



ΓΕΩΠΟΝΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

**ΤΜΗΜΑ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΦΥΣΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ ΚΑΙ
ΓΕΩΡΓΙΚΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ**

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ

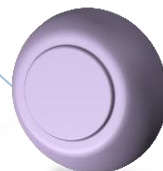
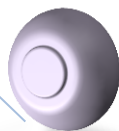
**ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ – ΑΝΑΝΕΩΣΙΜΕΣ ΠΗΓΕΣ
ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ**

**ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΗ ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΥΛΟΠΟΙΗΣΗΣ
ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΚΟΥ ΕΛΕΓΧΟΥ ΣΕ ΔΟΧΕΙΟ
ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ
ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΥΔΡΙΔΙΩΝ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΑΙΚΑΤΕΡΙΝΗ Ζ. ΜΙΧΑΛΟΠΟΥΛΟΥ

ΑΘΗΝΑ 2012



**ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΗ ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΥΛΟΠΟΙΗΣΗΣ
ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΚΟΥ ΕΛΕΓΧΟΥ ΣΕ ΔΟΧΕΙΟ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗΣ
ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΥΔΡΙΔΙΩΝ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

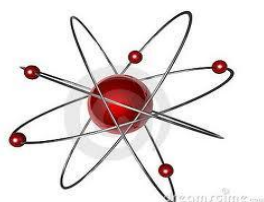
ΑΙΚΑΤΕΡΙΝΗ Ζ. ΜΙΧΑΛΟΠΟΥΛΟΥ

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Γεώργιος Παπαδάκης, Καθηγητής, Επιβλέπων

Γρηγόρης Λαμπρινός, Καθηγητής

Κωνσταντίνος Αρβανίτης, Αναπληρωτής Καθηγητής



ΑΘΗΝΑ 2012

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Με την ολοκλήρωση της μεταπτυχιακής διατριβής μου, θεωρώ χρέος μου να ευχαριστήσω τους ανθρώπους εκείνους που με βοήθησαν, ο καθένας με τον τρόπο του, στην εκπόνηση της παρούσας εργασίας.

Πρώτο από όλους θέλω να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα της παρούσας μεταπτυχιακής διατριβής κ. Γεώργιο Παπαδάκη Καθηγητή του Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών, για την ευκαιρία που μου έδωσε να μελετήσω το συγκεκριμένο θέμα όσο και για τη καθοδήγηση που μου παρείχε κατά την συγγραφή της διατριβής.

Ακόμα θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον υποψήφιο Δρ. Γεώργιο Κυριακαράκο, για την ουσιαστική βοήθεια που μου παρείχε, για την συνεχή καθοδήγηση και τη πολύτιμη τεχνική υποστήριξη του κατά την διεξαγωγή του πειράματος καθώς και για την διάθεση πολύτιμου χρόνου.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τους Γρηγόρη Λαμπρινό, Καθηγητή και Κωνσταντίνο Αρβανίτη, Αναπληρωτή Καθηγητή του Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών, για την συμμετοχή τους στην τριμελή επιτροπή εξέτασης και για τις πολύτιμες γνώσεις που μου παρείχαν ως καθηγητές μου σε μεταπτυχιακό επίπεδο.

Θα ήταν παράλειψη να μην ευχαριστήσω τον Δρ. Αθανάσιο Μπαλαφούτη και τον Δρ. Essam Mohamed που με βοήθησαν κατά την παραμονή μου στο Εργαστήριο Γεωργικής Μηχανολογίας.

Τέλος θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου σε φίλους και συγγενείς και κυρίως τους συναδέλφους μου, Ευάγγελο Δημητρίου και Γεωργία Αντωνοπούλου, για την ψυχολογική στήριξη και τη βοήθεια τους κατά την πραγματοποίηση του πειράματος.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	iv
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ	vi
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΩΝ	ix
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ	xi
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ	xiv
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	xv
ABSTRACT.....	xvi
ΜΕΡΟΣ ΠΡΩΤΟ	
1. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	1
Το στοιχείο του Υδρογόνου	1
Εισαγωγή	1
1.1 Ιστορικά [3]	4
1.2 Ιδιότητες του Υδρογόνου[4]	5
1.2.1 Φυσικές Ιδιότητες.....	6
1.2.2 Χημικές Ιδιότητες	8
1.3 Οικονομία Υδρογόνου.....	15
2. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	19
Τεχνολογίες Παραγωγής H ₂	19
Εισαγωγή	19
2.1 Παραγωγή υδρογόνου από υδρογονάνθρακες	20
2.1.1 Αναμόρφωση με ατμό (SMR)	23
2.1.2 Μερική οξείδωση	24
2.1.3 Αυτόθερμη αναμόρφωση.....	25
2.1.4 Διαδικασία ατμού - σιδήρου (SIP).....	25
2.1.5 Πυρόλυση υδρογονανθράκων	27
2.2 Παραγωγή υδρογόνου από άνθρακα.....	27
2.2.1 Αεριοποίηση Άνθρακα- Coal Gasification.....	28
2.3 Υδρογόνο από τη βιομάζα.....	29
2.4 Ηλεκτρόλυση του νερού	30
2.4.1 Αλκαλικοί Ηλεκτρολύτες	34
2.4.2 PEM Ηλεκτρολύτες	36
2.4.3 Σύγκριση Τεχνολογιών	37
2.4.4 Ηλεκτρόλυση σε υψηλές θερμοκρασίες	38
2.4.5 Φωτο-ηλεκτρόλυση (φωτόλυση).....	38
2.5 Παραγωγή υδρογόνου από την πυρηνική ενέργεια	39
2.5.1 Πυρηνική ενέργεια σχάσης.....	39
2.5.2 Πυρηνικός αντιδραστήρας	39
2.5.3 Διαργασίες Πυρηνικής Παραγωγή Υδρογόνου.....	40
2.5.3.1 Χαμηλής θερμοκρασίας Ηλεκτρόλυση	40
2.5.3.2 Υψηλής Θερμοκρασίας Ηλεκτρόλυση	40
2.5.3.3 Θερμοχημική διαδικασία	41
2.5.3.4 Υβριδική διαδικασία	41
2.5.3.5 Χημική αναμόρφωση.....	42
3. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3	45
Αποθήκευση, Διανομή, Ασφάλεια H ₂	45
Εισαγωγή	45
3.1 Αποθήκευση με συμπίεση.....	46
3.2 Αποθήκευση με υγροποίηση	47
3.3 Αποθήκευση Υδρογόνου σε Μέταλλα και Υδρίδια Μετάλλων	49
3.4 Αποθήκευση υδρογόνου σε Νανοδομημένες Ενώσεις Άνθρακα	49
3.5 Υπόγεια αποθήκευση υδρογόνου	49
3.6 Στόχοι για την αποθήκευση υδρογόνου στις μεταφορές	50
3.7 Διανομή Υδρογόνου	52

3.8 Ασφάλεια χρήσης	54
4. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4	57
ΚΥΨΕΛΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ	57
Εισαγωγή	57
4.1 Ιστορική Αναδρομή [37]	57
4.2 Αρχή λειτουργίας κυψελών καυσίμου	58
4.3 Βαθμός απόδοσης και παραγωγή ενέργειας σε μια κυψέλη καυσίμου	60
4.4 Τύποι κυψελών καυσίμου	62
4.4.1 Κυψέλες καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEM) ...	63
4.4.2 Η φωσφορική κυψέλη καυσίμου (Phosphoric Acid Fuel Cell).....	63
4.4.3 Η κυψέλη καυσίμου τηγμένων καρβιδίων (Molten Carbonate Fuel Cell)	64
4.4.4 Η κυψέλη καυσίμου στερεών οξειδίων (Solid Oxide Fuel Cell-SOFC).....	65
4.4.5 Αλκαλικές κυψέλες καυσίμου (Alkaline Fuel Cell)	66
4.4.6 Κυψέλες καυσίμου μεθανόλης (Direct Methanol Fuel Cell DMFC)	66
4.4.7 Κυψέλες αναγεννώμενου (ανακυκλωμένου) καυσίμου (Regenerative Fuel Cell)	67
4.4.8 Βιολογικές κυψέλες καυσίμου.....	68
4.4.9 Κυψέλες μετάλλου/αέρα	68
4.5 Πλεονεκτήματα των κυψελών καυσίμου	68
4.6 Αναλυτική περιγραφή κυψέλης PEM	70
4.6.1 Δομή της κυψέλης	70
4.6.2 Πολυμερική Μεμβράνη	71
4.6.3 Ηλεκτρόδια	72
4.6.4 Στρώμα Διάχυσης Αερίου	73
4.6.5 Διπολικές Πλάκες.....	74
4.6.6 Διαχείριση νερού	74
4.7 Χρήσεις των Κυψελών Καυσίμων.....	75
4.7.1 Εφαρμογές στα Μεταφορικά μέσα	76
4.7.2 Εξοπλισμός Φορητών Ηλεκτρονικών συσκευών	77
4.7.3 Συνδυασμένης παραγωγής θερμότητας και ενέργειας	77
5. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5	79
ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΥΔΡΙΔΙΑ	79
Εισαγωγή	79
5.1 Στοιχειακά Υδρίδια	79
5.1.1 Ιοντικά ή Αλατούχα Υδρίδια	80
5.1.2 Ομοιοπολικά Υδρίδια	80
5.1.3 Μεταλλικά Υδρίδια	80
5.2 Θερμοδυναμική των μεταλλικών υδριδίων	81
5.2.1 Εισαγωγή	81
5.2.2 Χαμηλή συγκέντρωση	83
5.2.3 Υψηλή συγκέντρωση	85
5.3 Διαμεταλλικές Ενώσεις.....	86
5.3.1 Θερμοδυναμική	86
5.3.1α. Μοντέλο Miedema	88
5.3.1β Ημι-εμπειρικό μοντέλο Δομής ζωνών	90
5.3.2 Δομή κρυστάλλου	90
5.3.3 Ηλεκτρονική Δομή	92
5.4 Χαρακτηριστικά των Υδριδίων.....	93
5.4.1 Σύνθεση.....	93
5.4.2 Ενεργοποίηση	94
5.4.3 Υστέρηση	94
5.4.4 Κλίση Οροπεδίου	96
5.4.5 Αναστρέψιμη χωρητικότητα.....	96
5.4.6 Κινητική υδρογόνωσης.....	97

5.4.7 Κόκλος Ζωής	97
5.4.8 Γήρανση	98
5.5 Σύμπλοκα Υδριδίων Μετάλλου	98
5.6 Νανοκλίμακα και Νανοσύνθετα Υλικά	99
5.7 Μεταλλικά υδρίδια τύπου AB_5	101
5.7.1 Χημικές Ιδιότητες των AB_5 Υδριδίων	101
ΜΕΡΟΣ ΔΕΥΤΕΡΟ	
2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	107
2.2 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ.....	108
2.2.1 Υλικά	108
2.2.2 Περιγραφή Πειράματος.....	115
2.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ	119
2.3.1 Αποθήκευση H_2	119
2.3.1.1 Αποθήκευση H_2 σε θερμοκρασία δωματίου	119
2.3.1.2 Αποθήκευση H_2 με παράλληλη ψύξη του μεταλλικού υδριδίου.....	120
2.3.2 Υπολογισμός της απαιτούμενης ενέργειας κατά την αποθήκευση H_2 σε χαμηλή θερμοκρασία.....	123
2.3.3 Κατανάλωση του αποθηκευμένου H_2 από την κυψέλη καυσίμου.....	124
2.4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ- ΣΥΝΟΨΗ	127
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	129

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΩΝ

AFC:	Αλκαλικές κυψέλες καυσίμου (Alkaline Fuel Cell)
ATR:	Αυτόθερμη αναμόρφωση (autothermal reforming)
CGH ₂ :	Συμπιεσμένο υδρογόνο (Compressed Gas Hydrogen)
CCS:	CO ₂ capture and sequestration
DMFC:	Κυψέλες καυσίμου μεθανόλης (Direct Methanol Fuel Cell)
GDL:	Στρώμα διάχυσης αερίων (gas diffusion layers)
HE:	Οικονομία Υδρογόνου (Hydrogen Economy)
HHV:	Ανώτερη θερμογόνος δύναμη (higher heating value)
HISE:	Hydrogen In a Sustainable Energy
HTE:	Υψηλής θερμοκρασία ηλεκτρόλυσης (high temperature electrolysis)
HYS:	Υβριδικός κύκλος θείου (hybrid sulfur)
HTTP:	Αντιδραστήρας τεχνολογίας υψηλής θερμοκρασίας (high temperature engineering test reactor)
ICE:	Internal combustion engine
IS:	Διάσπαση νερού μέσω θείου – ιωδίου (iodine - sulphur)
LH ₂ :	Υγρό υδρογόνου (Liquid hydrogen)
LHV:	κατώτερη θερμογόνο δύναμη (lower heating value)
LFL:	κατώτερο όριο ευφλεκτότητας τους (lower flammability limit)
UFL:	ανώτερο όριο ευφλεκτότητας του (upper flammability limit)
LEL:	κατώτερο όριο έκρηξης (lower explosive limit)
UEL:	Ανώτερο όριο έκρηξης (upper explosive limit)
MCFC:	Κυψέλη καυσίμου τηγμένων καρβιδίων (Molten Carbonate Fuel Cell)
PAFC:	Φωσφορική κυψέλη καυσίμου (Phosphoric Acid Fuel Cell)
PEM:	Κυψέλες καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (Proton Exchange Membrane Fuel Cells)
POX:	Μερική οξείδωση (Partial oxidation)
PSA:	Εναλλαγή πίεσης (pressure swing adsorption)
RFC:	Κυψέλες ανακυκλωμένου καυσίμου (Regenerative Fuel Cell)

SIP:	Διαδικασία ατμού-σιδήρου (Steam Iron Process)
SMR:	Αναμόρφωση του μεθανίου (Steam Methane Reforming)
SOEC:	Κυψέλη ηλεκτρόλυσης στερεού ηλεκτρολύτη (Solid Oxide Electrolysis Cell)
SOFC:	Κυψέλη καυσίμου στερεών οξειδίων (Solid Oxide Fuel Cell)
WGSR:	Αντίδραση αναμόρφωσης (Water Gas Shift Reaction)
ΑΠΕ:	Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας
ΜΕΚ:	Μηχανές εσωτερικής καύσης

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

ΜΕΡΟΣ ΠΡΩΤΟ

ΕΙΚΟΝΑ 1-1: ΔΕΞΑΜΕΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ ΚΑΙ ΡΥΘΜΟΙ ΑΝΤΑΛΛΑΓΗΣ ΤΟΥ . [2].....	2
ΕΙΚΟΝΑ 1-2: ΣΤΟΝ ΚΥΚΛΟ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ, Η ΗΛΙΑΚΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΚΑΙ Η ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗΣ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΝΤΑΙ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ, ΤΗΝ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΚΑΙ ΤΟ ΥΔΡΟΓΟΝΟ ΜΕ ΤΟ ΘΞΥΓΟΝΟ ΚΑΥΣΕΩΣ, ΕΠΙΣΤΡΕΦΟΥΝ ΔΙΝΟΝΤΑΣ ΝΕΡΟ.[1].....	3
ΕΙΚΟΝΑ 1-3 ΑΤΟΜΙΚΗ ΔΟΜΗ ΤΟΥ ΜΟΡΙΟΥ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ [4].....	5
ΕΙΚΟΝΑ 1-4: ΛΟΓΟΣ ΔΙΟΓΚΩΣΗΣ ΑΠΟ ΥΓΡΟ ΥΔΡΟΓΟΝΟ ΣΕ ΑΕΡΙΟ [4].....	7
ΕΙΚΟΝΑ 1-5: ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ ΟΡΙΩΝ ΕΥΦΛΕΚΤΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΜΕ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ [4].....	12
ΕΙΚΟΝΑ 1-6: ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΑΝΑΦΛΕΞΙΜΟΤΗΤΑΣ ΚΑΥΣΙΜΩΝ ΣΕ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ [4].....	13
ΕΙΚΟΝΑ 1-7: ΟΙ ΣΚΟΥΠΕΣ ΚΑΛΑΜΠΟΚΙΟΥ ΜΕΡΙΚΕΣ ΦΟΡΕΣ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΕΙΤΑΙ ΑΠΟ ΤΟ ΠΡΟΣΩΠΙΚΟ ΑΝΤΙΜΕΤΩΠΙΣΗΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΕΩΝ ΕΚΤΑΚΤΗΣ ΑΝΑΓΚΗΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΦΛΟΓΕΣ.[4].....	14
ΕΙΚΟΝΑ 1-8: ΠΟΣΟΣΤΟ ΑΥΞΗΣΗΣ ΤΗΣ ΖΗΤΗΣΗΣ ΠΡΩΤΟΓΕΝΟΥΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ [7].....	16
ΕΙΚΟΝΑ 2-1: ΒΡΑΧΥ-, ΜΕΣΟ-, ΚΑΙ ΜΑΚΡΟΠΡΟΘΕΣΜΕΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ H ₂ . [7].....	20
ΕΙΚΟΝΑ 2-2: ΓΕΝΙΚΗ ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΤΩΝ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΩΝ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ ΣΕ ΥΔΡΟΓΟΝΟ. [13].....	21
ΕΙΚΟΝΑ 2-3: ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗΣ ΤΟΥ ΜΕΘΑΝΙΟΥ ΜΕ ΑΤΜΟ.[7].....	23
ΕΙΚΟΝΑ 2-4: ΑΡΧΗ ΤΗΣ SIP[20].....	26
ΕΙΚΟΝΑ 2-5: ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΑΠΟ ΑΕΡΙΟΠΟΙΗΣΗ ΑΝΘΡΑΚΑ.[13].....	28
ΕΙΚΟΝΑ 2-6 : ΑΡΧΗ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗΣ ΤΩΝ ΚΥΨΕΛΩΝ. [1].....	30
ΕΙΚΟΝΑ 2-7 : ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗ ΠΟΥ ΤΡΟΦΟΔΟΤΕΙΤΑΙ ΑΠΟ ΑΝΑΝΕΩΣΙΜΕΣ ΠΗΓΕΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ.[7].....	33
ΕΙΚΟΝΑ 2-8 ΑΡΙΣΤΕΡΑ: ΔΙΑΤΑΞΗ ΜΟΝΟΠΟΛΙΚΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗ. ΔΕΞΙΑ: ΔΙΑΤΑΞΗ ΔΙΠΟΛΙΚΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗ[28].....	34
ΕΙΚΟΝΑ 2-9: ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΑΛΚΑΛΙΚΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ[28].....	35
ΕΙΚΟΝΑ 2-10: ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΡΕΜ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ [30].....	37
ΕΙΚΟΝΑ 3-1: Η ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΑΕΡΙΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΩΣ ΣΥΝΑΡΤΗΣΗ ΤΗΣ ΠΙΕΣΗΣ, ΣΕ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΔΩΜΑΤΙΟΥ [26].....	46
ΕΙΚΟΝΑ 3-2: ΠΡΩΤΟΤΥΠΟ ΔΟΧΕΙΟ ΠΟΥ ΠΕΡΙΕΧΕΙ ΣΥΜΠΙΕΣΜΕΝΟ ΑΕΡΙΟ ΥΔΡΟΓΟΝΟ [39].....	47
ΕΙΚΟΝΑ 3-3: ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΥΓΡΟΠΟΙΗΣΗΣ ΚΑΙ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ [36].....	48
ΕΙΚΟΝΑ 3-4: «ΚΕΝΤΡΟΠΟΙΗΜΕΝΗ» ΔΙΑΝΟΜΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ [48].....	53
ΕΙΚΟΝΑ 4-1: ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΗΣ ΑΡΧΗΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΤΩΝ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ [53].....	59
ΕΙΚΟΝΑ 4-2 ΚΑΜΠΥΛΗ ΤΑΣΕΩΣ-ΡΕΥΜΑΤΟΣ ΚΥΨΕΛΗΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ [54].....	61
ΕΙΚΟΝΑ 4-3: ΚΥΨΕΛΗ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΤΥΠΟΥ RAFC [56].....	64
ΕΙΚΟΝΑ 4-4: ΚΥΨΕΛΗ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΤΥΠΟΥ MCFC [56].....	65
ΕΙΚΟΝΑ 4-5: ΚΥΨΕΛΗ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΤΥΠΟΥ SOFC [56].....	66
ΕΙΚΟΝΑ 4-6: ΚΥΨΕΛΗ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΤΥΠΟΥ AFC [56].....	66
ΕΙΚΟΝΑ 4-7: ΚΥΨΕΛΗ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΤΥΠΟΥ DMFC [56].....	67
ΕΙΚΟΝΑ 4-8: ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΗΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ ΤΩΝ ΔΙΑΦΟΡΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ[60].....	69
ΕΙΚΟΝΑ 4-9: ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΗΣ ΕΚΠΟΜΠΗΣ ΘΟΡΥΒΩΝ ΔΙΑΦΟΡΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ [37].....	70
ΕΙΚΟΝΑ 4-10: ΕΣΩΤΕΡΙΚΗ ΔΟΜΗ ΚΥΨΕΛΗΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΡΕΜ [61].....	71
ΕΙΚΟΝΑ 4-11: ΔΟΜΗ ΤΟΥ ΠΟΛΥΜΕΡΕΣ ΝΑΪΟΝ (C ₇ H _F 13O ₅ S C ₂ F ₄) [37].....	72

ΕΙΚΟΝΑ 4-12: ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΑΕΡΙΩΝ, ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ ΚΑΙ ΠΡΩΤΟΝΙΩΝ ΣΤΟ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟ ΜΙΑΣ ΚΥΨΕΛΗΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΤΥΠΟΥ PEM [63].	73
ΕΙΚΟΝΑ 5-1: ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΝΑΠΑΡΑΣΤΑΣΗ ΙΣΟΘΕΡΜΙΚΩΝ ΠΙΕΣΗΣ-ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ.	81
ΕΙΚΟΝΑ 5-2: ΙΣΟΘΕΡΜΕΣ ΠΙΕΣΗΣ - ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΣΕ ΜΙΑ ΤΥΠΙΚΗ ΔΙΑΜΕΤΑΛΛΙΚΗ ΕΝΩΣΗ [1]	83
ΕΙΚΟΝΑ 5-3: ΘΕΡΜΟΤΗΤΑ ΔΙΑΛΥΣΗΣ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΣΕ ΑΛΚΑΛΙΑ, ΑΛΚΑΛΙΚΕΣ ΓΑΙΕΣ, ΜΕΤΑΛΛΑ ΜΕΤΑΠΤΩΣΗΣ [69].	84
ΕΙΚΟΝΑ 5-4: ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΠΙΕΣΗΣ ΩΣ ΣΥΝΑΡΤΗΣΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΓΙΑ ΕΠΙΛΕΓΜΕΝΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΑ ΥΔΡΙΔΙΑ. ΌΡΙΑ ΤΟΥ ΕΝΘΕΤΟΥ ΠΛΑΣΙΟΥ ΕΙΝΑΙ 0-100 °C ΚΑΙ 1-10 ΑΤΜ. [69].	87
ΕΙΚΟΝΑ 5-5: ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΝΑΠΑΡΑΣΤΑΣΗ ΜΙΑΣ ΜΟΝΑΔΑΣ ΚΥΨΕΛΙΔΑΣ ΑΒΝ ΚΡΑΜΑΤΟΣ ΜΕ ΚΑΙ ΧΩΡΙΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟ. ΟΙ ΘΕΣΕΙΣ ΑΤΟΜΙΚΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΥΠΟΔΕΙΚΝΥΟΝΤΑΙ ΜΕ ΔΙΑΚΕΚΟΜΜΕΝΕΣ ΓΡΑΜΜΕΣ [69]	89
ΕΙΚΟΝΑ 5-6: ΕΝΔΟΠΛΕΓΜΑΤΙΚΟΙ ΧΩΡΟΙ ΟΚΤΑΕΔΡΙΚΟΥ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ (Ο) ΚΑΙ ΤΕΤΡΑΕΔΡΙΚΟΥ (Τ) ΣΕ ΠΛΕΓΜΑΤΑ: ΟΛΟΕΔΡΙΚΑ ΚΕΝΤΡΩΜΕΝΟ ΚΥΒΙΚΟ (FCC), ΕΞΑΓΩΝΙΚΟ ΠΥΚΝΗΣ ΔΙΑΤΑΞΗΣ (HCP), ΚΑΙ ΕΝΔΟΚΕΝΤΡΩΜΕΝΟ ΚΥΒΙΚΟ (BCC). [69].	92
ΕΙΚΟΝΑ 5-7: ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΙΣΟΘΕΡΜΙΚΗΣ ΠΙΕΣΗΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΒΡΟΓΧΟΥ ΥΣΤΕΡΗΣΗΣ.[69]	95
ΕΙΚΟΝΑ 5-8: ΣΑΡΩΣΗ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ, ΜΙΚΡΟΓΡΑΦΙΑ ΑΠΟ ΚΡΑΜΑ ΜΑΓΝΗΣΙΟΥ - ΝΙΚΕΛΙΟΥ, ΤΟ ΟΠΟΙΟ ΠΕΡΙΕΧΕΙ 11,3% ΑΤΟΜΙΚΟ ΝΙ, ΚΑΙ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΕΙΤΑΙ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ.[13]	100
ΕΙΚΟΝΑ 5-9: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ / ΕΚΡΟΦΗΣΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΑΠΟ ΚΡΑΜΑ ΜΑΓΝΗΣΙΟΥ ΠΟΥ ΠΕΡΙΕΧΕΙ 23 ΑΤΟΜ% ΝΙ.[13]	100
ΕΙΚΟΝΑ 5-10: ΙΣΟΘΕΡΜΕΣ ΓΙΑ $LaNi_5$ ΚΑΙ $MmNi_3,55Co,75Mn,4Al,3$ [118]	102
ΕΙΚΟΝΑ 5-11: $CaCu_5$ ΔΟΜΗ ΤΟΥ $LaNi_5$: ΟΜΑΔΑ ΧΩΡΟΥ $R6/3mmm$ [118]	102
ΕΙΚΟΝΑ 5-12: ΔΟΜΗ ΤΟΥ $LaNi_5D_7$. Η ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗ ΜΟΝΑΔΑ ΔΙΠΛΑΣΙΑΖΕΤΑΙ ΚΑΤΑ ΜΗΚΟΣ ΤΟΥ ΑΞΟΝΑ C: ΟΜΑΔΑ ΧΩΡΟΥ $R6_3mc$. [118]	103
ΕΙΚΟΝΑ 5-13: ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΝΑΠΑΡΑΣΤΑΣΗ ΤΩΝ ΒΗΜΑΤΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΓΙΑ HYDRIDING ΚΑΙ DEHYDRIDING ΤΟΥ $LaNi_5$. [118]	104
ΕΙΚΟΝΑ 5-14: ΌΓΚΟΣ ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΥ ΛΟΓΑΡΙΘΜΟΥ ΠΙΕΣΗΣ ΟΡΟΠΕΔΙΟΥ ΓΙΑ ΔΙΑΦΟΡΑ AB_5 ΤΥΠΟΥ ΥΔΡΙΔΙΑ [118].	104
ΜΕΡΟΣ ΔΕΥΤΕΡΟ	
ΕΙΚΟΝΑ 2-1: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ (ΟΙ ΜΠΛΕ ΓΡΑΜΜΕΣ ΔΕΙΧΝΟΥΝ ΡΟΗ H_2 , ΟΙ ΠΡΑΣΙΝΕΣ ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΚΑΙ Η ΚΟΚΚΙΝΗ ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΤΑΣΗΣ.	108
ΕΙΚΟΝΑ 2-2: ΜΟΝΑΔΑ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗΣ.	109
ΕΙΚΟΝΑ 2-3: ΡΟΟΜΕΤΡΟ	109
ΕΙΚΟΝΑ 2-4: ΜΕΤΑΛΛΙΚΟ ΥΔΡΙΔΙΟ	110
ΕΙΚΟΝΑ 2-5: ΤΟ ΜΕΤΑΛΛΙΚΟ ΥΔΡΙΔΙΟ ΤΟΠΟΘΕΤΗΜΕΝΟ ΣΕ ΛΕΚΑΝΗ	110
ΕΙΚΟΝΑ 2-6: ΚΥΨΕΛΗ ΚΑΥΣΙΜΟΥ	111
ΕΙΚΟΝΑ 2-7: ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΜΗΜΑΤΩΝ ΤΗΣ ΚΥΨΕΛΗΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ	112
ΕΙΚΟΝΑ 2-8: ΘΕΡΜΟΜΕΤΡΟ ΤΥΠΟΥ Κ	113
ΕΙΚΟΝΑ 2-9: ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΦΟΡΤΙΟ	114
ΕΙΚΟΝΑ 2-10: ΚΑΤΑΓΡΑΦΕΑΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ.	114
ΕΙΚΟΝΑ 2-11: ΚΑΤΑΓΡΑΦΕΑΣ ΡΟΗΣ	115
ΕΙΚΟΝΑ 2-12: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ	115
ΕΙΚΟΝΑ 2-13: ΜΟΝΩΜΕΝΟ ΜΕΤΑΛΛΙΚΟ ΥΔΡΙΔΙΟ	116
ΕΙΚΟΝΑ 2-14: ΠΙΕΣΗ ΜΕΤΑΛΛΙΚΟΥ ΥΔΡΙΔΙΟΥ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΑΠΟΘΗΚΕΥΟΜΕΝΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ	119
ΕΙΚΟΝΑ 2-15: ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΠΙΕΣΗΣ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ	120
ΕΙΚΟΝΑ 2-16: ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΠΙΕΣΗΣ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΗΣ ΑΠΟΘΗΚΕΥΟΜΕΝΗΣ ΠΟΣΟΤΗΤΑΣ H_2	121
ΕΙΚΟΝΑ 2-17: ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΠΟΣΟΤΗΤΑΣ H_2	121
ΕΙΚΟΝΑ 2-18: ΠΟΣΟΣΤΟ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ H_2 ΣΕ ΣΧΕΣΗ ΜΕ ΤΗ ΟΛΙΚΗ ΧΩΡΗΤΙΚΟΤΗΤΑ	122

ΕΙΚΟΝΑ 2-19: ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΡΟΗΣ Η ₂ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΗΣ ΠΙΕΣΗΣ ΤΟΥ ΥΔΡΙΔΙΟΥ	123
ΕΙΚΟΝΑ 2-20: ΘΕΡΜΟΓΟΝΟΣ ΔΥΝΑΜΗ ΕΝΟΣ ΛΙΤΡΟΥ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΠΟΥ ΑΠΟΘΗΚΕΥΕΤΑΙ ΣΕ ΧΑΜΗΛΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ	124
ΕΙΚΟΝΑ 2-21: ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΠΙΕΣΗΣ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΜΕΤΑ ΤΗΝ ΨΥΞΗ.....	125
ΕΙΚΟΝΑ 2-22: ΚΑΤΑΝΑΛΩΣΗ Η ₂ ΑΠΟ ΤΗΝ ΚΥΨΕΛΗ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΣΤΙΣ ΔΙΑΦΟΡΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΤΟΥ ΥΔΡΙΔΙΟΥ.....	126

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

ΠΙΝΑΚΑΣ 1: ΤΙΜΕΣ ΗΗΝ ΚΑΙ ΛΗΝ ΚΑΥΣΙΜΩΝ [4].....	9
ΠΙΝΑΚΑΣ 2: ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΗ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ ΚΑΥΣΙΜΩΝ [4].....	10
ΠΙΝΑΚΑΣ 3: ΣΗΜΕΙΟ ΑΝΑΦΛΕΞΗΣ ΚΑΥΣΙΜΩΝ	11
ΠΙΝΑΚΑΣ 4: ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΑΥΤΑΝΑΦΛΕΞΗΣ ΚΑΥΣΙΜΩΝ [4]	13
ΠΙΝΑΚΑΣ 5: ΖΗΤΗΣΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΑΝΑ ΚΑΥΣΙΜΟ ΣΕ ΜΤΟΕ [7].....	16
ΠΙΝΑΚΑΣ 6: ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΩΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ Η ₂ ΑΠΟ ΦΥΣΙΚΟ ΑΕΡΙΟ.[7].....	25
ΠΙΝΑΚΑΣ 7 ΤΥΠΟΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ [35].....	43
ΠΙΝΑΚΑΣ 8:ΣΥΝΟΠΤΙΚΑ ΟΙ ΠΡΟΣΔΟΚΙΕΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ ΚΑΙ Η ΣΧΕΣΗ ΤΟΥΣ ΜΕ ΣΥΓΚΕΚΡΙΜΕΝΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ [13]	51
ΠΙΝΑΚΑΣ 9: ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΙ ΡΥΘΜΟΙ ΔΙΑΡΡΟΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΟΥ ΑΕΡΙΟΥ.....	56
ΠΙΝΑΚΑΣ 10: ΤΑ ΚΥΡΙΟΤΕΡΑ ΕΙΔΗ ΚΥΨΕΛΙΔΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΚΑΙ ΤΑ ΒΑΣΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΟΥΣ [55].....	63
ΠΙΝΑΚΑΣ 11: ΤΥΠΙΚΕΣ ΧΡΗΣΕΙΣ ΤΩΝ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΩΝ [66].....	75
ΠΙΝΑΚΑΣ 12: ΟΙ ΣΗΜΑΝΤΙΚΟΤΕΡΕΣ ΟΙΚΟΓΕΝΕΙΕΣ ΤΩΝ ΥΔΡΙΔΙΩΝ ΠΟΥ ΣΧΗΜΑΤΙΖΟΥΝ ΔΙΑΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ, ΣΥΜΠΕΡΙΛΑΜΒΑΝΟΜΕΝΗΣ ΤΟΥ ΠΡΩΤΟΤΥΠΟΥ. [1]	88
ΠΙΝΑΚΑΣ 13:ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ELECTROLYZER.....	109
ΠΙΝΑΚΑΣ 14: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΚΥΨΕΛΗΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ	113

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το υδρογόνο αποτελεί μια νέα μορφή ενέργειας, πολλά υποσχόμενη καθώς έχει υψηλό ενεργειακό περιεχόμενο, είναι φιλικό προς το περιβάλλον και αποτελεί το 90% του σύμπαντος. Ωστόσο, υπάρχουν και μειονεκτήματα στη χρήση του υδρογόνου ως φορέα ενέργειας, τα σημαντικότερα από τα οποία είναι η ασφαλής και αποτελεσματική αποθήκευση του, το αυξημένο κόστος των διαφόρων ενεργειακών διατάξεων που χρησιμοποιούνται για την αξιοποίησή του σαν καύσιμο (κυψέλες καυσίμου) καθώς και ότι δεν υπάρχει ελεύθερο στη γη και έχει υψηλό κόστος παραγωγής.

Το υδρογόνο δεν αποτελεί τη μοναδική εναλλακτική λύση έναντι των παγκόσμιων κλιματικών αλλαγών και της μείωσης των αποθεμάτων ορυκτών καυσίμων. Υπάρχουν και άλλες μορφές ανανεώσιμων πηγών ενέργειας οι οποίες μπορούν να εφαρμοστούν παράλληλα και αποτελεσματικά με το υδρογόνο καλύπτοντας έτσι τις ενεργειακές ανάγκες μιας περιοχής.

Στην παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή θα διερευνηθεί πειραματικά η συμπεριφορά του δοχείου μεταλλικών υδριδίων για αποθήκευση υδρογόνου που υπάρχει στο εργαστήριο γεωργικής μηχανολογίας. Η ποσότητα που μπορεί να αποθηκεύσει το δοχείο εξαρτάται εκτός από τα γεωμετρικά του χαρακτηριστικά και την χημική σύνθεση του μεταλλικού υδριδίου από την θερμοκρασία του δοχείου και την πίεση που αναπτύσσεται εντός αυτού. Κατά την πλήρωση του δοχείου με υδρογόνο η χημική αντίδραση ρόφησης υδρογόνου στο μεταλλικό πλέγμα είναι εξώθερμη και το μεταλλικό υδρίδιο ζεσταίνεται και η πίεση αυξάνεται μειώνοντας την χωρητικότητα σε υδρογόνο. Κατά την εκρόφιση υδρογόνου από το δοχείο η αντίδραση είναι ενδόθερμη και έτσι παρατηρείται πτώση της θερμοκρασίας. Λόγω της πτώσεως της θερμοκρασίας μειώνεται η αποδέσμευση του υδρογόνου και έτσι δεν μπορεί να αξιοποιηθεί πλήρως η αποθηκευμένη ποσότητα. Επομένως γίνεται κατανοητό ότι είναι θεμιτή η ψύξη του δοχείου κατά την πλήρωση με υδρογόνο και η θέρμανση κατά την κατανάλωση του υδρογόνου. Σε αυτόνομα συστήματα ανανεώσιμων πηγών ενέργειας θα πρέπει αρχικά να μελετηθεί η ενεργειακή βιωσιμότητα της ψύξης και της θέρμανσης του δοχείου αυτού.

Η παραπάνω πειραματική μελέτη πραγματοποιήθηκε σε ένα μεταλλικό υδρίδιο τύπου AB₅ το οποίο βρίσκεται στο εργαστήριο γεωργικής μηχανολογίας και αποτελεί μέρος του πειραματικού συστήματος αυτόνομου μικροδικτύου.

Από την ανάλυση των πειραματικών τιμών που συγκεντρώθηκαν γίνεται αντιληπτό ότι σε ένα αυτόνομο σύστημα που η σωστή διαχείριση της παρεχόμενης ενέργειας είναι πρωταρχικός σκοπός, η ψύξη του υδριδίου δεν είναι ενεργειακά συμφέρουσα. Αντιθέτως η θέρμανση του μεταλλικού υδριδίου είναι απαραίτητη και προτείνεται να γίνεται μέσω της ανάκτησης της απόβλητης θερμότητας της κυψέλης καυσίμου.

ABSTRACT

Hydrogen is considered to be the most promising alternative energy carrier, because it has high energy content, it is environment - friendly and makes up to 90% of the universe. However, although hydrogen possesses significant advantages, it also exhibits major drawbacks in its utilization. The most important of them being its safe and effective storage and the cost of the parts and catalysts used in fuel cells, via which energy production takes place. Additional hydrogen does not exist in a free state in the earth and has high production cost.

Hydrogen is not the only alternative solution to global climate change and declining fossil fuel reserves. There are other forms of renewable energy that can be implemented in parallel and effectively with hydrogen in order to satisfy the energy needs of a region.

This master thesis will investigate the behavior of the metal hydride for hydrogen storage that experimentally exists in agricultural engineering laboratory,. The amount of hydrogen that can store the hydride apart from the geometrical characteristics of the container and the chemical composition of the material depends on the temperature of the container and the pressure developed therein. When filling the container with hydrogen, the reaction of hydrogen sorption in a metal matrix is exothermic and the metal hydride is heated and the pressure is increased by reducing the capacity in hydrogen. On the contrary the desorption of hydrogen from the container is an endothermic reaction and thus there is a fall in temperature. Due to the drop in temperature the released hydrogen decreases and thus we cannot take full advantage of the stored quantity of hydrogen. Consequently it is understood that cooling off during the filling with hydrogen and heating the vessel consumption it is desirable. In autonomous renewable energy systems the energy sustainability of cooling and heating this container will be studied initially.

The above experimental study was conducted in a metal hydride type AB₅ located in agricultural engineering workshop and is part of the test system of an autonomous microgrid.

From the analysis of the experimental values it can be seen that at an autonomous system, where the proper management of the supply energy is the primary aim, the cooling of hydride is not advantageous. However the heating of the metal hydride is required and proposed through the recovery of the fuel cell's waste heat.

ΜΕΡΟΣ ΠΡΩΤΟ

1. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Το στοιχείο του Υδρογόνου

Εισαγωγή

Τα ανθρώπινα όντα αναπτύχθηκαν στη Γη έχοντας θεμέλιο τα φυτά, δηλαδή τη βιομάζα, ως ο μοναδικός φορέας ενέργειας. Η μέση ισχύς που καταναλώνεται από ένα ανθρώπινο σώμα σε κατάσταση ηρεμίας είναι 0.1 kW και περίπου 0.4 kW καταναλώνει ένα σώμα που εργάζεται σκληρά, παρέχοντας περίπου 0.1 kW έργου. Η κατανάλωση των φυτών από τον άνθρωπο και τα ζώα δεν αλλάζει την ατμόσφαιρα επειδή το διοξείδιο του άνθρακα που απελευθερώθηκε από τον άνθρωπο και τα ζώα είχε απορροφηθεί από τα φυτά στη διαδικασία της φωτοσύνθεσης. Το μόνο μηχανικό έργο που ήταν διαθέσιμο από μη έμβια συστήματα ήταν οι ανεμόμυλοι και οι νερόμυλοι, όπου η κινητική και δυναμική ενέργεια αντίστοιχα μετατρέπεται σε μηχανική ενέργεια.

Με την ανακάλυψη της ατμομηχανής το 1712 από τον Thomas Newcomen η ανθρωπότητα είχε για πρώτη φορά διαθέσιμο ένα μηχάνημα, το οποίο κατανάλωνε άνθρακα ή υδρογονάνθρακες και παρείχε διαθέσιμη μηχανική ενέργεια. Αυτή ήταν η αρχή της εκβιομηχάνισης και κατά συνέπεια άλλαξε εντελώς την κοινωνία, ιδίως τη ζήτηση για όλο και περισσότερη ενέργεια. Η ενέργεια για την ατμομηχανή βρέθηκε στην μορφή του ορυκτού άνθρακα, όπου η ηλιακή ενέργεια αποθηκεύεται στο φλοιό της γης κατά τη διάρκεια εκατομμυρίων χρόνων.

Ο άνθρακας ως στερεός φορέας ενέργειας αργότερα θα συμπληρωθεί από το υγρό αργό πετρέλαιο και το φυσικό αέριο. Όχι μόνο άλλαξε η κατάσταση του φορέα ενέργειας με το χρόνο, από στερεό σε υγρό και τελικά σε αέριο, αλλά και η ποσότητα του υδρογόνου στα καύσιμα αυξήθηκε από μηδέν έως τέσσερα άτομα υδρογόνου ανά άτομο άνθρακα.

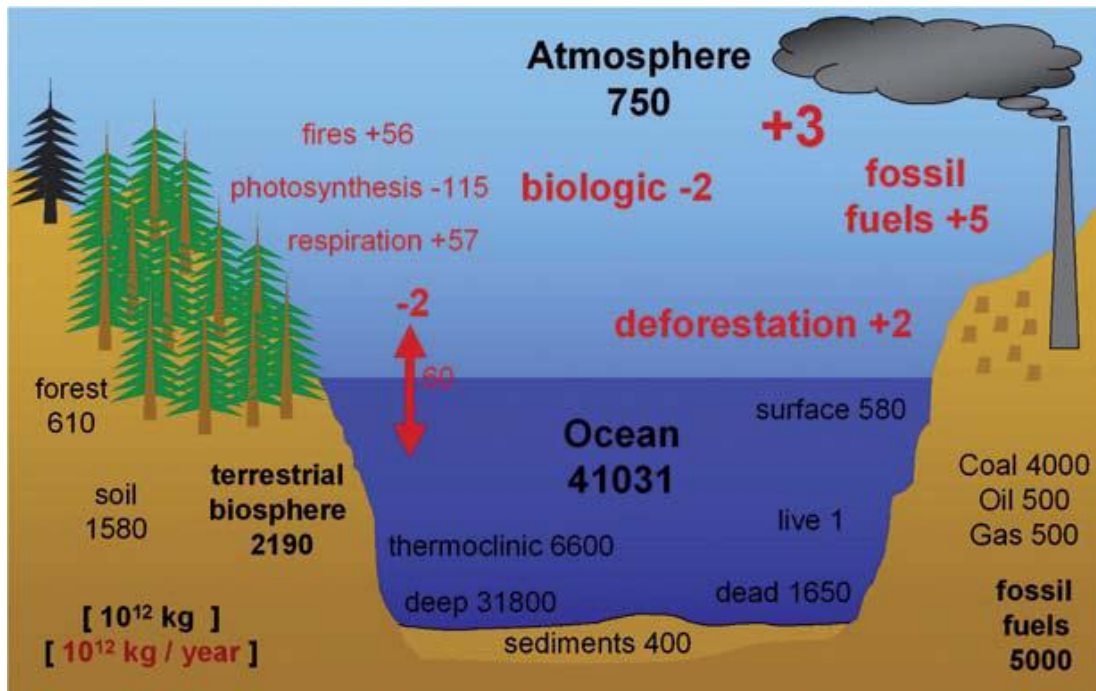
Η παγκόσμια κατανάλωση ενέργειας αυξήθηκε από 5×10^{12} kWh/έτος το 1860 σε 1.2×10^{14} kWh/έτος σήμερα. Πάνω από το 80% βασίζεται σε ορυκτά καύσιμα, όπως ο άνθρακας, το πετρέλαιο και το φυσικό αερίου [1].

