



Τ.Ε.Ι ΠΑΤΡΑΣ  
Σ.Τ.Ε.Φ  
ΤΜΗΜΑ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΙΑΣ  
ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

## ΤΙΤΛΟΣ

**ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΑΙ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΩΣ ΦΟΡΕΑΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ**



**ΣΠΟΥΔΑΣΤΗΣ: ΑΝΔΡΕΑΣ ΠΑΠΑΕΜΜΑΝΟΥΗΛ**  
**ΕΙΣΗΓΗΤΗΣ: ΗΛΙΑΣ ΣΤΑΘΑΤΟΣ**

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΗΡΙΑ

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου για την υπομονή που επέδειξαν και την στήριξη, ηθική και οικονομική, που μου προσέφεραν καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου. Επίσης ευχαριστώ θερμά το Τ.Ε.Ι. ΠΑΤΡΑΣ και τους καθηγητές του για τις γνώσεις που αποκόμισα κατά τη φοίτηση μου στο τμήμα της ηλεκτρολογίας της Σ.Τ.Ε.Φ, και ιδιαίτερα τον εισηγητή της Πτυχιακής μου εργασίας κ. Ηλία Σταθάτο, για την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγηση του, στην αποπεράτωση της εργασίας.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ήδη από τις αρχές του 1950 έκανε δειλά την εμφάνισή του, με μορφή φιλοσοφικού στοχασμού το ενεργειακό πρόβλημα. Παρά το γεγονός ότι το 1950 τα εκτιμώμενα εκμεταλλεύσιμα αποθέματα είχαν επάρκεια 20 χρόνων, επικρατούσε κάποια νηφαλιότητα σε σχέση με την ενεργειακή τροφοδότηση. Με την εμφάνιση της ενεργειακής κρίσης του 1973 άρχισε και η συνειδητοποίηση του ενεργειακού προβλήματος.

Μια πολλά υποσχόμενη στρατηγική αντιμετώπισης του ενεργειακού προβλήματος είναι η εκμετάλλευση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας για συνδυασμένη παραγωγή ενέργειας και υδρογόνου. Αυτή η οικονομία «καθαρής ενέργειας»-υδρογόνου, στοχεύει στην όσο το δυνατόν συντομότερη αντικατάσταση των συμβατικών ορυκτών καυσίμων από το υδρογόνο. Τα οφέλη θα είναι πολλαπλά. Ενεργειακή αυτάρκεια, οικονομική ανεξάρτηση από την οικονομία των υδρογονανθράκων, ενεργειακή αποκέντρωση και προστασία του περιβάλλοντος.

Σκοπός της πτυχιακής εργασίας είναι να παρουσιάσει τις εξελίξεις στην τεχνολογία του υδρογόνου, ως φορέα ενέργειας, την συνδυασμένη παραγωγή του από συστήματα ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, με θερμοχημική διαδικασία, αναμόρφωση ατμού, μερική οξείδωση, επεξεργασία φυσικού αερίου, ηλεκτρόλυση νερού, αναμόρφωση βιομάζας, θερμικός διαχωρισμός και τις προοπτικές που ανοίγονται στο μέλλον από την οικονομία υδρογόνου. Επίσης θα μάθουμε πως γίνετε η αποθήκευση του υδρογόνου μέσω συμπίεσης H<sub>2</sub> ως αέριο, σε υγρή μορφή, κρυογονικό υγρό, σε νανοσωλήνες άνθρακα.

Στο **πρώτο κεφάλαιο** αναφέρονται γενικά στοιχεία για το υδρογόνο. Παρουσιάζεται η ιστορική διαδρομή της ανακάλυψης και της τεχνολογικής έρευνας του υδρογόνου και αναλύονται οι φυσικές και χημικές του ιδιότητες.

Στο **δεύτερο κεφάλαιο** περιγράφεται συνοπτικά η χρησιμοποίηση του υδρογόνου ως φορέα ενέργειας όπως επίσης πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα του υδρογόνου.

Στο  **τρίτο κεφάλαιο** αναπτύσσονται και αναλύονται όλες οι εφαρμοσμένες αλλά και μελλοντικές μέθοδοι για την παραγωγή υδρογόνου. Επικεντωνόμαστε κυρίως σε καθαρούς και καινοτόμους τρόπους παραγωγής υδρογόνου, όπως η ηλεκτρόλυση, η αναμόρφωση βιομάζας, θερμοχημική διαδικασία, αναμόρφωση ατμού, μερική οξείδωση, επεξεργασία φυσικού αερίου και από Α.Π.Ε.

Το **τέταρτο κεφάλαιο** είναι μια ανάλυση των εφαρμοσμένων τρόπων αποθήκευσης. Διακρίνονται σε τέσσερις βασικές μέθοδοι αποθήκευσης α) Συμπύεση H<sub>2</sub> ως αέριο, β) Σε υγρή μορφή, γ) Κρυογονικό υγρό, δ) Σε νανοσωλήνες άνθρακα.

### Summary

Already, since the beginning of 1950, the energy matter have made slowly its appearance with a form of a philosophical thought. Despite the fact that 1950 the estimated exploited reserves had a sufficiency for 20 years, there have been a soberness referring to the energy matter. With the appearance of energy crisis in 1973 had begun the awareness concerning the energy matter.

A very promising strategy to solve the energy matter is the exploitation of the renewable sources of energy, for combined production of energy and hydrogen. This “pure energy” hydrogen economy aims to the replacement of the conventional mineral fuels by hydrogen, as soon as possible. The benefits are going to be multiple. Energy sufficiency, economical independence from hydrocarbon economy, economic decentralization and environmental protection.

In the first chapter, there are some general data for hydrogen. It is presented the historical trip to discovery and technological survey to hydrogen, and are being analyzed the physical and the chemical properties of it.

In the second chapter, there is a brief description referring to hydrogen as energy. There are, also, advantages and disadvantages of it.

In the third chapter, there is a description and analysis of the applied and futured methods for the production of hydrogen. We are focusing, mostly, in pure and innovative methods for the production of hydrogen, such as electroplating, the reform of biomass, thermochemical process, the reform of steam, partial oxidation, the natural gas processing and R.S.E (renewable sources of energy).

The fourth chapter, is an analysis of the applied methods of storage. These methods are categorized in four basic forms of storage: a) the compression of hydrogen as gas, b) in liquid form, c) as a cryogenic liquid and d) nanotubes of hydrocarbons.

## ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1-Εισαγωγή

Γενικά στοιχεία.....	σελ.7
Ιστορικά στοιχεία.....	σελ.8
Φυσικές ιδιότητες H <sub>2</sub> .....	σελ.9
Χημικές ιδιότητες.....	σελ.10

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2- H<sub>2</sub> ως φορέας ενέργειας

Οικονομία υδρογόνου.....	σελ.13
Πλεονεκτήματα H <sub>2</sub> .....	σελ.16
Μεινεκτήματα H <sub>2</sub> .....	σελ.17

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

Παραγωγή H <sub>2</sub> -Διάγραμμα.....	σελ.17
Τρόποι παραγωγής H <sub>2</sub> .....	σελ.19
Τεχνικές μεθόδους παρασκευής H <sub>2</sub> .....	σελ.21

#### Τρόποι παράγωγης H<sub>2</sub> εκτενέστερα

Ηλεκτρόλυση νερού.....	σελ.22
Α.Π.Ε.....	σελ.24

#### Θερμικές διαδικασίες

Παραγωγή απο φυσικό αέριο.....	σελ.28
Παραγωγή με αεριοποίηση άνθρακα.....	σελ.29
Παραγωγή με αεριοποίηση βιομάζας.....	σελ.30
Παραγωγή με αναδόμηση ανανεώσιμων υγρών καυσίμων.....	σελ.31

#### Θερμοχημικές μέθοδοι παραγωγής H<sub>2</sub>

Παραγωγή H <sub>2</sub> απο τα ορυκτά καύσιμα.....	σελ.32
Παραγωγή H <sub>2</sub> απο τη πυρηνική ενέργεια.....	σελ.35

#### Φωτολυτικές μέθοδοι παραγωγής του H<sub>2</sub>

Φωτοβιολογική μέθοδος παραγωγής H <sub>2</sub> .....	σελ.36
Φωτοηλεκτρόλυση.....	σελ.36

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

#### Αποθήκευση H<sub>2</sub>

Γενικότερα για την αποθήκευση H <sub>2</sub> .....	σελ.39
Τρόποι αποθήκευσης H <sub>2</sub> (ειδικότερα)	
Αποθήκευση του H <sub>2</sub> ως συμπιεσμένο αέριο.....	σελ.44

Αποθήκευση H <sub>2</sub> ως κρυογονικό υγρό.....σελ.45	σελ.45
Αποθήκευση H <sub>2</sub> σε υδρίδια μετάλλων.....σελ.45	σελ.45
Ψυγεία αποθήκευσης υγρού H <sub>2</sub> .....σελ.47	σελ.47
Αποθηκευτές στερεού H <sub>2</sub> .....σελ.47	σελ.47
Αποθήκευση H <sub>2</sub> σε μίγματα νανομεταλλικών υδριδίων.....σελ.48	σελ.48
Αποθήκευση H <sub>2</sub> σε νανοδομημένες ενώσεις με άνθρακα.....σελ.50	σελ.50
Μηχανισμοί αποθήκευσης H <sub>2</sub> σε νανοσωλήνες άνθρακα.....σελ. 51	σελ. 51
Αποθήκευση H <sub>2</sub> σε νανοσωλήνες άνθρακα που περιέχουν και προσμίξεις αλκαλίων.....σελ.53	σελ.53
Βιβλιογραφία.....σελ.54	σελ.54

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

### ΕΙΣΑΓΩΓΗ

## ΓΕΝΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Το υδρογόνο είναι ένα χημικό στοιχείο και το συμβολίζουμε με το αγγλικό γράμμα H. Στο περιοδικό σύστημα βρίσκεται στην πρώτη περίοδο, και στην πρώτη ομάδα. Βρίσκεται δηλαδή στην πρώτη θέση.

The image shows a simplified periodic table with a grid of cells. The first cell in the top-left corner is highlighted in red, representing Hydrogen. The rest of the cells are light gray. The table is arranged in two rows: the first row has 18 cells, and the second row has 18 cells, with the first cell of the second row being empty.

Το υδρογόνο είναι το στοιχείο με τη μεγαλύτερη αφθονία στο σύμπαν. Στη γη, η ποσότητα του υδρογόνου είναι πολύ μικρότερη από αυτήν του σύμπαντος. Σε σχέση με το συνολικό βάρος της γης, είναι περίπου σε αναλογία 0.12% προς όλο τον όγκο της γης και σε σχέση μόνο με την γήινη επιφάνεια σε ποσοστό 1.02% . Παρόλα αυτά κάθε έκτο άτομο στην γήινη επιφάνεια είναι άτομο υδρογόνου.

Είναι συστατικό στοιχείο του νερού σε αναλογία με τη μάζα του νερού 11.19% και σχεδόν όλων των οργανικών ενώσεων, οπότε υδρογόνο βρίσκουμε σε χημικές ενώσεις σχεδόν σε όλους τους ζωτικούς οργανισμούς. Παρόλα αυτά σε καθαρή μορφή δεν εμφανίζεται πάνω στην γη.

Το υδρογόνο είναι το ελαφρύτερο εκ των χημικών στοιχείων. Το συνηθέστερο ισότοπο, αποτελείται από ένα πρωτόνιο και ένα ηλεκτρόνιο και ονομάζεται πρώτιο. Το πρώτιο έχει ατομική μάζα 1.008, το δευτέριο με ατομική μάζα 2.014 έχει ένα επιπρόσθετο νετρόνιο και το τρίτιο με ατομική μάζα 3.016, έχει δύο νετρόνια επιπλέον στον πυρήνα.



Σε κανονικές συνθήκες, δηλαδή συνθήκες όπως εμφανίζονται στην γη, δεν παρουσιάζεται το ατομικό υδρογόνο. Παρά ταύτα, εμφανίζεται ως δυατομικό μόριο  $H_2$  σε μορφή άοσμου και άχρωμου αερίου.

## ΙΣΤΟΡΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Το υδρογόνο ανακαλύφθηκε από τον Άγγλο χημικό και φυσικό Henry Cavendish το έτος 1766, όταν πειραματιζόταν με υδράργυρο και με διάφορα οξέα. Όταν ένωσε τα δύο αυτά στοιχεία, εμφανίστηκαν στο μείγμα μικρές φουσκάλες αερίου. Σε περαιτέρω ανάλυση του παραγόμενου αερίου, δεν μπόρεσε να το αναγνωρίσει ως κάποια από τις δύο ουσίες (υδράργυρος, οξέα). Παρότι υπέθεσε λάθος ότι το υδρογόνο ήταν συστατικό του υδράργυρου, μπόρεσε να περιγράψει καλά τις ιδιότητες του.

Μια πιο λεπτομερής ανάλυση πραγματοποιήθηκε από τον Antoine Lavoisier. Ο Γάλλος χημικός ανακάλυψε το αέριο στα 1787, παράλληλα με τον Cavendish, όταν ήθελε σε ένα πείραμά του να δείξει ότι σε χημικές αντιδράσεις δεν παράγεται ή χάνεται ποσότητα μάζας. Θέρμανε νερό σε ένα κλειστό δοχείο κι άφησε τον ατμό σε άλλο σημείο να υγροποιηθεί.

Με αυτόν τον τρόπο διαπίστωσε ότι η μάζα του υγροποιημένου ατμού ήταν λίγο μικρότερη από την αρχική μάζα. Όμως δημιουργήθηκε ένα αέριο του οποίου η μάζα, αντιστοιχούσε στην εκλιπούσα μάζα. Έτσι ανακάλυψε ένα νέο αέριο και ταυτόχρονα απέδειξε και την θεωρία του για την αρχή διατήρησης της μάζας.

Ο Lavoisier προχώρησε σε περαιτέρω εξέταση του αερίου με μια διαδικασία στην οποία έκαψε το αέριο. Το ονόμασε αρχικά «εύφλεκτο αέρα». Σε επόμενα πειράματα που έκανε, έδειξε ότι από το αέριο μπορεί και αντίστροφα να παραχθεί νερό. Το ονόμασε έτσι hydro-gene (υδρο-γόνο).

Στα 1839 ο Sir William Grove έδειξε την λειτουργικότητα ενός κύτταρου καυσίμου που χρησιμοποιούσε υδρογόνο. Το κύτταρο καυσίμου αποτελούνταν από θεϊκό οξύ και ηλεκτρόδιο πλατίνας.

Με την ανακάλυψη της δυναμοηλεκτρικής αρχής από τον Werner von Siemens στα 1866 και την περαιτέρω εξέλιξη των συμβατικών γαλβανικών στοιχείων, το κύτταρο καυσίμου έχασε αρχικά τη σημαντικότητά του στο τέλος του 19ου αιώνα.



## Φυσικές ιδιότητες υδρογόνου

Όπως και τα περισσότερα αέρια, το μόριο του υδρογόνου είναι διατομικό. Το αέριο υδρογόνο είναι πολύ πιο ελαφρύ από τον αέρα. Συγκεκριμένα, στους  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  το υδρογόνο έχει πυκνότητα  $0.0899\text{ kg m}^{-3}$  περίπου δέκα φορές μικρότερη από αυτή του αέρα και για αυτό το λόγο δε βρίσκεται σε μεγάλες ποσότητες στην ατμόσφαιρα αφού σε συνδυασμό με τη μικρή του μάζα μπορεί να διαφύγει από τις βαρυντικές δυνάμεις της γης. Με εξαίρεση το ήλιο, το υδρογόνο έχει το χαμηλότερο σημείο βρασμού ( $20\text{ }^{\circ}\text{K}$ ) και πήξεως ( $14\text{ }^{\circ}\text{K}$ ). Υδρογόνο σε υγρή φάση επιτεύχθηκε πρώτη φορά από τον Άγγλο χημικό Sir James Dewar το 1898, είναι άχρωμο σε μικρές ποσότητες αλλά ανοιχτό μπλε σε λεπτά δείγματα. Το στερεό υδρογόνο είναι επίσης άχρωμο.

Στη φύση συναντώνται τρία διαφορετικά ισότοπα. Το ισότοπο που αποτελεί το 9,98% των ατόμων υδρογόνου ονομάζεται πρώτιο ( $1\text{H}$ ) και αποτελείται από ένα πρωτόνιο και ένα ηλεκτρόνιο. Σε ποσοστό 0,02% συναντούμε ένα δεύτερο ισότοπο, το δευτέριο ( $2\text{H}$  ή  $\text{D}$ ) το οποίο αποτελείται από ένα πρωτόνιο, ένα νετρόνιο και ένα ηλεκτρόνιο. Το δευτέριο χρησιμοποιείται σε πλήθος επιστημονικών εφαρμογών. Τέλος, το τρίτο ισότοπο ονομάζεται τρίτιο ( $3\text{H}$  ή  $\text{T}$ ) αποτελούμενο από ένα πρωτόνιο, δύο νετρόνια και ένα ηλεκτρόνιο και αντιστοιχεί ένα σε 10000 άτομα υδρογόνου. Το τρίτιο είναι ραδιενεργό με χρόνο ημίσειας ζωής τα 12,4 χρόνια. Στις κανονικές συνθήκες εκφράζεται ως αέριο και έχει τα εξής χαρακτηριστικά:

- Εύφλεκτο
- Άχρωμο
- Άοσμο
- Άγευστο
- Μη δηλητηριώδες
- Μη οξειδωτικό
- Αμέταλλο
- Διατομικό

## ΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

Τα μόρια του υδρογόνου δίστανται σε απλά άτομα ( $H_2 \rightarrow 2H$ ) εφόσον παρασχεθεί σ' αυτά ενέργεια ίση ή μεγαλύτερη απ' αυτήν που απαιτείται για τη διάσπαση του υπάρχοντος χημικού δεσμού. Η ενέργεια διάστασης του μοριακού υδρογόνου είναι ίση

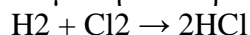
με  $104 \text{ kcal/mol}$  και είναι δυνατό να προσφερθεί όταν π.χ. το αέριο έλθει σε επαφή μ' ένα λευκοπυρωμένο νήμα βολφραμίου ή κατά τη δημιουργία ηλεκτρικής εκκένωσης μέσα στη μάζα του. Αν το ατομικό υδρογόνο σχηματίζεται υπό ελαττωμένη πίεση, διατηρείται σ' αυτή την κατάσταση για σχετικά μεγάλο χρονικό διάστημα, π.χ. για  $0,3 \text{ s}$  υπό πίεση

$0,5 \text{ mmHg}$ . Το ατομικό υδρογόνο είναι εξαιρετικά δραστικό από χημικής απόψεως. Ενώνεται με τα περισσότερα χημικά στοιχεία, σχηματίζοντας υδρίδια, όπως είναι π.χ. το υδρίδιο του νατρίου ( $\text{NaH}$ ), ή ανάγει τα οξείδια των μετάλλων, επαναφέροντας τα αντίστοιχα μέταλλα στην ελεύθερη κατάσταση. Οι επιφάνειες των μετάλλων, τα οποία δεν ενώνονται με το ατομικό υδρογόνο προκειμένου να σχηματίσουν υδρίδια (όπως π.χ. του λευκόχρυσου), καταλύουν την αντίδραση επανασύνδεσης των ατόμων υδρογόνου σε

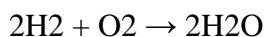
μόρια υδρογόνου, ενώ η θερμότητα που απελευθερώνεται από την αντίδραση αυτή είναι δυνατόν να οδηγήσει τη μεταλλική επιφάνεια στη κατάσταση της λευκοπύρωσης.

Το μοριακό υδρογόνο είναι δυνατόν να αντιδράσει με πολλά χημικά στοιχεία και ενώσεις, αλλά στη συνήθη θερμοκρασία οι ταχύτητες των αντίστοιχων αντιδράσεων είναι τόσο μικρές, ώστε να θεωρούνται αμελητέες. Η φαινομενική αυτή αδράνεια του μοριακού υδρογόνου συνδέεται και με την υψηλή ενέργεια διάστασης των μορίων του. Σε υψηλές θερμοκρασίες, εντούτοις, οι ρυθμοί αυτών των αντιδράσεων γίνονται σημαντικοί.

