους πιο διαδεδομένους χημικούς αισθητήρες. Χρησιμοποιείται κυρίως στις μηχανές εσωτερικής καύσης για τη μέτρηση της αναλογίας αέρα-καυσίμου στο μείγμα που εισέρχεται στο θάλαμο καύσης. Το γράμμα λ συμβολίζει την αναλογία αυτή. Η αρχή λειτουργίας του βασίζεται στη μέτρηση της συγκέντρωσης οξυγόνου στα καυσαέρια. Ανιχνεύει δηλαδή τη διαφορά στο οξυγόνο ανάμεσα στα καυσαέρια και τον ατμοσφαιρικό αέρα και εκπέμπει το αντίστοιχο ηλεκτρικό σήμα όπως φαίνεται και στην **εικόνα 14**. Οι κυριότεροι αισθητήρες λ είναι ο αισθητήρας ζirkονίου και ο αισθητήρας τιτανίου. Ο πρώτος χρησιμοποιεί ως υλικό ανίχνευσης διοξείδιο του ζirkονίου (ZrO_2), λειτουργεί σε υψηλές θερμοκρασίες ($500-1000^\circ C$), προσφέρει υψηλή ακρίβεια καθώς ανιχνεύει ακόμα και μικρές αλλαγές στις συγκεντρώσεις οξυγόνου και γρήγορη απόκριση. Αντίστοιχα ο δεύτερος, λειτουργεί με διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2) σε χαμηλότερες θερμοκρασίες ($300-400^\circ C$) και χαρακτηρίζεται από απλούστερη κατασκευή και μικρότερο κόστος από τον αισθητήρα ζirkονίου. Όσον αφορά τον λόγο αέρα-καυσίμου (λ), μπορούν γίνουν οι εξής παρατηρήσεις:

- Για $\lambda=1$, η αναλογία είναι ιδανική (στοιχειομετρική), δηλαδή υπάρχει αρκετός αέρας για να καεί πλήρως το καύσιμο.
- Για $\lambda<1$, το μείγμα είναι πλούσιο (υπερβολικό καύσιμο) και οι εκπομπές ρύπων όπως μονοξείδιο του άνθρακα CO και άκαυστοι υδρογονάνθρακες (HC), είναι αυξημένες.

Ο Για $\lambda > 1$, το μείγμα είναι φτωχό. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να υπάρχουν υψηλές εκπομπές οξειδίων του αζώτου (NO_x), αλλά και να διατρέχει ο κίνδυνος υπερθέρμανσης και ζημιάς στον κινητήρα λόγω υπερβολικά αυξημένης θερμοκρασίας καύσης (M. Zhang et al. 2018).



Εικόνα 14: Αρχή Λειτουργίας Αισθητήρα λ
Πηγή: ("IMAGE 14" 2015)

2.4.5 Βιοϊατρικοί Αισθητήρες

Η αρχική πρόκληση των εμφυτεύσιμων βιοϊατρικών αισθητήρων σχετιζόταν με το μέγεθος και την τροφοδοσία ενέργειας. Ωστόσο, οι σύγχρονες τεχνολογίες νανοηλεκτρονικής και ενσωματωμένων συστημάτων έχουν καταφέρει να ξεπεράσουν τέτοια εμπόδια. Οι σύγχρονοι εμφυτεύσιμοι βιοϊατρικοί αισθητήρες μπορούν να μετρήσουν θερμότητα, ρυθμό ροής, πίεση, ηλεκτρικές αλλά και χημικές ιδιότητες μέσα σε ένα ζωντανό όργανο. Ειδικότερα, οι φορετές συσκευές και τα επιθέματα που χρησιμοποιούν αυτούς τους αισθητήρες προσφέρουν πρακτικές λύσεις για την παρακολούθηση της υγείας σε πραγματικό χρόνο. Παραδείγματα λειτουργίας βιοϊατρικών αισθητήρων είναι η καταγραφή καρδιακών παλμών, ο υπολογισμός θερμίδων που καταναλώνονται, ακόμη και ο εντοπισμός αλλαγών στη σωματική δραστηριότητα.

Αξιοσημείωτα παραδείγματα που έχουν αποδείξει τη δύναμη των βιοϊατρικών αισθητήρων, είναι η μαγνητική τομογραφία (MRI) και η μελέτη της αλληλουχίας του DNA. Κατά τη μαγνητική ενεργοποίηση, χρησιμοποιούνται μικρά μαγνητικά σωματίδια για την διάγνωση και την παρακολούθηση παθήσεων στο ανθρώπινο σώμα. Όταν τα μαγνητικά σωματίδια χρησιμοποιηθούν σε βιοαισθητήρες, τότε η διαδικασία μπορεί να γίνει πιο στοχευμένη, δίνοντας την δυνατότητα στον ειδικό να έχει μια πιο καθαρή εικόνα ή να μετρήσει κάτι συγκεκριμένο. Αντίστοιχα, η μελέτη της αλληλουχίας του DNA μέσω βιοαισθητήρων, έχει φέρει επανάσταση στη γενετική, προσφέροντας ταχύτερες και πιο αποδοτικές μεθόδους για την αποκρυπτογράφηση του γονιδιώματος. Ωστόσο, οι διεργασίες όπως η μετακίνηση βάσεων DNA, συμβαίνουν εξαιρετικά γρήγορα, παράγοντας πολύ σύντομους και αδύναμους παλμούς ιοντικού ρεύματος (τάξης picoampere 10^{12} A). Για την αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος έχουν αναπτυχθεί εργαλεία νανο-ανιχνευτών και νανοπόρων, που είναι ειδικά σχεδιασμένα να ανιχνεύουν ιοντικά ρεύματα αυτής της τάξης.

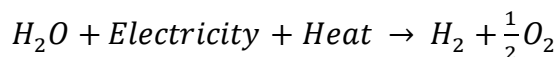
Όσον αφορά την ανίχνευση βαρέων, τοξικών για το περιβάλλον μετάλλων, όπως ο μόλυβδος ή ο υδράργυρος, οι ενζυμικοί νανο-βιοαισθητήρες έχουν αποδείξει τη δυναμική τους. Εκτός από την υψηλή αναλογία επιφάνειας προς όγκο, δίνοντας τη δυνατότητα ανίχνευσης ακόμα και εξαιρετικά μικρών ποσοτήτων βαρέων μετάλλων, οι νανοπορώδεις δομές που παρουσιάζουν, συντελούν στη μείωση του λόγου σήματος προς θόρυβο (SNR). Δηλαδή, οι νανοπορώδεις δομές, λειτουργούν σαν φίλτρα, μπλοκάροντας ανεπιθύμητα σήματα από το περιβάλλον, ώστε το καθαρό σήμα να γίνεται πιο ευδιάκριτο (Paladiya and Kiani 2018).

Κεφάλαιο 3

Παραγωγή Πράσινου Υδρογόνου μέσω Ηλεκτρόλυσης

3.1 Ηλεκτρόλυση

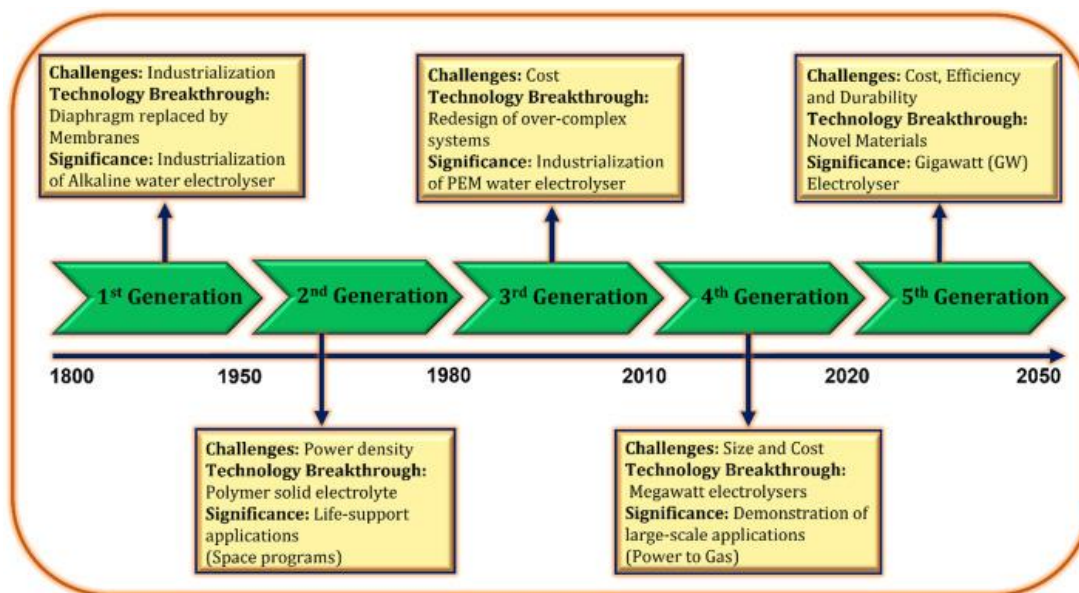
Η ηλεκτρόλυση του νερού είναι μια ηλεκτροχημική τεχνική διάσπασης του νερού για την παραγωγή πράσινου υδρογόνου με τη βοήθεια ηλεκτρικής ενέργειας. Πρόκειται για μια τεχνολογία μηδενικών εκπομπών ρύπων και η βασική αντίδραση που πραγματοποιείται είναι:



Εξίσωση 17: Βασική Αντίδραση Ηλεκτρόλυσης Νερού

Για την πραγματοποίηση της ηλεκτρόλυσης, το ιδανικό όριο της θεωρητικής τάσης για την διάσπαση του νερού είναι 1.23 V. Στην πράξη, λόγω των απωλειών απαιτείται μεγαλύτερη τάση (1.48V). Όσον αφορά την ενεργειακή αποδοτικότητα, όσο πιο κοντά βρίσκεται η λειτουργική τάση στην ιδανική τιμή των 1.23 V, τόσο πιο αποδοτική είναι η διαδικασία.

Η ηλεκτρόλυση του νερού είναι γνωστή τεχνολογία εδώ και δύο αιώνες για την παραγωγή πράσινου υδρογόνου. Ωστόσο, μόνο το 4% του παγκόσμιου υδρογόνου (περίπου 65 εκατομμύρια τόνοι) παράγεται μέσω ηλεκτρόλυσης, λόγω οικονομικών παραγόντων. Παρόλο τις προκλήσεις που επιδέχονται, οι τεχνολογίες ηλεκτρόλυσης εξελίσσονται συνεχώς, διεκδικώντας όλο και περισσότερο χώρο σε βιομηχανικές εφαρμογές. Κατά τη διάρκεια αυτής της μακροχρόνιας εξέλιξης, όπως περιγράφεται και στην παρακάτω εικόνα, έχουν υπάρξει πέντε γενιές τεχνολογιών ηλεκτρόλυσης, η καθεμία με τις δικές της προκλήσεις και τεχνολογικές καινοτομίες.



Εικόνα 15: Οι πέντε τεχνολογικές γενιές ηλεκτρόλυσης

Πηγή: ("IMAGE 15" 2022)

- Αρχικά (1^η – 2^η γενιά), η έμφαση δόθηκε στην ανάπτυξη βασικών υλικών και τεχνικών για να καταστεί η ηλεκτρόλυση εφαρμόσιμη στις βιομηχανίες και σε διαστημικά προγράμματα.

- Αργότερα (3^η – 4^η γενιά), η βελτίωση αφορούσε την εμπορική χρήση, το κόστος και την αύξηση της κλίμακας λειτουργίας.
- Σήμερα και στο μέλλον (5^η γενιά), η έρευνα επικεντρώνεται στη μείωση του κόστους, τη βελτίωση της απόδοσης και την ανάπτυξη τεράστιων ηλεκτρολυτών για την κάλυψη ενεργειακών αναγκών μεγάλης κλίμακας.

Οι βασικές τεχνολογίες ηλεκτρόλυσης είναι τέσσερις και όπως στην περίπτωση των κυψελών καυσίμων διακρίνονται με βάση τον ηλεκτρολύτη, τις συνθήκες λειτουργίας και τα ιόντα που χρησιμοποιούνται. Παρά τις κατασκευαστικές τους διαφορές, η αρχή λειτουργίας είναι ίδια για όλες.

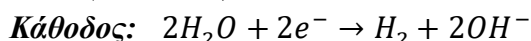
1. Αλκαλική ηλεκτρόλυση (Alkaline Water Electrolysis - AWE)
2. Ηλεκτρόλυση με μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων (PEM Water Electrolysis - PEMWE)
3. Ηλεκτρόλυση με μεμβράνη ανταλλαγής ανιόντων (AEM Water Electrolysis - AEMWE)
4. Ηλεκτρόλυση νερού με στερεό οξείδιο (Solid Oxide Water Electrolysis - SOEC)

3.2 Αλκαλική Ηλεκτρόλυση (Alkaline Water Electrolysis - AWE)

Μεταξύ των διάφορων τεχνολογιών ηλεκτρόλυσης, η αλκαλική ηλεκτρόλυση του νερού ξεχωρίζει λόγω της ώριμης τεχνολογίας της, της υψηλής απόδοσης και του σχετικά χαμηλότερου κόστους, συγκριτικά με τις άλλες μεθόδους. Οι θεμελιώδεις αρχές της αλκαλικής ηλεκτρόλυσης, βασίζονται στις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην άνοδο και τη κάθοδο, στη χρήση μη-πολύτιμων καταλυτών και σε χαμηλές θερμοκρασιακές συνθήκες λειτουργίας. Η αλκαλική ηλεκτρόλυση αναφέρεται στη διάσπαση του νερού σε υδρογόνο και οξυγόνο μέσω ενός αλκαλικού ηλεκτρολύτη. Μια κυψέλη αλκαλικής ηλεκτρόλυσης νερού, αποτελείται από δύο ηλεκτρόδια τα οποία διαχωρίζονται από ένα ημιδιαπερατό διάφραγμα, βυθισμένο σε ένα συμπυκνωμένο αλκαλικό ηλεκτρολύτη, όπως το υδροξείδιο του καλίου (KOH) ή το υδροξείδιο του νατρίου (NaOH). Για τα ηλεκτρόδια χρησιμοποιείται ανοξείδωτος χάλυβας με επικάλυψη νικελίου (Ni), ενώ το διάφραγμα έχει βάση τον αμιάντο (ZrO_2). Καθώς το σύστημα διαρρέεται από ηλεκτρικό ρεύμα, πραγματοποιείται η διαδικασία της διάσπασης του νερού. Αυτή η ηλεκτροχημική διάσπαση του νερού, περιλαμβάνει δύο επιμέρους ημιαντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στα ηλεκτρόδια της κυψέλης (Dash et al. 2024).

Αντίδραση έκλυσης υδρογόνου (Hydrogen Evolution Reaction - HER)

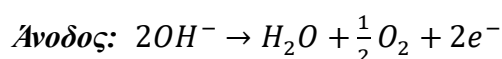
Στην καθοδική πλευρά πέντε mol του αλκαλικού διαλύματος ανάγονται για να παραχθεί ένα mol μοριακού υδρογόνου H_2 και δύο mol υδροξυλοϊόντων (OH^-). Το παραγόμενο υδρογόνο απομακρύνεται από την καθοδική επιφάνεια, ενώ τα εναπομείναντα υδροξυλοϊόντα μεταφέρονται υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου, μέσω του πορώδους διαχωριστικού, από την κάθοδο προς την άνοδο (J Lu 2019).



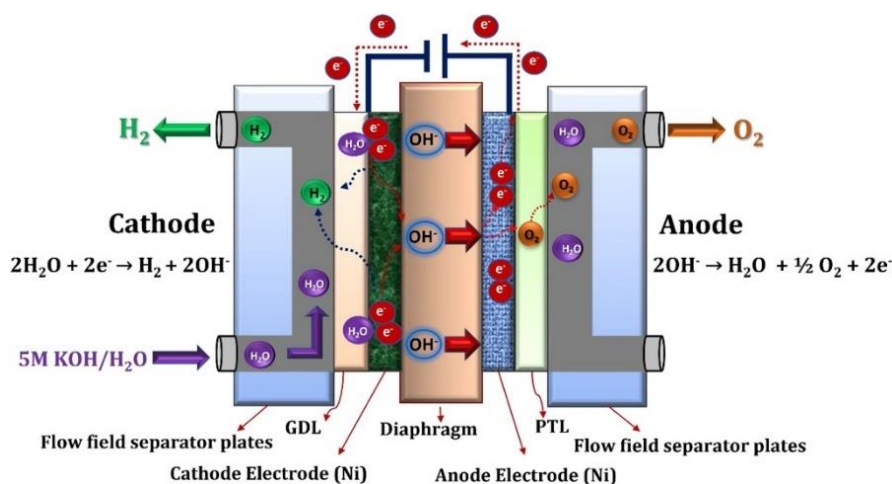
Εξίσωση 18: Αντίδραση έκλυσης Υδρογόνου στην Αλκαλική Ηλεκτρόλυση (AWE)

Αντίδραση έκλυσης οξυγόνου (Oxygen Evolution Reaction - OER)

Στην άνοδο τα υδροξυλοϊόντα οξειδώνονται και εκλύεται μισό μόριο μοριακού οξυγόνου (O_2) και ένα μόριο νερού (H_2O) (εικόνα 16).



Εξίσωση 19: Αντίδραση έκλυσης Υδρογόνου στην Αλκαλική Ηλεκτρόλυση (AWE)



Εικόνα 16: Αρχή λειτουργίας Αλκαλικής Ηλεκτρόλυσης
Πηγή: ("IMAGE 16" 2022)

Τα κατασκευαστικά και τεχνικά χαρακτηριστικά μιας κυψέλης αλκαλικής ηλεκτρόλυσης νερού (AWE), συνοψίζονται στο παρακάτω πίνακάκι:

Πίνακας 3: Κατασκευαστικά και Τεχνικά Χαρακτηριστικά της AWE

Ηλεκτρολύτης	KOH / NaOH (5M)
Διάφραγμα	Αμίαντος / Zirfon / Ni
Ηλεκτρόδιο Καθόδου	Διάτρητος ανοξείδωτος χάλυβας με επικάλυψη Νικελίου
Ηλεκτρόδιο Ανόδου	Διάτρητος ανοξείδωτος χάλυβας με επικάλυψη Νικελίου
Ονομαστική Ισχύς	0,2 - 0,8 A/cm ²
Εύρος Τάσης	1,4 - 3 V
Θερμοκρασία Λειτουργίας	70 - 90 °C
Πίεση Κυψέλης	< 30 bar
Καθαρότητα Υδρογόνου	99,5 - 99,9998 %
Απόδοση	50 -70 %
Διάρκεια Ζωής	60.000 h
Επιφάνεια Ηλεκτροδίου	10.000 - 30.000 cm ²
Κεφαλαιουχικό Κόστος για 1MW	USD 270/kW
Κεφαλαιουχικό Κόστος για 10MW	USD 500 - 1000/kW

Εν κατακλείδι, η αλκαλική ηλεκτρόλυση νερού είναι μια από τις πιο καθιερωμένες και εμπορικά διαθέσιμες τεχνολογίες για την παραγωγή υδρογόνου υψηλής καθαρότητας, χρησιμοποιούμενη εδώ και δεκαετίες σε βιομηχανικές εφαρμογές. Αποτελεί μια αξιόπιστη λύση για μαζική παραγωγή υδρογόνου, χάρη στο χαμηλό κόστος της και τη μεγάλη διάρκεια ζωής των ηλεκτρολυτών. Ένα από τα σημαντικά πλεονεκτήματά της είναι ότι δεν απαιτεί τη

χρήση πολύτιμων μετάλλων στους ηλεκτροκαταλύτες, γεγονός που μειώνει περαιτέρω το κόστος κατασκευής και συντήρησης (Q Xu 2020).

Ωστόσο, η τεχνολογία αυτή παρουσιάζει και ορισμένους περιορισμούς. Η παραγωγή περιορίζεται λόγω των χαμηλών πυκνοτήτων ρεύματος, ενώ η διασταυρούμενη διάχυση των αερίων μπορεί να μειώσει την καθαρότητα του παραγόμενου υδρογόνου. Επιπλέον, η χρήση υγρού ηλεκτρολύτη υψηλής συγκέντρωσης (5M KOH), απαιτεί προσεκτική διαχείριση για την αποφυγή διάβρωσης και τη διασφάλιση της σωστής λειτουργίας του συστήματος. Παρά τα μειονεκτήματα αυτά, η αλκαλική ηλεκτρόλυση παραμένει μια οικονομικά αποδοτική και σταθερή τεχνολογία, με σημαντικές προοπτικές βελτίωσης και εξέλιξης στο μέλλον (B Zhang 2022).

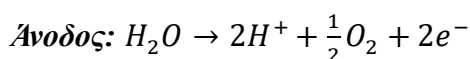
3.3 Ηλεκτρόλυση με Μεμβράνη Ανταλλαγής Πρωτονίων (PEM Water Electrolysis – PEMWE)

Η τεχνολογία της ηλεκτρόλυσης νερού με μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων (Proton Exchange Membrane Water Electrolysis), προτάθηκε για πρώτη φορά στις αρχές της δεκαετίας του 1950 και υλοποιήθηκε το 1966 από την General Electric Co., προκειμένου να ξεπεράσει τα μειονεκτήματα της αλκαλικής ηλεκτρόλυσης νερού. Η τεχνολογία ηλεκτρόλυσης νερού PEM, είναι παρόμοια με την τεχνολογία των κυψελών καυσίμου PEM, όπου χρησιμοποιούνται στερεές πολυσουλφονικές μεμβράνες (Nafion) μικρού πάχους (20-300 μm), ως ηλεκτρολύτης (αγωγός πρωτονίων). Η χρήση τέτοιου είδους μεμβρανών, προσφέρει υψηλή αγωγιμότητα πρωτονίων, χαμηλή διαπερατότητα στα αέρια και λειτουργία υπό υψηλή πίεση.

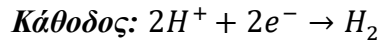
Η ηλεκτρόλυση νερού PEM είναι μια από τις πιο ευνοϊκές μεθόδους για τη μετατροπή της ανανεώσιμης ενέργειας σε υψηλής καθαρότητας υδρογόνο. Επιπλέον, η ηλεκτρόλυση PEM παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα όπως συμπαγή σχεδίαση, υψηλή πυκνότητα ρεύματος (άνω των 2 A/cm^2), υψηλή απόδοση, γρήγορη απόκριση, μικρό αποτύπωμα, λειτουργία σε χαμηλές θερμοκρασίες (50-80°C) και παραγωγή εξαιρετικά καθαρού υδρογόνου, με το οξυγόνο να αποτελεί υποπροϊόν της διαδικασίας. Επιπρόσθετα, η ρύθμιση της λειτουργίας των μονάδων ηλεκτρόλυσης PEM είναι πολύ απλή, με αποτέλεσμα να είναι πιο ελκυστική για βιομηχανικές εφαρμογές (L Yan 2020a).

Στον αντίποδα, οι σύγχρονοι ηλεκτροκαταλύτες PEM είναι υψηλής δραστηριότητας ευγενή μέταλλα, όπως πλατίνα (Pt) και παλλάδιο (Pd) για την αντίδραση έκλυσης υδρογόνου στη κάθοδο (HER) και διοξείδιο του ιριδίου (IrO_2) ή διοξείδιο του ρουθηνίου (RuO_2) για την αντίδραση έκλυσης οξυγόνου στην άνοδο (OER). Ως αποτέλεσμα της χρήσης πολύτιμων καταλυτών είναι μεν η αποδοτική αντίδραση της διαδικασίας, αλλά ταυτόχρονα και η αύξηση του κόστους, συγκριτικά της αλκαλικής ηλεκτρόλυσης (Shiva Kumar and Himabindu 2019).

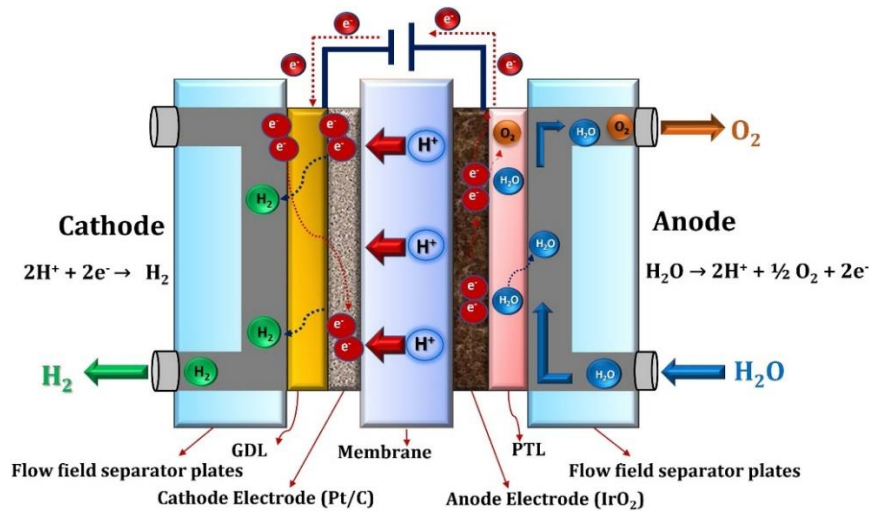
Κατά τη διαδικασία της ηλεκτρόλυσης του νερού με μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων (εικόνα 17), το νερό διασπάται ηλεκτροχημικά σε υδρογόνο και οξυγόνο. Αρχικά, στην άνοδο, το μόριο του νερού αποσυντίθεται παράγοντας οξυγόνο (O_2), πρωτόνια (H^+) και ηλεκτρόνια (e^-). Το παραγόμενο υδρογόνο απομακρύνεται από την επιφάνεια της ανόδου, ενώ τα πρωτόνια μέσω της μεμβράνης και τα ηλεκτρόνια μέσω του εξωτερικού κυκλώματος, μετακινούνται προς στην κάθοδο (B Long 2019). Εκεί τα πρωτόνια και τα ηλεκτρόνια επανασυνδυάζονται, σχηματίζοντας αέριο υδρογόνο (H_2).



Εξίσωση 20: Αντίδραση στην Άνοδο της PEMWE



Εξίσωση 21: Αντίδραση στην Κάθοδο της PEMWE



Εικόνα 17: Αρχή λειτουργίας Ηλεκτρόλυσης PEM

Πηγή: ("IMAGE 17" 2022)

Τα λειτουργικά χαρακτηριστικά της τεχνολογίας PEMWE συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα: (Shiva Kumar and Lim 2022)

Πίνακας 4: Λειτουργικά Χαρακτηριστικά της PEMWE

Ονομαστική Ισχύς	1 – 2 A/cm ²
Εύρος Τάσης	1,4 – 2,5 V
Θερμοκρασία Λειτουργίας	50 – 80 °C
Πίεση Κυψέλης	<70 bar
Καθαρότητα Υδρογόνου	99,9 – 99,99999 %
Απόδοση	50 – 83 %
Διάρκεια Ζωής	50.000 – 80.000 h
Επιφάνεια Ηλεκτροδίου	1.500 cm ²
Κεφαλαιουχικό Κόστος για 1MW	USD 400/kW
Κεφαλαιουχικό Κόστος για 10MW	USD 700 – 1400/kW

3.4 Ηλεκτρόλυση με Μεμβράνη Ανταλλαγής Ανιόντων (AEM Water Electrolysis - AEMWE)

Η τεχνολογία AEMWE (Anion Exchange Membrane Water Electrolysis) θεωρείται τεχνολογία επόμενης γενιάς, η οποία συνδυάζει το χαμηλό κόστος και τη σταθερότητα των ηλεκτροδίων της Αλκαλικής Ηλεκτρόλυσης νερού (AWE), με την δυναμική απόκριση και τις υψηλές πυκνότητες ρεύματος της Ηλεκτρόλυσης νερού με Μεμβράνη Ανταλλαγής Πρωτονίων (PEMWE). Αυτή η τεχνολογία μπορεί να υποστηρίξει τη χρήση τόσο καταλυτών από μη πολύτιμα μέταλλα, όσο και λιγότερο ακριβών εξαρτημάτων για την κυψέλη, γεγονός που οδηγεί σε φθηνότερη παραγωγή υδρογόνου. Ακόμη, τα τελευταία χρόνια έχει δοθεί ιδιαίτερη προσοχή στην αντικατάσταση του διαχωριστή από πολυμερικές μεμβράνες ανταλλαγής ανιόντων (AEM), καθώς επιτρέπουν τη

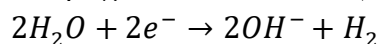
χρήση καθαρού νερού ή διαλυμάτων ηλεκτρολύτη με χαμηλότερη συγκέντρωση (MA Goula 2019).

Κατά τη διαδικασία της ηλεκτρόλυσης του νερού σε τεχνολογία AEM, χρησιμοποιείται ένας βασικός ηλεκτρολύτης και μια μεμβράνη ανταλλαγής ανιόντων. Η μεμβράνη αυτή διαχωρίζει την άνοδο από την κάθοδο, επιτρέποντας τη διέλευση μόνο των ιόντων OH^- . Παράλληλα, εμποδίζει τη διασταύρωση των αερίων από τον ένα θάλαμο στον άλλο, εξασφαλίζοντας έτσι την υψηλή καθαρότητα του παραγόμενου υδρογόνου. Η τεχνολογία AEMWE λειτουργεί σε υψηλό pH και χαμηλή πίεση, μειώνοντας την πολυπλοκότητα και το κόστος του συστήματος. Ωστόσο, η τεχνολογία χρειάζεται ακόμη ανάπτυξη υλικών που μπορούν να αντέξουν στο αλκαλικό περιβάλλον (L Zhang 2018).

Το νικέλιο (Ni) και κράματα Ni-Fe (νικέλιο-σίδηρος) χρησιμοποιούνται ως επί το πλείστον για την κατασκευή των ηλεκτροδίων, ενώ για τα στρώματα διάχυσης αερίων (CDL, PTL) χρησιμοποιούνται αφροί νικελίου ή πλέγμα άνθρακα. Η μεμβράνη ανταλλαγής ανιόντων είναι μεμβράνες τεταρτοταγούς αμμωνίου (Sustanion, Fumasep, Fumatech). Τέλος, οι πλάκες διαχωρισμού και οι τελικές πλάκες αντίστοιχα είναι κατασκευασμένες από ανοξείδωτο χάλυβα, είτε με επίστρωση νικελίου είτε όχι (Mulk et al. 2024). Οι δύο χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στις ημι-κυψέλες του συστήματος είναι (C Yu 2019):

Αντίδραση καθόδου (Hydrogen Evolution Reaction - HER)

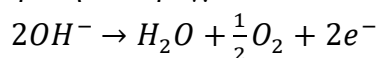
Στη πλευρά της καθόδου (εικόνα 18) το νερό υποβάλλεται σε αναγωγή. Δηλαδή προσλαμβάνει δύο ηλεκτρόνια και διασπάται σε υδρογόνο και ιόντα υδροξυλίου. Το παραγόμενο υδρογόνο αποδεδμεύεται από την επιφάνεια της καθόδου, ενώ τα ιόντα υδροξυλίου κατευθύνονται μέσω της μεμβράνης ανταλλαγής ιόντων στη μεριά της ανόδου, λόγω της θετικής έλξης του ηλεκτροδίου της. Η αντίδραση που πραγματοποιείται είναι (S Jing 2019) (G Long 2017):



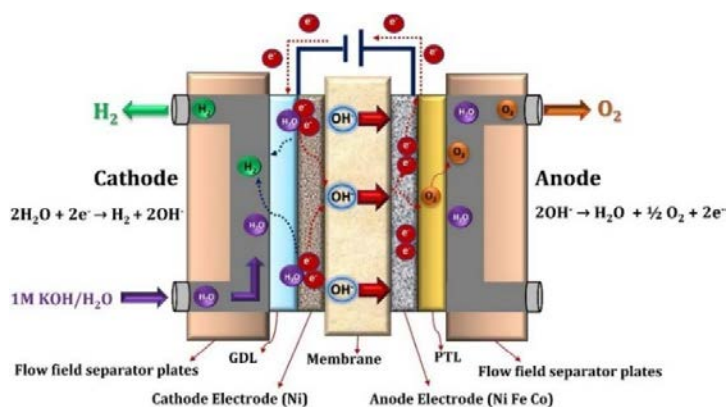
Εξίσωση 22: Αντίδραση στην Κάθοδο της AEMWE

Αντίδραση ανόδου (Oxygen Evolution Reaction - OER)

Στην πλευρά της ανόδου (εικόνα 18), τα μεταφερόμενα ιόντα υδροξυλίου ανασυνδυάζονται ως μόρια νερού και οξυγόνου αποβάλλοντας ηλεκτρόνια. Το παραγόμενο οξυγόνο αποδεδμεύεται από την επιφάνεια της ανόδου. Η αντίδραση που πραγματοποιείται είναι: (Shiva Kumar and Lim 2022)



Εξίσωση 23: Αντίδραση στην Άνοδο της AEMWE



Εικόνα 18: Αρχή λειτουργίας Ηλεκτρόλυσης AEM

Πηγή: ("IMAGE 18" 2022)

Η τεχνολογία AEM (Anion Exchange Membrane) παρουσιάζει εντυπωσιακές επιδόσεις και αποτελεσματικότητα σε εφαρμογές ηλεκτρόλυσης και παραγωγής υδρογόνου. Οι χαρακτηριστικές της παραμέτρους περιλαμβάνουν πυκνότητες ρεύματος από $0.2-2 \text{ A/cm}^2$, τάσεις και θερμοκρασίες λειτουργίας που κυμαίνονται από $1.4-2 \text{ V}$ και $40-60^\circ\text{C}$ αντίστοιχα. Επιπλέον, το σύστημα λειτουργεί σε πιέσεις κάτω των 35 bar , κάτι που ευνοεί την απόδοση παραγωγής και αποθήκευσης υδρογόνου (Shiva Kumar and Lim 2022).

Η τεχνολογία AEM επιτυγχάνει ακόμη, παραγωγή υδρογόνου υψηλής καθαρότητας ($99.9-99.999\%$), με την ενεργειακή απόδοση να κυμαίνεται μεταξύ του 57% έως 59% . Η διάρκεια ζωής του συστήματος, εξαιτίας του αλκαλικού περιβάλλοντος, είναι σχετικά χαμηλότερη συγκριτικά των προηγούμενων τεχνολογιών και ανέρχεται στις 30.000 ώρες. Φανερά μικρότερη είναι επίσης η επιφάνεια του ηλεκτροδίου με την τιμή της να ανέρχεται σε 300 cm^2 . Όπως γίνεται φανερό, η τεχνολογία της ηλεκτρόλυσης νερού με μεμβράνη ανταλλαγής ανιόντων, προς δημιουργία υδρογόνου και οξυγόνου, είναι πολλά υποσχόμενη και ικανή να σταθεί στο μέλλον αντάξια των άλλων μεθόδων ηλεκτρόλυσης. Προς το παρόν όμως περιορίζεται σε εφαρμογές μικρής κλίμακας και επιδέχεται πολλά περιθώρια εξέλιξης (C Yu 2019).

3.5 Ηλεκτρόλυση νερού με στερεό οξείδιο (Solid Oxide Water Electrolysis - SOEC)

3.5.1 Γενικά

Η ανάπτυξη της ηλεκτρόλυσης νερού στερεού οξειδίου, ξεκίνησε στις Ηνωμένες Πολιτείες τη δεκαετία του 1970 από τη General Electrics και στη συνέχεια από την Dornier στη Γερμανία. Τυπικά, ο ηλεκτρολύτης στερεού οξειδίου λειτουργεί με νερό υπό μορφή ατμού σε υψηλές θερμοκρασίες ($500-800^\circ\text{C}$), γεγονός που μπορεί να μειώσει δραστικά την απαιτούμενη ισχύ για τη διάσπαση του νερού σε υδρογόνο και οξυγόνο και κατ' επέκταση να αυξήσει την ενεργειακή απόδοση του συστήματος. Αυτή η βελτίωση στην ενεργειακή απόδοση, μπορεί να οδηγήσει σε σημαντική μείωση στο κόστος παραγωγής του υδρογόνου, καθώς η κατανάλωση ενέργειας αποτελεί τον κύριο συντελεστή κόστους στην ηλεκτρόλυση (L Yan 2020b).

Επιπλέον, η ηλεκτρόλυση στερεού οξειδίου προσφέρει **δύο σημαντικά πλεονεκτήματα** σε σύγκριση με τις υπάρχουσες τεχνολογίες ηλεκτρόλυσης.

- ο Το πρώτο και κύριο πλεονέκτημα της SOEC είναι όπως έχει προαναφερθεί, η υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας, η οποία οδηγεί σε ευνοϊκή θερμοδυναμική και κινητική της χημικής αντίδρασης, προσφέροντας έτσι ασύγκριτες αποδόσεις μετατροπής. (Η υψηλή θερμοκρασία επιταχύνει τη διαδικασία από πλευρά κινητικής και βοηθά να σπάσει πιο εύκολα το νερό στα επιμέρους στοιχεία, από πλευράς ενέργειας.)

- ο Το δεύτερο πλεονέκτημα που προσφέρει η τεχνολογία ηλεκτρόλυσης νερού στερεού οξειδίου υψηλής θερμοκρασίας, είναι η δυνατότητα θερμικής ενσωμάτωσης με τις επόμενες χημικές διεργασίες που ακολουθούν την παραγωγή υδρογόνου, όπως είναι η παραγωγή μεθανόλης, διμεθυλαιθέρα και αμμωνίας. Δηλαδή, γίνεται εφικτός ο συνδυασμός αυτών των διαδικασιών και επιτυγχάνεται η ανακύκλωση της θερμότητας που απελευθερώνεται από τη SOEC, κάτι που οδηγεί στην αύξηση της συνολικής ενεργειακής απόδοσης. Επιπλέον, αυτός ο τύπος ηλεκτρόλυσης δεν απαιτεί τη χρήση ευγενών μετάλλων ως ηλεκτροκαταλύτες.

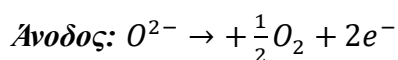
Παρά τα πλεονεκτήματα αυτά, η ανεπαρκής μακροχρόνια σταθερότητα έχει αποτρέψει την εμπορευματοποίηση της τεχνολογίας ηλεκτρόλυσης νερού στερεού οξειδίου. Μέχρι σήμερα,

η αναφερόμενη σταθερότητα ανέρχεται μόνο σε 20.000 ώρες με τη χρήση λεπτής ηλεκτρολυτικής μεμβράνης σταθεροποιημένου ζirkονίου με ύτριο (yttria-stabilized zirconia).

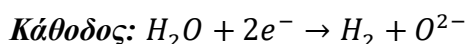
3.5.2 Αρχή λειτουργίας της ηλεκτρόλυσης στερεού οξειδίου

Η ηλεκτρόλυση στερεού οξειδίου λειτουργεί σε υψηλές θερμοκρασίες, με κατανάλωση νερού υπό μορφή ατμού και παράγει πράσινο υδρογόνο και οξυγόνο. Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας, όπως περιγράφεται στην **εικόνα 19**, στην καθοδική πλευρά, το μόριο του νερού ανάγεται σε υδρογόνο (H_2) και οξείδιο (O^{2-}), με την προσθήκη δύο ηλεκτρονίων. Το υδρογόνο απελευθερώνεται από την κάθοδο, ενώ το παραγόμενο οξείδιο μεταφέρεται μέσω της μεμβράνης ανταλλαγής ιόντων στην ανοδική πλευρά. Στην άνοδο, τα οξείδια οξειδώνονται περαιτέρω ώστε να παραχθεί οξυγόνο και ηλεκτρόνια. Στη συνέχεια το παραγόμενο οξυγόνο απελευθερώνεται από την ανοδική επιφάνεια, ενώ τα ηλεκτρόνια ακολουθούν το εξωτερικό κύκλωμα προς την κάθοδο λόγω της θετικής έλξης του ηλεκτροδίου της καθόδου (A Saad 2022).