Ο πληθυσμός των ανθρώπων έχει αυξηθεί τον τελευταίο αιώνα κατά ένα συντελεστή 4 και η ζήτηση της ενέργειας κατά ένα συντελεστή 24. Η παγκόσμια μέση συνεχής ζήτηση ισχύος είναι 2 kW/κεφαλή. Στις ΗΠΑ, η κατανάλωση ρεύματος είναι κατά μέσο όρο 10 kW/κεφαλή και στην Ευρώπη περίπου 5 kW/κεφαλή, ενώ δύο δεκατομμύρια άνθρωποι στη Γη δεν καταναλώνουν ακόμα κανένα ορυκτό καύσιμο. Ωστόσο, τα αποθέματα, για παράδειγμα, αργού πετρελαίου στη γη είναι περιορισμένα και προβλέψεις με βάση την επέκταση της κατανάλωσης της ενέργειας δείχνουν ότι η ζήτηση θα υπερβεί σύντομα την προσφορά. Τα αποθέματα από τα άλλα ορυκτά καύσιμα, για παράδειγμα του άνθρακα, είναι μεγαλύτερα. Ακόμα η ποσότητα των ορυκτών καυσίμων είναι πεπερασμένη. [1]

Η ζήτηση των ορυκτών καυσίμων έχει επίσης ισχυρό αντίκτυπο στην κοινωνική, πολιτική και οικονομική αλληλεπίδραση μεταξύ των διαφόρων χωρών. Για παράδειγμα, τα δύο τρίτα των αποθεμάτων αργού πετρελαίου βρίσκεται στην Εγγύς Ανατολή, αλλά το μεγαλύτερο μέρος της βενζίνης καταναλώνεται στις ΗΠΑ, την Ευρώπη και την Ιαπωνία. Η μεταφορά σε μεγάλες αποστάσεις, για παράδειγμα, με αγωγούς ή με τάνκερς, προκαλεί σοβαρή βλάβη στο περιβάλλον. Η ανισορροπία της κατανομής των πόρων είναι μια από τις κινητήριες δυνάμεις της πολιτικής αστάθειας που οδηγεί σε πόλεμο και τρομοκρατία. Αυτό είναι το πρώτο σημαντικό γεγονός που αναγκάζει τον κόσμο να ψάξει για μια ενεργειακή λύση η οποία να μην βασίζεται στα ορυκτά καύσιμα, αλλά σε απεριόριστη ανανεώσιμη πηγή ενέργειας.

Η κατανάλωση των ορυκτών καυσίμων σε συνδυασμό με την αποψίλωση των δασών οδηγεί στην απελευθέρωση 7×10^{12} kgC/έτος, με τη μορφή του CO₂. Τα φυτά

είναι σε θέση να απορροφήσουν 2×10^{12} kg/έτος μέσω της διαδικασίας της φωτοσύνθεσης και το ίδιο ποσό διαλύεται στον ωκεανό (βλ. Εικόνα 1-1). Επομένως, η καθαρή αύξηση των εκπομπών CO₂ στην ατμόσφαιρα λόγω των ανθρώπινων δραστηριοτήτων είναι περίπου 3×10^{12} kg/έτος [2]. Αυτό αντιστοιχεί σε ετήσια αύξηση της τάξης του 0.4% της συγκέντρωσης CO₂ στην ατμόσφαιρα. Η συγκέντρωση του CO₂ στην ατμόσφαιρα μετράται συνεχώς στο παρατηρητήριο Mauna Loa στη Χαβάη. Λόγω της εποχιακής διακύμανσης της ηλιακής έντασης η συγκέντρωση του CO₂ παρουσιάζει ταλαντώσεις.

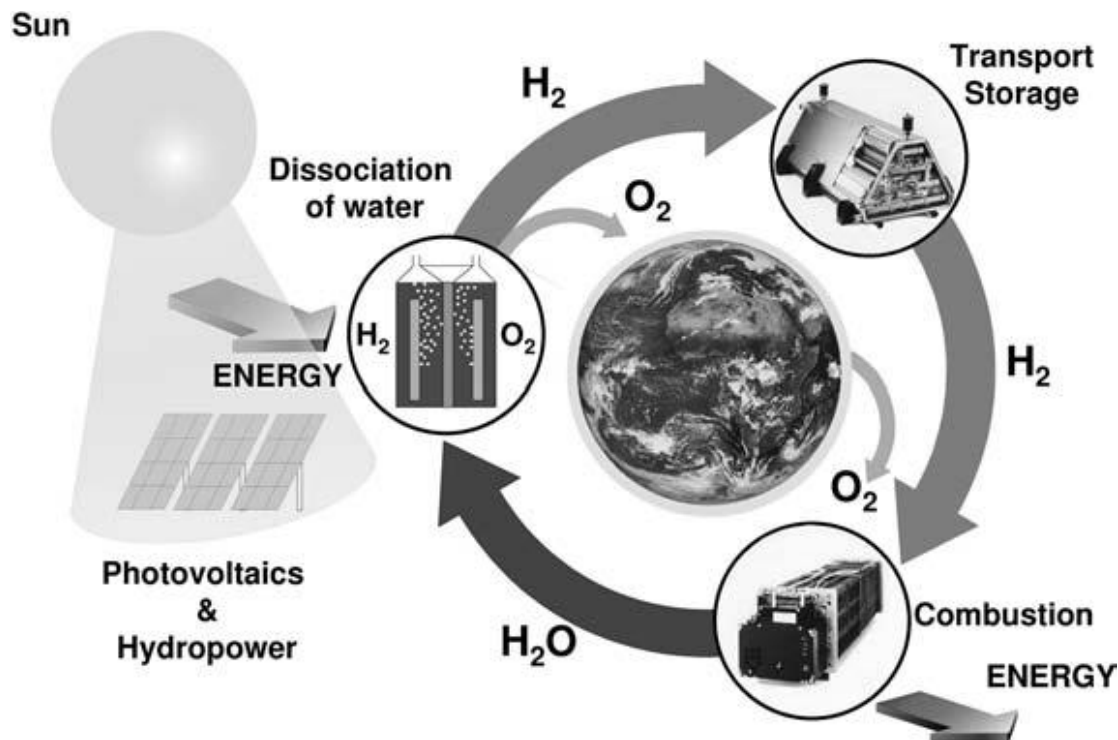


Εικόνα 1-1: Δεξαμενές άνθρακα και ρυθμοί ανταλλαγής του . [2]

Τα φυτά απορροφούν περισσότερο CO₂ κατά την περίοδο ανάπτυξης, το καλοκαίρι, από ό,τι κατά τη διάρκεια του χειμώνα. Ωστόσο, τα φυτά δεν είναι σε θέση να απορροφήσουν όλες τις επιπλέον εκπομπές CO₂ που απελευθερώθηκε σε πραγματικό χρόνο. Το διοξείδιο του άνθρακα είναι ένα αέριο του θερμοκηπίου και προκαλεί αύξηση της μέσης θερμοκρασίας στη Γη. Μια προσεκτική έρευνα για την ιστορία του κλίματος και της ατμόσφαιρας του παρελθόντος 420 000 χρόνια από τον πυρήνα πάγου Vostok στην Ανταρκτική έχει δείξει ότι οι διακυμάνσεις στην θερμοκρασία στη Γη σχετίζονται με τις διακυμάνσεις της συγκέντρωσης των αερίων του θερμοκηπίου στην ατμόσφαιρα. Η συσχέτιση αυτή, σε συνδυασμό με την εξαιρετικά αυξημένη συγκέντρωση του CO₂ σήμερα, παίζει σημαντικό ρόλο για το μέλλον του κλίματος της Γης. Τα τελευταία 10 χρόνια έχει παρατηρηθεί ασυνήθιστα απότομη αύξηση της μέσης θερμοκρασίας συναρτήσει του χρόνου. Αυτός είναι ο δεύτερος σημαντικότερος λόγος για την ανάγκη ανάπτυξης ενός νέου φορέα ενέργειας που είναι απαλλαγμένο από άνθρακα.

Οι ορυκτές πηγές ενέργειας έχουν πολύ ισχυρή επίδραση στην ανάπτυξη μιας κοινωνίας και του βιοτικού επιπέδου της. Η εξάρτηση του ακαθάριστου εθνικού προϊόντος από το μέσο όρο του ποσού της ενέργειας που καταναλώνεται ανά άτομο μπορεί να υπολογιστεί. Οι χώρες με χαμηλή ενεργειακή κατανάλωση ανά άτομο έχουν χαμηλό ακαθάριστο εθνικό προϊόν και το αντίστροφο. Αυτό οδήγησε στο συμπέρασμα, ότι σήμερα το οικονομικό κέρδος του βιομηχανοποιημένου κόσμου είναι ένα σημαντικό μέρος της ενέργειας από ορυκτά καύσιμα. Τα ορυκτά καύσιμα είναι φορείς ενέργειας, που δίνεται στον άνθρωπο από τη φύση. Λαμβάνοντας υπόψη την ιστορική εξέλιξη των φορέων ενέργειας προς καύσιμα πιο πλούσια σε υδρογόνο και η ανάγκη να αποφευχθούν οι εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα που προκαλεί το φαινόμενο του θερμοκηπίου,

καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι το υδρογόνο θα πρέπει να είναι ο φορέας ενέργειας του μέλλοντος (βλέπε εικόνα 1-2)



Εικόνα 1-2: Στον κύκλο του υδρογόνου, η ηλιακή ενέργεια και η διαδικασία της ηλεκτρόλυσης του νερού που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή, την αποθήκευση και το υδρογόνο με το οξυγόνο καύσεως, επιστρέφουν δίνοντας νερό.[1]

Η σειρά αυτή δείχνει επίσης την ανάπτυξη του φορέα ενέργειας από στερεή σε υγρή και τελικά σε αέρια κατάσταση. Το υδρογόνο υπάρχει στη Γη σαν χημική ένωση ως H₂O στο νερό και ένα μέρος δεσμεύεται σε υγρούς ή αέριους υδρογονάνθρακες. Μια πρωταρχική πηγή ενέργειας είναι απαραίτητη για την παραγωγή υδρογόνου. Σε αντίθεση με τη βιομάζα που παράγεται από τα φυτά που χρησιμοποιούν το φως του ήλιου, υπάρχουν μόνο λίγες φυσικές διεργασίες που οδηγούν απευθείας σε αέριο υδρογόνο.

Η χημική ενέργεια ανά μάζα υδρογόνου (39.4 kWhkg⁻¹) είναι τρεις φορές μεγαλύτερη από εκείνη των άλλων χημικών καυσίμων, για παράδειγμα, των υγρών υδρογονανθράκων (13.1 kWhkg⁻¹). Με άλλα λόγια, το ενεργειακό περιεχόμενο των 0.33 kg υδρογόνου αντιστοιχεί στο ενεργειακό περιεχόμενο του 1 kg πετρελαίου. Υπάρχει, ωστόσο, μια τεχνική και μία οικονομική πρόκληση που πρέπει να ξεπεραστούν πριν η ενεργειακή οικονομία του υδρογόνου γίνει πραγματικότητα. Η τεχνική πρόκληση είναι η παραγωγή σε πραγματικό χρόνο, η ασφαλής και άνετη αποθήκευση και η αποδοτική καύση του υδρογόνου. Προκειμένου να ικανοποιηθεί η παγκόσμια ζήτηση σε ορυκτά καύσιμα, περισσότερα από 3×10¹² kg υδρογόνου θα πρέπει να παράγονται κατ'έτος. Αυτό είναι περίπου 100 φορές η τρέχουσα παραγωγή υδρογόνου.

Η οικονομική πρόκληση είναι το κόστος της παραγωγής υδρογόνου. Η παγκόσμια οικονομία σήμερα, βασίζεται στην ελεύθερη ενέργεια που έχει αποθηκευθεί φυσικά κατά τη διάρκεια εκατομμυρίων ετών. Η τιμή που έχουμε συνηθίσει να πληρώνουμε για τα ορυκτά καύσιμα είναι μόνο το κόστος εξόρυξης. Προκειμένου να προσαρμοστεί ο κόσμος σε ένα συνθετικό καύσιμο όπως το υδρογόνο, η παγκόσμια οικονομία πρέπει να πεισθεί να πληρώνει επίσης για τη μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε καύσιμα.

1.1 Ιστορικά [3]

Το υδρογόνο ταυτοποιήθηκε σαν ξεχωριστό χημικό στοιχείο για πρώτη φορά το 1766 από τον Henry Cavendish. Παρατήρησε επίσης πως με την καύση του υδρογόνου παράγεται νερό, γεγονός που τον οδήγησε στην ανακάλυψη πως το νερό αποτελείται από υδρογόνο και οξυγόνο. Το 1783 το υδρογόνο χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά από τον Jacques Alexander Cesar Charles στο αερόστατο του. Το 1788 ο Antoine Lavoisier βάπτισε το υδρογόνο με το όνομα του από την ελληνική λέξη που σημαίνει αυτό που γεννά ύδωρ. Το 1800 ο William Nicholson και ο Sir Anthony Carlisle ανακάλυψαν ότι όταν εφαρμοστεί ηλεκτρικό ρεύμα στο νερό, τότε παράγονται αέριο υδρογόνο και οξυγόνο. Αυτή η διεργασία ονομάστηκε αργότερα ηλεκτρόλυση. Ο ελβετός χημικός Christian Friedrich Schoenbein 38 χρόνια αργότερα ανακάλυψε πως η μίξη αερίων υδρογόνου και οξυγόνου παράγει νερό και ηλεκτρικό ρεύμα. Το 1845 ο Sir William Grove βασίστηκε στην ανακάλυψη του Schoenbein και κατασκεύασε μια «μπαταρία αερίων» η οποία αποτελεί και την πρώτη κυψέλη καυσίμου. Για αυτό το λόγο κέρδισε τον τίτλο του «Πατέρα των κυψελών καυσίμου».

Το 1874 ο Jules Verne στο βιβλίο του «Το Μυστηριώδες Νησί» προέβλεψε για πρώτη φορά τη χρήση του υδρογόνου ως καύσιμο. Το 1889 ο Ludwig Mond και ο Charles Langer προσπάθησαν να κατασκευάσουν μια συσκευή που θα χρησιμοποιούσε αέρα και βιομηχανικό αέριο από κάρβουνο και την ονόμασαν κυψέλη καυσίμου, από όπου γεννήθηκε και ο όρος κυψέλη καυσίμου.

Τη δεκαετία του 1920 ο Rudolf Erren έκανε μετατροπές σε κινητήρες φορτηγών, λεωφορείων και υποβρυχίων για να χρησιμοποιούν ως καύσιμο το υδρογόνο και μίγματα υδρογόνου. Επίσης αυτή τη δεκαετία έγιναν οι πρώτες αναφορές σε υδρογόνο που θα παράγεται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Συγκεκριμένα ο Haldane πρότεινε να κατασκευαστούν μεγάλοι σταθμοί ενέργειας που σε περιόδους με πολύ αέρα ή ισχύς θα χρησιμοποιούταν για την ηλεκτρολυτική διάσπαση του νερού σε υδρογόνο και οξυγόνο.

Το 1937 έγινε ίσως το πιο γνωστό ατύχημα που λανθασμένα συνδέθηκε με το υδρογόνο. Το γερμανικό ζέπελιν Hindenburg λίγο πριν προσγειωθεί στο New Jersey καταστράφηκε στον αέρα. Το μυστήριο του ατυχήματος λύθηκε το 1997 όταν και επιστήμονες κατέληξαν πως η έκρηξη δεν προήρθε από το υδρογόνο, αλλά από τη δημιουργία σπινθήρα από τον στατικό ηλεκτρισμό λόγω του καιρού πάνω στο εξωτερικό ασημένιο κάλυμμα του αερόστατου. Το κάλυμμα αυτό είχε δεχθεί επεξεργασία με εύφλεκτα χημικά συστατικά τα οποία σήμερα χρησιμοποιούνται ως καύσιμα για πυραύλους.

Το 1958 οι Η.Π.Α. ίδρυσαν τη NASA η οποία χρησιμοποιεί σήμερα τις μεγαλύτερες ποσότητες υδρογόνου είτε ως προωθητικό καύσιμο, είτε ως καύσιμο για κυψέλες καυσίμου.

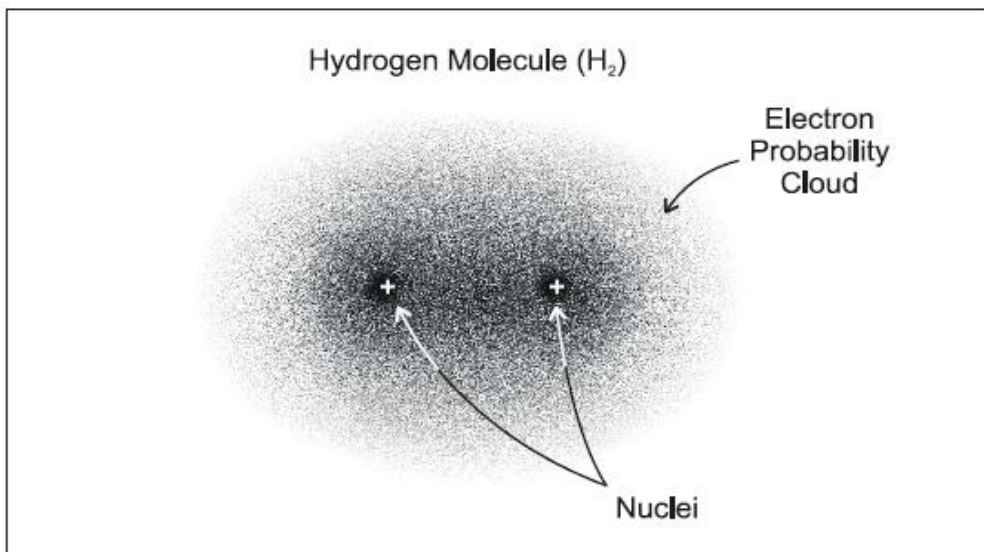
Το 1970 χρησιμοποιήθηκε από τον John O'M. Bockris ο όρος «οικονομία του υδρογόνου» για πρώτη φορά. Αργότερα την ίδια χρονιά δημοσίευσε το «Ενέργεια: η εναλλακτική του ηλιακού υδρογόνου» όπου περιέγραψε την οικονομία του υδρογόνου με πόλεις ολόκληρες που θα κάλυπταν τις ανάγκες σε ηλεκτρισμό από τον ήλιο.

Οι δύο πετρελαϊκές κρίσεις έδωσαν ώθηση στο υδρογόνο μέσω της αύξησης των κονδυλίων για έρευνα.

Το 1988 το σοβιετικό Tupolev TU-154 έγινε το πρώτο αεροπλάνο που πέταξε χρησιμοποιώντας ως καύσιμο το υδρογόνο. Από τη δεκαετία του '90 και μετά σημαντικά κονδύλια έχουν διατεθεί στην έρευνα πάνω στη χρήση του υδρογόνου ως καύσιμο και στις κυψέλες καυσίμου, τόσο στον ιδιωτικό τομέα όσο και κρατικά. Ένα σημαντικό γεγονός που πρέπει να αναφερθεί είναι ότι από το 1998 η Ισλανδία βαδίζει ήδη σε ένα πρόγραμμα με σκοπό να πετύχει την πρώτη πραγματική οικονομία υδρογόνου.

1.2 Ιδιότητες του Υδρογόνου[4]

Το υδρογόνο είναι το πιο άφθονο στοιχείο στο σύμπαν και αποτελεί το 75% της μάζας όλης της ορατής ύλης σε αστέρια και γαλαξίες. Το υδρογόνο είναι το απλούστερο όλων των στοιχείων. Το άτομο του υδρογόνου μπορεί να απεικονιστεί ως ένα πυκνό κεντρικό πυρήνα με ένα μόνο ηλεκτρόνιο σε τροχιά, σαν ένα ενιαίο πλανήτη σε τροχιά γύρω από τον ήλιο. Οι επιστήμονες προτιμούν να περιγράφουν το ηλεκτρόνιο, σαν ένα «σύννεφο πιθανότητας» που περιβάλλει τον πυρήνα σαν ένα συγκεχυμένο, σφαιρικό κέλυφος.



Εικόνα 1-3 Ατομική δομή του μορίου του υδρογόνου [4]

Στα περισσότερα άτομα υδρογόνου, ο πυρήνας αποτελείται από ένα μόνο πρωτόνιο, αν και μια σπάνια μορφή (ισότοπο) του υδρογόνου, περιέχει ένα πρωτόνιο και ένα νετρόνιο. Αυτή η μορφή του υδρογόνου ονομάζεται δευτέριο ή βαρύ υδρογόνο. Άλλο ισότοπο του υδρογόνου είναι το τρίτιο με δύο νετρόνια και ένα πρωτόνιο, αλλά αυτό το ισότοπο είναι ασταθές και διασπάται ραδιενεργά.

Χημικά, η ατομική διάταξη ενός ηλεκτρονίου σε τροχιά γύρω από έναν πυρήνα είναι πολύ δραστική. Για το λόγο αυτό, άτομα υδρογόνου φυσικά συνδυάζονται σε μοριακά ζεύγη (H₂ αντί του H) (εικόνα 1-3). Για να περιπλέξουμε περαιτέρω τα πράγματα, κάθε πρωτόνιο σε ένα ζευγάρι του υδρογόνου έχει ένα πεδίο που σχετίζεται με αυτό που μπορεί να απεικονιστεί και περιγράφεται μαθηματικά με το «spin». Τα μόρια στα οποία και τα δύο πρωτόνια έχουν το ίδιο spin είναι γνωστά ως "ορθό-υδρογόνο". Τα μόρια στα οποία τα πρωτόνια έχουν αντίθετα spin είναι γνωστά ως "παρα-υδρογόνο".

Πάνω από το 75% του κανονικού υδρογόνου σε θερμοκρασία δωματίου είναι ορθο-υδρογόνο. Αυτή η διαφορά γίνεται σημαντική σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες αφού το ορθο-υδρογόνο γίνεται ασταθές και μετατρέπεται στην πιο σταθερή κατάσταση του παραυδρογόνου, απελευθερώνοντας θερμότητα. Αυτή η θερμότητα μπορεί να περιπλέξει τις διαδικασίες χαμηλής θερμοκρασίας, ιδιαίτερα την υγροποίηση.

1.2.1 Φυσικές Ιδιότητες

Κατάσταση

Το υδρογόνο έχει το δεύτερο χαμηλότερο σημείο βρασμού και το σημείο τήξης του συνόλου των ουσιών. Το υδρογόνο είναι υγρό κάτω από το σημείο βρασμού στους 20 K (-253 °C) και στερεό κάτω απ' το σημείο τήξης 14 K (-259 °C) και σε ατμοσφαιρική πίεση. Προφανώς, αυτές οι θερμοκρασίες είναι εξαιρετικά χαμηλές. Θερμοκρασίες κάτω από 200 K (-73 °C) είναι γνωστές ως κρυογονικές θερμοκρασίες, και τα υγρά σε αυτές τις θερμοκρασίες είναι γνωστά ως κρυογενικά υγρά.

Το σημείο βρασμού μιας καθαρής ουσίας αυξάνεται με εφαρμογή πίεσης μέχρι ενός σημείου. Δυστυχώς, το σημείο βρασμού του υδρογόνου μπορεί να αυξηθεί μόνο σε ένα μέγιστο των -240 °C, μέσω της εφαρμογής περίπου 195 psi (13 bar), πέρα από αυτές τις τιμές επιπλέον πίεση δεν έχει καμία ευεργετική επίδραση.

Οσμή, Χρώμα και Γεύση

Το καθαρό υδρογόνο είναι άοσμο, άχρωμο και άγευστο. Ένα ρεύμα υδρογόνου από διαρροή είναι σχεδόν αόρατο στο φως της ημέρας.

Το υδρογόνο που προέρχεται από άλλα καύσιμα συνήθως συνοδεύεται από άζωτο, διοξείδιο του άνθρακα, μονοξείδιο του άνθρακα και άλλα αέρια σε ίχνη. Σε γενικές γραμμές, όλα αυτά τα αέρια είναι επίσης άοσμα, άχρωμα και άγευστα.

Τοξικότητα

Το υδρογόνο είναι μη τοξικό, αλλά μπορεί να λειτουργήσει ως ένα απλό ασφυξιογόνο εκτοπίζοντας το οξυγόνο του αέρα. Σε ένα κλειστό χώρο, μικρές διαρροές αποτελούν μικρό κίνδυνο ασφυξίας, ενώ μεγάλες διαρροές μπορεί να είναι ένα σοβαρό πρόβλημα δεδομένου ότι το υδρογόνο διαχέεται γρήγορα για να καλύψει τον όγκο. Ο κίνδυνος ασφυξίας σε ανοιχτές περιοχές είναι σχεδόν αμελητέα, λόγω της υψηλής άνωσης και διάχυσης του υδρογόνου.

Αέρια που συνοδεύουν το υδρογόνο, όταν παράγεται από ορυκτά καύσιμα, όπως το άζωτο, διοξείδιο του άνθρακα, μονοξείδιο του άνθρακα και άλλα αέρια σε ίχνη, μπορεί επίσης να λειτουργήσουν ως ασφυξιογόνα εκτοπίζοντας το οξυγόνο. Επιπλέον, το μονοξείδιο του άνθρακα είναι ένα δηλητηριώδες αέριο, που προκαλεί σοβαρά προβλήματα στην υγεία.

Πυκνότητα και τα συναφή μεγέθη

Το υδρογόνο έχει το χαμηλότερο ατομικό βάρος και ως εκ τούτου έχει πολύ χαμηλή πυκνότητα τόσο ως αέρια όσο και ως υγρό.

Πυκνότητα

Η πυκνότητα μετράται ως η ποσότητα της μάζας που περιέχεται ανά μονάδα όγκου. Οι τιμές της πυκνότητας έχουν νόημα μόνο σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία και πίεση καθώς και οι δύο αυτές παράμετροι επηρεάζουν την πυκνότητα της μοριακή κατανομής, ειδικά σε ένα αέριο. Η πυκνότητα ενός αερίου ονομάζεται η πυκνότητα ατμών και η τιμή για το υδρογόνο είναι 0.08376 kg/m³ σε θερμοκρασία 20°C και πίεση 1atm, ενώ η πυκνότητα του υγρού υδρογόνου είναι 70.8 kg/m³ στο κανονικό σημείο βρασμού και πίεση 1atm.

Ειδικός Όγκος

Ειδικός όγκος είναι το αντίστροφο της πυκνότητας και εκφράζει το ποσό του όγκου ανά μονάδα μάζας. Έτσι, ο ειδικός όγκος του αερίου υδρογόνου είναι $11.9 \text{ m}^3/\text{kg}$ σε 20°C και 1 atm , και ο ειδικός όγκος του υγρού υδρογόνου είναι $0.014 \text{ m}^3/\text{kg}$ στους -253°C και 1 atm .

Ειδικό Βάρος

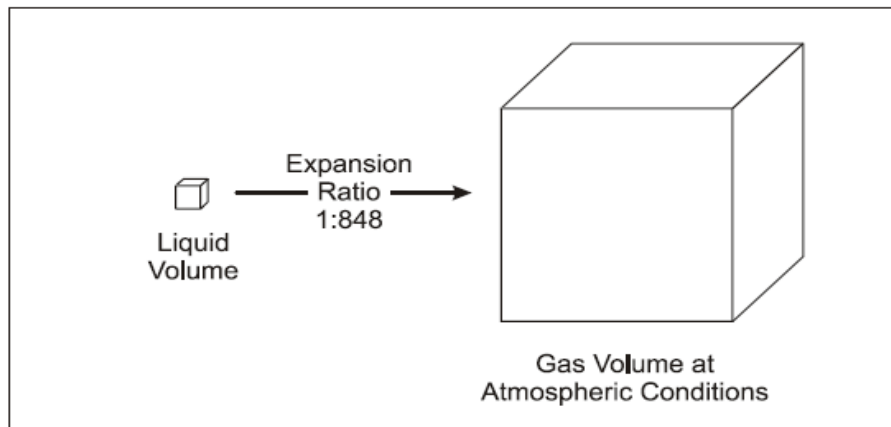
Ένας κοινός τρόπος έκφρασης της σχετικής πυκνότητας είναι το ειδικό βάρος. Ειδικό βάρος είναι ο λόγος της πυκνότητας μιας ουσίας με εκείνη μιας ουσίας αναφοράς, στην ίδια θερμοκρασία και πίεση.

Το αέριο υδρογόνο, με πυκνότητα 0.00523 lb/ft^3 , έχει ένα ειδικό βάρος 0.0696 και κατά συνέπεια είναι περίπου 7% , η πυκνότητα του αέρα.

Το υγρό υδρογόνο, με πυκνότητα 4.432 lb/ft^3 , έχει ειδικό βάρος 0.0708 και είναι κατά συνέπεια 7% της πυκνότητας του νερού.

Λόγος Διόγκωσης

Η διαφορά μεταξύ του όγκου του υγρού και του αερίου υδρογόνου μπορεί εύκολα να εκτιμηθεί από τον υπολογισμό του λόγου διόγκωσης. Λόγος διόγκωσης είναι ο λόγος του όγκου στον οποία ένα αέριο ή υγρό αποθηκεύεται σε σύγκριση με τον όγκο του αερίου ή υγρού σε ατμοσφαιρική πίεση και θερμοκρασία. Όταν το υδρογόνο αποθηκεύεται σε υγρή μορφή, εξατμίζεται στις ατμοσφαιρικές συνθήκες, με αντίστοιχη αύξηση του όγκου. Ο λόγος διόγκωσης του υδρογόνου $1:848$ σημαίνει ότι το υδρογόνο σε αέρια κατάσταση σε ατμοσφαιρικές συνθήκες καταλαμβάνει 848 φορές περισσότερο όγκο από ό, τι σε υγρή κατάσταση (εικ. 1-4).



Εικόνα 1-4: Λόγος διόγκωσης από υγρό υδρογόνο σε αέριο [4]

Όταν το υδρογόνο αποθηκευτεί ως αέριο υψηλής πίεσης σε 3600 psi (250 bar) και σε ατμοσφαιρική θερμοκρασία, ο λόγος διόγκωσής του σε ατμοσφαιρική πίεση είναι $1:240$. Ενώ σε αποθήκευση μεγαλύτερης πίεσης αυξάνει το λόγο διόγκωσής, το αέριο υδρογόνο υπό οποιοσδήποτε συνθήκες δεν μπορεί να προσεγγίσει τον λόγο διόγκωσης του υγρού υδρογόνου.

Περιεχόμενο του υδρογόνου

Ακόμη και ως υγρό, το υδρογόνο δεν είναι πολύ πυκνό. Κατά ειρωνικό τρόπο, κάθε κυβικό μέτρο νερού (που αποτελείται από υδρογόνο και οξυγόνο) περιέχει 111 kg υδρογόνου, ενώ ένα κυβικό μέτρο του υγρού υδρογόνου περιέχει μόνο 71 kg υδρογόνου. Έτσι, οι συσκευασίες νερού έχουν περισσότερη μάζα υδρογόνου ανά μονάδα όγκου, εξαιτίας της αυστηρής μοριακής δομής του. Αυτό ισχύει για τα περισσότερα άλλα υγρά που περιέχουν ενώσεις υδρογόνου, για παράδειγμα ένα κυβικό μέτρο μεθανόλης περιέχει 100 kg υδρογόνου και ένα κυβικό μέτρο επτάνιο περιέχει 113 kg. Υδρογονάνθρακες είναι συμπαγείς φορείς του υδρογόνου με το πρόσθετο πλεονέκτημα της υψηλότερης ενεργειακής πυκνότητας από το καθαρό υδρογόνο.

Διαρροή

Τα μόρια του αερίου υδρογόνου είναι μικρότερα από ό,τι όλα τα άλλα αέρια, και μπορούν να διαχέονται μέσα από πολλά υλικά που θεωρούνται αεροστεγή σε άλλα αέρια. Αυτή η ιδιότητα κάνει το υδρογόνο να περιορίζεται πιο δύσκολα από άλλα αέρια.

Οι διαρροές του υγρού υδρογόνου εξατμίζονται πολύ γρήγορα αφού το σημείο βρασμού του υγρού υδρογόνου είναι εξαιρετικά χαμηλό. Διαρροές υδρογόνου είναι επικίνδυνες υπό την έννοια ότι ενέχουν κίνδυνο πυρκαγιάς, όταν αναμειγνύεται με αέρα. Ωστόσο, το μικρό μέγεθος του μορίου που αυξάνει την πιθανότητα διαρροής οδηγεί επίσης σε πολύ υψηλή άνωση και διάχυση, έτσι που το υδρογόνο που έχει διαρρεύσει ανέρχεται και γίνεται αραιώση γρήγορα, ειδικά σε ανοιχτό περιβάλλον. Αυτό οδηγεί σε μια πολύ εντοπισμένη περιοχή της ευφλεκτότητας που διαλύεται γρήγορα. Καθώς το υδρογόνο αραιώνεται με την απόσταση από την περιοχή της διαρροής, η άνωση μειώνεται και η τάση του υδρογόνου να συνεχίσει να ανέρχεται μειώνεται. Πολύ κρύο υδρογόνο, που προκύπτει από μια διαρροή υγρού υδρογόνου, γίνεται ελαφρύ αμέσως μετά την εξάτμιση.

1.2.2 Χημικές Ιδιότητες

Το υδρογόνο είναι ένα σχεδόν ιδανικό καύσιμο όσον αφορά τη μείωση του νέφους όταν καίγεται. Το υδρογόνο δεν περιέχει άνθρακα ή θείο, έτσι δεν υπάρχει CO, CO₂, SO_x ή αιθάλη που παράγεται κατά την καύση. Το υδρογόνο καίγεται ομαλά, με αποτέλεσμα χαμηλότερες θερμοκρασίες καύσης και πολύ χαμηλές εκπομπές οξειδίων του αζώτου. Το υδρογόνο είναι μη τοξικό και έτσι το άκαυστο υδρογόνο δεν δημιουργεί άμεσο κίνδυνο για την υγεία.

Το υδρογόνο είναι το ιδανικό καύσιμο όσον αφορά τη μείωση του νέφους όταν χρησιμοποιείται ηλεκτροχημικά σε μια κυψέλη καυσίμου, αντί για καύση. Το υδρογόνο σε μία κυψέλη καυσίμου παράγει μηδενικές εκπομπές βλαβερών καυσαερίων. Τα οξείδια του αζώτου εξαλείφονται εντελώς, λόγω της χαμηλής θερμοκρασίας λειτουργίας (80 °C) των κυψελών.

Ενέργεια

Περιεχόμενο Ενέργειας

Κάθε καυσίμοι μπορεί να απελευθερώσει ένα σταθερό ποσό ενέργειας, όταν αντιδρά πλήρως με οξυγόνο για να σχηματίσει το νερό. Το περιεχόμενο αυτής της ενέργειας μετράται πειραματικά και ποσοτικά με την ανώτερη θερμογόνο δύναμη ενός καυσίμου (HHV) και την κατώτερη θερμογόνο δύναμη (LHV). Η διαφορά μεταξύ του HHV και LHV είναι η "θερμότητα εξάτμισης" και αντιπροσωπεύει το ποσό της ενέργειας

που απαιτείται για την εξάτμιση ενός υγρού καυσίμου σε αέριο καύσιμο, καθώς και η ενέργεια που χρησιμοποιείται για τη μετατροπή του νερού σε ατμό. Οι υψηλότερες και χαμηλότερες τιμές θερμογόνων δυνάμεων των καυσίμων αναφέρονται στον πίνακα 1.

Πίνακας 1: Τιμές HHV και LHV καυσίμων [4]

ΚΑΥΣΙΜΟ	H H V (25 °C , 1 atm)	L H V(25 °C , 1 atm)
ΥΔΡΟΓΟΝΟ	141.86 kJ/g	119.93 kJ/g
ΜΕΘΑΝΙΟ	55.53 kJ/g	50.02 kJ/g
ΠΡΟΠΑΝΙΟ	50.36 kJ/g	45.6 kJ/g
ΠΕΤΡΕΛΑΙΟ	44.8 kJ/g	42.5 kJ/g

Τόσο η ανώτερη όσο και η κατώτερη θερμογόνο δηλώνουν την ποσότητα της ενέργειας σε συγκεκριμένη μάζα καυσίμου. Το υδρογόνο έχει την υψηλότερη ενέργεια κατά βάρος από όλα τα καύσιμα, αφού είναι το ελαφρύτερο στοιχείο και δεν έχει βαριά άτομα άνθρακα. Για αυτόν τον λόγο το υδρογόνο έχει χρησιμοποιηθεί εκτενώς σε διαστημικά προγράμματα, όπου το βάρος είναι ζωτικής σημασίας. Συγκεκριμένα, το ποσό της ενέργειας ανά μάζα που ελευθερώνεται κατά την αντίδραση του υδρογόνου, είναι περίπου 2.5 φορές η θερμότητα της καύσης των υδρογονανθράκων (βενζίνη, πετρέλαιο, μεθάνιο, προπάνιο κ.λπ.) Ως εκ τούτου, για ένα συγκεκριμένο φορτίο, η μάζα του υδρογόνου που απαιτείται είναι περίπου μόνο το ένα τρίτο της απαιτούμενης μάζας των υδρογονανθράκων.

Αφού το υδρογόνο έχει υψηλή περιεκτικότητα σε ενέργεια συνεπάγεται επίσης ότι η ενέργεια της έκρηξης αερίου υδρογόνου είναι περίπου 2.5 φορές μεγαλύτερη από αυτή των κοινών καυσίμων υδρογονανθράκων. Έτσι, οι εκρήξεις αερίου υδρογόνου είναι πιο καταστρεπτικές. Ωστόσο, η διάρκεια της ανάφλεξης είναι σχεδόν αντιστρόφως ανάλογη με την ενέργεια καύσης, έτσι ώστε οι πυρκαγιές που δημιουργούνται από το υδρογόνο υποχωρούν πολύ πιο γρήγορα από ότι οι πυρκαγιές υδρογονανθράκων.

Πυκνότητα Ενέργειας

Το ενεργειακό περιεχόμενο δηλώνει το ποσό της ενέργειας για ένα δεδομένο βάρος των καυσίμων ενώ η ενεργειακή πυκνότητα δηλώνει το ποσό της ενέργειας για ένα συγκεκριμένο όγκο καυσίμου. Έτσι, η πυκνότητα ενέργειας εξαρτάται από το ενεργειακό περιεχόμενο (LHV στην περίπτωση μας) και την πυκνότητα του καυσίμου. Η ενεργειακή πυκνότητα είναι πραγματικά ένα μέτρο του πόσο συμπαγή άτομα υδρογόνου περιέχονται σε ένα καύσιμο. Επομένως, οι πολύπλοκοι υδρογονάνθρακες (με όλο και περισσότερο άτομα υδρογόνου ανά μόριο) έχουν μεγάλη πυκνότητα ενέργειας.

Στη βάση αυτή, η πυκνότητα ενέργειας του υδρογόνου είναι κακή (δεδομένου ότι έχει χαμηλή πυκνότητα) παρόλο που η ενέργεια ανά βάρος είναι η καλύτερη όλων των καυσίμων (επειδή είναι τόσο ελαφρύ). Η ενεργειακή πυκνότητα των συγκριτικών καυσίμων, με βάση την LHV, αναφέρεται στον πίνακα 2.

Πίνακας 2: Ενεργειακή Πυκνότητα Καυσίμων [4]

ΚΑΥΣΙΜΟ	LHV
ΥΔΡΟΓΟΝΟ	10.050 MJ/m ³ , αέριο σε 1 atm και 15 °C
	1 825 MJ/m ³ , αέριο σε 200 bar και 15 °C
	4 500 MJ/m ³ , αέριο σε 690 bar και 15 °C
	8 491 MJ/m ³ , υγρό
ΜΕΘΑΝΙΟ	32.560 MJ/m ³ , αέριο σε 1 atm και 15 °C
	6 860.3 MJ/m ³ , αέριο σε 200 bar και 15 °C
	20 920.4 MJ/m ³ , υγρό
ΠΡΟΠΑΝΙΟ	86.670 MJ/m ³ , αέριο σε 1 atm και 15 °C
	23 488.8 MJ/m ³ , υγρό
ΠΕΤΡΕΛΑΙΟ	31 435.8 MJ/m ³ minimum, υγρό

Η ενεργειακή πυκνότητα του καυσίμου επηρεάζεται επίσης από το αν το καύσιμο αποθηκεύεται σε υγρή μορφή ή ως αέριο και αν είναι αέριο σε ποια πίεση. Για παράδειγμα:

- Μία δεξαμενή πετρελαίου 500 l περιέχει 400 kg καυσίμου που είναι ισοδύναμο ενεργειακά με 8000 l αερίου υδρογόνου στα 250 bar. Αυτό σημαίνει 16 φορές αύξηση σε όγκο, αν και το βάρος του υδρογόνου είναι μόνο 150 kg, αντιπροσωπεύοντας μια μείωση του βάρους των καυσίμων με ένα συντελεστή περίπου 2.8.

- Η ίδια δεξαμενή πετρελαίου ισοδυναμεί με δεξαμενή 2100 l υγρού υδρογόνου. Πρόκειται για μια αύξηση 4.2 φορές του όγκου.

- Αν το υδρογόνο είναι αποθηκευμένο σε υδρίδιο μετάλλου, κάθε χιλιόγραμμο καυσίμου πετρελαίου αντικαθίσταται από περίπου 4.5 kg υδριδίου μετάλλου για να διατηρήσει την ισοδυναμία ενέργειας υδρογόνου /πετρελαίου. Έτσι, η ίδια δεξαμενή πετρελαίου 500 l που περιέχει 400 kg καυσίμου θα πρέπει να αντικατασταθεί με μια δεξαμενή υδριδίου που περιέχει "καύσιμη" μάζα.

Ευφλεκτότητα

Τρία πράγματα απαιτούνται για να συμβεί μια πυρκαγιά ή έκρηξη: ένα καύσιμο, το οξυγόνο (αναμιγνύεται με το καύσιμο σε κατάλληλες ποσότητες) και μια πηγή ανάφλεξης. Το υδρογόνο, ως εύφλεκτο καύσιμο, αναμιγνύεται με το οξυγόνο κάθε φορά που αέρας εισέρχεται σε σωλίνες που ρέει υδρογόνο, ή όταν έχουμε διαρροές υδρογόνου στον αέρα. Οι πηγές ανάφλεξης μπορούν να είναι σπινθήρες, φλόγες, ή υψηλή θερμότητα.

Σημείο ανάφλεξης

Όλα τα καύσιμα καίγονται μόνο σε αέρια κατάσταση. Καύσιμα όπως το υδρογόνο και το μεθάνιο είναι ήδη αέρια σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, ενώ τα άλλα καύσιμα όπως η βενζίνη και το πετρέλαιο που είναι υγρά πρέπει να μετατραπούν σε ατμό πριν καούν. Το χαρακτηριστικό που περιγράφει το πόσο εύκολα αυτά τα καύσιμα μπορούν να

μετατραπούν σε ατμό είναι το σημείο ανάφλεξης. Το σημείο ανάφλεξης ορίζεται ως η θερμοκρασία στην οποία το καύσιμο παράγει αρκετούς ατμούς για να σχηματίσει ένα αναφλέξιμο μίγμα με τον αέρα στην επιφάνεια του. Εάν η θερμοκρασία του καυσίμου είναι κάτω από το σημείο ανάφλεξης του, δεν μπορεί να παράγει αρκετή ποσότητα ατμών για να καεί αφού η εξάτμιση του είναι πολύ αργή. Κάθε φορά που ένα καύσιμο είναι σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από το σημείο ανάφλεξης του, οι ατμοί είναι παρόντες. Η θερμοκρασία στην οποία το καύσιμο φλέγεται λέγεται θερμοκρασία αυτανάφλεξης.