Το υδρογόνο σχηματίζει με ορισμένα αέρια σώματα όπως είναι το χλώριο και το οξυγόνο, εκρηκτικά μίγματα, τα οποία εκρήγνυνται βιαίως όταν υποστούν την κατάλληλη διέγερση. Έτσι, ένα μίγμα υδρογόνου και χλωρίου αντιδρά με εκρηκτικό τρόπο όταν φωτίζεται από ορισμένες ακτινοβολίες ή κατά την ανάπτυξη σπινθήρων, παρέχοντας υδροχλώριο σύμφωνα με την αντίδραση:



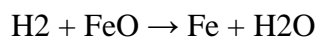
Τα μίγματα υδρογόνου και οξυγόνου αντιδρούν με υπολογίσιμες ταχύτητες μόνο σε θερμοκρασίες υψηλότερες των  $300^\circ \text{C}$ , σύμφωνα με την αντίδραση:



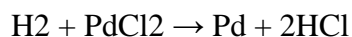
Τέτοια μίγματα περιεκτικότητας σε υδρογόνο μεταξύ 4 και 75% αναφλέγονται όταν θερμαίνονται στους  $550\text{-}600^\circ \text{C}$  ή φέρονται σε επαφή με έναν καταλύτη, έναν σπινθήρα ή

μία φλόγα. Η έκρηξη ενός μίγματος υδρογόνου και οξυγόνου αναλογίας 2:1 είναι εξαιρετικά βίαιη. Το υδρογόνο αντιδρά με όλα σχεδόν τα μέταλλα και τα αμέταλλα χημικά στοιχεία σε υψηλές θερμοκρασίες. Κάτω από αυξημένες θερμοκρασίες και πιέσεις, το υδρογόνο ανάγει τα οξείδια των περισσότερων μετάλλων και πολλά

μεταλλικά άλατα προς ελεύθερα μέταλλα. Παραδείγματος χάριν, αντιδρά με το πρωτοξείδιο του σιδήρου, σχηματίζοντας μεταλλικό σίδηρο και νερό:



ή με το χλωριούχο παλλάδιο προς μεταλλικό παλλάδιο και υδροχλώριο:



Το υδρογόνο απορροφάται από πολλά στοιχεία μετάπτωσης σχηματίζοντας υδρίδια

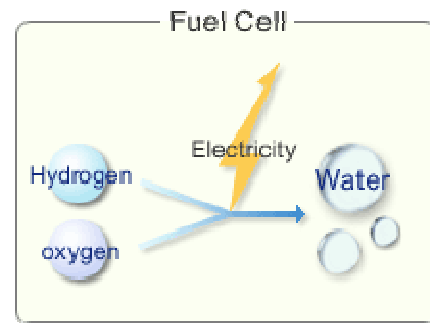
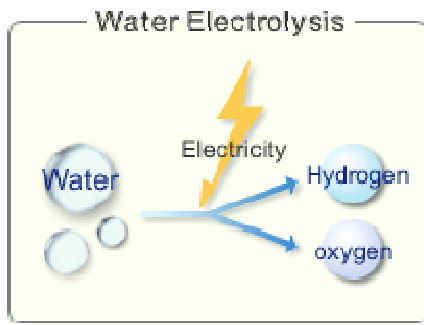
μεταλλικής κατασκευής, δηλαδή μια μορφή κράματος. Σ' αυτά, το κρυσταλλικό πλέγμα του μετάλλου απλώς διαστέλλεται ώστε να περιλάβει τα άτομα του υδρογόνου, τα οποία τοποθετούνται σε διαπλεγματικές θέσεις, χωρίς να συμβαίνει κάποια πραγματική χημική μεταβολή.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

### ΥΔΡΟΓΟΝΟ ΩΣ ΦΟΡΕΑΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

Το υδρογόνο θεωρείται από πολλούς ως το ενεργειακό μέσο του μέλλοντος που θα αντικαταστήσει τα συμβατικά υγρά και αέρια καύσιμα τόσο σε σταθερές εφαρμογές, όσο και στον τομέα των μεταφορών. Το υδρογόνο, μολονότι βρίσκεται σε αφθονία στη φύση, εμφανίζεται μόνο σε μορφή χημικών ενώσεων και μιγμάτων και απαιτούνται υψηλά ποσά ενέργειας για την παραγωγή του. Η πληθώρα των πηγών υδρογόνου, όπως το νερό ή οι υδρογονάνθρακες, σε συνδυασμό με την ποικιλία των Η πληθώρα των πηγών υδρογόνου, όπως το νερό ή οι υδρογονάνθρακες, σε συνδυασμό με την ποικιλία των μεθόδων εξαγωγής του από τις χημικές ενώσεις και τα μίγματα στα οποία εμφανίζεται, αποτελούν τους κύριους λόγους για τους οποίους θεωρείται το απόλυτο καύσιμο. Έχει εκφραστεί η άποψη ότι η εισαγωγή του υδρογόνου στον ενεργειακό χάρτη θα οδηγήσει στην εγκαθίδρυση ενός καθεστώτος «ενεργειακής δημοκρατίας» ανά την υφήλιο.

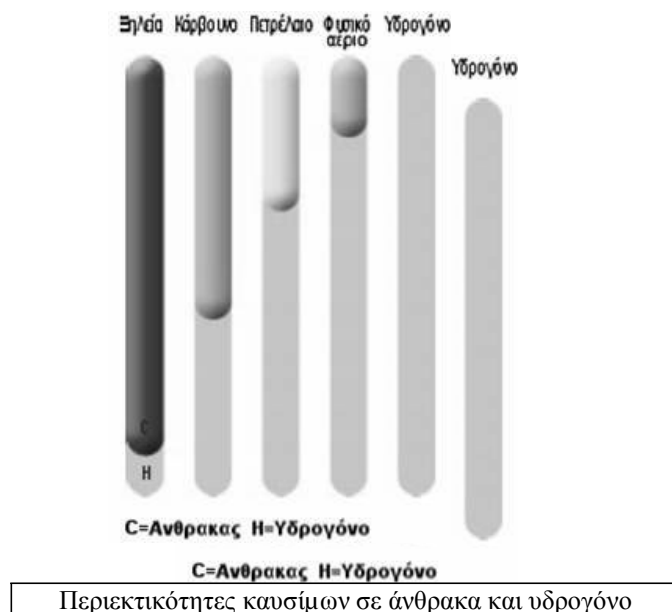
Η τεχνολογία του υδρογόνου εκμεταλλεύεται το φαινόμενο της ένωσης του υδρογόνου με το οξυγόνο για την παραγωγή νερού, δηλαδή την αντίστροφη διαδικασία της ηλεκτρόλυσης. Οι συσκευές που μετατρέπουν τη χημική ενέργεια του υδρογόνου σε ηλεκτρική μέσω αυτής της διαδικασίας ονομάζονται κυψέλες καυσίμου, ενώ οι συσκευές που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή υδρογόνου από τη διάσπαση μορίων νερού ονομάζονται ηλεκτρολύτες. Οι βασικές διεργασίες που εκμεταλλεύονται οι τεχνολογίες υδρογόνου φαίνονται στο σχήμα



### Ηλεκτρόλυση – Κυψέλη καυσίμου

Μάλιστα αυτή τη στιγμή γίνονται σημαντικές προσπάθειες, κυρίως στα ιδιαίτερα ανεπτυγμένα κράτη, για τη μετατροπή της προσαρμοσμένης στα συμβατικά καύσιμα υποδομής σε υποδομή με βάση το υδρογόνο. Ενδεικτικά, η Ισλανδία, προβλέπει σε μία υποδομή πλήρως βασισμένη στο υδρογόνο μέχρι το 2030-2040, ενώ μέχρι το 2030 στόχος του υπουργείου ενέργειας των Η.Π.Α. είναι η αντικατάσταση του 10% της ενεργειακής κατανάλωσης από ενέργεια υδρογόνου.

Η τάση κατανάλωσης καυσίμων όλο και λιγότερης περιεκτικότητας σε άνθρακα είναι ιστορικά εμφανής. Το υδρογόνο απαλλαγμένο από κάθε ποσό άνθρακα μπορεί να προσφέρει αρκετή ενέργεια για καθημερινές χρήσεις όπως η ηλεκτροδότηση κτιρίων ή η κίνηση των μεταφορικών μας μέσων.



## Οικονομία υδρογόνου

Η οικονομία υδρογόνου αποτελεί την πιο ελκυστική λύση όσων αφορά την κάλυψη των ενεργειακών αναγκών στο άμεσο μέλλον. Μπορούμε να φανταστούμε την οικονομία υδρογόνου σαν ένα συνδεδεμένο δίκτυο

- από χημικές διεργασίες οι οποίες παράγουν υδρογόνο από φυσικά καύσιμα, τη βιομάζα ή την ηλεκτρόλυση του νερού
- αποθήκευσης του παραγόμενου υδρογόνου με φυσικές ή χημικές μεθόδους
- μετατροπή της ενέργειας της οποίας φέρεται από το υδρογόνο σε ηλεκτρική ενέργεια και θερμότητα στο σημείο ζήτησης

Οι ενεργειακές απαιτήσεις του επόμενου αιώνα μπορούν να καλυφθούν από αυτό ακριβώς το μοντέλο. Χρησιμοποιώντας την ηλιακή ενέργεια για την ηλεκτρόλυση του νερού και παράγοντας ενέργεια με τη χρήση του υδρογόνου που παράγεται με μόνο παραπροϊόν νερό έχουμε πετύχει έναν κύκλο παραγωγής ενέργειας μεγάλης απόδοσης και ελάχιστων ρύπων.

Προς το παρόν, αρκετά επιστημονικά και τεχνικά θέματα πρέπει να επιλυθούν πρώτα. Κάθε τομέας της οικονομίας υδρογόνου, η παραγωγή υδρογόνου δηλαδή, η αποθήκευση του και η εκμετάλλευση του έχει ιδιαίτερες απαιτήσεις. Μόνο όταν ικανοποιητικές λύσεις δοθούν, μπορεί το συνολικό κόστος να γίνει συγκρίσιμο με αυτό των σύγχρονων πηγών ενέργειας με τελικό στόχο την πλήρη αντικατάσταση της υπάρχουσας υποδομής με μία νέα, στηριζόμενη στο υδρογόνο.

Για να επιτευχθεί κάτι τέτοιο χρειάζεται κάτι περισσότερο από απλή βελτίωση των σημερινών σχετικών τεχνολογιών. Θα πρέπει αντιθέτως να γίνουν θεμελιώδους σημασίας πρόοδοι σε μία πληθώρα επιστημονικών πεδίων όπως η φυσική, η χημεία ή η επιστήμη των υλικών. Νέα υλικά χρειάζονται για τη χρήση τους όπως μεμβράνες, καταλύτες ή αποθηκευτικά μέσα. Προκειμένου όμως να γίνει εφικτό αυτό χρειάζεται μία προσέγγιση η οποία δεν περιορίζεται στη γνώση ενός μόνο γνωστικού πεδίου αλλά αντιθέτως προκύπτει ως αποτέλεσμα συνδυασμού περισσότερων του ενός.

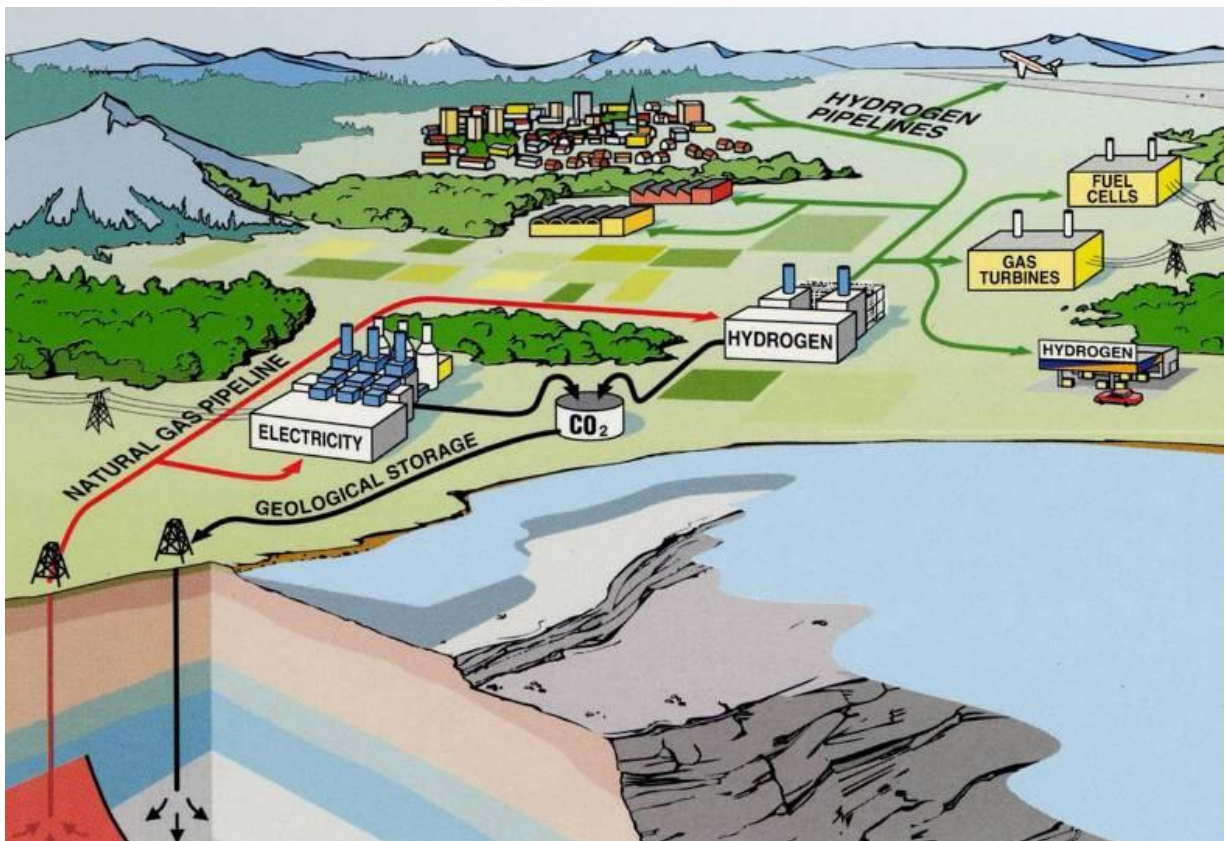
Σαν μέρος της επιστήμης και της τεχνολογίας το οποίο βρίσκεται σε πρώιμα, σχετικά, στάδια ανάπτυξης, το βάρος δίνεται στην πειραματική διαδικασία. Ωστόσο εξίσου ιδιαίτερης σημασίας αποτελεί η ανάπτυξη και η εκμετάλλευση θεωρητικών μοντέλων με μεθόδους προσομοίωσης προκειμένου να βοηθηθεί το πείραμα και να ξεχωρίσουν κάποιες κατευθύνσεις για προσοδοφόρα έρευνα. Οι δραματικές πρόοδοι στην υπολογιστική ισχύ τα τελευταία χρόνια και σε συνδυασμό με τη χρήση υπολογιστικών συστημάτων παράλληλης επεξεργασίας έχουν διευκολύνει πολύ τη θεωρητική μελέτη δίνοντας μοντέλα για την κατάλυση, την αποθήκευση, τη λειτουργία των κυψελών καυσίμου κ.ο.κ.

Επίσης ένα τομέας του οποίου η εξέλιξη αποτελεί καθοριστικό παράγοντα στην εξέλιξη της οικονομίας υδρογόνου είναι η επιστήμη και η τεχνολογία στη κλίμακα του νανομέτρου. Υλικά προοριζόμενα για την αποθήκευση υδρογόνου ή για ηλεκτρόδια κυψελών καυσίμου βελτιώνουν την επίδοση τους ραγδαία όταν αυτά αποκτήσουν νανοκρυσταλλική δομή. Ο λόγος είναι ότι τα υλικά αυτά παρουσιάζουν ιδιαίτερες ιδιότητες οι οποίες οφείλονται στο μεγάλο λόγο επιφάνειας όγκου των θεμελιωδών λίθων τους.

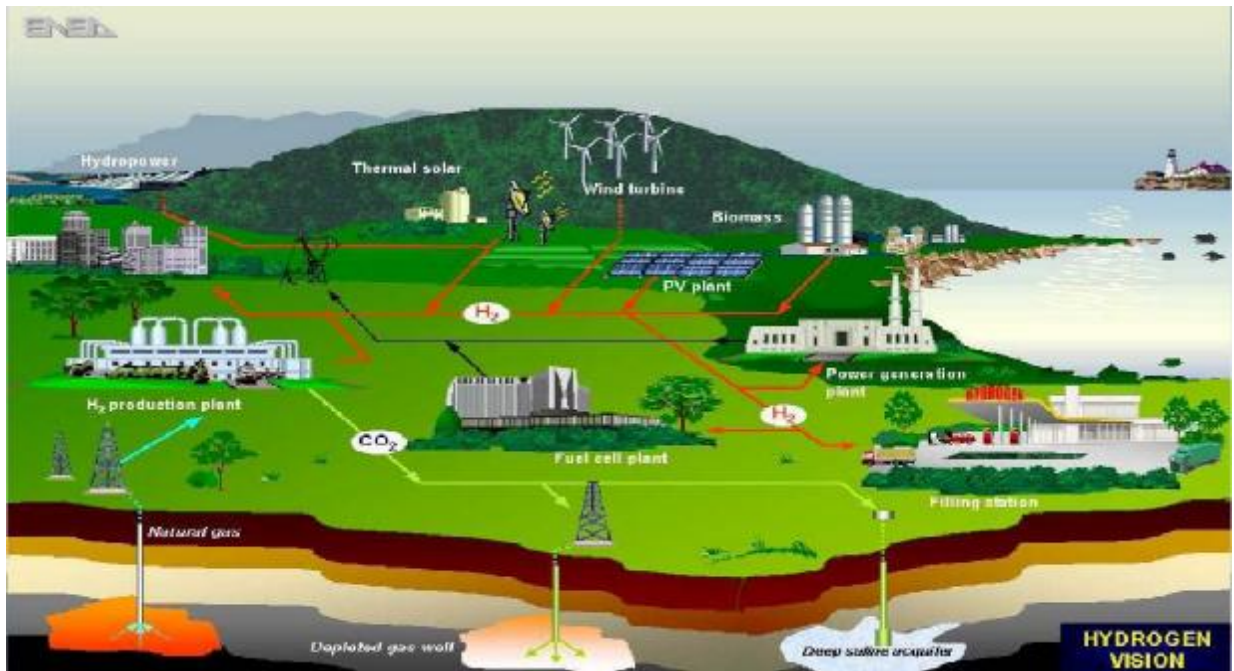
Η κατάλυση είναι εκ φύσεως παρατηρούμενη στην κλίμακα του νανομέτρου. Κατανοώντας τις χημικές και φυσικές διεργασίες που χαρακτηρίζουν τις καταλυτικές διεργασίες, μπορούμε να αυξήσουμε την απόδοση και την κινητική αυτών. Κατασκευάζοντας βελτιωμένους καταλυτές μπορεί να δοθεί μεγάλη ώθηση σε πολλούς τομείς της οικονομίας υδρογόνου. Αυτό γίνεται εύκολα αντιληπτό κατανοώντας πως η κατάλυση παίζει κεντρικό ρόλο τόσο στην παραγωγή όσο και στην αποθήκευση του υδρογόνου όπως επίσης και στη λειτουργία των κυψελών καυσίμου.

Το θέμα της οικονομίας υδρογόνου, θα πρέπει επίσης να σημειωθεί ότι δεν περιορίζεται σε γνωστά πεδία όπως η φυσική ή χημεία και άλλες θετικές επιστήμες ή σύγχρονες τεχνολογίες. Ωστόσο, αυτή τη στιγμή, η βαρύτητα δίνεται σε αυτά τα πεδία μέχρι. Η οικονομία υδρογόνου είναι ένα ευρύ θέμα και με την εδραίωση της οι επιπτώσεις στο πολιτισμό μας θα είναι τέτοιες ώστε να αποτελέσει αντικείμενο μελέτης των οικονομικών επιστημών ή ακόμα και τις για ανθρωπιστικές επιστήμες όπως η κοινωνιολογία.