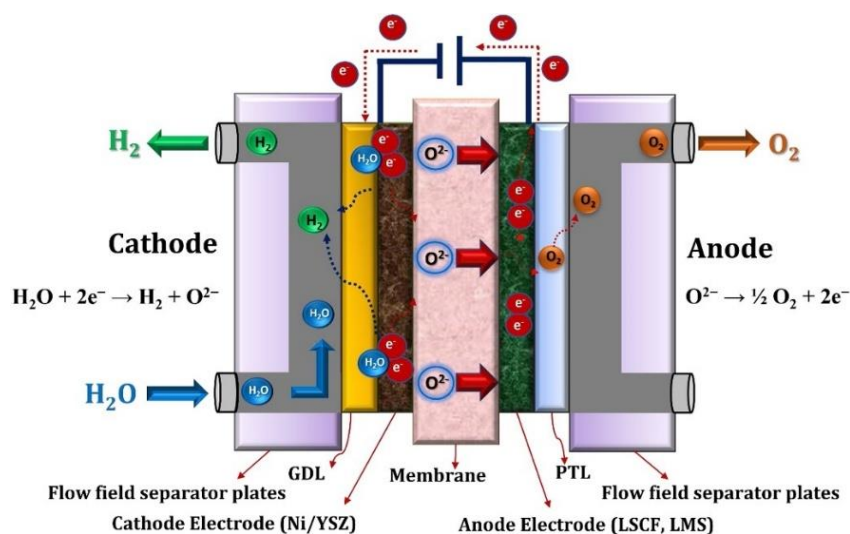
Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται είναι:



Εξίσωση 24: Αντίδραση στην Άνοδο της SOEC



Εξίσωση 25: Αντίδραση στην Κάθοδο της SOEC



Εικόνα 19: Αρχή Λειτουργίας Ηλεκτρόλυσης Στερεού Οξειδίου

Πηγή: ("IMAGE 19" 2022)

3.5.3 Δομικά χαρακτηριστικά της SOEC

Η κυψέλη ηλεκτρόλυσης στερεού οξειδίου, αποτελείται κυρίως από τρία βασικά συστατικά: δύο πορώδη ηλεκτρόδια (άνοδος, κάθοδος) και έναν πυκνό κεραμικό ηλεκτρολύτη, ικανό να άγει ιόντα οξυγόνου (O^{2-}). Ο πιο ευρέως χρησιμοποιούμενος ηλεκτρολύτης είναι ζirkονία σταθεροποιημένη με ύτριο (YSZ), και συγκεκριμένα ζirkονία ντοπαρισμένη με 8% ύτριο. Το ύτριο σταθεροποιεί την κυβική κρυσταλλική δομή του οξειδίου του ζirkονίου. Ο YSZ χρησιμοποιείται κυρίως επειδή εμφανίζει σταθερή και εξαιρετική απόδοση σε υψηλές θερμοκρασίες. Επιπλέον, ο ηλεκτρολύτης YSZ προσφέρει υψηλή ιοντική αγωγιμότητα, σε

συνδυασμό με καλή χημική και θερμική σταθερότητα (σημαντικό για τη διάρκεια ζωής του κελιού).

Το πιο εξελιγμένο υλικό για το ηλεκτρόδιο της καθόδου είναι ένα κεραμομεταλλικό σύνθετο, που αποτελείται από YSZ (κεραμικό) και νικέλιο (Ni – μέταλλο), το οποίο είναι μη ευγενές καταλυτικό μέταλλο με υψηλή ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα. Αντίστοιχα για το ηλεκτρόδιο της ανόδου, χρησιμοποιούνται υλικά περοβσκίτη, όπως τα LSCF (Λανθανιούχο Στρόντιο Κοβάλτιο Φερρίτη - $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_3$). Το LSCF είναι υλικό μικτής ιοντικής-ηλεκτρονιακής αγωγιμότητας (MIEC), που χαρακτηρίζεται από υψηλή ηλεκτρική και ιοντική αγωγιμότητα καθώς και αυξημένη ικανότητα διάχυσης οξυγόνου. Ως υλικό αναφοράς όμως θεωρείται το LSM ($La_{1-x}Sr_xMnO_3$), το οποίο είναι λιγότερο ενεργό από το LSCF, αλλά σταθερό και με καλή απόδοση (P Xu 2020).

Περαιτέρω λειτουργικά και δομικά χαρακτηριστικά της κυψέλης περιγράφονται παρακάτω:

- **Στρώμα διάχυσης αερίων (GDL):** Δομή από πλέγμα ή αφρό νικελίου, η οποία επιτρέπει την ομοιόμορφη κατανομή των αντιδρώντων αερίων στα ηλεκτρόδια.
- **Bipolar Plates:** Κατασκευασμένοι από ανοξείδωτο χάλυβα με επίστρωση κοβαλτίου, για βελτίωση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας και της αντοχής στη διάβρωση.
- **Ονομαστική πυκνότητα ρεύματος (Nominal Current Density):** Κυμαίνεται από 0.3-1 A/cm^2 , ανάλογα με τις συνθήκες λειτουργίας και το φορτίο.
- **Ονομαστική τάση (Cell Voltage):** Τυπικά μεταξύ 1-1,5 V ανά κυψέλη.
- **Πίεση λειτουργίας:** 1bar – ατμοσφαιρική πίεση.
- **Καθαρότητα παραγόμενου υδρογόνου (Hydrogen Purity):** 99,9%
- **Αποδοτικότητα (Efficiency):** Εργαστηριακά επιτυγχάνεται ενεργειακή απόδοση έως 89%, γεγονός που καθιστά την τεχνολογία εξαιρετικά αποδοτική έναντι άλλων.
- **Διάρκεια ζωής (Lifetime):** 20.000 ώρες σε συνθήκες συνεχούς λειτουργίας.
- **Ενεργή επιφάνεια ηλεκτροδίου:** 200 cm^2 ανά κυψέλη.

Κεφάλαιο 4

Μέθοδοι Αποθήκευσης Υδρογόνου

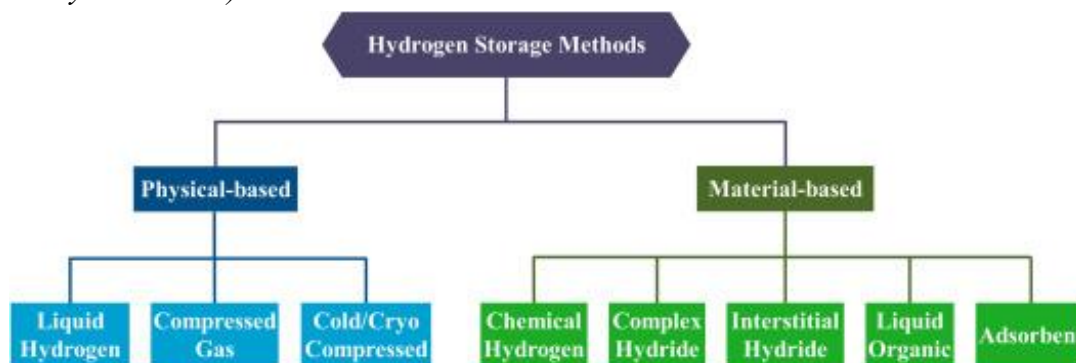
4.1 Γενικά για την αποθήκευση του υδρογόνου ως καύσιμο

Η αποθήκευση του υδρογόνου αποτελεί βασικό παράγοντα για την ανάπτυξη της οικονομίας του υδρογόνου. Αν και το υδρογόνο έχει υψηλή βαρυμετρική ενεργειακή πυκνότητα (120-142 MJ/kg, τριπλάσια της βενζίνης), η ογκομετρική του ενεργειακή πυκνότητα είναι πολύ χαμηλή λόγω της ελάχιστης πυκνότητας του (0.0899 kg/m^3 , 1atm-15°C). Αυτό συνεπάγεται πως για να αποθηκευτεί η ίδια ποσότητα ενέργειας με άλλα καύσιμα, χρειάζεται πολύ περισσότερος όγκος. Επιπλέον, το υδρογόνο είναι ένα εύφλεκτο αέριο με ενέργεια ανάφλεξης μόλις 0.03 MJ. Αυτό σημαίνει ότι ακόμα και μια εκκένωση στατικού ηλεκτρισμού ή μια ανάδευση συμπιεσμένου ή υγρού υδρογόνου, μπορεί να απελευθερώσει αρκετή ενέργεια για να προκαλέσει την ανάφλεξη του. Συνεπώς, η τεχνολογική ανάπτυξη για συμπαγή και ασφαλή αποθήκευση υδρογόνου, αποτελεί πρόκληση (Wang et al. 2009).

Στην **εικόνα 20**, παρουσιάζονται όλοι οι διαθέσιμοι τρόποι αποθήκευσης υδρογόνου. Για την αποθήκευση περισσότερου υδρογόνου για δεδομένο όγκο, οι συμβατικές μέθοδοι περιλαμβάνουν την συμπίεση υπό υψηλή πίεση και την υγροποίηση σε χαμηλές θερμοκρασίες, εντός ειδικών δεξαμενών καυσίμου. Αν και οι δύο αυτές τεχνολογίες είναι ώριμες στις σημερινές βιομηχανίες, οι εφαρμογές τους στην αποθήκευση υδρογόνου δεν είναι πλήρως ασφαλείς και υπάρχουν ακόμη πολλά τεχνικά προβλήματα που πρέπει να επιλυθούν.

Ακόμη, η αποθήκευση του υδρογόνου μπορεί να γίνει εφικτή πάνω σε υλικά. Υπάρχουν πολλές γνωστές μέθοδοι αποθήκευσής του σε υλικά, όπως η απορρόφηση, η προσρόφηση και η χημική αντίδραση. Μια από τις επιλογές είναι η προσρόφηση του υδρογόνου σε νανοϋλικά άνθρακα. Οι νανοσωλήνες άνθρακα αποθηκεύουν αξιοσημείωτα ποσά υδρογόνου υπό κατάλληλες συνθήκες, επιτρέποντας την αποθήκευση του στους μικροσκοπικούς τους πόρους.

Επί του παρόντος, η αποθήκευση του υδρογόνου με τη χρήση χημικών υδριδίων έχει λάβει μεγάλη προσοχή, καθώς προσφέρει μια ασφαλή αποθήκευση σε στερεά κατάσταση. Ωστόσο η αργή κινητική και η υψηλή θερμοκρασία που απαιτούνται για την απελευθέρωση του υδρογόνου, εμποδίζουν τις ευρείες εφαρμογές των υδριδίων. Εκτός αυτού, η μέθοδος αυτή είναι αρκετά δαπανηρή, γεγονός που συνεισφέρει στην δυσκολία εμπορευματοποίησης της (Pudukudy et al. 2014).



Εικόνα 20: Βασικοί Μέθοδοι Αποθήκευσης Υδρογόνου

Πηγή: ("IMAGE 20" 2016)

Ανακεφαλαιώνοντας, το υδρογόνο αποτελεί έναν κρίσιμο τομέα για την ανάπτυξη της υδρογονοκίνησης και των κυψελών καυσίμου, με στόχο την ασφαλή, αποδοτική και οικονομικά βιώσιμη αξιοποίησή του ως ενεργειακό φορέα. Οι μέθοδοι αποθήκευσής του διακρίνονται σε φυσικές (physical-based) και υλικές (material-based) κατηγορίες, ανάλογα με τον μηχανισμό που επιτυγχάνεται η συγκράτηση του αερίου.

Φυσικές μέθοδοι αποθήκευσης (Physical-based)

Οι φυσικοί μέθοδοι περιλαμβάνουν την αποθήκευση του υδρογόνου σε ελεύθερη μορφή, χωρίς χημική αντίδραση με υλικά. Ειδικότερα αυτές είναι:

- **Υγρό Υδρογόνο (Liquid Hydrogen):** Αποθηκεύεται σε κρυογονικές συνθήκες στους -253°C .
- **Συμπιεσμένο Αέριο (Compressed Gas):** Το υδρογόνο αποθηκεύεται σε δεξαμενές υψηλής πίεσης.
- **Κρυογονικώς Συμπιεσμένο (Cryo/Cold Compressed):** Συνδυασμός χαμηλών θερμοκρασιών και υψηλής πίεσης για αύξηση της ενεργειακής πυκνότητας.

Υλικές Μέθοδοι Αποθήκευσης (Material-based)

Στις υλικές μεθόδους, το υδρογόνο αποθηκεύεται μέσω φυσικοχημικών αλληλεπιδράσεων με ειδικά υλικά. Πιο συγκεκριμένα:

- **Χημικό Υδρογόνο (Chemical Hydrogen):** Αποθήκευση μέσω αντιδράσεων με χημικές ενώσεις.
- **Σύνθετα Υδρίδια (Complex Hydrides):** Χρήση υλικών που σχηματίζουν υδρίδια υψηλής ικανότητας αποθήκευσης.
- **Διακρυσταλλικά Υδρίδια (Interstitial Hydrides):** Το υδρογόνο ενσωματώνεται στο πλέγμα μετάλλων.
- **Υγρές Οργανικές Ενώσεις (Liquid Organic):** Χρήση οργανικών ενώσεων ως φορείς υδρογόνου μέσω αναστρέψιμων αντιδράσεων.
- **Προσροφητικά Υλικά (Absorbent):** Αποθήκευση σε νανοϋλικά όπως νανοσωλήνες άνθρακα, με προσρόφηση στην επιφάνεια (*Pudukudy et al. 2014*).

Η επιλογή της κατάλληλης μεθόδου εξαρτάται από το είδος της εφαρμογής (σταθερή ή κινητική), την απαιτούμενη ενεργειακή πυκνότητα, τα κόστη και τις απαιτήσεις ασφάλειας. Ο συνδυασμός και η βελτιστοποίηση αυτών των τεχνολογιών θα καθορίσει τον ρυθμό υιοθέτησης της οικονομίας του υδρογόνου.

4.2 Υγρό Υδρογόνο (Liquid Hydrogen)

4.2.1 Γενικά

Το υγρό υδρογόνο (LH_2) αποθηκεύεται σε θερμοκρασία -253°C , γεγονός που απαιτεί ειδικές κρυογονικές δεξαμενές για τη διατήρηση της χαμηλής θερμοκρασίας (**εικόνα 21**). Το πλεονέκτημα της αποθήκευσης LH_2 είναι ότι διαθέτει υψηλότερη ενεργειακή πυκνότητα σε σύγκριση με το συμπιεσμένο υδρογόνο (CGH_2), καθιστώντας την πιο αποδοτική μέθοδο αποθήκευσης. Η τεχνολογία LH_2 χρησιμοποιείται συχνά ως προωθητικό υγρών καυσίμων σε πυραύλους, λόγω της υψηλής της πυκνότητας, η οποία ανέρχεται σε 70.85 kg/m^3 .

Σε σύγκριση με το αέριο υδρογόνο, καταλαμβάνει όγκο 800 φορές μικρότερο, καθιστώντας το σημαντικά πιο εύχρηστο για τη μεταφορά μεγάλων ποσοτήτων σε μακρινές αποστάσεις και

βελτιώνοντας κατά συνέπεια την αποδοτικότητα της μεταφοράς. Ωστόσο, το κόστος υγροποίησης του υδρογόνου είναι υψηλό και η διαδικασία απαιτεί σημαντική ενεργειακή κατανάλωση, η οποία εκτιμάται στο 30-40% της καθαρής θερμογόνου δύναμης του υδρογόνου (A. Ali and Shaikh 2024). Επιπλέον, το φαινόμενο της εξάτμισης (boil-off) αποτελεί ανησυχία, καθώς οδηγεί σε απώλεια υδρογόνου λόγω μεταφοράς ενέργειας από το περιβάλλον. Καθημερινές εκτιμήσεις υποδεικνύουν ότι περίπου 1.5-3% του υδρογόνου υφίσταται εξάτμιση. Το γεγονός αυτό καθιστά επιτακτική την ανάγκη για την πρόβλεψη επιπλέον ανοικτών ή κατάλληλα αεριζόμενων χώρων στάθμευσης και γκαράζ, προκειμένου να διασφαλιστεί η ασφαλής διαχείριση των απωλειών του υδρογόνου, καθώς επρόκειτο για ένα εξαιρετικά εύφλεκτο αέριο. Η χρήση δοχείου διπλού τοιχώματος για τη δημιουργία κενού και η ενισχυμένη μόνωση, έχει αποδειχθεί ότι μειώνει την εξάτμιση που υφίσταται το υγρό υδρογόνο. Ωστόσο, αυτή η προσέγγιση προσθέτει βάρος στο δοχείο, μειώνοντας έτσι τη μαζική πυκνότητα του αποθηκευμένου υδρογόνου. Επιπλέον, ο σχεδιασμός και η μόνωση αυξάνουν το συνολικό κόστος της απαιτούμενης υποδομής για την αποθήκευση υγρού υδρογόνου.

Ο συνδυασμός των εξαιρετικά χαμηλών απαιτήσεων θερμοκρασίας και του φαινομένου εξάτμισης, καθιστά τη χρήση του υγρού υδρογόνου ως καύσιμο μη πρακτική για ενσωμάτωση σε οχήματα, ιδιαίτερα μικρού έως μεσαίου μεγέθους, τα οποία παρουσιάζουν συχνές περιόδους αδράνειας. Το υγροποιημένο υδρογόνο παρουσιάζει υποσχόμενες δυνατότητες για εφαρμογές με μικρές περιόδους αδράνειας, όπως στα διαστημόπλοια, όπου οι περίοδοι αδράνειας είναι περιορισμένες και χρησιμοποιείται εμπορικά σε περιπτώσεις όπου το κόστος δεν αποτελεί καθοριστικό παράγοντα (Arsad 2023).

4.2.2 Αποσυμπίεση Κρυογονικών Δεξαμενών

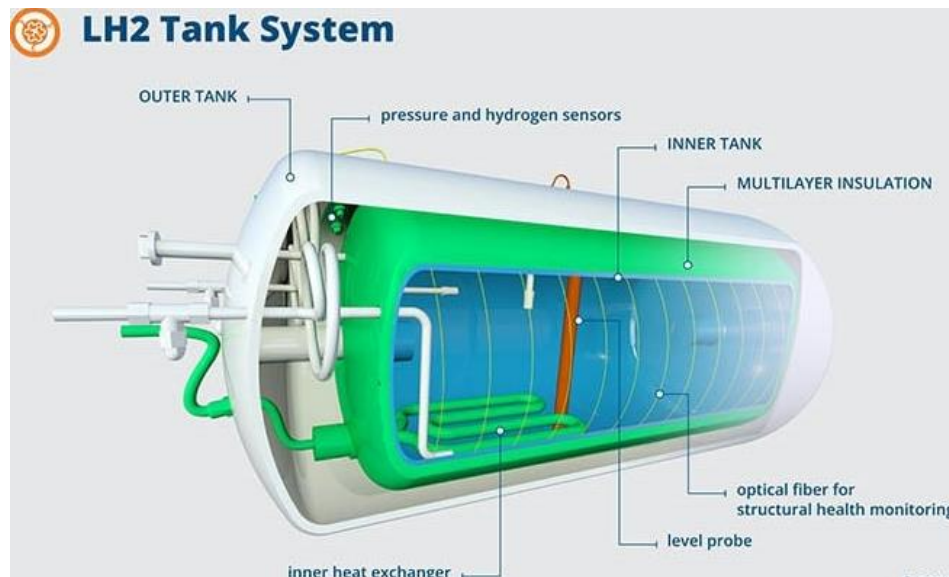
Στο πλαίσιο της αποθήκευσης και μεταφοράς, ο έλεγχος της πίεσης στις δεξαμενές LH₂ αποτελεί ζήτημα λειτουργικής και ασφαλούς σημασίας. Όπως συμβαίνει γενικά στις κρυογονικές εγκαταστάσεις, χρησιμοποιούνται διατάξεις ανακούφισης πίεσης (Pressure Relief Devices - PRDs), για τη διαχείριση της υπερπίεσης που προκαλείται από τον σχηματισμό αερίου λόγω του φαινομένου της εξάτμισης (Boil-Off Gas).

Η αποτελεσματικότητα των PRDs, εξαρτάται από την χωρητικότητα τους, η οποία πρέπει να έχει υπολογιστεί λαμβάνοντας υπόψη τις μεγάλες ποσότητες BOG που ενδέχεται να προκύψουν σε περίπτωση αστοχίας της θερμομόνωσης.

Επιπρόσθετα, εγκαθίστανται γραμμές έκτακτης αποσυμπίεσης (emergency tap-off lines) πάνω από το επίπεδο του υγρού, ώστε να αποτραπεί η καταστροφή της δεξαμενής σε περίπτωση φραγής της κύριας γραμμής αποσυμπίεσης.

Αποτέλεσμα της πίεσης που μπορεί να συσσωρευτεί στο εσωτερικό των δεξαμενών αποθήκευσης και μεταφοράς, είναι η απότομη εκτόνωση του υδρογόνου. Κρίσιμες παράμετροι που επηρεάζουν τις συνέπειες αυτής της εκτόνωσης είναι η θέση του σημείου εκτόνωσης (ανοιχτός ή κλειστός χώρος), η παροχή υδρογόνου (ρυθμός εκτόνωσης), καθώς και τα χαρακτηριστικά της οπής από την οποία διαφεύγει το υδρογόνο. Κατά συνέπεια, η θέση εκτόνωσης πρέπει να επιλέγεται με ιδιαίτερη προσοχή, ειδικά κατά τον εξαερισμό υδρογόνου, εξαιτίας της μεγάλης ευφλεκτότητάς του σε μικρές συγκεντρώσεις στον αέρα, της γρήγορης ανάφλεξης του και της υψηλής του άνωσης (ελαφρύτερο από τον αέρα). Προηγούμενες μελέτες εξέτασαν το ενδεχόμενο εκτόνωσης τόσο σε ανοικτούς όσο και κλειστούς χώρους,

αναδεικνύοντας την κρισιμότητα του ζητήματος και προτείνοντας μέτρα για την αποφυγή του σχηματισμού εύφλεκτου μείγματος υδρογόνου – αέρα (A. Ali and Shaikh 2024).



Εικόνα 21: Δεξαμενή Αποθήκευσης Υγρού Υδρογόνου
Πηγή: (“IMAGE 21” 2016)

4.2.3 Εφαρμογές και πρόσφατες εξελίξεις

Η χρήση του υγρού υδρογόνου (LH₂) ως καυσίμου σε κινητές εφαρμογές ξεκίνησε τη δεκαετία του 1960, με την πρώτη του αξιοποίηση στον τομέα της αεροδιαστημικής. Έκτοτε, η χρήση του έχει επεκταθεί και σε άλλους τομείς των μεταφορών, όπως η οδική, σιδηροδρομική και θαλάσσια μετακίνηση, καθώς και η αεροπορία.

Αεροπορία

Το LH₂ χρησιμοποιήθηκε αρχικά στην αεροδιαστημική για διαστημικές αποστολές, ενώ στη συνέχεια εφαρμόστηκε σε μη επανδρωμένα αεροσκάφη μεγάλης αυτονομίας. Τα τελευταία χρόνια έχουν υλοποιηθεί επιτυχημένα πιλοτικά προγράμματα για τη χρήση του σε επιβατικά αεροσκάφη, όπως στο πλαίσιο του ευρωπαϊκού έργου HEAVEN (εικόνα 22). Επιπλέον, δοκιμαστικές πτήσεις με υδρογονοκίνητα αεροσκάφη έχουν πραγματοποιηθεί από εταιρείες όπως η Universal Hydrogen και η Airbus (εικόνα 23). Η τρέχουσα έρευνα επικεντρώνεται στην ανάπτυξη συστημάτων πρόωσης με χρήση κυψελών καυσίμου ή καύσης υδρογόνου, καθώς και σε λύσεις αποθήκευσης υγρού υδρογόνου εντός της ατράκτου (Schiaroli et al. 2025).



Εικόνα 22: Heavens Project 1st Piloted
Πηγή: (“IMAGE 22” 2023)



Εικόνα 23: *Airbus ZeroE*
Πηγή: (“IMAGE 23” 2022)

Οδικές Μεταφορές

Η πρώτη εφαρμογή LH₂ σε όχημα πραγματοποιήθηκε το 1971 με την τροποποίηση ενός φορτηγού. Από τότε έχουν γίνει σημαντικές βελτιώσεις στα συστήματα κρυογονικής αποθήκευσης για τη μείωση των απωλειών και την αύξηση της αυτονομίας. Πρόσφατες εξελίξεις περιλαμβάνουν τη χρήση υγρού υδρογόνου ως καύσιμο σε αγωνιστικά αυτοκίνητα, καθώς και σε βαρέα φορτηγά, όπως το GenH2 Truck Daimler Truck AG (εικόνα 25), το οποίο διένυσε απόσταση άνω των 1000 χιλιομέτρων με μία μόνο πλήρωση (Schiaroli et al. 2025).



Εικόνα 24: *Toyota 2022*
Πηγή: (“IMAGE 24” 2022)



Εικόνα 25: *GenH2 Truck 2021*
Πηγή: (“IMAGE 25” 2021)

Σιδηροδρομικές Μεταφορές

Η τεχνολογία LH₂ σε σιδηροδρομικές εφαρμογές βρίσκεται ακόμα σε πρώιμο στάδιο. Αν και μέχρι σήμερα χρησιμοποιείται κυρίως συμπιεσμένο αέριο υδρογόνο, αναπτύσσονται πρωτοβουλίες για την αξιοποίηση του LH₂, λόγω της υψηλότερης ενεργειακής του πυκνότητας. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η συνεργασία του Korea Railroad Research Institute με τη Hyundai Rotem για την ανάπτυξη της πρώτης ατμομηχανής που λειτουργεί με υγρό υδρογόνο ως καύσιμο.

Θαλάσσιος Τομέας

Η χρήση του υδρογόνου στη ναυτιλία εξετάζεται κυρίως μέσω κυψελών καυσίμου, με περιορισμένες εφαρμογές υγρού υδρογόνου. Ενδεικτικά, το πλοίο Suiso Frontier αποτελεί το πρώτο δεξαμενόπλοιο μεταφοράς LH₂ (**εικόνα 26**), ενώ το επιβατικό πλοίο MF Hydra (**εικόνα 27**), είναι το πρώτο που λειτουργεί με τροφοδότηση υγρού υδρογόνου, αποδεικνύοντας τη δυνατότητα ασφαλούς και αποδοτικής χρήσης του σε θαλάσσιες μεταφορές (Yue 2021).



***Εικόνα 26:** Hystra Project for LH₂ Transport, 1250 m³ Cryogenic Tank*
Πηγή: (“IMAGE 26” 2024)



***Εικόνα 27:** MF Hydra 1st LH₂ Driven Ship*
Πηγή: (“IMAGE 27” 2021)

4.3 Συμπιεσμένο Αέριο Υδρογόνο (Compressed Gas)

4.3.1 Αποθήκευση Συμπιεσμένου Υδρογόνου

Η αποθήκευση υδρογόνου σε συμπιεσμένη μορφή αποτελεί μια ώριμη τεχνολογία και έχει σημειώσει την μεγαλύτερη εξέλιξη μεταξύ όλων των τεχνικών αποθήκευσης υδρογόνου. Ωστόσο, είναι ενεργοβόρα διαδικασία, καθώς η συμπίεση του υδρογόνου – το οποίο έχει εξαιρετικά χαμηλή πυκνότητα $0,083 \text{ kg/m}^3$ σε συνθήκες κανονικής θερμοκρασίας και πίεσης (NTP)- απαιτεί τεράστια ποσότητα ενέργειας.

Συνήθως, το συμπιεσμένο υδρογόνο αποθηκεύεται σε χαλύβδινους κυλίνδρους υπό πίεση 200 bar. Αυτοί οι κύλινδροι, γνωστοί και ως δεξαμενές Τύπου I, αποτελούν τη συνηθέστερη επιλογή για γενικές βιομηχανικές εφαρμογές. Ωστόσο, το μέγιστο ποσοστό βαρυμετρικής πυκνότητας που μπορεί να επιτευχθεί σε αυτού του τύπου τις δεξαμενές είναι ιδιαίτερα χαμηλό, περίπου 1% (το 1% του συνολικού βάρους της γεμάτης δεξαμενής είναι υδρογόνο).

Ως εκ τούτου, η πίεση αποθήκευσης πρέπει να αυξηθεί ώστε να μην υποβαθμιστούν οι χωρητικότητες όγκου και βάρους. Οι απαιτήσεις αυτές γίνονται ακόμα πιο αυστηρές, όταν εξετάζεται η αποθήκευση υδρογόνου για κινητές εφαρμογές (Muthukumar *et al.* 2023).

Υπάρχουν τέσσερις βασικοί τύποι δεξαμενών για την αποθήκευση συμπιεσμένου υδρογόνου:

Δεξαμενές Τύπου I (Type-I): Όπως έχει ήδη αναφερθεί, αποτελούν χαλύβδινους κυλίνδρους που μπορούν να αποθηκεύσουν συμπιεσμένο υδρογόνο υπό πίεση έως και 200 bar. Είναι κατάλληλες για βιομηχανικές εφαρμογές, εφόσον υπάρχουν διαθέσιμοι χώροι αποθήκευσης. Το κόστος όμως για τα εξελεγμένα υλικά κατασκευής της δεξαμενής, καθώς και της συμπίεσης του υδρογόνου, ξεπερνά το κόστος δημιουργίας εγκαταστάσεων.

Δεξαμενές Τύπου II (Type-II): Χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές όπου η ανάγκη για αυξημένη χωρητικότητα όγκου υδρογόνου υπερισχύει του κόστους. Οι δεξαμενές αυτές διαθέτουν παχύ αλουμινένιο ή χαλύβδινο εσωτερικό περίβλημα, το οποίο περιβάλλεται από πλέγμα σύνθετου υλικού (ίνες ρητίνης). Αυτή η μεταλλική σύνθεση ενισχύει την φέρουσα ικανότητα των δεξαμενών, επιτρέποντας υψηλότερες πιέσεις. Κατ' επέκταση, το υδρογόνο συμπιέζεται περισσότερο, αυξάνεται η πυκνότητα του και μπορεί να αποθηκευτεί αποδοτικά σε δεξαμενές μικρότερου όγκου. Το κόστος των δεξαμενών Τύπου II είναι διπλάσιο από αυτές του Τύπου I, αλλά προσφέρουν μείωση βάρους έως και 40% με πίεση αποθήκευσης μέχρι και 300 bar.

Δεξαμενές Τύπου III (Type-III): Σε αντίθεση με τις δεξαμενές Τύπου II όπου η ενίσχυση αφορά μόνο την πλευρική επιφάνεια, στις δεξαμενές Τύπου III το εσωτερικό περίβλημα καλύπτει ολόκληρη την επιφάνεια της δεξαμενής. Το εσωτερικό αυτό λεπτό στρώμα, λειτουργεί κυρίως ως μέσο στεγανοποίησης (για την διατήρηση του υδρογόνου στο εσωτερικό της, χωρίς διαρροές) και όχι ως μέσο αντοχής της υψηλής πίεσης. Αντίστοιχα, το βάρος και η μηχανική αντοχή βασίζονται στο εξωτερικό κέλυφος της δεξαμενής που είναι κατασκευασμένο από σύνθετο υλικό και μπορεί να αντέξει πιέσεις από 350 μέχρι 700 bar.

Δεξαμενές Τύπου IV (Type-IV): Κατασκευάζονται από συνθετικά υλικά όπως ίνες άνθρακα συνδυασμένες με πολυμερικές επιστρώσεις. Ως εσωτερικό περίβλημα μπορεί να χρησιμοποιηθεί πολυμερές όπως το πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας (HDPE), ενώ το εξωτερικό περίβλημα σχηματίζεται από σύνθετα υλικά ινών άνθρακα και ρητίνης. Οι δεξαμενές αυτές αντέχουν πιέσεις έως και 750 bar. Είναι ιδιαίτερα ελαφριές και ως εκ τούτου ιδανικές για κινητές εφαρμογές. Άξιο να αναφερθεί είναι το γεγονός ότι η δεξαμενή υδρογόνου

που χρησιμοποιείται στο Toyota Mirai, επιτυγχάνει ανταγωνιστική βαρυμετρική ικανότητα η οποία ανέρχεται στο 5.7% κατά βάρος, ποσοστό πάνω από πέντε φορές υψηλότερο από εκείνο των δεξαμενών Τύπου I (Muthukumar et al. 2023).

Στον παρακάτω πίνακα παρατίθεται μια αναλυτική σύγκριση των διάφορων τύπων δεξαμενών αποθήκευσης συμπιεσμένου υδρογόνου.

Πίνακας 5: Αναλυτική Σύγκριση των Διάφορων Τύπων Δεξαμενών CGH₂

No.	Type of CGH ₂ Tank	Construction	Gravimetric Capacity wt%	Max Storage Pressure (bar)	Volumetric Energy Density (MJ/L)	Cost (USD/Kg)
1	Type-I	Metal body	1.1	200	1.4	83
2	Type-II	Metal body with composite liner	2.1	300	2.9	86
3	Type-III	Metal liner with composite overwrap	4.21	700	-	700
4	Type-IV	Composite body with composite liner	5.7	750	4.9	633

4.3.2 Υλικά και σχεδιασμός των δεξαμενών αποθήκευσης CGH₂

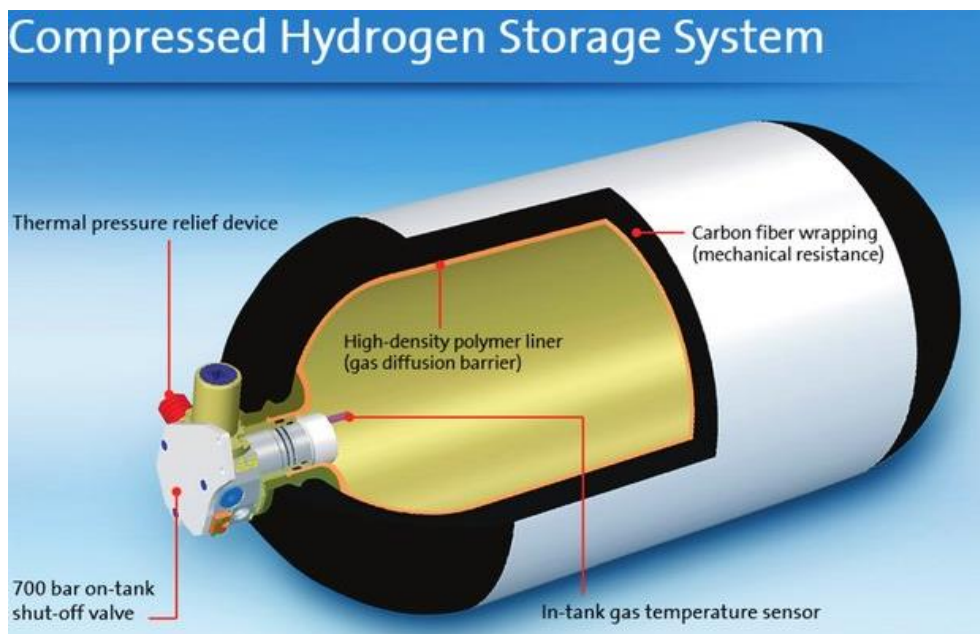
Οι δεξαμενές αποθήκευσης συμπιεσμένου υδρογόνου (CGH₂) (εικόνα 28), σχεδιάζονται ώστε να αντέχουν υψηλές πιέσεις, κυκλική μηχανική φόρτιση και θερμοκρασιακές διακυμάνσεις. Η αστοχία αυτών των δεξαμενών μπορεί να προκύψει είτε από πίεση θραύσης (μηχανική αστοχία), είτε θερμική κόπωση, είτε από τον συνδυασμό και των δύο, ιδιαίτερα κατά τη διάρκεια φόρτισης και εκφόρτισης του υδρογόνου (συμπίεση-αποσυμπίεση). Η εναλλαγή θερμοκρασιών μπορεί να φτάσει από τους 80 °C κατά τη συμπίεση (700 bar) έως και τους 0 °C κατά την αποσυμπίεση, με αποτέλεσμα την επιβάρυνση των υλικών και την εμφάνιση κόπωσης.

Η σωστή συνεργασία μεταξύ των υλικών του κελύφους (μεταλλικού ή πολυμερικού) και του σύνθετου εσωτερικού περιβλήματος (συνήθως από ανθρακονήματα με ρητίνη) της δεξαμενής, είναι κρίσιμη, για την βελτιωμένη διάρκεια ζωής της δεξαμενής, καθώς ασυμβατότητες ή τοπικές παραμορφώσεις μπορούν να προκαλέσουν ρωγμές και διαρροές. Το υδρογόνο, λόγω της πολύ μικρής διαμέτρου του, έχει μεγάλη ικανότητα διαπερατότητας, ειδικά σε περιοχές με ατελή συγκόλληση ρητίνης ή μικρορωγμές.

Οι μεταλλικές επιφάνειες των δεξαμενών, κυρίως από αλουμίνιο (6061 ή 7061) ή χάλυβα, προσφέρουν αντοχή στη συνολική διάταξη, αλλά είναι ευάλωτες σε φαινόμενα διάβρωσης και θραύσης. Αντίθετα, τα πολυμερή επενδύονται με ίνες (όπως ανθρακονήματα - CFRP) οι οποίες προσφέρουν υψηλή μηχανική αντοχή και ταυτόχρονη ελαχιστοποίηση του βάρους της δεξαμενής. Τα πολυμερή μέρη κατασκευάζονται με συνεχή περιέλιξη ινών εμποτισμένων με ρητίνη πάνω σε έναν περιστρεφόμενο άξονα (μανδρέλι). Έπεται η στερεοποίηση της ρητίνης

με τις ίνες, η θερμική σκλήρυνση της κατασκευής και τέλος η αφαίρεση του περιστρεφόμενου άξονα προς τη δημιουργία της κοίλης δομής. Η μέγιστη αντοχή επιτυγχάνεται όταν οι ίνες ρητίνες ευθυγραμμίζονται σωστά με την διεύθυνση των κύριων τάσεων.

Συνοψίζοντας, η επιλογή των υλικών, η γεωμετρία του δοχείου και η τεχνική στρώσης των ινών, καθορίζουν την απόδοση, την αντοχή και την ασφάλεια των δεξαμενών, ιδιαίτερα σε εφαρμογές που απαιτούν ελαφριά κατασκευή και λειτουργία σε ακραίες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας (Niaz. 2015).



Εικόνα 28: CGH2 Storage Tank

Πηγή: ("IMAGE 28" 2022)

4.3.3 Εφαρμογές και πρόσφατες εξελίξεις στη χρήση συμπιεσμένου αέριου υδρογόνου

Δεξαμενή Τύπου V (Type-V)

Οι προηγμένης τεχνολογίας δεξαμενές τύπου V, είναι βέβαιο ότι θα αποτελέσουν το τελικό βήμα στην εξέλιξη των δεξαμενών αποθήκευσης συμπιεσμένου υδρογόνου και επί του παρόντος βρίσκονται στο επίκεντρο εντατικής έρευνας. Αυτή η διαμόρφωση χωρίς την επένδυση από σύνθετα υλικά υπόσχεται την ελαφρύτερη λύση, με αποδοτικότερη χρήση του όγκου, ενώ παράλληλα μειώνει το κόστος κατασκευής, τους λειτουργικούς κινδύνους και το κόστος συντήρησης λόγω της εγγενώς απλούστερης κατασκευής της. Η αποφυγή της διαπερατότητας του υδρογόνου, ωστόσο, αποτελεί μια σημαντική πρόκληση από τη στιγμή που το υδρογόνο είναι ένα αέριο με μόρια πολύ μικρού μεγέθους, που αποθηκεύεται σε υψηλές πιέσεις. Οι στοχευμένες λύσεις περιλαμβάνουν την ανάπτυξη δομικών ρητινών ανθεκτικών σε μικρορωγμές.