Το σημείο ανάφλεξης είναι πάντα μικρότερο από το σημείο βρασμού. Όσον αφορά τα αέρια καύσιμα, σε ατμοσφαιρικές συνθήκες (όπως το υδρογόνο, μεθάνιο και προπάνιο), το σημείο ανάφλεξης είναι πολύ κάτω από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος και έχει ιδιαίτερη επιρροή, διότι το καύσιμο έχει ήδη πλήρως εξατμιστεί. Για τα καύσιμα που είναι υγρά σε ατμοσφαιρικές συνθήκες (όπως βενζίνη ή μεθανόλη), το σημείο ανάφλεξης λειτουργεί ως κατώτερο όριο θερμοκρασίας ανάφλεξης.

Πίνακας 3: Σημείο Ανάφλεξης καυσίμων

ΚΑΥΣΙΜΟ	ΣΗΜΕΙΟ ΑΝΑΦΛΕΞΗΣ
ΥΔΡΟΓΟΝΟ	< -253 °C
ΜΕΘΑΝΙΟ	-188 °C
ΠΡΟΠΑΝΙΟ	-104 °C

Εύρος αναφλεξιμότητας

Το εύρος αναφλεξιμότητας των αερίων ορίζεται από το κατώτερο όριο ευφλεκτότητας τους (LFL) και το ανώτερο όριο ευφλεκτότητας του (UFL). Η LFL ενός αερίου είναι η χαμηλότερη συγκέντρωση του αερίου που θα στηρίξει μια αυτο-πολλαπλασιαζόμενη φλόγα, όταν αναμειγνύεται με αέρα και αναφλέγεται. Κάτω από το LFL, δεν υπάρχει αρκετό καύσιμο προς διατήρηση της καύσης. Το μίγμα καυσίμου - αέρα είναι πάρα πολύ αδύνατο.

Το UFL ενός αερίου είναι η υψηλότερη συγκέντρωση του αερίου που θα στηρίξει μια αυτο-πολλαπλασιαζόμενη φλόγα, όταν αναμειγνύεται με αέρα και αναφλέγεται. Πάνω από το UFL, δεν υπάρχει αρκετό οξυγόνο προς διατήρηση της καύσης. Το μίγμα καυσίμου - αέρα είναι πάρα πολύ πλούσιο. Μεταξύ των δύο ορίων είναι η εύφλεκτη περιοχή, στην οποία το αέριο και ο αέρας είναι στις σωστές αναλογίες για να καούν όταν αναφλέγονται.

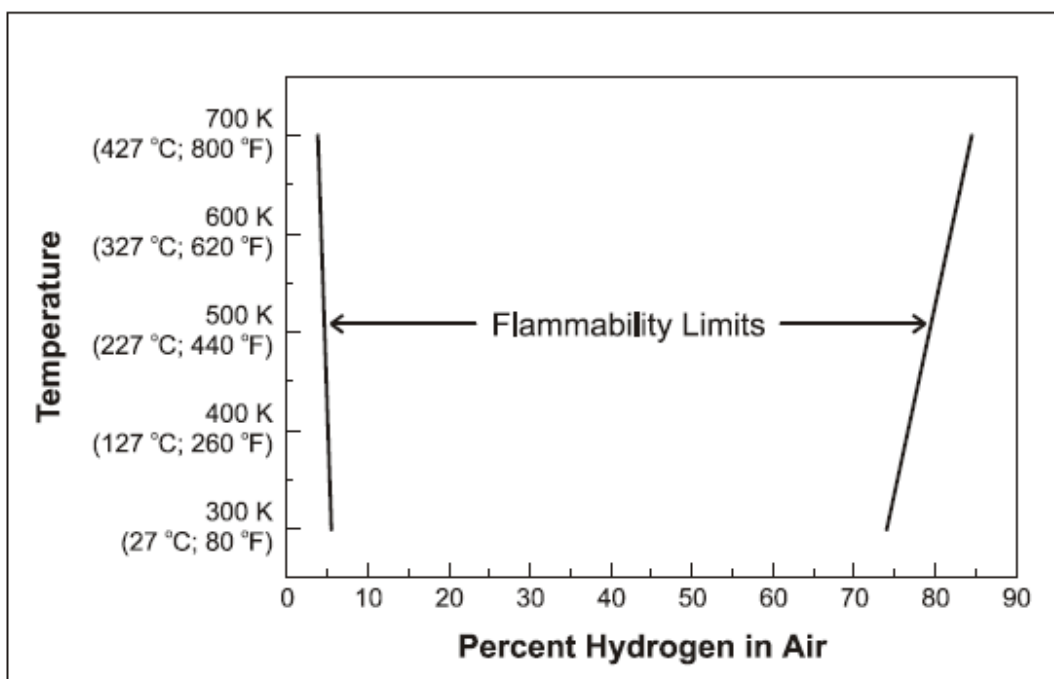
Ένα στοιχειομετρικό μίγμα δημιουργείται όταν μόρια οξυγόνου και υδρογόνου είναι παρόντα στην ακριβή αναλογία που απαιτείται για να ολοκληρωθεί η αντίδραση καύσης. Εάν περισσότερο υδρογόνο είναι διαθέσιμο από ότι οξυγόνο, το μίγμα είναι πλούσιο, και έτσι ένα μέρος των καυσίμων δεν θα αντιδράσει, παρόλο που όλο το οξυγόνο καταναλώνεται. Εάν είναι διαθέσιμο λιγότερο υδρογόνο από το οξυγόνο, το μίγμα είναι αδύνατο, έτσι όλα τα καύσιμα θα καταναλώνονται, αλλά θα παραμείνει οξυγόνο. Πρακτικά τα συστήματα εσωτερικής καύσης και οι κυψέλες καυσίμου λειτουργούν συνήθως με το φτωχό μίγμα καθώς η κατάσταση αυτή προωθεί την πλήρη αντίδραση όλων των διαθέσιμων καυσίμων.

Μια συνέπεια του UFL είναι ότι το αποθηκευμένο υδρογόνο (είτε αέριο ή υγρό) δεν είναι εύφλεκτο, γιατί αποθηκεύεται στους κυλίνδρους με έλλειψη οξυγόνου. Το καύσιμο γίνεται εύφλεκτο μόνο σε περιοχές με διαρροή, όπου το καύσιμο αναμειγνύεται με τον αέρα σε επαρκείς αναλογίες.

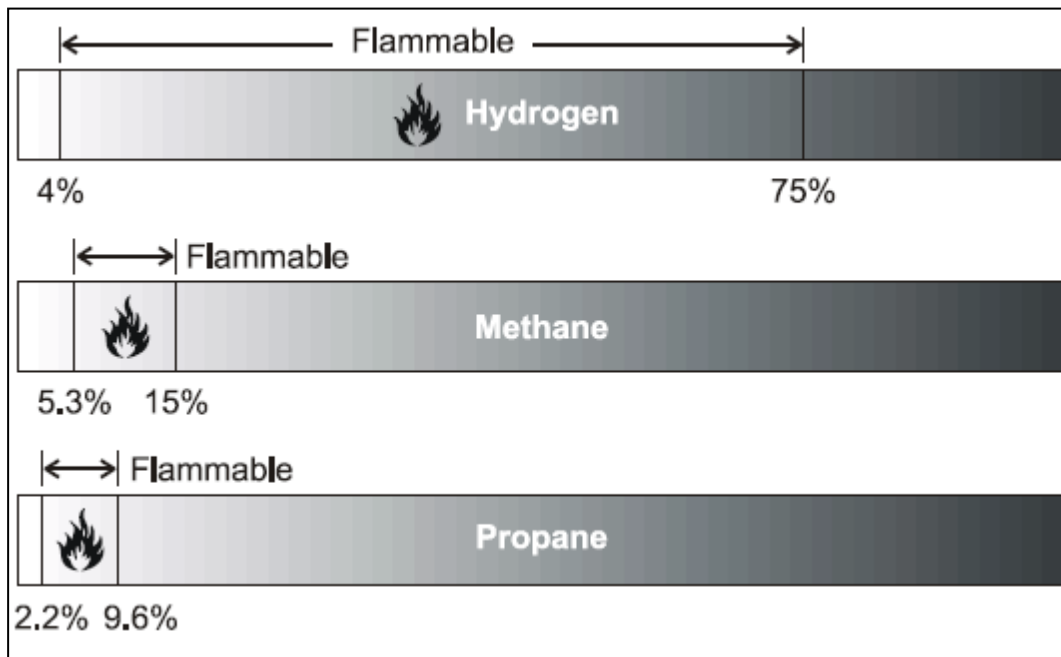
Δύο σχετικές έννοιες είναι το κατώτερο όριο έκρηξης (LEL) και το ανώτερο όριο έκρηξης (UEL). Αυτοί οι όροι συχνά χρησιμοποιούνται εναλλακτικά με LFL και UFL, αν και δεν είναι το ίδιο. Η LEL είναι η χαμηλότερη συγκέντρωση του αερίου που θα υποστηρίξει μια έκρηξη όταν αναμειγνύεται με τον αέρα, που περιέχεται και αναφλέγεται. Ομοίως, το UEL είναι η υψηλότερη συγκέντρωση του αερίου που θα υποστηρίξει μια έκρηξη όταν αναμειγνύεται με αέρα, που περιέχεται και αναφλέγεται.

Μια έκρηξη είναι διαφορετική από μια φωτιά στο ότι για μια έκρηξη, πρέπει η πίεση και η θερμοκρασία να ανέλθουν σε επίπεδα επαρκή. Για το λόγο αυτό, είναι πολύ πιο επικίνδυνο να απελευθερωθεί υδρογόνο σε ένα κλειστό χώρο (όπως ένα κτίριο) από ότι άμεσα σε εξωτερικούς χώρους.

Το υδρογόνο είναι εύφλεκτο σε ένα πολύ ευρύ φάσμα των συγκεντρώσεων στον αέρα (4 - 75%) και είναι εκρηκτικό σε ένα ευρύ φάσμα των συγκεντρώσεων (15 - 59%) σε κανονική ατμοσφαιρική θερμοκρασία. Τα όρια ευφλεκτότητας αυξάνουν με τη θερμοκρασία, όπως φαίνεται στο εικόνα 1-5. Ως αποτέλεσμα, ακόμα και μικρές διαρροές του υδρογόνου έχουν τη δυνατότητα να καίγονται ή να εκραγούν. Τα όρια ευφλεκτότητας των συγκριτικών καυσίμων φαίνονται στο εικόνα 1-6.



Εικόνα 1-5: Διακύμανση ορίων ευφλεκτότητας του υδρογόνου με θερμοκρασία [4]



Εικόνα 1-6: Περιοχές Αναφλεξιμότητας καυσίμων σε ατμοσφαιρική θερμοκρασία [4]

Θερμοκρασία αυτανάφλεξης

Η θερμοκρασία αυτανάφλεξης είναι η ελάχιστη θερμοκρασία που απαιτείται για να ξεκινήσει μια αυτο-συντηρούμενη ανάφλεξη σε ένα εύφλεκτο μίγμα καυσίμου ελλείψει μιας πηγής ανάφλεξης. Με άλλα λόγια, το καύσιμο θερμαίνεται μέχρι να γίνει ανάφλεξη. Κάθε καύσιμο έχει μία μοναδική θερμοκρασία ανάφλεξης. Για το υδρογόνο, η θερμοκρασία αυτοανάφλεξης είναι σχετικά υψηλή, 585 °C. Αυτό καθιστά δύσκολη την ανάφλεξη μίγματος υδρογόνου - αέρα με βάση τη θερμότητα και μόνο χωρίς κάποια επιπλέον πηγή ανάφλεξης. Οι θερμοκρασίες αυτοανάφλεξης των συγκριτικών καυσίμων που αναφέρεται στον πίνακα 4.

Πίνακας 4: Θερμοκρασία αυτανάφλεξης καυσίμων [4]

ΚΑΥΣΙΜΟ	ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΑΥΤΑΝΑΦΛΕΞΗΣ
ΥΔΡΟΓΟΝΟ	585 °C
ΜΕΘΑΝΙΟ	540 °C
ΠΡΟΠΑΝΙΟ	490 °C

Ενέργεια ανάφλεξης

Ενέργειας ανάφλεξης είναι το ποσό της εξωτερικής ενέργειας που πρέπει να προσφερθεί προκειμένου να ανάψει ένα εύφλεκτο μίγμα καυσίμου. Ενέργεια από μια εξωτερική πηγή πρέπει να είναι υψηλότερης θερμοκρασίας από τη θερμοκρασία αυτανάφλεξης και να είναι επαρκούς διάρκειας για τη θέρμανση του ατμού του καυσίμου σε θερμοκρασία ανάφλεξης του. Κοινές πηγές ανάφλεξης είναι φλόγες και σπινθήρες.

Αν και το υδρογόνο έχει υψηλότερη θερμοκρασία αυτανάφλεξης από το μεθάνιο ή το προπάνιο, η ενέργειας ανάφλεξης του (0.02 mJ) είναι περίπου μία τάξη μεγέθους χαμηλότερη και κατά συνέπεια είναι πιο εύκολα αναφλέξιμο. Ακόμη και μια αόρατη σπίθα ή στατικό ηλεκτρισμό από το ανθρώπινο σώμα (σε ξηρές συνθήκες), μπορεί να έχει

αρκετή ενέργεια για να προκαλέσει ανάφλεξη. Παρ' όλα αυτά, είναι σημαντικό να συνειδητοποιήσουμε ότι η ενέργεια ανάφλεξης για όλα αυτά τα καύσιμα είναι πολύ χαμηλή, έτσι ώστε οι συνθήκες που θα ανάψει ένα καύσιμο θα ανάψει γενικά οποιαδήποτε από τα άλλα.

Το υδρογόνο έχει την πρόσθετη ιδιότητα της χαμηλής ηλεκτραγωγιμότητας, έτσι ώστε η ροή ή η διέγερση του αερίου ή υγρού υδρογόνου μπορεί να αναπτύξει ηλεκτροστατικά φορτία που καταλήγουν σε σπινθήρες. Για το λόγο αυτό, όλοι οι εξοπλισμοί μεταφοράς υδρογόνου πρέπει να είναι καλά γειωμένοι.

Ταχύτητα Καύσης

Ταχύτητα καύσης είναι η ταχύτητα με την οποία μια φλόγα ταξιδεύει μέσα από ένα εύφλεκτο μείγμα αερίων.

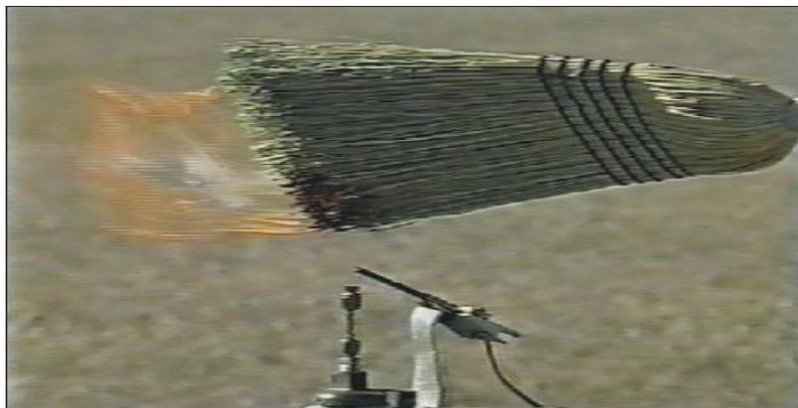
Η ταχύτητα καύσης είναι διαφορετική από την ταχύτητα της φλόγας. Η ταχύτητα καύσης δείχνει τη σοβαρότητα της έκρηξης αφού υψηλές ταχύτητες έχουν μεγαλύτερη τάση να υποστηρίξουν την μετάβαση από ανάφλεξη σε έκρηξη σε μεγάλες σήραγγες ή σωλήνες. Η ταχύτητα φλόγας είναι το άθροισμα της ταχύτητας καύσης και της ταχύτητα αντικατάστασης του μη καιόμενου μείγματος αερίων.

Η ταχύτητα καύσης ποικίλλει ανάλογα με τη συγκέντρωση αερίου και πέφτει και στα δύο άκρα του εύρους αναφλεξιμότητας. Κάτω από το LFL και πάνω από το UFL η ταχύτητα καύσης είναι μηδέν.

Η ταχύτητα καύσης του υδρογόνου (2.65 – 3.25 m/s), είναι σχεδόν μια τάξη μεγέθους μεγαλύτερη από εκείνη του μεθανίου (σε στοιχειομετρικές συνθήκες). Έτσι, το υδρογόνο καίγεται γρήγορα και, ως εκ τούτου, τείνει να είναι σχετικά βραχύβια η καύση του.

Χαρακτηριστική Φλόγα

Η φλόγα του υδρογόνου είναι πολύ απαλό γαλάζιο και είναι σχεδόν αόρατο στο φως της ημέρας, λόγω της απουσίας της αιθάλης (εικ. 1-7). Η ορατότητα ενισχύεται από την παρουσία υγρασίας ή προσμίξεις (όπως του θείου) στον αέρα. Φλόγες υδρογόνου είναι άμεσα ορατές στο σκοτάδι ή χαμηλό φωτισμό. Μια φωτιά του υδρογόνου μπορεί να είναι άμεσα ορατή από τον τρόπο που απορρέουν «κυματισμοί θερμότητας» και θερμική ακτινοβολία, ιδιαίτερα από μεγάλες πυρκαγιές. Σε πολλές περιπτώσεις, φλόγες από μια φωτιά υδρογόνου μπορούν να προκαλέσουν ανάφλεξη των γύρω υλικών.



Εικόνα 1-7: Οι σκούπες καλαμποκιού μερικές φορές χρησιμοποιούνται από το προσωπικό αντιμετώπισης καταστάσεων έκτακτης ανάγκης για την ανίχνευση του υδρογόνου φλόγες.[4]

Πυρκαγιές του υδρογόνου μπορεί να υπάρξουν μόνο σε περιοχή διαρροής, όπου καθαρό υδρογόνο αναμιγνύεται με τον αέρα σε επαρκείς συγκεντρώσεις. Για ταραχώδεις διαρροές, ο αέρας φτάνει στο κεντρικό άξονα της δέσμης διαρροής σε απόσταση περίπου πέντε φορές τη διάμετρο της τρύπας διαρροής, και το υδρογόνο αραιώνεται με σχεδόν τη σύνθεση του αέρα σε απόσταση περίπου 500 έως 1000 διαμέτρους. Αυτή η ταχεία διάλυση σημαίνει ότι, εάν η ταραχώδη διαρροή ήταν σε υπαίθριο χώρο, η ζώνη ευφλεκτότητας θα ήταν σχετικά κοντά στο σημείο της διαρροής. Ως εκ τούτου, όταν δέσμη αναφλέγεται, το μήκος της φλόγας είναι λιγότερο από 500 διαμέτρους από την τρύπα.

Από πολλές απόψεις, οι πυρκαγιές του υδρογόνου είναι ασφαλέστερες από τις πυρκαγιές της βενζίνης. Το αέριο υδρογόνο ανεβαίνει γρήγορα λόγω της υψηλής άνωσης και διάχυσης του. Κατά συνέπεια, οι πυρκαγιές του υδρογόνου είναι κάθετες και πολύ εντοπισμένες.

Το υδρογόνο καίει με μεγαλύτερη δύναμη από τη βενζίνη, αλλά για μικρότερο χρονικό διάστημα. Δεξαμενή με υγρό υδρογόνο καίει πολύ γρήγορα σε 3 έως 6 cm/min σε σύγκριση με 0.3 έως 1.2 cm / min για το υγρό μεθάνιο.

Ευθραυστότητα που προκαλεί το υδρογόνο

Η συνεχής έκθεση σε υδρογόνο προκαλεί σε πολλά υλικά ένα φαινόμενο γνωστό ως ευθραυστότητα από το υδρογόνο. Η ευθραυστότητα υδρογόνου μπορεί να οδηγήσει σε διαρροή ή καταστροφικές αποτυχίες σε μεταλλικά και μη μεταλλικά εξαρτήματα.

Οι μηχανισμοί που προκαλούν τις επιπτώσεις ευθραυστότητας του υδρογόνου δεν είναι σαφώς καθορισμένες. Παράγοντες που είναι γνωστό ότι επηρεάζουν το ρυθμό και τη σοβαρότητα της ευθραυστότητας υδρογόνου περιλαμβάνουν τη συγκέντρωση, τη πίεση και τη θερμοκρασία του υδρογόνου, τη καθαρότητα του υδρογόνου, το είδος της πρόσμειξης, το επίπεδο και το ρυθμό της τάσης, τη σύνθεση των μετάλλων, την αντοχή σε εφελκυσμό, το μέγεθος του κόκκου, την ιστορία της μικροδομής και της θερμικής επεξεργασίας του υλικού. Υγρασία σε αέριο υδρογόνο μπορεί να οδηγήσει σε αύξηση της ευθραυστότητας των μετάλλων καθώς και την επιτάχυνση του σχηματισμού των ρωγμών.

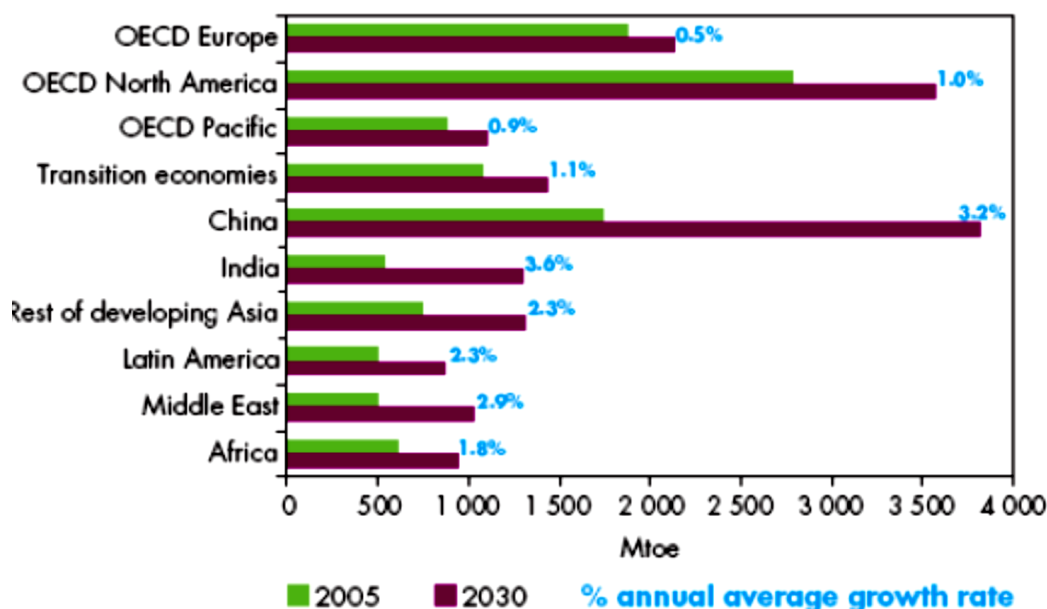
1.3 Οικονομία Υδρογόνου

Ο όρος “οικονομία υδρογόνου” εμφανίστηκε για πρώτη φορά το 1973 και ορίζεται ως η υποδομή για την κάλυψη ενεργειακών αναγκών της μελλοντικής κοινωνίας, βασισμένη στο υδρογόνο και περιλαμβάνει τις έννοιες της παραγωγής, της διανομής, της αποθήκευσης και της χρήσης του.[5]

Το αρχικό όραμα για μια τέτοια Οικονομία του Υδρογόνου (Hydrogen Economy) (HE) σχεδιάστηκε σε μια εποχή όταν οι ανησυχίες σχετικά με την εξάντληση του πετρελαίου, του φυσικού αερίου, και τελικά του άνθρακα (πίνακας 5), ενόψει της εκθετικής αύξησης της παγκόσμιας πρωτογενούς κατανάλωσης ενέργειας (εικόνα 1-8), και η συνοδευόμενη αύξηση στα επίπεδα ρύπανσης, είχαν μόλις αρχίσει να δημιουργούνται. Η επικείμενη απειλή της κλιματικής αλλαγής ήταν τότε μόνο αμυδρά αναγνωρίσιμη, και σε καμία περίπτωση δεν αποτελούσε βασικό στόχο για τη μετάβαση σε μια οικονομία υδρογόνου.[6]

Πίνακας 5: Ζήτηση ενέργειας ανά καύσιμο σε Mtoe [7]

	1980	2000	2005	2015	2030	2005-2030*
Coal	1 786	2 292	2 892	3 988	4 994	2.2%
Oil	3 106	3 647	4 000	4 720	5 585	1.3%
Gas	1 237	2 089	2 354	3 044	3 948	2.1%
Nuclear	186	675	721	804	854	0.7%
Hydro	147	226	251	327	416	2.0%
Biomass and waste	753	1 041	1 149	1 334	1 615	1.4%
Other renewables	12	53	61	145	308	6.7%
Total	7 228	10 023	11 429	14 361	17 721	1.8%



Εικόνα 1-8: Ποσοστό αύξησης της ζήτησης πρωτογενούς ενέργειας [7]

Στις μέρες μας είμαστε αντιμέτωποι με την τριπλή απειλή της μη αναστρέψιμης κλιματικής αλλαγής, του ελλείμματος μεταξύ ζήτησης και προμήθειας πετρελαίου, και της αύξησης των επιπέδων της ρύπανσης, για αυτό το λόγο η αρχική έννοια της Οικονομίας του Υδρογόνου θα πρέπει να αναθεωρηθεί.

Κατά την τελευταία δεκαετία, υπήρξαν πολλές αξιολογες και χρήσιμες εργασίες, που προσπάθησαν να αναπτύξουν και να τροποποιήσουν το αρχικό όραμα μιας οικονομίας υδρογόνου ώστε να αντικατοπτρίζει πιο πρόσφατες συνθήκες σχετικά με το περιβάλλον, τους πόρους, τις πολιτικό-οικονομικές καταστάσεις και τις τεχνολογικές εξελίξεις. Συγκεκριμένα, ο Διεθνής Οργανισμό Ενέργειας [8] ερεύνησε τις συνέπειες της εισαγωγής υδρογόνου παγκοσμίως, βρίσκοντας ότι το υδρογόνο και οι κυψέλες καυσίμων θα μπορούσαν να μειώσουν τις εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα κατά 5% (1.4 Gt / έτος) μέχρι το 2050.

Μία από τις πιο εμπειριστατωμένες μελέτες για τον ενδεχόμενο ρόλο του υδρογόνου σε μια βιώσιμη ενεργειακή οικονομία που έχει πραγματοποιηθεί έως σήμερα ήταν η HyWays [9] Ευρωπαϊκό οδικό χάρτη υδρογόνου που υποστηρίζεται

από την Ευρωπαϊκή Ένωση (ΕΕ) και δέκα χώρες μέλη της. Το σενάριο της HyWays, στηρίζεται στη διεύθυνση των κυψελών καυσίμου υδρογόνου στα οχήματα για τις μεταφορές επιβατών, η οποία αυξάνεται ραγδαία από 3% το 2020, σε 25% το 2030, και τείνει προς τον κορεσμό μόλις κάτω από 75% το 2050. Η αντίστοιχη παραγωγή του υδρογόνου το 2030 είναι 31% από την πυρηνική ενέργεια σχάσης, το 27% από πηγές ανανεώσιμης ενέργειας, 26% από την αναμόρφωση με ατμό του φυσικού αερίου, και 14% από άνθρακα, μέσω ολοκληρωμένης αεριοποίησης συνδυασμένου κύκλου και δέσμευσης άνθρακα και αποθήκευσης. Σε αυτό το σενάριο, οι εκπομπές των αερίων του θερμοκηπίου από τα μεταφορικά μέσα το 2050 για τις δέκα χώρες που θα το ακολουθήσουν προβλέπεται να είναι πάνω από 60% χαμηλότερο από τα επίπεδα του 2000.

Με βάση τη μελέτη HyWays και τη προγενέστερη μελέτη Παγκόσμια Ενεργειακή Τεχνολογία προοπτικής Υδρογόνου [10] με την υποστήριξη της ευρωπαϊκής της Επιτροπής, οι Doll και Wietschel [11], κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η χρήση του υδρογόνου σε ένα βιώσιμο μέλλον των μεταφορών θα μπορούσε να μειώσει σημαντικά τις εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα στο τομέα των μεταφορών, λαμβάνοντας υπόψη τις εκπομπές από τις εξατμήσεις, και να μειώσει σημαντικά τους τοπικούς ατμοσφαιρικούς ρύπους έως και 80%. Πιθανές αρνητικές επιπτώσεις που επισημάνθηκαν ήταν οι κίνδυνοι ατυχημάτων, αύξηση των πυρηνικών αποβλήτων, και η αυξημένη ζήτηση βιομάζας (για παραγωγή υδρογόνου παράλληλα με άλλες πηγές).

Είναι κοινώς αποδεκτό ότι η αρχική ιδέα της οικονομίας του υδρογόνου χρειάζεται πλέον ριζική ανακατανομή. Αντί να βλέπουμε το υδρογόνο ως αποκλειστικό καύσιμο για το μέλλον, πρέπει να προσδιοριστούν οι ειδικοί ρόλοι οι οποίοι θα είναι κατάλληλοι για κάθε σημαντικό τομέα στο πλαίσιο μίας συνολικής στρατηγικής για την αειφόρο ενέργεια.

Οι έξι αρχές που προτείνονται να καθοδηγήσουν τον ρόλο που διαδραματίζει το υδρογόνο σε στρατηγικές βιώσιμης ενέργειας, τόσο σε παγκόσμιο όσο και σε εθνικό επίπεδο, είναι οι εξής [6]:

1. Η ιεραρχία της παραγωγής υδρογόνου: η αποθήκευση και τα κέντρα διανομής πρέπει να βασίζονται σε τοπικές πηγές ΑΠΕ για την παραγωγή του απαιτούμενου υδρογόνου.
2. Συμπληρωματική χρήση του υδρογόνου και ηλεκτρικής ενέργειας, ως ενεργειακοί φορείς για να ελαχιστοποιήσει το εύρος των νέων αγωγών δικτύου διανομής υδρογόνου
3. Παραγωγή υδρογόνου από ένα εύρος πηγών ανανεώσιμης ενέργειας και πρώτων υλών, χωρίς εξάρτηση από την πυρηνική ενέργεια σχάσης ή από δέσμευση και αποθήκευση άνθρακα, αλλά με την εφαρμογή των μέτρων ενεργειακής απόδοσης στο οικονομικό όριο σε όλους τομείς της οικονομίας.
4. Αναγνώριση των συμπληρωματικών ρόλων του υδρογόνου και της αποθήκευσης σε μπαταρία σε ένα ευρύ φάσμα των οχημάτων μεταφοράς και υπηρεσίες μεταφορών.
5. Η χρήση του υδρογόνου για την αποθήκευση ενέργειας μεγαλύτερης διάρκειας για τα κεντρικά δίκτυα να βασίζονται σε μεγάλο βαθμό στις ΑΠΕ.
6. Απασχόληση του μεγαλύτερου μέρους του αποθηκευμένου του υδρογόνου ως στρατηγικό απόθεμα ενέργειας για να εγγυηθούν την εθνική και παγκόσμια ενεργειακή ασφάλεια σε έναν κόσμο που βασίζεται όλο και περισσότερο στις ΑΠΕ.

Οι βασικές διαφορές μεταξύ της αρχικής έννοιας της Οικονομίας του Υδρογόνου και ο αναθεωρημένος ρόλος για το «Υδρογόνο Σε μία Βιώσιμη Ενέργεια» (Hydrogen In a Sustainable Energy)(HISE) παρουσιάζονται εδώ είναι οι ακόλουθες:

Η HISE στηρίζεται σταθερά στο πλαίσιο των μηδενικών εκπομπών των αερίων του θερμοκηπίου, οικονομία όσον αφορά τόσο την παραγωγή του υδρογόνου από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και την κατανάλωση, και όχι μόνο ως απάντηση στην εξάντληση αποθεμάτων ορυκτών καυσίμων. Ενώ η HE εμπλέκεται στην κεντρική παραγωγή του υδρογόνου, κυρίως από ηλιακή και αιολική ενέργεια καταλαμβάνοντας τεράστιες εκτάσεις σε εν γένει απομακρυσμένες περιοχές, όπως και οι πυρηνικοί αντιδραστήρες σχάσης, και ως εκ τούτου, πολύ μεγάλη απόσταση μετάδοσης του υδρογόνου μέσω αγωγών στα κέντρα κατανάλωσης, η HISE υποστηρίζει την αποκεντρωμένη διανομή και παραγωγή του υδρογόνου από ένα ευρύ φάσμα των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας και των πρώτων υλών. Στη HISE, το υδρογόνο και η ηλεκτρική ενέργεια παίζουν συμπληρωματικούς ρόλους ως φορείς ενέργειας, το υδρογόνο και οι μπαταρίες συμπληρωματικό ρόλο ως αποθήκες ενέργειας, στο τομέα των μεταφορών και τη βιομηχανικό, εμπορικό και οικιακό τομέα. Δεν είναι το υδρογόνο, ο μοναδικός και αποκλειστικός φορέας και αποθήκη της ενέργειας σε κάθε τομέα της οικονομίας.

Ενώ η HE δέχτηκε πρωτογενούς εισροές ενέργειας από πυρηνική ηλεκτροπαραγωγή από σχάση, καθώς και σε ορισμένες παραλλαγές από φυσικό αέριο και άνθρακα, η ιδανική HISE επικεντρώνεται αποκλειστικά στις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, σε συνδυασμό με μια εξίσου ισχυρή έμφαση στην ενεργειακή απόδοση και τη διαχείριση της ζήτησης.

2. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

Τεχνολογίες Παραγωγής H₂

Εισαγωγή

Το υδρογόνο (H₂) υπάρχει σχεδόν παντού, αλλά δυστυχώς είναι δύσκολο να βρεθεί στη φύση ως ξεχωριστό στοιχείο, αντ' αυτού συνδέεται με χημικό δεσμό με το οξυγόνο στο νερό και με τον άνθρακα στους υδρογονάνθρακες.

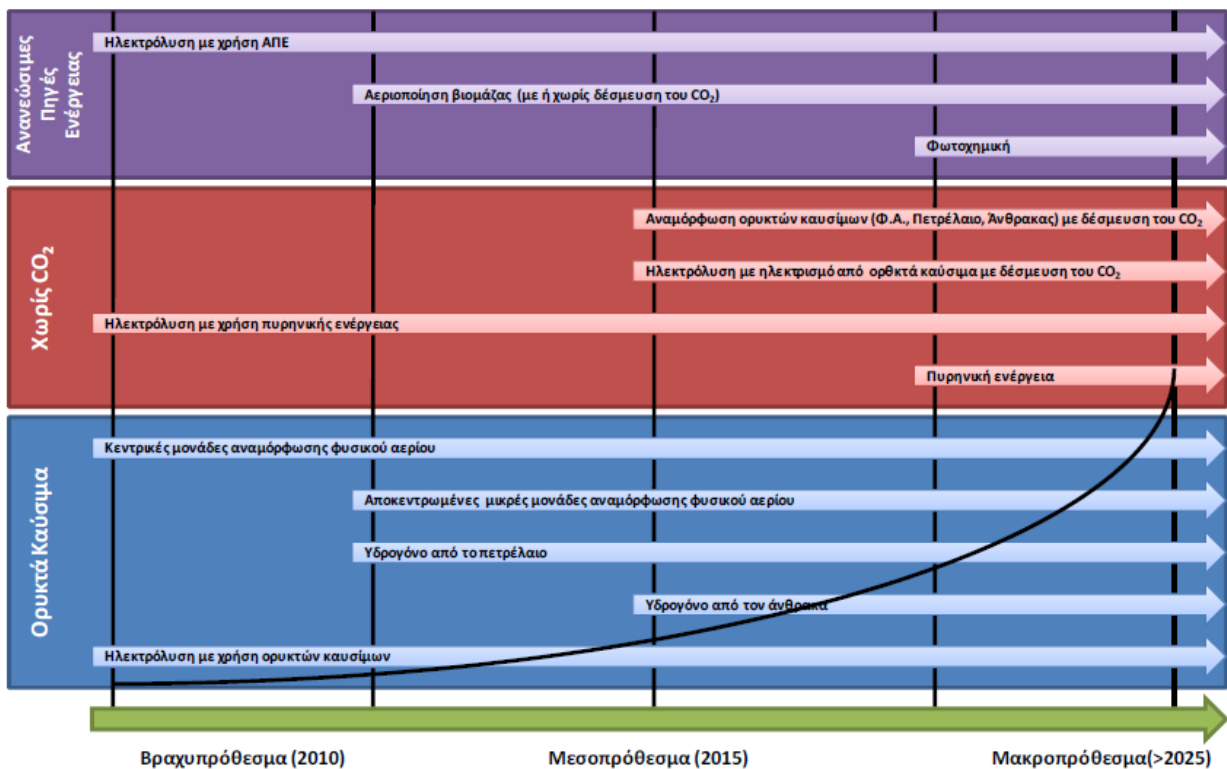
Σύμφωνα με το Υπουργείο Ενέργειας των ΗΠΑ, η παγκόσμια ετήσια παραγωγική ικανότητα του H₂ προσεγγίζει σήμερα τα 400 δισεκατομμύρια m³. Αυτή η ποσότητα ισοδυναμεί με 360 εκατομμύρια τόνους ισοδύναμου πετρελαίου, ή με το 10% της παγκόσμιας παραγωγής πετρελαίου το 1999 [7]. Το μεγαλύτερο μέρος αυτής της ποσότητας υδρογόνου παράγεται στις πετροχημικές βιομηχανίες, χρησιμοποιώντας κυρίως υδρατμούς για την αναμόρφωση του φυσικού αερίου. Το υδρογόνο καταναλώνεται συνήθως επιτόπου και δεν πωλείται στην αγορά. Χρησιμοποιείται κυρίως ως πρώτη ύλη για τον εξευγενισμό του πετρελαίου (π.χ. υδρογονοαποθείωση) και για την παρασκευή λιπασμάτων, πλαστικών, διαλυτών, και άλλων βιομηχανικών προϊόντων. Μόνο το 5% του υδρογόνου μπορεί να χαρακτηριστεί ως "εμπορικό προϊόν" και να μεταφερθεί αλλού σε υγρή ή σε αέρια μορφή.

Ας σημειωθεί ότι το υδρογόνο, που αποτελεί το 90% του σύμπαντος, είναι ένας δευτερογενής ενεργειακός φορέας καθώς για την παραγωγή του απαιτείται ενέργεια. Επομένως, πρέπει να παραχθεί από μία άλλη πρώτη ύλη. Το υδρογόνο μπορεί να παραχθεί από μία ποικιλία ευρέως διαθέσιμων πρώτων υλών συμπεριλαμβανομένων των διάφορων ορυκτών καυσίμων και των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, με χρήση διαφορετικών τεχνολογιών ανά περίπτωση:

- Ορυκτά καύσιμα (αναμόρφωση του φυσικού αερίου, αεριοποίηση άνθρακα),
- Ανανεώσιμη και πυρηνική ενέργεια (διεργασίες αξιοποίησης της βιομάζας, φωτο-ηλεκτρόλυση, διάσπαση του νερού σε υψηλή θερμοκρασία),
- Ηλεκτρική ενέργεια (ηλεκτρόλυση του νερού) .

Η επιλογή της κατάλληλης τεχνολογίας παραγωγής βασίζεται στη διαθεσιμότητα των πρώτων υλών, την εφαρμογή, τη ζήτηση της αγοράς και το κόστος.

Στην αγορά είναι ήδη διαθέσιμες διάφορες τεχνολογίες για τη βιομηχανική παραγωγή του υδρογόνου. Η πρώτη εμπορική τεχνολογία, που χρονολογείται από τις αρχές της δεκαετίας του '20, είναι η ηλεκτρόλυση του νερού [12]. Εντούτοις, στη δεκαετία του '60, η βιομηχανική παραγωγή του υδρογόνου άρχισε να μετατοπίζεται προς την χρήση του φυσικού αερίου, το οποίο αποτελεί σήμερα την κυριότερη πρώτη ύλη για την παραγωγή υδρογόνου. Γενικά, όλες οι πιθανές μέθοδοι παραγωγής υδρογόνου μπορούν να ταξινομηθούν σε βραχυπρόθεσμες (2010), μεσοπρόθεσμες (2010–2020) και μακροπρόθεσμες (2020–2030) τεχνολογίες (εικόνα 2-1).

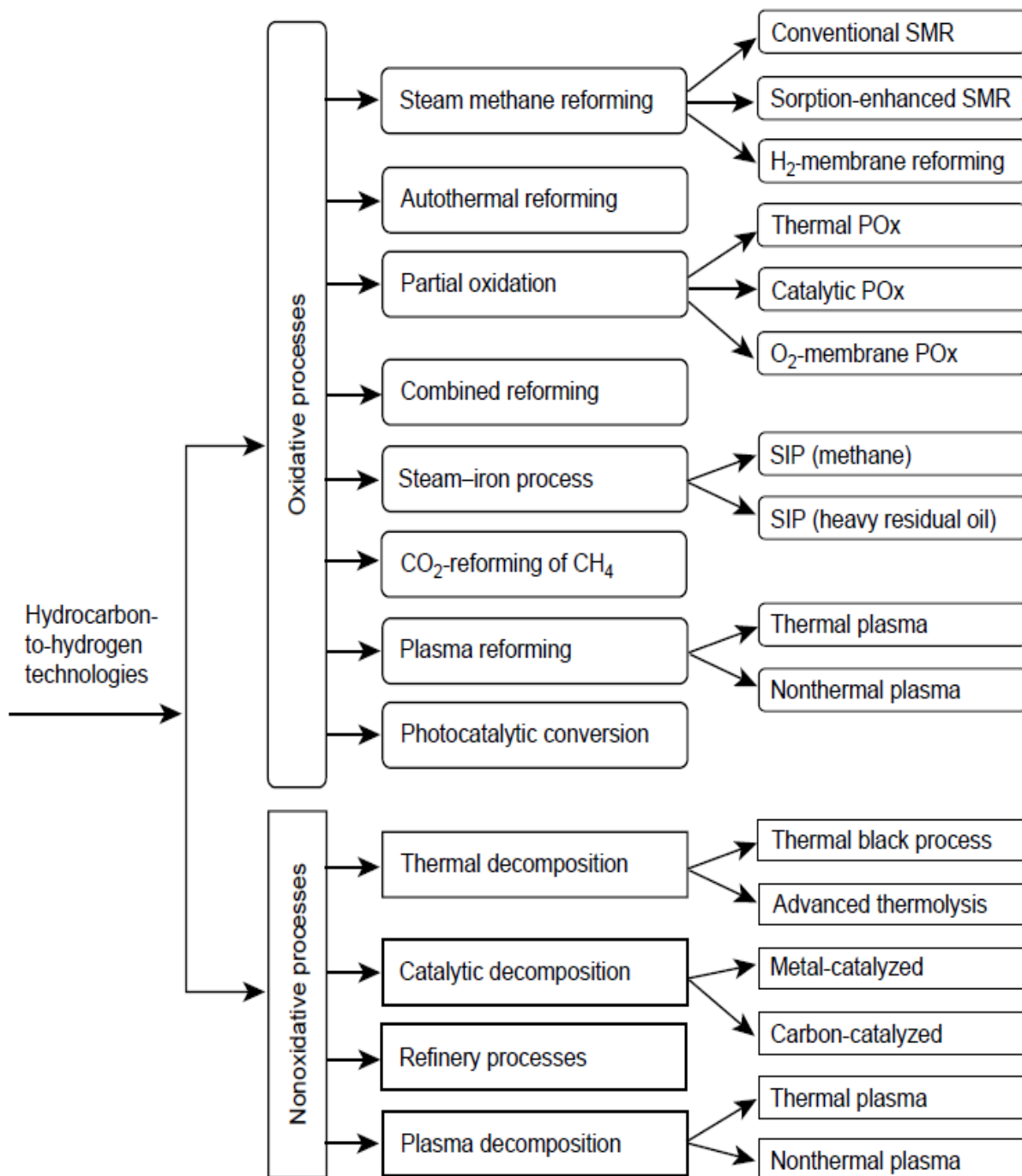


Εικόνα 2-1: Βραχυ-, Μέσο-, και Μακροπρόθεσμες τεχνολογίες παραγωγής H₂. [7]

Ανάλογα με την κλίμακα της εφαρμογής, οι διεργασίες παραγωγής υδρογόνου χαρακτηρίζονται ως κατανεμημένες (π.χ. μικρές εγκαταστάσεις σε σταθμούς ανεφοδιασμού, η παραγωγική ικανότητα των οποίων κυμαίνεται από 100 έως 1500 kg H₂ ανά ημέρα) και κεντροποιημένες (μεγάλες εγκαταστάσεις όπου η δυναμικότητα προσεγγίζει τα 50000 kg H₂ ανά ημέρα).