## ΟΙΚΟΝΟΜΙΑ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ



# ΤΟ ΟΡΑΜΑ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ



## ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΕΝΑΝΤΙ ΣΥΜΒΑΤΙΚΩΝ ΠΗΓΩΝ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

- Το υδρογόνο έχει το υψηλότερο ενεργειακό περιεχόμενο ανά μονάδα βάρους από οποιοδήποτε άλλο γνωστό καύσιμο, 120,7 kJ/gr και περίπου τρεις φορές μεγαλύτερο από αυτό της συμβατικής βενζίνης.
- Κάνει καθαρή καύση. Όταν καίγεται με οξυγόνο παράγει μόνο νερό και θερμότητα. Όταν καίγεται με τον ατμοσφαιρικό αέρα, ο οποίος αποτελείται περίπου από 68% άζωτο, παράγονται επίσης μερικά οξείδια του αζώτου σε αμελητέο ωστόσο βαθμό.
- Για το λόγο ότι κάνει καθαρή καύση δε συμβάλει στη μόλυνση του περιβάλλοντος. Το ποσό του νερού που παράγεται κατά τη καύση είναι τέτοιο ώστε να θεωρείται επίσης αμελητέο και μη ικανό επομένως να επιφέρει κάποια κλιματολογική αλλαγή δεδομένης ακόμα και μαζικής χρήσης.
- Είναι το ίδιο ακίνδυνο όσο η βενζίνη, το πετρέλαιο diesel ή το φυσικό αέριο. Το υδρογόνο μάλιστα είναι το λιγότερο εύφλεκτο σε απουσία αέρα με θερμοκρασία αυθόρμητης ανάφλεξης τους 585 βαθμούς Κελσίου (230 °C με 480 °C η αντίστοιχη της βενζίνης).
- Μπορεί να συμβάλει στη μείωση του ρυθμού κατανάλωσης των περιορισμένων φυσικών καυσίμων. Αν και σε πολλές περιπτώσεις αυτά τα ίδια καύσιμα χρησιμοποιούνται για την παρασκευή υδρογόνου το ενεργειακό όφελος είναι μεγάλο. Μάλιστα η πιο συμφέρουσα οικονομικά αυτή τη στιγμή μέθοδος παρασκευής υδρογόνου βασίζεται στη μετατροπή του μεθανίου του φυσικού αερίου.
- Μπορεί να παρασκευαστεί με πάρα πολλές μεθόδους σε οποιαδήποτε χώρα και σε οποιοδήποτε μέρος κι επομένως μπορεί να βοηθήσει στην ανάπτυξη αποκεντροποιημένων συστημάτων παραγωγής ενέργειας. Αυτό θα ωφελήσει φτωχότερα και λιγότερο αναπτυγμένα κράτη τα οποία σήμερα εξαρτώνται ενεργειακά από άλλα ισχυρότερα. Επιπλέον, η περίπτωση δυσλειτουργίας ενός συστήματος παραγωγής ενέργειας δε θα επηρεάσει τη λειτουργία των άλλων.



## ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΕΝΑΝΤΙ ΣΥΜΒΑΤΙΚΩΝ ΠΗΓΩΝ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

Όσων αφορά τώρα τα μειονεκτήματα στη χρήση του υδρογόνου ως καύσιμο, τα περισσότερα έχουν να κάνουν με την ελλιπή σημερινή υποδομή και αποτελούν κυρίως τεχνικά προβλήματα τα οποία αναζητούν λύση.

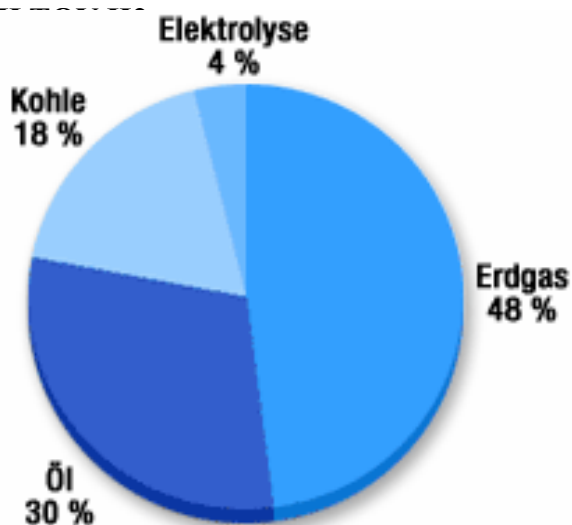
- Ένα πρόβλημα είναι αυτό της αποθήκευσης του. Δεδομένου του ότι το υδρογόνο είναι πολύ ελαφρύ, η συμπίεση μεγάλης ποσότητας σε μικρού μεγέθους δεξαμενή είναι δύσκολη λόγω των υψηλών πιέσεων που χρειάζονται για να επιτευχθεί η υγροποίηση.
- Δεύτερο πρόβλημα αποτελεί η έλλειψη οργανωμένου δικτύου διανομής του.
- Λόγω του παραπάνω και η τιμή του επίσης είναι σχετικά υψηλή σε σύγκριση με αυτή της βενζίνης ή του πετρελαίου. Η περισσότερο διαδεδομένη λόγω χαμηλού κόστους μέθοδος παραγωγής υδρογόνου αυτή τη στιγμή είναι η μετατροπή του φυσικού αερίου. Ωστόσο όσο εξελίσσονται και άλλες μέθοδοι, όπως η μετατροπή της αιολικής ενέργειας, το κόστος θα συνεχίσει να μειώνεται.
- Επίσης αν και στο μεγαλύτερο μέρος των περιπτώσεων το υδρογόνο θεωρείται περισσότερο ασφαλές από οποιοδήποτε άλλο καύσιμο, κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες μπορεί να γίνει εξαιρετικά επικίνδυνο. Για παράδειγμα, μπορεί να εκτοπίσει το οξυγόνο ενός χώρου και να δράσει ως ασφυξιογόνο.
- Αυξημένη είναι και η τιμή των κυψέλων καυσίμου με τις οποίες αυτή τη στιγμή γίνεται η μεγαλύτερη εκμετάλλευση του υδρογόνου ως καύσιμο. Επιπλέον η τεχνολογία τους δε μπορεί να θεωρηθεί ολοκληρωτικά αξιόπιστη αφού προς το παρόν υπάρχουν αρκετά τεχνικά προβλήματα τα οποία αναζητούν αξιόπιστες λύσεις. Κυψέλες προσανατολισμένες για οικιακή και μεταφορική χρήση χαρακτηρίζονται από μικρή ανοχή σε καύσιμα μη υψηλής καθαρότητας. Αυτό με τη σειρά του αυξάνει το κόστος παραγωγής του καυσίμου. Κυψέλες καυσίμου προσανατολισμένες για βιομηχανική χρήση πάλι χαρακτηρίζονται από πολύ υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

### ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

#### ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΓΙΑ ΤΗ ΠΑΡΑ

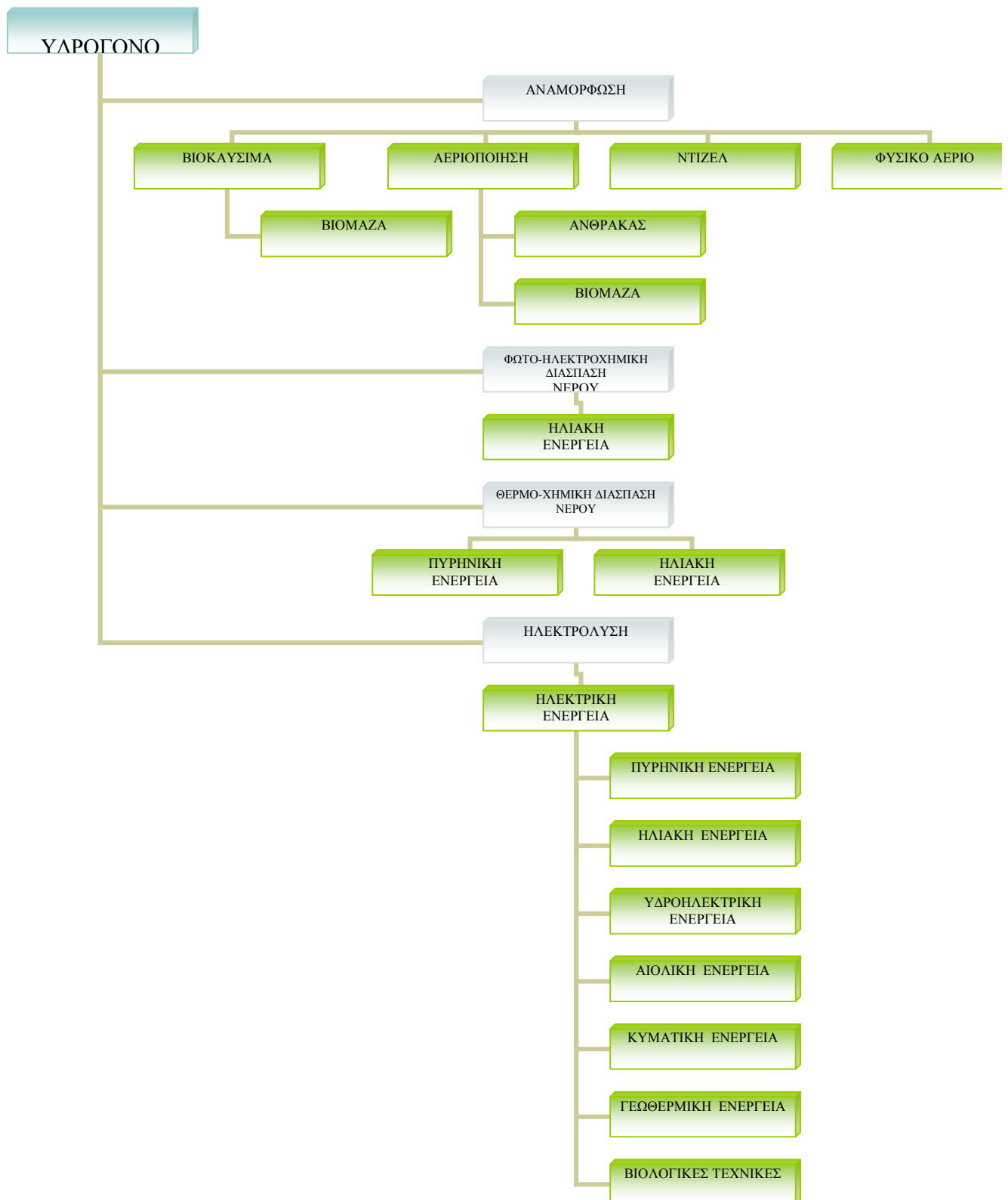
-II



#### ΠΩΣ ΠΑΡΑΓΕΤΑΙ ΣΗΜΕΡΑ ΤΟ ΥΔΡΟΓΟΝΟ

- Αναμόρφωση ορυκτών καυσίμων
  - Υδρογονάνθρακες με Υδρατμούς
  - Παραγωγή  $H_2$  και CO (Αέριο Σύνθεσης)
- Ηλεκτρόλυση του Νερού
  - Χρήση ηλεκτρικής ενέργειας για να διασπαστεί το νερό σε  $O_2$  και  $H_2$
- Ηλεκτρόλυση Υψηλής Θερμοκρασίας
  - Σε πειραματικό επίπεδο
- Βιολογικές Διεργασίες
  - Πολύ συνηθισμένο στην φύση
  - Σε πειραματικό επίπεδο στα εργαστήρια

# ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ



## **ΤΡΟΠΟΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ (ΓΕΝΙΚΟΤΕΡΑ)**

Η παραγωγή του υδρογόνου μπορεί να γίνει:

- A) Είτε με Χημική Μετατροπή
- B) Είτε με Ηλεκτρολυτική Μετατροπή

Έτσι σε αυτό το σημείο θα προσπαθήσουμε να αναπτύξουμε όσον το δυνατόν καλύτερα αυτούς τους δύο τρόπους παραγωγής του υδρογόνου.

### **A) ΧΗΜΙΚΗ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ**

Οι τεχνικές χημικής μετατροπής υδρογονανθράκων για την παραγωγή υδρογόνου συμπεριλαμβάνουν την αεριοποίηση, την αναμόρφωση παρουσία καταλυτών και την μερική οξειδωση. Η αεριοποίηση περιλαμβάνει θέρμανση στους 750°C παρουσία υδρατμών και οξυγόνου, που το διασπούν σε υγρά, αέρια και στερεά προϊόντα. Σε αυτή τη περίπτωση όμως πρέπει να τονιστεί ότι έχουμε παραγωγή ανεπιθύμητου διοξειδίου του άνθρακα (το οποίο συλλέγεται σε ειδικά φίλτρα αν απαιτηθεί) αλλά προς το παρόν είναι από τις πιο φθηνές μεθόδους παραγωγής υδρογόνου προς άμεση χρήση.

### **B) ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ**

Με διάσπαση του νερού κατά την αντίδραση:  $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$   
Είναι η μόνη περίπτωση που δεν έχουμε συμπαραγωγή ανεπιθύμητων ρύπων. Η διάσπαση δε του νερού μπορεί να γίνει με τους κάτωθι τρόπους:

#### **•Ηλεκτρόλυση του νερού (μέσω ΑΠΕ)**

Η πιο «καθαρή» και ασφαλής μέθοδος παραγωγής είναι η ηλεκτρόλυση νερού με χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (ΑΠΕ) όπως η ηλιακή, αιολική και η γεωθερμία. Αυτή η τεχνική μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για την αποθήκευση της ενέργειας από ΑΠΕ σε μορφή υδρογόνου σε κατάλληλες δεξαμενές, το οποίο μπορεί να μετατραπεί ξανά σε ηλεκτρισμό, ιδανικά μέσω κυψελών καυσίμου, σε άλλες περιόδους.

Υπάρχουν δύο (2) ειδών μονάδες ηλεκτρόλυσης αρκετά αναπτυγμένες και οι δύο στις μέρες μας. Πέρα από τη συμβατική ηλεκτρόλυση νερού, όπου χρησιμοποιείται ένα μικρό-πορώδες διάφραγμα για το διαχωρισμό των παραγόμενων αερίων (οξυγόνο στην κάθοδο και υδρογόνο στην άνοδο) από το αλκαλικό διάλειμμα (Αλκαλικές Μονάδες Ηλεκτρόλυσης), κατασκευάζονται σήμερα μονάδες ηλεκτρόλυσης που παράγουν υδρογόνο σε υψηλή πίεση (έως 30bar), οι οποίες αποτελούνται από διπολικές πλάκες/ηλεκτρόδια, ενώ ερευνάται η λειτουργία τους σε πίεση έως 150bar. Επίσης έχουν αναπτυχθεί και μονάδες ηλεκτρόλυσης μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (Μονάδες Ηλεκτρόλυσης τύπου PEM), οι οποίες δεν περιέχουν καυστική ποτάσα (όπως οι αλκαλικές), παράγουν καθαρότερο υδρογόνο, ενώ υπάρχει προοπτική για παραγωγή υδρογόνου υπό πίεση.

#### **•Θερμική καταλυτική διάσπαση**

Πρόκειται ουσιαστικά για τη θερμοχημική διαδικασία διάσπασης του νερού σε υδρογόνο και οξυγόνο. Η μέθοδος αυτή παρουσιάζει υψηλό θεωρητικό βαθμό μετατροπής θερμικής ενέργειας σε υδρογόνο (της τάξης του 50%), ο οποίος είναι υψηλότερος από τον βαθμό απόδοσης της οδού θερμότητα – ηλεκτρισμός – ηλεκτρόλυση. Η μέθοδος ερευνάται ταυτόχρονα για την χρήση τους με νέου τύπου πυρηνικούς αντιδραστήρες (4ης γενιάς), καθώς και άλλες συγκεντρωτικές ηλιακές τεχνολογίες, με πολλαπλά συγκεντρωτικά κάτοπτρα.

#### **•Φωτοκαταλυτική διάσπαση**

Η φωτο-ηλεκτρόλυση αποτελείται από συνδυασμό φωτοβολταϊκών και επιτόπιας ηλεκτρόλυσης. Η μέθοδος αυτή της φωτο-ηλεκτρόλυσης μελετάται τα τελευταία 12 χρόνια (σε εργαστηριακό επίπεδο) και σήμερα υπάρχουν εταιρίες που έχουν κατασκευάσει πρωτότυπα. Ο βαθμός απόδοσης είναι συγκρίσιμος με τα συστήματα φωτοβολταϊκών σε συνδυασμό με μονάδες ηλεκτρόλυσης αλλά προβλήματα θεωρούνται η διαχείριση και η στεγανοποίηση των συλλεκτών που αναγκαστικά πρέπει να καλύπτουν μεγάλες επιφάνειες. Πάντως ως σύστημα η φωτο-ηλεκτρόλυση θεωρείται απλούστερη από το συνδυασμό φωτοβολταϊκών και μονάδας ηλεκτρόλυσης.

#### **•Φωτόλυση, Βίο-φωτόλυση**

Αερόβιες και αναερόβιες μικροβιολογικές διαδικασίες χρησιμοποιούνται για την παραγωγή υδρογόνου από βιομάζα, άλλα απόβλητα σε υγρή μορφή αλλά και φύκια. Οι διαδικασίες αυτές βρίσκονται ακόμη σε πειραματικό στάδιο και σίγουρα θα χρειαστούν ανεπτυγμένες μονάδες καθαρισμού.

**Μερικές από τις γνωστότερες διαδικασίες τεχνικές μεθόδους παρασκευής του υδρογόνου σήμερα, είναι και οι παρακάτω :**

- Από το φυσικό αέριο ή το φωταέριο, με κλασματική διαπίδυση.
- Με την επίδραση του νερού «εν ψυχρώ» σε νάτριο:  
$$\text{H}_2\text{O} + \text{Na} \rightarrow \text{NaOH} + 1/2\text{H}_2$$
- Με την επίδραση υπέρθερμων υδρατμών σε διάλυρο σίδηρο:  
$$4\text{H}_2\text{O} + 3 \text{Fe} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2$$
- Με την επίδραση υπέρθερμων υδρατμών σε διάλυρο άνθρακα:  
$$2\text{H}_2\text{O} + \text{C} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2$$
- Με την επίδραση νερού σε υδρίδιο του ασβεστίου:  
$$2\text{H}_2\text{O} + \text{CaH}_2 \rightarrow \text{Ca(OH)}_2 + 2\text{H}_2$$
- Με την ηλεκτρόλυση του νερού:  
$$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + 1/2\text{O}_2$$
- Από τα οξέα, με αντικατάσταση του H από άτομα κάποιου μετάλλου:  
$$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Zn} \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2$$
- Από τις βάσεις με την επίδραση άλλων επαμφοτεριζόντων στοιχείων:  
$$3\text{KOH} + \text{Al} \rightarrow \text{K}_3\text{AlO}_3 + 3/2\text{H}_2$$
- Με πυρόλυση του μεθανίου:  
$$\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$$
- Με επίδραση του νερού στο μεθάνιο παρουσία νικελίου ως καταλύτη:  
$$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{Ni}} \text{CO} + 3\text{H}_2$$
- Με υδρόλυση του νερού στους 5000°C:  
$$2\text{H}_2\text{O} + \text{ενέργεια} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$$

Θα πρέπει να τονιστεί, ότι από τις παραπάνω μεθόδους παρασκευής του υδρογόνου, μόνο ορισμένες από αυτές μπορούν να χαρακτηριστούν σαν «εμπορικά» αξιοποιήσιμες μεθόδους παρασκευής του. Κι αυτό γιατί, όπως εξάλλου ισχύει και για τα περισσότερα υλικά, προκειμένου να χρησιμοποιηθεί μια οποιαδήποτε μέθοδος παρασκευής στο εμπόριο, θα πρέπει αυτή να χαρακτηρίζεται από προσβάσιμες απαιτήσεις στις αναγκαίες ποσότητες του βασικού υλικού της, στο κόστος πραγματοποίησής της και στην απαιτούμενη ενέργεια που χρειάζεται για την εφαρμογής της. Για το λόγο αυτό, από τις παραπάνω μεθόδους παρασκευής του υδρογόνου, μόνο κάποιες από αυτές μπορούν να χαρακτηριστούν ως «εμπορικά» αξιοποιήσιμες και να χρησιμοποιηθούν μαζικά για την παραγωγή αυτού. Ενδεικτικά, οι διάφορες «εμπορικές» μέθοδοι παρασκευής του υδρογόνου, χωρίζονται σε 3 βασικές κατηγορίες: τις θερμοχημικές, τις ηλεκτρολυτικές και τις φωτολυτικές.

## ΤΡΟΠΟΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ (ΕΚΤΕΝΕΣΤΕΡΑ)

### Ηλεκτρόλυση νερού

Κατά την ηλεκτρόλυση το νερό διασπάται στα βασικά στοιχεία όπου το αποτελούν, υδρογόνο και οξυγόνο με την παροχή ηλεκτρικού ρεύματος. Τα πλεονεκτήματα αυτής της διεργασίας είναι η υψηλής καθαρότητας υδρογόνο που παράγεται. Ωστόσο, αποτελεί ακριβή μέθοδο εν συγκρίσει με την αναμόρφωση ατμού του φυσικού αερίου εξαιτίας του κόστους του ηλεκτρικού ρεύματος το οποίο απαιτείται.

Κατά την ηλεκτρόλυση, στην κάθοδο ιόντα υδρογόνου (πρωτόνια) ανάγονται σε υδρογόνο ενώ στην άνοδο το νερό οξειδώνεται σε οξυγόνο και πρωτόνια.