Επιβατικά οχήματα

Σήμερα οι Toyota, Hyundai και Honda ηγούνται στην ανάπτυξη επιβατικών οχημάτων με κυψέλες καυσίμου υδρογόνου, όπως τα μοντέλα Mirai και Nexo (**εικόνα 29**). Τα συγκεκριμένα οχήματα χρησιμοποιούν δεξαμενές Τύπου-IV από σύνθετα υλικά για αποθήκευση υδρογόνου από 350 έως 700 bar. Η δεξαμενή αποθήκευσης συμπιεσμένου υδρογόνου που χρησιμοποιεί το μοντέλο Mirai της Toyota, παρουσιάζει βαρυμετρική πυκνότητα 5.7 κ.β.%. Ωστόσο, το υψηλό κόστος αγοράς καθώς και η έλλειψη υποδομών ανεφοδιασμού περιορίζουν την ευρεία υιοθέτησή τους. Η Toyota

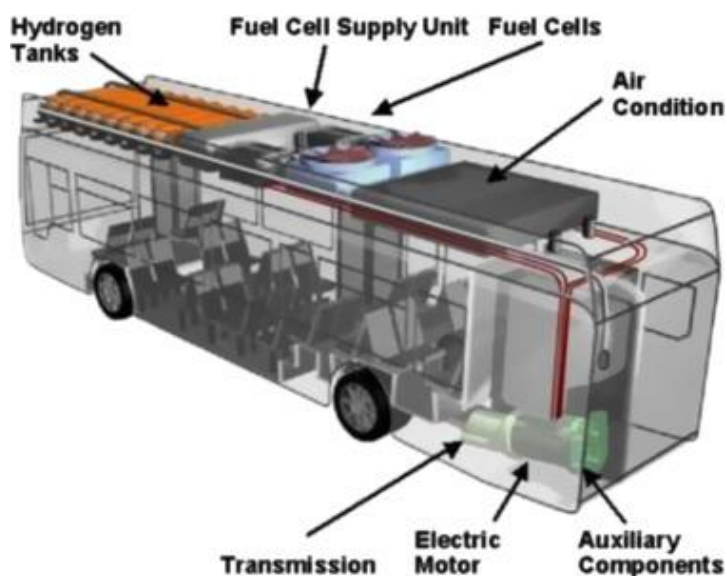
μάλιστα, παρά τις χαμηλές πωλήσεις του μοντέλου Mirai, συνεχίζει την επένδυση στην τεχνολογία υδρογόνου, εστιάζοντας πλέον σε επαγγελματικά οχήματα και βαν (Muthukumar et al. 2023).



Εικόνα 29: Hyundai Nexo & Toyota Mirai
Πηγή: (“IMAGE 29a” 2019; “IMAGE 29b” 2020)

Λεωφορεία

Στα λεωφορεία οι δεξαμενές τοποθετούνται συνήθως στην οροφή και λειτουργούν στα 350 bar για μείωση κόστους. Η εταιρεία Van Hool ηγείται σε αυτόν τον τομέα με το μοντέλο A330. Συνοδοιπόροι στο ταξίδι της υδρογονοκίνησης με εξειδίκευση στα λεωφορεία, είναι η Toyota με το μοντέλο Sora, αλλά και η Hyundai με το μοντέλο Elec city (Muthukumar et al. 2023). Στην **εικόνα 30** παρουσιάζεται ένα πρότυπο μοντέλο λεωφορείου με χρήση Κυψελών Καυσίμου και καύσιμο το υδρογόνο.



Εικόνα 30: Fuel Cell Electric Bus
Πηγή: (“IMAGE 30” 2014)

Μεταφορά συμπιεσμένου υδρογόνου

Τα ρυμουλκούμενα υψηλής πίεσης (Tube Trailers) αποτελούν κρίσιμο στοιχείο της εφοδιαστικής αλυσίδας μεταφοράς υδρογόνου (**εικόνα 31**). Με την προώθηση των οχημάτων κυψελών καυσίμου υδρογόνου, η ευρεία διαθεσιμότητα σταθμών ανεφοδιασμού καθίσταται ουσιώδης για την αποτελεσματική λειτουργία του συστήματος. Σήμερα η υπάρχουσα υποδομή αγωγών είναι εξαιρετικά περιορισμένη και επικεντρώνεται κυρίως σε μεγάλους βιομηχανικούς χρήστες.

Η αξιοποίηση ρυμουλκούμενων με σωληνοειδείς δεξαμενές, αποτελεί έναν οικονομικά αποδοτικότερο τρόπο διανομής. Αυτή η στρατηγική διαδραμάτισε βασικό ρόλο στην αρχική και ευρεία ανάπτυξη σταθμών ανεφοδιασμού υδρογόνου, καθώς απαιτεί χαμηλότερες αρχικές κεφαλαιουχικές επενδύσεις.

Τυπικά, τα tube trailers αποτελούνται από κυλινδρικά δοχεία πίεσης συνδεδεμένα σε ομάδες των 6 έως 15 μονάδων. Οι κυλινδρικές αυτές δεξαμενές μπορεί να είναι κατασκευασμένες είτε από χάλυβα είτε από σύνθετα υλικά.

Οι χάλυβδινες εκδόσεις (Τύπου-I), αποτελούν τη συνηθέστερη διάταξη, αν και υπόκεινται σε περιορισμούς ως προς το βάρος σε δημόσιους δρόμους. Το μέγιστο φορτίο υδρογόνου που μπορούν να μεταφέρουν είναι 250 kg ανά ρυμουλκούμενο.

Αντιθέτως τα tube trailers που χρησιμοποιούν σύνθετα υλικά (δεξαμενές Τύπου III & IV), προσφέρουν υψηλότερη αντοχή και μικρότερο βάρος, αλλά υψηλότερο κόστος. Το φορτίο υδρογόνου ανά ρυμουλκούμενο μπορεί να ξεπεράσει τα 1000 kg.

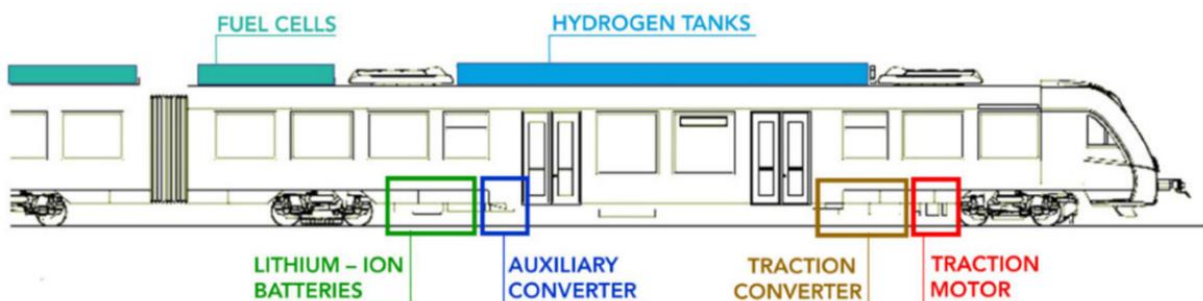
Επισημαίνεται ότι μεγάλοι οργανισμοί όπως η Air Products, ILJIN HYSOLOURS και η Kawasaki, ηγούνται της καινοτομίας σε αυτόν τον τομέα, υποστηριζόμενοι από εθνικά και διεθνή ερευνητικά προγράμματα (Aspen Technology Inc. 2012).



Εικόνα 31: Tube Trailers for Hydrogen Transport
Πηγή: ("IMAGE 31" 2024)

Σιδηρόδρομος

Στον σιδηρόδρομο, το Coradia iLint της Astrom, ήταν το πρώτο επιβατικό τρένο σε λειτουργία, το οποίο χρησιμοποιεί δεξαμενές αποθήκευσης συμπιεσμένου υδρογόνου Τύπου IV στα 350 bar (εικόνα 32) (Yue 2021).



Εικόνα 32: Hydrogen Fuel Cell Train
Πηγή: ("IMAGE 32" 2016)

4.4 Κρυογονικώς Συμπιεσμένο Υδρογόνο (Cryo-Compressed)

4.4.1 Μέθοδος κρυο-συμπιεσμένης αποθήκευσης υδρογόνου

Η κρυο-συμπιεσμένη αποθήκευση υδρογόνου (C_2H_2), αποτελεί μια υβριδική τεχνολογία που αναπτύχθηκε για να αντιμετωπίσει τα προβλήματα της αποθήκευσης υδρογόνου σε συμπιεσμένη (CGH_2) και υγρή (LH_2) μορφή. Η διαδικασία περιλαμβάνει την αρχική συμπίεση του υδρογόνου σε υψηλές πιέσεις (350-700 bar) και θερμοκρασίες περιβάλλοντος και στη συνέχεια την ψύξη του σε κρυογονικές θερμοκρασίες (συνήθως μεταξύ 25-110 K), χωρίς να υγροποιηθεί, αλλά παραμένοντας σε αέρια μορφή (Massaro *et al.* 2023).

Το υγρό υδρογόνο (LH_2), όπως έχει αναφερθεί, παρουσιάζει υψηλή πυκνότητα (70.85 kg/m^3) σε συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης, αλλά οι κρυογονικές θερμοκρασίες στις οποίες πρέπει να συντηρείται το εσωτερικό των δεξαμενών αποθήκευσης του, καθιστά τη διαδικασία τόσο ενεργοβόρα όσο και εξαιρετικά κοστοβόρα. Στην άλλη πλευρά, το συμπιεσμένο υδρογόνο, απαιτεί υψηλές πιέσεις για την αποθήκευση του (300-750 bar), χαρακτηρίζοντας τη διαδικασία επικίνδυνη, αλλά το σημαντικότερο μειονέκτημα είναι ότι σε αυτή την περίπτωση η πυκνότητα αποθήκευσης είναι σημαντικά χαμηλότερη, έναντι του υγρού υδρογόνου ($11.11-39.05 \text{ kg/m}^3$). Στην περίπτωση της κρυοσυμπιεσμένης αποθήκευσης, συνδυάζονται τα πλεονεκτήματα των δυο προαναφερθέντων μεθόδων αποθήκευσης. Τα δοχεία αποθήκευσης του C_2H_2 , κατασκευάζονται έτσι ώστε να αντέχουν τόσο στις κρυογονικές θερμοκρασίες, όσο και στις υψηλές πιέσεις. Ως αποτέλεσμα, επιτυγχάνεται υψηλή πυκνότητα (έως 71.5 kg/m^3), που προσεγγίζει την αντίστοιχη του LH_2 . Ακόμη, η αντοχή των επικείμενων δεξαμενών σε υψηλές πιέσεις, μειώνουν τις απώλειες λόγω εξάτμισης (boil-off), καθώς καθυστερούν τη διαδικασία εκτόνωσης. Ως εκ τούτου, ο χρόνος αδράνειας, ο χρόνος δηλαδή που μπορεί το υδρογόνο να μείνει αποθηκευμένο εντός της δεξαμενής, επεκτείνεται. Ο χρόνος αδράνειας σε σύγκριση με τον αντίστοιχο χρόνο κατά την αποθήκευση υγρού υδρογόνου, είναι επτά φορές μεγαλύτερος στην κρυοσυμπιεσμένη αποθήκευση.

Η μέθοδος κρυοσυμπιεσμένης αποθήκευσης απαιτεί μια διαδικασία δύο σταδίων: συμπίεση και ψύξη. Η ψύξη του συμπιεσμένου αερίου υδρογόνου οδηγεί σε αύξηση της ενεργειακής του πυκνότητας και ενίσχυση της αποθηκευτικής του ικανότητας. Συνήθως, το σύστημα ψύχεται με άζωτο μέχρι το σημείο βρασμού του (77 K), γεγονός που οδηγεί σε αύξηση της ογκομετρικής πυκνότητας κατά τρεις φορές σε σύγκριση με το μη ψυχόμενο υδρογόνο. Αυτό επιτρέπει τόσο υψηλή ογκομετρική όσο και μαζική αποθήκευση. Η πίεση και η θερμοκρασία αποθήκευσης μπορούν να ελέγχονται μέσω εσωτερικών και εξωτερικών εναλλακτών θερμότητας. Επιπλέον, εξωτερική ψύξη δεν απαιτείται, διότι το δοχείο και η μόνωση ψύχονται μέσω εκτονωτικής ψύξης κατά την εκφόρτιση του αποθηκευμένου υδρογόνου (κατά την απελευθέρωση-εκτόνωση του, το αέριο χάνει θερμότητα, με αποτέλεσμα να ψύχεται).

Η κρυοσυμπιεσμένη αποθήκευση είναι ασφαλέστερη λόγω της σχεδίασης διπλού τοιχώματος με εξωτερικό κενούμενο κέλυφος, το οποίο προστατεύει από χημική και μηχανική εισβολή και επιτρέπει τη διατήρηση του δοχείου σε σταθερή, μη υγρή ατμόσφαιρα (Yan *et al.* 2024).

4.4.2 Σχεδιασμός δεξαμενών αποθήκευσης και πρόσφατες εξελίξεις

Ο σχεδιασμός των δεξαμενών κρυοσυμπιεσμένου υδρογόνου απαιτεί την επίτευξη ισορροπίας μεταξύ μηχανικής αντοχής, θερμικής μόνωσης και ελαφρότητας. Η κυλινδρική γεωμετρία θεωρείται βέλτιστη, καθώς προσφέρει ομοιόμορφη κατανομή τάσεων υπό υψηλή πίεση. Για την κατασκευή των δεξαμενών χρησιμοποιούνται σύνθετα υλικά ενισχυμένα με ίνες άνθρακα

(CFRP) λόγω της υψηλής αντοχής και του χαμηλού βάρους τους. Ωστόσο, η χρήση τους αυξάνει σημαντικά το κόστος κατασκευής. Εναλλακτικά, εξετάζονται κράματα αλουμινίου και άλλες μεταλλικές λύσεις και τη μείωση του κόστους, αν και ενδέχεται να απαιτούν πρόσθετη θερμική μόνωση. Ο τύπος δεξαμενών που χρησιμοποιείται συνηθέστερα είναι ο ΙΙΙ, δηλαδή μεταλλική επένδυση (liner) με ενίσχυση σύνθετων υλικών. Ακόμη, τα κράματα αλουμινίου – ζirkονίου (π.χ. AA2090) προσφέρουν καλύτερη αντοχή και σε θερμικό σοκ και κόπωση σε κρυογονικές συνθήκες (Mehrer *et al.* 2024).

Το πρωτότυπο υδρογονοκίνητο όχημα BMW 5Series Gran Turismo (GT) (εικόνα 33), αποτελεί μια σημαντική εξέλιξη στην τεχνολογία αποθήκευσης υδρογόνου, συνδυάζοντας την κρυοσυμπιεσμένη αποθήκευση υδρογόνου (C_2H_2) με προηγμένη τεχνολογία κυψελών καυσίμου. Ο κινητήρας του οχήματος είναι κατά βάση ηλεκτρικός με ισχύ 180 kW, αλλά παράλληλα υποστηρίζεται η χρήση υδρογόνου ως καύσιμο σε σύστημα κυψελών καυσίμου. Η δεξαμενή υδρογόνου είναι ενσωματωμένη μεταξύ των εμπρός και πίσω αξόνων και αποθηκεύει 7,1 kg υδρογόνου σε πίεση 350 bar και θερμοκρασία περίπου $-220\text{ }^{\circ}\text{C}$, προσφέροντας αυτονομία έως και 500 km. Επιπρόσθετα, η δεξαμενή αποτελείται από αλουμίνιο ενισχυμένο με χάλυβα, περιτυλιγμένο από πλαστικό με ίνες άνθρακα (CFRP). Διαθέτει επίσης ασπίδα ακτινοβολίας και μονωτικό κενό για τη διατήρηση της χαμηλής θερμοκρασίας. Το σύστημα κυψελών καυσίμου μετατρέπει το υδρογόνο σε ηλεκτρική ενέργεια, εκπέμποντας μόνο υδρατμούς ως υποπροϊόν. Η παραγόμενη ενέργεια τροφοδοτεί τον ηλεκτρικό κινητήρα, ενώ μια υψηλής τάσης μπαταρία αποθηκεύει την περίσσεια ενέργεια (“BMW 5Series Gran Turismo ” 2015).



Εικόνα 33: BMW 5Series Gran Turismo
Πηγή: (“IMAGE 33” 2015)

Ως συμπέρασμα, οι δεξαμενές κρυοσυμπιεσμένης αποθήκευσης υδρογόνου, προσφέρουν σημαντικά πλεονεκτήματα σε εφαρμογές που απαιτούν υψηλή ενεργειακή πυκνότητα και ταχεία πλήρωση. Η συνεχιζόμενη έρευνα και ανάπτυξη στον τομέα των υλικών και του σχεδιασμού των δεξαμενών αναμένεται να βελτιώσει περαιτέρω την απόδοση και την οικονομική βιωσιμότητα αυτής της τεχνολογίας. Η συνεργασία μεταξύ βιομηχανίας και ερευνητικών ιδρυμάτων είναι κρίσιμη για την επιτάχυνση της εμπορικής υιοθέτησης των δεξαμενών κρυοσυμπιεσμένου υδρογόνου.

4.5 Φυσική αποθήκευση υδρογόνου σε υλικά (physisorption)

Η φυσική προσρόφηση (physisorption) αποτελεί μια από τις βασικές μεθόδους αποθήκευσης υδρογόνου που βασίζονται σε υλικά, αξιοποιώντας ασθενείς διαμοριακές δυνάμεις – συνήθως δυνάμεις Van der Waals – για την προσρόφηση μορίων υδρογόνου στην επιφάνειά ή στο εσωτερικό

πορώδων δομών. Η διαδικασία είναι μη χημική, αναστρέψιμη και δεν περιλαμβάνει το σχηματισμό ισχυρών δεσμών μεταξύ του μορίου του υδρογόνου και του υλικού φορέα.

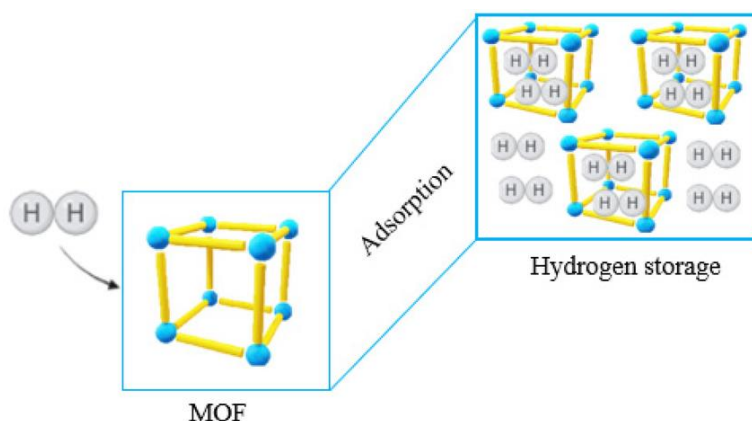
Τα υλικά που χρησιμοποιούνται για physisorption χαρακτηρίζονται από υψηλή ειδική επιφάνεια, μεγάλη πορώδη δομή και συχνά χαμηλό βάρος, καθιστώντας τα ιδανικά για εφαρμογές φορητής αποθήκευσης. Οι βασικές κατηγορίες περιλαμβάνουν μεταλλο-οργανικά πλαίσια (MOFs), ομοιοπολικά οργανικά πλαίσια (COFs), νανοδομημένα υλικά άνθρακα όπως γραφένιο και νανοσωλήνες άνθρακα, υπερ-δικτυωμένα πολυμερή, ζεόλιθους και υδρίτες εγκλεισμού (clathrate hydrates) (Shet et al. 2021).

Ένα βασικό πλεονέκτημα της φυσικής προσρόφησης υδρογόνου σε υλικά, είναι η αναστρεψιμότητα της διεργασίας, που επιτρέπει πολλαπλούς κύκλους φόρτισης και εκφόρτισης, χωρίς σημαντική υποβάθμιση του υλικού. Επιπλέον, η απελευθέρωση του υδρογόνου μπορεί να επιτευχθεί με ήπια αύξηση της θερμοκρασίας ή με μείωση της πίεσης. Ωστόσο, σημαντικό μειονέκτημα είναι η χαμηλή ενεργειακή πυκνότητα σε συνθήκες περιβάλλοντος, γεγονός που εμποδίζει την χρήση της μεθόδου χωρίς να γίνει πρώτα ψύξη του υλικού σε χαμηλές θερμοκρασίες (π.χ. υγρό άζωτο στους $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Η έρευνα τα τελευταία χρόνια επικεντρώνεται στην τροποποίηση και βελτιστοποίηση των προσροφητικών υλικών (adsorbents), με στόχο την αύξηση της προσροφητικής τους ικανότητας σε συνθήκες περιβάλλοντος, τη βελτίωση της σταθερότητας τους, καθώς και τη μείωση του κόστους παραγωγής και σύνθεσης τους (Shet et al. 2021).

4.5.1 MOFs (Metal Organic Frameworks)

Τα μεταλλο-οργανικά πλαίσια (MOFs) είναι κρυσταλλικά υλικά που συνδυάζουν ανόργανα στοιχεία (μέταλλα) με οργανικές ενώσεις, σχηματίζοντας τρισδιάστατα πλέγματα (εικόνα 34). Οι δομές τους είναι εξαιρετικά τροποποιήσιμες (η δομή τους μπορεί να ρυθμιστεί ή να τροποποιηθεί ανάλογα με τις απαιτήσεις της εφαρμογής, όπως αλλαγή μετάλλου ή οργανικού συνδέσμου) και αποτελούνται από ιοντικά ή συμπλοκοειδή μεταλλικά κέντρα, τα οποία συνδέονται με οργανικούς συνδέτες. Προσφέρουν εξαιρετικά υψηλό πορώδες και μεγάλη ειδική επιφάνεια, με αποτέλεσμα να μπορούν να παγιδεύσουν μεγάλο αριθμό μορίων υδρογόνου στους εσωτερικούς τους πόρους. Με την εφαρμογή θερμότητας ή πίεσης, το προσροφημένο υδρογόνο, το οποίο συγκρατείται μέσω ασθενών δυνάμεων Van der Waals στους πόρους των MOFs, μπορεί να εκλυθεί ταχύτατα (Gupta 2020).



Εικόνα 34: Δομή των Μεταλλικών Οργανικών Πλεγμάτων
Πηγή: (Shet et al. 2021)

Αξιοσημείωτο χαρακτηρίζεται το γεγονός ότι η ηλεκτρονική δομή (δομή των ηλεκτρονίων) των MOFs συνδέεται στενά με την απόδοσή τους στην προσρόφηση. Ειδικότερα, η ηλεκτρονική διαμόρφωση των μεταλλικών ιόντων και η φύση των οργανικών συνδετικών ομάδων, επηρεάζουν την δύναμη και την αναστρεψιμότητα της προσρόφησης υδρογόνου.

Με την τροποποίηση των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων, δηλαδή την αλλαγή της κατανομής των ηλεκτρονίων μέσα στα MOF, ενισχύεται η αλληλεπίδραση με τα μόρια του υδρογόνου και διευκολύνεται η προσρόφηση ή/και αποδέσμευση του. Υπάρχουν τρεις βασικοί τρόποι για την τροποποίηση των MOFs:

Doping (προσθήκη προσμεμίξεων)

Κατά τη διαδικασία αυτή, εισάγονται ξένα άτομα (π.χ. Li, Sc, Ti) μέσα στο MOF (είτε στο μεταλλικό κέντρο, είτε στον οργανικό σύνδεσμο). Αυτή η προσθήκη των ξένων ατόμων, αλλάζει τη ροή και την κατανομή φορτίου, βελτιώνοντας την ικανότητα του υλικού να προσροφά υδρογόνο.

Λειτουργικοποίηση (Functionalization)

Με την λειτουργικοποίηση, προστίθενται στην επιφάνεια ή στους συνδέτες του MOF, χημικές ομάδες (π.χ. $-NH_2$, $-OH$, $-F$). Αυτές οι ομάδες ενισχύουν την χημική αλληλεπίδραση με το υδρογόνο ή τροποποιούν την επιφανειακή πολικότητα, καθιστώντας το υλικό πιο επιλεκτικό και αποδοτικό.

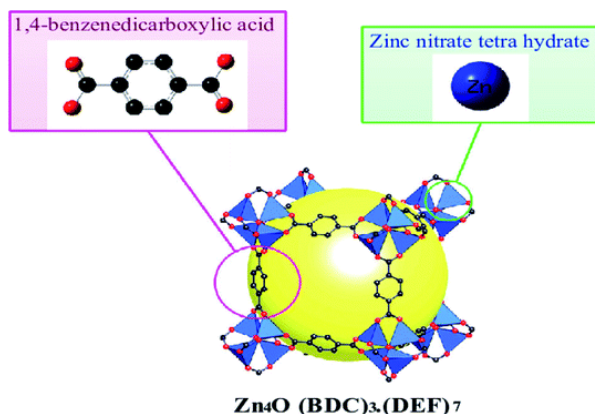
Ενσωμάτωση διαφορετικών μεταλλικών ιόντων

Αυτή η διαδικασία περιλαμβάνει την αντικατάσταση του αρχικού ιόντος μετάλλου (π.χ. Zn^{2+}) με κάποιο άλλο (π.χ. Fe^{3+}). Με αυτόν τον τρόπο μπορεί να επηρεαστεί η ενέργεια σύνδεσης με το υδρογόνο, ή ακόμα και η κινητική της διεργασίας απορρόφησης/εκρόφησης (Umar and Hossain 2025).

4.5.1.1 Ανάπτυξη ενδεικτικών παραδειγμάτων MOFs για την αποθήκευση υδρογόνου

ο MOF-5

Το MOF-5 (γνωστό και ως IRMOF-1), η δομή του οποίου παρουσιάζεται στην **εικόνα 35**, ήταν το πρώτο μεταλλο-οργανικό πλαίσιο που μελετήθηκε συστηματικά για την αποθήκευση υδρογόνου το 2003. Κατασκευάζεται από ιοντικά κέντρα Zn_4O και 1,4-benzodicarboxylic acid (BDC) ως οργανικό συνδετικό. Το συγκεκριμένο παρουσιάζει μεγάλη ειδική επιφάνεια ($3300 \text{ m}^2/\text{g}$) και κανονική πορώδη δομή. Αρχικές μελέτες έδειξαν ικανότητα αποθήκευσης 4.75 κ.β.% H_2 στους 78 K και 0.7 bar και 1.0 κ.β.% στους 298 K και 20 bar (Kaya 2025).

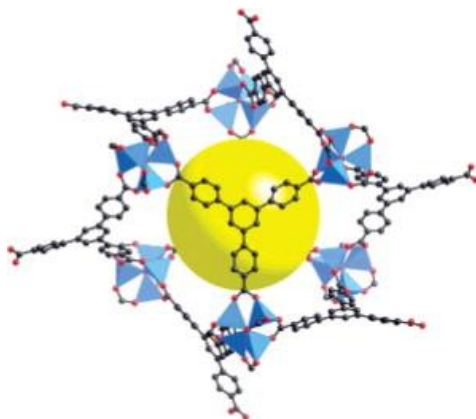


Εικόνα 35: MOF-5 Structure

Πηγή: ("IMAGE 35" 2017)

- MOF-177

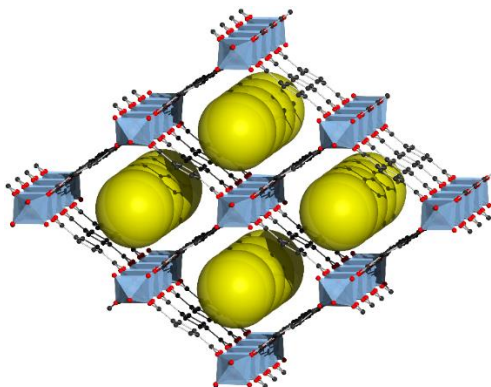
Το MOF-177 (**εικόνα 36**) αποτελείται από ιόντα ψευδαργύρου (Zn^{2+}) και τερεφθαλικά μόρια με τριπλή διακλάδωση (BTB = benzene-1,3,5-tribenzoate). Σε αυτή την περίπτωση MOF παρουσιάζεται εξαιρετικά υψηλή ειδική επιφάνεια ($4500\text{ m}^2/\text{g}$) και μεγάλες πόρους. Η μέγιστη χωρητικότητα αποθήκευσης υδρογόνου φτάνει τα 7.5 κ.β.% στους 77 K. Το MOF-177 θεωρείται από τα πιο αποδοτικά MOFs για αποθήκευση υδρογόνου σε cryogenic θερμοκρασίες, αλλά παρουσιάζει μέτρια σταθερότητα σε υγρασία και θερμική καταπόνηση, γεγονός που περιορίζει τις πρακτικές εφαρμογές χωρίς περεταίρω τροποποίηση (Umar and Hossain 2025).



Εικόνα 36: MOF-177 Structure
Πηγή: (“IMAGE 36” 2016)

- MIL-53 (Cr)

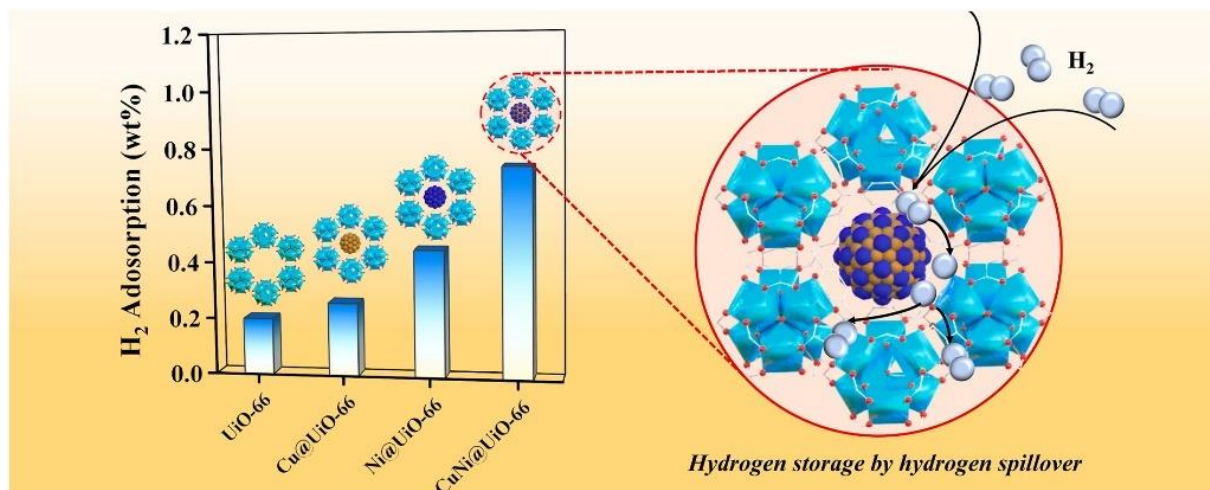
Η δομή του βασίζεται σε ιόντα Cr^{3+} , συνδεδεμένα με 1,4-benzenedicarboxylate (BDC) σχηματίζοντας ένα αναδιπλούμενο πλέγμα, το οποίο μεταβάλλει το μέγεθος των πόρων του ανάλογα με τη θερμοκρασία ή την παρουσία μορίων (**εικόνα 37**). Η αποθηκευτική του ικανότητα ανέρχεται στα 3.0 κ.β.% H_2 στους 77 K και πίεση 15 bar. Η μοναδικότητα του έγκειται στη δυναμική του φύση, καθώς μπορεί να διαστέλλεται ή να συστέλλεται προσφέροντας μεταβλητή προσροφητική συμπεριφορά. Παρόλο που δεν επιτυγχάνει τις υψηλότερες τιμές βαρυμετρικής χωρητικότητας, αποτελεί μοντέλο MOF με δομική ευελιξία και σταθερότητα για εφαρμογές μέτριας πίεσης (Tomar 2021).



Εικόνα 37: MIL-53
Πηγή: (“IMAGE 37” 2015)

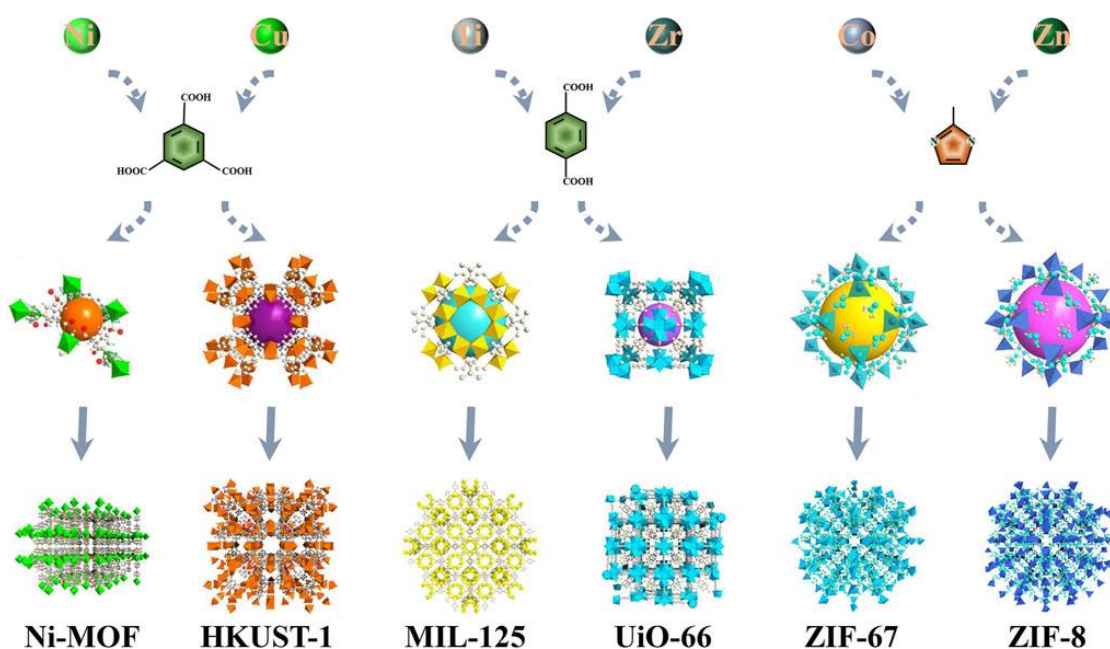
○ UiO-66

Το όνομα του προέρχεται από το University Of Oslo, από όπου και δημιουργήθηκε. Αποτελείται από ενώσεις $Zr_6O_4OH_4$ συνδεδεμένα με τερεφθαλικό οξύ (BDC). Εμφανίζει αποθηκευτική ικανότητα υδρογόνου 1.8 κ.β.% στους 77 K και 0.2 Mpa, 4.2 κ.β.% στους 77K και 6 Mpa και 0.5 κ.β.% στους 296 K και 6 Mpa. Το UiO-66 (εικόνα 38) ξεχωρίζει λόγω της θερμικής (έως 500 °C) και χημικής του σταθερότητας. Έχει χρησιμοποιηθεί ως πρότυπο υλικό για τροποποίηση (doping, functionalization) και έχει αναπτυχθεί σε πολλές παραλλαγές. Θεωρείται λοιπόν, ένα πολλά υποσχόμενο υλικό για αποτελεσματική και αποδοτική αποθήκευση υδρογόνου (Xiaocheng Zhang, Liu, and Zhang 2023).



Εικόνα 38: UiO-66 different structures for hydrogen storage
Πηγή: (“IMAGE 38” 2023)

Εκτός από τα παραπάνω παραδείγματα MOFs, στην παρακάτω εικόνα παρατίθενται περεταίρω παραδείγματα, που παρουσιάζουν διαφορετική δομή πλαισίων:



Εικόνα 39: MOF structure examples
Πηγή: (“IMAGE 39” 2021)

4.5.1.2 Σημαντικά χαρακτηριστικά των MOFs

Μέγεθος πόρων

Το μέγεθος των πόρων αποτελεί έναν από τους πιο καθοριστικούς παράγοντες που επηρεάζουν την δυνατότητα αποθήκευσης υδρογόνου στα μεταλλο-οργανικά πλαίσια MOFs. Γενικά, όταν η διάμετρος των πόρων είναι συγκρίσιμη με τη διάμετρο Van der Waals του μορίου υδρογόνου, η αλληλεπίδραση μεταξύ του υδρογόνου και των τοιχωμάτων του υλικού μεγιστοποιείται. Το ιδανικό μέγεθος πόρου για την αποδοτική προσρόφηση υδρογόνου έχει προταθεί ότι πρέπει να πλησιάζει τη κινητική διάμετρο του μορίου του υδρογόνου, η οποία είναι 2.89 Å. Η ικανότητα αποθήκευσης υδρογόνου μειώνεται καθώς αυξάνεται το μέγεθος των πόρων. MOFs με μικρότερους και αυστηρά κατανεμημένους πόρους επιτυγχάνουν καλύτερες επιδόσεις. Μια στρατηγική που χρησιμοποιείται για την σμίκρυνση των πόρων και την αύξηση των σημείων προσρόφησης, είναι η διαπλοκή πλαισίων, η οποία επιτυγχάνει έως και 40% αύξηση στην αποθηκευτική ικανότητα του H_2 . Συνοψίζοντας, η στενή κατανομή μεγέθους πόρων, έχει αποδειχθεί κρίσιμη, καθώς οι μικρότεροι και πιο ομοιόμορφα κατανεμημένοι πόροι προσδίδουν υψηλότερη πυκνότητα αποθήκευσης (Xiaocheng Zhang, Liu, and Zhang 2023).

Ειδική επιφάνεια

Η ειδική επιφάνεια των μεταλλο-οργανικών πλαισίων, αποτελεί επίσης καθοριστική παράμετρο για τη βελτιστοποίηση της αποθήκευσης υδρογόνου, ιδιαίτερα υπό συνθήκες χαμηλής θερμοκρασίας και υψηλής πίεσης. Όσο μεγαλύτερη είναι η διαθέσιμη επιφάνεια, τόσο περισσότερα μόρια υδρογόνου μπορούν να προσροφηθούν, καθώς αυξάνονται τα σημεία αλληλεπίδρασης Van der Waals. Η πιο κοινή στρατηγική για την αύξηση της ειδικής επιφάνειας είναι η χρήση μεγαλύτερων οργανικών συνδετικών (ligands), που επιμηκύνουν τη μοριακή δομή και αυξάνουν το διαθέσιμο πορώδες. Ωστόσο, η υπερβολική αύξηση της επιφάνειας ενδέχεται να έχει αρνητικές επιδράσεις, καθώς οδηγεί σε πολύ μεγάλα κενά που μειώνουν τις αλληλεπιδράσεις Van der Waals. Ακόμη δυσχεραίνει την αποδοτική απελευθέρωση του υδρογόνου, λόγω χαμηλής προσρόφησης θερμότητας. Ειδικά, η θερμότητα προσρόφησης του H_2 μπορεί να είναι μεγαλύτερη από 4 kJ/mol όταν οι πόροι έχουν διάμετρο κάτω από 0.8 nm. Σε αυτές τις περιπτώσεις, η συγκράτηση είναι πιο αποτελεσματική, αλλά μόνο όταν το πορώδες παραμένει ελεγχόμενο και όχι υπερβολικά εκτεταμένο.

Θερμότητα προσρόφησης

Η θερμότητα προσρόφησης είναι κρίσιμη παράμετρος για την αξιολόγηση της ισχύος της αλληλεπίδρασης μεταξύ μορίων υδρογόνου και της επιφάνειας των προσροφητικών υλικών. Για τα MOFs, η θερμότητα προσρόφησης κυμαίνεται συνήθως μεταξύ 3-10 kJ/mol, τιμή που θεωρείται κατάλληλη για αποθήκευση σε χαμηλές θερμοκρασίες και υψηλές πιέσεις. Ωστόσο, για να καταστεί δυνατή η αποθήκευση υδρογόνου σε θερμοκρασία δωματίου, μελέτες δείχνουν ότι η θερμότητα προσρόφησης θα πρέπει να φτάνει τα 15-20 kJ/mol.

Στρατηγικές αύξησης θερμότητας προσρόφησης:

Μείωση του μεγέθους των πόρων: Οι μικρότεροι πόροι αυξάνουν τη δύναμη Van der Waals, ενισχύοντας την προσρόφηση.

Εισαγωγή ανοιχτών μεταλλικών θέσεων: Δημιουργούνται ενεργά σημεία αλληλεπίδρασης με το H_2 .

Λειτουργικοποίηση με επιφανειακές ομάδες: Αύξηση πολικότητας με το H_2 .

Doping με αλκαλικά μέταλλα (Li⁺): Δημιουργούνται αλληλεπιδράσεις φορτίου-διπόλου με το H₂, ενισχύοντας τη θερμότητα προσρόφησης.