2.1 Παραγωγή υδρογόνου από υδρογονάνθρακες

Πριν προχωρήσουμε σε μια λεπτομερή συζήτηση των διαδικασιών για τη μετατροπή των υδρογονανθράκων σε υδρογόνο, θα ήταν χρήσιμο να δοθεί μια γενική ταξινόμηση των τεχνολογιών μετατροπής. Υπάρχουν διάφοροι τρόποι για να κατηγοριοποιήσουμε αυτές τις τεχνολογίες, για παράδειγμα, από θερμοδυναμική άποψη (ενδόθερμη, εξώθερμη), με τη χρήση των καταλυτών (καταλυτική μη καταλυτική) ή με το ρόλο των οξειδωτικών (οξειδωτικό, μη οξειδωτικό). Η τελευταία ταξινόμηση (δηλαδή, σε σχέση με το οξειδωτικό), χρησιμοποιείται γιατί αποκαλύπτει καλύτερα τις διαφορές στη χημική διαδικασία, το είδος της εισόδου της ενέργειας, το ρόλο των καταλυτών, καθώς και τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις των τεχνολογιών. Στο εικόνα 2-2 παρέχεται η γενική κατάταξη όλων των τεχνικών και μεθόδων για την παραγωγή υδρογόνου από υδρογονάνθρακες.

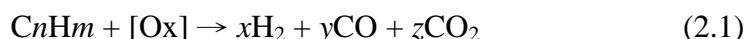


Εικόνα 2-2: Γενική ταξινόμηση των τεχνολογιών μετατροπής υδρογονανθράκων σε υδρογόνο. [13]

Οξειδωτική επεξεργασία των υδρογονανθράκων συμβαίνει με το υδρογόνο σε υψηλές θερμοκρασίες (συνήθως, άνω των 700 °C), με την παρουσία των οξειδωτικών παραγόντων όπως το οξυγόνο (αέρας), ατμό, CO₂, ή συνδυασμό των μεθόδων αυτών. Σε γενικές γραμμές, οι διαδικασίες για την οξειδωτική μετατροπή των υδρογονανθράκων σε υδρογόνο είναι καθιερωμένες τεχνολογίες, και το μεγαλύτερο μέρος της βιομηχανικής παραγωγής υδρογόνου είναι διεργασίες που ανήκουν στην κατηγορία αυτή :

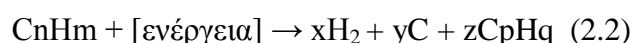
- αναμόρφωση του μεθανίου [SMR],
- μερική οξείδωση [POX],
- αυτόθερμη αναμόρφωση [ATR],
- διαδικασία ατμού-σιδήρου [SIP].

Η οξειδωτική μετατροπή των υδρογονανθράκων σε υδρογόνο περιγράφεται από την ακόλουθη γενική χημική εξίσωση (2.1):



όπου C_nH_m είναι υδρογονανθράκες ($n \geq 1, m \geq n$) και $[Ox]$ είναι ένα οξειδωτικό, όπως $O_2, H_2O,$ και CO_2 . Ανάλογα με τη φύση του οξειδωτικού $[Ox]$ η οξειδωτική διαδικασία θα μπορούσε να είναι εξώθερμη (π.χ., όταν $[Ox] = O_2$), ενδόθερμη (όταν $[Ox] = H_2O, CO_2, H_2O-CO_2$ μείγμα), ή κοντά σε θερμο-ουδέτερη (όταν $[Ox] = O_2-H_2O$ ή $O_2-CO_2, O_2-H_2O-CO_2$ μείγμα με τη κατάλληλη μοριακή αναλογία των αντιδραστηρίων). Εμφανίζεται υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας της οξειδωτικής διαδικασίας μετατροπής, λόγω της σχετικής «αδράνειας» του μεθανίου και άλλων κορεσμένων υδρογονανθράκων (ή αλκανίων) που συνθέτουν το μεγαλύτερο μέρος της πρώτης ύλης για την παραγωγή υδρογόνου. Ωστόσο, το νερό και το CO_2 είναι επίσης πολύ αδρανή συστατικά που απαιτούν υψηλές θερμοκρασίες για την ενεργοποίηση και την αλληλεπίδρασή τους με άλλες χημικές ενώσεις. Έτσι, η άμεση θερμική (μη καταλυτική) αλληλεπίδραση του μεθανίου με ατμό ή CO_2 απαιτεί εξαιρετικά υψηλές θερμοκρασίες (άνω των $1000^\circ C$), ως εκ τούτου, καταλύτες χρησιμοποιούνται ευρέως για την ολοκλήρωση των διαδικασιών σε πρακτικό φάσμα θερμοκρασιών ($750 - 950^\circ C$).

Μη οξειδωτική μετατροπή των υδρογονανθράκων σε υδρογόνο, γενικά, παρατηρείται από τη διάσπαση του δεσμού C-H στους υδρογονάνθρακες για την εισροή ενέργειας (θέρμανση, πλάσμα, ακτινοβολία, κλπ.), και δεν απαιτεί την παρουσία των οξειδωτικών παραγόντων. Μεταξύ των διαδικασιών μη οξειδωτικής μετατροπής υδρογονανθράκων σε H_2 είναι η θερμική, καταλυτική, και διαδικασίες αποσύνθεσης πλάσματος υδρογονανθράκων. Η ακόλουθη γενική χημική αντίδραση (2.2) περιγράφει τη μη οξειδωτική μετατροπή των υδρογονανθράκων σε υδρογόνο:



όπου C_nH_m είναι η αρχική πρώτη ύλη υδρογονανθράκων ($n \geq 1, m \geq n$), C_pH_q αντιπροσωπεύει σχετικά σταθερά προϊόντα της πυρόλυσης της πρώτης ύλης ($z \geq 0, p \geq 1, q \geq p$: στις περισσότερες περιπτώσεις είναι CH_4 ή C_2H_2), και $[\text{ενέργεια}]$ είναι μια εισροή ενέργειας, για παράδειγμα, θερμική ενέργεια ή ηλεκτρική ενέργεια (π.χ πλάσμα) ή ενέργεια ακτινοβολίας.

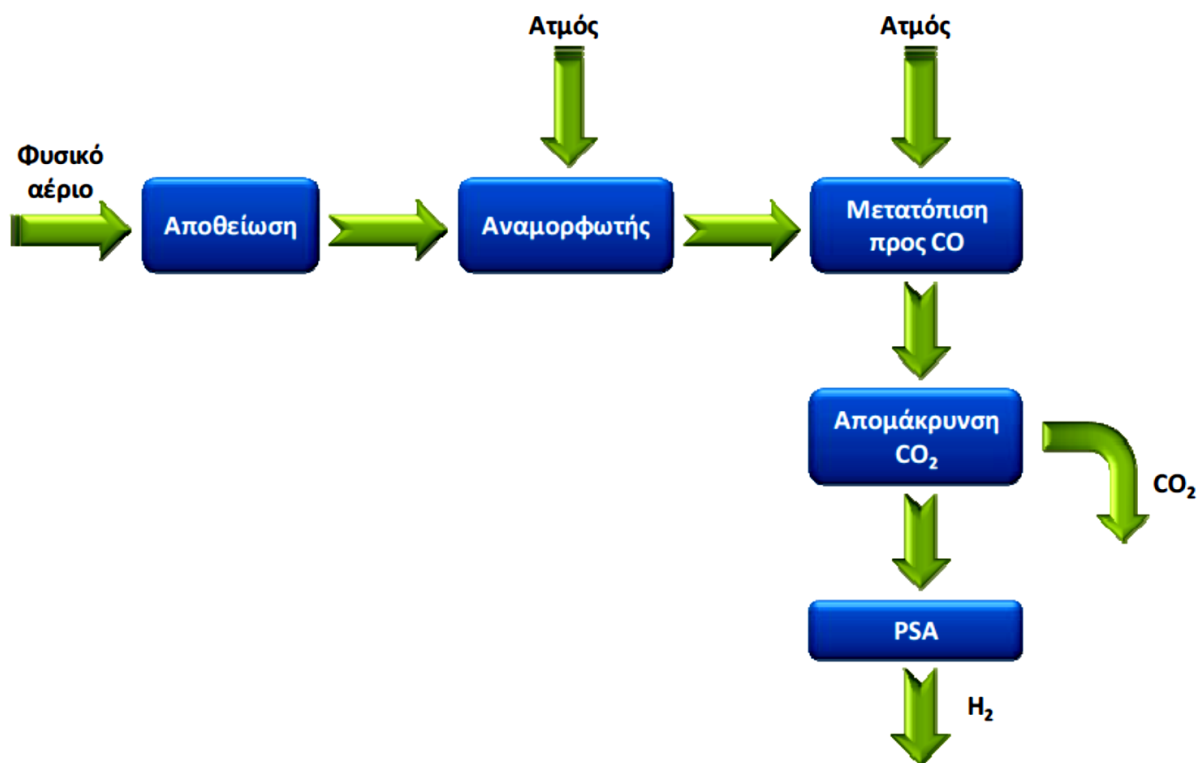
Στις περισσότερες περιπτώσεις, οι μη οξειδωτικές διαδικασίες μετατροπής είναι ενδόθερμες και απαιτούν κάποια μορφή εισροής ενέργειας για να επιτευχθεί η αντίδραση αποσύνθεσης. Σε γενικές γραμμές, αυτές οι διαδικασίες απαιτούν υψηλές θερμοκρασίες ($>500^\circ C$), ειδικά όταν το μεθάνιο και άλλα ελαφρά αλκάνια χρησιμοποιούνται ως πρώτη ύλη.

2.1.1 Αναμόρφωση με ατμό (SMR)

Το μεθάνιο αποτελεί το κύριο συστατικό του φυσικού αερίου. Η αναμόρφωση του μεθανίου με ατμό είναι η συνηθέστερα χρησιμοποιημένη και λιγότερο δαπανηρή μέθοδος για την παραγωγή υδρογόνου. Είναι μία από τις κυριότερες διεργασίες που χρησιμοποιούνται στις πετροχημικές και χημικές βιομηχανίες για παραγωγή H_2 σε μεγάλη κλίμακα. Η SMR περιλαμβάνει την ενδόθερμη αναμόρφωση του μεθανίου με ατμό προς παραγωγή αερίου σύνθεσης (μίγμα υδρογόνου και μονοξειδίου άνθρακα – Εξίσωση (2.3)). Η θερμότητα παρέχεται συχνά από την καύση ενός ποσοστού της τροφοδοσίας. Η διεργασία πραγματοποιείται σε υψηλές θερμοκρασίες από 700 έως 850 °C και σε πιέσεις από 3 έως 25 bar. Το προϊόν της αντίδρασης (αέριο σύνθεσης) περιέχει περίπου 12% CO , που μπορεί να μετατραπεί περαιτέρω σε CO_2 και περίσσεια H_2 μέσω της αντίδρασης μετατόπισης του υδραερίου, με περίσσεια ατμού - Εξίσωση (2.4).



Η αναμόρφωση με ατμό των περισσότερων υδρογονανθράκων και φυσικά του μεθανίου πραγματοποιείται μόνο με τους κατάλληλους καταλύτες. Οι καταλύτες για την αναμόρφωση με ατμό είναι συνήθως μέταλλα της VIII ομάδας [14], με το Ni να φαίνεται να είναι το πιο αποτελεσματικό. Ανάλογα με την εκλεκτικότητα του καταλύτη και το ποσοστό κορεσμού των χρησιμοποιούμενων υδρογονανθράκων, η διάσπαση του υδρογονάνθρακα μπορεί να ευνοηθεί κατά τη διάρκεια της αντίδρασης με τον ατμό. Προκειμένου να ληφθεί καθαρό υδρογόνο, το αέριο τελικά καθαρίζεται σε μια μονάδα ρόφησης με εναλλαγή πίεσης (PSA) (εικόνα 2-3).



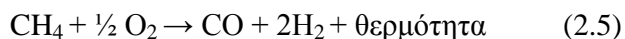
Εικόνα 2-3: Σχηματική απεικόνιση της διεργασίας αναμόρφωσης του μεθανίου με ατμό.[7]

Μια νέα τεχνική που ονομάζεται "sorption enhanced reaction process" προσφέρει την δυνατότητα της ταυτόχρονης διεξαγωγής της αντίδρασης και του διαχωρισμού σε ένα στάδιο. Ο ατμός και το μεθάνιο εισάγονται στους 440–550 °C σε έναν αντιδραστήρα που περιέχει έναν καταλύτη αναμόρφωσης και ένα προσροφητικό υλικό για την απομάκρυνση του CO₂ [15,16]. Το όφελος αυτής της διεργασίας αφορά στην παραγωγή καθαρού H₂ (90%), μειώνοντας ταυτόχρονα τα επακόλουθα στάδια καθαρισμού του υδρογόνου. Ο Moller [17] πρότεινε ότι μπορεί να επιτευχθεί εξοικονόμηση καυσίμου μέχρι 40% με τη χρήση μιας διαδικασίας αναμόρφωσης με ηλιακή ενέργεια. Σε αυτή την μέθοδο χρησιμοποιείται ένα σύστημα ηλιακών συλλεκτών για την συγκέντρωση της ηλιακής ενέργειας, έτσι ώστε να παρασχεθεί η απαιτούμενη ποσότητα θερμότητας.

Η αναμόρφωση του φυσικού αερίου προσφέρει αποδόσεις μετατροπής ενέργειας μεταξύ 65–75% (H₂ LHV) για τις μικρές αποκεντρωμένες μονάδες και έως 85% για τα μεγάλα κεντροποιημένα συστήματα παραγωγής υδρογόνου. Εάν ο ατμός σε περίσσεια επαναχρησιμοποιείται, η συνολική απόδοση μπορεί να είναι υψηλότερη. Προσφάτως έχει βελτιωθεί σημαντικά η συνεκτικότητα των μικρής κλίμακας αναμορφωτών (10×3×3 m) και η επιτευχθείσα δυναμικότητά τους (5.5-7.5 GJ/h), αλλά απαιτείται περαιτέρω έρευνα και ανάπτυξη για να μειωθεί το κόστος και να αυξηθεί η απόδοση. Η συμπίεση του H₂ και η CCS (στις μεγάλες μονάδες) μπορούν η κάθε μία να μειώσουν την καθαρή απόδοση κατά 5-10%. Η CCS στις μικρές εγκαταστάσεις δεν είναι οικονομικά συμφέρουσα με τα σημερινά δεδομένα.[7]

2.1.2 Μερική οξείδωση

Η διεργασία της μερικής οξείδωσης χρησιμοποιείται στα διωλιστήρια για τη μετατροπή των υδρογονανθρακικών παραπροϊόντων σε υδρογόνο, CO, CO₂ και νερό. Το μεθάνιο μπορεί να μετατραπεί σε υδρογόνο μέσω της μερικής οξείδωσης, η οποία μπορεί να πραγματοποιηθεί καταλυτικά ή μη καταλυτικά ή με συνδυασμό και των δύο [18]. Η μερική οξείδωση είναι μια διεργασία αναμόρφωσης στην οποία τα καύσιμα καίγονται μερικώς (το οξυγόνο που τροφοδοτείται στο σύστημα είναι υπό-στοιχειομετρικό) σε μια εξώθερμη αντίδραση που παρέχει την απαιτούμενη θερμότητα για άλλες αντιδράσεις στο σύστημα αναμόρφωσης ώστε να παραχθεί μονοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο – εξίσωση (2.5). Σε αυτή τη διεργασία παράγεται θερμότητα και ως εκ τούτου είναι δυνατός ένας πιο συνεκτικός σχεδιασμός δεδομένου ότι δεν υπάρχει περαιτέρω ανάγκη για την θέρμανση του αντιδραστήρα. Τέλος, το CO που παράγεται μετατρέπεται σε H₂, όπως περιγράφεται στην εξίσωση (2.4).



Επιπλέον, το υδρογόνο μπορεί επίσης να παραχθεί από το πετρέλαιο, τη βενζίνη, και τη μεθανόλη μέσω της αναμόρφωσης τους. Αυτή όμως η διεργασία μερικής οξείδωσης απαιτεί επίσης τη χρήση καθαρού οξυγόνου, και όπως με την περίπτωση αεριοποίησης του άνθρακα, είναι λιγότερο αποδοτική και εκπέμπει περισσότερο διοξείδιο του άνθρακα σε σχέση με την αναμόρφωση του μεθανίου με ατμό. Το γεγονός αυτό έχει οδηγήσει τις πετροχημικές βιομηχανίες να εστιάσουν και αυτές το ενδιαφέρον τους στην ανάπτυξη τεχνολογιών απομάκρυνσης και δέσμευσης του άνθρακα [19]. Αυτή η μη-καταλυτική διεργασία λαμβάνει χώρα στους 1300-1500°C και σε πιέσεις 30-100 bar. Η μερική οξείδωση ακολουθείται από μια διεργασία αποθείωσης, μετατόπισης προς CO και τέλος απομάκρυνσης του CO₂. Η μέθοδος της μερικής οξείδωσης των βαρέων υδρογονανθράκων αφορά μόνο την παραγωγή υδρογόνου σε μεγάλη κλίμακα.

2.1.3 Αυτόθερμη αναμόρφωση

Η αυτόθερμη μετατροπή του μεθανίου σε H_2 πραγματοποιείται στους $850\text{ }^\circ\text{C}$, όπου συνδυάζονται οι διεργασίες της μερικής οξείδωσης και της καταλυτικής αναμόρφωσης [18]. Με χρήση της μεθόδου αυτής είναι δυνατό να επιτευχθεί μετατροπή μεθανίου 60-65% με εκλεκτικότητα 80% προς παραγωγή υδρογόνου. Σύμφωνα με το μηχανισμό της διαδοχικής καύσης/αναμόρφωσης του μεθανίου, το CH_4 αρχικά οξειδώνεται προς CO_2 και H_2O , ενώ παράγεται αέριο σύνθεσης από την περαιτέρω διεργασία αναμόρφωσης του υδρογονάνθρακα. Ο δεύτερος μηχανισμός βασίζεται στην άμεση μερική οξείδωση του CH_4 , όπου το CO_2 και το H_2O παράγονται μέσω των παράλληλων αντιδράσεων καύσης ή από την περαιτέρω οξείδωση του CO και του H_2 . Καθεμία από τις παραπάνω διεργασίες έχει συγκεκριμένα πλεονεκτήματα αλλά και προκλήσεις, τις οποίες συνοψίζει ο Πίνακας 6.

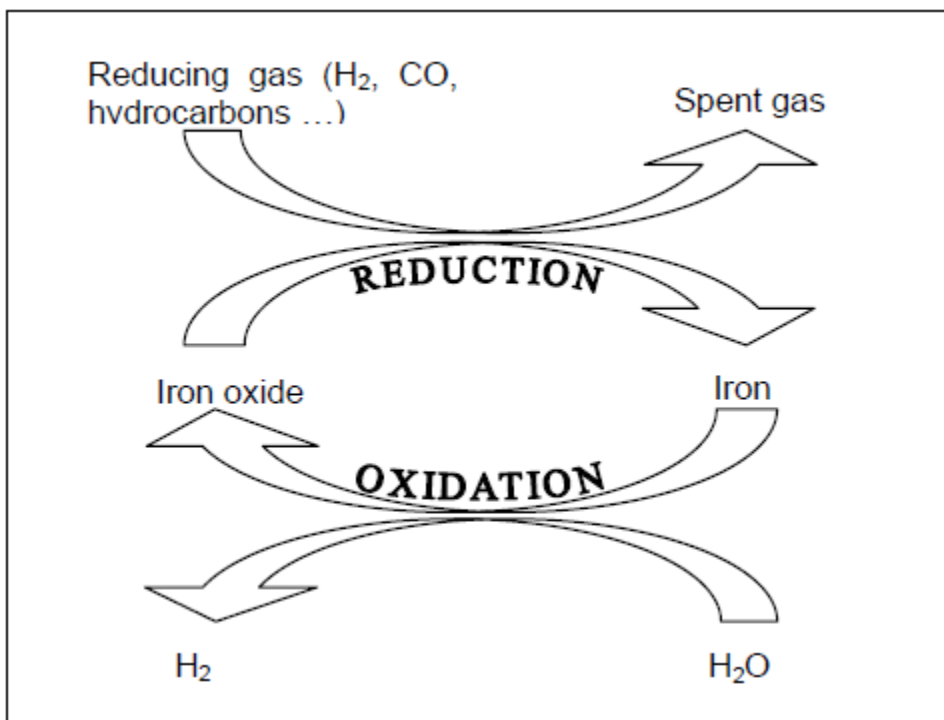
Πίνακας 6: Σύγκριση των τεχνολογιών παραγωγής H_2 από φυσικό αέριο.[7]

Τεχνολογία	SMR	ATR ή POX
Οφέλη	Υψηλή απόδοση	Μικρότερο μέγεθος
	Εκπομπές	Υψηλό κόστος για μικρές μονάδες
	Υψηλό κόστος για μεγάλες μονάδες	Απλό σύστημα
Προκλήσεις	Πολυπλοκότητα συστήματος	Χαμηλότερη απόδοση
	Ευαίσθητη στη ποιότητα του φυσικού αερίου	Καθαρισμός H_2
		Εκπομπές

2.1.4 Διαδικασία ατμού - σιδήρου (SIP)

Η διαδικασία “ατμού-σιδήρου” είναι μία από τις παλαιότερες εμπορικές μεθόδους για την παραγωγή του υδρογόνου. Η διαδικασία αυτή εφαρμόζεται από τις αρχές του 1900 και στο 1930 για την παροχή μικρών ποσοτήτων καθαρού υδρογόνου σε ορισμένους κλάδους (π.χ., εναέρια πλοήγηση). Αργότερα, η τεχνολογία αντικαταστάθηκε από την πιο αποτελεσματική και οικονομική διαδικασία της αναμόρφωσης του φυσικού αερίου. Ωστόσο, το ενδιαφέρον για τη "SIP" έχει αυξηθεί τον τελευταίο καιρό, λόγω της απλότητάς του, την υψηλή καθαρότητα του υδρογόνου που λαμβάνεται, το οποίο είναι ιδιαίτερα σημαντικό για τη χρήση του υδρογόνου σε κυψέλες καυσίμου, την ευελιξία της πρώτης ύλης και τη δυνατότητα να χρησιμοποιούν ανανεώσιμες πηγές ενέργειας σε αυτή τη διαδικασία.

Η SIP παράγει υψηλής καθαρότητας υδρογόνο διαχωρίζοντας το υδρογόνο που παράγεται από την πρώτη ύλη που οξειδώνεται, χρησιμοποιώντας οξείδια του σιδήρου που υποβάλλονται σε οξειδοαναγωγικούς κύκλους. Απλοϊκά, η χημεία της διαδικασίας περιλαμβάνει δύο διαδοχικές αντιδράσεις, όπως φαίνεται σχηματικά στο εικόνα 2-4.



Εικόνα 2-4: Αρχή της SIP[20]

Κατά την αναγωγή, το οξείδιο του σιδήρου επεξεργάζεται με αναγωγική πρώτη ύλη (όπως το υδρογόνο, μείγματα υδρογόνου και CO, καθώς και διάφορα άλλα καύσιμα), και προϊόν της αντίδρασης είναι το μέταλλο (σίδηρος) ή ένα μερικώς αναχθέν οξείδιο. Η δεύτερη φάση συνίσταται στην οξείδωση του υλικού που έχει υποστεί αναγωγή μέσω του ατμού, το οποίο αποσυντίθεται, με αποτέλεσμα μια καθαρή ροή υδρογόνου (χωρίς οξειδία του άνθρακα), ενώ το οξείδιο του μετάλλου εν μέρει αναγεννάται και ως εκ τούτου, μπορεί να ανακυκλωθεί στο βήμα της αναγωγής. Στην πράξη, η διαδικασία είναι πολύ πιο περίπλοκη λόγω της παρουσίας των διαφόρων μορφών οξειδίων του σιδήρου που έχουν υποστεί αναγωγή και την ταυτόχρονη εμφάνιση ενός αριθμού αντιδράσεων της πρώτης ύλης αποσύνθεσης / οξείδωσης. Προκειμένου να βελτιωθεί η μακροπρόθεσμη σταθερότητα του οξειδίου καθώς και να ενισχυθεί το ποσοστό των αντιδράσεων, έχει προταθεί η χρήση των ξένων μετάλλων (που ενεργεί ως φορείς προώθησης). Αρκετές ερευνητικές ομάδες έχουν διερευνήσει την επίδραση των διαφόρων προσθέτων μετάλλων για τις οξειδοαναγωγικές ιδιότητες οξειδίων του σιδήρου. Η χρήση των προσθέτων, όπως Al, Cr ή Ce έχει αποδειχθεί ότι αποτρέπει την απενεργοποίηση του οξειδίου που συνδέεται με την επανάληψη των κύκλων της αναγωγής και της οξείδωσης. Άλλα μέταλλα (όπως Rh) βελτιώνουν τα ποσοστά οξείδωσης σε χαμηλές θερμοκρασίες. [20]

Πρέπει να σημειωθεί ότι η SIP μπορεί να πραγματοποιηθεί σε συνεχή καθώς και ασυνεχή τρόπο. Η κύρια εφαρμογή της συνεχούς λειτουργίας είναι η επιλεκτική διαλογή του υδρογόνου από άλλα αέρια, όπως το υδρογόνο που περιέχεται στο φυσικό αέριο, πυρόλυση και / ή αεριοποίηση της βιομάζα ή του άνθρακα, ή το ρεύμα που προκύπτει από τη θερμική αποσύνθεση του φυσικού αερίου.

Όταν η διαδικασία λειτουργεί σε ασυνεχή τρόπο, μπορεί να θεωρηθεί ως μέθοδος αποθήκευσης του υδρογόνου. Το θεωρητικό μέγιστο ποσό του υδρογόνου που είναι ικανό να αποθηκεύεται και να μεταφέρεται μέσω του αναγόμενου οξειδίου είναι 4,8% κατά βάρος, ανάλογα με το λόγο μάζας του H₂ ανά Fe στην αντίδραση απελευθέρωσης του υδρογόνου [20]:



αυτό αντιστοιχεί σε 537 l αερίου υδρογόνου (STP) που μπορούν να αποθηκευτούν ανά kg σίδηρο, και είναι συγκρίσιμη με την πυκνότητα αποθήκευσης υδρογόνου από συμβατικά μεταλλικά υδρίδια. Ένα από τα πλεονεκτήματα της "SIP" σχετίζεται με τη υψηλή διαθεσιμότητα της πρώτης ύλης.

2.1.5 Πυρόλυση υδρογονανθράκων

Οι υδρογονάνθρακες μπορούν να μετατραπούν σε υδρογόνο χωρίς να παράγεται CO₂, εάν διασπώνται σε μια αρκετά υψηλή θερμοκρασία (που παρέχεται από έναν καυστήρα πλάσματος) απουσία οξυγόνου [7]. Το μεθάνιο παρουσία ενός καταλύτη μπορεί να διασπαστεί και να παραγάγει υδρογόνο και άνθρακα.



Ο άνθρακας μπορεί είτε να απομονωθεί είτε να χρησιμοποιηθεί περαιτέρω από διάφορες βιομηχανίες, π.χ. στη μεταλλουργική βιομηχανία είτε στην κατασκευή ελαστικών αυτοκινήτου. Αυτή η διαδικασία έχει αναπτυχθεί εμπορικά από τη Νορβηγική εταιρεία Aker Kvaerner.

2.2 Παραγωγή υδρογόνου από άνθρακα

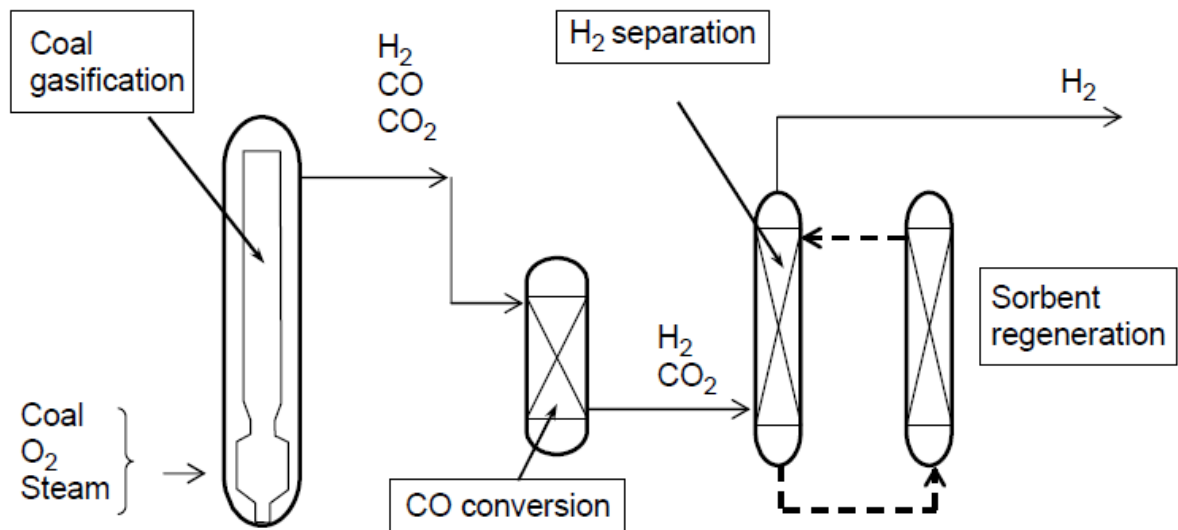
Το υδρογόνο παράγεται κυρίως από νερό (H₂O) από τη διάσπαση του μορίου του νερού σε H₂ και O. Οι βασικές πτυχές της παραγωγής υδρογόνου από νερό είναι η παροχή επαρκούς ενέργειας για τη διάσπαση του μορίου του νερού και τον καθορισμό της παραγωγής οξυγόνου. Μια μέθοδος για την παραγωγή υδρογόνου από το νερό περιλαμβάνει τη χρησιμοποίηση ενός αναγωγικού M σε μια αντίδραση οξειδοαναγωγής (εξ. 2.8).



Το M μπορεί να είναι ένα μέταλλο ή άνθρακας, C. Ευτυχώς, ο άνθρακας είναι εύκολα διαθέσιμος από άφθονα υλικά, όπως το κάρβουνο (CH_mO_n).



Η εξίσωση 2.9 προσφέρει μια μεγάλης κλίμακας μεθόδους για την παραγωγή υδρογόνου από το νερό και τον άνθρακα, οι οποίες μπορούν εύκολα και ανέξοδα να εφαρμοστούν για να καλύψουν τις ενεργειακές ανάγκες του υδρογόνου σε όλο τον κόσμο. Η παραγωγή του υδρογόνου από τον άνθρακα είναι μια καλά εδραιωμένη τεχνολογία, στην οποία το O₂ ή ατμός έχει περάσει πάνω από τον άνθρακα για την παραγωγή ενός μίγματος H₂, CO και CO₂, από το οποίο διαχωρίζεται το H₂ (εικόνα 2-5).



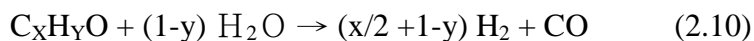
Εικόνα 2-5: Παραγωγή υδρογόνου από αεριοποίηση άνθρακα.[13]

Παρά το γεγονός ότι, η παραγωγή υδρογόνου από άνθρακα δεν είναι τόσο αποδοτική όσο η παραγωγή υδρογόνου από πετρέλαιο ή φυσικό αέριο, ο άνθρακας μπορεί να χρησιμοποιηθεί όπου το πετρέλαιο ή το φυσικό αέριο δεν είναι άμεσα διαθέσιμα και όπου ο άνθρακας είναι άφθονος.

2.2.1 Αεριοποίηση Άνθρακα- Coal Gasification

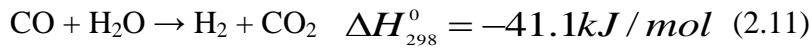
Η κεντρική μονάδα του συστήματος αποτελείται από τον αεριοποιητή, ο οποίος μετατρέπει τους στερεούς υδρογονάνθρακες σε αέρια φάση, με πρόσθεση θερμότητας και εφαρμογή πίεσης παρουσία ατμού. Η διαδικασία περιλαμβάνει «μερική οξείδωση» του αρχικού καυσίμου, η οποία παρέχει την απαραίτητη θερμότητα για να πραγματοποιηθούν οι αντιδράσεις ώστε η μεγαλύτερη ποσότητα του άνθρακα να μετατραπεί σε συνθετικό αέριο (syngas). Το συνθετικό αέριο είναι κυρίως υδρογόνο (H_2) και μονοξείδιο του άνθρακα (CO). Η αναλογία υδρογόνου και μονοξειδίου του άνθρακα στο παραγόμενο αέριο εξαρτάται από το είδος του υδρογονάνθρακα με το οποίο τροφοδοτείται το σύστημα και από τις συνθήκες που επικρατούν στον αεριοποιητή.

Η διαδικασία της Αεριοποίησης περιλαμβάνει την ανάμιξη του κονιοποιημένου στερεού άνθρακα με το οξειδωτικό μέσο (αέρα ή οξυγόνο και ατμό). Το μίγμα εισέρχεται στον αεριοποιητή και θερμαίνεται στους 1000-1500 °C. Οι υδρογονάνθρακες αντιδρούν σύμφωνα με την αντίδραση (2.10) :



όπου παράγεται συνθετικό αέριο. Οι διαφορές μεταξύ τεχνολογιών Αεριοποίησης του Άνθρακα εστιάζονται στον τρόπο τροφοδοσίας – προετοιμασίας του μίγματος, στην αποβολή της τέφρας και στη σχετική διάταξη των τμημάτων της παραγωγικής διαδικασίας.

Για την παραγωγή καθαρού υδρογόνου, το αέριο επεξεργάζεται σε αντιδραστήρες αναμόρφωσης (Water Gas Shift Reactors). Κατά την καταλυτική αντίδραση CO και ατμός αντιδρούν προς παραγωγή H_2 και CO_2 . Η αντίδραση (2.11) είναι :



Στην επεξεργασία του άνθρακα το WGSR πραγματοποιείται σε δύο στάδια. Το πρώτο σε υψηλή θερμοκρασία και το δεύτερο σε χαμηλή με την εφαρμογή διαφορετικών καταλυτών. Το κύριο μειονέκτημα των καταλυτών είναι η ευαισθησία σε ακαθαρσίες όπως θείο S και ακαθαρσίες μεταλλικών οξειδίων. [21]

2.3 Υδρογόνο από τη βιομάζα

Η βιομάζα είναι μια ανανεώσιμη πηγή ενέργειας που θα μπορούσε να διαδραματίσει έναν ουσιαστικό και σημαντικό ρόλο σε ένα διαφοροποιημένο και βιώσιμο ενεργειακό μίγμα. Η βιομάζα μπορεί να οριστεί ως οποιαδήποτε ανανεώσιμη πηγή άνθρακα, όπως τα ξύλα, τα υπολείμματα από το ξύλο, οι γεωργικοί καρποί και τα υπολείμματά τους. Τα βιομηχανικά και αστικά απόβλητα θεωρούνται επίσης συχνά ως βιομάζα λόγω των υψηλών ποσοστών τους σε οργανικά απόβλητα [22]. Σήμερα αποτελεί το 14% της παγκόσμιας κατανάλωσης ενέργειας. Οι πρώτες ύλες της βιομάζας μπορούν να μετατραπούν σε προηγμένα βιοκαύσιμα με τη χρήση θερμοχημικών και βιολογικών διεργασιών [7]. Η καύση, η πυρόλυση, η ταχεία πυρόλυση (flash pyrolysis ή liquefaction) και η αεριοποίηση είναι οι τέσσερις θερμοχημικές διεργασίες. Η άμεση βιοφωτόλυση, η έμμεση βιοφωτόλυση, η βιολογική αντίδραση μετατόπισης του υδραερίου, η φωτοζύμωση και η ζύμωση απουσία φωτός ανήκουν στις βιολογικές διεργασίες.

Η βιομάζα μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για να παραχθεί υδρογόνο χωρίς να απαιτούνται σημαντικές τεχνολογικές προκλήσεις και μεταβολές. Η βιομάζα δύναται λοιπόν να αποτελέσει την πλέον πρακτική και βιώσιμη (χωρίς παραγωγή άνθρακα) επιλογή για την παραγωγή υδρογόνου. Δεδομένου ότι η βιομάζα είναι ανανεώσιμη και καταναλώνει το ατμοσφαιρικό CO₂ κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης της, η συνεισφορά της σε εκπομπές CO₂ είναι πάρα πολύ μικρή σε σχέση με τη χρήση ορυκτών καυσίμων. Οι διεργασίες για την παραγωγή του υδρογόνου από βιομάζα μπορούν να διακριθούν σε τρεις κατηγορίες [22]:

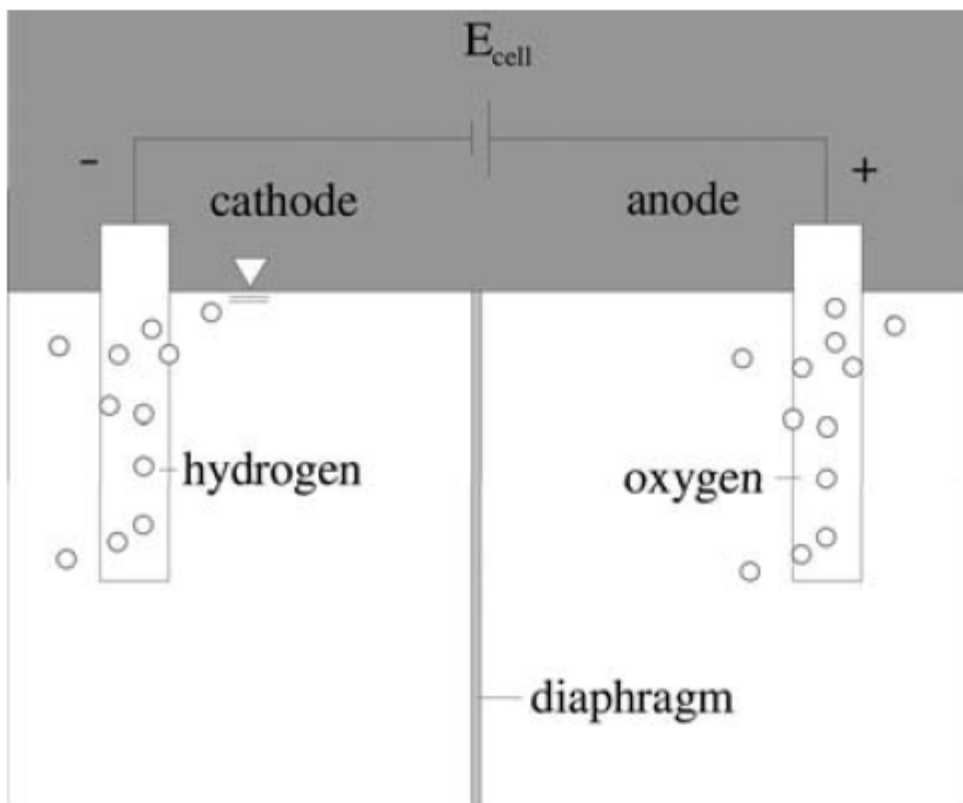
- Άμεσοι μέθοδοι παραγωγής (π.χ., αεριοποίηση, πυρόλυση όμοια με αυτή στην περίπτωση του άνθρακα).
- Έμμεσοι τρόποι παραγωγής μέσω της αναμόρφωσης των παραγόμενων βιοκαυσίμων (π.χ. βιοαέριο, βιοέλαιο).
- Διεργασίες μεταβολισμού για την διάσπαση του νερού μέσω της φωτοσύνθεσης, ή για την διεξαγωγή της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

Η καύση αφορά στην άμεση οξείδωση της βιομάζας με αέρα για να μετατρέψει τη χημική ενέργεια της βιομάζας σε θερμότητα, μηχανική ή ηλεκτρική ενέργεια χρησιμοποιώντας εξοπλισμό όπως οι σόμπες, οι φούρνοι, οι λέβητες ή οι αεριοστροβίλοι. Δεδομένου ότι η ενεργειακή απόδοση είναι χαμηλή (10–30%) και τα προϊόντα της διεργασίας αποτελούν αέριους ρύπους, η καύση δεν μπορεί να θεωρηθεί ως η καταλληλότερη διεργασία για την βιώσιμη παραγωγή υδρογόνου. Κατά την ταχεία πυρόλυση της βιομάζας, αυτή θερμαίνεται στους 525–600 K σε πίεση 50–200 bar απουσία αέρα. Ένας διαλύτης ή ένας καταλύτης μπορεί να προστεθεί στη διεργασία. Τα μειονεκτήματα της διεργασίας της ταχείας πυρόλυσης της βιομάζας αφορούν στις δυσκολίες που πρέπει να αντιμετωπιστούν προκειμένου να επιτευχθούν οι επιθυμητές συνθήκες λειτουργίας και στην αναμενόμενη χαμηλή παραγωγή υδρογόνου. Επομένως, η διεργασία της ταχείας πυρόλυσης της βιομάζας δεν ευνοεί την παραγωγή υδρογόνου. Άλλες θερμοχημικές (πυρόλυση και αεριοποίηση) και βιολογικές (βιο-φωτόλυση, βιολογική αντίδραση μετατόπισης του υδραερίου ζύμωση) διεργασίες είναι εφικτές και

έχουν συγκεντρώσει την προσοχή και το ενδιαφέρον πολλών για την παραγωγή υδρογόνου [22].

2.4 Ηλεκτρόλυση του νερού

Σε όλες τις διαφορετικές τεχνολογίες για την ηλεκτρόλυση του νερού η βασική γενική διαδικασία είναι η ίδια: το νερό παρέχεται σε ένα ηλεκτροχημικό κελί, όπου το υδρογόνο παράγεται στη κάθοδο και το οξυγόνο στην άνοδο όταν τροφοδοτούνται με αρκετά υψηλή τάση πάνω από το λεγόμενο πρότυπο δυναμικό E_0 . Ιόντα μεταφέρονται μέσω ενός ηλεκτρολύτη και το διάφραγμα εξασφαλίζει το διαχωρισμό των δύο αερίων. Η αρχή μιας συσκευής ηλεκτρόλυσης φαίνεται στο εικόνα 2-6.

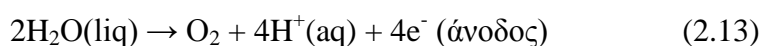


Εικόνα 2-6 : Αρχή της ηλεκτρόλυσης των κυψελών. [1]

Συγκεκριμένα κατά την ηλεκτρόλυση σε όξινο ηλεκτρολυτικό διάλυμα, στην κάθοδο ιόντα υδρογόνου (πρωτόνια) ανάγονται σε υδρογόνο ενώ στην άνοδο το νερό οξειδώνεται σε οξυγόνο και πρωτόνια. Οι διεργασίες αυτές περιγράφονται αντίστοιχα από τις παρακάτω αντιδράσεις (2.12, 2.13): [23]



και



οι οποίες μας δίνουν το συνολικό μηχανισμό της ηλεκτρόλυσης (εξίσωση 2.14)

Η ελάχιστη ενέργεια που απαιτείται για τη διάσπαση του νερού δίνεται από την ενέργεια Gibbs ΔG_R της αντίδρασης που πραγματοποιείται (βλ. Εξ. (2.14)).



Σε κανονικές συνθήκες (298.15 K, 101.3 kPa) η ΔG_R έχει την τιμή $-237.19 \text{ kJ mol}^{-1}$ [1].

Το πρότυπο δυναμικό E_0 προκύπτει ως εξής (βλέπε εξίσωση 2.15):

$$E_0 = \frac{\Delta G_R}{nF} \quad (2.15)$$

με n είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων που ανταλλάσσονται ανά γραμμομόριο διασπόμενου νερού και F σταθερά Faraday ($96.485 \text{ C mol}^{-1}$). Έτσι, το πρότυπο δυναμικό E_0 των ηλεκτροδίων σε κανονικές συνθήκες είναι 1.23 V. Καθώς η ενέργεια Gibbs είναι συνάρτηση τόσο της θερμοκρασίας όσο και της πίεσης, το πρότυπο δυναμικό E_0 επίσης εξαρτάται από αυτές τις παραμέτρους και με την αύξηση της θερμοκρασίας μειώνεται ενώ σε υψηλότερη πίεση αυξάνεται.