Πλεονέκτημα της μεθόδου είναι το ότι το παραγόμενο οξυγόνο μπορεί επίσης να εκμεταλλευτεί για βιομηχανική ή άλλη χρήση.

Θεωρητικά 1,23 V εφαρμοζόμενης τάσης αρκούν για τη διεξαγωγή της ηλεκτρόλυσης. Πρακτικά, χρειάζεται περισσότερη τάση (1,55 V με 1,65 V ). Η απόδοση της ηλεκτρόλυσης ορίζεται ως το λόγο του 1,23 V προς την τάση όπου χρησιμοποιείται. Με τάση 1,60 V έχουμε απόδοση

$$\frac{1,23}{1,60} = 0,77 = 77\%$$

Η θεωρητική τιμή υπολογίζεται ως εξής. Η εξίσωση του Nernst για την κάθοδο είναι

$$E_c = E_{H_2}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H_2}^2}{a_{OH}^2 a_{H^+}}$$

Όπου  $E_c$  το δυναμικό σε ισορροπία για την κάθοδο,  $E_{H_2}^0$  το πρότυπο δυναμικό ηλεκτροδίου υδρογόνου,  $2 F$  το φορτίο Coulomb που διέρχεται από το ηλεκτρόδιο και  $a_x$  οι ενέργειες των προϊόντων και αντιδρώντων. Ανάλογα για την άνοδο έχουμε

$$E_a = E_{O_2}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{O_2}^{1/2} a_{H^+}}{a_{OH}}$$

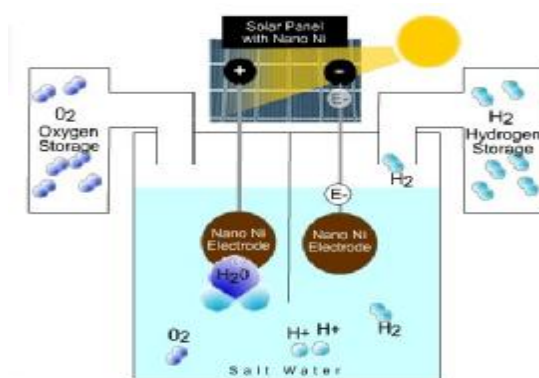
με  $E_{O_2}^0$  το πρότυπο δυναμικό του ανοδικού ηλεκτροδίου. Κατά σύμβαση θεωρούμε  $E_{H_2}^0 = 0$ . Θεωρώντας  $a_{H_2} = a_{O_2} = a_{H_2O} = 1$  (ότι δηλαδή  $H_2$ ,  $O_2$  και  $H_2O$  βρίσκονται στην πρότυπη κατάσταση (standard state)) τότε από τις παραπάνω σχέσεις έχουμε

$$E_a - E_c = 1,229V$$

Η αντίδραση της καθόδου, εμπλέκει όπως είδαμε 4 ηλεκτρόνια και η οξείδωση πραγματοποιείται μέσω μιας σειράς ενδιάμεσων προϊόντων. Σε αυτό οφείλεται η ανάγκη επιπλέον τάσης καθώς η όλη διαδικασία χαρακτηρίζεται από αργό

κινητικόμηχανισμό.

Η χρήση καταλύτη βοηθάει στη μείωση αυτής της τάσης και επιταχύνει τη διαδικασία. Ένας ιδανικός καταλύτης για την οξείδωση του νερού θα πρέπει να εξισορροπεί την απαιτούμενη ενέργεια του κάθε ενδιάμεσου βήματος και επίσης να εξισορροπεί τους ρυθμούς μεταφοράς κάθε ηλεκτρονίου. Η απευθείας ηλεκτρόλυση νερού μέχρι και τη δεκαετία του '50 είχε ευρεία χρήση στην παραγωγή υδρογόνου. Σήμερα, ένα μικρό μόνο ποσοστό υδρογόνου παράγεται κατά αυτόν τον τρόπο σε εφαρμογές κυρίως όπου χρειάζεται μικρός όγκος καθαρού υδρογόνου. Ωστόσο παράλληλα παρατηρείται μια αναγέννηση του ενδιαφέροντος με την κατασκευή ολοκληρωμένων συστημάτων ηλεκτρολυτών σε συνδυασμό με εκμετάλλευση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (ηλιακής ή αιολικής). Περισσότερα σχετικά θα δούμε παρακάτω.



#### ΚΥΨΕΛΗ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΑΠΟ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗ ΝΕΡΟΥ ΜΕΣΩ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΙΚΟΥ ΠΛΑΙΣΙΟΥ



## ΑΝΑΝΕΩΣΙΜΕΣ ΠΗΓΕΣ ΓΙΑ ΗΛΕΚΤΡΟΔΥΣΗ



### Τεχνολογία Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας (Τεχνολογία ΑΠΕ)

Η αξιοποίηση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (ΑΠΕ) αποτελεί ένα αποτελεσματικό μέτρο για τις ανθρώπινες κοινωνίες σε παγκόσμιο επίπεδο, προκειμένου αυτές να αντικαταστήσουν τη χρησιμοποίηση των ορυκτών καυσίμων σαν κύρια μέσα μαζικής παραγωγής της ενέργειας τους και να μειώσουν τις επιπτώσεις που προκαλούνται από αυτά στη κλιματική ισορροπία του πλανήτη. Επιπλέον, στο επίπεδο των διαφόρων κρατών που δεν διαθέτουν πλούσια φυσικά αποθέματα σε ορυκτά καύσιμα (π.χ. πετρέλαιο), οι ΑΠΕ αποτελούν την καλύτερη λύση προκειμένου αυτά να στηρίξουν από μόνα τους τις ενεργειακές τους οικονομίες, χωρίς να χρειάζεται να εξαρτιούνται ενεργειακά από άλλα κράτη – παραγωγούς και προμηθευτές τους σε ορυκτές πρώτες ύλες. Τέλος, οι ΑΠΕ θεωρούνται, τουλάχιστον μέχρι σήμερα, ως η μόνη πρακτικά εφαρμόσιμη εναλλακτική λύση έναντι της μαζικής χρήσης της πυρηνικής

ενέργειας, μιας και τα αδιέξοδα που προκύπτουν από την εκτεταμένη χρησιμοποίηση αυτής είναι ως γνωστόν πολλά (π.χ. χρησιμοποίησή της για μη ειρηνικούς σκοπούς, ενδεχόμενα πυρηνικά ατυχήματα, μη ύπαρξη ολοκληρωμένου σχεδίου ασφαλούς και

μακροπρόθεσμης διαχείρισης των πυρηνικών αποβλήτων της κ.λπ.). Το πλεονέκτημα που προκύπτει από την χρησιμοποίηση των ΑΠΕ έναντι της πυρηνικής ενέργειας ενισχύεται εξάλλου και από την άποψη, ότι προκειμένου να προσπαθήσει μελλοντικά η ανθρωπότητα να δημιουργήσει πολλούς «μικρούς τεχνητούς ήλιους» πάνω στη γη, με τη

μορφή των πυρηνικών αντιδραστήρων, είναι πιο ασφαλές και πιο σίγουρο να εδραιώσει και να αναπτύξει την τεχνολογία των ΑΠΕ, η οποία είναι περισσότερο ήπια απ' ότι η πυρηνική ενέργεια και βασίζεται εξάλλου και η ίδια στη μετατροπή της ενέργειας του Ηλίου σε εκμεταλλεύσιμη ενέργεια για τον άνθρωπο.

Θα πρέπει πάντως να τονίσουμε, ότι κάθε τεχνολογία ΑΠΕ στην πράξη, προκαλεί λιγότερο ή περισσότερο, ορισμένες μικρές αρνητικές συνέπειες στο φυσικό περιβάλλον. Κι αυτό γιατί οι διάφορες διαδικασίες

μετατροπής της ενέργειας που παράγει, υφίστανται σε κάποιο βαθμό και κάποιες μη αναστρέψιμες μεταβολές. Ωστόσο αυτές οι μεταβολές είναι προφανώς πολύ μικρότερες από αυτές που προκαλούν στο περιβάλλον οι συμβατικές τεχνολογίες των μη ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, με αποτέλεσμα η μαζική χρήση των ΑΠΕ συνολικά να καθίσταται πολύ λιγότερο επιζήμια σε σχέση μ' αυτές.

Συνήθως, μια σειρά από περιβαλλοντικά κριτήρια / κατευθυντήριες γραμμές χρησιμοποιούνται προκειμένου να καθορίσουν πότε μια οποιαδήποτε νέα τεχνολογία μπορεί να θεωρηθεί σημαντική ως προς τις προοπτικές της αειφορίας της. Τα κριτήρια αυτά είναι τα εξής:

- Η αποφυγή της χρήσης, κατά την εφαρμογή της, καυσίμων που εξαντλούνται εύκολα ή σχετικά εύκολα.
- Η βελτίωση της ενεργειακής αποδοτικότητάς της, στην περίπτωση που βασίζεται σε ορυκτά καύσιμα, δηλαδή η αύξηση της εκμετάλλευσης του ενεργειακού περιεχομένου των ορυκτών καυσίμων που χρησιμοποιεί σε σχέση με τις προγενέστερες τεχνολογίες της, αλλά αυτό μόνο με το σκεπτικό, ότι η χρήση της θα αποτελέσει ένα προσωρινό μέτρο το οποίο δεν θα ισχύει όταν θα αντικατασταθεί από μία νέα τεχνολογία πραγματικών ΑΠΕ.
- Η βελτίωση της αποδοτικότητας των ενεργειακών συστημάτων μετατροπής της πρωτογενούς ενέργειας που χρησιμοποιεί, η οποία θα πρέπει οπωσδήποτε να είναι υψηλή.
- Η χρησιμοποίηση των καταλληλότερων καυσίμων για την εκάστοτε ενεργειακή μετατροπή που πραγματοποιεί και η σωστή συσχέτιση αυτών με τις τελικές ανάγκες του χρήστη.
- Η θεώρηση των τοπικών περιβαλλοντικών επιπτώσεων που συνεπάγεται η χρήση της σαν σημαντικού παράγοντα κατά την εφαρμογή της και ο συμψηφισμός των επιπτώσεων αυτών με τα ευρύτερα περιβαλλοντικά οφέλη

που συνεπάγεται η χρήση σε παγκόσμια κλίμακα.

- Η αποφυγή απόσπασης, από τις φυσικές ενεργειακές της ροές, ποσοτήτων ενέργειας μεγαλύτερων από αυτές που χρειάζονται τα εκάστοτε τοπικά οικοσυστήματα από τα οποία τις αντλεί προκειμένου αυτά να λειτουργήσουν ομαλά.
- Ο συνυπολογισμός, κατά τον ενεργειακό της σχεδιασμό, των άμεσων αλλά και των έμμεσων επιπτώσεων για τις τοπικές ανθρώπινες κοινωνίες εκτός από το ευρύτερο κοινωνικό σύνολο.
- Η ήπια και οργανωμένη ανάπτυξή της, έτσι ώστε να διασφαλίζεται η μη υπέρβαση της μέγιστης ικανότητας του φυσικού περιβάλλοντος σε παραγωγή πρώτων υλών της, μιας και ως γνωστόν το περιεχόμενο αυτού σε φυσικούς ενεργειακούς πόρους δεν είναι ανεξάντλητο.
- Η συνεκτίμηση του περιβαλλοντικού κόστους της με τα καθαρά οικονομικά κόστη που προκύπτουν από την εφαρμογή της και η συνεκτίμηση αυτών με το συνολικό κόστος που συνεπάγεται παγκοσμίως ο άνθρωπος.
- Η στενή παρακολούθηση των εκπεμπόμενων ρύπων της, μέσα από μία λεπτομερή ανάλυση του ενεργειακού κύκλου ζωής της ως προς το περιβάλλον της Γης.

Είναι γνωστό, ότι οι περισσότερες μή ανανεώσιμες πηγές ενέργειας που χρησιμοποιούνται σήμερα προέρχονται, άμεσα ή έμμεσα, από την ενέργεια του Ηλίου. Τα ορυκτά καύσιμα για παράδειγμα, τα οποία ως γνωστόν αποτελούν σήμερα την «κινητήρια» δύναμη της σύγχρονης παγκόσμιας ενεργειακής οικονομίας, δεν είναι τίποτε άλλο παρά η αποθηκευμένη ποσότητα της ενέργειας του Ηλίου η οποία δεσμεύτηκε κάποια στιγμή από διάφορους φυτικούς και ζωικούς οργανισμούς και οι οποίοι στη συνέχεια, κάτω από ειδικές συνθήκες και με την πάροδο πολλών εκατομμυρίων ετών, μετατράπηκαν τελικά σε διάφορες μορφές ορυκτών καυσίμων. Επειδή όμως οι ποσότητες των διαφόρων ορυκτών καυσίμων της Γης απαιτούν τόσο μεγάλα χρονικά διαστήματα προκειμένου να σχηματιστούν, μόλις τα αποθέματά τους που βρίσκονται στο υπέδαφός της υπερκαταναλωθούν από τον άνθρωπο, δεν προλαβαίνουν να αντικατασταθούν άμεσα από άλλα νέα αποθέματα προκειμένου να εξυπηρετήσουν τις επόμενες ανθρώπινες γενεές, με αποτέλεσμα στην ουσία να χάνονται για πάντα.

Αντιθέτως, οι διάφορες μορφές ΑΠΕ βασίζονται σε συνεχείς ενεργειακές εισροές από τον Ήλιο, οι οποίες έχουν σαν αποτέλεσμα να δημιουργούνται ανεξάντλητα αποθέματα ανανεώσιμων πηγών ενέργειάς τους, τα οποία με τη σειρά τους μπορούν να εκμεταλλευτούν σε πιο μακροπρόθεσμη κλίμακα από τον άνθρωπο. Τα τεράστια αυτά αποθέματα υπάρχουν στις διάφορες μορφές ΑΠΕ, είτε στην πρωτογενή τους μορφή, δηλαδή σαν «καθαρή» ηλιακή ενέργεια, είτε σε δευτερογενείς μορφές ενέργειας μέσα στα διάφορα φυσικά υλικά του πλανήτη (π.χ. στον αέρα με τη μορφή της αιολικής ενέργειας, στο υπέδαφος της γης με τη μορφή των ζεστών υδάτων και πετρωμάτων της (γεωθερμία), στους υδάτινους όγκους των θαλασσών, των ποταμών και των λιμνών με τη μορφή της κινητικής ενέργειας των

κυμάτων ή της δυναμικής ενέργειας των υδάτινων ροών, στους φυτικούς και στους ζωικούς οργανισμούς με τη μορφή της βιομάζας κ.τ.λ.). Στις διάφορες μορφές ΑΠΕ που δημιουργούνται κατά την αποθήκευση της ηλιακής ενέργειας μέσα στη μάζα των διαφόρων φυσικών υλικών του πλανήτη, ανήκει και η χημική ενέργεια που βρίσκεται αποθηκευμένη στο φυσικό στοιχείο υδρογόνο ( $H_2$ ), του αφθονότερου στοιχείου του σύμπαντος.

Οι μέθοδοι με τις οποίες ο άνθρωπος θα μπορέσει μελλοντικά να παράγει μαζικά ενέργεια από το στοιχείο αυτό καθώς και οι διάφορες ενεργειακές τεχνολογίες.

## Παραγωγή υδρογόνου από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας



## ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΕΣ

Οι θερμικές διαδικασίες χρησιμοποιούν ενέργεια από διάφορες πηγές όπως είναι το φυσικό αέριο, ο άνθρακας και η βιομάζα και απελευθερώνουν το υδρογόνο που είναι μέρος της μοριακής τους δομής. Σε άλλες διαδικασίες η θερμότητα σε συνδυασμό με κλειστούς χημικούς κύκλους παράγουν υδρογόνο από πρώτες ύλες όπως το νερό.

### Παραγωγή από φυσικό αέριο

Το υδρογόνο μπορεί να παραχθεί από φυσικό αέριο με τη βοήθεια τριών διαφορετικών χημικών διαδικασιών:

- Παραγωγή με Αναδόμηση Φυσικού Αερίου (Steam methane reforming - SMR)
- Μερική οξείδωση φυσικού αερίου (Partial oxidation - POX)
- Η αυτοθερμική αναδόμηση (Autothermal reforming - ATR)

Αν και διάφορες νέες ιδέες παραγωγής έχουν αναπτυχθεί, καμία από αυτές δεν είναι κοντά στην εμπορευματοποίηση.

### Παραγωγή με Αναδόμηση Φυσικού Αερίου - (Steam methane reforming - SMR)

Η ανασύνθεση του ατμού γίνεται με την ενδοθερμική μετατροπή του μεθανίου και του υδρατμού σε μονοξείδιο, υδρογόνο και άνθρακα (1). Η θερμότητα παρέχεται συχνά από την καύση του μεθανίου. Η διαδικασία εμφανίζεται χαρακτηριστικά στις θερμοκρασίες 700 έως 850 °C και σε πιέσεις 3 έως 25 bar. Το προϊόν περιέχει 12% αέριο CO, το οποίο μπορεί να μετατραπεί περαιτέρω σε CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub> μέσω της αντίδρασης του νερού και του αερίου CO (2).



### Μερική οξείδωση φυσικού αερίου (Partial oxidation - POX)

Η μερική οξείδωση του φυσικού αερίου είναι η διαδικασία με την οποία το υδρογόνο παράγεται από τη μερική καύση του μεθανίου με το οξυγόνο (3).



Σε αυτήν την διαδικασία, η θερμότητα παράγεται με μια εξώθερμη αντίδραση, και ως εκ τούτου ένα πιο συμπαγές σχέδιο είναι δυνατό, δεδομένου ότι δεν υπάρχει καμία ανάγκη για οποιαδήποτε εξωτερική θέρμανση του αντιδραστήρα. Το παραχθέν κοβάλτιο CO μετατρέπεται περαιτέρω σε H<sub>2</sub> όπως περιγράφεται στην εξίσωση (2).

## Η αυτοθερμική αναδόμηση (Autothermal reforming - ATR)

Η αυτοθερμική αναδόμηση είναι ένας συνδυασμός ανασύνθεσης ατμού (1) και μερικής οξείδωσης (3). Η συνολική αντίδραση είναι εξωθερμική, και απελευθερώνει θερμότητα. Η θερμοκρασία εξόδου από τον αντιδραστήρα είναι μεταξύ 950 έως 1100 °C, και η πίεση αερίου μπορεί να είναι τόσο υψηλή όσο 100 bar. Επίσης, το CO μετατρέπεται σε H<sub>2</sub> μέσω της αντίδρασης του υδρατμού με το CO (2). Η ανάγκη να καθαριστούν τα αέρια παραγωγής προσθέτει σημαντικά στις δαπάνες εγκαταστάσεων και μειώνει τη συνολική αποδοτικότητα.

## Παραγωγή με Αεριοποίηση Άνθρακα

Το υδρογόνο μπορεί να παραχθεί από τον άνθρακα μέσω ποικίλων διαδικασιών αεριοποίησης. Στην πράξη, οι διαδικασίες ροής υψηλών θερμοκρασιών ευνοούνται για να μεγιστοποιήσουν τη μετατροπή του άνθρακα σε αέριο. Με αυτό τον τρόπο αποφεύγεται ο σχηματισμός σημαντικών ποσών προσροφητικού άνθρακα, πηκτών και φαινολών. Μια χαρακτηριστική αντίδραση για τη διαδικασία δίνεται στην εξίσωση (4), στην οποία ο άνθρακας μετατρέπεται σε μονοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο.



## Δέσμευση και αποθήκευση CO<sub>2</sub>

Κατά την παραγωγή υδρογόνου από ορυκτά καύσιμα εκλύεται διοξείδιο του άνθρακα σε σημαντικές ποσότητες. Το ποσό του CO<sub>2</sub> ποικίλει ανάλογα με την περιεκτικότητα της παροχής υδρογόνου. Για να επιτευχθεί μια βιώσιμη (με μηδενικές εκπομπές) παραγωγή υδρογόνου, το CO<sub>2</sub> πρέπει να δεσμευτεί και να αποθηκευτεί. Αυτή η διαδικασία είναι γνωστή ως απανθράκωση. Υπάρχουν τρεις διαφορετικές επιλογές δέσμευσης του CO<sub>2</sub> σε μια διαδικασία καύσης:

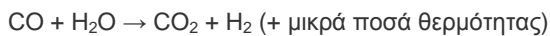
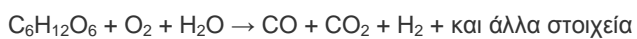
**Μετά-ανάφλεξη.** Το CO<sub>2</sub> μπορεί να δεσμευτεί κατά τη διάρκεια της καύσης από την εξάτμιση αερίου σε συμβατικές τουρμπίνες ατμού ή CCGT (combined cycle gas turbine) σε εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας. Αυτό μπορεί να γίνει για παράδειγμα μέσω της διαδικασίας "αμινών", . Η εξάτμιση αερίου περιέχει μεγάλα ποσά αζώτου, μερικά ποσά οξειδίων του αζώτου, τον υδρατμό, το CO<sub>2</sub> και το κοβάλτιο (CO).