Hydrogen Spillover (Διάχυση υδρογόνου): Μέταλλα (Pt, Pd, Ni) δρουν ως καταλύτες και διαχωρίζουν το μόριο του H₂ σε ατομικό υδρογόνο, το οποίο μεταναστεύει μέσω ανθρακικού υποστρώματος προς το MOF. Έτσι, η προσρόφηση επιτυγχάνεται με αυξημένη ενεργειακή αλληλεπίδραση (Xiaocheng Zhang, Liu, and Zhang 2023).

4.5.2 COFs (Covalent Organic Frameworks)

Τα Ομοιοπολικά Οργανικά Πλαίσια (COFs) περιγράφηκαν για πρώτη φορά ως νέα, μοναδικά, κρυσταλλικά, πορώδη οργανικά πολυμερή, τα οποία προκύπτουν μέσω αναστρέψιμων αντιδράσεων συμπίκνωσης μεταξύ δομικών μονάδων αποτελούμενων από ελαφρά στοιχεία και συνδεδεμένων με ισχυρούς ομοιοπολικούς δεσμούς. Μέσω αυτών των δεσμών, δημιουργούνται θερμοδυναμικά ρυθμιζόμενες, διατεταγμένες κρυσταλλικές δομές μεγάλης επιφάνειας, οι οποίες διαθέτουν και ιδιότητες αυτό-ίσης.

Επιπλέον, τα COFs έχουν την δυνατότητα να διατηρούν την οργανωμένη τους δομή και την κρυσταλλικότητά τους ακόμη και υπό ακραίες συνθήκες, όπως σε όξινα ή βασικά περιβάλλοντα και επιδεικνύουν υψηλή χημική σταθερότητα σε οργανικούς διαλύτες. Καθώς τα COFs αποτελούνται αποκλειστικά και μόνο από ομοιοπολικούς δεσμούς και στερούνται την ύπαρξη μεταλλικών στοιχείων, παρουσιάζουν μεγαλύτερη σταθερότητα συγκριτικά με τα Μεταλλο-Οργανικά Πλαίσια (MOFs), τα οποία βασίζονται δομικά σε συντονιστικούς (μη-ομοιοπολικούς) δεσμούς (Shanavaz et al. 2023).

Για την κατασκευή COFs με υψηλό βαθμό κρυσταλλικότητας και τακτική διάταξη, οι δομές τους πρέπει να ικανοποιούν δύο ταυτόχρονες προϋποθέσεις: πρώτον, η παρουσία λειτουργικών ομάδων αποτελεί αναγκαία συνθήκη για τις αντιστρεπτές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την σύνθεση των COFs. Δεύτερον, η γεωμετρία των δομικών μονάδων είναι επίσης κρίσιμη, καθώς καθορίζει κατά πόσο τα COFs μπορούν να σχηματίσουν εκτεταμένες δομές. Επιπλέον, ο σχεδιασμός και η παρασκευή των υλικών, πρέπει να ληφθούν υπόψη προκειμένου να επιτευχθεί μια θερμοδυναμικά ελεγχόμενη και αναστρέψιμη αντίδραση για την κατασκευή τους.

Τα COFs μπορούν να συντεθούν μέσω διαφόρων μεθόδων, όπως η υδροθερμική μέθοδος (solvothermal), η μέθοδος μικροκυμάτων (microwave), η μέθοδος μηχανικής άλεσης (mechanical grinding) και η ηχοχημική μέθοδος (sonochemical). Αξίζει να σημειωθεί ότι ποσοστό άνω των 90% των COFs έχει παρασκευαστεί μέσω της υδροθερμικής μεθόδου (COF-346). Καθώς όμως η μέθοδος αυτή απαιτεί μεγάλης διάρκειας χρόνο αντίδρασης, η μέθοδος μικροκυμάτων έχει αναδειχθεί ως μια αποδοτική προσέγγιση για την παρασκευή τους. Η μέθοδος των μικροκυμάτων μπορεί να ξεπεράσει σημαντικά μειονεκτήματα της υδροθερμικής, η οποία όχι μόνο απαιτεί μεγάλους χρόνους αντίδρασης, αλλά και υψηλές θερμοκρασίες. Επιπλέον, ορισμένα COFs τύπου α-κετοεναμίνης με χαμηλή κρυσταλλικότητα μπορούν να παρασκευαστούν με την μέθοδο της μηχανικής άλεσης. Μέσω της εφαρμογής μηχανικής δύναμης, διαταράσσονται οι δυνάμεις μεταξύ των επιπέδων των COFs κατά τη συνεχή διεργασία άλεσης, οδηγώντας στον σχηματισμό λεπίδων. Κατά την ηχοχημική μέθοδο, υπό την επίδραση υπερήχων, δημιουργούνται φυσαλίδες στο διαλύτη. Η ανάπτυξη και η κατάρρευση αυτών των φυσαλίδων μέσω του φαινομένου της σπηλαίωσης

(cavitation), οδηγεί στη δημιουργία παροδικών αλλά τοπικά υψηλών θερμοκρασιών και πιέσεων, επιτυγχάνοντας έτσι τη χημική αντίδραση (Chrouda et al. 2025).

4.5.2.1 2D & 3D Ομοιοπολικά Οργανικά Πλαίσια (COFs)

Δισδιάστατα COFs (2D COFs)

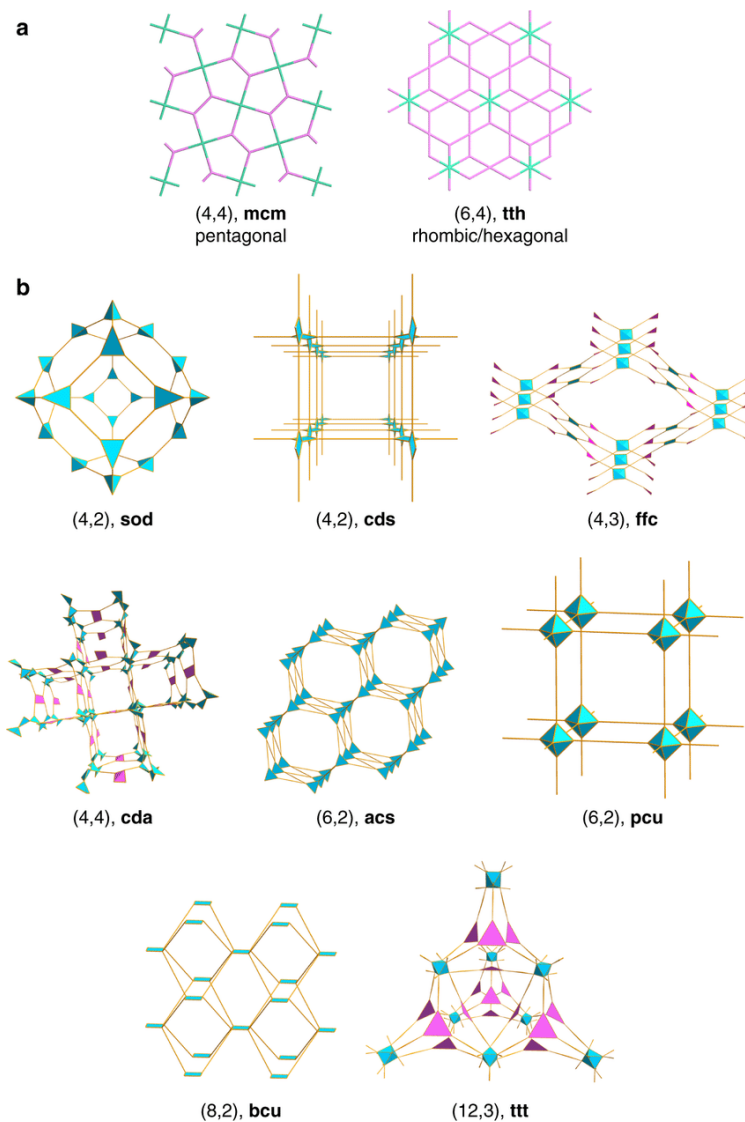
Τα 2D COFs συνίστανται από δομικά στοιχεία που ενώνονται ομοιοπολικά εντός δύο διαστάσεων, σχηματίζοντας επίπεδα πλέγματα. Αυτά τα επίπεδα στοιβάζονται το ένα πάνω στο άλλο μέσω μη ομοιοπολικών αλληλεπιδράσεων, όπως δεσμοί υδρογόνου, δυνάμεις Van der Waals και π-π αλληλεπιδράσεις. Η στοιβάζση αυτή οδηγεί στη δημιουργία στύλων με καθορισμένο προσανατολισμό, γεγονός που διευκολύνει τη μεταφορά φορτίου κατά μήκος του άξονα στοιβάζσης (z-άξονας).

Η έντονη π-π επικάλυψη μεταξύ των επιπέδων (αλληλεπιδράσεις μεταξύ π-ηλεκτρονικών νεφών των δακτυλίων που βρίσκονται στα διαδοχικά επίπεδα – μη ομοιοπολική, σταθεροποιεί τη δομή, συμβάλλει στην αποτελεσματική μεταφορά φορτίου), προσδίδει στα 2D COFs ιδιότητες που είναι ιδιαίτερα ελκυστικές για ηλεκτρονικές και φωτοηλεκτρικές εφαρμογές. Παράλληλα, λόγω της ασθενούς σύνδεσης κατά τον z-άξονα, τα υλικά αυτά μπορούν να απολεπιστούν σε εξαιρετικά λεπτά φύλλα, αντίστοιχα με τον γραφίτη. Η τοπολογική ευελιξία των 2D COFs επιτρέπει τον σχεδιασμό διακριτών πορώδων δομών και συμμετρικών πλεγμάτων, καθιστώντας τα ιδανική πλατφόρμα για θεωρητικές εφαρμογές (μελέτες) (Shanavaz et al. 2023).

Τρισδιάστατα COFs (3d COFs)

Αντίθετα, τα 3d COFs χαρακτηρίζονται από ομοιοπολική σύνδεση των δομικών μονάδων σε όλες τις διαστάσεις του χώρου. Αυτό επιτυγχάνεται συχνά με τη χρήση τετραεδρικών μονάδων που φέρουν άτομα sp^3 άνθρακα ή πυριτίου (υβριδισμός άνθρακα ή πυριτίου – ένωση με απλούς δεσμούς με γωνίες $\sim 109,5^\circ$ δημιουργώντας τετραεδρική γεωμετρία), οδηγώντας σε πολυδιάστατα, αλληλένδετα πλέγματα. Τα 3D COFs, εμφανίζουν εξαιρετικά χαμηλές πυκνότητες (έως 0.17 g/cm^3), πολύ υψηλές ειδικές επιφάνειες (άνω των $4000 \text{ m}^2/\text{g}$) και ανθεκτικότητα σε χημικές συνθήκες, καθιστώντας τα κατάλληλα για εφαρμογές όπως η αποθήκευση αερίων και η κατάλυση.

Η εσωτερική συνδεσιμότητα καναλιών τους προσφέρει εύκολη πρόσβαση σε ενεργές θέσεις, κάτι που δεν είναι πάντα εφικτό στους αντίστοιχους 2D τύπους. Παρά ταύτα, η ανάπτυξη νέων 3D τοπολογιών COFs είναι περιορισμένη, κυρίως λόγω της έλλειψης πολυσυνδεδεμένων οργανικών δομικών μονάδων και της πολυπλοκότητας στην αποκρυπτογράφηση των αντίστοιχων κρυσταλλικών δομών. Ως παράδειγμα, αξίζει να αναφερθεί το COF-103, όπου σε θερμοκρασίες 77 K και πιέσεις μεταξύ 5-85 bar σημείωσε βαρυμετρική ικανότητα αποθήκευσης υδρογόνου 6.4 κ.β.% (29.2 g/L) (Shanavaz et al. 2023). Στην παρακάτω εικόνα, παρουσιάζονται παραδείγματα 2D και 3D COFs.

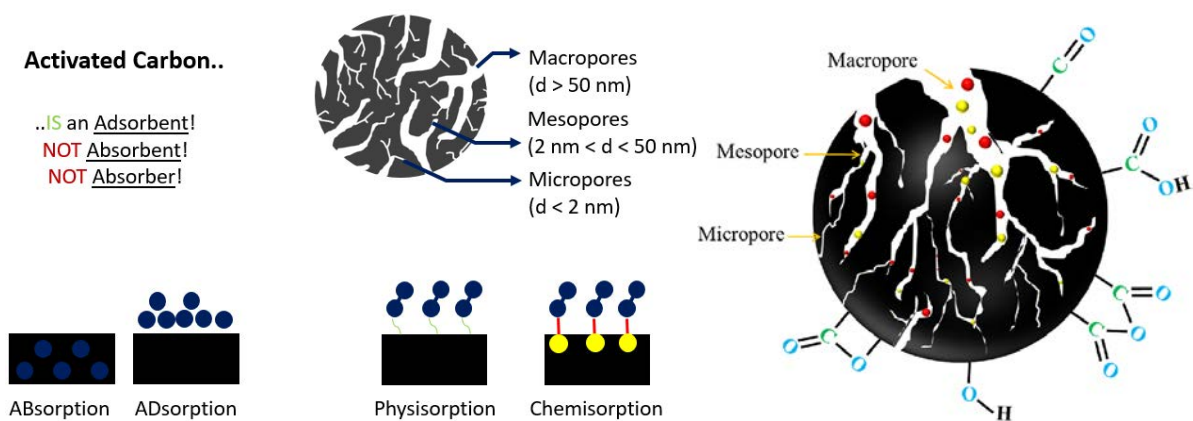


Εικόνα 40: a) 2D COFs b) 3D COFs
 Πηγή: ("IMAGE 40" 2018)

4.5.3 Ενεργός άνθρακας (ACs)

Η ικανότητα αποθήκευσης υδρογόνου του ενεργού άνθρακα κυμαίνεται τυπικά μεταξύ 1-2 % κ.β. σε θερμοκρασία δωματίου και υπό μέτριες πιέσεις. Η τιμή αυτή είναι φανερά χαμηλή σε σχέση με άλλες προηγμένες τεχνολογίες αποθήκευσης υδρογόνου. Επιπλέον, η αποτελεσματικότητα της εκρόφισης του υδρογόνου από τον ενεργό άνθρακα μπορεί επίσης να είναι περιορισμένη, καθώς συχνά απαιτούνται χαμηλές θερμοκρασίες, μεταξύ 70-398 K, γεγονός που αυξάνει το κόστος της διαδικασίας. Παρόλα αυτά, η ευρεία διαθεσιμότητα, το χαμηλό κόστος και η υψηλή ειδική επιφάνεια των υλικών ενεργού άνθρακα, προσελκύουν το ερευνητικό ενδιαφέρον για περεταίρω διερεύνηση της χρήσης τους στην αποθήκευση υδρογόνου (Osman *et al.* 2024). Στην **εικόνα 41** γίνεται ξεκάθαρη η προσροφητική λειτουργία του ενεργού άνθρακα, ο οποίος μπορεί να προσροφά ουσίες εντός της μήτρας του.

Επιπλέον, ο ενεργός άνθρακας μπορεί να αξιοποιηθεί στο πλαίσιο διεργασιών καθαρισμού και διαχωρισμού αερίων με βάση την προσρόφιση, καθώς έχει τη δυνατότητα να προσροφά επιλεκτικά προσμείξεις, όπως το διοξείδιο του άνθρακα και η υγρασία, από ρεύματα υδρογόνου.



Εικόνα 41: Activated Carbon Structure
 Πηγή: ("IMAGE 41a" 2011; "IMAGE 41b" 2009)

Μια από τις κλασικές τεχνικές για τη βελτίωση της ικανότητας προσρόφησης υδρογόνου σε διάφορα υλικά, συμπεριλαμβανομένου και του ενεργού άνθρακα, είναι η μηχανική άλεση (ball milling), καθώς συμβάλλει στην αύξηση της επιφάνειας. Η τεχνική αυτή είναι μια ώριμη και εδραιωμένη τεχνική, η οποία έχει καταγράψει ικανότητα αποθήκευσης υδρογόνου σχεδόν 3% κ.β. μετά από άλεση εμπορικού δείγματος ενεργού άνθρακα για 80 ώρες.

Η εφαρμογή κρυογονικών θερμοκρασιών αποτελεί επίσης μια συνήθη πρακτική για την ενίσχυση της αποδοτικότητας προσρόφησης υδρογόνου από ενεργό άνθρακα. Στο πλαίσιο αυτό, αξίζει να αναφερθεί ως παράδειγμα η χρήση ενεργού άνθρακα παρασκευασμένου μέσω πυρόλυσης λιγνίνης από ευκάλυπτο και έπειτα η ψύξη του σε συνθήκες 77 K και 1 bar, σημείωσε αποθηκευτική ικανότητα υδρογόνου 1.8 % κ.β. Επιπλέον, έχει καταγραφεί αύξηση της αποδοτικότητας αποθήκευσης από 0.6 σε 4 % κ.β. μετά από μείωση της θερμοκρασίας από 298 K σε 77 K, χρησιμοποιώντας υλικό άνθρακα από κόκκους καφέ. Γίνεται φανερό ότι η ψύξη υλικών ενεργού άνθρακα σε κρυογονικές θερμοκρασίες ενισχύει την αποθηκευτική ικανότητα του υδρογόνου σε αυτά (Osman et al. 2024).

Ποικίλες πρώτες ύλες, κυρίως βιομάζα και αγροτικά υπολείμματα (φλοιός ρυζιού, φλοιός μαλαλεύκας, βλαστοί φοινικόδεντρων και λιγνίνη), έχουν χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή ενεργού άνθρακα, με στόχο τη μείωση του κόστους και την προώθηση βιώσιμων τεχνολογιών. Η χημική ενεργοποίηση με KOH ή άλλα μέσα (π.χ. $ZnCl_2$, $LiOH$, Ca-citrate), οδηγεί στη δημιουργία πορώδους υφής με βελτιστοποιημένη κατανομή μικροπόρων, γεγονός που ενισχύει την προσροφητική ικανότητα. Η παρουσία ετεροατόμων όπως το άζωτο, ο φώσφορος ή το βόριο, μπορεί να βελτιώσει περαιτέρω τις προσροφητικές ιδιότητες μέσω πολικών αλληλεπιδράσεων (Bosu and Rajamohan 2024).

Υλικά με υπερ-μικροπορώδες και υψηλή ειδική επιφάνεια (έως $3170 \text{ m}^2/\text{g}$), έχουν σημειώσει την βέλτιστη αποθηκευτική ικανότητα υδρογόνου, επιτυγχάνοντας μικροπόρους διαμέτρου 0.6-0.8 nm. Ο συνδυασμός της κατάλληλης δομής του πορώδους (μικροδομή – διάμετρος πόρων < 2 nm), με την επιφανειακή χημεία – την παρουσία λειτουργικών ομάδων στην επιφάνεια του άνθρακα – οδηγεί σε υλικά με αυξημένη ικανότητα προσρόφησης υδρογόνου. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι μικροπόροι παρέχουν τις απαραίτητες θέσεις προσρόφησης, ενώ αντίστοιχα οι λειτουργικές ομάδες ενισχύουν τις αλληλεπιδράσεις με τα μόρια του υδρογόνου. Συνοψίζοντας, η επίδραση διαφόρων παραμέτρων όπως η θερμοκρασία ενεργοποίησης, η φύση της βιομάζας, η παρουσία λειτουργικών ομάδων και η κατανομή των

πόρων, αποδεικνύει ότι η στοχευμένη τροποποίηση του ενεργού άνθρακα μπορεί να οδηγήσει σε υλικά υψηλής απόδοσης, τα οποία πλησιάζουν ή υπερβαίνουν ορισμένα από τα όρια που έχει θέσει το Υπουργείο Ενέργειας των ΗΠΑ για φορητές εφαρμογές.

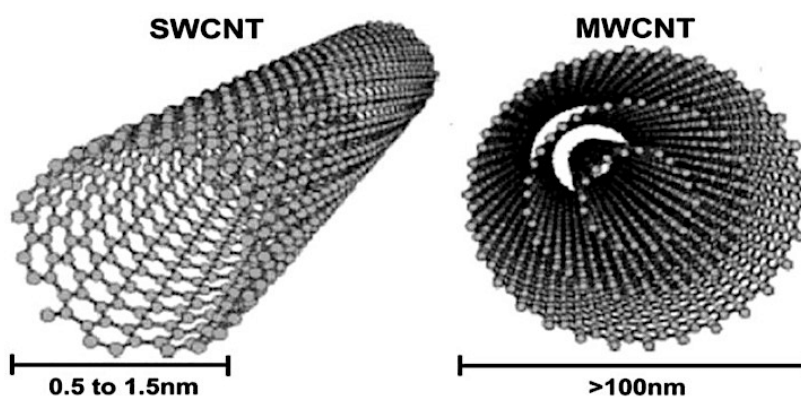
Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται παραδείγματα ενεργού άνθρακα που προέρχονται από διάφορες πρώτες ύλες, μαζί με τις βασικές ιδιότητες τους όπως η επιφάνεια, το πορώδες, οι συνθήκες αποθήκευσης και απόδοσης του υδρογόνου (Bosu and Rajamohan 2024).

Πίνακας 6: Βασικές Ιδιότητες Διάφορων Πρώτων Υλών Ενεργού Άνθρακα

Πηγή/Υλικό	Ειδική Επιφάνεια (m^2/g)	Όγκος μικροπόρων (cm^3/g)	Θερμοκρασία (K)	Πίεση (MPa)	Αποθήκευση H_2 (wt%)
<i>Rice Bark (με KOH, 1:1)</i>	2232	0.792	77	0.1	2.85
<i>Honey vine milkweed</i>	756	0.300	298	10.0	1.75
<i>Palimera sprouts με KOH</i>	2090	1.440	298	1.5	1.06
<i>Arundo Donax (με ZnCl_2)</i>	3870	0.880	77-298	0.1	1.3
<i>Bamboo</i>	3208	1.010	77	4.0	6.60
<i>Chitosan</i>	3009	1.497	77	2.0	6.77

4.5.4 Νανοςωλήνες άνθρακα (CNTs)

Οι νανοςωλήνες άνθρακα (CNTs), όπως φαίνεται στην **εικόνα 42**, περιλαμβάνουν τους μονοτοιχωματικούς (Single Wall – SWCNTs) – ο νανοςωλήνας αποτελείται από ένα μόνο στρώμα εξαγωνικού πλέγματος άνθρακα – και τους πολυτοιχωματικούς (Multiple Wall – MWCNTs) – αποτελούνται από ομόκεντρα στρώματα (διαδοχικοί σωλήνες άνθρακα), με απόσταση μεταξύ των στρωμάτων $\sim 3,4 \text{ \AA}$ – θεωρούνται μια από τις πλέον υποσχόμενες επιλογές για τη μέγιστη αποθήκευση υδρογόνου μέσω φυσικής απορρόφησης (physisorption). Η διάμετρος των SWCNTs συνήθως κυμαίνεται μεταξύ 0.5-2 nm, ενώ η αντίστοιχη των MWCNTs είναι ανάλογη με τον αριθμό των τοιχωμάτων. Το μήκος τους ποικίλει από μερικά μικρόμετρα έως χιλιοστά. Οι CNTs προσφέρουν μοναδικά χαρακτηριστικά όπως νανοδομή, υψηλή ειδική επιφάνεια, ρυθμιζόμενες ιδιότητες και χαμηλή πυκνότητα, καθιστώντας τους κατάλληλους για αναστρέψιμα μέσα αποθήκευσης.



Εικόνα 42: Νανοςωλήνες Άνθρακα (Single Wall – Multiple Walls)
Πηγή: (“IMAGE 42” 2014)

Στη δομή των νανοσωλήνων άνθρακα, το υδρογόνο μπορεί να αποθηκευτεί:

- ο στην εσωτερική επιφάνεια των CNTs,
- ο εντός των μεσοπορώδων σωληνοειδών καναλιών,
- ο στο ενδιάμεσο χώρο μεταξύ μεμονωμένων νανοσωλήνων ή δεσμών των CNTs,
- ο καθώς και στα διάκενα εντός των δισδιάστατων τριγωνικών πλεγμάτων που σχηματίζονται από CNTs μεγάλης διαμέτρου.

Ένα επιπλέον σενάριο εξετάζει την παρεμβολή υδρογόνου μεταξύ των ομόκεντρων στρώσεων των πολυτοιχωματικών CNTs, δηλαδή την εισχώρηση των μορίων του H_2 στον μεσοτοιχωματικό χώρο των MWCNTs. Η απόσταση μεταξύ των τοιχωμάτων των MWCNTs (περίπου 0.34 nm), είναι αρκετά μεγαλύτερη από την κινητική διάμετρο του H_2 (0.289 nm) και συνεπώς ο χώρος του νανοσωλήνα μπορεί να χαρακτηριστεί γεωμετρικά κατάλληλος για την προσρόφηση των μορίων του H_2 . Ακόμη, εξαιτίας της μικροδομής, η έλξη του H_2 είναι ισχυρότερη, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η θερμότητα προσρόφησης και κατ' επέκταση να ενισχύεται η συνολική διαδικασία αποθήκευσης, ειδικά σε χαμηλές πιέσεις (σταθεροποιημένη προσρόφηση) (Robertson 2004).

4.5.4.1 Σύνθεση Νανοσωλήνων Άνθρακα

Η σύνθεση των CNTs πραγματοποιείται με φυσικές ή χημικές τεχνικές, οι οποίες χαρακτηρίζουν τα δομικά και μορφολογικά τους χαρακτηριστικά. Οι κυριότερες μέθοδοι παραγωγής περιλαμβάνουν:

Χημική Εναπόθεση Ατμών (CVD – Chemical Vapor Deposition)

Η CVD είναι μια θερμοχημική διαδικασία κατά την οποία πτητικές ενώσεις άνθρακα (ακετυλένιο, μεθάνιο) αποσυντίθενται σε υψηλή θερμοκρασία, παρουσία μεταλλικού καταλύτη (Fe, Co, Ni), με αποτέλεσμα την δημιουργία των νανοσωλήνων. Αποτελεί την πλέον διαδεδομένη τεχνική για μαζική παραγωγή CNTs (εικόνα 43).

Τόξο Πλάσματος (Arc Discharge)

Είναι μια φυσική μέθοδος πλάσματος, στην οποία παράγεται ηλεκτρικό τόξο ανάμεσα σε δύο ράβδους από γραφίτη υπό αδρανές αέριο, οδηγώντας στην εξάχνωση του άνθρακα και την επανακρυστάλλωσή του σε μορφή CNTs (Bosu and Rajamohan 2024).

Εκπομπή με Λέιζερ (Lazer Ablation)

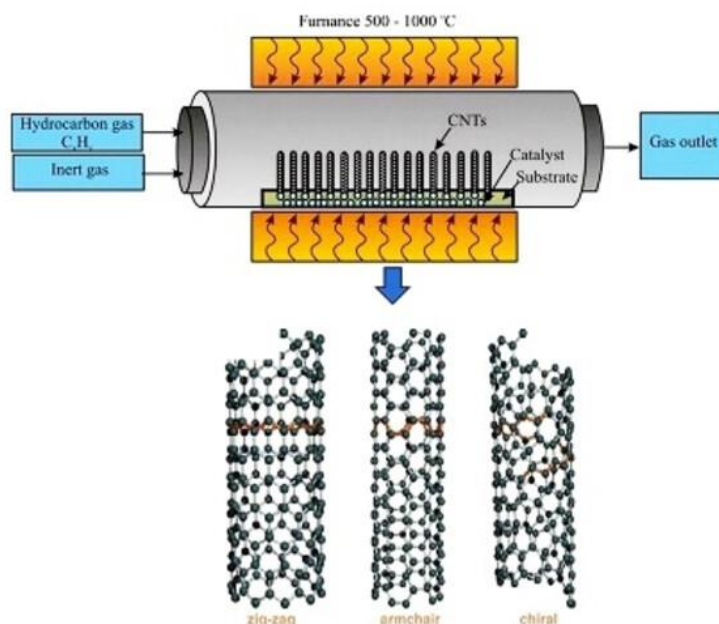
Η εκπομπή με λέιζερ είναι μια τεχνική στην οποία παλμοί λέιζερ υψηλής ενέργειας προσπίπτουν σε στόχο από γραφίτη, οδηγώντας στην εξάτμιση των ατόμων άνθρακα και στον σχηματισμό νανοσωλήνων σε θερμό αδρανές περιβάλλον.

Αν και οι δύο τελευταίες τεχνικές παράγουν νανοσωλήνες άνθρακα υψηλής ποιότητας, είναι περιορισμένης κλίμακας και πιο δαπανηρές. Η μέθοδος CVD παραμένει η πιο διαδεδομένη για μαζική παραγωγή. Ειδικότερα κατά τη διαδικασία αυτή, η προετοιμασία του καταλύτη αποτελεί κρίσιμο στάδιο που επηρεάζει καθοριστικά τη δομή, τη διάμετρο και τη μορφολογία των παραγόμενων νανοσωλήνων άνθρακα. Η διαδικασία περιλαμβάνει την εναπόθεση ιόντων μετάλλου (σιδήρου, κοβαλτίου, νικελίου), πάνω σε ανόργανα υποστρώματα όπως οξειδίο του μαγνησίου (MgO), διοξειδίο του πυριτίου (SiO₂) ή ζεόλιθους (Gao et al. 2023).

Ακολουθεί στάδιο ξήρανσης και θερμικής επεξεργασίας σε θερμοκρασίες άνω των 500 °C, κατά την οποία τα μεταλλικά άλατα είτε ανάγονται είτε μετατρέπονται σε μεταλλικά

νανοσωματίδια. Τα νανοσωματίδια αυτά προσκολλώνται στο υπόστρωμα και λειτουργούν ως ενεργά κέντρα πυρήνωσης για την ανάπτυξη των CNTs.

Κατά τη διάρκεια της διεργασίας, τα άτομα άνθρακα που προέρχονται από τη διάσπαση της πηγής αερίου απορροφώνται στην επιφάνεια αυτών των νανοσωματιδίων. Εκεί, επιβάλλονται σε ανακατανομή και αναδιευθέτηση, οδηγώντας στον σχηματισμό δομών τύπου γραφενίου που τυλίγονται κυλινδρικά, σχηματίζοντας έτσι τους νανοσωλήνες άνθρακα (Gao et al. 2023).



Εικόνα 43: CVD method for CNTs production

Πηγή: ("IMAGE 43" 2022)

Στην παραπάνω εικόνα, εκτός από τον τρόπο σύνθεσης του CNT με τη μέθοδο CVD, παρουσιάζονται και οι τύποι πλεξίματος του γραφενικού φύλλου για τη δημιουργία τους. Ανάλογα με το πως τυλίγεται το φύλλο γραφενίου σχηματίζονται διαφορετικές δομές, οι οποίες επηρεάζουν τη μορφολογία, τις ηλεκτρονικές (αγωγιμότητα) και τις μηχανικές ιδιότητες του νανοσωλήνα. Οι γεωμετρίες αυτές κυλίσματος (Roll-up geometries) περιλαμβάνουν τις εξής (εικόνα 44):

Zig-zag CNTs (n,0)

Ονομάζονται έτσι καθώς το περιθώριο του γραφενικού φύλλου που τυλίγεται παρουσιάζει οδοντωτή (zig-zag) μορφή. Τα άτομα άνθρακα βρίσκονται σε ευθυγράμμιση κατά μήκος του άξονα του CNT. Οι νανοσωλήνες άνθρακα με γεωμετρία zig-zag μπορεί να είναι μεταλλικοί είτε ημιαγωγιμοί και αποτελούν μια καλή βάση για φυσική προσρόφηση του H_2 , προσδίδοντας μέτρια σταθερότητα.

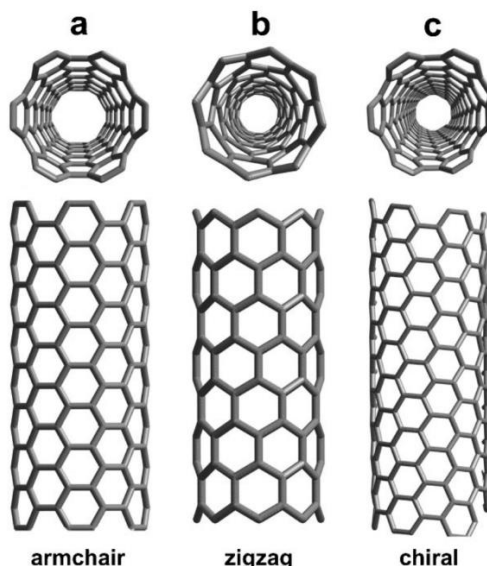
Armchair CNTs (n, n)

Το όνομα προέρχεται από τη μορφή του περιγράμματος, η οποία μοιάζει με το σχήμα καρέκλας με μπράτσα. Τα άτομα άνθρακα σε αυτήν την γεωμετρία, είναι διατεταγμένα συμμετρικά κατά την περίμετρο. Ακόμη, οι armchair CNTs είναι πάντα μεταλλικοί και συνεπώς εμφανίζουν υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα. Προσφέρουν υψηλή σταθερότητα στη δέσμευση του H_2 στο

εσωτερικό τους και λόγω της υψηλής ηλεκτραγωγιμότητά τους, είναι ιδανικοί για μηχανισμούς spillover για την ενίσχυση της προσρόφησης/εκρόφησης του υδρογόνου μέσω χημειορρόφησης.

Chiral CNTs (n, m)

Οι Chiral CNTs παρουσιάζουν μια ελικοειδή, μη συμμετρική διάταξη των δεσμών άνθρακα. Η έλλειψη συμμετρικότητας δυσχεραίνει την ομοιόμορφη προσρόφηση του υδρογόνου, αλλά επειδή διαφέρουν ανάλογα με τον λόγο (n/m) προσφέρουν ποικιλία ιδιοτήτων (Soni 2020).



*Εικόνα 44: Οι τρεις διαφορετικοί τύποι γραφενικού πλεξίματος
Πηγή: ("IMAGE 44" 2012)*

4.5.4.2 Τεχνικές τροποποίησης και βελτίωσης των CNTs

Για να υπερνικηθούν οι περιορισμοί των καθαρών CNTs, έχει εξεταστεί μια πληθώρα τροποποιήσεων και τεχνικών λειτουργικοποίησης με στόχο την αύξηση της προσροφητικής ικανότητας υδρογόνου. Οι κυριότερες στρατηγικές βελτίωσης συνοψίζονται παρακάτω (Rather 2020).

Χημική ή φυσική ενεργοποίηση: Η ενεργοποίηση των CNTs αποσκοπεί στην ανάπτυξη επιπλέον πορώδων δομών και αταξιών που μπορούν να αυξήσουν την προσροφητική επιφάνεια. Χημικές μέθοδοι όπως η χάραξη με διαλύματα KOH και φυσικές, όπως η θερμική επεξεργασία σε ατμό ή CO₂, δημιουργούν μικροπορώδεις δομές στα τοιχώματα των νανοσωλήνων. Για παράδειγμα, επεξεργασία MWCNTs με καυστική KOH έχει αναφερθεί ότι αύξησε την ικανότητα αποθήκευσης H₂ από 0.7% σε 4.5% κ.β. υπό συνθήκες περιβάλλοντος. Αυτή η εντυπωσιακή βελτίωση αποδίδεται στο ότι η ενεργοποίηση άνοιξε κλειστές κοιλότητες και δημιούργησε νέες θέσεις προσρόφησης στο εσωτερικό και στην επιφάνεια των CNTs.

Εισαγωγή δομικών ελαττωμάτων: Οι τεχνικές που παράγουν ελεγχόμενες ατέλειες στη δομή των νανοσωλήνων μπορούν επίσης να ενισχύσουν την πρόσδεση υδρογόνου. Οι ελαττωματικοί αυτοί νανοσωλήνες άνθρακα, εμφάνισαν βελτιωμένη πρόσληψη υδρογόνου (1.2% κ.β.) σε θερμοκρασία 100 °C και πίεση 1 atm – μια συνθήκη όπου οι τέλει CNTs πρακτικά δεν θα συγκρατούσαν υδρογόνο. Μηχανικές μέθοδοι όπως η μηχανική άλεση (ball milling) επιφέρουν παρόμοιο αποτέλεσμα: το θρυμματισμό των νανοσωλήνων σε μικρότερα μήκη, την αύξηση της επιφάνειας

τους και την εισαγωγή μερικής αμορφίας. Έχει αναφερθεί έως και εξαπλάσια αύξηση της χωρητικότητας υδρογόνου μετά από 10 ώρες μηχανικής άλεσης, σε συνθήκες περιβάλλοντος και πιέσεις 80-90 bar. Τα δομικά ελαττώματα λειτουργούν ως επιπλέον κέντρα προσρόφησης και διευκολύνουν διάχυση του H_2 στο εσωτερικό των σωλήνων (Rather 2020).

Χημική λειτουργικοποίηση και ετεροατομική πρόσμιξη: Η λειτουργικοποίηση της επιφάνειας των CNTs με πολικές ομάδες ή η αντικατάσταση ατόμων άνθρακα στο πλέγμα με άλλα στοιχεία, μπορεί να τροποποιήσει την αλληλεπίδραση με το υδρογόνο. η προσθήκη ομάδων όπως -OH, -COOH, εισάγει πόλωση και δραστικά κέντρα στην επιφάνεια, που μπορούν να ευνοήσουν την χημειορόφηση του H_2 . Παρομοίως, η προσθήκη ετεροατόμων στο ανθρακικό πλέγμα (B, N), μεταβάλλει την ηλεκτρονική πυκνότητα και την ενέργεια πρόσδεσης του H_2 . Η ταυτόχρονη πρόσμιξη ετεροατόμων έχει επιτύχει ελαφρώς υψηλότερες χωρητικότητες σε χαμηλές θερμοκρασίες, ενισχύοντας τόσο τη φυσιορόφηση όσο και την πιθανή δημιουργία δεσμών H_2 με τις ετεροθέσεις. Για παράδειγμα, η ταυτόχρονη πρόσμιξη 5% B/N παρουσίασαν 1.9% κ.β. H_2 σε συνθήκες 77 K και 16 bar. Επίσης η φθορίωση (πρόσμιξη F) των CNTs έχει αναφερθεί ότι αυξάνει την θερμότητα προσρόφησης του υδρογόνου, ενισχύοντας την βαρυμετρική ικανότητα αποθήκευσης του .

Μετάλλωση και καταλυτική "διακόσμηση": Μια από τις πλέον αποδοτικές μεθόδους βελτίωσης είναι η επικάλυψη ή ντοπάρισμα των CNTs με μέταλλα. Η προσθήκη μεταλλικών νανοσωματιδίων (π.χ. Pd, Pt, Ni) στην επιφάνεια των νανοσωλήνων δρα καταλυτικά για τη διάσπαση του H_2 και επιτρέπει την διάχυση των ατόμων υδρογόνου (spillover) προς την επιφάνεια του άνθρακα. Το φαινόμενο spillover μπορεί να αυξήσει δραματικά τη χωρητικότητα σε ήπιες συνθήκες. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η επικάλυψη MWCNT με νανοσωματίδια Pt, όπου η αποθηκευτική ικανότητα ανέβηκε από 0.8% κ.β. σε 2.9% κ.β. σε 298 K και 17 bar. Εκτός από ευγενή μέταλλα, δοκιμάζονται αργιλιομεταβατικά μέταλλα ή αλκάλια στο πλέγμα των CNTs. Υπολογιστικές μελέτες δείχνουν ότι το Li-doping μπορεί θεωρητικά να αποθηκεύσει H_2 μέσω σχηματισμού συμπλόκων (μηχανισμός Kubas), με περιεκτικότητες έως 13% κ.β.. Πειραματικά, η φόρτιση ενεργοποιημένων MWCNTs με Li οδήγησε σε αύξηση χωρητικότητας 1.3% κ.β. (0.8% κ.β. χωρίς Li) σε 298 K και 21 bar. Συνοψίζοντας, η παρουσία μετάλλων αυξάνει τόσο τις ενεργές θέσεις πρόσληψης (μέσω χημειορόφησης), όσο και ενίοτε την υδροφιλία της επιφάνειας, καθιστώντας ευκολότερη την προσέγγιση μορίων H_2 .