Η ενέργεια που δεσμεύεται σε ένα μόριο νερού δίνεται από την ενθαλπία σχηματισμού του. Διαφέρει από την ενέργεια Gibbs της αντίδρασης, κατά τον παράγοντα του γινομένου της θερμοκρασίας επί την εντροπία της αντίδρασης. Σύμφωνα με το δεύτερο νόμο της θερμοδυναμικής, ένα μέρος της ενθαλπίας της αντίδρασης μπορεί να εφαρμοστεί ως θερμική ενέργεια με μέγιστο $\Delta Q_R = T \cdot \Delta S_R$ που είναι το ποσό της ενέργειας που αντιστοιχεί στην εντροπία της αντίδρασης ΔS_R σε θερμοκρασία T (βλ. Εξ. (2.16)).

$$\Delta H_R = \Delta G_R + T \cdot \Delta S_R \quad (2.16)$$

Έτσι, η συνολική ενέργεια που απαιτείται για την αντίδραση μπορεί να παρέχεται από έναν συνδυασμό της ηλεκτρικής ενέργειας και της θερμότητας. Η απαιτούμενη ηλεκτρική ενέργεια μπορεί να μειωθεί μέσω της λειτουργίας σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Αυτό είναι συνήθως επιθυμητό, γιατί η θερμότητα είναι συχνά διαθέσιμη ως ένα υποπροϊόν και έχει χαμηλότερη τιμή εξέργειας από ό, τι η ηλεκτρική [1].

Μέχρι τώρα, έχουν ληφθεί υπόψη αναστρέψιμες διαδικασίες. Η ζήτηση της ηλεκτρικής ενέργειας για την ηλεκτρόλυση του νερού κάτω από πραγματικές συνθήκες είναι σημαντικά υψηλότερη από τη θεωρητική ελάχιστη ενέργεια που υπολογίζεται παραπάνω. Η συνολική τάση της ηλεκτρόλυσης των ηλεκτροδίων υπό λειτουργία εξαρτάται από το ρεύμα στο ηλεκτρόδιο, την πτώση τάσης που προκαλείται από την ωμική αντίσταση και τις ανοδικές και καθοδικές υπερτάσεις (βλ. Εξ. (2.17)).

$$E_{cell} = E_0 + i \cdot R + \left| E_{καθ}^{υπερ} \right| + \left| E_{αν}^{υπερ} \right| \quad (2.17)$$

όπου,

- $E^{υπερ}$, είναι οι ανοδικές και καθοδικές υπερτάσεις (ονομάζεται επίσης υπερτάσεις του οξυγόνου και το υδρογόνου) και αντιπροσωπεύουν το πλεόνασμα της ηλεκτρικής ενέργειας που είναι απαραίτητη για την "ενεργοποίηση" των αντιδράσεων των ηλεκτροδίων και να ξεπεραστούν οι

διαβαθμίσεις της συγκέντρωσης. Αποτελεί συνεπώς, μέτρο της κινητικής της αντίδρασης του κάθε ηλεκτροδίου.

- iR , η ωμική πτώση τάσης, η οποία είναι συνάρτηση της αγωγιμότητας του ηλεκτρολύτη και των ηλεκτροδίων, της απόστασης μεταξύ των ηλεκτροδίων, της αγωγιμότητας του διαφράγματος ή της μεμβράνης και των αντιστάσεων επαφής μεταξύ των συστατικών του κελιού.

Η αποτελεσματικότητα της ηλεκτρολυτικής διαδικασίας συχνά ορίζεται ως ο λόγος της ενέργειας που περιέχεται στο παραγόμενο υδρογόνο ανά μονάδα χρόνου και την ηλεκτρική ισχύ που απαιτείται για την παραγωγή του (βλ. Εξ. (2.18)). Οι εμπορικές μονάδες ηλεκτρόλυσης έχουν αποδόσεις μεταξύ 65% και 75% .[1]

$$\varepsilon = \frac{\Delta H_R \cdot \dot{n}_{H_2}}{P_{el}} \quad (2.18)$$

Εκτός από αυτή τη γενική προσέγγιση, η απόδοση της ηλεκτρόλυσης μπορεί να περιγραφεί με περισσότερες λεπτομέρειες. Πρώτον, υπάρχει η απόδοση του κελιού που συγκρίνει την πραγματική τάση του με την ελάχιστη δυνατή τάση σε συνθήκες λειτουργίας (βλ. Εξ. (2.19)).

$$\varepsilon_{\text{κελιού}} = \frac{E(T, p)}{E_0(T_0, p_0)} \quad (2.19)$$

Η απόδοση του ρεύματος ή όπως λέγεται απόδοση του Faraday $\varepsilon_{\text{Faraday}}$ είναι ο λόγος του παραγόμενου αερίου προς το θεωρητικό ποσό του υδρογόνου που παράγεται σύμφωνα με το ρεύμα που ρέει μέσω του ηλεκτροδίου. Λαμβάνει υπόψη παρασιτικά ρεύματα στο κελί και περιλαμβάνει επίσης το γεγονός ότι τα παραγόμενα αέρια αναμειγνύονται σε κάποιο βαθμό και ως εκ τούτου ένα μικρό μέρος υδρογόνου χάνεται όπως διαχέεται από την κάθοδο προς την άνοδο. Χρησιμοποιώντας τη συσχέτιση μεταξύ του ρεύματος και των moles του αερίου που παράγονται, η απόδοση του Faraday για τέλεια αέρια μπορεί να γραφτεί ως (εξ. (2.20)) :

$$\varepsilon_{\text{Faraday}} = \frac{\dot{V}_{H_2, \text{real}}}{\dot{V}_{H_2, \text{ideal}}} \quad \text{όπου} \quad \dot{V}_{H_2, \text{ideal}} = \frac{I}{n \cdot F} u_{\text{mol}} \quad (2.20)$$

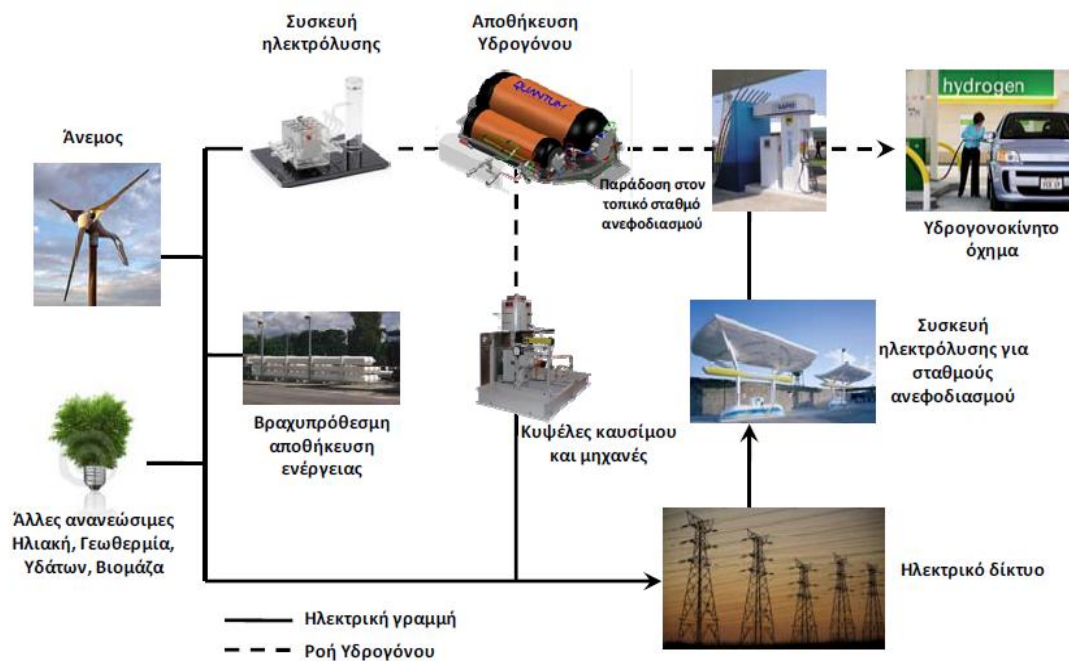
Η απόδοση του Faraday φτάνει συνήθως το 90% [1]. Για τον υπολογισμό της συνολικής απόδοσης ($\varepsilon_{\text{total}}$) μιας μονάδας ηλεκτρόλυσης, πρέπει να ληφθούν υπόψη και οι απώλειες του συστήματος λόγω της τροφοδοσίας του από περιφερειακές συσκευές (βλ. Εξ. (2.19)).

$$\varepsilon_{\text{total}} = \varepsilon_{\text{κελιού}} \cdot \varepsilon_{\text{Faraday}} \cdot \varepsilon_{\text{περιφ}} \quad (2.21)$$

Επί του παρόντος, περίπου 4% του υδρογόνου στον κόσμο παράγεται από την ηλεκτρόλυση του νερού [24]. Η διαδικασία αυτή έχει ήδη ικανοποιητικό κόστος για την παραγωγή εξαιρετικά καθαρού υδρογόνου σε μικρές ποσότητες, ωστόσο, παραμένει ακριβό σε μεγαλύτερες ποσότητες, κυρίως λόγω της ηλεκτρικής ενέργειας, η οποία κοστίζει σήμερα τρεις έως πέντε φορές περισσότερο σε σύγκριση με τα αντίστοιχα ορυκτά καύσιμα-πρώτες ύλες.

Η συνολική ενέργεια που απαιτείται για την ηλεκτρόλυση του νερού αυξάνεται ελαφρώς με τη θερμοκρασία, ενώ η απαιτούμενη ηλεκτρική ενέργεια μειώνεται. Μία υψηλής θερμοκρασίας διαδικασία ηλεκτρόλυσης μπορεί, ως εκ τούτου, να είναι προτιμότερη όταν θερμότητα σε υψηλή θερμοκρασία είναι διαθέσιμη ως θερμότητα των αποβλήτων από άλλες διεργασίες. Ενώ η ηλεκτρόλυση του νερού είναι η πιο δαπανηρή διαδικασία παραγωγής του υδρογόνου σήμερα, κυρίως λόγω της απαιτούμενης ηλεκτρικής ενέργειας, μείωση του κόστους αναμένεται καθώς η απόδοση βελτιώνεται και οι ανανεώσιμες πηγές συνδυάζονται με την ηλεκτρόλυση του νερού [25]. Το κόστος της ηλεκτρόλυσης με ηλιακή και αιολική ενέργεια, εξακολουθεί να είναι υψηλό, αλλά αναμένεται να μειωθεί κατά το ήμισυ την επόμενη δεκαετία. Επιπλέον, επειδή το υδρογόνο παράγεται επιτόπου και ανάλογα με τη ζήτηση, το κόστος για μεταφορά και αποθήκευση αποφεύγονται, γεγονός που καθιστά το υδρογόνο που παράγεται με ηλεκτρόλυση πιο ανταγωνιστικό σε σύγκριση με το μεταφερόμενο υδρογόνο. Τα οικονομικά θα βελτιωθούν με την μελλοντική μαζική παραγωγή μικρών συσκευών ηλεκτρόλυσης που είναι κλιμακούμενες σε μικρές και μεγάλες μονάδες, τη χρήση λιγότερο ακριβής εκτός αιχμής ενέργειας, και να επιτύχουν βελτίωση της αποτελεσματικότητας του 70-85%. [26]

Η ηλεκτρόλυση από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας θα οδηγήσει σε ένα πολύ καθαρό κύκλο του υδρογόνου (εικόνα 2-7). Υδρογόνο από ηλιακή και αιολική ενέργεια θα μπορούσε να καλύψει το ενεργειακό μέλλον της ζήτησης, αν και το κόστος παροχής της ενέργειας μπορεί να είναι υψηλότερο σε σύγκριση με τη περίπτωση της παραγωγής υδρογόνου από SMR.



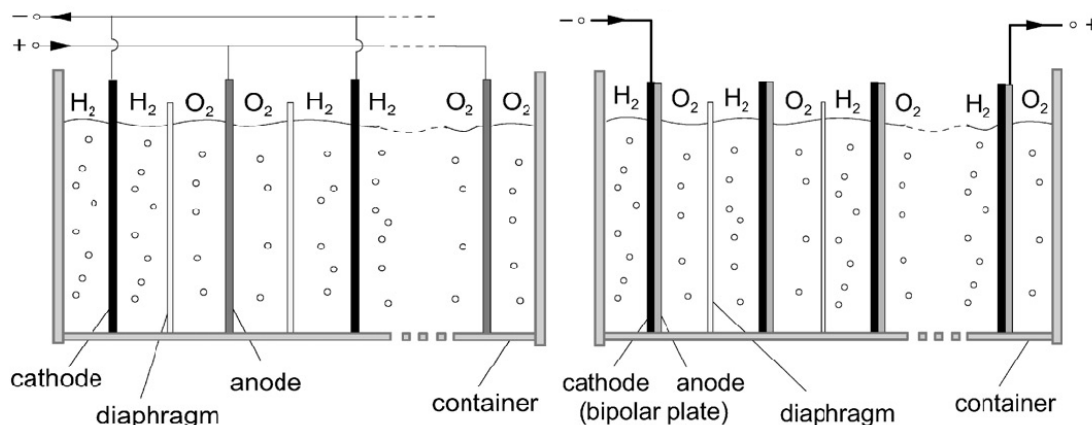
Εικόνα 2-7 : Ηλεκτρόλυση που τροφοδοτείται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας.[7]

2.4.1 Αλκαλικοί Ηλεκτρολύτες

Κατασκευαστικά Στοιχεία

Αρχικά, στις μονάδες ηλεκτρόλυσης χρησιμοποιούνταν ένα υδατικό διάλυμα οξέως για την αύξηση της αγωγιμότητας, όμως σήμερα χρησιμοποιούνται μόνο αλκαλικοί ηλεκτρολύτες, όπως το υδροξείδιο του καλίου (KOH) [27]. Η περιεκτικότητα του ηλεκτρολύτη σε KOH κυμαίνεται μεταξύ 20-30% κατά βάρος επειδή σε αυτό το εύρος συγκέντρωσης η ηλεκτρική αγωγιμότητα γίνεται μέγιστη και παρατηρείται αξιοσημείωτη αντίσταση του ατσαλιού στη διάβρωση. Τυπικές τιμές θερμοκρασίας και πίεσης λειτουργίας αλκαλικών ηλεκτρολυτών είναι 70-100 °C και 1-30 bar αντίστοιχα. Υπάρχουν δύο δυνατοί τρόποι διάταξης και σύνδεσης των κελιών σε μία μονάδα ηλεκτρόλυσης, ο μονοπολικός και ο διπολικός (εικόνα. 2-8).

Στους μονοπολικούς ηλεκτρολύτες τα θετικά ηλεκτρόδια είναι συνδεδεμένα παράλληλα μεταξύ τους, ενώ το ίδιο ισχύει και για τα αρνητικά. Αντίθετα, στους διπολικούς ηλεκτρολύτες τα κελιά είναι συνδεδεμένα τόσο γεωμετρικά όσο και ηλεκτρικά σε σειρά. Ένα πλεονέκτημα των διπολικών συστοιχιών είναι ότι είναι πιο συμπαγείς από τις μονοπολικές με αποτέλεσμα τη μείωση των απωλειών λόγω της ωμικής αντίστασης του ηλεκτρολύτη και άρα την αύξηση του βαθμού απόδοσής του. Επίσης, οι διπολικές συστοιχίες πλεονεκτούν στην εξοικονόμηση χώρου και ηλεκτρικών ζυγών, στοιχεία που είναι σημαντικά για εγκαταστάσεις μεγάλης ονομαστικής ισχύος. Από την άλλη μεριά, τα διπολικά κελιά εμφανίζουν παρασιτικά ρεύματα που προκαλούν προβλήματα διάβρωσης. Ενώ οι περισσότεροι ηλεκτρολύτες ατμοσφαιρικής πίεσης είναι μονοπολικοί, οι ηλεκτρολύτες υψηλής πίεσης κατασκευάζονται με την διπολική διάταξη. Οι διπολικοί ηλεκτρολύτες απαιτούν εκλεπτυσμένο και σύνθετο σχεδιασμό και κατασκευή με συνέπεια να χαρακτηρίζονται από υψηλότερα κατασκευαστικά κόστη σε σχέση με τους μονοπολικούς. Παρόλα αυτά, σήμερα οι περισσότεροι εμπορικοί αλκαλικοί ηλεκτρολύτες είναι διπολικοί [27,28].



Εικόνα 2-8 Αριστερά: Διάταξη μονοπολικού ηλεκτρολύτη. Δεξιά: Διάταξη διπολικού ηλεκτρολύτη[28]

Οι εξελιγμένοι αλκαλικοί ηλεκτρολύτες (advanced alkaline electrolyzers) χαρακτηρίζονται από μειωμένη τάση λειτουργίας κελιού και παράλληλα αυξημένη πυκνότητα ρεύματος σε σχέση με τους συμβατικούς ηλεκτρολύτες. Η μείωση της τάσης κελιού συνεπάγεται μείωση του μοναδιαίου κόστους ηλεκτρικής ισχύος, δηλαδή περιορισμό του κόστους λειτουργίας, ενώ η αύξηση της πυκνότητας ρεύματος συνεπάγεται μείωση του επενδυτικού κόστους. Όμως, η αύξηση του ρεύματος

παράλληλα επιφέρει αύξηση της ωμικής αντίστασης λόγω έντονης εμφάνισης φυσαλίδων, ενώ ταυτόχρονα οδηγεί σε αυξημένα υπερδυναμικά (overpotentials) στην άνοδο και την κάθοδο. Οι τρεις βασικές βελτιώσεις που μπορούν να ενσωματωθούν σε έναν εξελιγμένο αλκαλικό ηλεκτρολύτη είναι [29]:

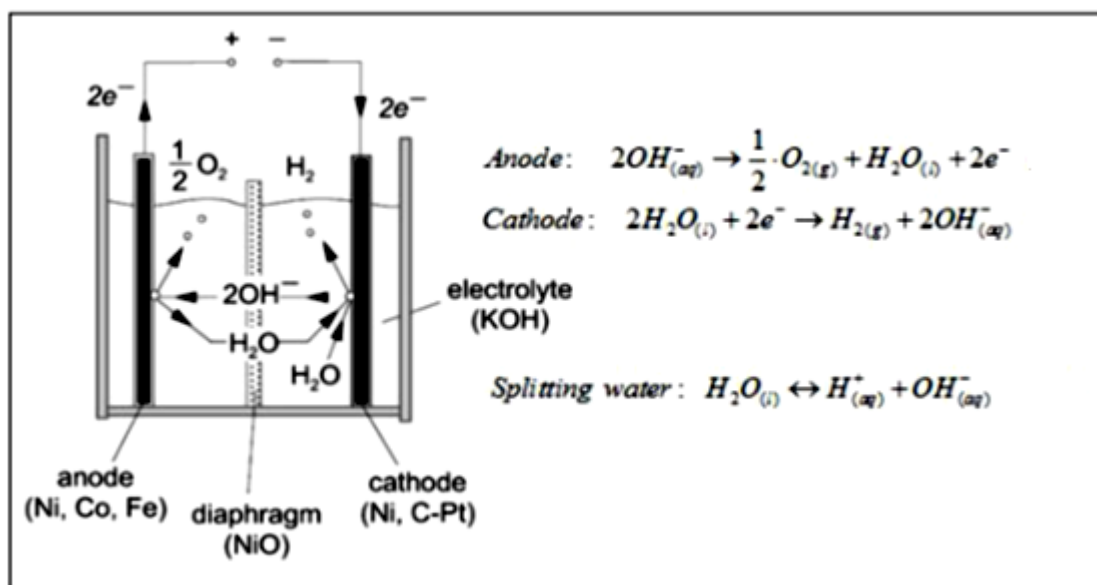
1. Νέα διάταξη κελιών ώστε να μειωθεί η ειδική αντίσταση επιφανείας παρά την αυξημένη πυκνότητα ρεύματος, όπως για παράδειγμα κελία μηδενικού κενού (zerogap cells) και διαφράγματα χαμηλής αντίστασης. Στα κελία μηδενικού κενού τα υλικά των ηλεκτροδίων συμπίεζονται σε κάθε μεριά του διαφράγματος έτσι ώστε το υδρογόνο και το οξυγόνο να εγκαταλείπουν τα ηλεκτρόδια από την πίσω μεριά τους. Μάλιστα οι περισσότεροι κατασκευαστές έχουν υιοθετήσει αυτό το σχέδιο.

2. Υψηλότερη θερμοκρασία λειτουργίας (έως και 160 °C) ώστε να αυξηθεί η αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη.

3. Νέοι ηλεκτροκαταλύτες ώστε να μειωθούν τα ανοδικά και καθοδικά υπερδυναμικά.

Ηλεκτροχημικές Αντιδράσεις

Η αποσύνθεση του νερού σε υδρογόνο και οξυγόνο επιτυγχάνεται με τη διέλευση dc ρεύματος μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων του κελιού διαμέσου του διαλύματος ηλεκτρολύτη. Η αρχή λειτουργίας του αλκαλικού ηλεκτρολύτη υπό μονοπολική διάταξη παριστάνεται σχηματικά στο εικόνα 2-9. Δύο μόρια νερού, με την πρόσληψη δύο ηλεκτρονίων από το εξωτερικό κύκλωμα, δίνουν ένα μόριο υδρογόνου και δύο ιόντα υδροξυλίου στην κάθοδο. Το υδρογόνο διαφεύγει από την επιφάνεια της καθόδου σε αέρια μορφή και τα ιόντα υδροξυλίου μετακινούνται προς την άνοδο διαμέσου του πορώδους διαφράγματος κάτω από την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου μεταξύ καθόδου και ανόδου, όπου δίνουν ½ μόρια οξυγόνου και ένα μόριο νερού με την παράλληλη απόδοση δύο ηλεκτρονίων στο εξωτερικό κύκλωμα [27]. Οι αντιδράσεις ανόδου και καθόδου που λαμβάνουν χώρα, καθώς και η αντίδραση ιοντισμού του νερού είναι δίνονται επίσης στο εικόνα 2-9.



Εικόνα 2-9: Αρχή λειτουργίας αλκαλικού ηλεκτρολύτη και ηλεκτροχημικές αντιδράσεις[28]

Σε έναν αλκαλικό ηλεκτρολύτη τα ηλεκτρόδια πρέπει να είναι ανθεκτικά στη διάβρωση, πρέπει να έχουν καλή αγωγιμότητα και καταλυτικές ιδιότητες, όπως επίσης και κατασκευαστική αρτιότητα, ενώ το διάφραγμα πρέπει να χαρακτηρίζεται από χαμηλή αντίσταση. Τα παραπάνω, για παράδειγμα, μπορούν να επιτευχθούν με τη χρήση ανόδων από νικέλιο, κοβάλτιο και σίδηρο (Ni, Co, Fe), καθόδων από νικέλιο με έναν καταλύτη πλατίνας - ενεργού άνθρακα (Ni, C-Pt) και διαφραγμάτων από οξείδιο του νικελίου (NiO) [28].

2.4.2 PEM Ηλεκτρολύτες

Κατασκευαστικά Στοιχεία

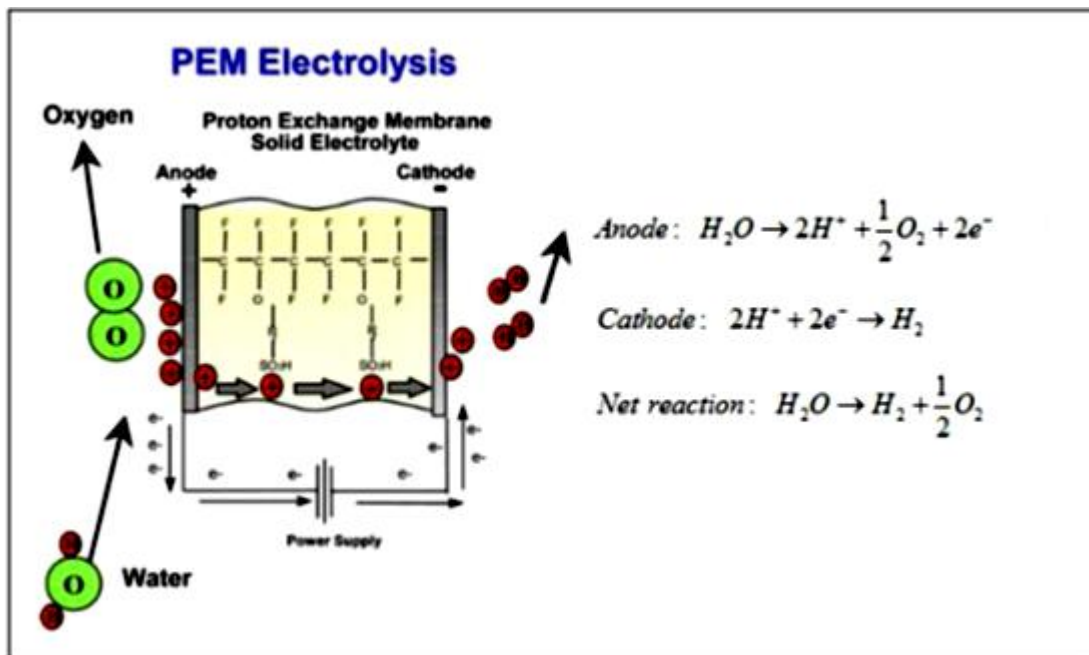
Οι μονάδες ηλεκτρόλυσης PEM βασίζονται στη χρήση μίας πολυμερούς μεμβράνης εναλλαγής πρωτονίων, που παίζει το ρόλο του στερεού ηλεκτρολύτη και προτάθηκαν για πρώτη φορά από την General Electric για κυψέλες καυσίμου και αργότερα για εφαρμογές ηλεκτρολυτών ενώ η αντίστοιχη τεχνολογία αναπτύχθηκε τις δεκαετίες του '70 και του '80 από την ABB στην Ελβετία [27]. Μολονότι η αρχή λειτουργίας είναι αντίστροφη από αυτή των κυψελών καυσίμου, τα υλικά που χρησιμοποιούνται στους PEM ηλεκτρολύτες είναι διαφορετικά από αυτά στις PEM κυψέλες καυσίμου λόγω προβλημάτων διάβρωσης [30].

Πιο συγκεκριμένα, η άνοδος του κελιού κατασκευάζεται από πορώδες τιτάνιο και ως ενεργό υλικό χρησιμοποιείται καταλύτης από μικτό ευγενές οξείδιο μετάλλου. Το υλικό κατασκευής της μεμβράνης είναι το Nafion™, ίδιο υλικό με αυτό που χρησιμοποιείται στις κυψέλες καυσίμου και κατασκευάζεται από την εταιρία DuPont. Η κάθοδος αποτελείται από συλλέκτη ρεύματος κατασκευασμένο από πορώδη γραφίτη με λευκόχρυσο (πλατίνα – Pt), ή σε πιο πρόσφατους σχεδιασμούς, με μικτό οξείδιο ως ηλεκτροκαταλύτη.

Τα επιμέρους κελιά στοιχίζονται σε διπολική διάταξη με διαχωριστές γραφίτη, παρέχοντας τους απαραίτητους πολλαπλούς αγωγούς (manifolds) για την τροφοδοσία νερού και τη διαφυγή των αερίων. Η ροή του νερού μπορεί να γίνεται ή από την κάθοδο ή από την άνοδο, με την τελευταία επιλογή να εφαρμόζεται στους περισσότερους εμπορικούς ηλεκτρολύτες. Επιπλέον, οι PEM ηλεκτρολύτες απαιτούν τροφοδοσία νερού υψηλότερης καθαρότητας σε σχέση με τους αλκαλικούς (1μSiemens αντί για 5μSiemens). Τυπικές τιμές θερμοκρασίας λειτουργίας PEM ηλεκτρολυτών κυμαίνονται στο εύρος 70-80 °C [31]. Σήμερα υπάρχουν μόνο λίγοι κατασκευαστές PEM ηλεκτρολυτών, όπως η Hydrogenics και η Proton Energy Systems [27,30].

Ηλεκτροχημικές Αντιδράσεις

Η PEM ηλεκτρόλυση είναι στην ουσία η αντίστροφη διαδικασία από αυτή που πραγματοποιείται σε μία PEM κυψέλη καυσίμου. Το νερό διίσταται σε οξυγόνο, πρωτόνια (κατιόντα υδρογόνου) και ηλεκτρόνια στην άνοδο με την εφαρμογή μίας DC τάσης υψηλότερης από την θερμο-ουδέτερη (thermoneutral) τάση (1.482 V). Το παραγόμενο αέριο οξυγόνο και το νερό που δε συμμετείχε στην αντίδραση συλλέγονται στο κανάλι ροής της ανόδου. Τα πρωτόνια διαπερνούν τη μεμβράνη του πολυμερούς ηλεκτρολύτη και φτάνοντας στην κάθοδο συνδυάζονται με ηλεκτρόνια από το εξωτερικό κύκλωμα σχηματίζοντας μόρια υδρογόνου. Η διέλευση των πρωτονίων διαμέσου της μεμβράνης συνοδεύεται από το φαινόμενο της μεταφοράς νερού [30]. Η αρχή λειτουργίας του κελιού σε έναν PEM ηλεκτρολύτη παρουσιάζεται στο εικόνα 2-10, όπου δίνονται και οι εξισώσεις των αντιδράσεων που πραγματοποιούνται.



Εικόνα 2-10: Αρχή λειτουργίας PEM ηλεκτρολύτη και ηλεκτροχημικές αντιδράσεις [30]

2.4.3 Σύγκριση Τεχνολογιών

Οι αλκαλικοί ηλεκτρολύτες είναι επί του παρόντος πιο οικονομικοί, ενώ οι ηλεκτρολύτες PEM είναι ακριβοί και όχι πλήρως εμπορικά διαθέσιμοι σε μεσαία και μεγάλη κλίμακα. Το επενδυτικό κόστος ενός αλκαλικού ηλεκτρολύτη σήμερα είναι περίπου το μισό από αυτό ενός PEM ηλεκτρολύτη [32]. Από την άλλη μεριά, η τεχνολογία PEM εμφανίζει κάποια εγγενή πλεονεκτήματα έναντι των αλκαλικών ηλεκτρολυτών, τα οποία απαριθμούνται στη συνέχεια [27,33].

1. Υψηλότερος βαθμός ασφάλειας και αξιοπιστίας δεδομένου ότι στα κελιά δεν κυκλοφορεί καυστικός ηλεκτρολύτης.
2. Ελαχιστοποίηση προβλημάτων διάβρωσης και περιβαλλοντικών προβληματισμών λόγω της απουσίας καυστικού ηλεκτρολύτη.
3. Ευκολότερη συντήρηση.
4. Δοκιμές σε PEM ηλεκτρολύτες έχουν δείξει ότι κάποια από τα υλικά που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την κατασκευή της μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων αντέχουν υψηλότερη διαφορική πίεση και είναι πιο αποτελεσματικά στην αποτροπή της μίξης των αερίων προϊόντων της ηλεκτρόλυσης.
5. Παραγωγή υδρογόνου υψηλότερης εν γένει καθαρότητας (99.999%) σε υψηλό βαθμό απόδοσης (95%).
6. Υπάρχει η δυνατότητα λειτουργίας σε υψηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος.
7. Ταχύτερη απόκριση στις μεταβολές της ισχύος εισόδου.

2.4.4 Ηλεκτρόλυση σε υψηλές θερμοκρασίες

Η υψηλής θερμοκρασίας ηλεκτρόλυση του ατμού βασίζεται στην αντίστροφη λειτουργία μιας κυψέλης καυσίμου υψηλής θερμοκρασίας. Η ηλεκτρική ενέργεια που απαιτείται για να διαχωριστεί το νερό στους 1000 °C είναι αρκετά χαμηλότερη από την ηλεκτρόλυση στους 100 °C. Αυτό σημαίνει ότι μια υψηλής θερμοκρασίας συσκευή ηλεκτρόλυσης μπορεί να λειτουργήσει σε σημαντικά υψηλότερες αποδόσεις από μια διάταξη ηλεκτρόλυσης που λειτουργεί σε χαμηλές θερμοκρασίες [7]. Μια χαρακτηριστική τεχνολογία αυτής της κατηγορίας είναι η κυψέλη ηλεκτρόλυσης στερεού ηλεκτρολύτη (SOEC).

Γενικά, η ηλεκτρόλυση είναι δυνατό να κλιμακωθεί από λίγα Nm³/h σε αρκετές δεκάδες χιλιάδες Nm³/h, έτσι ώστε να δύναται να χρησιμοποιηθεί σε αποκεντρωμένες εφαρμογές παραγωγής υδρογόνου καθώς επίσης και για μεγάλης κλίμακας εγκαταστάσεις παραγωγής υδρογόνου. Σήμερα, η απόδοση των συμβατικών συσκευών ηλεκτρόλυσης είναι περίπου 40–50% [34]. Άλλες βιβλιογραφικές πηγές αναφέρουν υψηλότερες τιμές απόδοσης, οι οποίες μπορούν να αποδοθούν στις διαφορές μεταξύ των πραγματικών συνθηκών λειτουργίας και των εργαστηριακών συνθηκών. Η απόδοση είναι μια βασική παράμετρος για την ηλεκτρόλυση, καθώς το κόστος καθορίζεται κατά ένα μεγάλο μέρος από το κόστος της ηλεκτρικής ενέργειας. Η βέλτιστη στην πράξη απόδοση θα μπορούσε να είναι υψηλότερη από 85%, αλλά οι εμπορικές συσκευές επιτυγχάνουν αποδόσεις μεταξύ 55–75%. Οι αλκαλικές συσκευές ηλεκτρόλυσης είναι οι πιο κοινές συσκευές για την ηλεκτρόλυση του νερού, εντούτοις, νέες συσκευές ηλεκτρόλυσης, οι οποίες βασίζονται στην αντίστροφη λειτουργία μιας κυψέλης καυσίμου εισέρχονται αυτήν την περίοδο στην αγορά. Το τρέχον κόστος ηλεκτρόλυσης υπερβαίνει τα 20 €/GJ, αλλά το κόστος θα ήταν δυνατό να μειωθεί περαιτέρω, κάτω από 13 €/GJ (συμπεριλαμβανομένου και του κόστους συμπίεσης) κατά τη διάρκεια των επόμενων δεκαετιών, υποθέτοντας ένα κόστος ηλεκτρικής ενέργειας στα 23 €/MWh και 80% απόδοση της διεργασίας. Η χρήση της ηλεκτρικής ενέργειας σε ώρες εκτός αιχμής και σε εγκαταστάσεις μεγάλης κλίμακας μπορεί να μειώσει περαιτέρω τις δαπάνες, αν και το κόστος CCS αναμένεται να αυξήσει το κόστος της ηλεκτρικής ενέργειας. Τέλος, το οξυγόνο ως παραπροϊόν της ηλεκτρόλυσης του νερού μπορεί να επηρεάσει τα οικονομικά της διεργασίας εάν υπάρχει μια επαρκής ζήτηση οξυγόνου σε κοντινές βιομηχανίες.[7]

2.4.5 Φωτο-ηλεκτρόλυση (φωτόλυση)

Τα φωτοβολταϊκά συστήματα (PV) που συνδυάζονται με συσκευές ηλεκτρόλυσης διατίθενται σήμερα στο εμπόριο. Τα συστήματα αυτά διακρίνονται από τη σχετική ευελιξία τους, όπως η ταυτόχρονη/διαδοχική παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από τα φωτοβολταϊκά και υδρογόνου από τη συσκευή ηλεκτρόλυσης. Η άμεση φωτο-ηλεκτρόλυση αντιπροσωπεύει μια προηγμένη εναλλακτική λύση σε ένα σύστημα PV-ηλεκτρόλυσης με το συνδυασμό και των δύο διεργασιών σε μια ενιαία συσκευή. Η φωτο-ηλεκτρόλυση του νερού είναι η διεργασία με την οποία το φως του ήλιου χρησιμοποιείται για να διεγείρει τους ημιαγωγούς που βρίσκονται σε υγρή φάση σε μία συσκευή που μετατρέπει το φως σε χημική ενέργεια προκειμένου να διασπάσει το νερό σε υδρογόνο και οξυγόνο[7]. Το κόστος τέτοιων παρόμοιων συστημάτων μπορεί να είναι μικρότερο σε σχέση με τα συνδυασμένα συστήματα φωτοβολταϊκών-ηλεκτρόλυσης (τεχνολογία δύο βημάτων). Η άμεση παραγωγή του υδρογόνου μέσω της διάσπασης του νερού από το φως του ήλιου απαιτεί μια διάταξη συγκέντρωσης της ηλιακής ακτινοβολίας (συστοιχία ηλιακών κατόπτρων) και ειδικών καταλυτικών συστημάτων αποδοτικών για την διάσπαση του νερού. Γίνονται πολλές προσπάθειες παγκοσμίως που αφορούν στις φωτο-ηλεκτροχημικές κυψέλες (PEC), οι οποίες κυρίως εστιάζονται στα πεδία της επιστήμης και μηχανικής των υλικών. Οι στόχοι προκειμένου να εισχωρήσουν στην αγορά συστήματα PEC είναι να επιτευχθεί 10% απόδοση

μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε υδρογόνο, να έχουν μία μέση διάρκεια ζωής περίπου 10 ετών και το κόστος παραγωγής του υδρογόνου να ανέρχεται σε 2 €/kg [7].

2.5 Παραγωγή υδρογόνου από την πυρηνική ενέργεια

2.5.1 Πυρηνική ενέργεια σχάσης

Μία πυρηνική αντίδραση περιλαμβάνει πυρήνες ή σωματίδια που αντιδρούν για την παραγωγή νέων με την ανακατανομή των νουκλεονίων. Η σχάση πραγματοποιείται σε έναν πυρηνικό αντιδραστήρα που έχει σχεδιαστεί για να χωρίσει τους πυρήνες με «χτυπήματα» από νετρόνια ή σε έναν επιταχυντή σωματιδίων που δημιουργεί ταχεία δέσμη σωματιδίων για να χτυπήσει το στόχο του πυρήνα ώστε να διαχωριστεί σε τμήματα αποκαλούμενα προϊόντα σχάσης. Η σχάση γενικά μπορεί να συμβεί φυσικά, είτε αυθόρμητα είτε διαδραστικά.

Μόνο μερικά πολύ βαριά στοιχεία, συμπεριλαμβανομένων ουρανίου, πλουτωνίου, θορίου χρησιμοποιούνται για να παραχθεί ενέργεια μέσω της σχάσης. Και δεν είναι όλα τα ισότοπα των τριών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν, τουλάχιστον άμεσα. Ένα χρησιμοποιήσιμο ισότοπο είναι αυτό του οποίου ο πυρήνας του μπορεί να απορροφήσει ένα «χτύπημα» νετρονίων και να παράγει περισσότερα από ένα νετρόνια. Τα νετρόνια που παράγονται απορροφούνται από άλλους πυρήνες του ίδιου ισότοπου για να παράγουν ακόμη περισσότερα ελεύθερα νετρόνια. Όταν αυτή η διαδικασία επαναλαμβάνεται ξανά και ξανά, το αποτέλεσμα είναι μια αλυσιδωτή αντίδραση. Τέτοια ισότοπα που επιτρέπουν σε μια αντίδραση σχάσης αλυσίδα ονομάζονται σχάσιμα και μπορούν να χρησιμοποιηθούν άμεσα ως πυρηνικό καύσιμο. Από τα τέσσερα γνωστά ισότοπα σχάσιμα υλικά, μόνο ένα, το ^{235}U , βρίσκεται φυσικά στο φλοιό και το θαλασσινό νερό της Γης.

Η συνολική ενέργεια περιλαμβάνει την αντίστοιχη ενέργεια της μάζας ηρεμίας των σωματιδίων καθώς και την κινητική ενέργεια. Αποδεικνύεται ότι η συνολική μάζα ηρεμίας για όλα τα προϊόντα της σχάσης είναι μικρότερη (περίπου 0,1% λιγότερο) από αυτή των αρχικών σωματιδίων πριν από την σχάση. Η διαφορά στη μάζα ηρεμίας, m , εμπεριέχει την ενέργεια σχάσης, E , η οποία υπολογίζεται από τον τύπο του Αϊνστάιν $E = mc^2$, όπου c είναι η ταχύτητα του φωτός στο κενό. Επειδή η ταχύτητα του φωτός έχει μεγάλη τιμή (προσεγγίζει 3×10^8 m / s) και, με αυτήν την τιμή στο τετράγωνο, το μικρό ποσό της διαφοράς μάζας αποδίδει ένα τεράστιο ποσό καθαρών ενεργειακών προϊόντων σχάσης.

Η συνολική χρησιμοποιήσιμη ενέργεια της σχάσης είναι λίγο πάνω από 200 MeV ($1 \text{ MeV} = 1.602 \times 10^{-13}$ J) για οποιαδήποτε από τα τρία σχάσιμα υλικά. Για να γίνει η σύγκριση, η σχάση ενός γραμμαρίου του ^{235}U , το οποίο περιέχει 2.56×10^{21} άτομα επιτρέποντας τον ίδιο αριθμό αντιδράσεων σχάσης, ελευθερώνει 84.1 δισεκατομμύρια Joule, που ισοδυναμεί με την ενέργεια που απελευθερώνεται με την καύση των 3.5 τόνων άνθρακα, 2200 λίτρα πετρελαίου, ή 2100 m^3 φυσικού αερίου. Η σχάσης ενός κιλού του ^{235}U μπορεί να παράγει ηλεκτρική ενέργεια για χρήση από μισό εκατομμύριο σπίτια για μια ημέρα.[35]

2.5.2 Πυρηνικός αντιδραστήρας

Ένας πυρηνικός αντιδραστήρας είναι ένα σύστημα που επινοήθηκε για να ελέγχει μια αλυσιδωτή αντίδραση και να αφαιρεί την ενέργεια σχάσης ως θερμότητα από τον αντιδραστήρα. Τα στοιχεία που εμφανίζονται εν γένει σε πυρηνικούς αντιδραστήρες περιλαμβάνουν τα καύσιμα, τον πυρήνα, τις ράβδους ελέγχου, το ψυκτικό, και το δοχείο του αντιδραστήρα. Όταν πραγματοποιείται αλυσιδωτή αντίδραση σχάσης ο πυρήνας λέγεται κρίσιμος.

Ο ρόλος του ψυκτικού υγρού είναι καθοριστικός και υπάρχει σε μια ποικιλία από υγρά. Το ψυκτικό κυκλοφορεί μέσα στον πυρήνα, αφαιρώντας τη θερμότητα από το καύσιμο και τη μεταφέρει μακριά από τον πυρήνα. Η θερμότητα που αφαιρείται από το ψυκτικό υγρό δίνεται κυρίως από την κινητική ενέργεια των προϊόντων σχάσης (σωματίδια) στο καύσιμο. Η θερμότητα που μεταφέρεται βοηθά στην ισορροπία του αντιδραστήρα καθώς μετατρέπεται σε ηλεκτρική ενέργεια και προσφέρεται για την παραγωγή υδρογόνου. Το ψυκτικό υγρό επιστρέφει πίσω στο πυρήνα για να συνεχίσει την κυκλική διαδικασία παραγωγής σχάσης-θερμότητας.

Η πυρηνική παραγωγή του υδρογόνου μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω των παρακάτω διαδικασιών [35] :

- χημική αναμόρφωση των ορυκτών καυσίμων και βιομάζας, με τη χρήση της πυρηνικής θερμότητας.
- ηλεκτρόλυση του νερού, με τη χρήση πυρηνικής ενέργειας.
- ηλεκτρόλυση του ατμού, με μεγάλη πυρηνική δύναμη και μικρή πυρηνική θερμότητας.
- Θερμοχημική διαδικασία, με τη χρήση της πυρηνικής θερμότητας και πυρηνικής ενέργειας.