**Προ-ανάφλεξη.** Το CO<sub>2</sub> δεσμεύεται κατά την παραγωγή του υδρογόνου μέσω οποιασδήποτε από τις διαδικασίες που συζητούνται ανωτέρω.

**Καύση οξυγόνου καυσίμου.** Τα ορυκτά καύσιμα μετατρέπονται σε θερμότητα σε μια διαδικασία καύσης σε συμβατικές τουρμπίνες ατμού ή CCGT (combined cycle gas turbine) σε εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας. Αυτό επιτυγχάνεται με καθαρό οξυγόνο ως οξειδωτικό. Συνήθως το CO<sub>2</sub> και ο υδρατμός παράγονται στις εξατμίσεις ή στους σωλήνες αερίων, και το CO<sub>2</sub> μπορεί να χωριστεί εύκολα με συμπύκνωση του υδρατμού.

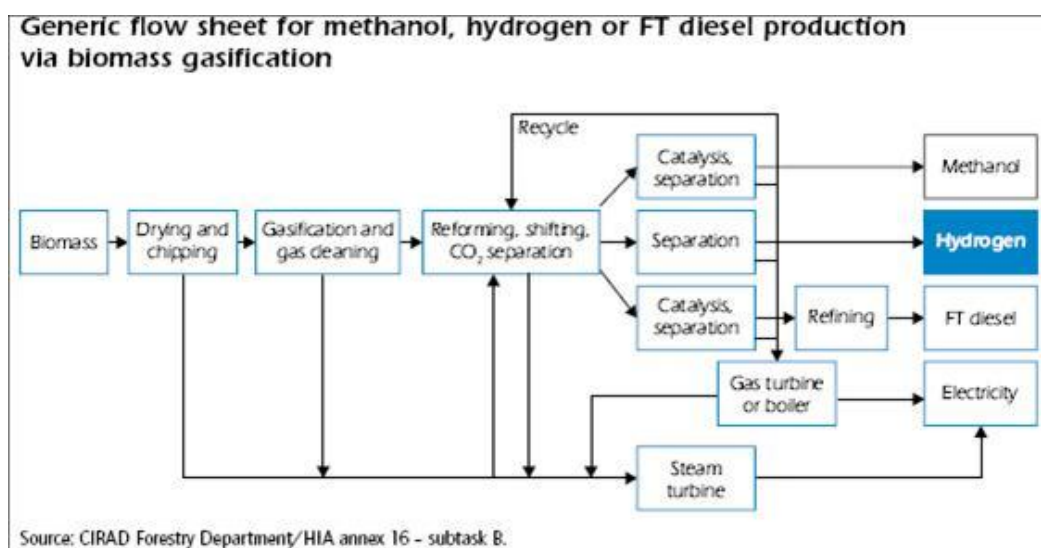
## Παραγωγή με αεριοποίηση βιομάζας

Η βιομάζα μετατρέπεται σε ένα αέριο μίγμα υδρογόνου, μονοξειδίου του άνθρακα, διοξειδίου του άνθρακα, και άλλων ενώσεων δημιουργώντας θερμότητα από πίεση παρουσία του ατμού και ενός ελεγχόμενου ποσού οξυγόνου (σε μια μονάδα αποκαλούμενη ως εξαερωτής). Η βιομάζα διασπάται χημικά από τη θερμότητα του εξαερωτή σε ατμό και οξυγόνο, προκαλώντας χημικές αντιδράσεις που παράγουν ένα μίγμα αερίου με υδρογόνο, μονοξείδιο του άνθρακα, και διοξείδιο του άνθρακα. Το μονοξείδιο του άνθρακα αντιδρά έπειτα με το νερό για να σχηματιστεί το διοξείδιο του άνθρακα και περισσότερο υδρογόνο (ύδωρ-αέριο αντίδραση μετατόπισης). Οι προσροφητές ή οι ειδικές μεμβράνες μπορούν να διαχωρίσουν το υδρογόνο από αυτό το αέριο ρεύμα.



Η πυρόλυση είναι η αεριοποίηση της βιομάζας ελλείψει του οξυγόνου. Γενικά, η βιομάζα δεν εξαερώνει τόσο εύκολα όσο ο άνθρακας, και παράγει άλλες ενώσεις υδρογονανθράκων στο αέριο μίγμα που βγαίνει στον εξαερωτή. Αυτό ισχύει ιδιαίτερα όταν δεν χρησιμοποιείται καθόλου οξυγόνο. Κατά συνέπεια, ένα πρόσθετο βήμα πρέπει να ληφθεί για να αναδομίσει αυτούς τους υδρογονάνθρακες με έναν καταλύτη και να παραγάγει ένα καθαρό μίγμα αερίου υδρογόνου, μονοξειδίου του άνθρακα, και διοξειδίου του άνθρακα. Κατόπιν, ακριβώς όπως στη διαδικασία αεριοποίησης για την παραγωγή υδρογόνου, ένα βήμα αντίδρασης μετατόπισης (με ατμό) μετατρέπει το μονοξείδιο του άνθρακα σε διοξείδιο. Το υδρογόνο που παράγεται είναι διαχωρισμένο και καθαρισμένο.

Η τεχνολογία αεριοποίησης βιομαζών είναι η πιο κατάλληλη για τη συγκεντρωτική παραγωγή υδρογόνου μεγάλης κλίμακας, λόγω της φύσης του χειρισμού των μεγάλων ποσοτήτων βιομάζας και της απαραίτητης οικονομίας κλίμακας για αυτόν τον τύπο διαδικασίας.



Source: CIRAD Forestry Department/HIA annex 16 - subtask B.

## Παραγωγή με αναδόμηση ανανεώσιμων υγρών καυσίμων

Η βιομάζα μπορεί να μετατραπεί σε αιθανόλη, βιο-λάδια, ή άλλα υγρά καύσιμα που μπορούν να μεταφερθούν με σχετικά χαμηλό κόστος σε έναν σταθμό ανεφοδιασμού ή σε άλλο σημείο και να αναδομηθεί για τη παραγωγή υδρογόνου.

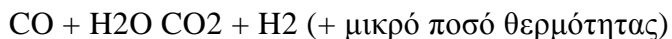
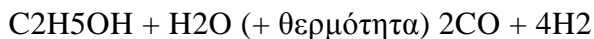
Η αναδόμηση των ανανεώσιμων υγρών σε υδρογόνο είναι παρόμοια με τη αναδόμηση φυσικού αερίου

Το υγρό καύσιμο αντιδρά με τον ατμό στις υψηλές θερμοκρασίες παρουσία ενός καταλύτη και παράγει ένα αέριο που αποτελείται από υδρογόνο και μονοξείδιο του άνθρακα

Το πρόσθετο υδρογόνο και το διοξείδιο του άνθρακα παράγονται από την αντίδραση μονοξειδίου του άνθρακα (που δημιουργείται σε πρώτη φάση) με τον ατμό υψηλής θερμοκρασίας στη "αντίδραση μετατόπισης νερού-αερίου."

Τέλος, το υδρογόνο διαχωρίζεται και καθαρίζεται.

Αντίδραση μεταρρύθμισης ατμού (αιθανόλη)



Τα παραγόμενα υγρά από βιομάζα, όπως η αιθανόλη και τα βιο-λάδια, μπορούν να παραχθούν σε μεγάλες ποσότητες, σε κεντρικές εγκαταστάσεις που βρίσκονται κοντά στην πηγή βιομαζών για να εκμεταλλευθούν τις οικονομίες κλίμακος και να μειώσουν το κόστος μεταφοράς του στερεού τροφοδοσίας. Τα υγρά έχουν υψηλή ενεργειακή πυκνότητα και μπορούν να μεταφερθούν με την ελάχιστη νέα υποδομή παράδοσης και με σχετικά χαμηλότερο κόστος στους σταθμούς ανεφοδιασμού ή στις περιοχές παραγωγής ενέργεια για να αναδομηθούν σε υδρογόνο.

## Φωτοηλεκτροχημική διάσπαση νερού

Σε αυτήν την διαδικασία, το υδρογόνο παράγεται από το νερό χρησιμοποιώντας το φως του ήλιου και τους ειδικούς ημιαγωγούς αποκαλούμενους φωτοηλεκτροχημικά υλικά. Στο φωτοηλεκτροχημικό σύστημα, ο ημιαγωγός χρησιμοποιεί την ήπια μορφή ενέργεια για να διασπάσει άμεσα τα μόρια του νερού σε υδρογόνο και οξυγόνο. Τα διαφορετικά υλικά ημιαγωγών λειτουργούν στα ιδιαίτερα μήκη κύματος του φωτός και των ενεργειών. Η έρευνα εστιάζει στην εύρεση ημιαγωγών με σωστές ενέργειες ώστε να διασπών το νερό αλλά να είναι επίσης και σταθερές όταν έρχονται σε επαφή με το νερό. Ο φωτοβιολογικός διαχωρισμός ύδατος είναι στα πολύ αρχικά στάδια της έρευνας, αλλά προσφέρει τη μακροπρόθεσμη δυνατότητα για τη βιώσιμη παραγωγή υδρογόνου με χαμηλή περιβαλλοντική επίδραση.



## Θερμοχημικές μέθοδοι παραγωγής του υδρογόνου

### Παραγωγή του υδρογόνου από τα ορυκτά καύσιμα

Γενικά, η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος για την παραγωγή του υδρογόνου σήμερα, αποτελεί η παραγωγή αυτού μέσω διαφόρων ορυκτών καυσίμων (ιδιαίτερα του φυσικού αερίου). Η συγκεκριμένη μεθοδολογία συνδυάζει την ωριμότητα της τεχνολογικής της εξέλιξης, μιας και αποτελεί την παλαιότερη εμπορική μέθοδο παραγωγής του υδρογόνου, αλλά και το συμφέρον που προκύπτει κατά τη χρήση της από την πλευρά της οικονομικής της εκμετάλλευσης. Αρκετά μεγάλες ποσότητες υδρογόνου παράγονται σήμερα ετησίως σε παγκόσμια κλίμακα, χρησιμοποιώντας σαν πρώτη ύλη τα ορυκτά καύσιμα. Το υδρογόνο που παράγεται μέσω αυτών, χρησιμοποιείται κυρίως στα διάφορα διυλιστήρια πετρελαίου για την παρασκευή βενζινών και στη χημική βιομηχανία για την παρασκευή χημικών και λιπασμάτων. Στον παρακάτω πίνακα του σχήματος 3.1, φαίνονται οι διάφορες ποσότητες του υδρογόνου που παράγονται σήμερα κατά μέσο όρο παγκοσμίως από τα διάφορα ορυκτά καύσιμα, καθώς και μέσω της ηλεκτρόλυσης του νερού (της δεύτερης σημαντικής εμπορικής μεθόδου παραγωγής του υδρογόνου):

Μέσο	(δισεκατομμύρια)	Ποσοστό
Φυσικό αέριο	240	48%
Πετρέλαιο	150	30%
Κάρβουνο	90	18%
Νερό (ηλεκτρόλυση)	20	4%
Συνολική ποσότητα	500	100%

Σχήμα 3.1: Παγκόσμια παραγωγή υδρογόνου ανά μέσο παραγωγής (έτος αναφοράς:2003).

Οι διάφοροι τρόποι με τους οποίους το υδρογόνο μπορεί να παραχθεί από τα ορυκτά καύσιμα είναι οι εξής:

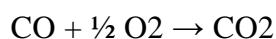
- Η αναμόρφωση του φυσικού αερίου ή των ελαφρών κλασμάτων του πετρελαίου, μέσω της επίδρασης των υδρατμών και σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται μεταξύ 850°C και 1000°C (απαιτείται επίσης η ταυτόχρονη παρουσία διαφόρων καταλυτών, όπως π.χ. Ni το οποίο βρίσκεται τυλιγμένο σε φορέα Al):



Από τα δύο παραπάνω ορυκτά καύσιμα (φυσικό αέριο και ελαφρά κλάσματα του πετρελαίου), η καταλυτική αναμόρφωση του πρώτου αποτελεί και την πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδο παραγωγής του υδρογόνου σήμερα.

Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε από τις παραπάνω αντιδράσεις, η παρασκευή υδρογόνου μέσω αυτών συνοδεύεται και από την ταυτόχρονη παραγωγή των αερίων CO και CO<sub>2</sub>. Από τα αέρια αυτά, το CO<sub>2</sub> αποτελεί, όπως γνωρίζουμε, αέριο του «φαινομένου του θερμοκηπίου και ως εκ τούτου είναι επιβλαβές για την ατμόσφαιρα, ενώ το CO εμποδίζει την ομαλή λειτουργία των κυψελών καυσίμου υδρογόνου, στην περίπτωση που διοχετευτεί σ' αυτές μαζί με το υδρογόνο που παράγεται από τις παραπάνω αντιδράσεις.

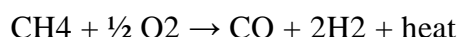
Για το πρώτο αέριο, δηλαδή για το CO<sub>2</sub>, δεν υπάρχει προς το παρόν κάποια αποτελεσματική μέθοδος δέσμευσής του μετά την παραγωγή του, έτσι ώστε να μην διοχετευτεί προς την ατμόσφαιρα. Παρολαυτά, οι ποσότητές του που παράγονται είναι αρκετά μικρές, ώστε να μην προκαλεί σημαντικές επιβαρύνσεις στην ατμοσφαιρική σύνθεση, τουλάχιστον όχι τόσες πολλές όσες προκαλούνται από τις ποσότητες του CO<sub>2</sub> που εκλύονται κατά την καύση των ορυκτών καυσίμων. Από την άλλη μεριά, για το CO, υπάρχει μία μέθοδος δέσμευσής του πριν την διοχέτευσή του σε κυψέλες καυσίμου, η οποία ονομάζεται εκλεκτική οξειδωση και η οποία έχει τη δυνατότητα να μειώνει τις παραγόμενες ποσότητές του στο επίπεδο των μερικών ppm. Η μέθοδος αυτή χαρακτηρίζεται από την εξής αντίδραση:



Οι ποσότητες των μερικών ppm του CO που παραμένουν μετά την παραπάνω αντίδραση στο παραγόμενο, μέσω των δύο παραπάνω αντιδράσεων H<sub>2</sub> καθιστούν αυτό ικανό να χρησιμοποιηθεί χωρίς πρόβλημα στις κυψέλες καυσίμου του και να μην επηρεάσει την ομαλή λειτουργία τους.

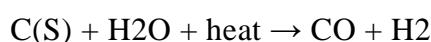
- Μία δεύτερη μέθοδος παραγωγής του υδρογόνου από τα ορυκτά καύσιμα, αποτελεί η λεγόμενη αεριοποίηση (ή απανθράκωση) του γαιάνθρακα (ή κάρβουνο). Η μέθοδος αυτή, αποτελεί την πρώτη μέθοδο που εφαρμόστηκε ποτέ στη πράξη για την μαζική παραγωγή του υδρογόνου. Κατά την αεριοποίηση του γαιάνθρακα, ποσότητες από αυτόν θερμαίνονται, παρουσία «καθαρού» οξυγόνου και υδρατμών, στους 900°C περίπου, οπότε πραγματοποιείται θερμική διάσπαση σε διάφορα αέρια, υγρά και στερεά προϊόντα. Μεταξύ των προϊόντων αυτών παράγεται και το αέριο υδρογόνο. Η αεριοποίηση (ή απανθράκωση) μπορεί να εφαρμοστεί αποτελεσματικά και σε άλλα υλικά που είναι πλούσια σε άνθρακα., εκτός δηλαδή από τον ίδιο τον γαιάνθρακα, όπως για παράδειγμα στη βιομάζα και στα αστικά απόβλητα των πόλεων. Είναι σχετικά οικονομική σαν μέθοδος.

- Μία τρίτη μέθοδος παραγωγής του υδρογόνου από τα ορυκτά καύσιμα, αφορά ξανά, όπως και η καταλυτική αναμόρφωση, την παραγωγή του από το φυσικό αέριο, αλλά αυτή τη φορά μέσω της μερικής του οξείδωσης. Κατά την παραγωγή του υδρογόνου μέσω της μερικής οξείδωσης του φυσικού αερίου, το CH<sub>4</sub>, που ως γνωστόν αποτελεί βασικό συστατικό αυτού, υφίσταται μερική καύση με το οξυγόνο του ατμοσφαιρικού αέρα, από την οποία σαν κύριο προϊόν προκύπτει το H<sub>2</sub>, μαζί με ορισμένες ποσότητες από CO. Η συγκεκριμένη αντίδραση συνοδεύεται και από την έκλυση θερμότητας:



Και εδώ, προκειμένου το παραγόμενο υδρογόνο να μπορεί να διοχετευτεί χωρίς πρόβλημα σε κυψέλες καυσίμου του, θα πρέπει οι ποσότητες του CO που παράγονται από την παραπάνω αντίδραση να απομακρυνθούν μέσω της εκλεκτικής τους οξείδωσης ( $\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ , αντίδραση καταλυτική αναμόρφωση).

- Μία τέταρτη μέθοδος παραγωγής του υδρογόνου από τα ορυκτά καύσιμα, αποτελεί η θερμική διάσπαση των διαφόρων υδρογονανθράκων που περιέχονται στα καύσιμα αυτά. Κατά τη θερμική διάσπαση των συγκεκριμένων υδρογονανθράκων, παράγονται σαν προϊόντα το υδρογόνο και ο «καθαρός» άνθρακα με τη μορφή λεπτής σκόνης. Τα ορυκτά καύσιμα που προσφέρονται περισσότερο για την παραγωγή του υδρογόνου μέσω της θερμικής διάσπασης των υδρογονανθράκων τους, είναι κατά κύριο λόγο το φυσικό αέριο και τα διάφορα ελαφρά κλάσματα του πετρελαίου. Η παραγωγή υδρογόνου μέσω της θερμικής διάσπασης των υδρογονανθράκων των ορυκτών καυσίμων, απαιτεί την κατανάλωση μεγάλων ποσοτήτων ενέργειας, τα οποία είναι αρκετά μεγαλύτερα από αυτά που απαιτούνται για την αντίστοιχη παραγωγή του υδρογόνου μέσω της καταλυτικής αναμόρφωσης του φυσικού αερίου ή των ελαφρών κλασμάτων του πετρελαίου. Για τον λόγο αυτό, η θερμική διάσπαση των ορυκτών καυσίμων (π.χ. φυσικού αερίου, ελαφρών κλασμάτων του πετρελαίου κ.τ.λ.) δεν μπορεί να ανταγωνιστεί σε κόστος την καταλυτική τους αναμόρφωση και γι' αυτό δεν χρησιμοποιείται συχνά στη πράξη.
- Η πέμπτη και τελευταία μέθοδος παραγωγής του υδρογόνου από τα ορυκτά καύσιμα, είναι η παραγωγή του μέσω της διοχέτευσης υδρατμών και θερμικής ενέργειας πάνω από στρώμα στερεού άνθρακα, ο οποίος έχει τη μορφή πολύ λεπτής σκόνης. Η αντίδραση που συμβαίνει κατά τη διαδικασία αυτή έχει ως εξής:

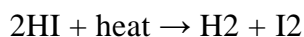
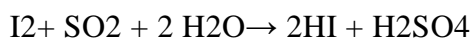


Και η συγκεκριμένη μέθοδος δεν χρησιμοποιείται μαζικά για την παραγωγή του υδρογόνου, εξαιτίας του κόστους διάθεσης της βασικής πρώτης ύλης της (του C(S)).