Σύνθεση σύνθετων υλικών (νανοσύνθετα): Τέλος, έχει εξεταστεί η ενσωμάτωση των CNTs σε σύνθετα υλικά μαζί με άλλα συστατικά που ευνοούν την αποθήκευση υδρογόνου. Μια προσέγγιση είναι η ενδοεδρική τοποθέτηση μεταλλικών υδροφιλικών συστατικών (πλήρωση του εσωτερικού των SWCNTs με μεμονωμένα άτομα μετάλλων μετάπτωσης Ni) που έχει σημειώσει αύξηση στην τοπική συγκέντρωση H_2 και διπλασιασμό της χωρητικότητας. Μια άλλη προσέγγιση είναι η ανάμιξη με οξείδια μετάλλων ή υδρίδια. Για παράδειγμα, η προσθήκη 5% κ.β. SnO_2 σε MWCNT δημιούργησε ένα νανοσύνθετο με επιπλέον ελαττώματα στα σημεία επαφής οξειδίου-άνθρακα, το οποίο παρουσίασε 2% κ.β. αποθήκευση υδρογόνου σε 100°C και 5 bar. Επίσης η επικάλυψη με υδρίδια μετάλλων (π.χ. κράματα τύπου MgH_2) μπορεί να συνδυάσει τα πλεονεκτήματα της ταχείας κινητικής των CNTs με την υψηλή χωρητικότητα των υδριδίων, βελτιώνοντας τη συνολική συμπεριφορά αποθήκευσης υδρογόνου (Arabani 2015).

4.5.5 Ζεόλιθοι (Zeolites)

Οι ζεόλιθοι είναι τεκτο-αλουμινοπυριτικά υλικά (ορυκτά ή συνθετικά υλικά που αποτελούνται από τρισδιάστατα πλέγματα (τεκτο-) αλουμινίου (Al), πυριτίου (Si) και οξυγόνου (O)), με χαμηλή πυκνότητα πλέγματος, επιτρέποντας την ύπαρξη μοριακά προσβάσιμων πόρων με καλά καθορισμένη δομή και χημεία. Κατ' αρχήν, η υψηλής πυκνότητας αποθήκευση H_2 σε ζεόλιθους – ιδίως σε εκείνους με στενούς πόρους και μικρό συνολικό όγκο πλέγματος – φαίνεται να αποτελεί βιώσιμη στρατηγική.

Η παρουσία αργιλίου στη δομή του πλέγματος πολλών συνθετικών ζεόλιθων συνεπάγεται την ύπαρξη αντισταθμιστικών κατιόντων (Na^+), επομένως η προσρόφηση υδρογόνου εξαρτάται από τον τύπο και τον αριθμό των κατιόντων. Σε γενικές γραμμές, οι ενέργειες δέσμευσης του H_2 στο SiO_2 είναι παρόμοιες με εκείνες σε υλικά άνθρακα. Ωστόσο, το πλέγμα του SiO_2 έχει υψηλότερο μοριακό βάρος (σε σχέση με τον άνθρακα) και εμφανίζει χαμηλότερο κενό πορώδους, γεγονός που περιορίζει την καταλληλότητα τους ως μέσα αποθήκευσης υδρογόνου. Μέχρι σήμερα, έχει δοθεί πολύ περιορισμένη προσοχή στους ζεόλιθους ως υποψήφια υλικά αποθήκευσης υδρογόνου, κυρίως λόγω της χαμηλής κατά βάρος και κατ' όγκο ικανότητας απορρόφησης (1.3-1.8% κ.β. στους 77 K). Ωστόσο, η άμεση σύγκριση με πορώδεις άνθρακες και μεταλλο-οργανικά πλαίσια (MOFs) παρέχει χρήσιμες πληροφορίες ("Zeolites" 2021).

Δύο παραδείγματα ζεόλιθων που έχουν μελετηθεί εκτενέστερα είναι:

LTA ζεόλιθοι (Lind Type A)

Αυτός ο τύπος ζεόλιθου είναι γνωστός για την κυβική του κρυσταλλική δομή. Η βασική του δομική μονάδα είναι η κυβοειδής κοιλότητα συνδεδεμένη με πορώδεις οπές διαμέτρου 4.1 Å και η χημική του σύνθεση περιλαμβάνει κυρίως Na^+ , ως αντισταθμιστικά κατιόντα. Οι στενοί πόροι επιτρέπουν τη φυσιορρόφηση του H_2 με ικανοποιητική απόδοση σε κρυογονικές συνθήκες, αλλά η χαμηλή πυκνότητα πλέγματος και το χαμηλό κενό πορώδους, περιορίζουν την συνολική αποθηκευτική ικανότητα

FAU ζεόλιθοι (Faujasite Type)

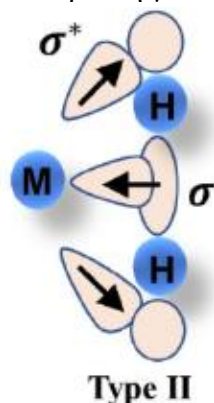
Ο ζεόλιθος τύπου FAU έχει πολύ μεγαλύτερες κοιλότητες και προσφέρει πορώδεις οπές διαμέτρου 7.4 Å. Περιλαμβάνει δύο υποκατηγορίες X (πλούσιο σε Al) και Y (πλούσια σε Si). Ακόμη, οι μεγαλύτεροι πόροι που διαθέτει, επιτρέπουν ευκολότερη πρόσβαση και αυξημένη πιθανότητα παγίδευσης H_2 . Ωστόσο, λόγω του υψηλότερου μοριακού βάρους του πλέγματος (Al, Si, O) και της χαμηλότερης επιφάνειας ανά βάρος (ειδικής επιφάνειας), η συνολική αποθηκευτική ικανότητα H_2 είναι χαμηλότερη έναντι των MOFs και του ενεργού άνθρακα ("Zeolites" 2021).

4.6 Χημική αποθήκευση υδρογόνου (Chemisorption)

Η χημειορρόφηση είναι η διαδικασία προσρόφησης κατά την οποία ένα μόριο ή άτομο υδρογόνου αλληλοεπιδρά με την επιφάνεια ενός στερεού μέσω σχηματισμού χημικών δεσμών. Αυτοί οι δεσμοί μπορεί να είναι είτε ιοντικοί είτε ομοιοπολική και διαφέρουν ποιοτικά από τις ασθενείς δυνάμεις Van der Waals που διέπουν τη φυσική προσρόφηση (physisorption).

Η χημειορρόφηση του υδρογόνου διακρίνεται κυρίως σε δύο βασικούς τύπους:

Μοριακή (μη-διασπώμενη) χημειορρόφηση: Το υδρογόνο προσροφάται στην επιφάνεια χωρίς να διασπάται το μόριο του. Ο σχηματισμός του δεσμού, όπως παρουσιάζεται και στην παρακάτω εικόνα, περιλαμβάνει δωρεά ηλεκτρονίων από τον δεσμό σ του H_2 προς το μέταλλο (M) και ταυτόχρονη οπισθοδότηση από γεμάτα d τροχιακά του μετάλλου μετάπτωσης στο αντιδεσμικό τροχιακό σ^* του H_2 – φαινόμενο γνωστό ως αλληλεπίδραση Kubas. Πρόκειται για μια αντιστρεπτή διεργασία και αποτελεί μια ασθενέστερη μορφή χημειορρόφησης, καθώς η ύπαρξη πληθυσμού στο σ^* αντιδεσμικό κάνει την προσρόφηση πιο «χαλαρή» – όχι αρκετά χαλαρή ώστε να σπάσει ο δεσμός, αλλά αρκετή για να θεωρηθεί χημικά αδύναμος.



Εικόνα 45

Πηγή: (“Chemisorption” 2021)

Διασπώμενη (dissociative) χημειορρόφηση: Το H_2 διασπάται σε δύο άτομα υδρογόνου, τα οποία προσροφώνται ως χημικά δεσμευμένα άτομα στην επιφάνεια. Αυτή η μορφή είναι συνήθως πιο ισχυρή και αποτελεί το απαραίτητο πρώτο βήμα σε πολλές διαδικασίες σχηματισμού μεταλλικών υδριδίων ή στην καταλυτική υδρογόνωση.

Εκτός αυτής της βασικής διάκρισης, η χημειορρόφηση μπορεί να ταξινομηθεί και με βάση άλλα χαρακτηριστικά όπως:

Αναστρεψιμότητα: Αναστρέψιμη ή μη, με βάση το εάν η προσροφημένη μορφή μπορεί να απομακρυνθεί χωρίς μόνιμες αλλαγές στην επιφάνεια.

Φύση δεσμού: Ομοιοπολική (π.χ. σχηματισμός υδριδίου σε Mg) ή ιοντική (σε οξειδωτικές επιφάνειες).

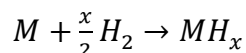
Ενέργεια προσρόφησης: Ισχυρή (>100 kJ/mol) ή ασθενέστερη (40-100 kJ/mol), που συσχετίζεται με την ευκολία αποδέσμευσης υδρογόνου.

Η κατανόηση αυτών των τύπων και παραμέτρων είναι κρίσιμη για το σχεδιασμό προηγμένων υλικών αποθήκευσης υδρογόνου. Στο παρόν κεφάλαιο, παρουσιάζονται και αναλύονται συστηματικά διάφορες χημικές κατηγορίες ενώσεων που βασίζονται στη χημειορρόφηση του υδρογόνου όπως απλά και διαμεταλλικά υδρίδια, πολυβορυδικά άλατα, φορείς υδρογόνου (LOHCs), υδρογονάνθρακες και ενώσεις αμμωνίας (“Chemisorption” 2021).

4.6.1 Απλά Μεταλλικά Υδρίδια (Simple Hydrides – MH_x)

Τα απλά μεταλλικά υδρίδια είναι ενώσεις που σχηματίζονται όταν το υδρογόνο αντιδρά με ένα μόνο μέταλλο (M), κυρίως από την κύρια ομάδα ή τα στοιχεία μετάπτωσης (π.χ. Li, Na, Mg, Ca, Ti). Το υδρογόνο στα απλά μεταλλικά υδρίδια αποθηκεύεται υπό την μορφή υδριδίου (H^-)

και εισέρχεται είτε σε συγκεκριμένες κρυσταλλογραφικές θέσεις είτε σε κενά της μεταλλικής δομής. Τα μεταλλικά υδρίδια χαρακτηρίζονται από υψηλή βαρυμετρική ικανότητα αποθήκευσης υδρογόνου, σχετικά ισχυρούς ιοντικούς δεσμούς και δυνατότητα αντιστρεπτής διεργασίας αποθήκευσης/αποδέσμευσης υδρογόνου υπό υψηλές θερμοκρασίες. Η χημική εξίσωση που περιγράφει την δημιουργία του υδριδίου είναι (Klopčič et al. 2023a):



Εξίσωση 26: Χημική Εξίσωση που περιγράφει την δημιουργία ενός Υδριδίου

Όπου x είναι ο αριθμός των ατόμων H που δεσμεύονται ανά άτομο μετάλλου.

Παραδείγματα απλών μεταλλικών υδριδίων αποτελούν: MgH_2 , TiH_2 , LiH , CaH_2 .

4.6.1.1 MgH_2 – Υδρίδιο του Μαγνησίου

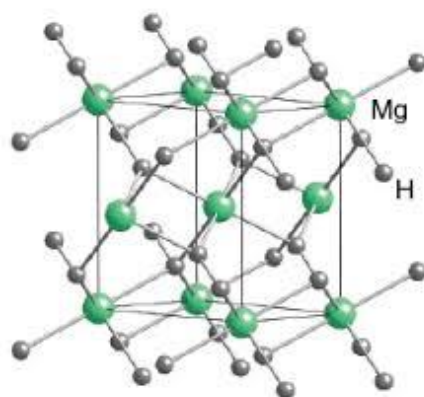
Πρόκειται για μια διυδριδική ένωση στην οποία το μαγνήσιο (Mg) ενώνεται με δύο άτομα υδρογόνου (H), σχηματίζοντας ιοντικό ή μερικώς ομοιοπολικό υδρίδιο (εικόνα 46) και αποτελεί μια από τις σημαντικότερες ενώσεις για εφαρμογές αποθήκευσης υδρογόνου, καθώς παρουσιάζει υψηλή βαρυμετρική ικανότητα αποθήκευσης (7.6 % κ.β.).

Υπάρχουν αρκετές γνωστές μεθοδολογίες σύνθεσης του MgH_2 , όπως η μηχανική άλεση, η αντίδραση μετάλλου με πλάσμα υδρογόνου, η χημική εναπόθεση ατμών (hydriding chemical vapor deposition), η ταχεία ψύξη μετά από τήξη (melt spinning), η έντονη πλαστική παραμόρφωση (severe plastic deformation), η χημική αναγωγή και η ηλεκτροχημική απόθεση. Η πρώτη αναφερόμενη μέθοδος σύνθεσης ήταν μέσω πυρόλυσης αιθολοϊδίου μαγνησίου σε κενό στους 448 K, με την καθαρότητα του προϊόντος να βελτιώνεται σταδιακά με την πάροδο του χρόνου. Άλλες προσεγγίσεις περιλαμβάνουν την ομογενή κατάλυση, η οποία απαιτεί περεταίρω ενεργοποίηση του υλικού μέσω άλεσης σε ελεγχόμενη ατμόσφαιρα (μηχανοχημική επεξεργασία). Η απλούστερη μέθοδος παραγωγής υδριδίου του μαγνησίου είναι η άμεση αλληλεπίδραση του υδρογόνου με μαγνήσιο σε υψηλές θερμοκρασίες (>400 °C) και πιέσεις υδρογόνου (Klopčič et al. 2023a).

Ένα από τα σημαντικότερα μειονεκτήματα του μαγνησίου είναι η επιφανειακή οξείδωση κατά την επαφή με τον αέρα, γεγονός που παρεμποδίζει σε μεγάλο βαθμό τον ρυθμό υδρογόνωσης – την ταχύτητα δηλαδή με την οποία το μαγνήσιο απορροφά υδρογόνο και σχηματίζει υδρίδιο. Απαιτείται λοιπόν, διαδικασία ενεργοποίησης, ώστε να σπάσει το επιφανειακό στρώμα οξειδίου (MgO) που έχει δημιουργηθεί. Η διαδικασία διάσπασης αυτού του επιφανειακού στρώματος που παρεμποδίζει την απορρόφηση υδρογόνου, περιλαμβάνει κύκλους ψύξης και θέρμανσης (έως 400-450 °C) υπό ατμόσφαιρα υδρογόνου. Εναλλακτικά μπορεί να εφαρμοστεί μηχανική ενεργοποίηση, όπως άλεση σε ατμόσφαιρα υδρογόνου. Ζωτικής σημασίας αποτελεί η μεταχείριση του MgH_2 μετά την ενεργοποίησή του, καθώς απαιτείται αδρανής ή ατμόσφαιρα υδρογόνου για να αποφευχθεί εκ νέου η επαναλαμβανόμενη επιφανειακή οξείδωση.

Εκτός από την επιφανειακή οξείδωση, στα μειονεκτήματα της αποθήκευσης υδρογόνου σε υδρίδιο μαγνησίου, συγκαταλέγεται ο αργός ρυθμός υδρογόνωσης και η ανάγκη για υψηλές θερμοκρασίες αντίδρασης. Ιστορικά, τεχνικές μηχανικής άλεσης (μηχανική λείανση, κραματοποίηση, αντιδραστική άλεση) χρησιμοποιούνται για τη βελτίωση των ιδιοτήτων υδρογόνωσης μέσω δημιουργίας μεγάλης ενεργής επιφάνειας. Η αύξηση της ενεργής επιφάνειας, ενισχύει σημαντικά την κινητική απορρόφησης/εκρόφησης. Ωστόσο, για αυτό το είδος άλεσης απαιτείται υψηλή ειδική ενέργεια, γεγονός που καθιστά την παραγωγή σε μεγάλη

κλίμακα δαπανηρή. Η μείωση του ενεργειακού φραγμού – της ενέργειας που χρειάζεται για να σπάσει ο δεσμός Mg-H και να ξεκινήσει η αντίδραση (160 kJ/mol) – και της ενθαλπίας αντίδρασης (76 kJ/mol), με σκοπό την γρηγορότερη αντίδραση και την λειτουργία υπό χαμηλότερες θερμοκρασίες αντίστοιχα, αποτελούν περεταίρω μεθόδους αποδοτικής ενίσχυσης των υλικών (Klorčič *et al.* 2023a).

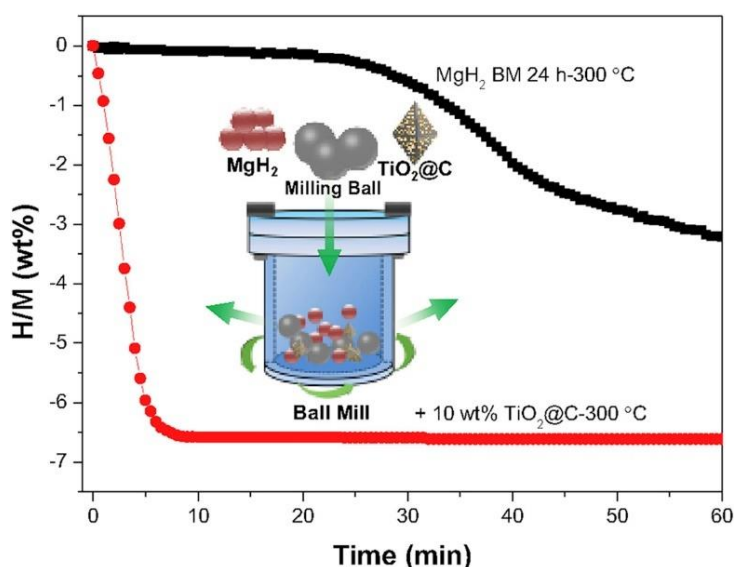


Εικόνα 46: Δομή Μαγνησιακού Υδριδίου
Πηγή: (“IMAGE 46” 2021)

Ενίσχυση του συστήματος Mg/MgH₂

Οι συνήθεις καταλύτες για υλικά αποθήκευσης υδρογόνου είναι τα μεταβατικά μέταλλα (Ti, V, Mn, Fe και Ni), τα μεταλλικά οξειδία (TiO_2 , V_2O_5 , Cr_2O_3 , Fe_3O_4 και Al_2O_3), τα διαμεταλλικά κράματα και τα ανθρακικά υλικά.

Ως παράδειγμα, χρησιμοποιήθηκε η σύνταξη καταλυτών Fe-V, V-Ni και V_2O_5 με τη μέθοδο της υδροθερμικής σύνθεσης και αναμίχθηκε με MgH₂ μέσω μηχανικής άλεσης. Διαπιστώθηκε ότι τα νανοσωματίδια μεταβατικών μετάλλων και οι καταλύτες μεταλλικών οξειδίων μπορούν να μειώσουν σημαντικά την ενέργεια ενεργοποίησης για την αποϋδρογόνωση της αντίδρασης. Ειδικότερα, η ενέργεια ενεργοποίησης της αφυδρογόνωσης του MgH₂ με 7% κ.β. καταλύτη Fe-V μειώθηκε από 144,4 σε 103,6 kJ/mol (Xin Zhang *et al.* 2018).



Εικόνα 47: Διάγραμμα Χρόνου - Χωρητικότητας %κ.β. του MgH₂ εμπλουτισμένο με TiO₂
Πηγή: (“IMAGE 47” 2018)

Ένα επίσης αξιοσημείωτο παράδειγμα που φανερώνει την σημασία ύπαρξης και ανάμιξης καταλύτη με το υδρίδιο του μαγνησίου, παρατίθεται στην παραπάνω εικόνα. Η εικόνα περιέχει ένα διάγραμμα αφυδρογόνωσης MgH_2 και δείχνει την επίδραση της προσθήκης νανοκαταλύτη $TiO_2@C$ (TiO_2 υποστηριγμένο σε άνθρακα) στην απόδοση του υλικού. Ο οριζόντιος άξονας αντιπροσωπεύει την χρονική διάρκεια της αντίδρασης, ενώ αντίστοιχα ο κατακόρυφος δείχνει την ποσότητα υδρογόνου που απελευθερώνεται από το υλικό κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Η μαύρη καμπύλη δείχνει την πορεία αντίδρασης καθαρού MgH_2 που έχει υποβληθεί σε μηχανική άλεση για 24 ώρες και δοκιμάστηκε στους 300 °C. Αντίστοιχα, η κόκκινη καμπύλη αναπαριστά την πορεία αντίδρασης MgH_2 που έχει αναμιχθεί με νανοκαταλύτη $TiO_2@C$, υπό την ίδια θερμοκρασία. Γίνεται φανερό πως όχι μόνο η αποϋδρογόνωση του καθαρού MgH_2 είναι πιο αργή, αλλά και λιγότερο αποτελεσματική, καθώς με την ύπαρξη καταλύτη έχει επιτευχθεί σχεδόν πλήρη αποδέσμευση σε λιγότερο από 10 λεπτά (Xin Zhang et al. 2018).

Ακόμη, έχουν μελετηθεί καταλύτες με βάση τα μεταλλικά οξείδια. Για παράδειγμα, παρασκευάστηκαν νανοσύνθετα οξείδια μαγγανίου υποστηριζόμενα σε άνθρακα. Το σύστημα $MgH_2-MnO@C$ μπορεί να απορροφήσει 6% κ.β. υδρογόνο εντός 60 λεπτών στους 100 °C. Επιπλέον, τα συντιθέμενα σύνθετα υλικά μπορούν να αποδεσμεύσουν περίπου 5% κ.β. υδρογόνο εντός 6 λεπτών στους 300 °C.

Συνοψίζοντας, είναι σύνηθες να χρησιμοποιούνται καταλύτες για τη βελτίωση των ιδιοτήτων των κραμάτων αποθήκευσης υδρογόνου. Ο καταλύτης μπορεί να επιταχύνει τον ρυθμό αντίδρασης, να μειώσει την ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης απορρόφησης υδρογόνου, να προωθήσει την προσρόφηση και την αντίδραση των μορίων υδρογόνου στην επιφάνεια του κράματος και να βελτιώσει τον ρυθμό αποϋδρογόνωσης (Liu et al. 2024).

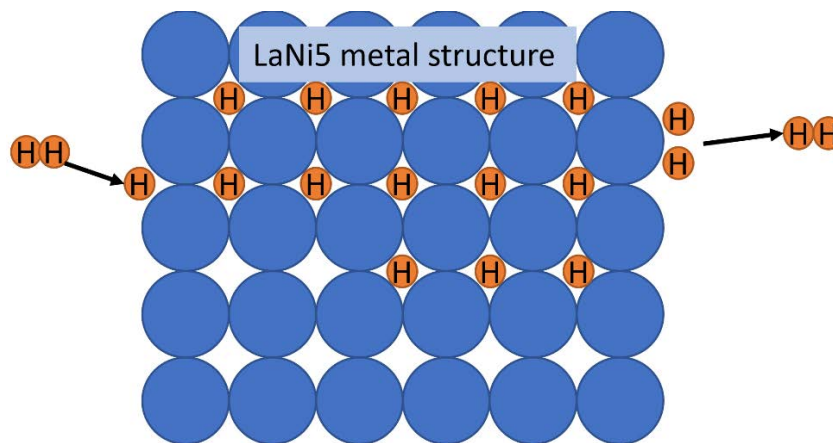
4.6.2 Διαμεταλλικά υδρίδια (Intermetallic Hydrides – $ABxHy$)

Τα διαμεταλλικά υδρίδια σχηματίζονται από κράματα δύο ή περισσότερων μετάλλων, στα οποία το υδρογόνο αποθηκεύεται ενδιάμεσα στη δομή του κράματος (interstitial sites) μέσω χημειορρόφησης, χωρίς να σχηματίζεται καθαρός υδριδικός δεσμός με ένα μέταλλο. Το μέταλλο Α παρουσιάζει χημική συγγένεια με το H_2 (π.χ. La, Mg, Zr), ενώ το μέταλλο Β προσφέρει σταθερότητα στη δομή (π.χ. Ni, Al, Fe). Η ενσωμάτωση του υδρογόνου είναι συνήθως αναστρέψιμη, με ταχεία κινητική απόκριση και σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες αποδέσμευσης, ενώ οι αποθηκευτικές ικανότητες %κ.β. είναι περιορισμένες.

Παραδείγματα διαμεταλλικών υδριδίων αποτελούν: $LaNi_5H_6$, Mg_2NiH_4 .

4.6.2.1 $LaNi_5H_6$ – Υδρίδιο $LaNi_5$

Το $LaNi_5H_6$ αποτελεί ένα διαμεταλλικό υδρίδιο, στο οποίο τα άτομα υδρογόνου καταλαμβάνουν μεσοκεντρικές θέσεις (interstitial sites) εντός του πλέγματος του μετάλλου (εικόνα 48). Το μοριακό υδρογόνο διασπάται στην επιφάνεια και στη συνέχεια τα άτομά του παρεμβάλλονται στη μεταλλική μήτρα κατά την απορρόφηση, ενώ κατά την εκρόφηση, δύο άτομα υδρογόνου επανασυνδέονται σχηματίζοντας ένα μόριο H_2 . Συνεπώς, τα άτομα υδρογόνου εντοπίζονται στις μεσοκεντρικές θέσεις του μεταλλικού πλέγματος $LaNi_5$ (“ $LaNi_5H_6$ ” 2017).



Εικόνα 48: Πλέγμα του Διαμεταλλικού Υδριδίου LaNi_5H_6
 Πηγή: (“IMAGE 48” 2017)

Το μεταλλικό πλέγμα αυτό, διαστέλλεται κατά την απορρόφηση, προκαλώντας μηχανικές καταπονήσεις και κρυσταλλικές ατέλειες, γεγονός που καθιστά ακατάλληλα τα εύθραυστα μέταλλα για χρήση σε τέτοιου είδους πλέγματα. Το LaNi_5 θεωρείται ιδιαίτερος υποσχόμενος λόγω της ικανότητάς του να απορροφά και να εκλύει υδρογόνο ταχύτατα, εντός των επιθυμητών ορίων θερμοκρασίας και πίεσης. Ένα από τα βασικότερα πλεονεκτήματα είναι η χαμηλή υστέρηση που παρουσιάζει το συγκεκριμένο διαμεταλλικό υδρίδιο (συνθήκες απορρόφησης κοντά με συνθήκες εκρόφησης). Ως αποτέλεσμα, η συνολική διεργασία είναι ενεργειακά αποδοτική, καθώς μικρότερες διακυμάνσεις σημαίνουν λιγότερη απαιτούμενη ενέργεια, αποκρίνεται γρηγορότερα και προσφέρει μακροχρόνια σταθερότητα, εξασφαλίζοντας μεγάλο αριθμό κύκλων λειτουργίας χωρίς απώλεια απόδοσης. Συγκεκριμένα, το υλικό μπορεί να φορτιστεί και να αποφορτιστεί πολλαπλές φορές χωρίς αξιοσημείωτη υποβάθμιση στη χωρητικότητα ή στην απόδοσή του (“ LaNi_5H_6 ” 2017).

Επιπλέον, μπορεί να αποθηκεύσει υδρογόνο υπό σχετικά χαμηλή πίεση, καθιστώντας το εξαιρετικά κατάλληλο για κινητές εφαρμογές, όπου τα συστήματα υψηλής πίεσης είναι επικίνδυνα και δαπανηρά. Ωστόσο, το LaNi_5H_6 παρουσιάζει χαμηλή βαρυμετρική περιεκτικότητα σε υδρογόνο, μόλις 2% κ.β., πράγμα που σημαίνει ότι η συντριπτική πλειονότητα της μάζας του συστήματος αποτελείται από La και Ni. Το ποσοστό αυτό θεωρείται ανεπαρκές για κινητές εφαρμογές, όπου απαιτούνται τουλάχιστον 4-5% κ.β., ενώ ο στόχος του υπουργείου ανέρχεται σε 5.5% κ.β. αποθήκευση υδρογόνου.

Διάφορα άλλα κράματα με βάση το μαγνήσιο έχουν πλέον υπερβεί σε απόδοση τα κράματα με βάση το LaNi_5 όσον αφορά τη χωρητικότητα αποθήκευσης. Παρόλα αυτά, εξακολουθούν να υπάρχουν προβλήματα με την πίεση λειτουργίας και τη δυσκολία εκρόφησης του H_2 . Ως εκ τούτου, τα συστήματα LaNi_5 εξακολουθούν να έχουν πλεονεκτήματα, ειδικά ως προς την ταχεία απορρόφηση και εκρόφηση, που είναι κρίσιμης σημασίας για εφαρμογές σε οχήματα κυψελών καυσίμου.

Συμπερασματικά, τα υδρίδια του τύπου LaNi_5H_6 και παρόμοια συστήματα αντιπροσωπεύουν ένα πολλά υποσχόμενο πεδίο στην τεχνολογία αποθήκευσης υδρογόνου για κινητές εφαρμογές. παρά τα σημαντικά πλεονεκτήματά τους, το κύριο μειονέκτημα παραμένει η χαμηλή αναλογία υδρογόνου προς μέταλλο. Η μελλοντική έρευνα πρέπει να επικεντρωθεί σε

αυτόν τον τομέα, διερευνώντας κράματα με παρόμοια κρυσταλλική δομή αλλά με μικρότερα άτομα που επιτρέπουν μεγαλύτερη αποθήκευση υδρογόνου (*Dashbabu 2024*).

Τεχνικές ενίσχυσης του πλέγματος $LaNi_5H_6$

Η βελτίωση των ιδιοτήτων του $LaNi_5H_6$ μπορεί να επιτευχθεί μέσω χημικής τροποποίησης του πλέγματος και πιο συγκεκριμένα μέσω μερικής υποκατάστασης των μεταλλικών συστατικών του. Η πιο συχνά εφαρμοζόμενη τεχνική αφορά την υποκατάσταση του νικελίου, το οποίο αποτελεί κύριο στοιχείο του διαμεταλλικού πλέγματος.

Συγκεκριμένα, το Ni μπορεί να αντικατασταθεί με μικρές ποσότητες άλλων μετάλλων, όπως αλουμίνιο (Al), κοβάλτιο (Co) και μαγγάνιο (Mn), ενώ άλλες πιθανές επιλογές περιλαμβάνουν τα Cu, Cr, Fe, Zn, Pt και άλλα στοιχεία, κάθε ένα από αυτά τα στοιχεία επηρεάζει διαφορετικά τη δομή, τη θερμοδυναμική σταθερότητα και την απόδοση κύκλων του υλικού.

Η υποκατάσταση του Ni με Al έχει αποδειχθεί ιδιαίτερα αποτελεσματική στην μείωση της πίεσης του οροπεδίου κατά την απορρόφηση/εκρόφηση υδρογόνου. Ειδικόι έχουν αναφέρει ότι σε συνθήκες υψηλής περιεκτικότητας σε Al (όπως το $LaNi_{3.5}Al_{1.5}$), παρατηρείται μείωση της πίεσης οροπεδίου έως και κατά 300 φορές σε σύγκριση με το καθαρό $LaNi_5$. Η αιτία αυτού του φαινομένου αποδίδεται στην αύξηση του όγκου του μοναδιαίου κυττάρου, η οποία προκαλείται από το γεγονός ότι το αλουμίνιο έχει μεγαλύτερη ατομική ακτίνα από το νικέλιο. Αυτή η μεταβολή στη χωρική διάταξη του πλέγματος μεταβάλλει την ενεργειακή κατάσταση του υλικού, καθιστώντας την αντίδραση υδριδισμού θερμοδυναμικά πιο ευνοϊκή σε χαμηλότερες πιέσεις. Παράλληλα, παρατηρείται και βελτίωση της κυκλικής απόδοσης, δηλαδή το υλικό μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί σε πολλούς κύκλους χωρίς σημαντική απώλεια χωρητικότητας (*Klopčič et al. 2023b*).

Εξίσου σημαντική είναι και η υποκατάσταση με μαγγάνιο (Mn), η οποία επίσης οδηγεί σε μείωση της πίεσης του οροπεδίου, χωρίς να επηρεάζει αρνητικά τη βαρυμετρική αποθηκευτική ικανότητα του υλικού. Αντιθέτως, η υποκατάσταση με κοβάλτιο (Co) δεν στοχεύει τόσο στη μείωση της πίεσης, αλλά συνεισφέρει στη βελτίωση της κυκλικής σταθερότητας, προσφέροντας ανθεκτικότητα σε επαναλαμβανόμενους κύκλους φόρτισης και εκφόρτισης.

Αντίστοιχα, βελτιώσεις μπορούν να επιτευχθούν και μέσω υποκατάστασης του λανθανίου (La) με άλλα σπάνια στοιχεία όπως το κερίο (Ce), το πραεσοδύμιο (Pr) και το νεοδύμιο (Nd). Η υποκατάσταση αυτή μπορεί να είναι είτε μερική, είτε πλήρης. Η προσθήκη αυτών των στοιχείων οδηγεί σε μείωση του όγκου του μοναδιαίου κυττάρου, το οποίο έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της πίεσης του οροπεδίου. Ωστόσο, ειδικά στην περίπτωση του Ce, έχει παρατηρηθεί σημαντική βελτίωση της κυκλικής απόδοσης, γεγονός που αντισταθμίζει τη σχετική αύξηση της πίεσης λειτουργίας.

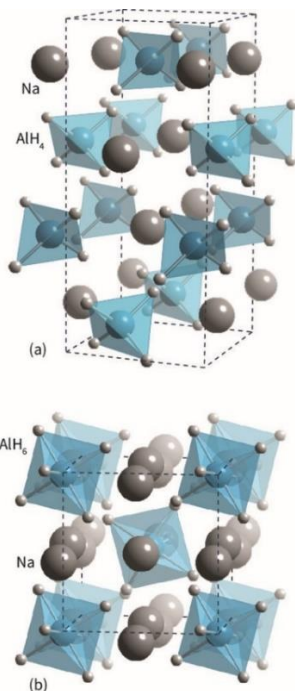
Συνοψίζοντας, η τροποποίηση του πλέγματος του $LaNi_5H_6$ μέσω υποκαταστάσεων αποτελεί μια αποδεδειγμένα αποτελεσματική στρατηγική για τη βελτιστοποίηση των θερμοδυναμικών και λειτουργικών ιδιοτήτων του υλικού. Μέσω κατάλληλης επιλογής υποκαταστάτη και ποσοστού αντικατάστασης, είναι δυνατός ο συνδυασμός βελτιωμένης κυκλικής σταθερότητας, ελεγχόμενης πίεσης λειτουργίας και αξιόπιστης αποθηκευτικής απόδοσης, ανοίγοντας τον δρόμο για πιο αποδοτικές και αξιόπιστες εφαρμογές αποθήκευσης υδρογόνου (*Klopčič et al. 2023b*).

4.6.3 Σύνθετα ή χημικά υδρίδια (Complex/Chemical Hydrides - MEHx)

Τα σύνθετα ή χημικά υδρίδια είναι ενώσεις που αποτελούνται από μεταλλικό κατιόν (M^+) και ένα πολυατομικό ανιόν (EH_x^-) που περιέχει υδρογόνο (π.χ. AlH_4^- , BH_4^- , NH_2^-). Αυτά τα υδρίδια δεν σχηματίζονται απλώς μέσω άμεσης αντίδρασης μετάλλου με H_2 , αλλά απαιτούν ειδικές χημικές συνθήσεις. Παρουσιάζουν εξαιρετικά υψηλή κατά βάρος αποθηκευτική ικανότητα υδρογόνου (έως 12% κ.β.), αλλά συχνά αυτή συνοδεύεται από υψηλές θερμοκρασίες αποδέσμευσης, περιορισμένη αντιστρεψιμότητα και ενίοτε χαμηλή χημική σταθερότητα. Οι κυριότερες κατηγορίες περιλαμβάνουν τα αργλικά όπως $NaAlH_4$, $LiAlH_4$, τα οποία απαιτούν την προσθήκη καταλυτών όπως το τιτάνιο για να βελτιωθεί η κινητική τους συμπεριφορά. Άλλες κατηγορίες είναι τα βοροϋδρίδια ($NaBH_4$, $LiBH_4$) τα οποία παρουσιάζουν υψηλό δυναμικό αποθήκευσης αλλά και σημαντικά θερμικά και χημικά προβλήματα, όπως η δημιουργία διβοράνιου. Τα αμμωνιακά υδρίδια όπως NH_3BH_3 , προσφέρουν τη δυνατότητα αποθήκευσης σε υγρή μορφή, αλλά εμφανίζουν προβλήματα τοξικότητας και ανεπιθύμητης πολυμεριστικής συμπεριφοράς. Τέλος, τα αμιδικά ή ιμιδικά συστήματα, όπως το Li_2NH και Li_3NH , εμφανίζουν καλές αποθηκευτικές επιδόσεις, αλλά απαιτούν υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας (*"Metal Hydrides" 2021*).

4.6.3.1 $Na^+[AlH_4]^-$ Υδρίδιο αργιλίου νατρίου (sodium alanate)

Το αλουμίνιο αποτελεί καλό παράγοντα αποσταθεροποίησης και έχει μελετηθεί ευρέως στην ανάπτυξη υδριδίων που βασίζονται σε αλκάλια και αλκαλικές γαίες, όπως τα $NaAlH_4$, $LiAlH_4$ και $CaAlH_4$. Μεταξύ αυτών, το υδρίδιο του νατρίου και του αργιλίου, γνωστό και ως αργλικό νάτριο ($NaAlH_4$) (εικόνα 49), έχει θεωρηθεί ως ευνοϊκό μέσο για την αποθήκευση υδρογόνου λόγω της ήπιας θερμοκρασίας και πίεσης λειτουργίας του. Έχει αναγνωριστεί ως το μόνο σύνθετο υδρίδιο που προσφέρει ικανοποιητική θερμοδυναμική συμπεριφορά και βαρυμετρική χωρητικότητα, για χρήση σε συστήματα κυψελών καυσίμου με μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων (PEM) (*N. A. Ali and Ismail 2021*).

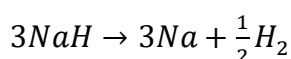
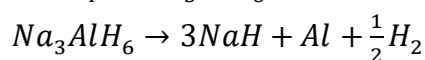


Εικόνα 49: a) $NaAlH_4$, b) Na_3AlH_6

Πηγή: (*"IMAGE 49" 2022*)

Το NaAlH_4 , ταξινομείται ως υδρίδιο μέσης θερμοκρασίας, καθώς αρχίζει να αποσυντίθεται σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες. Επιπλέον, είναι στερεό, γεγονός που διευκολύνει το χειρισμό του και αποτελείται από ιόντα και ένα σύμπλοκο, στο οποίο το υδρογόνο είναι ομοιοπολικά δεσμευμένο. Αξίζει ακόμη να αναφερθεί, πως το NaAlH_4 είναι ένα από τα σύνθετα υδρίδια με υψηλή χωρητικότητα σε υδρογόνο, χαμηλό κόστος και διαθεσιμότητα σε μεγάλες ποσότητες. Η μαζική παραγωγή του δηλαδή, είναι εφικτή (N. A. Ali and Ismail 2021).

Όσον αφορά την εκρόφηση, σε αντίθεση με τα μεταλλικά υδρίδια, πραγματοποιείται μέσω χημικής αποσύνθεσης, η οποία ξεκινά με την τήξη του υλικού και ακολουθείται από τον σχηματισμό ενδιάμεσων ενώσεων. Το NaAlH_4 αποσυντίθεται μέσω τριών σταδίων αποϋδρογόνωσης και καταγράφει συνολική χωρητικότητα 7.5 % κ.β. υδρογόνου στο εσωτερικό του. Τα τρία στάδια της αποσύνθεσης του NaAlH_4 έχουν ως εξής:



Εξίσωση 27: Αποσύνθεση τριών Σταδίων του Σύνθετου Υδριδίου NaAlH_4

- Το πρώτο στάδιο λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασίες 185-230 °C και αποδεσμεύει 3.7 % κ.β. υδρογόνο.
- Το δεύτερο στάδιο λαμβάνει χώρα στους 260 °C, αποδίδοντας 1.9% κ.β. υδρογόνου.
- Το τρίτο στάδιο και τελευταίο πραγματοποιείται στους 453 °C και απελευθερώνει το υπόλοιπο 1.9% κ.β. υδρογόνου.