2.5.3 Διεργασίες Πυρηνικής Παραγωγή Υδρογόνου

2.5.3.1 Χαμηλής θερμοκρασίας Ηλεκτρόλυση

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω η ηλεκτρόλυση διασπά τα μόρια του νερού, σε χαμηλή θερμοκρασία (~ 100 °C) και συνήθως σε ατμοσφαιρική πίεση, σε υδρογόνο και οξυγόνο με τη χρήση ηλεκτρικής ενέργειας. Η διαδικασία αυτή εκτιμάται ιδιαίτερα για την απλότητα του σχεδιασμού και την ευελιξία της αποδοχής σχεδόν σε κάθε πυρηνικό αντιδραστήρα που παράγει ηλεκτρική ενέργεια. Ο πυρηνικός αντιδραστήρας βοηθά στη διαδικασία απλά μέσω της μετάδοσης ηλεκτρικής ενέργειας, πράγμα που σημαίνει ότι δεν υπάρχει ρευστό-θερμοδυναμική σύνδεσης, έτσι ώστε η αποκεντρωμένη παραγωγή υδρογόνου κοντά στο τελικό χρήστη του υδρογόνου είναι πιθανή με τα δίκτυα ηλεκτρικής ενέργειας. Μονάδες ηλεκτρόλυσης της τάξης των MW είναι εμπορικά διαθέσιμες. Συνολικά η απόδοση των πυρηνικών αντιδραστήρων προς το υδρογόνο είναι στο 20-40%. Συνδυάζοντας έναν προηγμένο αντιδραστήρα και ένα αποτελεσματικό electrolyzer θα αποφέρει την ανώτερη απόδοσης.[35]

2.5.3.2 Υψηλής Θερμοκρασίας Ηλεκτρόλυση

Υψηλή θερμοκρασία ηλεκτρόλυσης (HTE), επίσης γνωστή ως ηλεκτρόλυση ατμού, πραγματοποιείται με την ηλεκτρόλυση ατμών ζεστού νερού, αντί του νερού σε υγρή μορφή. Αυτή η μέθοδος υπόσχεται υψηλότερες αποδόσεις από την ηλεκτρόλυση του νερού που προαναφέρθηκε, διότι μέρος της ενέργειας παρέχεται ως θερμότητα χωρίς προηγούμενη μετατροπή ενέργειας και επειδή η αντίδραση της ηλεκτρόλυσης καταναλώνει λιγότερη ενέργεια σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Εκτός από την απόδοση, η παροχή θερμότητας ενισχύει άμεσα την οικονομία του υδρογόνου, διότι η θερμότητα παρέχεται κατά κανόνα φθηνότερα από ό, τι ο ηλεκτρισμός. Όταν ληφθούν υπόψη τα ρεαλιστικά στοιχεία απόδοσης της ηλεκτρόλυσης, η παραγωγή ατμού, και οι συνθήκες λειτουργίας, η συνολική απόδοση της παραγωγής υδρογόνου υπολογίζεται άνω του 50%, σε σύγκριση με το 40% της ηλεκτρόλυσης του νερού, σε θερμοκρασίες εξόδου του αντιδραστήρα πάνω από 850 °C, η οποία μπορεί να επιτευχθεί σε διάφορους τύπους πυρηνικών αντιδραστήρων.

Η ΗΤΕ δεν είναι ακόμα εμπορική τεχνολογία. Προσελκύει μεγάλο ενδιαφέρον στην έρευνα και ανάπτυξη αυτή τη στιγμή. Το 2008, οι ΗΠΑ στο Idaho National Laboratory (INL) λειτούργησε μία ολοκληρωμένη εργαστηριακής κλίμακας (ILS) ΗΤΕ μονάδα για 45 ημέρες, με τη χρήση των στερεών οξειδίων κελιών ηλεκτρόλυσης (SOEC). Αυτή η διάταξη πέτυχε μια μέγιστη ισχύ των 5650 υδρογόνου l/h . Παρά το σημαντικό βήμα, η παραγωγή του υδρογόνου μέσω της ΗΤΕ αντιμετωπίζει προκλήσεις, ιδιαίτερα για τη διατήρηση της υψηλής απόδοσης λειτουργίας των συσκευών ηλεκτρόλυσης. Παρότι η έρευνα και ανάπτυξη στο ΗΤΕ έχουν ήδη πραγματοποιηθεί και άλλου, τα αποτελέσματα που προκύπτουν από INL μέχρι σήμερα ήταν τα πιο ικανοποιητικά στον κόσμο.[35]

2.5.3.3 Θερμοχημική διαδικασία

Η θερμοχημική διαδικασία είναι μια σειρά από χημικές αντιδράσεις που χωρίζουν το νερό σε υδρογόνο και υποπροϊόν οξυγόνο. Είναι δυνατοί πολλοί συνδυασμοί χημικών αντιδράσεων και καταλυτών της αντίδρασης. Όσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία, τόσο το καλύτερο για τη θερμική απόδοση της διαδικασίας. Στη θεωρία, η διαδικασία οδηγείται καθαρά από τη θερμότητα αλλά οι πρακτικές διαδικασίες περιλαμβάνουν συχνά ηλεκτρολυτικές διεργασίες, για παράδειγμα να συγκεντρωθούν τα υγρά επεξεργασίας.

Δεδομένου ότι οι πρώτες μελέτες για τους κύκλους της θερμοχημικής διάσπασης του νερού αναφέρθηκαν το 1960, ένας μεγάλος αριθμός των θερμοχημικών κύκλων έχουν μελετηθεί. Αυτοί οι κύκλοι έχουν αναλάβει την αξιοποίηση των πηγών ενέργειας που μπορούν να παρέχουν θερμότητα σε θερμοκρασίες μέχρι $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. Με σωστό χειρισμό της θερμότητας και των χημικών υγρών, οι διαδικασίες αυτές παρέχουν τη δυνατότητα για υψηλή απόδοση και οικονομία υψηλής κλίμακας. Η τρέχουσα κατάσταση της τεχνολογίας για την κορυφαία διαδικασία ιωδίου-θείου, γνωστή και ως IS-διαδικασία, έχει προχωρήσει στο στάδιο του λεπτομερούς σχεδιασμού πιλοτικής μονάδας. Από το 2005 έως το 2009, η General Atomics (GA), η οποία πρότεινε τη πρωτότυπη IS διαδικασία το 1970, συνεργάστηκε με το U.S Sandia National Laboratory και το γαλλικό Commissariat L'Energie atomique (CEA) για ILS πειραματική απόδειξη της διαδικασίας. Όλα τα συστατικά της διαδικασίας ήταν φτιαγμένα από υλικά κατασκευών, ειδικότερα, υλικά ανθεκτικά στη θερμότητα και στη διάβρωση από SiC και γυαλί με επένδυση χάλυβα. Λόγω της σχετικά μικρής κλίμακας του βρόχου, οι μεγάλες δυσκολίες που αντιμετώπιζε ήταν η άντληση και ο έλεγχος της στάθμης του ιωδίου. Αυτό περιόρισε το ποσοστό παραγωγής υδρογόνου έως $75\text{ }l/h$, κάτω από το στόχο του σχεδιασμού που της τάξης των $100\text{-}200\text{ }l/h$.

Ο Ιαπωνικός Οργανισμός Ατομικής Ενέργειας (JAEA) συνέχισε τις έρευνες για την IS διαδικασία για αρκετές δεκαετίες. Ο JAEA υλοποίησε με επιτυχία σε εργαστηριακή κλίμακα, παραγωγή υδρογόνου έως $30\text{ }l/h$. Το 2010, JAEA ξεκίνησε έρευνες για την κλιμάκωση της παραγωγής έως και $200\text{ }l/h$ σε μια νέα ολοκληρωμένη πειραματική διαδικασία. Εν τω μεταξύ, μία πιλοτική μονάδα επίδειξης που παράγει υδρογόνο σε $30.000\text{ }l/h$ με θερμότητα από ήλιο των 400 kW , βρίσκεται σε εξέλιξη. Αν είναι επιτυχής, ο JAEA σχεδιάζει την κατασκευή μίας IS μονάδας που παράγει 1 εκατομμύριο l/h (2 τόνοι / ημέρα), υδρογόνου, συνδεδεμένο με τον πυρηνικό αντιδραστήρα τεχνολογίας υψηλής θερμοκρασίας (HTTR) για να επιδείξει τις επιδόσεις ενός ολοκληρωμένου συστήματος πυρηνικής παραγωγής υδρογόνου γύρω στο 2020.

2.5.3.4 Υβριδική διαδικασία

Η υβριδική διαδικασία ενσωματώνει ηλεκτροχημικά στάδια ή στάδια σε μια θερμοχημική διαδικασία. Ενώ τα κίνητρα για την υβριδική διαδικασία ποικίλουν, ένα από τα βασικά είναι να ελαχιστοποιηθεί ο αριθμός των χημικών αντιδράσεων σε μια συνολική

διαδικασία. Η πιο μελετημένη διαδικασία, ονομάζεται υβριδικός κύκλος θείου (HYS), και είναι μια υβριδική παραλλαγή της IS-θερμοχημικής διαδικασίας.

Εναλλακτικοί υβριδικοί κύκλοι είναι υπό ανάπτυξη και σκοπεύουν να μειώσουν την ανώτατη θερμοκρασία ενδόθερμης αντίδρασης, που απαιτείται από τις IS και HYS διαδικασίες, επειδή η θερμοκρασία είναι πολύ υψηλή για να υποστηρίζεται από ορισμένους πυρηνικούς αντιδραστήρες. Δύο από τους εναλλακτικούς κύκλους βρίσκονται τώρα υπό έρευνα στην Ιαπωνία, Ηνωμένες Πολιτείες, τον Καναδά, τη Γαλλία και έχουν ως στόχο την ολοκλήρωση των κύκλων με πηγές θερμότητας μέσης θερμοκρασίας (500-700 °C). [35]

2.5.3.5 Χημική αναμόρφωση

Η αναμόρφωση του άνθρακα και των υδρογονανθράκων, συμπεριλαμβανομένων των ορυκτών καυσίμων και βιομάζας απαιτεί συνήθως θερμότητα σε υψηλές θερμοκρασίες άνω των 800 °C για τη μετατροπή της πρώτης ύλης σε ατμό για να παραγάγει υδρογόνο και μονοξείδιο του άνθρακα. Ένας αριθμός τέταρτης γενιάς αντιδραστήρων, μπορεί να στηρίξει την απαίτηση της θερμότητας υψηλής θερμοκρασίας. Το μονοξείδιο του άνθρακα αντιδρά με νερό για να αποφέρει περαιτέρω προϊόν υδρογόνο και καυσαέριο, διοξειδίου του άνθρακα. Οι διαδικασίες αναμόρφωσης του άνθρακα και του μεθανίου εφαρμόζονται εμπορικά με τη καύση των ορυκτών πηγών θερμότητας. Οι αλλοθερμικές (allothermal) διαδικασίες αναμόρφωσης του άνθρακα και του μεθανίου με πυρηνική θέρμανση έχουν λάβει χώρα στη Γερμανία και την Ιαπωνία. Έχει αποδειχθεί ότι η αναμόρφωση με πυρηνική θερμότητα του μεθανίου είναι οριακά οικονομικά ανταγωνιστική σε σύγκριση με τη συμβατική καύση-αναμόρφωση της διαδικασίας. Το πιο σημαντικό πλεονέκτημα με την πυρηνική χημική αναμόρφωση είναι ότι καταργεί τη χρήση των ορυκτών καυσίμων από τη συμβατική διαδικασία και μειώνει τις εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα, περίπου 30% λιγότερο, στην περίπτωση της αναμόρφωσης του μεθανίου.[35]

2.5.3.6 Πυρηνικά Συστήματα Παραγωγής Υδρογόνου

Η συνολική απόδοση της διεργασίας της πυρηνικής παραγωγής υδρογόνου κινείται από περίπου 25% στους light-water αντιδραστήρες (33% για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας αντιδραστήρα × 75% για την ηλεκτρόλυση του νερού) έως 38% σε αποδοτικότερους αντιδραστήρες και μεταξύ 45-50% για τους αντιδραστήρες υψηλής θερμοκρασίας σε συνδυασμό με ηλεκτρόλυση ατμού ή θερμοχημική ή υβριδική διαδικασία. Αυτοί οι πυρηνικοί τρόποι παραγωγής υδρογόνου χρησιμοποιούν το νερό ως τη μόνη πρώτη ύλη και η παραγωγή του υδρογόνου είναι εντελώς απαλλαγμένη από τις εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα. Από την άλλη πλευρά, η χημική αναμόρφωση με ένα πυρηνικό αντιδραστήρα ως πηγή θερμότητας μειώνει την κατανάλωση των ορυκτών καυσίμων ή πρώτων υλών βιομάζας και ως εκ τούτου μειώνει τις εκπομπές CO₂ με την αντικατάσταση της καύσης ορυκτών καυσίμων. Οι τύποι πυρηνικών αντιδραστήρων και οι παράμετροι σχεδιασμού για την παραγωγή υδρογόνου συνοψίζονται στον πίνακα 7.

Πίνακας 7 Τύποι αντιδραστήρων για την παραγωγή υδρογόνου [35]

Αντιδραστήρες	Ψυκτικό υγρό	Θερμοκρασία Εξόδου του ψυκτικού(°C)	Μέγεθος αντιδραστήρα (MWt, MWe)	Παραγωγή Ηλεκτρικής Ενέργειας	Παραγωγή Υδρογόνου
Light-water reactors: PWR, AP, EPR; BWR ABWR	Light water	280–325	2000–4800MWt 600–1700MWe	Steam turbine	Water electrolysis
Heavy-water reactors: CANDU, ACR	Heavy water	310–319	2000–3200 MWt 700–1100 MWe	Steam turbine	Water electrolysis
Supercritical water reactor: S–LWR, CANDU SCWR, SF–LWR	Light water	430–625	1600–2540 MWt 700–1150 MWe	Steam turbine	Water electrolysis; M–T thermochemical
Liquid metal fast reactors: SFR,LFR	Sodium, lead, lead bismuth	SFR: 550 Pb or Pb–Bi: 500–800	45–3000 MWt 20–1100 MWe	Steam turbine; SCO ₂ turbine	Water electrolysis; M–T thermochemical; M–T methane Reform
Molten salt reactors: AHTR	Salts: 7Li2BeF4 NaF–ZrF4	750–1000	900–2400 MWt 400–1200 MWe	Steam turbine; SCO ₂ turbine	Water electrolysis; steam electrolysis; thermochemical; chemical reforming
Gas-fast reactor:GFR	Helium	850	600–2400 MWt 280–1100 MWe	Steam turbine; gas turbine	Water electrolysis; steam electrolysis; thermochemical; chemical reforming
High-temperature gas reactors: HTGR, VHTR	Helium	750–950	100–600 MWt 45–300 MWe	Steam turbine; gas turbine	Water electrolysis; steam electrolysis; thermochemical; chemical reforming

3. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

Αποθήκευση, Διανομή, Ασφάλεια H₂

Εισαγωγή

Αν και η παραγωγή, η αποθήκευση και οι τεχνολογίες μεταφοράς υδρογόνου χρησιμοποιούνται εμπορικά στην χημική και πετρελαιοχημική βιομηχανία, οι παραπάνω τεχνολογίες θεωρούνται ακριβές για περαιτέρω χρήση σε ενεργειακές εφαρμογές. Η εμπορικά βιώσιμη τεχνολογία αποθήκευσης υδρογόνου θεωρείται ως μια από τις πιο κρίσιμες προκλήσεις από τεχνολογική άποψη, στην αποδοτική χρήση του υδρογόνου ως ενεργειακό φορέα [36]. Το H₂ περιέχει περισσότερη ενέργεια κατά βάρος από κάθε άλλη ουσία. Δυστυχώς όμως, επειδή είναι το πιο ελαφρύ χημικό στοιχείο του περιοδικού πίνακα έχει επίσης πολύ χαμηλό ενεργειακό περιεχόμενο ανά μονάδα όγκου

Είναι γνωστό, ότι 1 kg αερίου υδρογόνου σε συνθήκες περιβάλλοντος, καταλαμβάνει όγκο ίσο με 11 m³ περίπου, δηλαδή πολύ μεγάλο για να αξιοποιηθεί πρακτικά από τον άνθρωπο. Για το λόγο αυτό, θα πρέπει να μειωθεί ο πολύ μεγάλος του όγκος υπό τις συγκεκριμένες συνθήκες, δηλαδή να αυξηθεί η πολύ μικρή του πυκνότητα. Αυτό επιτυγχάνεται μέσω διαφόρων τεχνικών αποθήκευσής του σε κατάλληλες διατάξεις ή σε διάφορα υλικά, με τους εξής τρόπους [37]: α) αύξηση της πίεσης του, β) μείωση της θερμοκρασίας του και γ) μείωση της άπωσης που ασκείται μεταξύ των μορίων του, κατά τη διοχέτευσή του σε διάφορα στερεά υλικά (μεταλλικά υδρίδια, νανοσωλήνες κ.τ.λ.). Το σημαντικό ζητούμενο κατά την αύξηση της πυκνότητάς του αποτελεί το γεγονός, κατά πόσο η μέθοδος αποθήκευσής του που ακολουθήθηκε δύναται στη συνέχεια να αντιστραφεί, δηλαδή κατά πόσο το αποθηκευμένο υδρογόνο δύναται να ανακτηθεί στη συνέχεια, για το στάδιο της κατανάλωσής του.

Είναι αναμενόμενο ότι η οικονομία του υδρογόνου απαιτεί δύο τύπους συστημάτων αποθήκευσης υδρογόνου, έναν για στατικές εφαρμογές και έναν για κινητές εφαρμογές (οχήματα). Κάθε σύστημα έχει τις δικούς του περιορισμούς και απαιτήσεις. Ωστόσο, είναι αποδεδειγμένο ότι οι κινητές εφαρμογές είναι πολύ πιο απαιτητικές αντιμετωπίζοντας τις παρακάτω ανάγκες [38]:

- Υψηλό ενεργειακό περιεχόμενο υδρογόνου ανά μονάδα όγκου, εξαιτίας περιορισμών χώρου και βάρους, ειδικά στην αυτοκινητοβιομηχανία.
- Χαμηλές πιέσεις λειτουργίας για λόγους ασφαλείας.
- Θερμοκρασία λειτουργίας από -50 °C ως 150 °C.
- Υψηλούς ρυθμούς φόρτισης και από-φόρτισης του υδρογόνου για εφοδιασμό των οχημάτων σε σύντομους χρόνους.
- Σχετικά χαμηλό κόστος του συστήματος αποθήκευσης.

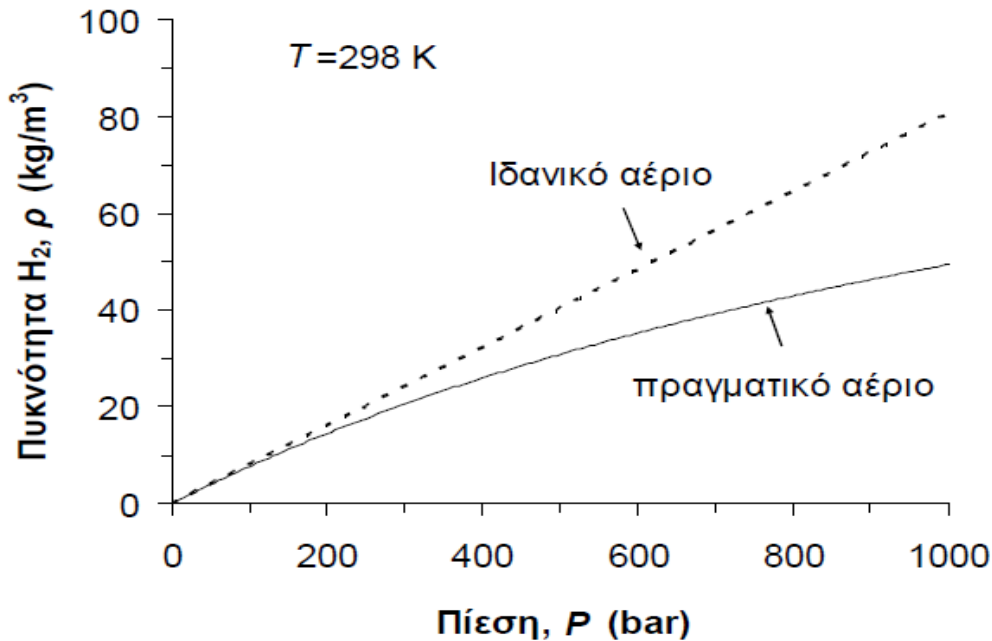
Οι προαναφερθείσες απαιτήσεις επιβάλουν την αντιμετώπιση αρκετών επιστημονικών και τεχνολογικών προκλήσεων για την ανάπτυξη αποτελεσματικών συστημάτων αποθήκευσης σε κινητές εφαρμογές. Δυστυχώς, μέχρι σήμερα δεν υπάρχουν συστήματα αποθήκευσης υδρογόνου που να ανταποκρίνονται σε όλα τα παραπάνω κριτήρια. Οι στατικές εφαρμογές, από την άλλη, δεν έχουν περιορισμούς βάρους και χώρου, μπορούν να λειτουργήσουν σε υψηλές πιέσεις και θερμοκρασίες και έχουν την επιπλέον ικανότητα να αντισταθμίζουν τους χαμηλούς ρυθμούς αντίδρασης.

Τα συστήματα αποθήκευσης υδρογόνου που ερευνούνται είναι:

- Αποθήκευση Υδρογόνου σε Υψηλής Πίεσης Φιάλες Αερίου
- Αποθήκευση υδρογόνου ως Υγρό σε Κρυογονικές Δεξαμενές
- Αποθήκευση Υδρογόνου σε Μέταλλα και Υδρίδια Μετάλλων
- Αποθήκευση υδρογόνου σε Νανοδομημένες Ενώσεις Άνθρακα

3.1 Αποθήκευση με συμπίεση

Η αποθήκευση συμπιεσμένου υδρογόνου (Compressed Gas Hydrogen - CGH₂) αποτελεί εμπορικά διαθέσιμη τεχνολογία αποθήκευσης. Με δεδομένο ότι το υδρογόνο έχει χαμηλό ενεργειακό περιεχόμενο ανά μονάδα όγκου, πρέπει να συμπιεστεί σε πολύ υψηλές πιέσεις ώστε να αποθηκευτεί επαρκής ποσότητα υδρογόνου σε περιορισμένο όγκο ένα πρόβλημα που συναντάται ιδιαίτερα σε κινητές εφαρμογές. Επιπλέον το υδρογόνο δεν θα πρέπει να θεωρείται ιδανικό αέριο για πιέσεις μεγαλύτερες των 150 bar [26], όπως φαίνεται στο εικόνα 3-1.

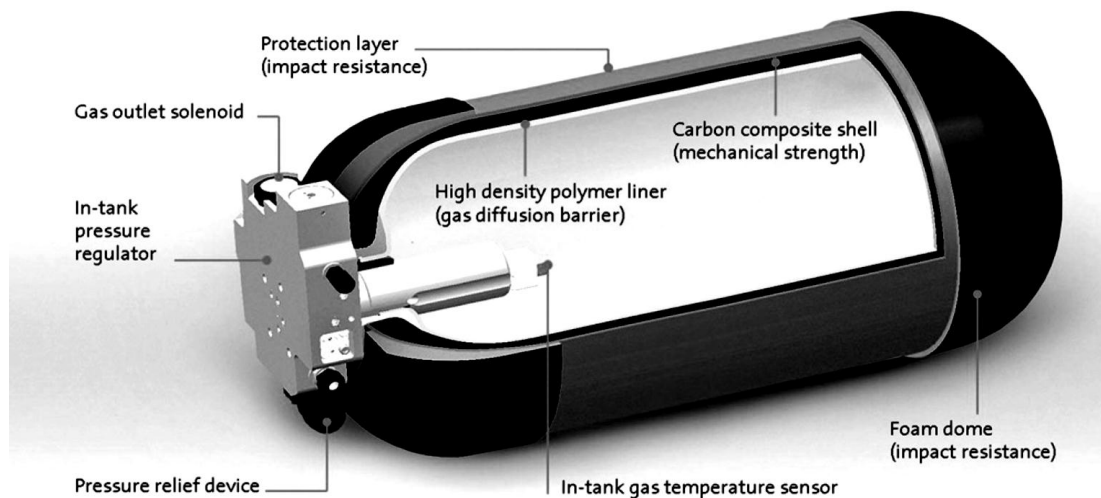


Εικόνα 3-1: Η πυκνότητα του αερίου υδρογόνου ως συνάρτηση της πίεσης, σε θερμοκρασία δωματίου [26]

Από την παραπάνω εικόνα διαπιστώνεται ότι σε θερμοκρασία δωματίου, η πυκνότητα του συμπιεσμένου υδρογόνου στα 350 bar είναι περίπου 23 g/l, και στα 700 bar είναι περίπου 40 g/l. Βιομηχανικά πρότυπα για αποθήκευση συμπιεσμένου υδρογόνου είναι στα 350 bar, με έναν απώτερο στόχο τα 700 bar. Δοχεία πίεσης έως 700 bar μπορούν να πετύχουν πυκνότητα αποθήκευσης ~6% wt. και 30 g/l. Ωστόσο απαιτούν τη χρήση ακριβών σύνθετων υλικών ώστε να επιτευχθούν οι διαφορετικοί στόχοι. Ο συνδυασμός ποικιλίας διαφορετικών υλικών αυξάνει σημαντικά το κόστος του δοχείου αποθήκευσης. Σχηματική απεικόνιση ενός πρότυπου δοχείου αποθήκευσης αερίου υδρογόνου υψηλής πίεσης φαίνεται στο εικόνα 3-2.

Ένα από τα κύρια πλεονεκτήματα της αποθήκευσης συμπιεσμένου υδρογόνου (CGH₂) είναι ότι αποτελεί μία σχετικά απλή και ταχεία διαδικασία, αφού ο εφοδιασμός της δεξαμενής ενός οχήματος μπορεί να ολοκληρωθεί μέσα σε 3 λεπτά. Εξαιτίας αυτών των πλεονεκτημάτων, η μέθοδος CGH₂ έχει υιοθετηθεί σε πολλά πρωτότυπα οχήματα με κυψέλες καυσίμου [39]. Τα κύρια μειονεκτήματα σχετίζονται με τις σχετικά χαμηλές ογκομετρικές και σταθμικές πυκνότητες, συγκρινόμενες με διαφορετικές μεθόδους αποθήκευσης. Ένα άλλο σημαντικό μειονέκτημα για τη διαδεδομένη χρήση της μεθόδου είναι η φοβία του κοινού για τα θέματα ασφαλείας που σχετίζεται με τις εξαιρετικά υψηλές πιέσεις των δοχείων υδρογόνου κατά τη λειτουργία ενός κοινού επιβατικού αυτοκινήτου. Εντούτοις, πρόσφατα αποτελέσματα δοκιμών έχουν δείξει ότι σύνθετα

δοχεία που λειτουργούν σε πιέσεις των 700 bar είναι πιθανό να είναι στην πραγματικότητα πιο ασφαλή από ότι τα δοχεία χαμηλής πίεσης που χρησιμοποιούνται ευρέως στη βιομηχανία [40].



Εικόνα 3-2: Πρωτότυπο δοχείο που περιέχει συμπιεσμένο αέριο υδρογόνο [39].

3.2 Αποθήκευση με υγροποίηση

Η αποθήκευση υγρού υδρογόνου (LH2) αποτελεί μια επίσης εμπορικά διαθέσιμη τεχνολογία. Υγρό υδρογόνο αποθηκεύεται σε ατμοσφαιρική πίεση σε κρυογενικές δεξαμενές σε θερμοκρασία 20.3 K με πυκνότητα 70.8 g/l, η οποία είναι σχεδόν διπλάσια της πυκνότητας του συμπιεσμένου υδρογόνου στα 700 bar. Μία κρυογενική δεξαμενή 68 l μπορεί να περιέχει περίπου 5 kg LH2, το οποίο είναι επαρκές για να κινηθεί ένα επιβατικό αυτοκίνητο για απόσταση 500 km. Δεξαμενές LH2 μπορούν να πληρωθούν σε σχετικά μικρό χρονικό διάστημα και είναι πολύ πιο ασφαλείς σε κρυογενικές θερμοκρασίες από ότι οι υψηλής πίεσης δεξαμενές υδρογόνου. Το κύριο μειονέκτημα της αποθήκευσης υγροποιημένου υδρογόνου είναι η υψηλή κατανάλωση ενέργειας που σχετίζεται με τις διαδικασίες ρευστοποίησης και τη συνεχή «εξάτμιση» κατά την αποθήκευση [41]. Η απαιτούμενη ενέργεια για να υγροποιηθεί το υδρογόνο είναι περίπου το 30-40% του ενεργειακού περιεχομένου του αερίου και για το λόγο αυτό μειώνει σημαντικά τη συνολική απόδοση του συστήματος. Οι χαμηλές θερμοκρασίες λειτουργίας συγκρινόμενες με τις περιβαλλοντικές συνθήκες θερμοκρασίας 300 K, οδηγούν σε αναπόφευκτη ροή θερμότητας προς το περιβάλλον εξαιτίας των τριών βασικών μηχανισμών μεταφοράς θερμότητας: αγωγή, συναγωγή και ακτινοβολία, από τους οποίους ο πρώτος και ο τρίτος είναι οι κυρίαρχοι μηχανισμοί μεταφοράς θερμότητας προς το περιβάλλον [40].

Ένα από τα σημαντικότερα μειονεκτήματα που εμφανίζει η υγρή αποθήκευση του υδρογόνου μέσα σε κρυογενικές δεξαμενές είναι, ότι τα ποσά της ενέργειας που απαιτούνται για την αποθήκευσή του σ' αυτές είναι αρκετά υψηλά, παρά τις παραπάνω προφυλάξεις που αναφέρθηκαν. Αυτό οφείλεται στο γεγονός, ότι τα ποσά της θερμότητας που πρέπει να αφαιρεθούν από το αέριο υδρογόνο, προκειμένου αυτό να μετατραπεί σε υγρό, είναι πολύ μεγάλα. Για το λόγο αυτό, η υγρή αποθήκευσή του υδρογόνου σε κρυογενικές δεξαμενές χρησιμοποιείται σήμερα κυρίως σε εφαρμογές όπου το κόστος αποθήκευσής του δεν αποτελεί την πρώτη προτεραιότητα, ενώ οι ανάγκες που υπάρχουν σ' αυτό είναι μεγάλες και απαιτούν γρήγορο ρυθμό κατανάλωσής του (π.χ. κατά την

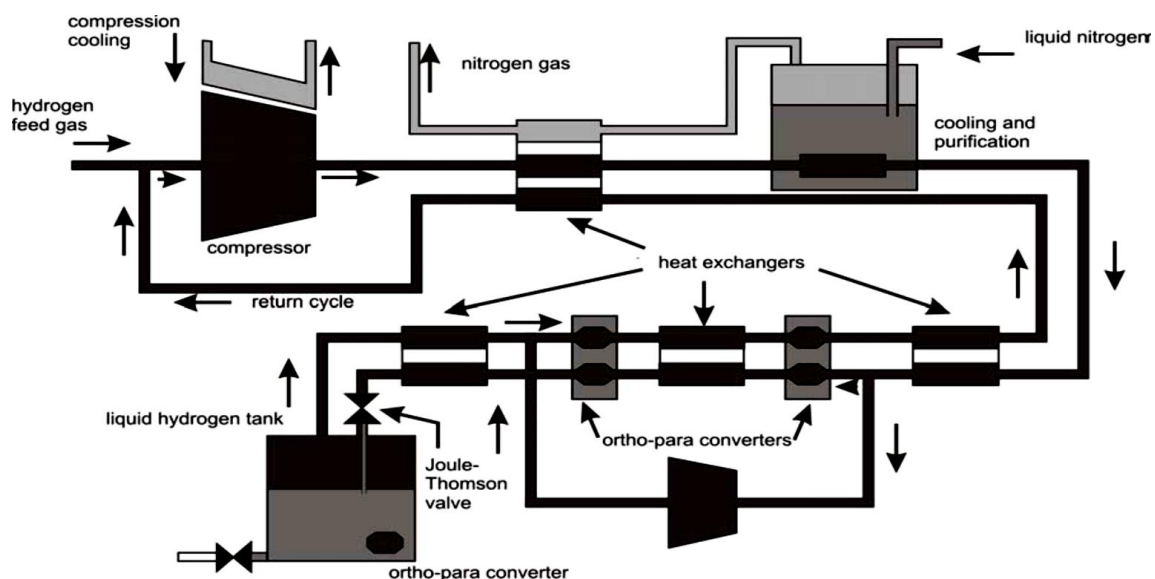
χρησιμοποίηση του υγρού υδρογόνου σαν προωθητικό αέριο σε διαστημικούς πυραύλους) [37]

Η ανάγκη να ελαχιστοποιηθούν ενεργειακές απώλειες και ο χρόνος ανεφοδιασμού του LH2 είχε ως αποτέλεσμα την εντατική συνεργασία την τελευταία εικοσαετία μεταξύ της BMW και της SWB, μιας κοινοπραξίας μεταξύ της Bayernwerk AG, BMW INTEC GmbH, Linde AG και της Siemens AG. Μελέτες βελτιστοποίησης των παραπάνω θεμάτων έχουν προχωρήσει στη SWB από το 1991 και έχουν οδηγήσει σε μείωση του χρόνου ανεφοδιασμού του LH2 από >1 ώρα σε λιγότερο από 3 λεπτά [42]. Το Μάιο του 1999 άρχισε την λειτουργία του ο πρώτος δημόσιος σταθμός ανεφοδιασμού για υγρό υδρογόνο στο αεροδρόμιο του Μονάχου. Ο σταθμός ανεφοδιασμού λειτουργεί πλήρως αυτοματοποιημένα υιοθετώντας ρομποτικές μεθόδους ανεφοδιασμού πετυχαίνοντας πλήρη αυτοματοποιημένο ανεφοδιασμό ενός οχήματος σε 2-3 λεπτά χωρίς εκπομπές ή οσμές, με μία ελεγχόμενη και αξιόπιστη συμπεριφορά του συστήματος [43].

Η υγροποίηση του υδρογόνου απαιτεί την αφαίρεση θερμότητας και την απόρριψή της στο περιβάλλον υιοθετώντας ένα συνδυασμό ψυκτικών διεργασιών οι οποίες είναι καθιερωμένες στην κρυογενική βιομηχανία. Πριν τη ρευστοποίηση, το υδρογόνο πρέπει να καθαριστεί για την απομάκρυνση των αερίων CO₂, CO, CH₄, και H₂O (υγρασία). Αυτό συνήθως γίνεται χρησιμοποιώντας μία διαδικασία προσρόφησης με εναλλαγή της πίεσης (PSA). Ο απλούστερος κύκλος ρευστοποίησης είναι ο κύκλος Joule – Thomson στον οποίο το αέριο υδρογόνο αρχικά συμπιέζεται σε υψηλές πιέσεις ($p \geq 40$ bar) και στη συνέχεια εκτονώνεται σε χαμηλότερη πίεση μέσω ενός ακροφυσίου ή μίας βαλβίδας στραγγαλισμού, σε αδιαβατικές συνθήκες, παράγοντας υγρό. Το ψυχρό αέριο διαχωρίζεται από το υγρό και επιστρέφει στο συμπιεστή μέσω ενός εναλλάκτη θερμότητας.

Θερμοδυναμικά, η υγροποίηση του υδρογόνου εμπεριέχει τρία στάδια μεταφοράς θερμότητας [41]: Το πρώτο στάδιο αφαιρεί αισθητή θερμότητα (4000 kJ/kg) ώστε να μειώσει τη θερμοκρασία από τους 300 K στους 20.3 K. Στο δεύτερο στάδιο αφαιρείται λανθάνουσα θερμότητα (450 kJ/kg) ώστε να συμπυκνωθεί το υδρογόνο στους 20.3 K. Το τρίτο στάδιο είναι η μετατροπή του ορθοϋδρογόνου σε παραϋδρογόνο, η οποία απαιτεί αποβολή θερμότητας 703 kJ/kg.

Ένα σχηματικό διάγραμμα ροής της συνδυασμένης διεργασίας υγροποίησης-μετατροπής υδρογόνου παρουσιάζεται στην εικόνα 3-3.



Εικόνα 3-3: Σχηματική απεικόνιση υγροποίησης και μετατροπής υδρογόνου [36]

3.3 Αποθήκευση Υδρογόνου σε Μέταλλα και Υδρίδια Μετάλλων

Η αποθήκευση υδρογόνου σε ένα μέταλλο γίνεται με την εισχώρηση του ατομικού υδρογόνου στο πλέγμα του μετάλλου. Η διαδικασία αυτή προκειμένου να έχει πρακτική αξία πρέπει να είναι αντιστρεπτή. Καθώς το μοριακό υδρογόνο πλησιάζει την επιφάνεια του μετάλλου διασπάται στα δύο άτομα όπου το αποτελούν. Στη συνέχεια, τα άτομα αυτά εισχωρούν στο εσωτερικό του μετάλλου και καταλαμβάνουν ενδοπλεγματικές θέσεις (interstitial sites). Η αποθήκευση σε μεταλλικά υδρίδια αναλύεται λεπτομερειακά στο πέμπτο κεφάλαιο.

3.4 Αποθήκευση υδρογόνου σε Νανοδομημένες Ενώσεις Άνθρακα

Η σύγχρονη έρευνα στο πεδίο της αποθήκευσης υδρογόνου, εστιάζεται στην εισαγωγή κάποιου υλικού στις δεξαμενές αποθήκευσης, στο οποίο το αέριο υδρογόνο μπορεί να προσροφηθεί και να δεσμευτεί, ώστε να μειωθούν οι υψηλές συνθήκες πίεσης στην αποθήκευσή του. Σε ένα τέτοιο υλικό όπου το υδρογόνο μπορεί να συνδεθεί με ασθενείς αλληλεπιδράσεις, ώστε με ελαφριά και σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας να απελευθερώνεται και να επέρχεται η καύση του στο κελί καυσίμου. Ακόμα πρέπει το υλικό αποθήκευσης να μην είναι βαρύ όπως στην περίπτωση των υδριδίων μετάλλου. Είναι φυσικό λοιπόν, η αναζήτηση τέτοιων υλικών να γίνει στα πορώδη υλικά, με μεγάλη ειδική επιφάνεια, που μπορούν να απορροφήσουν σημαντικές ποσότητες αερίων. Τα υλικά που προτάθηκαν στη βιβλιογραφία συγκεντρώνοντας τα παραπάνω χαρακτηριστικά είναι οι νανοδομημένες ενώσεις άνθρακα (νανοϊνες άνθρακα, φουλερένια και νανοσωληνές άνθρακα) [37].

Η ικανότητα των νανοδομημένων ενώσεων άνθρακα στο πεδίο της αποθήκευσης υδρογόνου εκφράζεται σε ποσοστό κατά βάρος (wt.%) και υπολογίζεται από τη σχέση (3.1):

$$w = \frac{m_{H_2}}{m_{H_2} + m_{CNT_s}} \cdot 100 \quad (3.1)$$

Άλλες εκφράσεις της αποθηκευτικής ικανότητας υδρογόνου που έχουν προταθεί βιβλιογραφικά είναι: moles H₂ / g C και atom H / atom C

3.5 Υπόγεια αποθήκευση υδρογόνου

Η αποθήκευση του υδρογόνου σε υπόγειες κατασκευές είναι μια γνωστή έννοια από το 1916 όταν το φυσικό αέριο είχε αποθηκευτεί στο υπέδαφος σε εξαντλημένες πετρελαιοπηγές. Η αποθήκευση του υδρογόνου σε υπόγειες κατασκευές επιτρέπει τον εκτεταμένο όγκο του αερίου υδρογόνου να αποθηκεύεται χωρίς τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις στην επιφάνεια. Σε γενικές γραμμές υπάρχουν τέσσερις βασικές κατηγορίες των υπόγειων σχηματισμών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την αποθήκευση αερίων υπό πίεση [44]: Εξαντλημένα κοιτάσματα πετρελαίου ή φυσικού αερίου, οι υδροφόροι ορίζοντες, σπήλαια που έχουν ανασκαφεί και σπήλαια όπου εξορύσσεται αλάτι. Οι δύο πρώτες κατηγορίες είναι φυσικά σχηματιζόμενες δομές, ενώ οι δύο τελευταίες είναι τεχνητές. Τα φυσικά χαρακτηριστικά καθεμίας υπόγειας δομής έχουν σχέση με το πώς μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την αποθήκευση υδρογόνου. Επιπλέον πρέπει να ληφθεί υπόψη, η τοποθεσία των δυνητικών σπηλαίων άλατος, σε σχέση με τις τρέχουσες υποδομές των μεταφορών, για την διανομή του αποθηκευμένου υδρογόνου.

Αρχικά, η υπόγεια αποθήκη περιορίστηκε στα εξαντλημένα κοιτάσματα πετρελαίου και φυσικού αερίου. Αυτά είναι πορώδη πετρώματα ή ψαμμίτες με πολύπλοκες δομές πόρων παρόμοια με εκείνα των υδροφορέων. Τέτοιες εγκαταστάσεις

αποθήκευσης είναι εξαιρετικά μεγάλες: Οι ποσότητες φυσικού αερίου που αποθηκεύονται ξεπερνούν τα 109 m³ σε NTP και η πίεση μπορεί να είναι έως και 4 MPa. Η πορώδης υφή των πετρωμάτων πρέπει να είναι αρκετά υψηλή ώστε να παρέχουν ένα λογικό κενό χώρο για ένα οικονομικά αποδεκτό όγκο αποθήκευσης. Επιπλέον, η διαπερατότητα πρέπει να είναι αρκετά υψηλή ώστε να αποφέρει ένα ικανό ποσοστό της ροής (εισόδου και εξόδου) του υδρογόνου. Από την άλλη πλευρά, η δομή των υπερκείμενων πετρωμάτων που βρίσκονται στο πάνω μέρος της δεξαμενής πρέπει να είναι στεγανά.

Είναι σημαντικό, από οικονομική άποψη, για μια εγκατάσταση αποθήκευσης να είναι σε θέση να απελευθερώσει υδρογόνο σε κοιλότητες σε σχετικά υψηλά ποσοστά. Εάν η δεξαμενή λειτουργεί σε ισοβαρικές συνθήκες, εξίσου υψηλά ποσοστά εισροής των υπόγειων υδάτων θα ήταν αναγκαία για να εκτοπίσουν το αέριο, ωστόσο, η διαπερατότητα της πορώδους δομής είναι γενικά πολύ χαμηλή για να το επιτρέψει αυτό. Κατά συνέπεια, η δεξαμενή συμπεριφέρεται περισσότερο σαν ένα δοχείο του οποίου η πυκνότητα του αερίου περιορίζεται να αλλάζει συγκριτικά αργά, με αποτέλεσμα την προοδευτική μείωση της ροής και της πίεσης του δοχείου με το χρόνο. Έτσι, κατά την έναρξη της επόμενης περιόδου φόρτισης, θα υπάρχει μία ποσότητα αερίου στο δοχείο, η οποία είναι μία από τις κύριες δαπάνες του υπόγειου χώρου αποθήκευσης [45].

Τα αποτελέσματα των μελετών έχουν δείξει ότι για μεγάλες ποσότητες είναι μάλλον απίθανο το υγρό υδρογόνο να ανταγωνιστεί οικονομικά την υπόγεια αποθήκευση αερίου υδρογόνου. Ωστόσο, η υπόγεια αποθήκευση του υδρογόνου περιορίζεται σε σταθερές εφαρμογές όπου δεν υπάρχουν αυστηρές προϋποθέσεις που σχετίζονται με το χώρο, το βάρος ή τη μεταφορά. Επιπλέον, η υπόγεια αποθήκευση του υδρογόνου απαιτεί περαιτέρω ανάπτυξη συστημάτων παράδοσης μικρής ή μεγάλης κλίμακας για μια πιο ευρεία διανομή.

3.6 Στόχοι για την αποθήκευση υδρογόνου στις μεταφορές

Οι κύριες προκλήσεις για τη βελτίωση των τεχνολογιών αποθήκευσης υδρογόνου σχετίζονται με την αύξηση της αποτελεσματικότητάς τους, το μέγεθος, το βάρος, την ικανότητα και, τελικά, το κόστος τους. Ανθεκτικότητα παραμένει ένα θέμα, όπως και η ανάπτυξη των ενοποιημένων διεθνών κωδικών και προτύπων ασφαλείας για την διευκόλυνση της ασφαλούς ανάπτυξης των εμπορικών τεχνολογιών. [46]

- **Κόστος.** Το κόστος των ενσωματωμένων συστημάτων αποθήκευσης υδρογόνου είναι σήμερα πολύ υψηλό, ιδιαίτερα σε σύγκριση με τα συμβατικά συστήματα αποθήκευσης για τα καύσιμα πετρελαίου. Απαιτούνται υλικά και εξαρτήματα χαμηλού κόστους για συστήματα αποθήκευσης υδρογόνου, καθώς και χαμηλού κόστους κατασκευαστικές μεθόδους υψηλού όγκου.