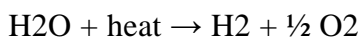
## Παραγωγή του υδρογόνου από την πυρηνική ενέργεια

Μία τελευταία θερμοχημική μέθοδος για την παραγωγή του υδρογόνου, είναι αυτή με χρήση της πυρηνικής ενέργειας. Κατά τη μέθοδο αυτή, το υδρογόνο παράγεται σαν προϊόν διαφόρων θερμοχημικών κύκλων, κατά τους οποίους ποσότητες νερού μαζί με υψηλής θερμοκρασίας θερμική ενέργεια που προέρχεται από την διάσπαση κάποιου πυρηνικού καυσίμου (π.χ. του ουρανίου (U) ή του πλουτωνίου (Pu)), αποτελούν ροές εισαγωγής σε μια σειρά από πολύπλοκες θερμοχημικές αντιδράσεις οι οποίες έχουν σαν κύρια προϊόντα τους το υδρογόνο και το οξυγόνο. Στους συγκεκριμένους κύκλους συμμετέχουν και διάφορες άλλες βοηθητικές ουσίες, οι οποίες αφενός συντελούν στη μαζικότερη διάσπαση του νερού και αφετέρου στην παραγωγή μεγαλύτερων ποσοτήτων υδρογόνου. Οι ουσίες αυτές, δεν αφαιρούνται από το περιβάλλον αλλά ανακυκλώνονται πλήρως, σε αντίθεση με το νερό και το εκάστοτε πυρηνικό καύσιμο που χρησιμοποιείται.

Ένας από τους πιο σημαντικούς θερμοχημικούς κύκλους με τους οποίους μπορεί να παραχθεί το υδρογόνο με τη βοήθεια της πυρηνικής ενέργειας είναι και ο κύκλος του θείου/ιωδίου. Οι αντιδράσεις που χαρακτηρίζουν τον κύκλο αυτό έχουν ως εξής:



Δηλαδή συνολικά:



Η απόδοση του θερμοχημικού αυτού κύκλου είναι αρκετά μεγάλη και μπορεί να υπερβεί το 50%. Πάντως, εκτός από τον συγκεκριμένο θερμοχημικό κύκλο, είναι γνωστοί σήμερα και άλλοι 100 τουλάχιστον παρόμοιοι θερμοχημικοί κύκλοι παραγωγής του υδρογόνου, οι οποίοι πραγματοποιούνται μέσω διαφορετικών αρχικών ουσιών εκτός του ιωδίου και του θείου.

Παρά το ομολογουμένως μεγάλο εύρος δυνατοτήτων που παρουσιάζει, η πυρηνική ενέργεια όσον αφορά την παραγωγή του υδρογόνου, προς το παρόν τουλάχιστον, δεν εξετάζεται ακόμα σαν κύρια λύση γι' αυτό. Κι αυτό γιατί, τόσο από την παγκόσμια επιστημονική κοινότητα, όσο και από την ευρύτερη κοινωνία υπάρχουν αρκετές και δικαιολογημένες ενστάσεις ως προς τη μαζική χρήση της πυρηνικής ενέργειας, εξαιτίας των γνωστών κινδύνων που ελλοχεύουν από αυτό (ενδεχόμενα πυρηνικά ατυχήματα, ασφαλής και μακροπρόθεσμη αποθήκευση των ραδιενεργών αποβλήτων της, χρησιμοποίησή αυτής για μή ειρηνικούς σκοπούς κ.τ.λ.). Ως εκ τούτου, θα ήταν δύσκολο να πει κανείς με βεβαιότητα αν αυτή θα εφαρμοστεί ποτέ στο μέλλον σε μαζική κλίμακα για την παραγωγή του υδρογόνου.

## **Φωτολυτικές μέθοδοι παραγωγής του υδρογόνου**

### **Φωτοβιολογική μέθοδος παραγωγής του υδρογόνου**

Η τρίτη και τελευταία γενική κατηγορία μεθόδων παραγωγής του υδρογόνου, βασίζεται στην παραγωγή αυτού μέσω της διαδικασίας της φωτόλυσης. Ο ένας τρόπος για να το πετύχουμε αυτό, είναι να χρησιμοποιήσουμε την ιδιότητα που εμφανίζουν ορισμένοι μικροοργανισμοί (κυρίως άλγη και κυανοβακτήρια), να παράγουν αυτούσια υδρογόνο μέσω του φυσικού φωτοσυνθετικού τους κύκλου (που αποτελεί μέρος του αναερόβιου μηχανισμού παραγωγής της ενέργειάς τους). Η συγκεκριμένη μεθοδολογία ονομάζεται και φωτοβιολογική παραγωγή του υδρογόνου. Μέσω κατάλληλης εκμετάλλευσης της ποσότητας του υδρογόνου που παράγεται από τη μεθοδολογία αυτή, μπορούμε να παράγουμε υδρογόνο με αποδοτικότητα παραγωγής που προσεγγίζει το 25% . Η φωτοβιολογική μέθοδος παραγωγής του υδρογόνου παρουσιάζει ωστόσο και ένα σημαντικό μειονέκτημα το οποίο συνίσταται στο γεγονός, ότι παράλληλα με το υδρογόνο, οι μικροοργανισμοί που χρησιμοποιούνται κατά τη φωτοσύνθεσή τους παράγουν και ορισμένες ποσότητες από οξυγόνο, το οποίο σε μεγάλες ποσότητες, δρα καταστρεπτικά πάνω στους υπόλοιπους αναερόβιους φωτοσυνθετικούς οργανισμούς που υπάρχουν πάνω στ Γη. Πάντως, για μικρής και μεσαίας κλίμακας παραγωγή του υδρογόνου, η φωτοβιολογική παραγωγή μπορεί να εφαρμοστεί χωρίς κανένα πρόβλημα.

### **Φωτοηλεκτρόλυση**

Ο δεύτερος τρόπος παραγωγής υδρογόνου μέσω φωτόλυσης, επιτυγχάνεται μέσω της διαδικασίας της υδρόλυσης του νερού (ο όρος υδρόλυση χρησιμοποιείται για να περιγράψει την διαδικασία της ηλεκτρόλυσης του νερού από ολοκληρωμένα ηλιακά συστήματα). Η συγκεκριμένη διαδικασία ονομάζεται και φωτοηλεκτρόλυση του νερού. Κατά τη διαδικασία αυτή, ολοκληρωμένα συστήματα πολυάριθμων ηλιακών συλλεκτών συνδεδεμένων σε σειρά, εκμεταλλεύονται τις ακτίνες του ηλίου και παράγουν ηλεκτρική ενέργεια, την οποία στη συνέχεια χρησιμοποιούν για να υδρολύσουν το νερό και να παράγουν υδρογόνο. Τα ολοκληρωμένα συστήματα ηλιακών συλλεκτών που χρησιμοποιούνται γι' αυτό το σκοπό, παρουσιάζουν αρκετά ικανοποιητική απόδοση, η οποία θεωρητικά προσεγγίζει και το 40%. Στην πράξη όμως, η απόδοση αυτή δεν υπερβαίνει συνήθως το 20% με 25% .

Από οικονομικής πλευράς, τα υλικά που χρησιμοποιούνται στα διάφορα ολοκληρωμένα ηλιακά συστήματα παραγωγής υδρογόνου, είναι ακόμη σχετικά ακριβά. Πάντως τελευταία, έχουν ευδοθεθεί κάποιες προσπάθειες να κατασκευαστούν νέα πιο οικονομικά υλικά, αλλά αυτά παρουσίασαν παράλληλα

και αρκετά μειωμένες αποδόσεις σε παραγωγή υδρογόνου, οι οποίες δεν υπερέβησαν το 5% με 10% περίπου. Η χρησιμοποίηση όμως των συγκεκριμένων υλικών σε ολοκληρωμένα ηλιακά συστήματα παραγωγής υδρογόνου τελικά συμφέρει ενεργειακά για μαζική παραγωγή του υδρογόνου, αν αναλογιστεί κανείς το γεγονός ότι η πηγή της ηλεκτρικής τους ενέργειας, δηλαδή ο ήλιος, είναι μια άφθονη και ανεξάντλητη πρωτογενής μορφή ενέργειας κατάλληλη προς συνεχή και αδιάκοπη χρήση.

Μια σημαντική κατηγορία ολοκληρωμένων ηλιακών συστημάτων που αναπτύχθηκε τα τελευταία σχετικά χρόνια και η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή υδρογόνου μέσω της υδρόλυσης του νερού, αποτελεί η κατηγορία των λεγομένων φωτοηλεκτροχημικών στοιχείων ή στοιχείων Gratzel (photoelectrochemical cells - PEC cells ή Gratzel cells). Τα φωτοηλεκτροχημικά στοιχεία αποτελούν ολοκληρωμένες ηλιακές διατάξεις παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας που συγκροτούνται από πολυάριθμους επίπεδους ηλιακούς συλλέκτες, οι οποίοι έχουν την ικανότητα να αξιοποιούν τις προσπίπτουσες πάνω στις επιφάνειές τους ηλιακές ακτίνες και να παράγουν ηλεκτρική ενέργεια. Οι επίπεδες επιφάνειες των ηλιακών τους συλλεκτών περιέχουν στο εσωτερικό τους ένα υψηλά πορώδες λεπτό υμένιο από  $\text{TiO}_2$  (συνήθως), το οποίο είναι νανοδομημένο με διαστάσεις κόκκων που δεν υπερβαίνουν τα 2÷20 nm περίπου. Το πολύ πορώδες αυτό λεπτό υμένιο, βρίσκεται σε επαφή με την ποσότητα νερού μιας ηλεκτρολυτικής διάταξης, που επίσης περιέχεται στο εσωτερικό των φωτοηλεκτροχημικών στοιχείων και από το οποίο παράγεται το επιθυμητό υδρογόνο μέσω της υδρόλυσής του από την ηλιακή ενέργεια που έχει απορροφήσει το φωτοηλεκτροχημικό στοιχείο και η οποία έχει μετατραπεί πρώτα σε ηλεκτρική.

Η παραγωγή της ηλεκτρικής ενέργειας μέσω του ηλιακού φωτός που προσπίπτει πάνω στις επίπεδες επιφάνειες των φωτοηλεκτροχημικών στοιχείων έχει ως εξής:

Αρχικά, το ηλιακό φως προσπίπτει πάνω στην εξωτερική επιφάνεια του λεπτού υμενίου τους, όπου εκεί απορροφάται προς στο εσωτερικό αυτού με τη βοήθεια από μια ειδική σκούρα βαφή που βρίσκεται επικαλυμμένη στην εξωτερική του επιφάνεια και η οποία μεγιστοποιεί την απορρόφηση του προσπιπτόμενου πάνω σ' αυτό ηλιακού φωτός. Αφού το ηλιακό φως διαπεράσει τη βαφή του λεπτού υμενίου και εισέλθει στο εσωτερικό αυτού, λόγω της ηλεκτρικής διέγερσης που προκαλεί εκεί στα ηλεκτρόνια του υλικού του λεπτού υμενίου ( $\text{TiO}_2$ ), δημιουργεί πολυάριθμα ζεύγη ηλεκτρονίων – οπών (δηλαδή ζεύγη που αποτελούνται από θετικά ιόντα και ελεύθερα ηλεκτρόνια). Στη συνέχεια, τα ελεύθερα ηλεκτρόνια που σχηματίζονται στο εσωτερικό του λεπτού υμενίου, μεταπηδούν στη «ζώνη» αγωγιμότητας ενός λεπτού μεταλλικού στρώματος που βρίσκεται σε επαφή με την εσωτερική επιφάνεια του λεπτού υμενίου και από τη «ζώνη» αυτή μέσω ενός στρώματος ηλεκτρολύτη στην άνοδο της ηλεκτρολυτικής διάταξης που βρίσκεται στο εσωτερικό του όλου συστήματος του φωτοηλεκτροχημικού στοιχείου. Η άνοδος της ηλεκτρολυτικής διάταξης του συστήματος του φωτοηλεκτροχημικού στοιχείου βρίσκεται προφανώς συνδεδεμένη με την κάθοδό της, μέσω ενός εξωτερικού ηλεκτρικού

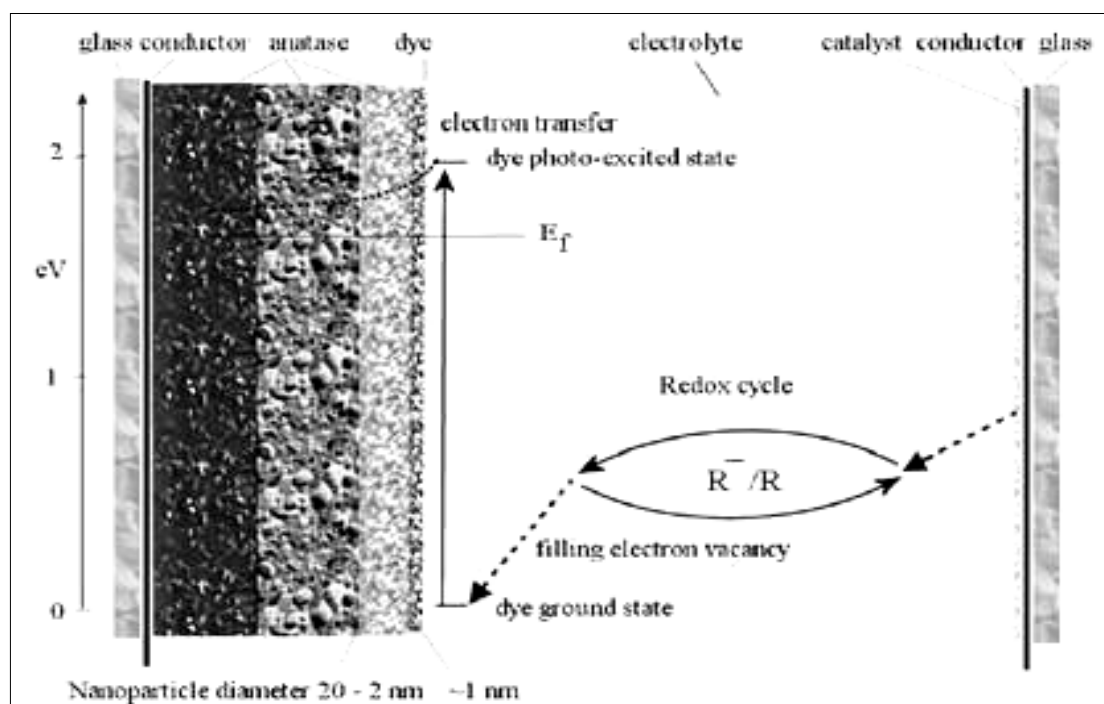
κυκλώματος, οπότε τα ελεύθερα ηλεκτρόνια, κινούμενα προς την κάθοδό της, δημιουργούν το επιθυμητό ηλεκτρικό ρεύμα. Η τάση του ηλεκτρικού αυτού ρεύματος που παράγεται, χρησιμοποιείται στη συνέχεια για την ηλεκτρόλυση της ποσότητας του νερού που βρίσκεται μέσα στην ηλεκτρολυτική διάταξη και έτσι παράγεται τελικά το υδρογόνο.

Θα πρέπει να σημειωθεί, ότι το  $\text{TiO}_2$  από το οποίο κατασκευάζεται συνήθως το λεπτό υμένιο κάθε φωτοηλεκτροχημικού στοιχείου, σαν υλικό, έχει από μόνο του τη δυνατότητα να δημιουργήσει ελεύθερα ηλεκτρόνια στο εσωτερικό του, όταν στο εσωτερικό του εισέλθει ηλιακό

φως. Η ειδική όμως σκούρα βαφή με την οποία επικαλύπτεται συνήθως εξωτερικά, συντελεί στη μεγαλύτερη διεύρυνση του ηλιακού φάσματος που προσπίπτει σ' αυτό, με αποτέλεσμα να αυξάνεται αρκετά η απορρόφηση αυτού και να μεγιστοποιείται η παραγόμενη, από το φωτοηλεκτροχημικό του σύστημα, ηλεκτρική ενέργεια. Μία άλλη τεχνική που χρησιμοποιείται, εναλλακτικά έναντι της βαφής, για την

μεγιστοποίηση της απορρόφησης του ηλιακού φωτός στα λεπτά υμένια των φωτοηλεκτροχημικών στοιχείων, είναι η προσθήκη μικρών ποσοτήτων από άνθρακα στο υλικό κατασκευής τους (στο  $\text{TiO}_2$ ).

Στο παρακάτω σχημα απεικονίζει η εσωτερική δομή ενός τυπικού φωτοηλεκτροχημικού στοιχείου, καθώς και οι βασικότερες διαδικασίες που συντελούνται εκεί για την παραγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος:



Αναπαράσταση λειτουργίας φωτοηλεκτροχημικού στοιχείου.

Γενικά, ένα φωτοηλεκτροχημικό στοιχείο κατασκευάζεται από σχετικά φτηνά υλικά.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

### ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

#### ΓΕΝΙΚΟΤΕΡΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

Ένα σημαντικό κομμάτι σε αυτό που ονομάζουμε τεχνολογίες υδρογόνου αφορά το μέσο ή αλλιώς τον τρόπο αποθήκευσης του υδρογόνου είτε υπό χαμηλή πίεση είτε υπό υψηλή πίεση. Στις μέρες μας υπάρχουν δύο διαδεδομένοι τρόποι αποθήκευσης υδρογόνου.

##### •Δεξαμενές Αποθήκευσης Υδρογόνου υπό πίεση >200bar

Οι φιάλες αυτές ανάλογα με την κατασκευή τους μπορούν να φτάσουν έως και το 700bar πίεση. Πιο διαδεδομένη πίεση είναι αυτή των 200bar που οποιοσδήποτε μπορεί πολύ εύκολα να προμηθευτεί από το εμπόριο μέσω εταιρειών που εμπορεύονται χημικά αέρια . Βέβαια μην ξεχνάμε ότι μπορούμε και οι ίδιοι να παράγουμε υδρογόνο μόνο που σε αυτή την περίπτωση θα χρειαστεί είτε μονάδα ηλεκτρόλυσης η οποία αποδίδει το υδρογόνο σε υψηλές πιέσεις είτε επιβάλλεται η χρησιμοποίηση συμπιεστών για να μπορέσουμε να φτάσουμε πιέσεις κοντά στα 200bar.

Όσο για τις φιάλες των 500bar ή ακόμα και των 700bar αυτές είναι κατασκευασμένες από ειδικά κράματα μετάλλων και το εξωτερικό τους είναι καλυμμένο με ένα περίβλημα από ανθρακονήματα που έχουν την μορφή πλεκτού. Αυτές οι δεξαμενές είναι πολύ ελαφριές, μικρές σε όγκο, απολύτως ασφαλής αλλά βασικό μειονέκτημα τους είναι η υψηλή τιμή κτίσης τους μιας και δεν είναι σε μαζική παραγωγή.

##### •Δεξαμενές Αποθήκευσης Υδρογόνου Μεταλλικών Υδριδίων

Τα υδρίδια μετάλλων είναι συγκεκριμένοι συνδυασμοί μεταλλικών κραμάτων τα οποία δρουν σαν σε ένα σφουγγάρι που απορροφά νερό. Τα υδρίδια μετάλλων έχουν την μοναδική ικανότητα να απορροφούν υδρογόνο και να το απελευθερώνουν αργότερα, είτε σε θερμοκρασία δωματίου είτε μέσω θέρμανσης του δοχείου. Η συνολική ποσότητα του υδρογόνου που απορροφάται είναι γενικά 1% - 2% του συνολικού βάρους του δοχείου. Μερικά μεταλλικά υδρίδια (τελευταίας γενιάς) είναι σε θέση να αποθηκεύουν 7% - 10% του δικού τους βάρους αλλά μόνο όταν θερμαίνονται σε υψηλές θερμοκρασίες. Το ποσοστό του αερίου που απορροφάται στον βαθμό του μετάλλου είναι ακόμη σχετικά χαμηλό αλλά τα υδρίδια προσφέρουν μια αξιόπιστη λύση για την αποθήκευση υδρογόνου.



Τα υδρίδια μετάλλων προσφέρουν τα πλεονεκτήματα της ασφαλούς μεταφοράς υδρογόνου κάτω από συνεχή πίεση. Η διάρκεια ζωής του δοχείου αποθήκευσης μεταλλικών υδριδίων είναι άμεσα συνδεδεμένο με την καθαρότητα του υδρογόνου όταν αποθηκεύεται. Τα κράματα δρουν σαν σφουγγάρι, τα οποία απορροφούν υδρογόνο, αλλά επίσης απορροφούν κάθε ρύπους που εισάγεται στο δοχείο μέσω του υδρογόνου. Το αποτέλεσμα είναι το υδρογόνο απελευθερώνεται από το δοχείο είναι εξαιρετικά καθαρό, αλλά η διάρκεια ζωής του δοχείου και η ικανότητα να αποθηκεύει υδρογόνο μειώνεται καθώς οι ρύποι μένουν και γεμίζουν τα κενά στο μέταλλο τα οποία κατείχε το υδρογόνο.