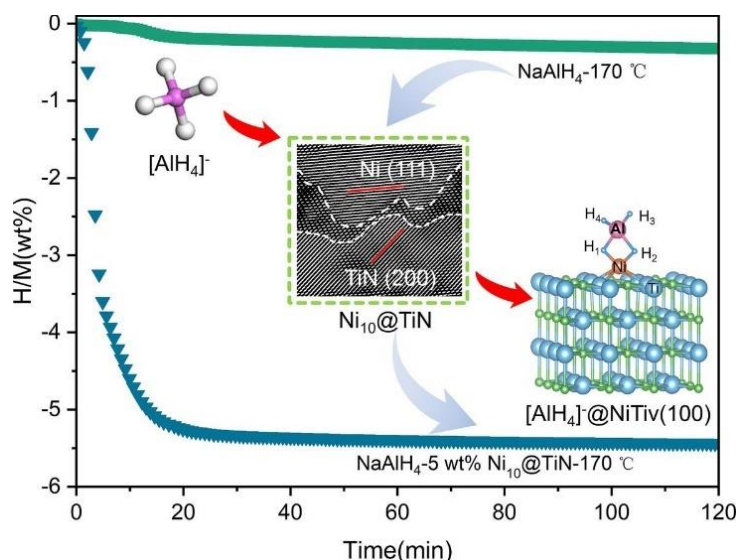
Παρόλο που το NaAlH_4 προσφέρει πλεονεκτήματα σε σχέση με τα συμβατικά μεταλλικά υδρίδια, παρουσιάζει αργή κινητική εκρόφησης και μικρή αντιστρεψιμότητα κάτω από τους 150 °C. Αυτό αποτελεί εμπόδιο για τη χρήση του σε αναστρέψιμα συστήματα αποθήκευσης υδρογόνου σε οχήματα και το καθιστά μη συμβατικό με τους στόχους του Υπουργείου Ενέργειας των ΗΠΑ. Οι παραπάνω αδυναμίες καθιστούν αναγκαία την προσθήκη καταλυτών ώστε να επιτευχθεί η επιθυμητή απόδοση κατά την απορρόφηση και εκρόφηση του υδρογόνου (Ianni 2018).

Τεχνικές ενίσχυσης του σύνθετου υδριδίου NaAlH_4

Η αργή κινητική αφυδρογόνωσης και η περιορισμένη αντιστρεψιμότητα σε ήπιες συνθήκες, είναι από τα βασικά μειονεκτήματα που παρουσιάζει το συγκεκριμένο σύνθετο υδρίδιο. Για την υπέρβαση αυτών των περιορισμών, έχουν αναπτυχθεί πολυάριθμες τεχνικές ενίσχυσης μέσω καταλυτικής προσθήκης διάφορων υλικών, όπως μεταλλικά στοιχεία, οξειδία, αλογονίδια, αλλά και υλικά άνθρακα .

Η πιο μελετημένη τεχνική είναι η προσθήκη μετάλλων μετάπτωσης, κυρίως τιτανίου (Ti). Η προσθήκη Ti σε ποσοστό 7 mol% βελτίωσε εντυπωσιακά την κινητική αφυδρογόνωσης του NaAlH_4 , αυξάνοντας το ρυθμό εκρόφησης υδρογόνου (3.5% κ.β.) σε σχέση με το αμιγές NaAlH_4 . Η βελτίωση αποδόθηκε στο σχηματισμό νανοσωματιδίων Ti ή κραμάτων του, που δραστηριοποίησαν την επιφάνεια του αλανικού νατρίου. Επιπλέον, έχει δειχθεί πως η ενσωμάτωση Ti στο πλέγμα του υδριδίου μειώνει την ενέργεια πρόσδεσης του υδρογόνου, επιταχύνοντας τη διάσπαση των μορίων του (Ianni 2018).

Παρόμοιες καταλυτικές ιδιότητες παρουσιάζουν και άλλοι μεταλλικοί καταλύτες όπως Fe, Cr και Sc, ενώ ιδιαίτερη έμφαση έχει δοθεί στην ένωση TiN, η οποία εκτός από βελτιωμένη κινητική, εμφανίζει και αυξημένη θερμική σταθερότητα. Η χρήση TiN οδήγησε σε απελευθέρωση 5.2% κ.β. H_2 με στενότερο θερμοκρασιακό εύρος αποσύνθεσης (κοντά 90 °C).



Εικόνα 50: Διάγραμμα Χρόνου – Χωρητικότητας του $NaAlH_4$ ενισχυμένο με $Ni@TiN$
Πηγή: (“IMAGE 50” 2024)

Στην παραπάνω εικόνα, γίνεται φανερό πως η παρουσία του $Ni@TiN$ (νικελίου σε υποστρώματα νιτρίδιου τιτανίου) δρα καταλυτικά, διευκολύνοντας την διάσπαση του ανιόντος $[AlH_4]^-$ και διευκολύνοντας την απελευθέρωση υδρογόνου. Στο διάγραμμα φαίνεται πως το καθαρό $NaAlH_4$ (πράσινη καμπύλη) αποδεσμεύει ελάχιστο έως και καθόλου υδρογόνο, ενώ το τροποποιημένο δείγμα (μπλε καμπύλη), υπό την ίδια θερμοκρασία λειτουργίας, αποδεσμεύει σχεδόν 6% κ.β. υδρογόνο εντός 100 λεπτών, αποδεικνύοντας τη σημαντική βελτίωση κινητικής λόγω του καταλύτη.

Επιπλέον μελέτες έδειξαν ότι η χρήση χλωριούχου τιτανίου ($TiCl_3$), βελτιώνει σημαντικά την αποθηκευτική συμπεριφορά του $NaAlH_4$. Πιο συγκεκριμένα, το $TiCl_3$ δρα ως χημική πρόδρομη ένωση που, κατά την ανάμιξη με $NaAlH_4$ και με θερμική ή μηχανική ενεργοποίηση, μετατρέπεται in situ (επί τόπου) σε καταλυτικό ενδομεταλλικό κράμα Ti-Al ($AlTi_3$). Το $AlTi_3$ λειτουργεί πλέον ως δραστικός καταλύτης που διαχέεται ομοιόμορφα στο πλέγμα του υδριδίου και επιταχύνει την διαδικασία αποϋδρογόνωσης του $NaAlH_4$.

Όσον αφορά στα οξειδωτικά πρόσθετα, διάφορα οξείδια μετάλλων (TiO_2 , ZrO_2 κ.α.) έχουν αναφερθεί ως καταλύτες για τη μείωση της θερμοκρασίας αποσύνθεσης και τη βελτίωση της κινητικής. Ενδεικτικά, το TiO_2 οδήγησε σε απελευθέρωση 3.5% κ.β. H_2 εντός 30 λεπτών, ενώ το Nb_2O_5 βελτίωσε τις επιδόσεις έως και 4.8% κ.β. σε 60 λεπτά. Τα οξείδια δημιουργούν ενεργές οξειδωμένες μορφές ($TiOx$, $NbOx$) οι οποίες διευκολύνουν τη διάχυση του υδρογόνου.

Παράλληλα, πολλές έρευνες αναφέρουν τον συνδυασμό μετάλλου και άνθρακα, των οποίων η συνεργασία μπορεί να ενισχύσει σημαντικά την απόδοση του συστήματος. Το μέταλλο δρα ως καταλύτης των χημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά την αποϋδρογόνωση, ενώ αντίστοιχα ο άνθρακας αυξάνει την επιφάνεια επαφής, βοηθά στη διασπορά του μετάλλου και διευκολύνει τη διάχυση του υδρογόνου. Ο συνδυασμός τους προσφέρει γρηγορότερη απελευθέρωση

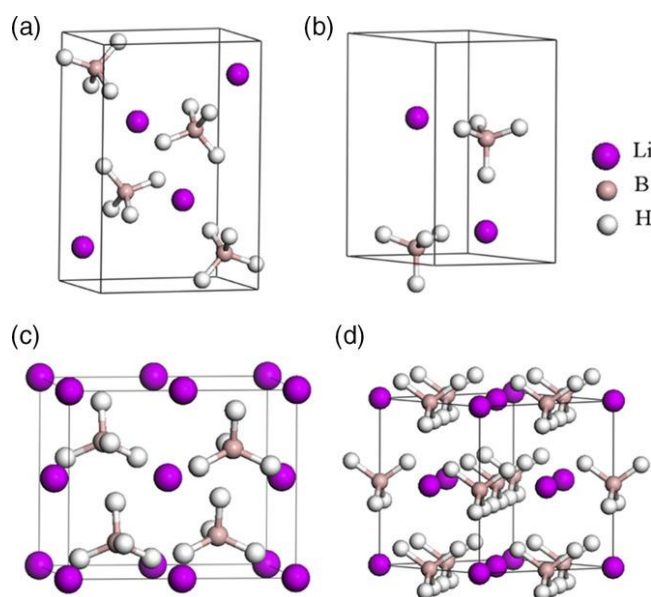
υδρογόνου, σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και καλύτερη κυκλική σταθερότητα. (το $\text{NaAlH}_4 - \text{Ti}$ -γραφίτης, έδειξε 6.5 φορές ταχύτερη αποϋδρογόνωση συγκριτικά με το $\text{NaAlH}_4 - \text{Ti}$) (N. A. Ali and Ismail 2021).

4.6.3.2 Βοροϋδρίδιο Λιθίου - $\text{Li}^+[\text{BH}_4]^-$

Το LiBH_4 είναι ένα λευκό στερεό σε θερμοκρασία δωματίου, με σημείο τήξης 278°C και πυκνότητα 0.68 g/cm^{-3} . Η πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού του είναι $-190,8\text{ kJ/mol}$ (εξώθερμη αντίδραση) – δηλαδή, το υλικό είναι θερμοδυναμικά σταθερό και η σύνθεση του ευνοείται ενεργειακά. Ακόμη, είναι διαλυτό σε ορισμένους ισχυρά πολικούς διαλύτες, οι οποίοι σταθεροποιούν τα ιόντα Li^+ και $[\text{BH}_4]^-$ μέσω αλληλεπιδράσεων διπόλου, επιτρέποντας τη διάλυση (“ LiBH_4 ” 2021).

Επιπλέον, το LiBH_4 αντιδρά βίαια με το νερό, απελευθερώνοντας H_2 . Πιο συγκεκριμένα, όταν έρθει σε επαφή με το νερό, συμβαίνει μια αντίδραση στην οποία το ανιόν $[\text{BH}_4]^-$ αντιδρά με τα μόρια του νερού και παράγει αέριο υδρογόνο. αυτή η αντίδραση είναι έντονα εξώθερμη και επικίνδυνη (εκρηκτική σε ορισμένες περιπτώσεις), λόγω της ταχείας παραγωγής H_2 . Για αυτόν τον λόγο, το βοροϋδρίδιο πρέπει να φυλάσσεται σε ξηρές, αδρανείς συνθήκες (π.χ. ατμόσφαιρα αργού).

Το LiBH_4 απαντά σε τέσσερις κρυσταλλογραφικές πολυμορφίες (εικόνα 51). Οι πολυμορφίες αυτές διαφέρουν μεταξύ τους στον τρόπο που είναι οργανωμένα τα ιόντα Li^+ και $[\text{BH}_4]^-$ στο κρυσταλλικό πλέγμα, κάτι που με τη σειρά του επηρεάζει τις φυσικοχημικές ιδιότητες του υλικού – όπως το σημείο τήξης, η σταθερότητα ή η ικανότητα αποδέσμευσης υδρογόνου.



Εικόνα 51: a) $Pnma$, b) $P63mc$, c) $Ama2$, d) $Fm-3m$
Πηγή: (“ IMAGE 51 ” 2021)

Για μεγάλο χρονικό διάστημα, το LiBH_4 χρησιμοποιούνταν μόνο στη χημική σύνθεση ως πρώτη ύλη για διάφορες οργανικές οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις και για την παρασκευή άλλων βοροϋδριδίων. Το ενδιαφέρον όμως στράφηκε γρήγορα και στην αξιοποίηση του ως ένα υλικό αποθήκευσης υδρογόνου, καθώς η δομή του μπορεί να αποθηκεύσει 18.5% κ.β. υδρογόνο. Το μεγάλο πρόβλημα όμως ήταν και παραμένει να είναι η αποσύνθεση του και κατ'επέκταση η έκλυση υδρογόνου. Γενικά, το LiBH_4 αποσυντίθεται σε LiH και B με ταυτόχρονη έκλυση H_2 κατά τη θέρμανση, όπως περιγράφεται στην ακόλουθη εξίσωση (“ LiBH_4 ” 2021).



Εξίσωση 28: Αντίδραση Αποσύνθεσης του LiBH_4

Στην πραγματικότητα, η θερμική αποσύνθεση του LiBH_4 είναι πολύ πιο περίπλοκη και πολυσταδιακή. Ειδικότερα, εντοπίστηκαν τρία κύρια θερμικά γεγονότα διαδοχικά κατά τη θέρμανση του από θερμοκρασία δωματίου έως και τους 600 °C.

1. Μια πολυμερική μετατροπή φάσης γύρω στους 110 °C.
2. Η τήξη του LiBH_4 γύρω στους 278 °C.
3. Η αποσύνθεση σε LiH και B με ταυτόχρονη έκλυση H_2 γύρω στους 485 °C.

Θεωρητικά, η αποδέσμευση υδρογόνου από το LiBH_4 είναι θερμοδυναμικά αναστρέψιμη λόγω της ενδόθερμης φύσης της αντίδρασης. Δηλαδή, τα προϊόντα αποσύνθεσης μπορούν να επαναυδρογονωθούν σχηματίζοντας ξανά LiBH_4 , είτε στους 600 °C και 350 bar, είτε στους 727 °C και 150 bar. Στην πράξη, αυτή η αναστρεψιμότητα είναι αρκετά περιορισμένη, καθώς το στοιχειακό βόριο (B) είναι χημικά αδρανές, με αποτέλεσμα να μην αντιδρά εύκολα με H_2 για να σχηματίσει δεσμούς B-H.

Ως εκ τούτου, η ρύθμιση των θερμοδυναμικών και κινητικών ιδιοτήτων είναι ζωτικής σημασίας για τη βελτίωση των χαρακτηριστικών αποθήκευσης υδρογόνου του LiBH_4 , ιδιαίτερα για τη μείωση των θερμοκρασιών λειτουργίας και την επιτάχυνση των ρυθμών αντίδρασης. Το LiBH_4 αρχίζει να αποδεσμεύει H_2 σε θερμοκρασίες άνω των 300 °C ακόμη και υπό κενό, τιμή που θεωρείται υπερβολικά υψηλή για πρακτικές εφαρμογές.

Προκειμένου να μειωθεί η θερμοκρασία λειτουργίας, έχουν καταβληθεί σημαντικές προσπάθειες για τη ρύθμιση των θερμοδυναμικών και κινητικών παραμέτρων της αποθήκευσης υδρογόνου στο LiBH_4 . Οι πρόσφατα ανεπτυγμένες τεχνικές για την τροποποίηση είτε της θερμοδυναμικής, είτε της κινητικής του συστήματος, περιλαμβάνουν την υποκατάσταση κατιόντων/ανιόντων, την προσθήκη καταλυτών και την νανοδομική επεξεργασία (" LiBH_4 " 2021).

Τεχνικές ενίσχυσης του συστήματος LiBH_4

Αρχικά, οι έρευνες επικεντρώθηκαν κυρίως σε μεταλλικά οξείδια και αλογονίδια. Σημαντική εξ αυτών, αναγνωρίστηκε η καταλυτική δράση του SiO_2 . Πιο συγκεκριμένα, διαπιστώθηκε πως η κατάλυση του LiBH_4 με 25% κ.β. SiO_2 , απελευθέρωσε υδρογόνο από τους 200 °C. Στην κορυφή της κατάταξης των καταλυτών μεταλλικού οξειδίου, είναι το Fe_2O_3 , το οποίο σημείωσε θερμοκρασία έναρξης αφυδρογόνωσης μόλις 100 °C.

Η επίδραση καταλυτών μεταλλικών αλογονιδίων στο βοροϋδρίδιο του λιθίου, είναι επίσης σημαντική. Ως παράδειγμα, το σύστημα $\text{LiBH}_4 - 0,1\text{TiFe}_3$ σημείωσε 3.5% κ.β. απελευθέρωση υδρογόνου στους 150 °C, ενώ η ποσότητα έφτασε το 8.5% κ.β. στους 450 °C. Πολύ ανώτερη καταλυτική δραστηριότητα παρουσίασε το TiFe_4 , καθώς το LiBH_4 τροποποιημένο από με TiFe_4 , απελευθέρωσε 6.3% κ.β. H_2 στους 150 °C, ένδειξη ότι οι ενώσεις τιτανίου υψηλού σθένους είναι σημαντικά πιο δραστικές.

Νανοσωματίδια νικελίου (Ni) μεγέθους 9.7 nm υποστηριζόμενα σε γραφένιο (Ni/G) με θερμική αναγωγή, στη δομή του LiBH_4 απέδειξαν εξαιρετική καταλυτική δράση στην αποθήκευση υδρογόνου. Πιο συγκεκριμένα, η προσθήκη 20% κ.β. Ni/G προκάλεσε την αφυδρογόνωση του LiBH_4 ξεκινώντας από τους 180 °C, ενώ παρατηρήθηκε περίπου 12.8% κ.β. αποδέσμευση υδρογόνου εντός 45 λεπτών στους 450 °C. Αυτό που αξίζει να αναφερθεί και τονίζει την καταλυτική δράση των Ni/G, είναι η σταθεροποίηση που επέφερε στο

σύστημα μετά από 30 κύκλους φόρτισης/εκφόρτισης στους 400 °C και υπό 30 bar, όπου το υλικό συνέχισε σταθερά να αποδεσμεύει το 9.8% του βάρους του σε υδρογόνο.

Τα ανθρακικά υλικά, όπως ο ενεργός άνθρακας, νανοσωλήνες άνθρακα και γραφένιο, έχουν επίσης προσελκύσει το ενδιαφέρον ως καταλύτες για την αφυδρογόνωση του $LiBH_4$. Το $LiBH_4$ με 30% κ.β. νανοσωλήνες μονού τοιχώματος (SWCNTs), μετά από μία ώρα μηχανικής άλεσης (ball milling), ξεκίνησε να αποσυντίθεται στους 280 °C, με συνολική αποδέσμευση 12.3% κ.β. H_2 στους 550 °C. Ακόμη, μείωση 60 °C στην αρχική θερμοκρασία αφυδρογόνωσης παρατηρήθηκε για το $LiBH_4$ με MWCNTs (" $LiBH_4$ " 2021).

4.6.4 Αμμωνία (NH_3)

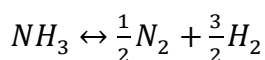
Η αμμωνία NH_3 αποτελεί εξαιρετικό υποψήφιο υλικό για την αποθήκευση και μεταφορά υδρογόνου, καθώς επιτρέπει την υγρή αποθήκευση υπό ήπιες συνθήκες, με υψηλότερη ογκομετρική πυκνότητα υδρογόνου από αυτήν του υγροποιημένου H_2 . Δεδομένου ότι η NH_3 υγροποιείται σε χαμηλότερες πιέσεις και υψηλότερες θερμοκρασίες σε σύγκριση με το H_2 (-33 °C και 1 bar για την αμμωνία ενώ για το υδρογόνο η συνθήκη υγροποίησης του απαιτεί θερμοκρασίες -253 °C και υψηλές πιέσεις), η ενεργειακή απαίτηση για την υγροποίηση της είναι μικρότερη, ενώ τα δοχεία αποθήκευσης και μεταφοράς μπορούν να είναι μικρότερα και ελαφρύτερα. Ετησίως παράγονται περίπου 150 εκατομμύρια τόνοι NH_3 και μεταφέρονται παγκοσμίως μέσω υπαρχόντων θαλάσσιων, οδικών και σιδηροδρομικών υποδομών.

Παρόλο που η NH_3 μπορεί να χρησιμοποιηθεί άμεσα σε κινητήρες καύσης ή σε ηλεκτροχημικά συστήματα υψηλής θερμοκρασίας, δεν είναι κατάλληλη για χρήση σε κυψέλες καυσίμου με μεμβράνες ανταλλαγής πρωτονίων (PEM) χαμηλής θερμοκρασίας, όπως αυτές που χρησιμοποιούνται σήμερα σε εμπορικά διαθέσιμα οχήματα και γεννήτριες ηλεκτρικής ενέργειας. Για να χρησιμοποιηθεί η NH_3 ως μέσο μεταφοράς υδρογόνου για τέτοιες κυψέλες καυσίμου, απαιτείται η αποδόμησή της σε άζωτο και υδρογόνο, καθώς και ο διαχωρισμός και ο καθαρισμός του H_2 ώστε να απομακρυνθούν επιμολυντές που μπορούν να προκαλέσουν φθορά στα εξαρτήματα της κυψέλης ή να δημιουργήσουν προβλήματα στη συμπίεση (Lamb, Dolan, and Kennedy 2019).

Υπάρχουν πέντε στάδια στη διαδικασία παραγωγής ενέργειας από H_2 που είναι αποθηκευμένο στην NH_3 . Σε αυτά περιλαμβάνεται αρχικά η αποθήκευση της αμμωνίας, έπειτα η αποσύνθεση της και ο διαχωρισμός και καθαρισμός του H_2 , στη συνέχεια η αποθήκευση και η συμπίεση του υδρογόνου και τέλος η χρήση του ως φορέα ενέργειας.

Οι τεχνολογίες για την αποθήκευση και μεταφορά της NH_3 είναι εμπορικά διαθέσιμες, όπως και εκείνες για την αποθήκευση, συμπίεση και χρήση του H_2 . Ωστόσο, οι τεχνολογίες και οι διαδικασίες για την αποδόμηση της NH_3 και τον διαχωρισμό και καθαρισμό του H_2 για την εν λόγω εφαρμογή δεν είναι ακόμη πλήρως ανεπτυγμένες.

Η διαδικασία διάσπασης της NH_3 ενισχύεται μέσω της χρήσης ετερογενών θερμοκαταλυτών όπου λαμβάνει χώρα μια αντιστρεπτή χημική αντίδραση.



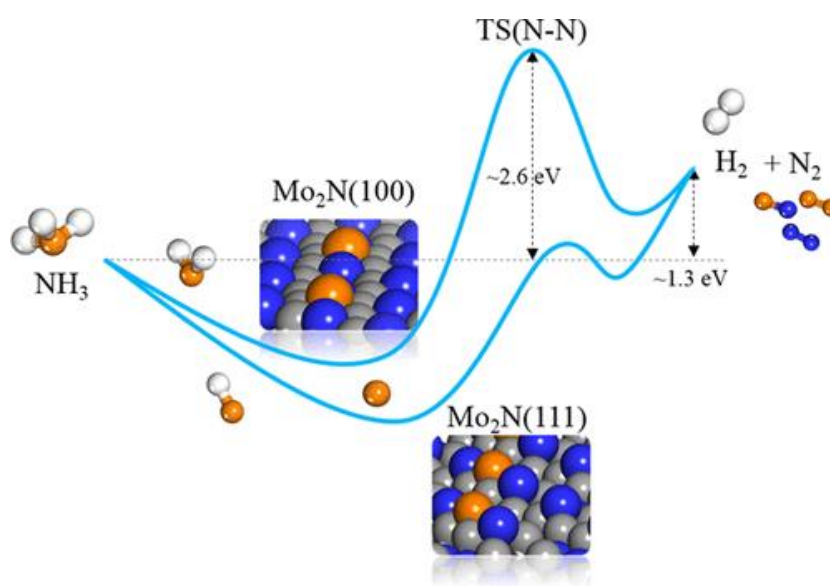
Εξίσωση 29: Διαδικασία Διάσπασης της NH_3

Για τη βελτιστοποίηση της απόδοσης, έχουν αναπτυχθεί και μελετηθεί διάφορα καταλυτικά υλικά, τόσο μονομεταλλικά όσο και διμεταλλικά, ενώ παράλληλα εξετάζονται εναλλακτικά υλικά και στρατηγικές ενεργοποίησης ή τροποποίησης των επιφανειών.

Οι καταλύτες με βάση του ρουθίνιο (Ru) έχουν αναγνωριστεί ως οι πιο ενεργοί για αυτή τη διεργασία. Ωστόσο, λόγω του υψηλού κόστους, γίνονται προσπάθειες αντικατάστασής τους με φθηνότερα ή συνδυαστικά υλικά.

Η χρήση διμεταλλικών κραμάτων όπως Ni-Pt και NiMo και συγκεκριμένα καταλύτες όπως οι $MoN - Al_2O_3$ και $NiMo - Al_2O_3$ εμφάνισαν αποδόσεις αποσύνθεσης της τάξης του 75.2 και 79.8 % αντίστοιχα.

Ακόμα πιο προχωρημένες προσεγγίσεις περιλαμβάνουν την προσομοίωση επιφανειών και υπό-επιφανειακών στρωμάτων μετάλλων με σκοπό την επίτευξη της βελτίωσης προσρόφησης του αζώτου. Για παράδειγμα ο Co_3Mo_3N προβλέφθηκε θεωρητικά ως ενεργός καταλύτης και πράγματι παρουσίασε υψηλή δραστηριότητα σε ποσοστό 20% και λόγο πρόσμιξης $H_2:N_2$, 3:1.



Εικόνα 52: Ενεργειακό διάγραμμα αντίδρασης για τη θερμοκαταλυτική αποσύνθεση της αμμωνίας με χρήση Mo_2N
Πηγή: ("IMAGE 52" 2021)

Η εικόνα παρουσιάζει ένα ενεργειακό διάγραμμα αντίδρασης για τη θερμοκαταλυτική αποσύνθεση της αμμωνίας σε υδρογόνο και άζωτο, με χρήση καταλυτών από νιτρίδιο του μολυβδαίνιου (Mo_2N). Συγκεκριμένα, δείχνει δύο διαφορετικές κρυσταλλογραφικές επιφάνειες του καταλύτη: την $Mo_2N(100)$ και την $Mo_2N(111)$, που παίζουν ρόλο στη διάσπαση των δεσμών της αμμωνίας και στη διαμόρφωση της συνολικής ενεργειακής πορείας της αντίδρασης.

Για την κρυσταλλογραφική επιφάνεια $Mo_2N(100)$, η καμπύλη απεικονίζει την ενεργειακή μεταβολή καθώς η NH_3 υφίσταται αποσύνθεση πάνω στον καταλύτη. Στην αρχή, το μόριο της αμμωνίας προσροφάται στην επιφάνεια του καταλύτη και αποσυντίθεται σε ενδιάμεσες μορφές (όπως άτομα N και H). Το υψηλότερο σημείο της καμπύλης (TS(N-N)) αντιστοιχεί στη μετάβαση όπου σχηματίζεται ο δεσμός N-N, δηλαδή στο στάδιο της ενεργειακής μετάβασης για το σχημασμό του μορίου του αζώτου. Αυτό το στάδιο απαιτεί περίπου 2.6 eV ενέργειας.

Μετά την υπέρβαση του φραγμού ενέργειας, η αντίδραση προχωρά με παραγωγή H_2 και N_2 και καταλήγει στα τελικά προϊόντα με συνολική εκλυόμενη ενέργεια περίπου 1.3 eV, καθιστώντας τη διαδικασία εξώθερμη.

Συνολικά, η εικόνα δείχνει πως το Mo_2N είναι αποτελεσματικός καταλύτης για την αποσύνθεση της αμμωνίας, καθώς παρέχει ενεργειακά ευνοϊκή διαδρομή. Ακόμη, γίνεται φανερό πως η μορφολογία της επιφάνειας επηρεάζει την ενέργεια ενεργοποίησης και τη σταθερότητα των ενδιάμεσων προϊόντων. (Το $Mo_2N(100)$ είναι πιο αποτελεσματικός καταλύτης γιατί χρειάζεται λιγότερη ενέργεια για να περάσει το κρίσιμο στάδιο σχηματισμού του δεσμού N-N).

Ο διαχωρισμός και καθαρισμός του παραγόμενου H_2 είναι απαραίτητος, ιδίως όταν πρόκειται να χρησιμοποιηθεί σε ευαίσθητες συσκευές, όπως κυψέλες καυσίμου PEM. Οι βασικές τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται είναι:

- Απορρόφηση (absorption)
- Προσρόφηση (adsorption)
- Τεχνολογίες μεμβράνης (membrane separation)

Από τις παραπάνω μεθόδους, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η μεμβρανική μέθοδος λόγω της δυνατότητάς της να επιτυγχάνει υψηλή καθαρότητα σε ένα μόνο στάδιο. Σε πειραματική εφαρμογή, αναπτύχθηκε μεμβράνη επιλογής H_2 από σωλήνα βαναδίου καθαρότητας 99.9%, επικαλυμμένο εσωτερικά και εξωτερικά με καταλυτικό στρώμα παλλαδίου (0.5 μm πάχους).

Η εν λόγω τεχνολογία μεμβρανών υποδεικνύει υψηλή απόδοση καθαρισμού του H_2 , με πλεονεκτήματα έναντι των πολυσταδιακών διαδικασιών. Ωστόσο, ζητήματα όπως η μακροχρόνια σταθερότητα παραμένουν ανοιχτά και αποτελούν σημεία για μελλοντική έρευνα (Lamb, Dolan, and Kennedy 2019).

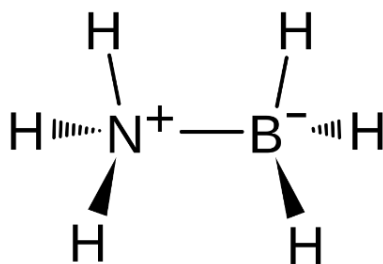
4.6.4.1 NH_3BH_3 – Αμμωνιακό Βοράνιο (Ammonia Borane – AB)

Το αμμωνιακό βοράνιο παρουσιάζει τη μεγαλύτερη βαρυμετρική ικανότητα αποθήκευσης υδρογόνου (19.6% κ.β.) σε σύγκριση με άλλα μέσα αποθήκευσης. Διατηρεί σταθερή δομή σε συνθήκες περιβάλλοντος, εμφανίζοντας υψηλή χημική σταθερότητα και μη τοξικότητα. Επιπλέον, μπορεί να διαλυθεί σε πολύ υψηλό βαθμό σε συνήθεις διαλύτες.

Η μοριακή του δομή περιλαμβάνει δύο διαφορετικούς τύπους ατόμων υδρογόνου (εικόνα 53):

- Πρωτονικό υδρογόνο ($H^{\delta+}$) που βρίσκεται δεσμευμένο στο τμήμα της αμμωνίας NH_3 και
- Υδριδικό υδρογόνο ($H^{\delta-}$) που σχετίζεται με την ομάδα BH_3 .

Η ύπαρξη τριών ατόμων υδρογόνου ανά κύριο στοιχείο (N και B) καθώς και το χαμηλό μοριακό βάρος του (30.7 g/mol) καθιστούν το AB κατάλληλο υποψήφιο υλικό για την επίτευξη των στόχων αποθήκευσης υδρογόνου.



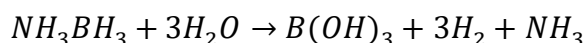
Εικόνα 53: Δομή Αμμωνιακού Βορανίου
Πηγή: (“IMAGE 53” 2010)

Οι τρεις βασικές διεργασίες αφυδρογόνωσης του αμμωνιακού βορανίου (AB) είναι:

Υδρόλυση (Hydrolysis)

Η υδρόλυση αποτελεί μια από τις πιο μελετημένες μεθόδους αφυδρογόνωσης του αμμωνιακού βορανίου, καθώς επιτρέπει την απελευθέρωση υδρογόνου σε χαμηλές θερμοκρασίες, έως και 80 °C, με παρουσία νερού. Κατά τη διαδικασία αυτή, το AB αντιδρά με μόρια νερού και παράγει μοριακό υδρογόνο (H_2), αμμωνία (NH_3) και ιόντα τετραυδροξυλίου του βορίου ($B(OH)_4^-$). Τα κύρια πλεονεκτήματα της υδρόλυσης είναι η δυνατότητα παραγωγής H_2 κατά απαίτηση, η σταθερότητα των υδατικών διαλυμάτων και η απλή λειτουργία σε ήπιες συνθήκες. Ωστόσο, παρουσιάζει και σημαντικά μειονεκτήματα. Απαιτεί προσθήκη νερού, κάτι που αυξάνει το συνολικό βάρος του συστήματος, γεγονός ανεπιθύμητο σε φορητές ή κινητές εφαρμογές. Επιπλέον, για την απελευθέρωση υδρογόνου σε χαμηλές θερμοκρασίες είναι απαραίτητη η χρήση καταλυτών ευγενών ή μη μετάλλων, ενώ η διαδικασία καταλήγει στη συσσώρευση ανεπιθύμητων παραπροϊόντων και απαιτεί διαχωρισμό των καταλυτών και των προϊόντων αντίδρασης, όπως η NH_3 και τα ιόντα βοράτης, από το διάλυμα.

Το ποσοστό κατά βάρος υδρογόνου που μπορεί να απελευθερωθεί από το αμμωνιακό βοράνιο μέσω υδρόλυσης είναι περίπου 5.6% κ.β.. Η αντίδραση της διαδικασίας είναι η εξής, υπό την παρουσία καταλύτη (Aydin, Coşkuner Filiz, and Kantürk Figen 2024):



***Εξίσωση 30:** Αντίδραση Απελευθέρωσης Υδρογόνου από το Αμμωνιακό Βοράνιο*

Θερμόλυση (Thermolysis)

Η θερμόλυση είναι μια καταλυτικά ελεύθερη μέθοδος αφυδρογόνωσης που βασίζεται στη θέρμανση του AB σε στερεή φάση, χωρίς την παρουσία διαλύτη ή νερού. Η διεργασία πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες μεταξύ 90 και 200 °C και μπορεί να αποδώσει υψηλή ποσότητα μοριακού υδρογόνου. Η παραγωγή μοριακού υδρογόνου, κατά τη θερμόλυση, προέρχεται από ομοπολικές αλληλεπιδράσεις όπως $H^{\delta+} - H^{\delta+}$ και $H^{\delta-} - H^{\delta-}$, υπό ισοθερμικές συνθήκες, κοντά στο σημείο τήξης του AB. Η θέρμανση του AB, οδηγεί κυρίως σε θερμική αποδόμηση και όχι σε καθαρή αποϋδρογόνωση σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:



***Εξίσωση 31:** Αντιδράσεις Θερμικής Αποδόμησης του AB*

Οι εξισώσεις (34), (35) παρουσιάζουν την απελευθέρωση 6.5 και 6.9% κ.β. υδρογόνου, στους 90-120 °C και 120-200 °C, αντίστοιχα.

Η θερμόλυση προσφέρει υψηλή πυκνότητα αποθήκευσης υδρογόνου σε στερεά μορφή και αποτελεί ενδιαφέρουσα προσέγγιση για φορητές εφαρμογές. Ωστόσο, η μέθοδος συνοδεύεται από σημαντικούς περιορισμούς. Συγκεκριμένα, χαρακτηρίζεται από αργό ρυθμό απελευθέρωσης υδρογόνου, μεγάλη επαγωγική περίοδο (το αρχικό χρονικό διάστημα που δεν παρατηρείται σημαντική παραγωγή προϊόντων), καθώς και σχηματισμό αφρών (foams) και πτητικών παραπροϊόντων όπως βοραζίνη ($B_3N_3H_6$), διβοράνιο (B_2H_6) και αμμωνία (NH_3). Τα προϊόντα αυτά, κατατάσσονται επιβλαβή για κυψέλες καυσίμου, ενώ δυσκολεύουν και την

αναγέννηση του AB. Επιπλέον, οι αφροί που σχηματίζονται διαταράσσουν τη φυσική δομή του υλικού, καθιστώντας την επαναχρησιμοποίηση του δύσκολη.

Θερμοϋδρόλυση (Hydrothermolysis)

Η θερμοϋδρόλυση αποτελεί μια συνδυαστική προσέγγιση που ενώνει στοιχεία της θερμόλυσης και της υδρόλυσης. Πραγματοποιείται σε παρουσία νερού αλλά σε υψηλότερες θερμοκρασίες από την υδρόλυση, ενισχύοντας έτσι τη χημική δραστηριότητα του συστήματος. Αυτή η μέθοδος συνδυάζει τα πλεονεκτήματα και των δύο τεχνικών και ειδικότερα, μπορεί να επιτύχει μεγαλύτερη απόδοση H_2 από την υδρόλυση, ενώ ταυτόχρονα παράγει λιγότερα πτητικά ή ανεπιθύμητα παραπροϊόντα σε σχέση με την θερμόλυση. Παρότι η θερμοϋδρόλυση προσφέρει καλύτερο έλεγχο της αντίδρασης και μπορεί να είναι πιο αποδοτική, απαιτεί ειδικό σχεδιασμό συστήματος και κατάλληλη ρύθμιση θερμοκρασίας και υγρασίας, κάνοντάς την τεχνικά πιο σύνθετη σε βιομηχανικές εφαρμογές (Aydin, Coşkuner Filiz, and Kantürk Figen 2024).

Ενίσχυση του συστήματος AB

Παρόλο που το αμμωνιακό βοράνιο διαθέτει από μόνο του υψηλή βαρυμετρική ικανότητα αποθήκευσης υδρογόνου, η έρευνα έχει στραφεί στη βελτίωση της αποδοτικότητας και οικονομίας της τεχνολογίας αποθήκευσης, μέσω της ενσωμάτωσης του AB σε κατάλληλα υλικά υποδοχής (hoist materials) για αποθήκευση σε στερεά φάση. Η επιλογή του υλικού υποδοχής είναι καθοριστικής σημασίας για την επιτυχία του συστήματος αποθήκευσης και απαιτεί να πληρούνται συγκεκριμένα κριτήρια. Αρχικά, το υλικό πρέπει να έχει χαμηλό βάρος, ώστε να διατηρείται ο υψηλός λόγος H_2 /μάζας του συστήματος. Επιπλέον, είναι απαραίτητο να διαθέτει υψηλή πορώδη δομή και μεγάλη ειδική επιφάνεια, καθώς αυτές οι ιδιότητες διευκολύνουν τον εγκλεισμό του AB σε νανοκλίμακα, που με τη σειρά του επιτρέπει πιο ελεγχόμενη και αποδοτική θερμική διάσπαση. Εξίσου σημαντικό είναι το υλικό να είναι χημικά αδρανές, ώστε να αποφεύγονται μη αντιστρεπτές αντιδράσεις με το AB. Τέλος, σημαντικός παράγοντας επιλογής αποτελεί η αφθονία και η περιβαλλοντική βιωσιμότητα του υλικού, που θα υποστηρίζει αντίστοιχα και τη βιωσιμότητα του συστήματος.

Η πρώτη κατηγορία υλικών που χρησιμοποιήθηκε σε στρατηγικές εγκλεισμού του AB ήταν τα πυριτικά υλικά (silica), τα οποία στη συνέχεια ακολούθησαν ανθρακο-βασισμένα υλικά, μεταλλο-οργανικά πλέγματα (MOFs) και οργανικά πολυμερή. Μια ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα και ταυτόχρονα φυσικά διαθέσιμη κατηγορία υλικών αποτελούν οι άργιλοι (clays). Οι άργιλοι είναι ορυκτά με μεγάλη ποικιλία βιομηχανικών εφαρμογών, λόγω των ευέλικτων ιδιοτήτων τους. Μέσω κατάλληλων διαδικασιών ενεργοποίησης όπως όξινη, αλκαλική, θερμική, οργανική ή με χρήση αλάτων μετάλλων, μπορούν να βελτιωθούν τα επιφανειακά τους χαρακτηριστικά. Για παράδειγμα, ο όξινη ενεργοποίηση (συνήθως με HCl) συνοδευόμενη από θερμική κατεργασία, αυξάνει σημαντικά τη δραστηριότητα των αργίλων και τη διαθεσιμότητα ενεργών θέσεων. Η θερμική ενεργοποίηση πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες μεταξύ 500 και 800 °C και οδηγεί σε αυξημένη αταξία της δομής και υψηλότερη προσροφητική ικανότητα.