- **Βάρος και Όγκος.** Το βάρος και ο όγκος των συστημάτων αποθήκευσης υδρογόνου είναι επί του παρόντος υπερβολικά υψηλό για τα συμβατικά οχήματα (ανεπαρκής χώρος). Τα υλικά και τα εξαρτήματα που απαιτούνται για να καταστεί δυνατή η δημιουργία ενός συστήματος αποθήκευσης υδρογόνου, συμπαγούς και ταυτόχρονα χαμηλού βάρους είναι παρόμοια με εκείνα που διατίθενται σήμερα για τα ελαφρά επαγγελματικά οχήματα.

- **Αποδοτικότητα.** Η ενεργειακή απόδοση είναι μια πρόκληση για όλες τις προσεγγίσεις αποθήκευσης υδρογόνου. Η ενέργεια που απαιτείται για να αποθηκεύσουμε και να παραλάβουμε υδρογόνο εξαρτάται από την αναστρεψιμότητα των υλικών αποθήκευσης στερεάς κατάστασης. Επιπλέον, η ενέργεια που συνδέεται με τη συμπίεση και την υγροποίηση θα πρέπει να συνυπολογίζονται κατά την εξέταση των αντίστοιχων τεχνολογιών αποθήκευσης υδρογόνου.

- **Ανθεκτικότητα.** Η ανθεκτικότητα ορισμένων συστημάτων αποθήκευσης υδρογόνου είναι ανεπαρκής. Τα υλικά και τα συστατικά που χρησιμοποιούνται πρέπει να έχουν διάρκεια ζωής άνω των 1500 κύκλων ανεφοδιασμού.

- Χρόνος ανεφοδιασμού. Οι χρόνοι ανεφοδιασμού είναι σήμερα πάρα πολύ μεγάλοι. Είναι ανάγκη να αναπτυχθούν συστήματα αποθήκευσης υδρογόνου με χρόνους ανεφοδιασμού λιγότερο από τρία λεπτά, κατά τη διάρκεια ζωής του συστήματος.

- Κώδικες και Πρότυπα. Ισχύοντες κώδικες και πρότυπα για τα συστήματα αποθήκευσης υδρογόνου και τεχνολογίες διασύνδεσης, το οποίο θα διευκολύνει την υλοποίηση / εμπορευματοποίηση και την εξασφάλιση της ασφάλειας και αποδοχής από το κοινό, δεν έχουν ακόμη καθοριστεί. Τυποποιημένα υλικά και λειτουργικές διαδικασίες είναι αναγκαίες.

Στην πραγματικότητα, οι στόχοι αντιπροσωπεύουν ένα δύσκολο έργο για τους επιστήμονες και τους μηχανικούς. Στον πίνακα 8 παραθέτονται μερικές από τις παραμέτρους των επιδόσεων των σημερινών οχημάτων ICE (internal combustion engine) και δείχνει το πώς σχετίζεται με τις επιδόσεις του οχήματος, ποιοτικά, με τις ειδικές απαιτήσεις του συστήματος αποθήκευσης υδρογόνου σε μια κυψέλη καυσίμου υδρογόνου όχημα με κινητήρα.

Πίνακας 8: Συνοπτικά οι προσδοκίες απόδοσης και η σχέση τους με συγκεκριμένες ιδιότητες του συστήματος αποθήκευσης υδρογόνου [13]

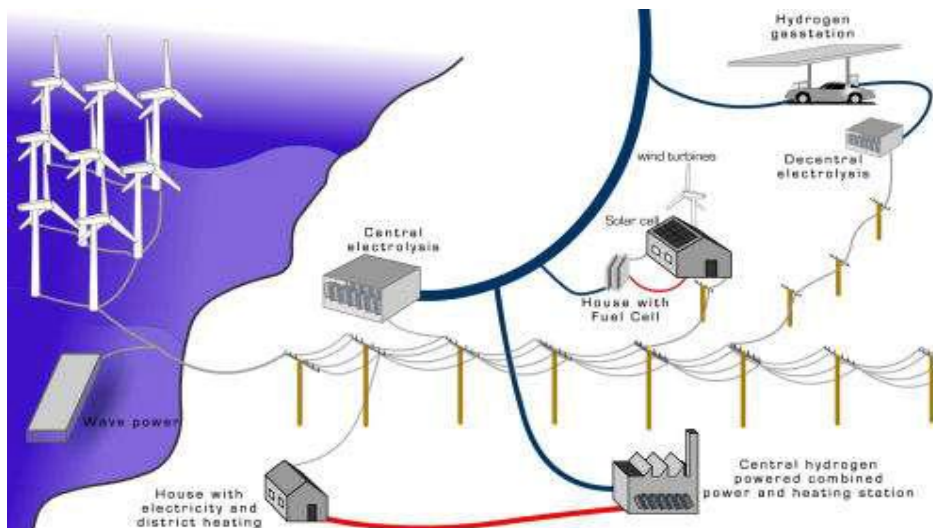
Παράμετροι οχήματος	Αναμενόμενη επίδοση	Ιδιότητες αποθήκευσης υδρογόνου
Απόσταση οδήγησης	>300 mi	Υψηλής χωρητικότητα αποθήκευσης ενέργειας
Επιτάχυνση	Παρόμοια ή καλύτερη από την τρέχουσα στα οχήματα ICE	Ελάχιστο βάρος (υψηλή βαρυμετρική ενεργειακή πυκνότητα) Ταχεία απελευθέρωση υδρογόνου με κινητικές ιδιότητες
Ασφάλεια	Πληρεί όλα τα τρέχων πρότυπα	Οι κώδικες και τα πρότυπα που πρέπει να αναπτυχθούν για τη χρήση καυσίμου υδρογόνου
Χώρος Επιβατών	Καμία εισβολή στο χώρο των επιβατών και του εσωτερικού όγκου του οχήματος	Ελάχιστος όγκος (υψηλή ογκομετρική ενεργειακή πυκνότητα) προσαρμοστικότητα
Αρχικό κόστος	Συγκριτικό με τα σημερινά οχήματα ICE	Κόστος αποθήκευση του συστήματος παρόμοιο με δεξαμενή αερίου Ελάχιστη αύξηση βάρους στο συνολική όχημα
Αξιοπιστία / μακροζωία	Συνεπής απόδοση κατά τη διάρκεια ζωής του οχήματος	Ανθεκτικότητα, κύκλος ζωής , και ελάχιστη απώλεια απόδοσης του, που οφείλεται σε μολυσματικούς παράγοντες και μια σειρά από συνθήκες λειτουργίας με την πάροδο του χρόνου
Χρόνος Ανεφοδιασμού	Περίπου 3 min	Ταχείες κινητικές ιδιότητες
Κόστος Καυσίμου	Συγκριτικό με τα σημερινά οχήματα ICE	Ενεργειακά αποδοτική αποθήκευση υδρογόνου
Θερμοκρασιακό Εύρος λειτουργίας	Η θερμοκρασία περιβάλλοντος μπορεί να κυμαίνεται από -40 ° C έως 60 ° C	Λειτουργία πάνω τη θερμοκρασίας περιβάλλοντος, συμπεριλαμβανομένων των υψηλών ηλιακών φορτία, ενώ είναι σταθευμένο, ψυχρή εκκίνηση, ή συνθήκες σε μεγάλο υψόμετρο

3.7 Διανομή Υδρογόνου

Η διανομή του υδρογόνου παίζει ξεχωριστό ρόλο στην ανάπτυξη και εδραίωση της οικονομίας του υδρογόνου. Ο τρόπος συγκρότησης του δικτύου διανομής του υδρογόνου, τόσο σε τοπικό, όσο και σε ευρύτερο επίπεδο, διαφέρει σημαντικά από αυτόν που χρησιμοποιείται σήμερα, σε παγκόσμια κλίμακα, για τη διανομή των διαφόρων συμβατικών ορυκτών καυσίμων (πετρέλαιο, φυσικό αέριο κ.τ.λ.). Ως γνωστόν, τα περισσότερα συμβατικά ορυκτά καύσιμα που καταναλώνονται στις μέρες μας από τον άνθρωπο (με εξαίρεση το φυσικό αέριο), μεταφέρονται αποκλειστικά σε υγρή ή στερεά μορφή. Το γεγονός αυτό καθιστά τις υπάρχουσες υποδομές μεταφοράς τους ακατάλληλες για την μεταφορά του υδρογόνου, το οποίο σε συνήθεις συνθήκες περιβάλλοντος είναι αέριο. Ακόμα και αν το υδρογόνο μετατρέπονταν σε υγρό, μέσω συμπίεσης και μεταφέρονταν από το σημερινό υπάρχον σύστημα μαζικής διανομής των υγρών ορυκτών καυσίμων, η μεταφορά του αυτή θα σήμαινε αφενός την κατανάλωση μεγάλων ποσοτήτων ενέργειας για την μετατροπή του σε υγρό (με αποτέλεσμα το κόστος για τη μεταφορά του να γινότανε υπερβολικά μεγάλο) και αφετέρου θα παρουσίαζε αυξημένα προβλήματα ασφάλειας και αξιοπιστίας εξαιτίας των ιδιαίτερων συνθηκών που επικρατούν κατά τη μεταφορά του υδρογόνου σε υγρή μορφή (υψηλές πιέσεις). Από την άλλη μεριά, η υποδομή του παγκόσμιου δικτύου διανομής που χρησιμοποιείται σήμερα για τη μεταφορά του φυσικού αερίου σαν αέριο, είναι εξίσου ανεπαρκής για τη μεταφορά του αερίου υδρογόνου, μιας και οι συνθήκες πιέσεων που απαιτούνται για τη μεταφορά του φυσικού αερίου σε συνήθεις θερμοκρασίες περιβάλλοντος είναι πολύ μικρότερες από τις αντίστοιχες της μεταφοράς του υδρογόνου[47]. Έτσι, από τα παραπάνω μπορούμε να εξάγουμε το συμπέρασμα ότι η μελλοντική διανομή του υδρογόνου με ασφαλή και αποτελεσματικό τρόπο, μπορεί να γίνει μόνο μέσω ειδικού σχεδιασμού του μελλοντικού δικτύου μεταφοράς του, ο οποίος αναγκαστικά θα είναι μεγαλύτερων απαιτήσεων από αυτόν που εφαρμόζεται σήμερα για τη μεταφορά των συμβατικών υγρών ή αέριων ορυκτών καυσίμων.

Σε θεωρητικό επίπεδο, υπάρχουν σήμερα ήδη αρκετοί σχεδιασμοί όσον αφορά τη μελλοντική δομή του δικτύου διανομής του υδρογόνου σε παγκόσμια κλίμακα. Οι σχεδιασμοί αυτοί, διαφοροποιούνται ανάλογα με την φιλοσοφία με την οποία προσεγγίζεται γενικότερα το ζήτημα της μελλοντικής συγκρότησης της οικονομίας του υδρογόνου, λαμβάνοντας υπόψη και τις τοπικές γεωγραφικές και περιβαλλοντικές συνθήκες που επικρατούν σε κάθε περιοχή της γης. Από τους διάφορους αυτούς θεωρητικούς σχεδιασμούς, δύο είναι οι σημαντικότεροι, κυρίως επειδή δίνουν μια εύγλωττη εικόνα του ριζικά διαφορετικού τρόπου προσέγγισης της μελλοντικής συγκρότησης της οικονομίας του υδρογόνου. [48]

Η πρώτη προσέγγιση συγκρότησης του μελλοντικού δικτύου διανομής του υδρογόνου, έχει αρκετά παρόμοια μορφή μ' αυτή που εφαρμόζεται σήμερα για τη μαζική διανομή της ηλεκτρικής ενέργειας, τόσο σε τοπικό, όσο και σε ευρύτερο πλαίσιο. Σύμφωνα μ' αυτή μελλοντικά προβλέπεται ότι πολλές μεγάλες μονάδες παραγωγής του υδρογόνου ικανές να παράγουν μεγάλες ποσότητες αυτού, θα βρίσκονται συνδεδεμένες μεταξύ τους μέσω κατάλληλων αγωγών μεταφοράς του. οι οποίοι θα το μεταφέρουν σε αέρια μορφή. Μέρος του δικτύου αυτού θα αποτελούν και τα διάφορα κέντρα ελέγχου διανομής του υδρογόνου, τα οποία θα αναλαμβάνουν να το τροφοδοτούν σε μικρότερους σταθμούς διανομής του (όπως για παράδειγμα σε πρατήρια ανεφοδιασμού οχημάτων του, ηλεκτρικά εργοστάσια κ.τ.λ.). Επειδή η παραγωγή, κατά τη συγκεκριμένη προσέγγιση συγκρότησης του μελλοντικού δικτύου διανομής του υδρογόνου, λαμβάνει χώρα μακριά από τις τοπικές πηγές κατανάλωσης του, ο συγκεκριμένος τρόπος διανομής του χαρακτηρίζεται σαν κεντροποιημένος. Το όλο σκεπτικό της κεντροποιημένης μελλοντικής συγκρότησης του δικτύου διανομής του υδρογόνου, παριστάνεται σχηματικά παρακάτω (εικ: 3-4):



Εικόνα 3-4: «Κεντροποιημένη» διανομή υδρογόνου [48]

Η δεύτερη προσέγγιση της πιθανής μελλοντικής συγκρότησης του δικτύου διανομής του υδρογόνου, βρίσκεται στον αντίποδα της πρώτης και αναφέρεται σαν μη κεντροποιημένη διανομή του υδρογόνου. Σύμφωνα μ' αυτή, το υδρογόνο θα παράγεται μελλοντικά απευθείας στα διάφορα τοπικά σημεία της κατανάλωσης του, δηλαδή απευθείας στα διάφορα τοπικά κέντρα της ζήτησης του, μέσω της εκάστοτε μεθόδου παραγωγής του που θα είναι περισσότερο κατάλληλη γι' αυτό (ανάλογα με τις εκάστοτε γεωγραφικές, τεχνολογικές και κοινωνικές συνθήκες που θα επικρατούν στα σημεία αυτά). Εκτός από αυτό, οι μελλοντικές ποσότητες του που θα παράγονται στα διάφορα τοπικά σημεία της ζήτησης του θα είναι τέτοιες, ώστε να μπορούν αφενός να καλύψουν τις ενεργειακές ανάγκες του κάθε τοπικού πληθυσμού και αφετέρου να διοχετευτούν και στο ευρύτερο δίκτυο διανομής, είτε για εσωτερική κατανάλωση (για ένα κράτος) είτε για εξαγωγή. Έτσι, η συγκεκριμένη διανομή του υδρογόνου προς τα διάφορα σημεία της κατανάλωσης του, θα ακολουθεί έναν, λίγο ή περισσότερο, τοπικό δρόμο μεταφοράς, ο οποίος δεν θα απέχει ιδιαίτερα από τα εκάστοτε κέντρα της παραγωγής του. Ένα βήμα παραπέρα, αποτελεί επίσης η απευθείας παραγωγή του υδρογόνου στο κάθε σημείο της ζήτησης του, όπου αυτό προφανώς κρίνεται δυνατό, χωρίς την απαραίτητη μεσολάβηση οποιονδήποτε ενδιάμεσων σταθμών παραγωγής του. Κάτι τέτοιο θα μπορούσε για παράδειγμα να συμβεί με την παραγωγή του υδρογόνου από τον ίδιο τον χρήστη του, δηλαδή της ενέργειας του, π.χ. στο χώρο του σπιτιού μέσω της ηλεκτρόλυσης του νερού από οικιακά ηλιακά ή αιολικά ηλεκτροπαραγωγικά συστήματα με σκοπό την κάλυψη των διαφόρων οικιακών αναγκών ή στο χώρο της εργασίας για μικρές ή μεσαίες επιχειρήσεις.

Από την παραπάνω ανάλυση της πιθανούς συγκρότησης του μελλοντικού δικτύου διανομής του υδρογόνου μπορούμε να συμπεράνουμε, ότι το σημαντικό πλεονέκτημα που παρουσιάζει η μη κεντροποιημένη διανομή του είναι η σημαντική ενεργειακή ανεξαρτησία που αυτή προσφέρει σε σχέση με την κεντροποιημένη του διανομή. Αυτό γιατί, η δυσλειτουργία που ενδεχομένως θα μπορούσε αυτή να παρουσιάσει σε κάποιο σημείο του δικτύου της δε θα είχε οπωσδήποτε σαν συνέπεια την παρεμπόδιση ή διακοπή της λειτουργίας και κάποιων άλλων σημείων του δικτύου της μιας και, όπως αναφέραμε, τα διάφορα σημεία του ευρύτερου δικτύου της λειτουργούν σχεδόν ανεξάρτητα μεταξύ τους. Κάτι τέτοιο προφανώς δεν μπορεί να ισχύσει στην περίπτωση της κεντροποιημένης διανομής του υδρογόνου, αφού η ελαττωματική λειτουργία οποιουδήποτε τυχαίου σημείου του δικτύου της θα επηρεάσει πιθανότατα ένα ή περισσότερα γειτονικά του σημεία (όπως συμβαίνει σήμερα με την κεντροποιημένη διανομή που χρησιμοποιείται για τη μεταφορά της ηλεκτρικής ενέργειας). Επομένως, η μη κεντροποιημένη διανομή του υδρογόνου μπορεί να λειτουργήσει ομαλά και σε πιθανές περιπτώσεις έκτακτης ανάγκης που καταστρέφουν ή θέτουν προσωρινά εκτός λειτουργίας κάποια σημεία του δικτύου

της (όπως π.χ. συμβαίνει σε περιπτώσεις φυσικών καταστροφών, δηλαδή εκτεταμένων πυρκαγιών, σεισμών, χιονοπτώσεων κ.τ.λ.). Αντίθετα, μια τέτοια προοπτική είναι σχεδόν αδύνατη για την κεντροποιημένη διανομή του υδρογόνου. Εκτός από την προστασία, λόγοι ενεργειακής ανεξαρτησίας, απέναντι σε φυσικές καταστροφές και σε περιπτώσεις έκτακτης ανάγκης, το μη κεντροποιημένο σύστημα διανομής του υδρογόνου προσφέρει σημαντική διευκόλυνση και στην κάλυψη των ευρύτερων ενεργειακών αναγκών οποιουδήποτε κράτους, το οποίο συνεπάγεται γι' αυτό την οικονομική και ενεργειακή του ανεξαρτησία από άλλα κράτη. Αυτός είναι και ο λόγος που σε παγκόσμια κλίμακα σήμερα, αρκετά μικρά ή μεγαλύτερα κράτη επενδύουν αρκετά μεγάλα ποσά σε αναπτυξιακά προγράμματα που αφορούν την μελλοντική συγκρότηση της οικονομίας του υδρογόνου, μιας και αυτή θα σημάνει την ανεξαρτητοποίηση από τον μικρό εκείνο αριθμό των σημερινών κρατών - παραγωγών που ελέγχουν την παραγωγή και διακίνηση των ορυκτών καυσίμων σε παγκόσμια κλίμακα[48].

Όσον αφορά τώρα την ασφάλεια των μελλοντικών δικτύων διανομής του υδρογόνου και των κέντρων παραγωγής και διοχέτευσης του υπάρχουν ακόμα αρκετά σημαντικά ζητήματα που πρέπει να επιλυθούν, πρώτου αυτά λειτουργήσουν πρακτικά με αξιόπιστο και ασφαλή τρόπο. Όπως και στην περίπτωση του φυσικού αερίου, οι αγωγοί μεταφοράς του (αερίου) υδρογόνου και οι διάφοροι σταθμοί ανεφοδιασμού του θα πρέπει να εξοπλιστούν με κατάλληλες τεχνολογίες διαχείρισης του. Οι τεχνολογίες αυτές θα πρέπει να είναι υψηλότερων απαιτήσεων από αυτές που χρησιμοποιούνται σήμερα για το φυσικό αέριο (εξαιτίας των αρκετά υψηλότερων πιέσεων που απαιτούνται για τη διανομή του υδρογόνου). Όλες επίσης οι τεχνικές προφυλάξεις ανίχνευσης πιθανούς διαρροής που εφαρμόζονται σήμερα κατά την διανομή του φυσικού αερίου (π.χ. ανιχνευτές διαρροής, βαλβίδες πιέσεων, βαλβίδες ασφαλείας κ.τ.λ.) θα πρέπει να εφαρμοστούν και στο μελλοντικό δίκτυο διανομής του υδρογόνου, καθώς η διαρροή του υδρογόνου κατά τη διανομή του είναι το ίδιο επικίνδυνη με αυτή του φυσικού αερίου (υπάρχει κίνδυνος έκρηξης!). Επειδή η διανομή και ο ανεφοδιασμός του υδρογόνου γίνονται κάτω από πολύ υψηλές πιέσεις, τα υλικά με τα οποία θα κατασκευάζονται οι μελλοντικοί αγωγοί μεταφοράς του θα πρέπει να έχουν μεγαλύτερη αντοχή από τους αγωγούς που χρησιμοποιούνται σήμερα για τη μεταφορά του φυσικού αερίου. Αυτή είναι και η σημαντικότερη διαφοροποίηση μεταξύ των δύο δικτύων διανομής αερίων (υδρογόνου και φυσικού αερίου), αφού οι τεχνολογίες των υλικών που απαιτούνται για το πρώτο διαφοροποιούνται αρκετά απ' αυτές του δεύτερου. Τέλος, να αναφέρουμε, ότι εκτός από τη χρησιμοποίηση εξελιγμένων υλικών για την κατασκευή των αγωγών διακίνησης του υδρογόνου, είναι αναγκαίο αυτοί να εφοδιαστούν και με κατάλληλες διατάξεις συμπίεστών του σε διάφορα σημεία τους, μιας και εκτός από υψηλές πιέσεις κατά τη μεταφορά του, το υδρογόνο σαν αέριο απαιτεί οι υψηλές αυτές πιέσεις να παραμένουν και συνεχώς σταθερές. Αυτό οφείλεται κυρίως στην μεγάλη πτώση πίεσης που παρατηρείται στο δίκτυο διανομής του όταν αυτό απάγεται απ' αυτό και χρησιμοποιείται για λόγους ανεφοδιασμού [49].

Παρά τις διάφορες τεχνικές δυσκολίες που υπάρχουν ακόμη για την ευρύτερη εφαρμογή της διανομής του υδρογόνου, αρκετά τεχνολογικά προηγμένα κράτη σήμερα (μεταξύ αυτών και αρκετά κράτη της Ε.Ε.), έχουν ήδη αρχίσει να αναπτύσσουν τις πρώτες, μικρής κλίμακας, υποδομές διανομής και ανεφοδιασμού του υδρογόνου, κυρίως δε για τον ανεφοδιασμό με υδρογόνο αστικών μεταφορικών οχημάτων του (λεωφορεία, ΙΧ. κ.τ.λ.).

3.8 Ασφάλεια χρήσης

Όπως κάθε άλλο καύσιμο ή φορέας ενέργειας, το υδρογόνο ενέχει κινδύνους, αν δεν χρησιμοποιείται σωστά ή ελέγχεται. Ο κίνδυνος του υδρογόνου, ως εκ τούτου, πρέπει να εξεταστεί σε σχέση με τα κοινά καύσιμα όπως η βενζίνη, το προπάνιο ή το φυσικό αέριο. Τα ειδικά φυσικά χαρακτηριστικά του υδρογόνου και οι ιδιότητες που του

προσδίδουν είναι αρκετά διαφορετικές από τα κοινά καύσιμα. Ορισμένες από αυτές τις ιδιότητες καθιστούν το υδρογόνο δυνητικά λιγότερο επικίνδυνο, ενώ άλλα χαρακτηριστικά του υδρογόνου θα μπορούσαν να το καταστήσουν πιο επικίνδυνο σε ορισμένες περιπτώσεις.

Επειδή το υδρογόνο έχει το μικρότερο μόριο από όλα τα αέρια, έχει μια μεγαλύτερη τάση να διαφεύγει μέσα από μικρά ανοίγματα σε σχέση με άλλα υγρά ή αέρια καύσιμα. Με βάση τις ιδιότητες του υδρογόνου, όπως η πυκνότητα, ιξώδες, και το συντελεστή διάχυσης στον αέρα, η ροπή του υδρογόνου να διαρρέει μέσα από τις οπές ή στις αρθρώσεις των αγωγών καυσίμου χαμηλής πίεσης μπορεί να είναι μόνο 1.26-2.8 φορές γρηγορότερη από τη διαρροή φυσικού αερίου μέσα από την ίδια οπή (και δεν είναι 3.8 φορές πιο γρήγορα, όπως συχνά θεωρείται όταν ο υπολογισμός βασίζεται αποκλειστικά σε συντελεστές διάχυσης). Πειράματα έχουν δείξει ότι η ροή από αγωγούς φυσικού αερίου είναι στρωτή στις περισσότερες διαρροές των κατοικιών [50]. Επειδή το φυσικό αέριο έχει πάνω από τρεις φορές την πυκνότητα ενέργειας ανά μονάδα όγκου, διαρροή φυσικού αερίου θα οδηγήσει σε μεγαλύτερη απελευθέρωση ενέργειας από μια διαρροή υδρογόνου.

Για πολύ μεγάλες διαρροές από δεξαμενές υψηλής πίεσης, η έκταση της διαρροής περιορίζεται από το την ταχύτητα του ήχου. Λόγω της υψηλότερης ταχύτητας του ήχου (1308 m s^{-1}) στο υδρογόνο, αρχικά θα ξεφύγει πολύ πιο γρήγορα από ό,τι το φυσικό αέριο (ταχύτητα του ήχου του φυσικού αερίου είναι 449 m s^{-1}). Και πάλι, επειδή το φυσικό αέριο έχει περισσότερες από τρεις φορές την πυκνότητα της ενέργειας από το υδρογόνο, η διαρροή φυσικού αερίου θα περιέχει πάντα περισσότερη ενέργεια.

Ορισμένοι χάλυβες υψηλής αντοχής είναι επιρρεπείς σε αστοχία λόγω ευθραυστότητας εξαιτίας του υδρογόνου. Η παρατεταμένη έκθεση σε υδρογόνο, ιδιαίτερα σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις, μπορεί να προκαλέσει στο χάλυβα απώλεια της αντοχής του και να οδηγήσει σε αστοχία του υλικού. Ωστόσο, οι περισσότερες άλλες κατασκευές, δεξαμενές, σωλήνες και τα άλλα υλικά δεν είναι επιρρεπή σε αστοχία ευθραυστότητας λόγω του υδρογόνου. Ως εκ τούτου, με την κατάλληλη επιλογή των υλικών, οι κίνδυνοι για την ασφάλεια από αστοχία ευθραυστότητας λόγω του υδρογόνου θα μπορούσαν να αποφευχθούν.[7]

Σε περίπτωση που θα παρουσιαστεί διαρροή για οποιονδήποτε λόγο, το υδρογόνο θα διαλυθεί στον αέρα πολύ πιο γρήγορα από οποιοδήποτε άλλο καύσιμο, μειώνοντας έτσι γρήγορα τα επίπεδα επικινδυνότητας. Το υδρογόνο είναι το πιο δυναμικό και πιο διαχυτό από τη βενζίνη, το προπάνιο ή το φυσικό αέριο. Ο Πίνακας 9 συγκρίνει ορισμένες ιδιότητες και τα ποσοστά διαρροής για το υδρογόνο και το φυσικό αέριο.

Το μείγμα υδρογόνου / αέρα μπορεί να καεί σε σχετικά ευρεία αναλογία όγκων, μεταξύ 4% και 75% του υδρογόνου στον αέρα. Τα άλλα καύσιμα έχουν πολύ χαμηλότερο εύρος ευφλεκτότητας: το φυσικό αέριο 5.3-15%, το προπάνιο 2.1-10%, και η βενζίνη 1-7.8%. Ωστόσο, η περιοχή ευφλεκτότητας έχει μικρή πρακτική αξία. Σε πολλές πραγματικές καταστάσεις διαρροής, η βασική παράμετρος που καθορίζει εάν μια διαρροή θα αναφλεγεί είναι το κατώτερο όριο ευφλεκτότητας, και κατώτατο όριο ευφλεκτότητας υδρογόνου είναι 4 φορές υψηλότερο από εκείνο της βενζίνης, 1.9 φορές υψηλότερο από αυτό του προπανίου, και ελαφρώς μικρότερο από αυτό του φυσικού αερίου.

Το υδρογόνο έχει πολύ χαμηλή ενέργεια ανάφλεξης (0,02 MJ), περίπου μία τάξη μεγέθους χαμηλότερη από άλλα καύσιμα. Η ενέργεια ανάφλεξης είναι συνάρτηση του λόγου καυσίμου / αέρα, και για το υδρογόνο πρέπει να φθάσει τουλάχιστον περίπου στο 25-30%. Στο χαμηλότερο όριο ευφλεκτότητας, του υδρογόνου η ενέργεια ανάφλεξης είναι συγκρίσιμη με εκείνη του φυσικού αερίου [51]. Το υδρογόνο έχει ταχύτητα φλόγας επτά φορές πιο γρήγορη από ότι το φυσικό αέριο ή η βενζίνη. Μια φλόγα υδρογόνου ως εκ τούτου είναι πιο πιθανό να προχωρήσει σε μια ανάφλεξη ή ακόμη και μια έκρηξη από άλλα καύσιμα. Ωστόσο, η πιθανότητα μιας έκρηξης εξαρτάται με ένα πολύπλοκο τρόπο από την ακριβή αναλογία καυσίμου / αέρα, τη θερμοκρασία και ιδιαίτερα τη γεωμετρία

του κλειστού χώρου. Έκρηξη του υδρογόνου στην ανοικτή ατμόσφαιρα είναι εξαιρετικά απίθανη.

Το κάτω όριο του λόγου καυσίμου / αέρα για την εκρηκτικότητα του υδρογόνου είναι 13-18%, το οποίο είναι δύο φορές υψηλότερο από εκείνο του φυσικού αερίου και 12 φορές υψηλότερο από εκείνο της βενζίνης. Επειδή το κατώτατο όριο ευφλεκτότητας είναι 4%, μια έκρηξη είναι δυνατή μόνο υπό τα πιο απίθανα σενάρια, π.χ., το υδρογόνο θα πρέπει πρώτα να συσσωρεύεται και να φθάσει σε συγκέντρωση 13% σε κλειστό χώρο χωρίς ανάφλεξη, και μόνο τότε μια πηγή ανάφλεξης θα πρέπει να ενεργοποιηθεί. Σε περίπτωση που συμβεί μια έκρηξη, το υδρογόνο έχει τη χαμηλότερη εκρηκτική ενέργεια ανά μονάδα αποθηκευμένης ενέργειας, και μία δεδομένη ποσότητα υδρογόνου θα έχει 22 φορές λιγότερο εκρηκτική ενέργεια από τον ίδιο όγκο γεμάτο με ατμούς βενζίνης. [7]

Η φλόγα του υδρογόνου είναι σχεδόν αόρατη, το οποίο μπορεί να είναι επικίνδυνο επειδή οι άνθρωποι στην περιοχή που γειτνιάζει με μια φλόγα υδρογόνου μπορεί να μην γνωρίζουν καν ότι υπάρχει φωτιά. Αυτό μπορεί να διορθωθεί με την προσθήκη χημικών ουσιών που θα παρέχουν την απαραίτητη φωτεινότητα. Ο χαμηλός συντελεστής εκπομπής της φωτιάς υδρογόνου σημαίνει ότι τα υλικά και οι άνθρωποι από γύρω θα είναι πολύ λιγότερο πιθανό να προκληθεί ανάφλεξη και / ή να προκληθεί ζημιά από ακτινοβολούμενη μεταφορά θερμότητας. Οι καπνοί και η αιθάλη από μια πυρκαγιά βενζίνης αποτελούν κίνδυνο για οποιονδήποτε εισπνεύσει τον καπνό, ενώ οι πυρκαγιές υδρογόνου παράγουν μόνο υδρατμούς (εφόσον δεν αρχίσουν να καίγονται δευτερογενή υλικά).

Το υγρό υδρογόνο παρουσιάζει μια άλλη σειρά ζητημάτων ασφάλειας, όπως ο κίνδυνος εγκαυμάτων λόγω του κρύου, καθώς και την αυξημένη διάρκεια διαρροής ενός κρουγενικού καυσίμου. Μια μεγάλη διαρροή υγρού υδρογόνου έχει κάποια χαρακτηριστικά της διαρροής ενός υγρού καυσίμου όπως η βενζίνη. Ωστόσο, ότι θα διαλυθεί πολύ γρηγορότερα στον αέρα. Ένας άλλος πιθανός κίνδυνος είναι μια βίαιη έκρηξη ενός ζέοντος υγρού και μετατροπή του σε ατμό σε περίπτωση εκτόνωσης λόγω αποτυχίας βαλβίδας ανακούφισης. Σαν συμπέρασμα το υδρογόνο παρουσιάζει ανάλογη επικινδυνότητα με το φυσικό αέριο ή την βενζίνη. Εάν η οικονομία του υδρογόνου πρόκειται να γίνει πραγματικότητα η αντίληψη του κοινού ότι το υδρογόνο είναι ανασφαλές πρέπει να αλλάξει.

Πίνακας 9: Ιδιότητες και ρυθμοί διαρροής υδρογόνου και φυσικού αερίου

Παράμετροι ροής	Υδρογόνο	Φυσικό αέριο
Συντελεστής Διάχυσης (cm ² /s)	0.61	0.16
Ιξώδες (i-poise)	87.5	100
Πυκνότητα (kg/m ³)	0.0838	0.651
Ταχύτητα ήχου (m/s)	1308	449
Σχετικού ρυθμού διαρροής		
Διάχυσης	3.8	1
Γραμμικής ροής	1.23	1
Τυρβώδους ροής	2.83	1
Ηχητικής ροής	2.91	1

4. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΚΥΨΕΛΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

Εισαγωγή

Οι ηλεκτροχημικές διεργασίες χρησιμοποιούνται ευρέως στην τεχνολογία για την μετατροπή χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική και αντιστρόφως, μέσω αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα σε διεπιφάνειες ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη. Οι ηλεκτροχημικές τεχνολογίες διακρίνονται σε τρεις κατηγορίες [52]:

1) Παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Τα ηλεκτροχημικά στοιχεία αυτής της κατηγορίας είναι γνωστά ως κυψέλες καυσίμου ή κελιά καυσίμου ή στοιχεία καυσίμου. Στην άνοδο και την κάθοδο αυτών των στοιχείων λαμβάνουν χώρα αντίστοιχα αντιδράσεις οξειδωσης ενός καυσίμου και αναγωγής ενός οξειδωτικού μέσου, με αποτέλεσμα την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, θερμότητας και την παραγωγή των προϊόντων της συνολικής οξειδοαναγωγικής αντίδρασης.

2) Αποθήκευση ηλεκτροχημικής ενέργειας. Στην κατηγορία αυτή υπάρχουν δύο τύποι ηλεκτροχημικών στοιχείων: οι μπαταρίες και οι ηλεκτροχημικοί πυκνωτές.

3) Ηλεκτροχημικής σύνθεσης. Πρόκειται για κελιά που λειτουργούν καθοδηγούμενα και όχι αυθόρμητα. Η ηλεκτρική ενέργεια προσφέρεται σε ένα ηλεκτροχημικό στοιχείο τέτοιου τύπου με σκοπό την παραγωγή χημικών προϊόντων από διάσπαση των αντιδρώντων που τροφοδοτούνται στο στοιχείο

Όλες οι ηλεκτροχημικές τεχνολογίες, με εξαίρεση τους ηλεκτροχημικούς πυκνωτές, λειτουργούν σε μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος, ανάλογα με τις εκάστοτε ανάγκες. Η επιστημονική έρευνα για τις μπαταρίες και τα στοιχεία ηλεκτροχημικής σύνθεσης έχει φτάσει στο έπακρο ήδη από το δεύτερο μισό του 19^{ου} αιώνα. Η τεχνολογία των κυψελών καυσίμου παρότι έχει επινοηθεί τον 19^ο αιώνα, επιδέχεται ακόμη και σήμερα περαιτέρω μελέτη και ανάπτυξη, προκειμένου να καθιερωθεί η χρήση της σε εφαρμογές ευρείας κλίμακας.

4.1 Ιστορική Αναδρομή [37]

Η ιστορία της κυψέλης καυσίμου ανάγεται πίσω στο δέκατο ένατο αιώνα και χάριν στην εργασία του βρετανού δικαστή και επιστήμονα, Sir William Robert Grove, ο οποίος θεωρείται πατέρας των κυψελίδων καυσίμου. Τα πειράματά του το 1839 στην ηλεκτρόλυση - η χρήση της ηλεκτρικής ενέργειας για να διαχωρίσει το νερό σε υδρογόνο και οξυγόνο - οδήγησαν στην πρώτη αναφορά μιας συσκευής που θα ονομαζόταν αργότερα ως κυψέλη καυσίμου. Ο Grove διαλογίστηκε ότι είναι δυνατό να αντιστραφεί η διαδικασία ηλεκτρόλυσης και να παραχθεί ηλεκτρική ενέργεια από την αντίδραση του οξυγόνου με το υδρογόνο. Για να εξετάσει αυτήν τη θεωρία εσώκλεισε δύο λουρίδες λευκόχρυσου σε χωριστά σφραγισμένα μπουκάλια: ένα που περιείχε υδρογόνο και ένα οξυγόνο. Όταν αυτά βυθίστηκαν σε αραιό θειικό οξύ, ένα ρεύμα άρχισε να ρέει μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων και νερό σχηματίστηκε στα μπουκάλια. Προκειμένου να αυξηθεί η παραχθείσα τάση, ο Grove συνέδεσε αρκετές από αυτές τις συσκευές στη σειρά και δημιούργησε αυτό που ονόμασε “μπαταρία αερίου” (“gas battery”).

Η πρόσφατη ιστορία της κυψέλης καυσίμου ξεκινά στις αρχές της δεκαετίας του '60. Μια αντιπροσωπεία της αμερικανικής κυβέρνησης, η εθνική αεροναυτική και η διαστημική διοίκηση (NASA), έψαχναν έναν τρόπο να τροφοδοτήσουν μια σειρά επερχόμενων επανδρωμένων διαστημικών πτήσεων. Η NASA είχε αποκλείσει ήδη τις μπαταρίες δεδομένου ότι ήταν πάρα πολύ βαριές, την ηλιακή ενέργεια δεδομένου ότι ήταν πάρα πολύ ακριβή καθώς και την πυρηνική ενέργεια λόγω της επικινδυνότητας της, με αποτέλεσμα να αναζητά μια εναλλακτική λύση. Η κυψέλη καυσίμου θεωρήθηκε ως πιθανή λύση και η NASA ανάθεσε διάφορες ερευνητικές συμβάσεις για να αναπτύξει ένα πρακτικό σχέδιο εργασίας. Αυτή η αναζήτηση οδήγησε στην ανάπτυξη της πρώτης μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEM). Το 1955, ο Willard Thomas Grubb, ένας χημικός, τροποποίησε περαιτέρω το αρχικό σχέδιο κυψελών καυσίμου με τη χρησιμοποίηση μιας μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων από σουλφονικό πολυστυρένιο ως ηλεκτρολύτη. Τρία έτη αργότερα ένας άλλος Γερμανός χημικός, ο Leonard Niedrach, επινόησε έναν τρόπο απόθεσης λευκόχρυσου πάνω σε αυτήν τη μεμβράνη και αυτή έγινε γνωστή ως "κυψέλη καυσίμου Grubb- Niedrach" και χρησιμοποιήθηκε στο διαστημικό πρόγραμμα Gemini. Αυτή ήταν η πρώτη εμπορική χρήση των κυψελίδων καυσίμου.

Τέλος, στη δεκαετία του '90, πάνω από 150 έτη μετά από τα πειράματα του Grove, η υπόσχεση της ανέξοδης, καθαρής, ανανεώσιμης ενέργειας άρχισε να γίνεται πραγματικότητα καθώς οι πρώτες βιώσιμες κυψέλες καυσίμου παρουσιάστηκαν. Οι τεχνικές σημαντικές ανακαλύψεις κατά τη διάρκεια της δεκαετίας περιέλαβαν την κατασκευή του πρώτου οχήματος κυψέλης καυσίμου (fuel cell-powered) το 1993 από την καναδική επιχείρηση Ballard. Δύο έτη αργότερα μια στοίβα κυψελών καυσίμου με μια πυκνότητα ισχύος 1 kW ανά λίτρο δημιουργήθηκε από τις Ballard και Daimler-Benz.

Αυτές οι εξελίξεις προετοίμασαν το έδαφος για την εμπορευματοποίηση των κυψελών καυσίμου όπως τις ξέρουμε σήμερα. Στα τελευταία έτη έχουμε δει κυψέλες καυσίμου να εγκαθίστανται σε νοσοκομεία, σχολεία και πολλές από τις σημαντικότερες αυτοκινητοβιομηχανίες να έχουν παρουσιάσει πρωτότυπα αυτοκίνητα τροφοδοτούμενα από κυψέλες καυσίμου. Οι δοκιμές λεωφορείων κυψέλης καυσίμου έχουν πραγματοποιηθεί στο Σικάγο και το Βανκούβερ καθώς και σε άλλες πόλεις στη Βόρεια Αμερική και την Ευρώπη.

4.2 Αρχή λειτουργίας κυψελών καυσίμου

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η αντίστροφη διαδικασία της ηλεκτρόλυσης μετατρέπει το υδρογόνο σε ηλεκτρική ενέργεια μέσω της αντίδρασης του με το οξυγόνο. Αυτή η διαδικασία πραγματοποιείται μέσω των κυψελών (ή κελιών ή στοιχείων) καυσίμου. Το υδρογόνο οδηγείται στις κυψέλες καυσίμου όπου οξειδώνεται ηλεκτροχημικά παρουσία αέρα, με ταυτόχρονη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας. Σχηματικά η λειτουργία ενός στοιχείου καυσίμου περιγράφεται στο εικόνα 4-1.

Συνοπτικά, η αρχή λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου περιγράφεται από τα παρακάτω στάδια:

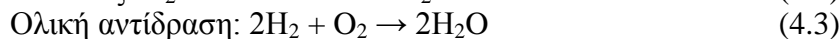
- Τα μόρια του υδρογόνου τροφοδοτούν την άνοδο της κυψέλης, το αρνητικό ηλεκτρόδιο, και διαχέονται στη διεπιφάνεια του ηλεκτρολύτη όπου διαχωρίζονται, σχηματίζοντας ασθενείς δεσμούς υδρογόνου με την επιφάνεια του καταλύτη, που βοηθά να γίνει η αντίδραση οξειδωσης σε θετικά φορτισμένα ιόντα υδρογόνου και ηλεκτρόνια. Η άνοδος και ο καταλύτης είναι τέτοιας κατασκευής ώστε η διάχυση των ατόμων του υδρογόνου να γίνεται με ομογενή τρόπο.

- Τα ηλεκτρόνια τα οποία απελευθερώθηκαν μεταφέρονται μέσω εξωτερικού ηλεκτρικού κυκλώματος προς την άνοδο δημιουργώντας ηλεκτρισμό αφού η μεμβράνη

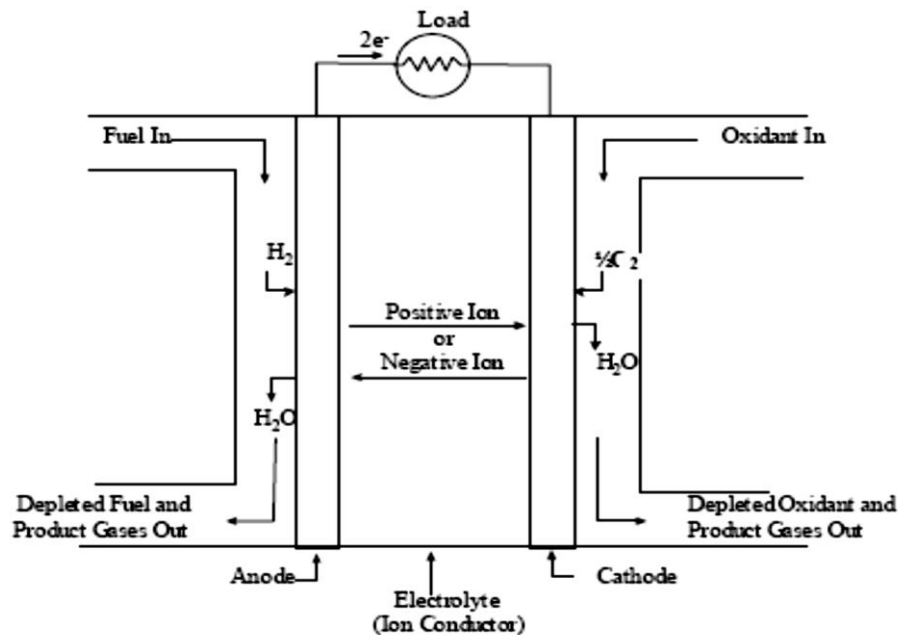
αποτρέπει τη διέλευσή τους μέσω αυτής. Για αυτό το λόγο άνοδος και καταλύτης επιλέγονται αγωγίμα υλικά. Ο καταλύτης είναι ελεύθερος για το επόμενο μόριο υδρογόνου.