Διάφοροι Τύποι Μεταλλικών Υδριδίων (Metal Hydride Alloy Composition):

M Ni <sub>4.5</sub> Al <sub>1.5</sub>	Ti (Fe.9 Mn.1)	Ca Ni <sub>5</sub>	La Ni <sub>5</sub>	M Ni <sub>4.15</sub> Fe.85
M Ni <sub>5</sub>	Ti (Fe.8 Mn.2)	(Ca.7 M.3) Ni <sub>5</sub>	La Ni <sub>4.7</sub> Al.3	Mg <sub>2</sub> Ni
Ti Fe	Zr (Ni.95 M.05)	(Ca.2 M.8) Ni <sub>5</sub>	La Ni <sub>4.25</sub> Al.75	Mg <sub>2</sub> Cu

**•Νέες Δομές Αποθήκευσης Υδρογόνου σε Νανοπαπύρους – Νανοσωλήνες**

Η εταιρία μας σε συνεργασία με το Πανεπιστήμιο Κρήτης (Τμήμα χημείας) μέσω σχετικού επιδοτούμενου προγράμματος του 3ου κοινοτικού πλαισίου στήριξης θα αναπτύξει ρεζερβουάρ υδρογόνου με νανοσωλήνες και νανοπαπύρους άνθρακα καθώς και μπαταρίες υδρογόνου που θα χρησιμοποιηθούν στο μέλλον για ηλεκτρικά αυτοκίνητα, κινητά τηλέφωνα, κομπιούτερ, κάμερες και γενικά κάθε συσκευή ή κατασκευή που χρησιμοποιεί μπαταρίες.

Τα τελευταία χρόνια μια νέα κατηγορία πορωδών υλικών, οι νανοσωλήνες του άνθρακα, προτάθηκαν για να χρησιμοποιηθούν ως νάνο-δεξαμενές για την αποθήκευση υδρογόνου. Πολύ σύντομα όμως έγινε αντιληπτό ότι η απορρόφηση δεν ήταν τόσο μεγάλη ώστε να δικαιολογήσει την χρήση τους για αυτό το σκοπό. Έτσι η προσπάθεια μετατέθηκε στο να βρεθεί τρόπος να αυξηθεί η απορροφητική τους ικανότητα.

Στόχος μας σε αυτή εδώ την πρόταση είναι καταρχήν η εις βάθος κατανόηση των δομικών και ηλεκτρονικών ιδιοτήτων των νανοσωλήνων του άνθρακα καθώς και η θεωρητική μελέτη της διαδικασίας προσρόφησης αερίων και κυρίως υδρογόνου. Βεβαίως επόμενο βήμα είναι η παρασκευή νανοσωλήνων και νανοπαπύρων άνθρακα που θεωρητικά θα παρουσιάζουν μεγαλύτερη απορροφητικότητα υδρογόνου, καθώς και η πειραματική μέτρηση της προσρόφησης αυτής. Τέλος αν επαληθευτούν οι θεωρητικές προβλέψεις τα νέα υλικά αυτά θα δοκιμαστούν κάτω από πραγματικές συνθήκες ως μπαταρίες υδρογόνου σε αυτοκίνητα.

## ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

- Ø Οι προτεραιότητες της αποθήκευσης υδρογόνου χωρίζονται σε τρεις κατευθύνσεις:
- Ø Αποθήκευση υδρογόνου υπό πίεση και υγροποιημένου Υδρογόνου
- Ø Αποθήκευση υδρογόνου σε υλικά
- Ø Χημική αποθήκευση υδρογόνου (σε μορφή μεθανίου, αιθανόλης κτλ.)



## ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

- Η αποθήκευση είναι δύσκολη για το  $H_2$
- Το  $H_2$  έχει χαμηλή ενεργειακή πυκνότητα ανά όγκο
  - Απαιτούνται μεγάλες δεξαμενές για αποθήκευση
- Το  $H_2$  μπορεί να συμπιεστεί για να μειωθεί ο όγκος
  - Απαιτούνται βαριές και δυνατές δεξαμενές
- Το  $H_2$  μπορεί να υγροποιηθεί για να μειωθεί ο όγκος
  - Ζέει στους  $-423\text{ }^\circ\text{F}$  (Κρυογενικό)
  - Απαιτούνται ιδιαίτερα ακριβές δεξαμενές με μόνωση
- Τόσο η συμπίεση όσο και η υγροποίηση απαιτούν σημαντικές ποσότητες ενέργειας

## **ΤΡΟΠΟΙ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ (ΕΙΔΙΚΟΤΕΡΑ)**

Λόγω της εξαιρετικά χαμηλής πυκνότητάς του, το υδρογόνο, κατά την αποθήκευση του ως ασυμπίεστο ρευστό καταλαμβάνει εξαιρετικά μεγάλο όγκο. Αυτή η ιδιότητα του υδρογόνου αποτελεί ίσως τον σημαντικότερο ανασταλτικό παράγοντα στην άμεση ανάπτυξη και εδραίωση της οικονομίας υδρογόνου. Για παράδειγμα, 1kg υδρογόνου σε κανονικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας (20°C, 1atm) καταλαμβάνει όγκο 11m<sup>3</sup>. Επομένως, για την χρήση του ως καύσιμο και την απόδοση ενέργειας της ίδιας τάξης μεγέθους με τα συμβατικά καύσιμα, πρέπει να αυξηθεί με κάποιο τρόπο η πυκνότητα του, ώστε η δεξαμενή καυσίμου στο όχημα να καταλαμβάνει λογικές διαστάσεις. Έτσι το υδρογόνο μπορεί να αποθηκευτεί στο όχημα με τους εξής αναγνωρισμένους από την επιστημονική κοινότητα τρόπους:

**με τη μορφή συμπιεσμένου αερίου σε εξαιρετικά υψηλές πιέσεις**

**ως κρυογονικό υγρό σε εξαιρετικά χαμηλές θερμοκρασίες**

**με τη μορφή μεταλλικού υδριδίου, όπου αέριο υδρογόνο σχηματίζει χημικές ενώσεις**

**με συγκεκριμένα μέταλλα ή μεταλλικά κράματα**

**ως αέριο υδρογόνο προσροφημένο από κάποιο στερεό όπως οι νανοσωλήνες άνθρακα (carbon nanotubes).**

Στην παρούσα φάση, η λύση που ευρέως χρησιμοποιείται είναι αυτή της αποθήκευσης του υδρογόνου ως συμπιεσμένο αέριο ενώ η πλέον υποσχόμενη είναι αυτή της αποθήκευσής του σε υδρίδια μετάλλων. Σήμερα, πάντως, τα συστήματα αποθήκευσης κρυογονικού υδρογόνου, παρά το υψηλό τους κόστος και την πολυπλοκότητά τους, αποτελούν την χρυσή τομή μεταξύ βάρους και αυτονομίας. Απ' την άλλη μεριά, η τεχνολογία της αποθήκευσης σε νανοσωλήνες άνθρακα, αν και υποσχόμενη για το μέλλον, είναι ακόμη σχετικά καινούργια και τα πειραματικά αποτελέσματα δεν είναι τόσο ξεκάθαρα αλλά μάλλον αμφιλεγόμενα.

## Αποθήκευση του υδρογόνου ως συμπιεσμένο αέριο

Η πιο κοινή μέθοδος αποθήκευσης του υδρογόνου είναι αυτή της συμπίεσής του σε φιάλες αερίου. Οι πιέσεις που αναφέρονται στην σχετική βιβλιογραφία μπορεί να διαφέρουν από 345bar ή περίπου 5000psi έως και 690bar ή περίπου 10000psi. Η αποθήκευση σε συστήματα υψηλής πίεσης αυξάνει την πυκνότητα ενέργειας του υδρογόνου και είναι σαφώς απαραίτητη για την μείωση του όγκου των δεξαμενών που

μεταφέρονται στον περιορισμένο διαθέσιμο χώρο ενός αυτοκινήτου. Η αναγκαιότητα συμπίεσης του υδρογόνου, όμως, προϋποθέτει την κατανάλωση σημαντικών ποσών ενέργειας γεγονός που μειώνει την συνολική απόδοση του συστήματος αποθήκευσης και αυξάνει το κόστος λειτουργίας και διαχείρισης. Συνήθως χρησιμοποιούνται φιάλες κατασκευασμένες από κράματα αλουμινίου ενισχυμένες με συνθετικά υλικά αν και η αεροδιαστημική βιομηχανία παρέχει την τεχνολογία για την κατασκευή κυλίνδρων από ειδικά κράματα αλουμινίου ενισχυμένα με άνθρακα, ικανά να αποθηκεύσουν υδρογόνο σε πιέσεις μέχρι και 700bar. Βέβαια αυτού του είδους οι φιάλες είναι ακόμη πολύ ακριβές για την εμπορική τους χρήση σε προϊόντα αυτοκίνησης.

## **Αποθήκευση του υδρογόνου ως κρυογονικό υγρό**

Η πλέον αποδεκτή λύση σήμερα για βελτιστοποίηση του βάρους των δεξαμενών (ρεζερβουάρ) και της αυτονομίας του οχήματος, μπορεί να επιτευχθεί από την αποθήκευση υγροποιημένου υδρογόνου σε κρυογονικές δεξαμενές. Η αποθήκευση του υδρογόνου ως κρυογονικό υγρό είναι εφικτή στην θερμοκρασία των 20K ή -253°C. Με την μέθοδο αυτή το ειδικό περιεχόμενο ενέργειας του υδρογόνου αυξάνεται κατά περίπου επτά φορές σε σχέση με το περιεχόμενο ενέργειας του υδρογόνου αποθηκευμένου σε πίεση 700bar. Στην περίπτωση του κρυογονικώς αποθηκευμένου υδρογόνου το ειδικό βάρος της δεξαμενής είναι περίπου 7kg ανά 1kg υδρογόνου και ο ειδικός όγκος της είναι 36lt ανά kg υγροποιημένου υδρογόνου.

Εντούτοις, η διαδικασία υγροποίησης του υδρογόνου απαιτεί μεγάλα ποσά ενέργειας που μπορεί να φτάσουν ακόμη και το 40% της ενέργειας του υδρογόνου που αποθηκεύεται. Πέραν αυτού ένα ακόμη πρόβλημα είναι η ατμοποίηση του περιεχομένου υδρογόνου (περίπου 2% ανά ημέρα) που αφ' ενός υπαγορεύει την κατά το δυνατόν τέλεια θερμική μόνωση της δεξαμενής και αφ' ετέρου απαγορεύει την αποθήκευση του καυσίμου για μακρές χρονικές περιόδους.

## **Αποθήκευση του υδρογόνου σε υδρίδια μετάλλων**

Υδρίδιο στην ουσία αποκαλείται η ένωση κάθε στοιχείου με το υδρογόνο. Μεγάλος αριθμός μετάλλων και μεταλλικών κραμάτων ενώνονται με το υδρογόνο και σχηματίζουν υδρίδια μετάλλων. Κατά τις ενώσεις αυτές, αέριο υδρογόνο σε μεγάλες ποσότητες έρχεται σε επαφή με την επιφάνεια του μετάλλου (ή του μεταλλικού κράματος), συχνά παρουσία καταλύτη, και τα άτομα του υδρογόνου διαχέονται στο εσωτερικό του μετάλλου, εισχωρούν στο μεταλλικό κρυσταλλικό πλέγμα και καταλαμβάνουν θέσεις ανάμεσα στα μεταλλικά άτομα. Η αντίδραση αυτή του υδρογόνου με τα μέταλλα είναι μία εξώθερμη αντίδραση και είναι απολύτως αναστρέψιμη. Με άλλα λόγια, θερμική ενέργεια απαιτείται για την αποδέσμευση των ατόμων υδρογόνου από το μεταλλικό πλέγμα και αυτή πρακτικά παρέχεται από την θερμότητα των καυσαερίων του κινητήρα υδρογόνου που σε κάποιες περιπτώσεις ανεβάζουν την θερμοκρασία των υδριδίων στους 600K.

Ο ρυθμός απορρόφησης του υδρογόνου από το μέταλλο εξαρτάται από τις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, υπό τις οποίες το αέριο υδρογόνο έρχεται σε επαφή με την επιφάνεια του μετάλλου με τις συνθήκες αυτές να δρουν αντίστροφα. Σύμφωνα με τα παραπάνω, μείωση της θερμοκρασίας και αύξηση της πίεσης επιταχύνει τον σχηματισμό του υδριδίου. Άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν την ταχύτητα της διαδικασίας είναι:

Η δομή του μετάλλου, καθώς η εξέλιξη της νανοτεχνολογίας επιτρέπει τη χρήση νανοκρυσταλλικών υδριδίων, στα οποία το μέγεθος των δομικών τους λίθων στην κλίμακα του νανομέτρου επιταχύνει την κινητική της απορρόφησης του υδρογόνου από αυτά.

Η καθαρότητα της επιφανείας του μετάλλου καθώς ο σχηματισμός οξειδίων ή άλλων προσμίξεων σε αυτή, δυσχεραίνει τη διαδικασία απορρόφησης.

Η παρουσία καταλύτη καθώς οι αντιδράσεις του υδρογόνου είναι αρκετά ευαίσθητες στην κατάλυση η οποία επιδρά επιταχυντικά στην κινητική των αντιδράσεων.

Η ταχύτερη και ανεμπόδιστη μεταφορά θερμότητας από το υδρίδιο στο περιβάλλον, κατά τον σχηματισμό του, καθώς η οποιαδήποτε παρεμπόδιση έκλυσης της θερμότητας επιβραδύνει την διαδικασία προσρόφησης.

Μία αποτελεσματική και επιτυχής διαδικασία σχηματισμού ενός υδριδίου μετάλλου πρέπει να χαρακτηρίζεται από τα ακόλουθα γνωρίσματα:

- i. Υψηλή χωρητικότητα σε υδρογόνο.
- ii. Μεγάλη ταχύτητα απορρόφησης και αποδέσμευσης του υδρογόνου.
- iii. Καθαρότητα σύστασης του υδρογόνου καθώς αλλοιώσεις στη σύστασή του μειώνουν τη χωρητικότητα αποθήκευσης.
- iv. Πρακτικές, κατά το δυνατόν, συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας για την ενεργοποίηση των μηχανισμών απορρόφησης και αποδέσμευσης.
- v. Ελάχιστη αλλοίωση της σύστασης του μετάλλου ύστερα από συνεχείς κύκλους υδρογόνωσης – αφυδρογόνωσης.

Αν και τα υδρίδια μετάλλου έχουν προταθεί για την αποθήκευση του υδρογόνου ήδη από το 1960, μόνο τα τελευταία χρόνια αναθερμάνθηκε το ενδιαφέρον των επιστημόνων για το συγκεκριμένο μέσο αποθήκευσης υδρογόνου, γεγονός που οφείλεται κατά κύριο λόγο στα βελτιωμένα χαρακτηριστικά τους, τα οποία προκύπτουν από την επίτευξη των δομικών τους λίθων σε διαστάσεις νανομέτρου.

## **ΨΥΓΕΙΑ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗΣ ΥΓΡΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ**

Υπάρχει μια διαφοροποίηση μεταξύ των αποθηκευτών υγρού υδρογόνου, σε αυτούς που είναι στάσιμοι και αυτούς που είναι κινητοί για απευθείας τροφοδοσία, συγκεκριμένα για τους κινητούς αποθηκευτές LH2 για τα αυτοκίνητα.

Η δεξαμενή αποθήκευσης του LH2 καλείται επίσης και κρυστάτης. Η δεξαμενή αποτελείται από μια φλοίδα διπλής επίστρωσης χάλυβα, άριστης ποιότητας. Μεταξύ της εσωτερικής και της εξωτερικής επίστρωσης υπάρχει αεροστεγές μονωτικό υλικό υψηλής ποιότητας. Αυτή η κατασκευαστική δομή περιορίζει τις απώλειες στο ελάχιστο, έτσι η δεξαμενή που παρουσιάζεται στο παραπάνω σχήμα, η οποία έχει χωρητικότητα 180λίτρα, έχει απώλειες περίπου 1,5% ανά μέρα, λόγω εξάτμισης και διαφυγής μέσω της βαλβίδας. Αυτό πρακτικά σημαίνει ότι τα 7kg υγρού υδρογόνου που δέχεται η δεξαμενή, θα διαφύγουν στο περιβάλλον μέσα σε 2 μήνες μη χρήσης της μηχανής.

Ο διαχειριστής της διαδικασίας εξάτμισης, προσπαθεί να περιορίσει αυτές τις απώλειες, ή να μεταφέρει το εξατμισμένο υδρογόνο ώστε να αποθηκευτεί αλλού, ή να χρησιμοποιήσει:

- 'Θερμή ψύξη' με τη χρήση ανασυνδυαστικού καταλύτη.
- Η δεξαμενή αποθήκευσης να βρίσκεται μέσα σε μια άλλη δεξαμενή με μεταλλικό υδρίδιο.
- Επαναυδροποίηση
- Απευθείας ενεργητική χρήση σε κυψέλες καυσίμου.

Οι πολύ χαμηλές θερμοκρασίες τοποθετούν γενικά σε υψηλό επίπεδο τις απαιτήσεις στο σχεδιασμό των υπόλοιπων εξαρτημάτων(πχ βαλβίδες, σωλήνες εξόδου, συσκευές μέτρησης).

## **ΑΠΟΘΗΚΕΥΤΕΣ ΣΤΕΡΕΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ**

Για την αποθήκευση στερεού υδρογόνου χρησιμοποιούμε 2 διαφορετικές διαδικασίες. Την φυσική προσρόφηση και την χημική προσρόφηση. Με τη φυσική προσρόφηση τα μόρια του υδρογόνου προσροφούνται, συνδεδεμένα λόγω των δυνάμεων Van der Waals και ανεβαίνουν στην επιφάνεια.

Η χημική προσρόφηση περιλαμβάνει 3 βήματα:

- 1) Προσρόφηση των μορίων
- 2) Διαχωρισμός των μορίων
- 3) Τοποθέτηση των ατόμων στο δικτυωτό πλέγμα

Η αποθήκευση του υδρογόνου σε στερεά κατάσταση εκτός από το πλεονέκτημα της εξοικονόμησης όγκου, προσφέρει και το πλεονέκτημα της ασφάλειας καθώς το στερεό υδρογόνο αποθηκεύεται σε χαμηλή πίεση και μέτρια θερμοκρασία.



## Αποθήκευση του υδρογόνου σε μίγματα νανομεταλλικών υδριδίων

Για την διαδικασία της αποθήκευσης (ή της αποδέσμευσης) του υδρογόνου σε κάποιο νανομεταλλικό υλικό, εκτός από ένα μεμονωμένο νανομεταλλικού υδρίδιο γι' αυτό, μπορεί να χρησιμοποιηθεί και μίγμα δύο διαφορετικών νανομεταλλικών υδριδίων, το οποίο συχνά εξασφαλίζει την αύξηση της συνολικής του υδρογόνου που αποθηκεύεται σ' αυτό [44].

Χαρακτηριστικό αποτελεί το παράδειγμα της αποθήκευσης του υδρογόνου στο μίγμα των νανο-υδριδίων  $MgH_2$  και  $FeTiH_2$ . Ως γνωστόν το ένα από τα δύο νανομεταλλικά υλικά του μίγματος (το  $Mg$ ) απαιτεί αρκετά υψηλότερες θερμοκρασίες για την απορρόφηση του υδρογόνου στη μάζα του, απ' ότι το άλλο του νανομεταλλικό υλικό (το  $FeTi$ , το οποίο το απορροφάει αποτελεσματικά σε αρκετά χαμηλότερες θερμοκρασίες). Όταν όμως τα δύο αυτά νανομεταλλικά υλικά, σαν νανομεταλλικά υδρίδια, χρησιμοποιηθούν για την αντίστροφη διαδικασία της απορρόφησης, δηλαδή για την αποδέσμευση του υδρογόνου από τη μάζα τους, οι διαφορετικές απαιτήσεις τους σε θερμοκρασίες κατά την απορρόφηση λειτουργούν πλέον ευεργετικά η μία ως προς την άλλη κατά την αντίστροφη διαδικασία της αποδέσμευσής του. Συγκεκριμένα, κατά την αποδέσμευση του υδρογόνου από το νανομεταλλικό  $FeTiH_2$  σε συνηθισμένες θερμοκρασίες περιβάλλοντος, αυτό αποβάλλεται από το εσωτερικό του  $FeTiH_2$  σχετικά εύκολα. Εάν τώρα χρησιμοποιηθεί μέρος της αποβαλλόμενης ποσότητάς του για την παραγωγή θερμότητας μέσω καύσης, η θερμότητα αυτή που θα παραχθεί μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να ξεκινήσει η αποβολή υδρογόνου και από το άλλο νανομεταλλικό υδρίδιο του μίγματος, δηλαδή το  $MgH_2$ . Η συνολική απόδοση της συγκεκριμένης διαδικασίας, όπως αποδεικνύεται και στην πράξη, παραμένει μεγαλύτερη από την συνολική απόδοση της απόσπασης του υδρογόνου από τα δύο νανομεταλλικά υδρίδια του μίγματος κατά μεμονωμένο τρόπο (αυτό εξηγείται από το γεγονός, ότι η ποσότητα του υδρογόνου που χρειάζεται για να παραχθεί η θερμότητα είναι πολύ μικρή).