Ο συνδυασμός ενεργοποιημένων αργίλων με την τεχνολογία νανοπεριορισμού του AB, προσφέρει ένα καινοτόμο σύστημα αποθήκευσης υδρογόνου. Η τεχνολογία nanoconfinement βασίζεται στον εγκλεισμό του AB σε νανοκλίμακα μέσα στο πορώδες δίκτυο του υλικού υποδοχής, γεγονός που επιτρέπει πιο ελεγχόμενη θερμική αποδόμηση και αυξημένη απόδοση παραγωγής υδρογόνου. Αυτός ο συνδυασμός έχει αποδειχθεί ιδιαίτερα αποτελεσματικός ως

προς την αύξηση της βιωσιμότητας της διεργασίας, ενώ ταυτόχρονα παρουσιάζει σημαντικές δυνατότητες για εφαρμογές στην αποθήκευση και μεταφορά υδρογόνου από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Έτσι, η χρήση φιλικών προς το περιβάλλον υλικών που χαρακτηρίζονται από αφθονία στη φύση, όπως οι ενεργοποιημένοι άνθρακες, σε συνδυασμό με τεχνολογίες νανοκλίμακας, συνιστά μια πολλά υποσχόμενη κατεύθυνση για το μέλλον της αποθήκευσης υδρογόνου (Nikolaidis 2017).

4.6.5 LOHCs – Liquid Organic Hydrogen Carriers

Η τεχνολογία LOHCs υπερέρχει σε σύγκριση με τη χρήση συμπιεσμένου αέριου υδρογόνου (CH_2) και κρυογονικού υγρού υδρογόνου (LH_2) σε διάφορους βασικούς τομείς. Αρχικά, όπως έχει αναφερθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο, ενώ το CH_2 είναι εύκολο στην υλοποίηση και επιτρέπει ταχείς ρυθμούς φόρτισης και εκφόρτισης, η χωρητικότητα του είναι περιορισμένη, κάτι που μειώνει την αποτελεσματικότητα μεταφοράς του υδρογόνου σε μεγάλες αποστάσεις. Από την άλλη πλευρά, το LH_2 προσφέρει σημαντικά υψηλότερη πυκνότητα αποθήκευσης, κάτι που το καθιστά κατάλληλο για μεταφορά μεγάλων ποσοτήτων υδρογόνου. Ωστόσο, απαιτεί εξαιρετικά χαμηλές θερμοκρασίες (κάτω των $-253\text{ }^\circ\text{C}$) για να διατηρηθεί σε υγρή μορφή, γεγονός που συνεπάγεται πολύ υψηλή ενεργειακή κατανάλωση και ανάγκη για συστήματα ενισχυμένης μόνωσης λόγω των συνεχών απωλειών μέσω εξάτμισης (Chu et al. 2023).

Σε αντίθεση με τις παραδοσιακές τεχνολογίες αποθήκευσης υδρογόνου, η τεχνολογία LOHCs – Υγροί Οργανικοί Φορείς Υδρογόνου, παρουσιάζει τα εξής σημαντικά πλεονεκτήματα:

- Διαθέτει υψηλή ικανότητα αποθήκευσης υδρογόνου και εξαιρετική απόδοση, ικανοποιώντας τις απαιτήσεις των δεικτών του Υπουργείου Ενέργειας των ΗΠΑ.
- Οι περισσότερες από τις χρησιμοποιούμενες ουσίες έχουν υψηλό σημείο ζέσεως και χαμηλό σημείο τήξεως, γεγονός που τους επιτρέπει να διατηρούν σταθερή υγρή φάση σε θερμοκρασία δωματίου, παραμένοντας ταυτόχρονα μη πτητικές.
- Το σύστημα αυτό χαρακτηρίζεται από σταθερές καταλυτικές διεργασίες υδρογόνωσης και αφυδρογόνωσης, με δυνατότητα ανακύκλωσης τόσο των αντιδράσεων όσο και των καταλυτών.
- Η αποθήκευση, μεταφορά και συντήρηση των υλικών αποθήκευσης υδρογόνου είναι ασφαλέστερη και ευκολότερη, καθιστώντας δυνατή τη διανομή σε μεγάλη κλίμακα και μεγάλες αποστάσεις.
- Οι υπάρχουσες υποδομές μεταφοράς βενζίνης και πετρελαίου, καθώς και τα πρατήρια καυσίμων, μπορούν να αξιοποιηθούν άμεσα.

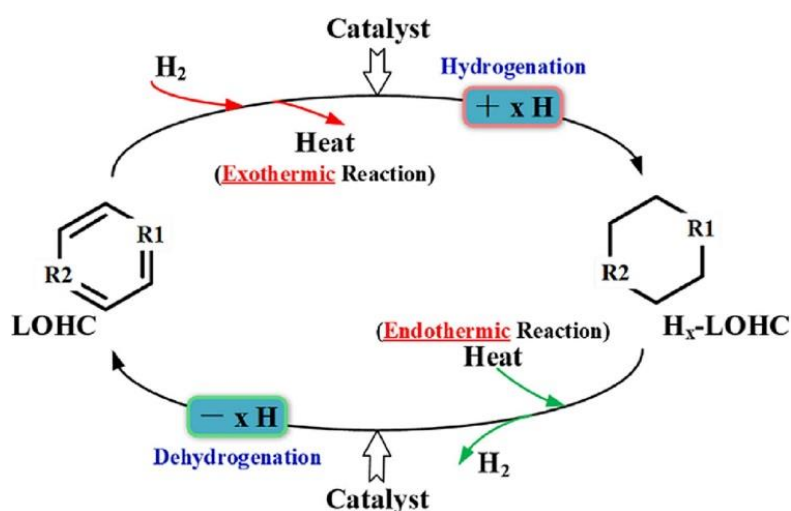
Ωστόσο, υπάρχουν και ορισμένα μειονεκτήματα που πρέπει να ληφθούν υπόψη:

- Η αντίδραση απαιτεί εξειδικευμένο εξοπλισμό υδρογόνωσης και αφυδρογόνωσης, ο οποίος συνεπάγεται υψηλό κόστος επένδυσης.
- Η αφυδρογόνωση πρέπει να πραγματοποιείται σε υψηλές θερμοκρασίες, γεγονός που μπορεί να οδηγήσει σε εναπόθεση άνθρακα και απενεργοποίηση των καταλυτών.
- Η διεργασία καταναλώνει μεγάλες ποσότητες ενέργειας και η απόδοση μειώνεται μετά από επαναλαμβανόμενους κύκλους χρήσης.
- Το υδρογόνο που παράγεται από την αποϋδρογόνωση δεν είναι υψηλής καθαρότητας, ενώ η χρήση ακατάλληλων συνθηκών ή αντιδρώντων αυξάνει την πιθανότητα εμφάνισης παράπλευρων αντιδράσεων.
- Το αρχικό κόστος αγοράς των υλικών LOHCs είναι ιδιαίτερα υψηλό.

Αρχή λειτουργίας LOHCs

Η τεχνολογία LOHCs, όπως παρουσιάζεται και στην **εικόνα 54**, βασίζεται σε αναστρέψιμες αντιδράσεις αποθήκευσης και απελευθέρωσης υδρογόνου, χρησιμοποιώντας ακόρεστα υγρά οργανικά μόρια (όπως τολουόλιο, ναφθαλίνη και N-αιθυλοκαρβαζόλιο) ως φορείς αποθήκευσης υδρογόνου και τα αντίστοιχα κορεσμένα παράγωγά τους (όπως μεθυλοκυκλοεξάνιο, δεκαλίνη και δωδεκαϋδρο-N-αιθυλοκαρβαζόλιο) ως φορείς μεταφοράς υδρογόνου (*Chu et al. 2023*).

Η βασική αρχή της τεχνολογίας LOHCs περιλαμβάνει δύο κύριες χημικές διεργασίες, την υδρογόνωση και την αφυδρογόνωση. Η υδρογόνωση είναι μια εξώθερμη αντίδραση, κατά την οποία το οργανικό υγρό αποθήκευσης υδρογόνου αναμειγνύεται με αέριο υδρογόνο στον αντιδραστήρα. Το μείγμα θερμαίνεται υπό την παρουσία καταλύτη σε συγκεκριμένη θερμοκρασία, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό του αντίστοιχου κορεσμένου υδριδίου. Τα προϊόντα αυτής της αντίδρασης ονομάζονται φορείς υδρογόνου (H_x -LOHCs). Ουσιαστικά, πρόκειται για μια καταλυτική διεργασία κατά την οποία το υδρογόνο χρησιμοποιείται για τη μετατροπή των ακόρεστων δεσμών σε κορεσμένους (*Chu et al. 2023*).



Εικόνα 54: Hydrogenation & Dehydrogenation of H_2 in LOHCs
Πηγή: ("IMAGE 54" 2023)

Από την άποψη της χημικής ισορροπίας, χαμηλές θερμοκρασίες και υψηλές πιέσεις ευνοούν την υδρογόνωση. Αντίθετα, η αφυδρογόνωση είναι ενδόθερμη αντίδραση, κατά την οποία το υδρογόνο εξάγεται από τους κορεσμένους φορείς υδρογόνου με τη βοήθεια καταλύτη. Η διεργασία αυτή απαιτεί συνεχή παροχή εξωτερικής θερμότητας, καθώς απαιτείται σημαντική ενέργεια για τη διάσπαση των δεσμών C-H, υπερβαίνοντας την ενέργεια ενεργοποίησης. Η υψηλή ενεργειακή κατανάλωση και η μείωση της καταλυτικής δραστηριότητας κατά τη διάρκεια της αντίδρασης αποτελούν κρίσιμα ζητήματα που πρέπει να ληφθούν υπόψη.

Για τη μεταφορά των φορέων υδρογόνου σε μεγάλες αποστάσεις, μπορούν να χρησιμοποιηθούν οι υπάρχουσες υποδομές μεταφοράς σε μεγάλες αποστάσεις, μπορούν να χρησιμοποιηθούν οι υπάρχουσες υποδομές μεταφοράς υγρών καυσίμων (αγωγοί, πλοία, φορτηγά κ.λπ.), γεγονός που ενισχύει την πρακτικότητα της τεχνολογίας LOHCs. Έχει επίσης διαπιστωθεί ότι τα ακόρεστα αρωματικά και τα αντίστοιχα υδρίδια τους, μπορούν να υποβάλλονται επανειλημμένα σε κύκλους υδρογόνωσης και αφυδρογόνωσης χωρίς να καταστρέφεται ο βασικός ανθρακικός σκελετός του μορίου (*Niermann 2019*).

Για την αύξηση του ποσοστού μετατροπής και της εκλεκτικότητας, καθώς και για τη βελτίωση της απόδοσης ανακύκλωσης και της καταλυτικής δραστηριότητας, μπορούν να τροποποιηθούν αφενός, η σύσταση των ενώσεων και αφετέρου οι συνθήκες αντίδρασης. Κατά συνέπεια, ένα σύστημα LOHCs υψηλών επιδόσεων θα πρέπει να πληροί τα εξής κριτήρια απόδοσης.

- Να διαθέτει χαμηλό σημείο τήξεως και υψηλό σημείο ζέσεως, ώστε να διατηρείται σε υγρή φάση υπό ήπιες συνθήκες.
- Να προσφέρει μεγάλη ικανότητα αποθήκευσης υδρογόνου – πάνω από 56 kg/m^3 σε βάση όγκου και πάνω από 6% κ.β..
- Να εμφανίζει υψηλή σταθερότητα του δακτυλίου (ή της ανθρακικής αλυσίδας) κατά την αφυδρογόνωση και να αποδίδει υδρογόνο υψηλής καθαρότητας.
- Να απαιτεί χαμηλή θερμική ενέργεια για την αφυδρογόνωση και να λειτουργεί υπό ήπιες θερμοκρασιακές συνθήκες.
- Να βασίζεται σε φθηνά και ευρέως διαθέσιμα υλικά.
- Να έχει μεγάλο χρόνο ζωής σε κυκλική χρήση και να εμφανίζει εκλεκτική αφυδρογόνωση.
- Να παρουσιάζει αυξημένη σταθερότητα κατά τη χρήση και τη μεταφορά, χαμηλή τοξικότητα και φιλικότητα προς το περιβάλλον.

Αυτά τα χαρακτηριστικά καθορίζουν την αποδοτικότητα, τη βιωσιμότητα και την εμπορική αξιοποίηση των συστημάτων LOHCs σε εφαρμογές αποθήκευσης και μεταφοράς υδρογόνου.

4.6.5.1 Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες

Αν και οι ολεφίνες, τα αλκίνια και οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως υγρά αποθήκευσης υδρογόνου, έρευνες έχουν επιβεβαιώσει ότι οι τελευταίοι είναι κατάλληλοι για αυτό το σκοπό. Οι αρωματικές ενώσεις είναι κατάλληλες για χρήση ως LOHCs λόγω της μοναδικής συντονισμένης αλληλεπίδρασης των αρωματικών δακτυλίων, η οποία τις καθιστά πιο επιρρεπείς σε υδρογόνωση σε σύγκριση με άλλες οργανικές ενώσεις. Στις εικόνες 55-56, παρουσιάζονται συνήθεις ονομασίες και αποτυπώνεται η βαρυμετρική ικανότητα αποθήκευσης διάφορων αρωματικών δακτυλίων.

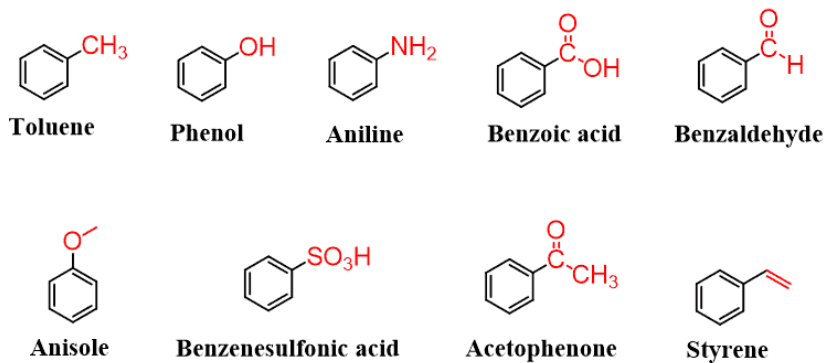
Το πρώτο σύστημα που μελετήθηκε ήταν το σύστημα βενζόλιο/κυκλοεξάνιο, το οποίο παρουσιάζει υψηλή βαρυμετρική ικανότητα αποθήκευσης υδρογόνου (7.2% κ.β.) και ικανοποιητική ογκομετρική ικανότητα (55.9 kg/m^3). Το κύριο μειονέκτημα του συστήματος είναι η υψηλή θερμοκρασία αφυδρογόνωσης. Η αντίδραση αφυδρογόνωσης πρέπει να πραγματοποιηθεί σε θερμοκρασία περίπου 300°C , γεγονός που οδηγεί σε σημαντική κατανάλωση ενέργειας (Niermann 2019).

Η αντίδραση υδρογόνωσης του συστήματος αυτού, περιλαμβάνει την εισαγωγή βενζολίου και υδρογόνου σε αντιδραστήρα υπό πίεση 40 bar και η θερμοκρασία 150°C , με στόχο τη δημιουργία κορεσμένου κυκλοεξανίου. Κατά τη διάρκεια της αντίδρασης παράγονται περίπου 68.8 kJ/mol ενέργειας. Αντίστροφα, σε θερμοκρασία 300°C και πίεση 1 bar, το κυκλοεξάνιο απορροφά περίπου 68.8 kJ/mol ενέργειας και σταδιακά αποδεσμεύει υδρογόνο, καταλήγοντας τελικά σε αφυδρογόνωση προς βενζόλιο.

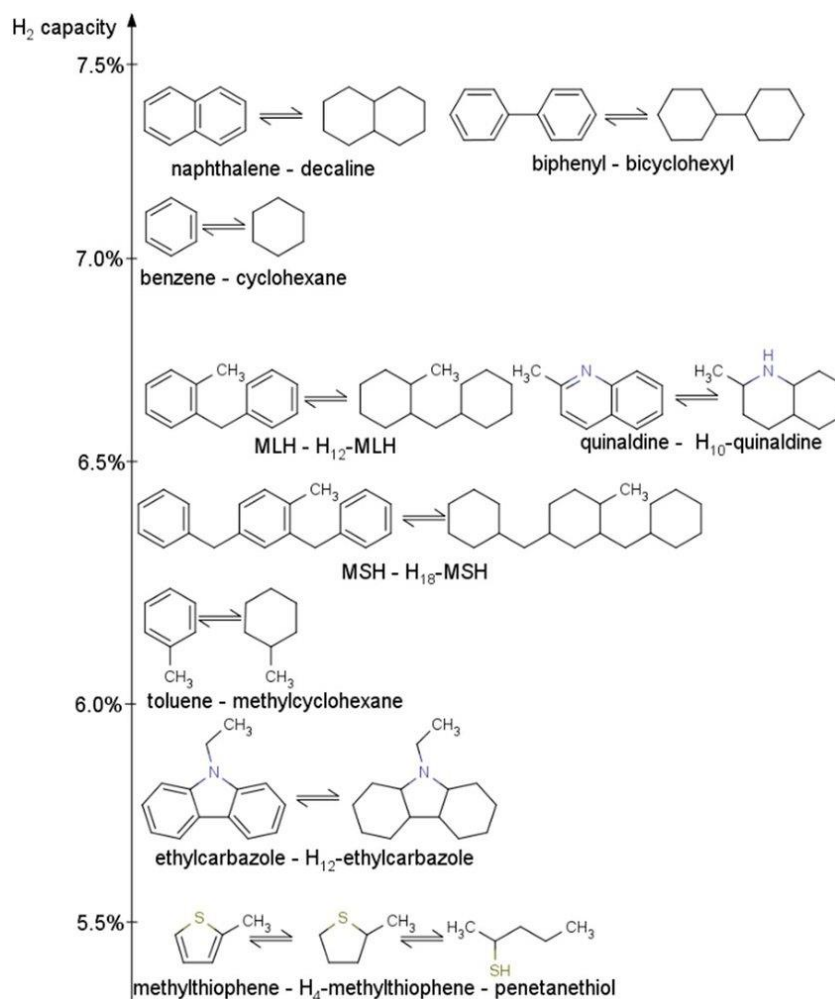
Προκειμένου να εντοπιστεί ένα πιο αποτελεσματικό σύστημα αντίδρασης, χρησιμοποιήθηκε καταλύτης $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ για τη σύγκριση της διαδικασίας αφυδρογόνωσης των κυκλοεξανίου και μεθυλοκυκλοεξανίου, που αντιστοιχούν στο βενζόλιο και το τολουόλιο αντίστοιχα. Το μεθυλοκυκλοεξάνιο παρουσίασε χαμηλότερη θερμοκρασία αφυδρογόνωσης σε σύγκριση με

το κυκλοεξάνιο. Έχει επίσης αποδειχθεί ότι το μείγμα μεθυλοκυκλοεξανίου και κυκλοεξανίου λειτουργεί ως υβριδικό χημικό υδρίδιο, προσφέροντας νέες προοπτικές για έρευνα στον τομέα της αποθήκευσης υδρογόνου (Chu *et al.* 2023).

Common IUPAC names of monosubstituted aromatic compounds



Εικόνα 55: Σύνηθες ονόματα αρωματικών υδρογονανθράκων
Πηγή: (“IMAGE 55” 2015)



Εικόνα 56: Χωρητικότητα Υδρογόνου στο εσωτερικό Αρωματικών Δακτυλίων
Πηγή: (“IMAGE 56” 2023)

Κεφάλαιο 5

Συμπεράσματα, συγκριτική αξιολόγηση και σύγχρονες εξελίξεις στην τεχνολογία του υδρογόνου.

5.1 Συγκριτική ανάλυση

Το υδρογόνο αναδεικνύεται ως ένας καθαρός, ασφαλής και πολλά υποσχόμενος ενεργειακός φορέας, με μηδενικές εκπομπές ρύπων στο σημείο χρήσης του. Αποτελεί το πιο άφθονο στοιχείο στο Σύμπαν και διαθέτει εξαιρετικά υψηλή ενέργεια ανά μονάδα μάζας (119.9 MJ/kg), περίπου τριπλάσια από της βενζίνης. Ως ενεργειακός φορέας μπορεί να γεφυρώσει το χάσμα μεταξύ των ορυκτών καυσίμων που εκπέμπουν αέρια θερμοκηπίου και των ανανεώσιμων πηγών που είναι διαλείπουσες. Η αξιοποίηση του θεωρείται κρίσιμη για την απαλλαγή από τον άνθρακα έως το 2050, με την παραγωγή πράσινου υδρογόνου (από ΑΠΕ μέσω ηλεκτρόλυσης) να προβάλλεται ως βασικός στόχος των διεθνών ενεργειακών πολιτικών.

Η αξιοποίηση υδρογόνου ως καύσιμο, θεωρείται ζωτικής σημασίας για την ενεργειακή μετάβαση. Σήμερα, η παγκόσμια παραγωγή υδρογόνου υπολογίζεται σε 97 εκατομμύρια τόνους ετησίως (2023), εκ των οποίων λιγότερο από το 1% είναι χαμηλών εκπομπών (μπλε ή πράσινο). Οι διεθνείς στόχοι όμως, προβλέπουν δραματική αύξηση της καθαρής παραγωγής – με ανακοινωθέντα έργα που θα μπορούσαν να αποδώσουν κοντά στους 49 Mt/έτος χαμηλού άνθρακα έως το 2030. Το υδρογόνο ήδη χρησιμοποιείται ευρέως σε βιομηχανίες (όπως στην παραγωγή αμμωνίας, την υδρογονοπύρωση του πετρελαίου) και μελλοντικά αναμένεται να διαδραματίσει ρόλο σε τομείς όπως η χαλυβουργία, οι μεταφορές και η αποθήκευση ενέργειας σε μεγάλη κλίμακα. Στο πλαίσιο του οράματος μιας «οικονομίας υδρογόνου», απαιτούνται εξελίξεις σε όλο το φάσμα: παραγωγή, διανομή, αποθήκευση και χρήση υδρογόνου. Ειδικά για την αποθήκευση του, η πρόκληση είναι μεγάλη, λόγω της χαμηλής πυκνότητας ενέργειας του αερίου σε συνθήκες περιβάλλοντος. Αυτό το εγγενές χαρακτηριστικό του υδρογόνου καθιστά αναγκαίες αποδοτικές μεθόδους συμπίεσης ή μετατροπής του ώστε να μεταφέρεται και να αποθηκεύεται οικονομικά.

Οι κυψέλες καυσίμου παρέχουν αποδοτική μετατροπή του υδρογόνου σε ηλεκτρισμό με αποδόσεις τυπικά 40-60 % (ηλεκτρική απόδοση), και δυνατότητα συνδυασμένης χρήσης παραγόμενης θερμότητας που ανεβάζει τη συνολική απόδοση > 80%. Αντίθετα, οι μπαταρίες έχουν μεν υψηλότερη ενεργειακή απόδοση κύκλου (περίπου 90%), όμως το υδρογόνο υπερέχει στη βαθμιδωτή αποθήκευση ενέργειας, μπορεί δηλαδή να παραχθεί όταν υπάρχει περίσσεια ΑΠΕ και να χρησιμοποιηθεί σε άλλη χρονική στιγμή ή τοποθεσία, κάτι δύσκολο για την ηλεκτρική ενέργεια χωρίς ενδιάμεσο φορέα. Οι διάφοροι τύποι κυψελών καυσίμου έχουν διαφορετικό επίπεδο ωριμότητας και χρήσεων: οι PEMFC και AFC ενδείκνυται για μεταφορές και κινητές εφαρμογές λόγω ταχείας εκκίνησης, ενώ οι MCFF/SOFC έχουν υψηλότερες αποδόσεις κατάλληλες για σταθερή παραγωγή ισχύος. Το κόστος ωστόσο παραμένει πρόκληση – ειδικά για τις PEMFC – λόγω των ακριβών υλικών (καταλύτες πλατίνας, μεμβράνες) και περιορισμένης διάρκειας ζωής. Σημαντική ερευνητική προσπάθεια καταβάλλεται για τη μείωση του κόστους και βελτίωση της ανθεκτικότητας: ανάπτυξη φθηνότερων καταλυτών (π.χ. κράματα ή μη ευγενή μέταλλα), βελτιωμένων μεμβρανών και υλικών ηλεκτροδίων, που ήδη έχουν οδηγήσει σε αύξηση της απόδοσης και της διάρκειας ζωής των στοιχείων. Οι αισθητήρες

υδρογόνου συμπληρώνουν αυτές τις τεχνολογίες εξασφαλίζοντας ότι η χρήση υδρογόνου μπορεί να γίνεται με ασφάλεια και σε πραγματικές συνθήκες.

Όσον αφορά την παραγωγή πράσινου υδρογόνου μέσω ηλεκτρόλυσης, οι τέσσερις τεχνολογίες διαφέρουν σε επίπεδο ωριμότητας, απόδοσης και κόστους. Οι αλκαλικοί ηλεκτρολύτες είναι οι πιο καθιερωμένοι με το χαμηλότερο κόστος ανά kW και είναι κατάλληλοι για μεγάλες σταθερές εγκαταστάσεις, ενώ οι PEM παρέχουν υψηλότερη δυνατή καθαρότητα και δυναμική απόκριση με αυξημένο κόστος. Οι SOEC προσφέρουν τη μέγιστη απόδοση αλλά προς το παρόν έχουν υψηλό κόστος και χαμηλή τεχνολογική ετοιμότητα. Οι AEM επιχειρούν να μειώσουν το χάσμα κόστους μεταξύ της αλκαλικής ηλεκτρόλυσης και της ηλεκτρόλυσης με μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων, αξιοποιώντας μη πολύτιμα υλικά, αλλά απαιτούν επιβεβαίωση σε πραγματικές συνθήκες. Γενικά, οι αποδόσεις των σύγχρονων συστημάτων ηλεκτρόλυσης κυμαίνεται ήδη σε υψηλά επίπεδα (περίπου 60-80% ηλεκτρική απόδοση) και προβλέπεται περαιτέρω βελτίωση μέσω εξέλιξης υλικών και σχεδιασμού. Αυτό θα μειώσει το κόστος παραγωγής πράσινου υδρογόνου, καθιστώντας το ολοένα και πιο ανταγωνιστικό έναντι των συμβατικών μεθόδων (φυσικό αέριο με SMR). Αξίζει να σημειωθεί ότι η παγκόσμια εγκατεστημένη ισχύς ηλεκτρολυτών αυξάνεται ραγδαία: στα τέλη του 2023 ήταν 1.4 GW και αναμένεται να φτάσει 5 GW έως το τέλος του 2024, με τεράστια σχέδια επέκτασης (ανακοινωθέντα έργα αθροιστικά > 500 GW έως 2030). Αν και μόλις ένα μικρό μέρος αυτών έχει οριστικοποιηθεί (4%) η τάση δείχνει ισχυρή ώθηση προς την ηλεκτρόλυση σε παγκόσμιο επίπεδο. Η γεωγραφική κατανομή επίσης αλλάζει, με την Κίνα να ηγείται σε νέα έργα, ενώ σημαντικές επενδύσεις γίνονται και στην Ευρώπη και τη Βόρεια Αμερική.

Ένα επίσης κρίσιμο ζήτημα είναι οι μέθοδοι αποθήκευσης υδρογόνου. Οι φυσικοί μέθοδοι (συμπιεσμένο αέριο, κρυογονικό υγρό και κρυοσυμπιεσμένο αέριο) είναι τεχνολογικά ώριμες και χρησιμοποιούνται ήδη, αλλά κάθε μία έχει ενεργειακό κόστος και προκλήσεις: η συμπίεση παρέχει απλότητα με κόστος τη χαμηλή ενεργειακή πυκνότητα, ενώ η υγροποίηση μεγιστοποιεί την πυκνότητα με σημαντικό ενεργειακό κόστος και περίπλοκη υποδομή. Οι υλικές μέθοδοι αποθήκευσης υδρογόνου προσφέρουν λύσεις στο θέμα της ασφαλούς και πυκνής αποθήκευσης, αλλά καμία δεν είναι ιδανική. Για παράδειγμα, τα μεταλλικά υδρίδια είναι εξαιρετικά ασφαλή (το υδρογόνο είναι κλειδωμένο στο στερεό), όμως το βάρος τους καθιστά ακατάλληλα για οχήματα. Οι LOHC και η αμμωνία διευκολύνουν τη μεταφορά, αλλά απαιτούν ενεργειακή επεξεργασία κατά την φόρτιση/εκφόρτιση υδρογόνου. Οι προσροφητικές μέθοδοι χρειάζονται ακόμα εξελίξεις για να προσφέρουν ικανότητες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Δεν υπάρχει μέχρι στιγμής μια ενιαία μέθοδος αποθήκευσης που να υπερέχει σε όλους τους τομείς – καμία δεν είναι ταυτόχρονα υψηλής απόδοσης, χαμηλού κόστους και ωφέλιμη για όλες τις εφαρμογές. Ως εκ τούτου, η επιλογή μεθόδου αποθήκευσης εξαρτάται από την χρήση. Ειδικότερα, για κινητές εφαρμογές (οχήματα), κυριαρχεί η συμπίεση αερίου υδρογόνου σε 700 bar, με την υγροποίηση του να εξετάζεται για βαρέα οχήματα και αεροπορία. Για σταθερή ή μαζική αποθήκευση, πιθανώς συνδυασμοί – π.χ. υπόγεια αποθήκευση για εποχικές ανάγκες, αμμωνία ή LOHCs για μεταφορά μεταξύ ηπείρων, υδρίδια ή προσροφητικά για ειδικές φορητές εφαρμογές. Η έρευνα συνεχίζεται εντατικά ώστε να αναπτυχθούν νέα υλικά και προσεγγίσεις που θα επιτρέψουν μεγαλύτερη ενεργειακή πυκνότητα από την υπάρχουσα, με χαμηλότερο κόστος και αυξημένη ασφάλεια.

5.2 Σύγχρονες επιστημονικές εξελίξεις και εφαρμογές (2024-2025)

Η περίοδος 2024-2025 χαρακτηρίζεται από έντονη παγκόσμια δραστηριοποίηση γύρω από το υδρογόνο, τόσο σε επίπεδο έρευνας όσο και εφαρμογών. Νέες επιστημονικές εξελίξεις και πιλοτικές εφαρμογές σηματοδοτούν την μετάβαση από το στάδιο της θεωρητικής υπόσχεσης στην πρακτική υλοποίηση της οικονομίας υδρογόνου.

Κλιμάκωση της παραγωγής πράσινου υδρογόνου

Πολλές χώρες έχουν εγκαινιάσει μεγάλα έργα ηλεκτρολύσης. Η παγκόσμια εγκατεστημένη ισχύς ηλεκτρολυτών, αν και ξεκίνησε από χαμηλή βάση, αυξάνεται εκθετικά – διπλασιάστηκε μέσα στο 2023. Η βιομηχανική παραγωγική ικανότητα ηλεκτρολυτών (κατασκευή συστημάτων) επίσης αυξήθηκε κατά 22% το 2022, φθάνοντας τα 11GW/έτος, με προβλέψεις για δεκάδες GW τα επόμενα χρόνια. Ωστόσο, για να ευθυγραμμιστεί ανάπτυξη με τα σενάρια μηδενικών εκπομπών άνθρακα έως το 2050, απαιτείται τεράστια επιτάχυνση – εκτιμάται ότι χρειάζονται 500 GW εγκαταστημένοι ηλεκτρολύτες παγκοσμίως μέχρι το 2030, στόχος αρκετά φιλόδοξος δεδομένου ότι μόλις 4% των ανακοινωθέντων έργων έχουν οριστικοποιηθεί. Σε αυτό το πλαίσιο, κυβερνήσεις και οργανισμοί προωθούν πρωτοβουλίες. Πιο συγκεκριμένα, η ΕΕ με την Ευρωπαϊκή Συμμαχία για το Καθαρό Υδρογόνο, χρηματοδοτεί έργα και έθεσε στόχο 40 GW μείωση του κόστους παραγωγής καθαρού υδρογόνου στο 1 \$/kg την επόμενη δεκαετία, ενώ παγκόσμιες συμφωνίες, δημιουργούν ένα διεθνές εμπόριο υδρογόνου.

Βελτιώσεις σε τεχνολογίες ηλεκτρολυτών

Ερευνητικά, σημειώθηκαν πρόοδοι σε καταλύτες και υλικά μεμβρανών. Για παράδειγμα, νέοι καταλύτες με χαμηλότερη περιεκτικότητα σε Ir (ή υποκατάστατα όπως μίγματα μετάλλων) παρατείνουν τη διάρκεια ζωής και μειώνουν την εξάρτηση από σπάνια υλικά. Στους AEM ηλεκτρολύτες, πρόσφατες μελέτες ανέπτυξαν ανθεκτικότερες μεμβράνες με μεγαλύτερη αγωγιμότητα υδροξυλίων, καθώς και ηλεκτροκαταλύτες χωρίς πλατίνα που πετυχαίνουν υψηλές πυκνότητες ρεύματος. Η τάση είναι η σύγκλιση των αποδόσεων των διαφόρων τεχνολογιών – π.χ. οι αλκαλικοί ηλεκτρολύτες αύξησαν την πυκνότητα ρεύματος πλησιάζοντας τις επιδόσεις των PEM, ενώ οι PEM βελτιώνουν τη σταθερότητά τους σε δυναμική λειτουργία. Επιπλέον, γίνονται προσπάθειες ολοκλήρωσης ηλεκτρολυτών με ανανεώσιμες πηγές: π.χ. σκληρή σύζευξη φωτοβολταϊκών συστημάτων με ηλεκτρολύτες, χρήση περισσευούμενης θερμότητας από συγκεντρωτικά ηλιακά ή βιομηχανίες για προθέρμανση εισόδου νερού σε ηλεκτρολύτες (αυξάνοντας ελαφρά την απόδοση).

Μεταφορές και κινητικότητα

Το 2023-2024 σημειώθηκαν ορόσημα στην υδρογονοκίνηση. Ο παγκόσμιος στόλος οχημάτων FCEV συνέχισε να αυξάνεται (χιλιάδες νέα οχήματα, ιδίως στην Ν. Κορέα, Ιαπωνία, Καλιφόρνια). Επιπλέον, έμφαση δίνεται σε βαρέα οχήματα: δοκιμαστικοί στόλοι υδρογονοκίνητων φορτηγών (Hyundai Xcient, Toyota Kenworth κ.α.), απέδειξαν ότι η τεχνολογία ότι η τεχνολογία μπορεί να καλύψει μεγάλες αποστάσεις με μηδενικούς ρύπους εκεί που οι μπαταρίες δυσκολεύονται λόγω βάρους και αυτονομίας. Τα πρώτα τρένα υδρογόνου λειτούργησαν σε κανονικές γραμμές στην Ευρώπη (Alstom Coradia iLint στη Γερμανία), αντικαθιστώντας πετρελαιοκίνητους συρμούς. Αν και παρουσιάστηκαν και προκλήσεις (υποδομή τροφοδοσίας, ζητήματα αξιοπιστίας), αυτά τα έργα επίδειξης καταδεικνύουν το πρακτικό δυναμικό του υδρογόνου. Στην αεροπορία, αρκετές startup

πραγματοποίησαν δοκιμαστικές πτήσεις μικρών υδρογονοκίνητων αεροσκαφών (κυψέλες καυσίμου με υγρό υδρογόνο), θέτοντας τις βάσεις για υδρογονο-αεροσκάφη στο μέλλον. Στη ναυτιλία, αναπτύσσονται σχεδιασμοί πλοίων με καύση αμμωνίας ή υδρογόνου, καθώς και πλοία ανεφοδιασμού LH₂.

Υποδομές και δίκτυα

Ένα κρίσιμο στοιχείο είναι η ανάπτυξη υποδομών διανομής υδρογόνου. Πρόσφατες εξελίξεις περιλαμβάνουν πιλοτικά έργα έγχυσης υδρογόνου σε δίκτυα φυσικού αερίου (blending) – π.χ. στην Ευρώπη εγχέεται 5-2% υδρογόνο σε ορισμένα τοπικά δίκτυα για θέρμανση, δοκιμάζοντας την απόδοση και ασφάλεια υφιστάμενων αγωγών και καυστήρων. Παράλληλα, σχεδιάζονται καθαροί αγωγοί υδρογόνου (European Hydrogen Backbone), αξιοποιώντας και μετατρέποντας υφιστάμενους αγωγούς φυσικού αερίου. Στους σταθμούς ανεφοδιασμού, ο αριθμός των σταθμών ανεφοδιασμού υδρογόνου αυξάνεται (ιδίως σε Ιαπωνία, Ευρώπη, Καλιφόρνια), αν και όχι τόσο γρήγορα όσο των σημείων φόρτισης ηλεκτρικών ΙΧ. Επίσης, η ανάπτυξη συστημάτων αποθήκευσης σε πρατήρια (κυρίως συμπιεσμένο H₂ σε συνδυασμό με τοπικούς ηλεκτρολύτες) βρίσκεται σε εξέλιξη, βελτιώνοντας τη διαθεσιμότητα καυσίμου υδρογόνου.

Ασφάλεια και πρότυπα

Μέχρι το 2025, έχει σημειωθεί πρόοδος στη διαμόρφωση προτύπων ασφάλειας, κωδικών και κανονισμών για το υδρογόνο. Διεθνείς οργανισμοί (ISO, IEC) εκδίδουν πρότυπα για συστήματα υδρογόνου, ενώ κυβερνήσεις ενημερώνουν τους κανονισμούς δόμησης και βιομηχανίας για ανά συμπεριλάβουν αποθήκες H₂, αγωγούς, πρατήρια κ.λπ. Αναπτύσσονται καλύτεροι αισθητήρες (ταχύτεροι και φθηνότεροι) και συστήματα ασφάλειας (αυτόματες εξαερώσεις, αεραγωγοί σε γκαράζ με FCEV) που αυξάνουν την εμπιστοσύνη στην χρήση υδρογόνου από το ευρύ κοινό. Επιπρόσθετα, εκπαιδευτικά προγράμματα και συνεργασίες βιομηχανίας-πανεπιστημίων προωθούν την κατάρτιση μηχανικών και τεχνικών στα νέα αυτά συστήματα.

Καινοτομίες σε υλικά αποθήκευσης

Σε εργαστηριακό επίπεδο, το 2024 αναφέρθηκαν νέα ρεκόρ αποθήκευσης σε υλικά. Για παράδειγμα, εξελιγμένα MOFs που συνδυάζονται με καταλυτικά νανοσωματίδια, πέτυχαν βελτιωμένη πρόσληψη υδρογόνου σε μέτριες συνθήκες, ενώ κράματα υδριδίων με βάση το μαγνήσιο επιδεικνύουν ταχύτερη κινητική αποδέσμευσης υδρογόνου σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, μέσω καταλυτικών προσμίξεων (προσθήκη V ή Ti). Επιπλέον, προχωρά η έρευνα στα σύνθετα υδρίδια υψηλής ενθαλπίας και στις νανοδομημένες αποθήκες (nanocoined hydrides), όπου παγιδεύουν υδρίδια σε νανοπόρους για να βελτιώσουν την ταχύτητα των αντιδράσεων. Αν και αυτά απέχουν από την εμπορική αξιοποίηση, αποτελούν μέρος της ευρύτερης προσπάθειας να ξεπεραστούν οι περιορισμοί των υπάρχων μεθόδων αποθήκευσης, προσφέροντας στο μέλλον ασφαλέστερες και ελαφρύτερες λύσεις.

Συνολικά, την περίοδο 2024-2025 παρατηρείται μια σύγκλιση επιστημονικής προόδου και πρακτικών εφαρμογών. Οι πιλοτικές εφαρμογές σε βιομηχανία και μεταφορές παρέχουν πολύτιμα δεδομένα πραγματικού κόσμου, ενώ η έρευνα παρέχει τις τεχνολογικές βελτιώσεις που θα καταστήσουν το υδρογόνο πιο ανταγωνιστικό. Οι πρόσφατες εκθέσεις επισημαίνουν ότι το υδρογόνο έχει κρίσιμο ρόλο στην επίτευξη των κλιματικών στόχων, αλλά χρειάζεται

περαιτέρω επενδύσεις και καινοτομία για να δημιουργηθεί επαρκής ζήτηση για την αγορά υδρογόνου. Οι προκλήσεις – κόστος, απόδοση, υποδομές – αναγνωρίζονται σαφώς και αντιμετωπίζονται μέσω διεθνών συνεργασιών και πολιτικών.

5.3 Τελικά Συμπεράσματα

Το υδρογόνο, ως ενεργειακός φορέας, έχει διανύσει σημαντικό δρόμο από θεωρητική λύση σε πρακτική τεχνολογία. Στα προηγούμενα κεφάλαια παρουσιάστηκαν όλες οι βασικές συνιστώσες: από την ίδια την έννοια του υδρογόνου ως καύσιμο και τα διαφορετικά «είδη» του, μέχρι τις συσκευές που το χρησιμοποιούν (κυψέλες καυσίμου, μπαταρίες), τις μεθόδους παραγωγής πράσινου υδρογόνου και αποθήκευσης του. Η συγκριτική αξιολόγηση ανέδειξε ότι δεν υπάρχει μονόδρομος: το οικοσύστημα του υδρογόνου θα αποτελείται από πληθώρα τεχνολογιών, κάθε μία κατάλληλη για συγκεκριμένες χρήσεις. Τα πλεονεκτήματα του υδρογόνου, στα οποία συγκαταλέγονται η εκπομπή περιορισμένων ακόμη και μηδενικών ρύπων κατά τη χρήση του, η ευελιξία ως προς τις πρώτες ύλες παραγωγής και η υψηλή ενέργεια ανά μάζα που προσφέρει, το καθιστούν κεντρικό πυλώνα για ένα βιώσιμο ενεργειακό μέλλον. Την ίδια στιγμή, η πραγμάτωσή του σε εφαρμογές κλίμακας απαιτεί υπέρβαση των σημερινών περιορισμών μέσω εντατικής έρευνας και ανάπτυξης: νέοι καταλύτες, καλύτερες και φθηνότερες μεμβράνες και υλικά αποθήκευσης και βελτιστοποίηση κάθε σταδίου από παραγωγή έως την τελική χρήση.

Τα τελευταία δεδομένα δείχνουν ότι βρίσκεται στο μεταίχμιο της ευρείας υιοθέτησης: η βιομηχανία και οι μεταφορές αρχίζουν να ενσωματώνουν το υδρογόνο ως καύσιμο, η παγκόσμια παραγωγή του σταδιακά απαλλάσσεται από άνθρακα (πράσινο υδρογόνο) και οι κυβερνήσεις θεσπίζουν πλαίσια για να διευκολύνουν τις επενδύσεις και την ανάπτυξη υποδομών. **Η οικονομία υδρογόνου** πλέον δεν αποτελεί απλώς ένα θεωρητικό σενάριο, αλλά μια εξελισσόμενη πραγματικότητα. Με τη διαρκή συνεργασία επιστήμης, βιομηχανίας και πολιτείας, το υδρογόνο αναμένεται να διαδραματίσει καταλυτικό ρόλο στην επίτευξη ενός βιώσιμου ενεργειακού συστήματος, συμβάλλοντας ουσιαστικά στην απανθρακοποίηση και στην ενεργειακή ασφάλεια παγκοσμίως. Οι προοπτικές είναι ιδιαίτερα αισιόδοξες, καθώς κάθε χρόνο σημειώνονται πρόοδοι που βελτιώνουν την απόδοση και μειώνουν το κόστος, φέρνοντας πιο κοντά τον στόχο του υδρογόνου ως μια καθαρή, αξιόπιστη και διαδεδομένη ενεργειακή λύση για τις επόμενες δεκαετίες (*“Hydrogen Storage Technology, and Its Challenges: A Review” 2025; “Latest Advancements in Hydrogen Storage ” 2024; “Latest Advancements in Hydrogen Economy ” 2015*).

Βιβλιογραφία

- A Saad, Y Gao, KA Owusu, W Liu, Y Wu, A Ramiere, H Guo, P Tsiakaras. 2022. “Ternary Mo₂NiB₂ as a Superior Bifunctional Electrocatalyst for Overall Water Splitting.” *Small* 18 (6): 2104303.
- Alaswad, A., A. Palumbo, M. Dassisti, and A.G. Olabi. 2016. “Fuel Cell Technologies, Applications, and State of the Art. A Reference Guide.” *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, January. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.04009-1>.
- Ali, Ahsan, and M. Nasiruzzaman Shaikh. 2024. “Recent Developments in Catalyst Design for Liquid Organic Hydrogen Carriers: Bridging the Gap to Affordable Hydrogen Storage.” *International Journal of Hydrogen Energy* 78 (August):1–21. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2024.06.240>.
- Ali, N. A., and M. Ismail. 2021. “Modification of NaAlH₄ Properties Using Catalysts for Solid-State Hydrogen Storage: A Review.” *International Journal of Hydrogen Energy* 46 (1): 766–82. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2020.10.011>.
- Arabani, M., and Faramarzi, M. 2015. “Characterization of CNTs-Modified HMA’s Mechanical Properties.” *Construction and Building Materials* 83 (May): 207–215. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.03.035>
- Arsad, A. Z., Hannan, M. A., Al-Shetwi, A. Q., Begum, R. A., Hossain, M. J., Ker, P. J., and Mahlia, T. I. 2023. “Hydrogen electrolyser technologies and their modelling for sustainable energy production: A comprehensive review and suggestions.” *International Journal of Hydrogen Energy* 48 (4): 27841–27871. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.04.014>.
- Aspen Technology Inc. 2012. “Hydrogen Energy Storage and Transportation Challenges: A Review of Recent Advances.” In *Hydrogen Energy Storage and Transportation Challenges: A Review of Recent Advances*, January. <https://doi.org/10.1016/B978-0-443-15329-7.00001-6>.
- Aydın, Doğa Su, Bilge Coşkuner Filiz, and Aysel Kantürk Figen. 2024. “Confined Ammonia Borane Nanocarriers: Tubular and Fibrous Structures Based Solid-State Hydrogen Storage Composites.” *International Journal of Hydrogen Energy* 75 (July):284–93. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2024.01.247>.
- B Long, H Yang, M Li, MS Balogun, W Mai, G Ouyang, Y Tong, Panagiotis Tsiakaras, Shuqin Song. 2019. “, Interface Charges Redistribution Enhanced Monolithic Etched Copper Foam-Based Cu₂O Layer/TiO₂ Nanodots Heterojunction with High Hydrogen Evolution Electrocatalytic Activity.” *Applied Catalysis B: Environmental* 243:365–72.
- B Zhang, J Shan, W Wang, P Tsiakaras, Y Li. 2022. “Oxygen Vacancy and Core–Shell Heterojunction Engineering of Anemone-Like CoP@ CoOOH Bifunctional Electrocatalyst for Efficient Overall Water Splitting.” *Small*, 2106012.

- Bazina, Naser, Tariq G. Ahmed, Mostafa Almdaaf, Shamsudeen Jibia, and Mosh Sarker. 2023. "Power Generation from Wastewater Using Microbial Fuel Cells: A Review." *Journal of Biotechnology* 374 (September):17–30. <https://doi.org/10.1016/J.JBIOTEC.2023.07.006>.
- Barbir, Frano. 2017. "PEM Fuel Cells and Electrolyzers." *Comprehensive Energy Systems*, January, 489–514. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64337-7.00022-7>.
- "BMW 5Series Gran Turismo ." 2015. https://www.bimmerfile.com/2015/07/02/Secret-Bmw-Hydrogen-Program-Revealed/?Utm_source=chatgpt.Com.
- Bosu, Subrajit, and Natarajan Rajamohan. 2024. "Recent Advancements in Hydrogen Storage - Comparative Review on Methods, Operating Conditions and Challenges." *International Journal of Hydrogen Energy* 52 (January):352–70. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2023.01.344>.
- Breeze, Paul. 2014. "Fuel Cells." *Power Generation Technologies*, January, 129–52. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098330-1.00007-7>.
- C Molochas, P Tsiakaras. 2021. "Carbon monoxide tolerant Pt-based electrocatalysts for H₂-PEMFC applications: current progress and challenges." *Catalysts*, 11(9), 1127.
- C Yu, J Lu, L Luo, F Xu, PK Shen, P Tsiakaras, S Yin. 2019. "Bifunctional Catalysts for Overall Water Splitting: CoNi Oxyhydroxide Nanosheets Electrodeposited on Titanium Sheets." *Electrochimica Acta* 301:449–50.
- C Yu, F Xu, L Luo, HS Abbo, SJJ Titinchi, PK Shen, P Tsiakaras, S Yin. 2019. "Bimetallic Ni–Co phosphide nanosheets self-supported on nickel foam as high-performance electrocatalyst for hydrogen evolution reaction." *Electrochimica Acta*, 317, 191–198.
- CG Vayenas, S Bebelis, IV Yentekakis, P Tsiakaras, H Karasali. 1990. "Non-faradaic electrochemical modification of catalytic activity: reversible promotion of platinum metals catalysts." *Platinum Metals Review*, 34(3), 122.
- "Chemisorption." 2021. <https://doi.org/10.20517/Cs.2021.15>.
- Cheng, Lei, Wenlin Li, Shiyao Peng, Chong Chai, Weibin Wang, Can Tian, Jingchao Zhang, Luoqian Liu, Hanwen Zhang, and Yangxin Zhang. 2024. "Study of Combustion Characteristics of Hydrogen-Doped Natural Gas in Industrial Boilers." *International Journal of Hydrogen Energy* 92 (November):590–604. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2024.10.279>.
- Chrouda, Amani, Chaker Briki, Khalifa Slimi, Abdelmajid Jemni, and Mohsen Ahmadipour. 2025. "Synthesis of Highly Porous Covalent Organic Frameworks for Green Hydrogen Storage Applications." *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 170 (May):106005. <https://doi.org/10.1016/J.JTICE.2025.106005>.
- Chu, Chenyang, Kai Wu, Bingbing Luo, Qi Cao, and Huiyan Zhang. 2023. "Hydrogen Storage by Liquid Organic Hydrogen Carriers: Catalyst, Renewable Carrier, and Technology – A Review." *Carbon Resources Conversion* 6 (4): 334–51. <https://doi.org/10.1016/J.CRCON.2023.03.007>.

- D Liu, A Barbar, T Najam, MS Javed, J Shen, P Tsiakaras, X Cai. 2021. "Single noble metal atoms doped 2D materials for catalysis." *Applied Catalysis B: Environmental*, 297, 120389.
- Dash, Snehasish, Arjun Singh K, Jose S, Vincent Herald Wilson D, Elangovan D, Subbarama Kousik Surapraraju, and Sendhil Kumar Natarajan. 2024. "Advances in Green Hydrogen Production through Alkaline Water Electrolysis: A Comprehensive Review." *International Journal of Hydrogen Energy* 83 (September):614–29. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2024.08.157>.
- Dashbabu, D., and Kumar, E. A. 2024. "Analytical and Experimental Evaluation of $\text{LaNi}_{1-x}\text{M}_x$ (M = Fe, Mn, Al) Hydrides for Hydrogen Compression Applications." *Thermal Science and Engineering Progress* 51: 102624. <https://doi.org/10.1016/j.tsep.2024.102624>
- Dawahdeh, Ahmad I., Moh'd A. Al-Nimr, and Tala N. Al-Sarhan. 2025. "Performance Evaluation for a High Temperature Alkaline Fuel Cell Integrated with Thermal Vapor Compression Desalination." *Applied Energy* 377 (January):124691. <https://doi.org/10.1016/J.APENERGY.2024.124691>.
- "Differences Between Capacitors & Batteries." 2017. <https://Byjus.Com/Physics/Difference-between-Capacitor-and-Battery/>.
- E Gorbova, V Maragou, D Medvedev, A Demin, P Tsiakaras. 2008. "Influence of sintering additives of transition metals on the properties of gadolinium-doped barium cerate." *Solid State Ionics*, 179(21–26), 887–890.
- G Long, K Wan, M Liu, Z Liang, J Piao, P Tsiakaras. 2017. "Active sites and mechanism on nitrogen-doped carbon catalyst for hydrogen evolution reaction." *Journal of Catalysis*, 348, 151–159.
- Gao, Caiqin, Mingyi Guo, Yukang Liu, Dingyue Zhang, Fan Gao, Ling Sun, Junshan Li, Xianchun Chen, Mauricio Terrones, and Yanqing Wang. 2023. "Surface Modification Methods and Mechanisms in Carbon Nanotubes Dispersion." *Carbon* 212 (August):118133. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2023.118133>.
- Grothe, Timo. 2021. "Soft Capacitor Fibers Using Conductive Polymers for Electronic Textiles." *Nanosensors and Nanodevices for Smart Multifunctional Textiles*, January, 189–202. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820777-2.00012-1>.
- Guaitolini, Stéfani V.M., and Jussara F. Fardin. 2018. "Fuel Cells: History (Short Remind), Principles of Operation, Main Features, and Applications." *Advances in Renewable Energies and Power Technologies* 2 (January):123–50. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813185-5.00013-9>.
- Gupta, Anshu, and Ghanshyam Das Agrawal. 2020. "Fuel Cells: Principle, Working, Types, and Applications." In **Advanced Nanomaterials for Wastewater Remediation**, 79–105. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102727-1.00005-4>.

- Hossain, S. K.S., and M. E. Hoque. 2018a. "Polymer Nanocomposite Materials in Energy Storage: Properties and Applications." *Polymer-Based Nanocomposites for Energy and Environmental Applications: A Volume in Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering*, January, 239–82. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102262-7.00009-X>.
- Hossain, S. K.S., Hoque, M. E. 2018b. "Polymer Nanocomposite Materials in Energy Storage: Properties and Applications." *Polymer-Based Nanocomposites for Energy and Environmental Applications: A Volume in Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering*, January, 239–82. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102262-7.00009-X>.
- "How a Battery Works." 2019.
<https://www.science.org.au/curious/technology-future/batteries>.
- Huang, Junbo, Paul Balcombe, and Zongxian Feng. 2023. "Technical and Economic Analysis of Different Colours of Producing Hydrogen in China." *Fuel* 337 (April):127227. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2022.127227>.
- "Hydrogen Storage Technology, and Its Challenges: A Review." 2025.
<https://www.mdpi.com/2073-4344/15/3/260#:~:Text=recognized%20as%20a%20clean%2C%20secure%2C,Effective%20storage%20solutions>.
- Ianni, E., Sofianos, M. V., Rowles, M., Sheppard, D., Humphries, T., and Buckley, C. 2018. "Synthesis of NaAlH₄/Al Composites and Their Applications in Hydrogen Storage." *International Journal of Hydrogen Energy* 43 (36): 17309–17317. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.07.072>
- "IMAGE 1." 2016. <https://greenecon.net/category/specific-energy>
- "IMAGE 2." 2015. <https://doi.org/10.3390/gases3010002>
- "IMAGE 3." 2016.
<https://fuelcellsworks.com/knowledge/technologies/pemfc>
- "IMAGE 4." 2015.
<https://www.toptitech.com/info/what-is-phosphoric-acid-fuel-cell-pafc-91271763.html>
- "IMAGE 5." 2018. <https://www.redhawkenenergy.net/alkaline-fuel-cells/>
- "IMAGE 6." 2018.
https://www.researchgate.net/figure/Schematic-representation-of-a-molten-carbonate-fuel-cell-MCFC-Cathode-chemical_fig1_356974334
- "IMAGE 7." 2014.
<https://www.toptitech.com/info/what-is-the-solid-oxide-fuel-cell-sofc-91419340.html>
- "IMAGE 8." 2023. <https://doi.org/10.3390/w15020316>

“IMAGE 9.” 2017. <https://www.wellpcb.com/blog/components/do-capacitors-have-polarity/>

“IMAGE 10.” 2024.
<https://www.capacitorconnect.com/what-is-electric-double-layer-capacitor-edlc/>

“IMAGE 11.” 2022. <https://www.capacitorconnect.com/what-is-a-pseudocapacitor/>

“IMAGE 12.” 2020.
https://www.researchgate.net/figure/The-principle-of-the-lithium-ion-battery-LiB-showing-the-intercalation-of-lithium-ions_fig1_344448023

“IMAGE 13.” 2016.
https://www.researchgate.net/figure/Differences-between-passive-and-active-sensors_fig1_339726853

“IMAGE 14.” 2015. <https://secure.lambdapower.co.uk/TechNotes/Tech-1.asp>

“IMAGE 15.” 2022.
<https://doi.org/10.1016/j.egy.2022.10.127>

“IMAGE 16.” 2022.
<https://doi.org/10.1016/j.egy.2022.10.127>

“IMAGE 17.” 2022.
<https://doi.org/10.1016/j.egy.2022.10.127>

“IMAGE 18.” 2022.
<https://doi.org/10.1016/j.egy.2022.10.127>

“IMAGE 19.” 2022.
<https://doi.org/10.1016/j.egy.2022.10.127>

“IMAGE 20.” 2016.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-323-90786-6.00006-6>

“IMAGE 21.” 2016.
<https://hydrogentechworld.com/new-research-consortium-to-develop-composite-tank-for-liquid-h2>

“IMAGE 22.” 2023.
<https://www.flightlineweekly.com/post/heaven-project-world-s-first-piloted-flight-of-liquid-hydrogen-powered-electric-aircraft>

“IMAGE 23.” 2022.
<https://www.airbus.com/en/innovation/energy-transition/hydrogen/zeroe-our-hydrogen-powered-aircraft>

“IMAGE 24.” 2022.
<https://newsroom.toyota.eu/liquid-hydrogen-fuelled-gr-corolla-to-participate-in-the-super-taiky-fuji-24h-race/>

“IMAGE 25.” 2021.
<https://www.fleetequipmentmag.com/mercedes-benz-gen-h2-hydrogen-demo/>

“IMAGE 26.” 2024.
<https://www.hystra.or.jp/en/project/>

“IMAGE 27.” 2021.

<https://www.uib.no/en/energy/151373/mf-hydra-%E2%80%93-world%E2%80%99s-first-lh2-driven-ship-and-challenges-ahead-towards-zero-emission>

“IMAGE 28.” 2022.

<https://leehamnews.com/2022/03/25/bjorns-corner-sustainable-air-transport-part-12-hydrogen-storage/>

“IMAGE 29b.” 2020.

<https://www.autoblog.gr/2020/01/14/epishmo-nea-genia-toyota-mirai/>

“IMAGE 29α.” 2019. <https://hyundaigatineau.ca/en/hyundai-nexo-2019>

“IMAGE 30.” 2014.

<https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.01.012>

“IMAGE 31.” 2024.

<https://www.engineeringnews.co.za/article/air-products-to-leverage-expertise-to-bolster-south-africas-hydrogen-mobility-ecosystem-2024-05-06>

“IMAGE 32.” 2016.

<https://www.railengineer.co.uk/hydrogen-trains-coming-soon/>

“IMAGE 33.” 2015.

<https://www.hydrogencarsnow.com/index.php/bmw-series-5-gt-hydrogen/>

“IMAGE 35.” 2017.

https://www.researchgate.net/figure/Crystal-structures-of-MOF-5-C-black-Zn-blue-O-red-gust-molecule-yellow-sphere_fig1_284274754

“IMAGE 36.” 2016.

[https://doi.org/10.1016/S1007-0214\(10\)70075-4](https://doi.org/10.1016/S1007-0214(10)70075-4)

“IMAGE 37.” 2015.

https://www.researchgate.net/figure/Crystal-structure-of-MIL-53-Fe-with-view-along-chains-of-FeO-6-octahedra_fig1_324130470

“IMAGE 38.” 2023.

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.12.178>

“IMAGE 39.” 2021.

<https://www.frontiersin.org/journals/materials/articles/10.3389/fmats.2021.777149/full>

“IMAGE 40.” 2018.

https://www.researchgate.net/figure/Unreported-topologies-for-the-designed-COFs-a-2D-COFs-b-3D-COFs_fig3_329405848

“IMAGE 41a.” 2011.

<https://spaceblackadsorbents.com/index.php?action=VjFjeE5HUnNiM3BYmtKaFYwZE5PUT09&viral=Vm0wd2VFMUhwSWGRPVldSVVldHdVVP0TVZOVk1XeHlWbTVrVm1KR2NlbFdWMIJMVlVaVIZVMUVhejA9>

“IMAGE 41b.” 2009.

https://www.researchgate.net/figure/Schematic-presentation-of-pore-structure-and-surface-functional-groups-of-activated_fig14_357384495

“IMAGE 42.” 2014.

https://www.researchgate.net/figure/Schematic-representation-of-single-walled-carbon-nanotube-SWCNT-and-multi-walled-carbon_fig1_319966218

“IMAGE 43.” 2022.

<https://doi.org/10.1002/slct.202204715>

“IMAGE 44.” 2012.

https://www.researchgate.net/figure/Types-of-carbon-nanotubes-a-armchair-b-zigzag-c-chiral-Reproduced-from-55_fig9_305766738

“IMAGE 45.” 2016.

https://www.researchgate.net/figure/Schematic-diagram-showing-Kubas-interaction-The-orbital-interactions-between-metal_fig2_381118036

“IMAGE 46.” 2021.

<https://www.chemtube3d.com/ss-mgh2/>

“IMAGE 47.” 2018.

<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.07.072>

“IMAGE 48.” 2017.

<http://large.stanford.edu/courses/2017/ph240/naccarella1/>

“IMAGE 49.” 2022.

<https://www.chemtube3d.com/ss-naalh2/>

“IMAGE 50.” 2024.

<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2024.161952>

“IMAGE 51.” 2021.

https://www.researchgate.net/figure/Four-crystal-structures-of-LiBH4-a-Pnma-b-P63mc-c-Ama2-and-d-Fm-3m-Reproduced_fig2_351360212

“IMAGE 52.” 2021.

<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcc.8b10101>

“IMAGE 53.” 2016.

<https://www.wikidata.org/wiki/Q424486>

“IMAGE 54.” 2023.

<https://doi.org/10.1016/j.crcon.2023.03.007>

“IMAGE 55.” 2015.

<https://www.chemistrysteps.com/naming-aromatic-compounds/>

“IMAGE 56.” 2023.

<https://doi.org/10.1016/j.crcon.2023.03.007>

J Lu, Z Tang, L Luo, S Yin, PK Shen, P Tsiakaras, 2019. “Worm-like S-Doped RhNi Alloys as Highly Efficient Electrocatalysts for Hydrogen Evolution Reaction,” *Catalysis B: Environmental* 255:117737.

J Lyagaeva, G Vdovin, L Hakimova, D Medvedev, A Demin, P Tsiakaras. 2017. “BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Y_{0.2}-xYb_xO_{3-δ} proton-conducting electrolytes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells.” *Electrochimica Acta*, 251, 554–561.

Kamran, Muhammad. 2023. “Energy Sources and Technologies.” *Fundamentals of Smart Grid Systems*, January 23–69. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-99560-3.00010-7>.

- Kaya, E., Imer, A. G., and Gülcan, M. 2025. “Metal organic framework (MOF-5) and graphene oxide (GO) derived photoanodes for an efficient dye-sensitized solar cells.” *Journal of Power Sources* 626 (2025): 235811. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2024.235811>.
- Klopčič, Nejc, Ilena Grimmer, Franz Winkler, Markus Sartory, and Alexander Trattner. 2023a. “A Review on Metal Hydride Materials for Hydrogen Storage.” *Journal of Energy Storage* 72 (November):108456. <https://doi.org/10.1016/J.EST.2023.108456>.
- Klopčič, Nejc, Ilena Grimmer, Franz Winkler, Markus Sartory, and Alexander Trattner. 2023b. “A Review on Metal Hydride Materials for Hydrogen Storage.” *Journal of Energy Storage* 72 (November):108456. <https://doi.org/10.1016/J.EST.2023.108456>.
- L Yan, B Zhang, J Zhu, Y Li, P Tsiakaras, PK Shen. 2020a. “, Electronic Modulation of Cobalt Phosphide Nanosheet Arrays via Copper Doping for Highly Efficient Neutral-PH Overall Water Splitting.” *Applied Catalysis B: Environmental* 265:11855.
- L Zhang, J Lu, S Yin, L Luo, S Jing, A Brouzgou, J Chen, PK Shen, P Tsiakaras. 2018. “One-pot synthesized boron-doped RhFe alloy with enhanced catalytic performance for hydrogen evolution reaction.” *Applied Catalysis B: Environmental*, 230, 58–64.
- Lamb, Krystina E., Michael D. Dolan, and Danielle F. Kennedy. 2019. “Ammonia for Hydrogen Storage; A Review of Catalytic Ammonia Decomposition and Hydrogen Separation and Purification.” *International Journal of Hydrogen Energy* 44 (7): 3580–93. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2018.12.024>.
- “LaNi₅H₆.” 2017. <Http://Large.Stanford.Edu/Courses/2017/Ph240/Naccarella1/>.
- Larminie, J., and Dicks, A. 2003. “Types of Fuel Cell.” *Fuel Cell Systems Explained*, January, 43–61. <https://doi.org/10.1016/B978-008044163-4/50027-9>.
- “Latest Advancements in Hydrogen Economy .” 2015. <Https://Www.Energy.Gov/Eere/Fuelcells/Types-Fuel-Cells#:~:Text=into%20hydrogen%20than%20PEM%20cells%2C,Loadings%20of%20expensive%20platinum%20catalyst>.
- “Latest Advancements in Hydrogen Storage .” 2024. <Https://Www.Iea.Org/Reports/Global-Hydrogen-Review-2024>.
- “LiBH₄.” 2021. <Https://Doi.Org/10.1002/Aesr.202100073>.
- Libich, Jiří, Josef Máca, Jiří Vondrák, Ondřej Čech, and Marie Sedlaříková. 2018. “Supercapacitors: Properties and Applications.” *Journal of Energy Storage* 17 (June): 224–27. <https://doi.org/10.1016/J.EST.2018.03.012>.
- Liu, Chenxu, Zeming Yuan, Xiaoming Li, Yize Sun, Tingting Zhai, Zhonggang Han, Liwen Zhang, and Tao Li. 2024. “Review on Improved Hydrogen Storage Properties of MgH₂ by Adding New Catalyst.” *Journal of Energy Storage* 97 (September):112786. <https://doi.org/10.1016/J.EST.2024.112786>.

- MA Goula, SK Kontou, PE Tsiakaras. 2004. "Hydrogen production by ethanol steam reforming over a commercial Pd/ γ -Al₂O₃ catalyst." *Applied Catalysis B: Environmental*, 49(2), 135–144.
- Manikandan, Sivasubramanian, Sundaram Vickram, Ranjna Sirohi, Ramasamy Subbaiya, Radhakrishnan Yedhu Krishnan, Natchimuthu Karmegam, C. Sumathijones, et al. 2023. "Critical Review of Biochemical Pathways to Transformation of Waste and Biomass into Bioenergy." *Bioresource Technology* 372 (March):128679. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2023.128679>.
- Massaro, Maria Chiara, Roberta Biga, Artem Kolisnichenko, Paolo Marocco, Alessandro Hugo Antonio Monteverde, and Massimo Santarelli. 2023. "Potential and Technical Challenges of On-Board Hydrogen Storage Technologies Coupled with Fuel Cell Systems for Aircraft Electrification." *Journal of Power Sources* 555 (January):232397. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2022.232397>.
- Mehr, Ali Saberi, Andrew D. Phillips, Michael P. Brandon, Mary T. Pryce, and James G. Carton. 2024. "Recent Challenges and Development of Technical and Technoeconomic Aspects for Hydrogen Storage, Insights at Different Scales; A State of Art Review." *International Journal of Hydrogen Energy* 70 (June):786–815. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2024.05.182>.
- Mekhilef, S., R. Saidur, and A. Safari. 2012. "Comparative Study of Different Fuel Cell Technologies." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16 (1): 981–89. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2011.09.020>.
- "Metal Hydrides." 2021. <https://doi.org/10.34133/2021/3750689>.
- Mulk, Waqad Ul, A. Rashid A. Aziz, Mhadi A. Ismael, Asghar Ali Ghoto, Syed Awais Ali, Mohammad Younas, and Fausto Gallucci. 2024. "Electrochemical Hydrogen Production through Anion Exchange Membrane Water Electrolysis (AEMWE): Recent Progress and Associated Challenges in Hydrogen Production." *International Journal of Hydrogen Energy* 94 (December):1174–1211. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2024.11.143>.
- Muthukumar, P., Alok Kumar, Mahvash Afzal, Satyasekhar Bhogilla, Pratibha Sharma, Abhishek Parida, Sayantan Jana, E. Anil Kumar, Ranjith Krishna Pai, and I. P. Jain. 2023. "Review on Large-Scale Hydrogen Storage Systems for Better Sustainability." *International Journal of Hydrogen Energy* 48 (85): 33223–59. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2023.04.304>.
- Nagamoto, H. 2001. "Fuel Cells: Electrochemical Reactions." *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, January, 3359–67. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043152-6/00600-8>.
- Ng, Sing Muk. 2019. "Carbon Dots as Optical Nanoprobes for Biosensors." In *Nanobiosensors for Biomolecular Targeting*, edited by Subash C.B. Gopinath and Thangavel Lakshmipriya, January: 269–300. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813900-4.00012-9>.

- Niaz, Saba, Taniya Manzoor, and Altaf Hussain Pandith. 2015. "Hydrogen Storage: Materials, Methods and Perspectives." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 50 (October): 457–469. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.05.011>.
- Niermann, M., Beckendorff, A., Kaltschmitt, M., and Bonhoff, K. 2019. "Liquid Organic Hydrogen Carrier (LOHC) – Assessment Based on Chemical and Economic Properties." *International Journal of Hydrogen Energy* 44 (13): 6631–6654. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.199>
- Nikolaidis, P., and A. Poullikkas. 2017. "A Comparative Overview of Hydrogen Production Processes." *International Journal of Hydrogen Energy* 42 (1): 106–25. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.06.097>.
- Olabintan, Abdullahi Biodun, Abdul Hakam Shafiu Abdullahi, Basiru O. Yusuf, Saheed A. Ganiyu, Tawfik A. Saleh, and Chanbasha Basheer. 2024. "Prospects of Polymer Nanocomposite-Based Electrochemical Sensors as Analytical Devices for Environmental Monitoring: A Review." *Microchemical Journal* 204 (September):111053. <https://doi.org/10.1016/J.MICROC.2024.111053>.
- Osman, Ahmed I., Mahmoud Nasr, Abdelazeem S. Eltaweil, Mohamed Hosny, Mohamed Farghali, Ahmed S. Al-Fatesh, David W. Rooney, and Eman M. Abd El-Monaem. 2024. "Advances in Hydrogen Storage Materials: Harnessing Innovative Technology, from Machine Learning to Computational Chemistry, for Energy Storage Solutions." *International Journal of Hydrogen Energy* 67 (May):1270–94. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2024.03.223>.
- P Xu, L Qiu, L Wei, Y Liu, D Yuan, Y Wang, P Tsiakaras. 2020. "Efficient Overall Water Splitting over Mn Doped Ni₂P Microflowers Grown on Nickel Foam." *Catalysis Today* 355:215–821.
- Paladiya, Chirag, and Amirkianoosh Kiani. 2018. "Nano Structured Sensing Surface: Significance in Sensor Fabrication." *Sensors and Actuators B: Chemical* 268 (September):494–511. <https://doi.org/10.1016/J.SNB.2018.04.085>.
- Pudukudy, Manoj, Zahira Yaakob, Masita Mohammad, Binitha Narayanan, and Kamaruzzaman Sopian. 2014. "Renewable Hydrogen Economy in Asia – Opportunities and Challenges: An Overview." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 30 (February):743–57. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2013.11.015>.
- Q Xu, G Qian, S Yin, C Yu, W Chen, T Yu, L Luo, Y Xia, P Tsiakaras. 2020. "Design and synthesis of highly performing bifunctional Ni–NiO–MoNi hybrid catalysts for enhanced urea oxidation and hydrogen evolution reactions." *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 8(18), 7174–7181.
- R Wu, P Tsiakaras, PK Shen. 2019. "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.

- Rather, Sami ullah. 2020. "Preparation, Characterization and Hydrogen Storage Studies of Carbon Nanotubes and Their Composites: A Review." *International Journal of Hydrogen Energy* 45 (7): 4653–72. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2019.12.055>.
- Raveendran, Asha, Mijun Chandran, and Ragupathy Dhanusuraman. 2024. "Prospects of MXene-Based Nanocomposites: Properties, Synthesis Techniques, and Their Applications in Electrochemical Energy Conversion and Storage Devices." *Synthetic Metals* 309 (December):117756. <https://doi.org/10.1016/J.SYNTHMET.2024.117756>.
- Ravinuthala, Srinithya, Dhanashree Vijayrao Bomle, H. N. Sindhu, Asha Kiran, Archana, and Saprativ P. Das. 2022. "Novel Technologies Coupling Microbes for Efficient Removal of Known, Emerging, and Unknown Pollutants in Wastewater Treatment." *Synergistic Approaches for Bioremediation of Environmental Pollutants: Recent Advances and Challenges*, January, 199–225. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-91860-2.00009-9>.
- Robertson, John. 2004. "Realistic Applications of CNTs." *Materials Today* 7 (10): 46–52. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(04\)00448-1](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(04)00448-1).
- S Jing, D Wang, S Yin, J Lu, PK Shen, P Tsiakaras. 2019. "P-Doped CNTs Encapsulated Nickel Hybrids with Flower-like Structure as Efficient Catalysts for Hydrogen Evolution Reaction." *Electrochimica Acta* 298:142–49.
- Schiaroli, A., L. Claussner, A. Campari, D. Cirrone, B. Linseisen, A. Friedrich, E. L. Torres de Ritter, M. Kuznetsov, and F. Ustolin. 2025. "A Comprehensive Review on Liquid Hydrogen Transfer Operations and Safety Considerations for Mobile Applications." *International Journal of Hydrogen Energy* 107 (March):164–82. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2024.12.266>.
- Shabbir, M. K., Syed, A. S., and Akhtar, J. 2023. "Smart Multifunctional Polymeric Inks for Supercapacitor Applications." *Smart Multifunctional Nano-Inks*, January, 429–449. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-91145-0.00028-1>.
- Shanavaz, H., Niranjana Kannanugu, Deepak Kasai, K. Yogesh Kumar, M. S. Raghu, M. K. Prashanth, Moonis Ali Khan, Byong Hun Jeon, and E. Linul. 2023. "Covalent Organic Frameworks as Promising Materials: Review on Synthetic Strategies, Topology and Application towards Supercapacitors." *Journal of Energy Storage* 71 (November):108006. <https://doi.org/10.1016/J.EST.2023.108006>.
- Shet, Sachin P., S. Shanmuga Priya, K. Sudhakar, and Muhammad Tahir. 2021. "A Review on Current Trends in Potential Use of Metal-Organic Framework for Hydrogen Storage." *International Journal of Hydrogen Energy* 46 (21): 11782–803. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2021.01.020>.
- Shiva Kumar, S., and V. Himabindu. 2019. "Hydrogen Production by PEM Water Electrolysis – A Review." *Materials Science for Energy Technologies* 2 (3): 442–54. <https://doi.org/10.1016/J.MSET.2019.03.002>.

- Shiva Kumar, S., and Hankwon Lim. 2022. "An Overview of Water Electrolysis Technologies for Green Hydrogen Production." *Energy Reports* 8 (November):13793–813. <https://doi.org/10.1016/J.EGYR.2022.10.127>.
- SL Douvartzides, FA Coutelieris, PE Tsiakaras. 2003. "On the systematic optimization of ethanol fed SOFC-based electricity generating systems in terms of energy and exergy." *Journal of Power Sources*, 114(2), 203–212.
- Soni, S. K., Thomas, B., and Kar, V. R. 2020. "A Comprehensive Review on CNTs and CNT-Reinforced Composites: Syntheses, Characteristics and Applications." *Materials Today: Proceedings* 25: 101546. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101546>.
- Tan, Weng Cheong, Lip Huat Saw, Hui San Thiam, Jin Xuan, Zuansi Cai, and Ming Chian Yew. 2018. "Overview of Porous Media/Metal Foam Application in Fuel Cells and Solar Power Systems." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 96 (November):181–97. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2018.07.032>.
- Tomar, S., and V.K. Singh. 2021. "Review on Synthesis and Application of MIL-53." *Materials Today: Proceedings* 43 (10): 3291–3296. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.02.179>
- Umar, Ahmad Abulfathi, and Mohammad Mozahar Hossain. 2025. "Hydrogen Storage via Adsorption: A Review of Recent Advances and Challenges." *Fuel* 387 (May):134273. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2024.134273>.
- Veerasamy, Uma Shankar, Suganya Palani, Yuttana Mona, Chatchawan Chaichana, Pana Suttakul, and Ramnarong Wanison. 2024. "Investigation on Electrochemical Behavior of RGO Nanosheet Supported Cobalt Doped Vanadium Pentoxide Nanorods as a Battery Type Asymmetric Capacitor Device." *Journal of Energy Storage* 84 (April):110956. <https://doi.org/10.1016/J.EST.2024.110956>.
- Wang, H. Z., D. Y.C. Leung, M. K.H. Leung, and M. Ni. 2009. "A Review on Hydrogen Production Using Aluminum and Aluminum Alloys." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13 (4): 845–53. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2008.02.009>.
- Y Liu, B Huang, X Chen, Z Tian, X Zhang, P Tsiakaras, PK Shen. 2020. "Electrocatalytic production of ammonia: biomimetic electrode–electrolyte design for efficient electrocatalytic nitrogen fixation under ambient conditions." *Applied Catalysis B: Environmental*, 271, 118919.
- Yan, Yan, Jiaqiao Zhang, Guangzhao Li, Weihao Zhou, and Zhonghua Ni. 2024. "Review on Linerless Type V Cryo-Compressed Hydrogen Storage Vessels: Resin Toughening and Hydrogen-Barrier Properties Control." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 189 (January):114009. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2023.114009>.
- Yin, Yufeng, Qianjun Liu, Jing Wang, and Yiting Zhao. 2022. "Recent Insights in Synthesis and Energy Storage Applications of Porous Carbon Derived from Biomass Waste: A Review." *International Journal of Hydrogen Energy* 47 (93): 39338–63. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2022.09.121>.

- Yue, Meiling, and Hugo C. L. Garcia. 2021. "Hydrogen Energy Systems: A Critical Review of Technologies, Applications, Trends and Challenges." **Renewable and Sustainable Energy Reviews** 146 (September): 111180. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111180>.
- "Zeolites." 2021. <https://doi.org/10.3390/Inorganics9060045>.
- Zhang, Maolin, Tao Ning, Peng Sun, Dongyan Zhang, Yangxi Yan, and Zhimin Li. 2018. "Poisoning Mechanisms of Mn-Containing Additives on the Performance of TiO₂ Based Lambda Oxygen Sensor." *Sensors and Actuators B: Chemical* 267 (August):565–69. <https://doi.org/10.1016/J.SNB.2018.04.006>.
- Zhang, Shidong, Steffen Hess, Holger Marschall, Uwe Reimer, Steven Beale, and Werner Lehnert. 2024. "OpenFuelCell2: A New Computational Tool for Fuel Cells, Electrolyzers, and Other Electrochemical Devices and Processes." *Computer Physics Communications* 298 (May):109092. <https://doi.org/10.1016/J.CPC.2024.109092>.
- Zhang, Xiaocheng, Pengxiao Liu, and Ying Zhang. 2023. "The Application of MOFs for Hydrogen Storage." *Inorganica Chimica Acta* 557 (November):121683. <https://doi.org/10.1016/J.ICA.2023.121683>.
- Zhang, Xin, Zihan Leng, Mingxia Gao, Jianjiang Hu, Fang Du, Jianhua Yao, Hongge Pan, and Yongfeng Liu. 2018. "Enhanced Hydrogen Storage Properties of MgH₂ Catalyzed with Carbon-Supported Nanocrystalline TiO₂." *Journal of Power Sources* 398 (September):183–92. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2018.07.072>.