Η χρησιμοποίηση των διαφόρων νανομεταλλικών υδριδίων σε μίγματα για την αποθήκευση (ή την αποδέσμευση) του υδρογόνου, πολλές φορές πραγματοποιείται και εξαιτίας της καταλυτικής επίδρασης που αυτά παρουσιάζουν μεταξύ τους όταν χρησιμοποιούνται σε μίγματα. Κάτι τέτοιο συμβαίνει για παράδειγμα, κατά την ταυτόχρονη χρησιμοποίηση των νανομεταλλικών υδριδίων  $MgH_2$  και  $Mg_2NiH_4$  σαν αποθηκευτικά

μέσα του υδρογόνου, όπου τα δύο αυτά νανομεταλλικά υλικά επιδρούν μεταξύ τους καταλυτικά, αυξάνοντας έτσι την τελική ποσότητα του υδρογόνου που αποθηκεύεται στο μίγμα τους (αύξηση έως και 5% κ.β. περίπου σε σχέση με την ξεχωριστή τους χρησιμοποίηση). Εκτός αυτού και η αποδέσμευση του υδρογόνου από το μίγμα τους στη συνέχεια πραγματοποιείται γρηγορότερα σε σχέση με την μεμονωμένη του αποδέσμευση, ελαττώνοντας ταυτόχρονα και την θερμοκρασία κρυσταλλικού πλέγματος που απαιτείται γι' αυτό. Ένας επίσης λόγος για τον οποίο συχνά χρησιμοποιούνται μίγματα από νανομεταλλικά υλικά κατά την αποθήκευση (ή κατά την αποδέσμευση) του υδρογόνου είναι, ότι δεδομένου της ενδόθερμης φύσης της αποδέσμευσής του από αυτά, ένας σημαντικός παράγοντας για την

γρήγορη απομάκρυνσή του από το εσωτερικό τους καθίσταται και ο ρυθμός με τον οποίο η θερμότητα από το περιβάλλον τους διοχετεύεται προς το εσωτερικό τους. Η διοχέτευση αυτή επιταχύνεται, όταν χρησιμοποιηθούν μίγματα από δύο διαφορετικά νανομεταλλικά υλικά, στα οποία το ένα από αυτά βρίσκεται με τη μορφή του νανομεταλλικού υδριδίου και το άλλο σαν «καθαρό» νανομέταλλο. Από τα δύο ξεχωριστά υλικά των συγκεκριμένων μιγμάτων, το «καθαρό» νανομέταλλο, διαδραματίζει τον ρόλο του αγωγού της θερμότητας για το δεύτερο υλικό τους (το νανομεταλλικό υδρίδιο), διευκολύνοντάς αυτό να την παραλάβει αποτελεσματικότερα μέσα στο εσωτερικό του και να αποβάλλει το υδρογόνο. Χαρακτηριστικό γι' αυτό παράδειγμα, αποτελεί η χρησιμοποίηση του νανομεταλλικού μίγματος Mg – Al για την αποβολή υδρογόνου, στο οποίο το Mg βρίσκεται υπό τη μορφή υδριδίου του (MgH<sub>2</sub>), ενώ το Al δρα σαν «καθαρό» νανομέταλλο, άγοντας την θερμότητα προς το εσωτερικό του MgH<sub>2</sub>. Συγκεκριμένα, το Al του μίγματος διαδραματίζει δύο διαφορετικού ρόλους: αφενός λειτουργεί σαν αγωγός της θερμότητας για το MgH<sub>2</sub> και αφετέρου συμμετέχει στην απόσπαση του υδρογόνου από το εσωτερικό αυτού. Ο δεύτερος ρόλος του (η απόσπαση του υδρογόνου) ξεκινάει, όταν, μετά από κάποιο σημείο της όλης διαδικασίας, η μεγαλύτερη ποσότητα του αποθηκευμένου υδρογόνου έχει πλέον αφαιρεθεί από το MgH<sub>2</sub>, οπότε η μετακίνηση της θερμότητας προς το εσωτερικό του δεν είναι πλέον πρωτεύουσας σημασίας και έτσι το Al μπορεί να αντιδράσει μ' αυτό και να συντελέσει στην απόσπαση της υπολειπόμενης ποσότητας υδρογόνου που έχει στο εσωτερικό του.

### **Αποθήκευση του υδρογόνου σε νανοδομημένες ενώσεις του με τον άνθρακα**

Το υδρογόνο, εκτός από τα διάφορα νανομεταλλικά του υδρίδια, μπορεί να αποθηκευτεί και σε διάφορες ανθρακικές ενώσεις οι οποίες, προκειμένου να δεσμεύσουν αυτό αποτελεσματικότερα στο εσωτερικό τους, νανοδομούνται. Στην συνέχεια θα αναφερθούμε αναλυτικά στις διάφορες αυτές νανοδομημένες μορφές του άνθρακα.

## Μηχανισμοί αποθήκευσης υδρογόνου σε νανοσωλήνες άνθρακα

Όπως έχουμε αναφέρει, το υδρογόνο μπορεί να αποθηκευτεί σαν αέριο μέσα στους νανοσωλήνες του άνθρακα. Θα πρέπει να σημειώσουμε, ότι στην περίπτωση που αναφερόμαστε σ' αυτούς, μιλάμε για προσρόφηση του υδρογόνου πάνω στην εξωτερική τους επιφάνεια και όχι για απορρόφηση αυτού μέσα στη μάζα τους (όπως δηλαδή συμβαίνει με τα μεταλλικά υδρίδια). Γενικά, η διαδικασία της προσρόφησης μιας οποιασδήποτε αέριας ουσίας μέσα σε ένα στερεό υλικό διαφέρει από την απορρόφηση της μέσα στη μάζα του. Όπως έχουμε πει, όταν το αέριο υδρογόνο αποθηκεύεται μέσα στα διάφορα μεταλλικά υδρίδια, κατανέμεται στο εσωτερικό τους κατά ομοιόμορφο τρόπο. Αντίθετα, κατά την προσρόφηση του στους νανοσωλήνες, το αέριο υδρογόνο κατανέμεται ομοιόμορφα μέσω δέσμευσης πάνω στην εξωτερική τους επιφάνεια, χωρίς όμως να υπεισέρχεται στο εσωτερικό τους. Η διαφορά δηλαδή μεταξύ της απορρόφησης και της προσρόφησης του υδρογόνου από στερεά υλικά, έγκειται στην έκταση του βάθους εισχώρησης αυτού μέσα στη μάζα του εκάστοτε υλικού. Να αναφέρουμε επίσης, ότι στην περίπτωση που το βάθος αυτό δεν είναι πλήρως διακριτό, χρησιμοποιείται ο όρος της ρόφησης για να περιγράψει την αποθήκευσή του. Πάντως, ο συνηθισμένος τρόπος αποθήκευσης του στους νανοσωλήνες του άνθρακα είναι η προσρόφηση και σ' αυτή θα αναφερθούμε στη συνέχεια.

Η προσρόφηση του υδρογόνου στους διάφορους νανοσωλήνες άνθρακα μπορεί να γίνει με τους εξής δύο βασικούς τρόπους [54]:

- με φυσική προσρόφηση.
- με χημική προσρόφηση.

Κατά την φυσική του προσρόφηση, το υδρογόνο διατηρεί τη μοριακή του δομή και συγκρατείται από την εξωτερική επιφάνεια των νανοσωλήνων με δυνάμεις τύπου Van Der Waals. Από την άλλη μεριά, κατά την χημική προσρόφηση υφίσταται διάσπαση σε άτομα και δημιουργεί χημικούς δεσμούς με τα άτομα του άνθρακά τους.

Είναι πάντως γεγονός, ότι οι ακριβείς μηχανισμοί με τους οποίους το υδρογόνο προσροφάται (φυσικά ή χημικά) στους διάφορους νανοσωλήνες του άνθρακα, δεν έχουν μέχρι στιγμής εξακριβωθεί πλήρως. Αιτία γι' αυτό, αποτελεί κυρίως η ασυμφωνία που υπάρχει μεταξύ των διάφορων θεωρητικών μοντέλων που έχουν αναπτυχθεί, προκειμένου να περιγράψουν την αποθήκευσή του σ' αυτούς, καθώς επίσης και η απόκλιση που παρουσιάζουν κατά κανόνα οι μετρήσεις των πειραματικών αποτελεσμάτων, κατά τη διερεύνηση της αποθήκευσής του. Ένας από τους βασικούς λόγους γι' αυτό, αποτελεί η μη ιδανική καθαρότητα λόγω προσμίξεων που παρουσιάζουν τα διάφορα εργαστηριακά δείγματα των νανοσωλήνων άνθρακα, όταν αυτά μελετώνται ως προς την ικανότητά τους να αποθηκεύσουν το υδρογόνο. Η μη ιδανική αυτή καθαρότητά τους υπεισέρχεται σχεδόν πάντα στις πειραματικές μετρήσεις, μιας και οι διάφορες προσμίξεις από άλλα υλικά που την προκαλούν,

είναι πολύ δύσκολο να αφαιρεθούν πλήρως.

Επιπλέον, η επίδραση ακόμα και πολύ μικρών ποσοτήτων προσμίξεων άλλων υλικών στα εργαστηριακά δείγματα των νανοσωλήνων, επηρεάζει πολύ έντονα τα πειραματικά αποτελέσματα που εξάγονται από τη μελέτη τους.

Ένας άλλος σημαντικός λόγος για τον οποίο τα θεωρητικά μοντέλα περιγραφής της προσρόφησης του υδρογόνου σε νανοσωλήνες παρουσιάζουν απόκλιση από τα πειραματικά συμπεράσματα είναι, ότι η πειραματική τους μελέτη από τη φύση της αναγκάζεται να γίνει σε επίπεδο διαστάσεων ατόμου. Οι διαστάσεις όμως αυτές είναι πολύ

μικρές, με αποτέλεσμα να μην υπάρχει πολύ μεγάλη ακρίβεια κατά τις μετρήσεις και να παρεμποδίζεται έτσι η εξαγωγή σωστών συμπερασμάτων.

Τέλος, ένας τρίτος λόγος για την ασυμφωνία μεταξύ της θεωρητικής και της πρακτικής μελέτης της προσρόφησης του υδρογόνου σε νανοσωλήνες του άνθρακα είναι, ότι τα διάφορα θεωρητικά μοντέλα που χρησιμοποιούνται για την περιγραφή της προσρόφησης του υδρογόνου σ' αυτούς, βασίζονται κατά κανόνα σε εξομοιώσεις τους σε ηλεκτρονικούς υπολογιστές, οι οποίοι, λόγω περιορισμένων δυνατοτήτων, αναγκαστικά χρησιμοποιούν κάποιες μη ρεαλιστικές παραμέτρους κατά την εξομοίωσή τους, οι οποίες όμως εισάγουν και κάποια μη τυπικά σφάλματα σ' αυτή. Έτσι, τα θεωρητικά μοντέλα περιγραφής τους παραμένουν κατά το πλείστον «θεωρητικά» και δεν συμβαδίζουν ικανοποιητικά με τα πειραματικά τους αποτελέσματα.

Η αδυναμία να υπάρξουν ικανοποιητικά θεωρητικά μοντέλα περιγραφής της διαδικασίας της αποθήκευσης του υδρογόνου σε νανοσωλήνες άνθρακα, έχει μέχρι σήμερα καταστήσει αδύνατη την ακριβή εξακρίβωση στην πράξη της φύσης της προσρόφησης του σ' αυτούς (φυσική ή χημική προσρόφηση). Η εξακρίβωση αυτή γίνεται ακόμα πιο δύσκολη, γιατί η φύση της προσρόφησης του υδρογόνου, μερικές φορές, είναι σύνθετη (φυσική και χημική ταυτόχρονα)

Πάντως μέχρι σήμερα έχει γίνει δυνατό να διαπιστωθεί, ότι το υδρογόνο μπορεί να αποθηκευτεί σ' αυτούς ως εξής:

1. Στο εσωτερικό τους (όχι όμως σε μεγάλο βάθος). Στη περίπτωση αυτή το υδρογόνο μπορεί να σχηματίσει ένα μονό κυλινδρικό στρώμα στο εσωτερικό τους, αν οι αποθηκευμένες ποσότητές του είναι μικρές. Αν όμως οι αποθηκευμένες ποσότητές του είναι μεγαλύτερες, το υδρογόνο σχηματίζει αλληπάλληλα κυλινδρικά στρώματα στο εσωτερικό τους. Τα αλληπάλληλα αυτά κυλινδρικά στρώματα είναι συνήθως ομοκεντρικά μεταξύ τους, ενώ αν οι ποσότητες του αποθηκευμένου υδρογόνου γίνουν πολύ μεγάλες, τότε γίνονται μη ομοκεντρικά. Ο σχηματισμός των αλληπάλληλων μη ομοκεντρικών κυλινδρικών στρωμάτων αποθηκευμένου υδρογόνου ευνοείται επίσης όταν οι νανοσωλήνες αποθήκευσης έχουν πολύ μεγάλες διαμέτρους.

2. Στο εσωτερικό της επιφάνειάς τους, για την περίπτωση των μονοφλοιϊκών νανοσωλήνων άνθρακα ή στο εξωτερικό της επιφάνειάς τους για την περίπτωση των πολυφλοιϊκών νανοσωλήνων άνθρακα.

3. Μεταξύ των εσωτερικών επιφανειών των πολυφλοιϊκών Νανοσωλήνων άνθρακα. Στην περίπτωση αυτή, η ποσότητα του αποθηκευμένου υδρογόνου είναι ανεξάρτητη του μεγέθους της διαμέτρου τους.

4. Μεταξύ των νανοσωλήνων του άνθρακα που βρίσκονται σε σχηματισμό συστοιχίας. Το γεγονός αυτό προσδίδει και στους νανοσωλήνες την υπεροχή που τους χαρακτηρίζει σαν αποθηκευτικά μέσα του υδρογόνου, έναντι των μονοστρωμάτων γραφίτη (τα οποία επίσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την αποθήκευση του υδρογόνου). Η προσρόφηση του υδρογόνου μέσα σε συστοιχίες νανοσωλήνων άνθρακα, κατά κανόνα, απαιτεί την καταβολή μεγάλων εξωτερικών πιέσεων, οι οποίες διαχωρίζουν τους νανοσωλήνες που τις συγκροτούν. Μετά τον διαχωρισμό των νανοσωλήνων τους, το υδρογόνο υπεισέρχεται στον ελεύθερο χώρο που έχει δημιουργηθεί μεταξύ αυτών και κατακρατείται από τις εκτεθειμένες τους επιφάνειες.

### **Αποθήκευση του υδρογόνου σε νανοσωλήνες άνθρακα που περιέχουν και προσμίξεις αλκαλίων**

Οι δυνατότητες των διαφόρων νανοσωλήνων άνθρακα να χρησιμοποιηθούν μαζικά σαν αποθηκευτικά μέσα του υδρογόνου, από θεωρητική τουλάχιστον σκοπιά, είναι πολύ μεγάλες. Η ικανότητά τους να προσροφούν γρήγορα και αποτελεσματικά το υδρογόνο, τα καθιστά ιδανικά μέσα για την αποθήκευση αυτού και για την αποτελεσματική χρησιμοποίησή τους στις διάφορες τεχνολογίες του. Ωστόσο, σε πρακτική βάση, τα διάφορα ποσά του αποθηκευμένου υδρογόνου που έχουν επιτευχθεί μέχρι σήμερα σε συνθήκες περιβάλλοντος, απέχουν αρκετά από αυτά που απαιτούνται κατά τις συνηθισμένες τεχνολογικές εφαρμογές του και γι' αυτό η μαζική εφαρμογή τους στο μέλλον είναι ακόμα αβέβαιη. Παρολαυτά, από διάφορα πειράματα που έχουν γίνει έχει διαπιστωθεί, ότι σε περίπτωση που αυτοί περιέχουν και προσμίξεις από διάφορα αλκάλια (π.χ. Li, K κ.τ.λ.), η ικανότητά τους να αποθηκεύουν αποτελεσματικά και σε μεγάλες ποσότητες το υδρογόνο μπορεί να αυξηθεί, ακόμα και σε συνηθισμένες συνθήκες περιβάλλοντος. Αιτία γι' αυτό φαίνεται να αποτελεί το φαινόμενο της θετικής πόλωσης που παρατηρείται στα άτομα των αλκαλικών τους προσμίξεων, εξαιτίας της μεταφοράς αρνητικού ηλεκτρικού φορτίου από αυτά προς τα άτομα.

## **ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

[http://ec.europa.eu/research/leaflets/h2/page\\_101\\_el.html](http://ec.europa.eu/research/leaflets/h2/page_101_el.html)

[http://eprints.teikoz.gr/204/1/A10\\_2010.pdf](http://eprints.teikoz.gr/204/1/A10_2010.pdf)

[http://www.tropical.gr/site/index.php?option=com\\_content&task=view&id=97&Itemid=122](http://www.tropical.gr/site/index.php?option=com_content&task=view&id=97&Itemid=122)

[http://library.tee.gr/digital/m2102/m2102\\_liberopoulos.pdf](http://library.tee.gr/digital/m2102/m2102_liberopoulos.pdf)

[http://www.cres.gr/kape/news/deltia/forma\\_ydrogono.htm](http://www.cres.gr/kape/news/deltia/forma_ydrogono.htm)

<http://www.ethnos.gr/article.asp?catid=22770&subid=2&pubid=31032>

<http://chimikoergastirio.blogspot.gr/2011/12/blog-post.html>

<http://www.certh.gr/D32D57D6.el.aspx>

[http://tw.innopolos-wm.eu/index.php?option=com\\_content&task=view&id=16&Itemid=33](http://tw.innopolos-wm.eu/index.php?option=com_content&task=view&id=16&Itemid=33)

[http://dspace.lib.ntua.gr/bitstream/123456789/857/1/valakasm\\_hydrogen%20.pdf](http://dspace.lib.ntua.gr/bitstream/123456789/857/1/valakasm_hydrogen%20.pdf)

[http://www.fuelcellmarkets.com/fuel\\_cell\\_markets/5,1,1,663.html#MUL](http://www.fuelcellmarkets.com/fuel_cell_markets/5,1,1,663.html#MUL)

<https://sites.google.com/site/toidrogono/paragoge> (video)

<https://sites.google.com/site/toidrogono/metaphora-apothekeuse> (video)

J. S. Wallace, C. A. Ward (1983), “Hydrogen as a fuel”, International Journal of Hydrogen Energy Vol. 8, Pergamon Press.

<http://www.hydrogencarsnow.com>

<http://www.hy2.gr>

<http://www.fuelcells.gr>

<http://www.bmweducation.co.uk>

<http://www1.eere.energy.gov>

H. Gorgun, Dynamic modeling of a proton exchange membrane (PEM) electrolyzer, Int. J. Hydrogen Energy 31 (1) (2006)

<http://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A5%CE%B4%CF%81%CE%BF%CE%B3%CF%8C%CE%BD%CE%BF>

hy2.gr, Φυσικές ιδιότητες υδρογόνου:  
<http://www.hy2.gr/reference.php?item=5>

hy2.gr, Χημικές ιδιότητες υδρογόνου:  
<http://www.hy2.gr/reference.php?item=6>

hy2.gr, Παρασκευή και χρήσεις υδρογόνου:  
<http://www.hy2.gr/reference.php?item=7>

hy2.gr, Το υδρογόνο ως φορέας ενέργειας:  
<http://www.hy2.gr/reference.php?item=10>

Wikipedia, Ηλεκτρόλυση:  
<http://el.wikipedia.org/wiki/%CE%97%CE%BB%CE%B5%CE%BA%CF%84%CF%81%CF%8C%CE%BB%CF%85%CF%83%CE%B7>

hy2.gr, Ηλεκτρόλυση νερού:  
<http://www.hy2.gr/reference.php?item=146>

hy2.gr, Φωτοηλεκτρόλυση:  
<http://www.hy2.gr/reference.php?item=148>

hy2.gr, διανομή υδρογόνου:  
<http://www.hy2.gr/reference.php?item=150>

Παραγωγή H<sub>2</sub> απο Ηλιακή ενέργεια (Bockris, J) Τζιόλας Εκδόσεις, 2006

Hydrogen Safety, New Book, 2012