- Τα θετικά φορτισμένα ιόντα του υδρογόνου (στην ουσία αναφερόμαστε σε μεμονωμένα πρωτόνια) διαπερνούν τη μεμβράνη. Στην κάθοδο, με τη βοήθεια ενός καταλύτη λευκόχρυσου, το οξυγόνο του αέρα διαχωρίζεται σχηματίζοντας στην επιφάνεια του καταλύτη ασθενείς δεσμούς O-Pt και βοηθά να γίνει η αντίδραση αναγωγής. Κάθε άτομο οξυγόνου φεύγει από τον καταλύτη και συνδυάζεται με δύο ηλεκτρόνια (που προέρχονται από το εξωτερικό κύκλωμα) και με δύο πρωτόνια (που προέρχονται μέσω της μεμβράνης) και σχηματίζουν ένα μόριο νερού. Έτσι η αντίδραση αναγωγής ολοκληρώνεται και ο καταλύτης είναι ελεύθερος για το επόμενο μόριο οξυγόνου. Όπως και πριν, την ομογενή διάχυση του οξυγόνου στον καταλύτη εξασφαλίζει η κατασκευή του ηλεκτροδίου. Τα δύο στρώματα (στηριζόμενου) καταλύτη χρησιμεύουν στην αύξηση της ταχύτητας των αντιδράσεων διάσπασης του μορίου του υδρογόνου και της ένωσης υδρογόνου οξυγόνου για τη δημιουργία νερού, στην άνοδο και στην κάθοδο αντίστοιχα. Συνήθως αποτελείται από ένα πολύ λεπτό στρώμα λευκόχρυσου, Pt, πάνω σε επιφάνεια άνθρακα. Το στρώμα αυτό είναι και το μέρος του καταλύτη το οποίο βρίσκεται σε επαφή με τη μεμβράνη.

Οι χημικές αντιδράσεις οι οποίες χαρακτηρίζουν τα παραπάνω βήματα, συνοψίζονται παρακάτω (4.1, 4.2, 4.3):



Οι παραπάνω αντιδράσεις σε μία απλή κυψελίδα καυσίμου παράγουν περίπου 0.7 Volts. Προκειμένου να παραχθούν μεγαλύτερες (και πρακτικά αξιοποιήσιμες) τάσεις, χρησιμοποιούνται περισσότερες κυψέλες σε σειρά (fuel cell stack).



Εικόνα 4-1: Σχηματική απεικόνιση της αρχής λειτουργίας των κυψελών καυσίμου [53]

4.3 Βαθμός απόδοσης και παραγωγή ενέργειας σε μια κυψέλη καυσίμου

Στην άνοδο, το υδρογόνο αντιδρά, ελευθερώνοντας ενέργεια. Παρόλο που ελευθερώνεται ενέργεια δεν σημαίνει ότι η αντίδραση συνεχίζεται με αμείωτο ρυθμό. Η ενέργεια ενεργοποίησης πρέπει να δίνεται για να ξεπεραστεί ο ενεργειακός λόφος [54]. Αν η πιθανότητα ενός μορίου να έχει αρκετή ενέργεια είναι χαμηλή τότε η αντίδρασή θα εξελιχθεί με πολύ αργό ρυθμό. Οι τρεις κύριοι τρόποι να αντιμετωπίσουμε τους αργούς ρυθμούς αντίδρασης είναι :

- Η χρήση καταλύτη
- Η αύξηση της θερμοκρασίας
- Η αύξηση της περιοχής των ηλεκτροδίων

Η ποσότητα της παραγόμενης ενέργειας (θερμικής και ηλεκτρικής) μιας κυψέλης καυσίμου ισούται με την διαφορά της ελεύθερης ενέργειας του Gibbs μεταξύ των αντιδρώντων και προϊόντων ρευμάτων [54]. Η ενέργεια του Gibbs ορίζεται ως η ενέργεια που είναι διαθέσιμη για την παραγωγή έργου αγνοώντας την συμβολή σε αυτό μεταβολών της πίεσης και του όγκου μεταξύ των αντιδρώντων και προϊόντων ρευμάτων. Επίσης η ενέργεια του Gibbs ισούται με την ενθαλπία αν αφαιρεθεί η ενέργεια που συνδέεται με την μεταβολή της εντροπίας:

$$\Delta G = H - TS \quad (4.4)$$

Σε μια κυψέλη καυσίμου το έργο, είναι η κίνηση των ηλεκτρονίων μέσω του εξωτερικού κυκλώματος της κατανάλωσης. Κατά την παραγωγή ισχύος από τις κυψέλες, ηλεκτρόνια οδεύουν μέσω εξωτερικού κυκλώματος προς την κατανάλωση, ιόντα ρέουν στον ηλεκτρολύτη και αντιδρώντες ύλες τροφοδοτούνται στα ηλεκτρόδια. Όπως σε κάθε διεργασία, έτσι και στις κυψέλες καυσίμου, αντιστάσεις που συνδέονται τόσο με φαινόμενα μεταφοράς μέσα στην κυψέλη όσο και με διαφόρων μορφών ηλεκτρικών αντιστάσεων έχουν ως αποτέλεσμα το παραγόμενο δυναμικό να είναι χαμηλότερο από το θεωρητικά δυνατό.

Επιπλέον ένα μέρος της χημικής ενέργειας των αντιδρώντων μετατρέπεται σε θερμότητα λόγω του μη αντιστρεπτού των μεταβολών. Η ισχύς που παράγεται από κάθε κυψέλη είναι το γινόμενο της διαφοράς δυναμικού μεταξύ των ηλεκτροδίων και του παραγόμενου ηλεκτρικού ρεύματος και δίνεται από την σχέση (4.5) :

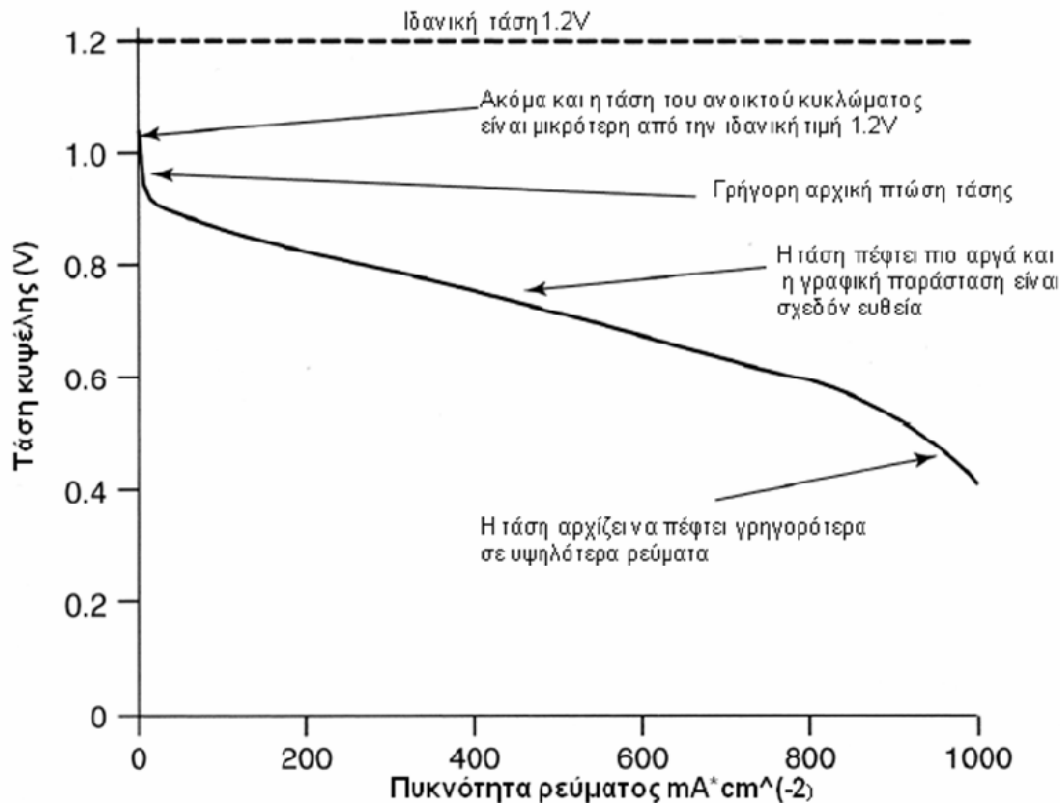
$$P = V \cdot I \quad (4.5)$$

όπου V Volts, I Ampere και P Watt. Η ένταση I εκφράζεται και ανηγμένη στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου δηλαδή mA/cm². Όπως αναφέρθηκε παραπάνω μία τυπική κυψέλη παράγει τάση της τάξεως του 0.7 V, τιμή που εξαρτάται από πολλούς παράγοντες και κυρίως από το σημείο λειτουργίας και τον σχεδιασμό της κυψέλης.

Η μορφή της καμπύλης (εικόνα 4-2) προκύπτει από την σύνθεση των απωλειών εντός της κυψέλης, δίνεται από την συνάρτηση (4.6):

$$F_{\text{απωλειών}} = E_{th} - \Delta V \quad (4.6)$$

όπου E_{th} η θεωρητική παραγόμενη διαφορά δυναμικού και ΔV σύνολο των απωλειών.



Εικόνα 4-2: Καμπύλη τάσεως-ρεύματος κυψέλης καυσίμου [54]

Οι επιμέρους απώλειες είναι οι εξής :

- Απώλειες ενεργοποίησης (Activation losses): Επικρατούν κυρίως στην περιοχή μικρών πυκνοτήτων ρεύματος και οφείλονται στον χαμηλό ρυθμό των αντιδράσεων εντός της κυψέλης.

- Ωμικές απώλειες (Ohmic losses): Επικρατούν στην μεγαλύτερη περιοχή της χαρακτηριστικής καμπύλης, και οφείλονται τόσο στην αντίσταση του ηλεκτρολύτη στην διακίνηση των ιόντων, όσο και την αντίσταση των ηλεκτροδίων στην ροή των ηλεκτρονίων.

- Απώλειες λόγω συγκεντρώσεως των αντιδρώντων ρευμάτων (Concentration losses): Επικρατούν σε όλη την περιοχή αλλά κυρίως στις υψηλές πυκνότητες ρευμάτων. Οφείλονται στην μη σωστή κατανομή των αντιδρώντων ρευμάτων στις επιφάνειες αντιδράσεις.

- Διάχυση καυσίμου στον ηλεκτρολύτη και εσωτερικά ρεύματα: Οι απώλειες αυτές οφείλονται στην ποσότητα του καυσίμου που χάνεται μέσα στον ηλεκτρολύτη και σε μικρότερο βαθμό, στην αγωγή ηλεκτρονίων μέσα από τον ηλεκτρολύτη. Ο ηλεκτρολύτης θα πρέπει να μεταφέρει μόνο ιόντα. Παρόλα αυτά ένα μικρό ποσοστό διάχυσης καυσίμου και ροής ηλεκτρονίων είναι πάντα αναπόφευκτο. Αξιοσημείωτη επίδραση έχει το φαινόμενο αυτό κυρίως στην τάση ανοικτού κυκλώματος των κυψελών που λειτουργούν σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Γενικά οι παραπάνω παράγοντες δεν έχουν την ίδια βαρύτητα για όλους τους τύπους κυψελών καυσίμου και η δράση τους σχετίζεται άμεσα με τις συνθήκες λειτουργίας. Οι απώλειες μάζας είναι σημαντικές μόνο για μεγάλες τιμές ρεύματος. Σε ένα καλοσχεδιασμένο σύστημα, με επαρκή τροφοδοσία καυσίμου και οξυγόνου, και για μικρές τιμές ρεύματος, οι απώλειες αυτές θα έχουν πολύ μικρή τιμή. Σε κυψέλες που λειτουργούν σε χαμηλές θερμοκρασίες, πολύ σημαντικό ρόλο παίζουν οι απώλειες ενεργοποίησης, ειδικά σε χαμηλές τιμές ρεύματος, καθώς και οι ωμικές απώλειες. Σε

κυψέλες υψηλών θερμοκρασιών το κύριο πρόβλημα είναι οι ωμικές απώλειες, ενώ σε κυψέλες που χρησιμοποιούν καύσιμα όπως η μεθανόλη κυρίαρχες είναι οι απώλειες ενεργοποίησης, που εμφανίζονται και στην άνοδο και στην κάθοδο[54].

Για μία μεγάλη περιοχή πυκνοτήτων ρεύματος, η παραγόμενη τάση παραμένει σταθερή άρα και ο ηλεκτρικός βαθμός απόδοσης της κυψέλης. Αυτό αποτελεί σημαντικό πλεονέκτημα έναντι των άλλων ενεργειακών μηχανών όπου το εύρος λειτουργίας υψηλής απόδοσης είναι περιορισμένο.

Εκτός από ηλεκτρική ενέργεια, παράγεται και θερμότητα. Η ισχύς της θερμότητας αυτής, ισούται με την διαφορά της παραγόμενης διαφοράς δυναμικού από την θεωρητική τιμή επί την ένταση του ρεύματος και δίνεται από την σχέση (4.7) :

$$P_{th} = (E_{th} - V_{operation}) \cdot I \quad (4.7)$$

Η ολική ηλεκτρική απόδοση της κυψέλης ισούται με τον λόγο της παραγόμενης ενέργειας προς την θερμογόνο δύναμη του υδρογόνου και γενικά του καυσίμου που καταναλώνεται και δίνεται σύμφωνα με όσα έχουν αναφερθεί από την σχέση (4.8): [54]

$$n = \frac{\Delta \bar{g}_{\text{φαντιδρω ντων}} - \Delta \bar{g}_{\text{φπρωιό ντων}}}{\Delta \bar{h}_f} \quad (4.8)$$

Αντίστοιχα η μέγιστη θερμοδυναμική απόδοση της κυψέλης είναι ο λόγος της διαφοράς της ενέργειας του Gibbs ($\Delta \bar{g}_f$) προς την θερμογόνο δύναμη ($\Delta \bar{h}_f$) του H₂ και δίνεται από την σχέση (4.9): [54]

$$n_{\max} = \frac{\Delta \bar{g}_f}{\Delta \bar{h}_f} \quad (4.9)$$

Η μεταβολή αυτή της ενέργειας του Gibbs, μειώνεται αυξανόμενης της θερμοκρασίας γιατί το παραγόμενο νερό περιέχει ένα σημαντικό ποσό αισθητής θερμότητας που δεν μπορεί να μετατραπεί σε ηλεκτρισμό χωρίς την χρήση ενός επιπλέον θερμοδυναμικού κύκλου ηλεκτροπαραγωγής. Επομένως η μέγιστη απόδοση των κυψελών καυσίμου μειώνεται αυξανόμενης της θερμοκρασίας.

4.4 Τύποι κυψέλων καυσίμου

Υπάρχουν διάφοροι τύποι κυψέλων καυσίμου. Η διαφορετικότητά τους έγκειται στο είδος του ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιείται στον κάθε τύπο. Με τη σειρά του, ο ηλεκτρολύτης καθορίζει την θερμοκρασία λειτουργίας της κάθε κυψέλης. Έτσι, οι κυψέλες καυσίμου μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο κατηγορίες, σε αυτές που λειτουργούν σε υψηλές θερμοκρασίες και σε αυτές που λειτουργούν σε χαμηλές. Στις κυψέλες καυσίμου χαμηλής θερμοκρασίας περιλαμβάνονται οι κυψέλες καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEM), οι αλκαλικές κυψέλες καυσίμου (AFC), οι κυψέλες καυσίμου φωσφορικού οξέος (PAFC) και οι κυψέλες καυσίμου καύσης μεθανόλης (DMFC), με θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας 10-200 °C. Στις κυψέλες καυσίμου υψηλής θερμοκρασίας εμπίπτουν οι κυψέλες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (SOFC) και οι κυψέλες τηγμένου άλατος (MCFC), με θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας 650-1000 °C. Στον πίνακα 9 συνοψίζονται τα κυριότερα είδη κυψελών καυσίμου και τα βασικά χαρακτηριστικά τους.

4.4.1 Κυψέλες καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEM)

Η έρευνα πάνω στις κυψέλες καυσίμου, ιδιαίτερα όσον αφορά την εφαρμογή τους στην τροφοδότηση οχημάτων, αυτή τη στιγμή είναι επικεντρωμένη κυρίως στον τύπο PEM για αυτό παρουσιάζεται παρακάτω αναλυτικότερα. Οι κυψέλες μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (Proton Exchange Membrane Fuel Cells) χρησιμοποιούν ως ηλεκτρολύτη στερεά πολυμερή, ενώ τα ηλεκτρόδια περιέχουν καταλύτη λευκόχρυσου (Pt). Οι PEM λειτουργούν σε αρκετά χαμηλές θερμοκρασίες (~80 °C) σε πιέσεις 1 έως 4 ατμόσφαιρες, με αποτέλεσμα η εκκίνηση της λειτουργίας τους να γίνεται γρήγορα. Η συνολική τους απόδοση αγγίζει το ποσοστό του 60%. Για τη λειτουργία τους χρειάζονται υδρογόνο, οξυγόνο από τον αέρα και νερό, ενώ δεν απαιτούν διαβρωτικά υλικά όπως οι άλλες κυψέλες, με αποτέλεσμα την αύξηση της διάρκειας ζωής τους. Η ισχύς που παράγει μια τέτοια κυψέλη κυμαίνεται μεταξύ των 50 και 250 kW. Ο συγκεκριμένος τύπος κυψέλης είναι αρκετά ευαίσθητος σε μη καθαρά καύσιμα. Τα μειονεκτήματά τους είναι το κόστος τους, λόγω των καταλυτών Pt και η ευαισθησία τους στην δηλητηρίαση από το μονοξείδιο του άνθρακα. Οι κυψέλες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης βρίσκουν εφαρμογή τόσο στις μεταφορές όσο και σε ακίνητες εγκαταστάσεις. [53].

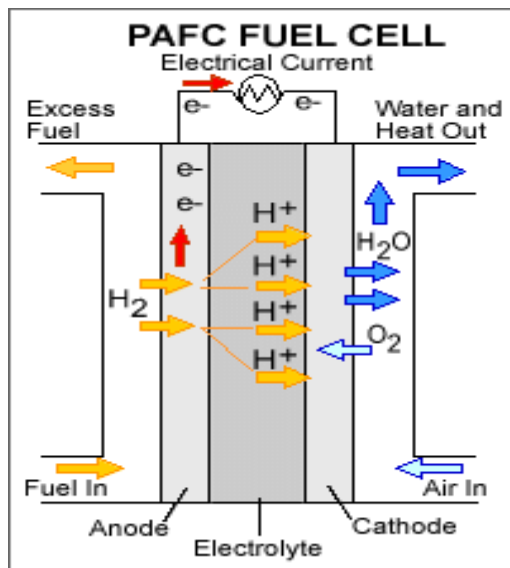
Πίνακας 10: Τα κυριότερα είδη κυψελίδων καυσίμου και τα βασικά χαρακτηριστικά τους [55].

	EMFC	DMFC	AFC	PAFC	MCFC	SOFC
Ηλεκτρολύτης	Πολυμερική Μεμβράνη	Πολυμερική Μεμβράνη	Διάλυμα KOH/H ₂ O	Φωσφορικό Οξύ	Τήγμα άνθρακα	YSZ
Ιοντικός Φορέας	H ⁺	H ⁺	OH ⁻	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻
Θερμοκρασία Λειτουργίας	30-100 °C	0-80 °C	50-200 °C	150-220 °C	600-700 °C	700-1000 °C
Καταλύτης	Pt	Pt-PtRu	Pt	Pt	Ni	Περοβσκίτες
Καύσιμο	H ₂	CH ₃ OH	H ₂	H ₂	H ₂ , CO, CH ₄	H ₂ ,CO
Πυκνότητα Ισχύος (kW/m²)	3.8-6.5	~0.6	~1	0.8-1.9	1.5-2.6	0.1-1.5
Χρόνος Έναρξης	sec-min	sec-min		Hours	Hours	hours

4.4.2 Η φωσφορική κυψέλη καυσίμου (Phosphoric Acid Fuel Cell)

Η PAFC που φαίνεται στην εικόνα 4-3, θεωρείται ο πιο ανεπτυγμένος τύπος κυψέλης καυσίμου και το σύστημα 200W είναι το μόνο εμπορικά διαθέσιμο και με μεγάλη εμπειρία λειτουργίας. Ο ηλεκτρολύτης είναι πυκνό φωσφορικό οξύ επιτρέποντας την λειτουργία της κυψέλης σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες περίπου 200 °C και σε πιέσεις από 1 έως 4 ατμόσφαιρες. Η ηλεκτρική ισχύς της κυψέλης είναι 55% και η ανοχή σε ρύπους είναι μεγαλύτερη με αποτέλεσμα την πιο απλή επεξεργασία του καυσίμου. Η ψύξη της κυψέλης αυτής επιτυγχάνεται με συμπιεσμένο βραστό νερό. Επειδή ο ηλεκτρολύτης είναι ένα υγρό, η εξάτμιση και η μεταφορά πρέπει να ελέγχονται

προσεκτικά. Οι PAFC χρησιμοποιούν ηλεκτροκαταλύτες από πλατίνα στα ηλεκτρόδια της κυψέλης, αυτό περιορίζει το ποσό του μονοξειδίου του άνθρακα που μπορεί να ανεχθεί η κυψέλη προτού αρχίσει η μείωση της απόδοσης της. Η διάβρωση (από τον όξινο υγρό καταλύτη) των συστατικών του άνθρακα, κυρίως των υποστηριγμάτων άνθρακα των στρωμάτων του καταλύτη, προκαλεί μείωση του χρόνου ζωής των PAFC. Άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν την εξασθένηση της απόδοσης είναι τα κατακάθια από σωματίδια πλατίνας και το πλημμύρισμα του ηλεκτρολύτη, λόγω των αλλαγών στις ιδιότητες του υλικού σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Οι PAFC είναι οι μόνες που επιτυγχάνουν διάρκεια ζωής των 40000 ωρών ή και ακόμη καλύτερα υπό προϋποθέσεων παραγωγής. Χρησιμοποιείται σε εφαρμογές συμπαραγωγής μέσης ισχύος, κυρίως παραγωγής ζεστού νερού χρήσης και θέρμανσης. Έχει επίσης αρχίσει να αναπτύσσεται για μεγάλα εργοστάσια ηλεκτροπαραγωγής (1εως 10 MW)[54].

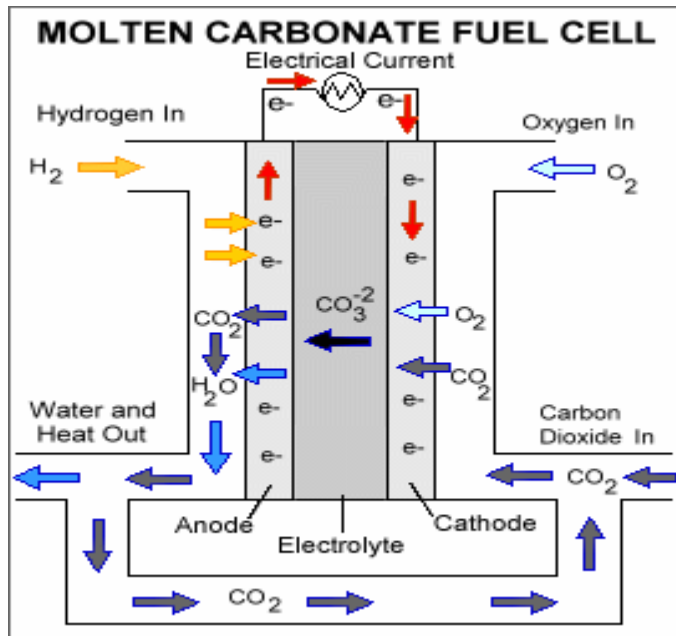


Εικόνα 4-3: Κυψέλη Καυσίμου τύπου PAFC [56]

4.4.3 Η κυψέλη καυσίμου τηγμένων καρβιδίων (Molten Carbonate Fuel Cell)

Χρησιμοποιεί ένα σύνθετο ηλεκτρολύτη ενώσεων αλκαλικών-μεταλλικών καρβιδίων και λειτουργεί σε θερμοκρασία 650 °C και πίεση 1-8 ατμόσφαιρες. Έχουν την υψηλότερη ηλεκτρική απόδοση κυψέλης (60-65%) και λόγω υψηλής θερμοκρασίας μπορεί να γίνει εσωτερική αναμόρφωση και έτσι παρουσιάζουν ευελιξία ως προς την χρήση διαφορετικών καυσίμων και δεν απαιτούν επεξεργαστή καυσίμου. Λόγω της ευαισθησίας των υλικών της σε μηχανικές και θερμικές τάσεις παρουσιάζει κακή δυναμική συμπεριφορά, μικρότερο χρόνο ζωής και υψηλό κόστος. Παράγουν υψηλής ποιότητας αποβαλλόμενη θερμότητα, η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την επεξεργασία του καυσίμου και συμπαραγωγή ενέργειας, για την εσωτερική αναμόρφωση μεθανίου και την συμβατική παραγωγή ηλεκτρισμού. Η αποβαλλόμενη θερμότητα είναι σε επαρκή θερμοκρασία για την παραγωγή ροής ατμού υψηλής πίεσεως για βιομηχανικές διαδικασίες. Η απορριπτόμενη θερμότητα ανακτάται για συμπαραγωγικές εφαρμογές ενώ λόγω της υψηλής θερμοκρασίας των απορριπτόμενων αερίων της αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε θερμοδυναμικούς κύκλους ηλεκτροπαραγωγής με αεριοστρόβιλο και ατμοστρόβιλο. Χρησιμοποιούνται σε συστήματα συμπαραγωγής σε κτίρια γραφείων, νοσοκομεία., ξενοδοχεία κ.α. και σε μεγάλους σταθμούς ισχύος.

Το μειονέκτημα της υψηλής λειτουργικής θερμοκρασίας των MCFC είναι ότι ο ηλεκτρολύτης λιωμένου ανθρακικού άλατος συντίθεται για ένα πιο διαβρωτικό περιβάλλον. Ωστόσο, τα υλικά που χρησιμοποιούνται σε αυτές πρέπει να είναι ανθεκτικά σε υψηλές λειτουργικές θερμοκρασία και σε διαβρώσεις. Τα υλικά των MCFC, τα οποία επιδεικνύουν την απαραίτητη αντοχή στην διάβρωση και είναι σε λογικές τιμές είναι κυρίως κράματα ανοξειδωτού ατσάλιου, κεραμικά συστατικά και ημιαγώγιμα οξειδία [54]. Ο τύπος MCFC παρουσιάζεται στην εικόνα 4-4.

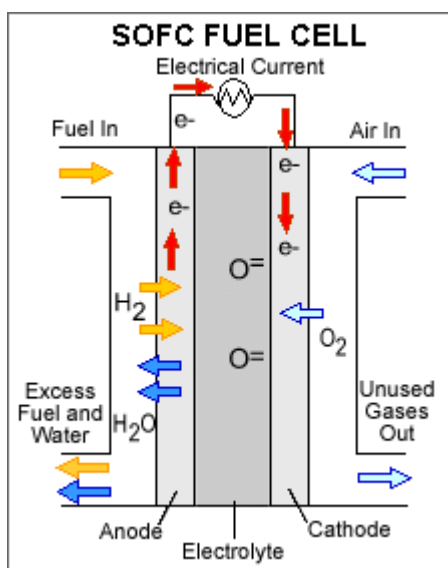


Εικόνα 4-4: Κυψέλη Καυσίμου τύπου MCFC [56]

4.4.4 Η κυψέλη καυσίμου στερεών οξειδίων (Solid Oxide Fuel Cell-SOFC)

Η SOFC κυψέλη (εικ. 4-5) χρησιμοποιεί στερεό ηλεκτρολύτη από οξείδιο του ζirkονίτη (ZrO_2) εμποτισμένο με μικρή ποσότητα (Y_2O_3) και λειτουργεί στην υψηλότερη θερμοκρασία από όλους τους άλλους τύπους, στους 950-1000 °C. Προσφέρει υψηλή ηλεκτρική απόδοση κυψέλης στο διάστημα 55-60% καθώς και μεγάλη ευελιξία ως προς την χρήση διαφορετικών καυσίμων με την δυνατότητα εσωτερικής αναμόρφωσης. Υπάρχουν δύο διαφορετικές γεωμετρίες SOFC που αναπτύσσονται: η κυλινδρική και η επίπεδη. Το κυλινδρικό είναι πιο αναπτυγμένο και το προτεινόμενο για χρήση σε μεγάλες εμπορικές και βιομηχανικές εφαρμογές συμπαραγωγής ισχύος και επιτόπου παραγωγής ισχύος. Γενικά οι SOFC χρησιμοποιούνται για οικιακά συστήματα, μέσης και μεγάλης ισχύος συστήματα συμπαραγωγής, συστήματα προώθησης πλοίων και τα τελευταία χρόνια γίνεται διερεύνηση της καταλληλότητας τους για χρήση και στην αυτοκινητοβιομηχανία [54].

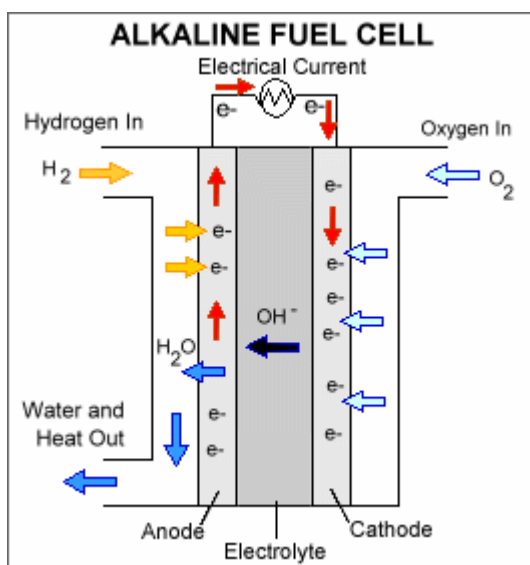
Γενικά οι SOFC εμφανίζουν σημαντικά προτερήματα έναντι άλλων κυψελών. Πρόκειται για συστήματα ιδιαίτερα απλά στην κατασκευή τους, μιας και ο ηλεκτρολύτης είναι στερεός, δεν υπάρχει υγρή φάση όπως σε άλλους τύπους κυψελών. Ένας άλλος λόγος που απλουστεύει τη δομή τους είναι το γεγονός ότι δεν απαιτείται ανακυκλοφορία του CO_2 . Φυσικά οι υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας έχουν ως αποτέλεσμα την ενσωμάτωσή τους σε υβριδικά συστήματα συμπαραγωγής και να μην χρειάζονται καταλύτες από πολύτιμα μέταλλα, που εμφανίζουν μεγάλο κόστος.



Εικόνα 4-5: Κυψέλη Καυσίμου τύπου SOFC [56]

4.4.5 Αλκαλικές κυψέλες καυσίμου (Alkaline Fuel Cell)

Αυτού του τύπου οι κυψέλες έχουν δοκιμασθεί επί μακρόν από την NASA σε διαστημικές αποστολές και μπορούν να λειτουργήσουν με απόδοση που φτάνει το 70%. Ο ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιούν είναι το αλκαλικό υδροξείδιο καλίου. Μέχρι προσφάτως το κόστος τους δεν επέτρεπε την εμπορική εφαρμογή τους ωστόσο ορισμένες εταιρείες εξετάζουν τρόπους μείωσης του κόστους και βελτίωση της λειτουργικής ευελιξίας αυτών των κυψελών καυσίμου [54,57]. Η AFC φαίνεται στην εικόνα 4-6.

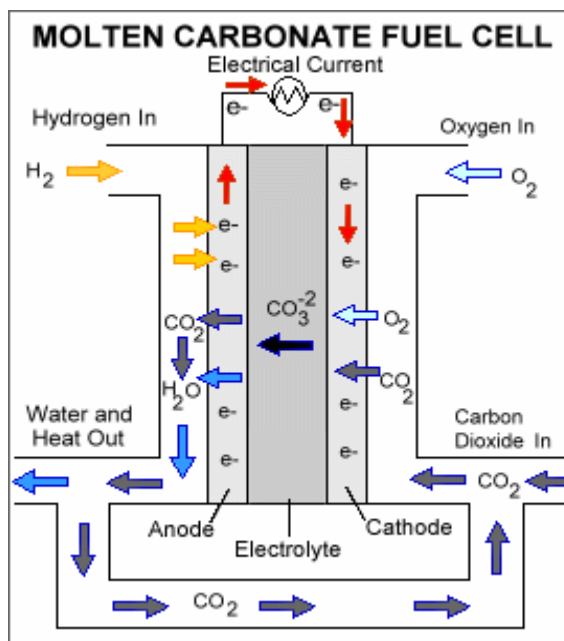


Εικόνα 4-6: Κυψέλη Καυσίμου τύπου AFC [56]

4.4.6 Κυψέλες καυσίμου μεθανόλης (Direct Methanol Fuel Cell DMFC)

Αυτές οι κυψέλες καυσίμου μοιάζουν με τις κυψέλες ανταλλαγής πρωτονίων στο ότι και οι δύο χρησιμοποιούν ως ηλεκτρολύτη μια πολυμερή μεμβράνη. Ωστόσο στην

DMFC, η άνοδος έλκει μόνη της απευθείας το υδρογόνο από την υγρή μεθανόλη, περιορίζοντας την ανάγκη αναμόρφωσης του καυσίμου. Έτσι οι κυψέλες αυτές χρησιμοποιούν την μεθανολή κατευθείαν σαν καύσιμο. Η κυψέλη μετατρέπει την μεθανόλη σε πρωτόνια, ελεύθερα ηλεκτρόνια και διοξείδιο του άνθρακα. Η μόνη απώλεια σε αυτή την μετατροπή ενέργειας είναι ο ατμός και το οξείδιο του άνθρακα που παράγεται. Το παραγόμενο διοξείδιο του άνθρακα είναι το ένα τρίτο του CO₂ που παράγεται σε μια MEK. Οι κυψέλες MCFC (εικ. 4-7) αναμένεται να παρουσιάσουν αποδόσεις της τάξης του 40% λειτουργώντας σε θερμοκρασίες μεταξύ 50-80 °C. [54].



Εικόνα 4-7: Κυψέλη Καυσίμου τύπου DMFC [56]

4.4.7 Κυψέλες αναγεννώμενου (ανακυκλωμένου) καυσίμου (Regenerative Fuel Cell)

Αποτελώντας ένα νεότερο μέλος της οικογένειας κυψελών καυσίμου, οι κυψέλες ανακυκλωμένου καυσίμου θα μπορούσαν να αποτελέσουν μια ελκυστική μορφή πηγής ενέργειας κλειστού βρόγχου. Καθαρό νερό διασπάται σε υδρογόνο και οξυγόνο από ένα ηλεκτροδιαλύτη τροφοδοτούμενο με ηλιακή ενέργεια. Το υδρογόνο και το οξυγόνο διοχετεύονται στην κυψέλη καυσίμου, η οποία παράγει ηλεκτρισμό, θερμότητα και νερό. Το σχηματιζόμενο νερό ανατροφοδοτείται στον ηλιακό ηλεκτροδιαλύτη και η διαδικασία επαναλαμβάνεται. Έρευνα πάνω σε αυτή την κατηγορία κυψέλης καυσίμου πραγματοποιείται από την NASA και άλλους φορείς σε διεθνές επίπεδο [54].

Το κύριο πλεονέκτημα των RFC είναι ότι η χωρητικότητα της αποθηκευόμενης ενέργειας είναι ανεξάρτητη από το μέγεθος της. Αντί της χημικής ενέργειας που αποθηκεύεται εσωτερικά, όπως στην μπαταρία, οι RFC παράγει υδρογόνο (H₂) και οξυγόνο (O₂) αέρια τα οποία μπορούν να αποθηκεύονται σε δεξαμενές, ξεχωριστές από την RFC. Αυτό οδηγεί σε μεγαλύτερη δυνατή χωρητικότητα αποθήκευσης ενέργειας σε σύγκριση με μπαταρίες για έναν ισοδύναμο όγκο (ή μάζας). Επίσης, η αποθήκευση H₂ που είναι ένα πολυ-λειτουργικό καύσιμο, μπορεί να καλύψει άλλες ενεργειακές ανάγκες, όπως το μαγείρεμα, τη θέρμανση, καθώς και ως καύσιμο για τα οχήματα. Τέλος, μία RFC να αντικαταστήσει δύο μεμονωμένες μονάδες ηλεκτρόλυσης και κυψέλης καυσίμου, με αποτέλεσμα πιθανώς χαμηλότερο κόστος, τα υλικά, το μέγεθος και το βάρος. [58]

Τα μειονεκτήματα των RFC περιλαμβάνουν: (1) χαμηλή εμπορική διαθεσιμότητα, (2) σύμπλοκο συστήματα που επί του παρόντος δεν είναι πλήρως κατανοητό, (3) η απαίτηση αποθήκευσης υδρογόνου, (4) περιορισμένη χωρητικότητα αποθήκευσης υδρογόνου, (5) ασφάλεια και αξιοπιστία του συστήματος, (6) η απόδοση του κύκλου είναι περίπου 30-50%, με τη χρήση O_2 . Η απόδοση μπορεί να βελτιωθεί με τη χρήση χωριστών μονάδων ηλεκτρόλυσης και κυψέλης καυσίμου, που είναι γνωστή ως "διακριτά αναστρέψιμη κυψέλη". Αυτή η διαμόρφωση επιτρέπει την ανεξάρτητη βελτιστοποίηση των ηλεκτροδίων τόσο για ηλεκτρόλυση όσο για την κυψέλη καυσίμου.[58]

4.4.8 Βιολογικές κυψέλες καυσίμου

Οι Biofuelcells είναι ηλεκτροχημικές συσκευές που μετατρέπουν τη χημική ενέργεια ενός βιοκαυσίμου σε ηλεκτρική ενέργεια. Είναι ένα είδος κυψέλης καυσίμου, όπου ένας βιοκαταλύτης χρησιμοποιείται για να μετατρέψει τη χημική ενέργεια ενός καυσίμου σε ηλεκτρική ενέργεια, αντί των μεταλλικών καταλυτών (πλατίνα και κράματα λευκόχρυσου) μίας παραδοσιακής κυψέλης καυσίμου. Οι Biofuelcells συνήθως χωρίζονται σε δύο κατηγορίες: μικροβιακές και ενζυματικές βιοκυψέλες. Οι μικροβιακές απασχολούν ζωντανά κύτταρα για την κατάλυση της οξειδωσης των καυσίμων στην επιφάνεια της ανόδου. Έχουν το πλεονέκτημα να είναι σε θέση να καταλύουν την πλήρη οξειδωση των βιοκαυσίμων και έχουν μεγάλη διάρκεια ζωής (έως και 3-5 χρόνια), αλλά μαστίζονται από χαμηλή πυκνότητα ισχύος (0.0010 έως 0.09 mW/cm^2) λόγω της αργής μεταφοράς καυσίμου κατά μήκος των κυτταρικών μεμβρανών. Οι ενζυματικές χρησιμοποιούν ένζυμα για την κατάλυση της οξειδωσης των καυσίμων στην επιφάνεια της ανόδου. Έχουν το πλεονέκτημα της υψηλότερης πυκνότητας ισχύος ($1.65 - 4.1$ mW/cm^2), αλλά περιορίζονται από ατελή οξειδωση του καυσίμου και συχνά χαμηλή διάρκεια ζωής. [59]

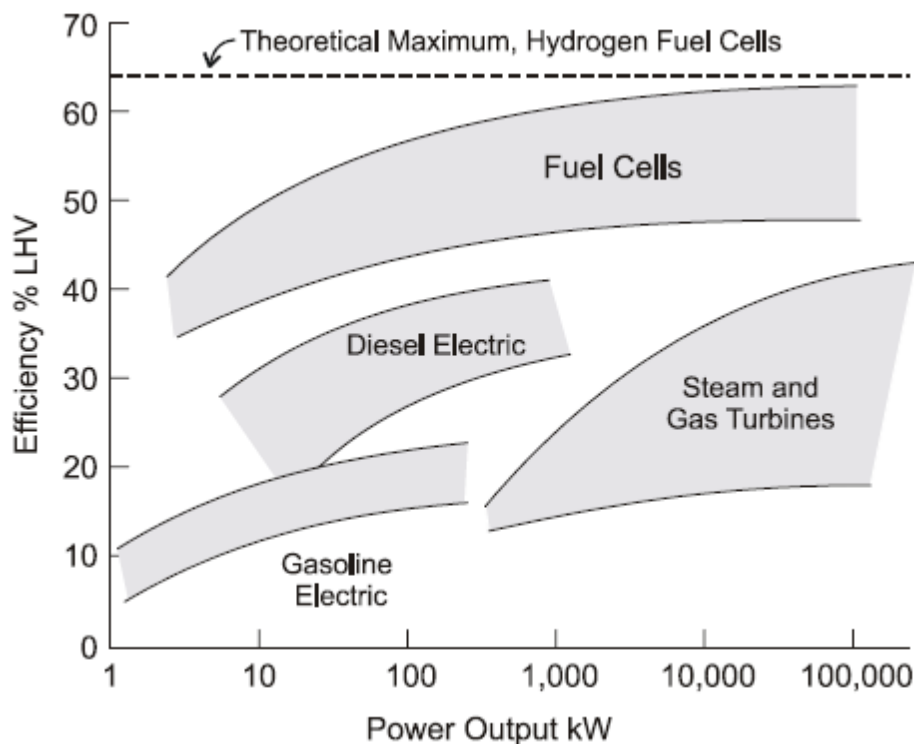
4.4.9 Κυψέλες μετάλλου/αέρα

Ο πιο συνηθισμένος τύπος κυψέλης σ' αυτήν τη κατηγορία είναι η μπαταρία ψευδαργύρου και αέρα, αν και υπάρχουν στο εμπόριο και κυψέλες αλουμινίου/αέρα και μαγνησίου/αέρα. Η βασική αρχή λειτουργίας είναι ότι στο αρνητικό ηλεκτρόδιο το μέταλλο αντιδρά με κάποιο αλκαλικό ηλεκτρολύτη και σχηματίζει το αντίστοιχο οξείδιο ή υδροξείδιο. Έτσι τα ηλεκτρόνια που ελευθερώνονται περνούν από το εξωτερικό ηλεκτρικό κύκλωμα και φθάνουν στην κάθοδο όπου είναι διαθέσιμα για την αντίδραση μεταξύ νερού και οξυγόνου (του αέρα) προς τον σχηματισμό περισσότερων ιόντων υδροξυλίου. Η αντίδραση στην κάθοδο είναι η ίδια με αυτήν στις κυψέλες αλκαλικού ηλεκτρολύτη. Τα οξείδια του μετάλλου ή τα υδροξείδια παραμένουν διαλυμένα μέσα στον ηλεκτρολύτη. Όπως μπορεί να δει κανείς η άνοδος καταναλώνεται κατά τη λειτουργία της κυψέλης, εφόσον το μέταλλο από το οποίο αποτελείται λαμβάνει μέρος στις αντιδράσεις, αλλά και ο ηλεκτρολύτης πρέπει να ανανεώνεται για να απομακρύνονται τα οξείδια και τα υδροξείδια που προαναφέραμε. Για το λόγο αυτό θα ήταν καλύτερα να χαρακτηριστούν ως μηχανικά επαναφορτιζόμενες μπαταρίες. Γενικά τα συστήματα αυτά έχουν καλή απόδοση και χρησιμοποιούνται συνήθως σε εφαρμογές που απαιτούν χαμηλές ισχύς για μεγάλα χρονικά διαστήματα [54].

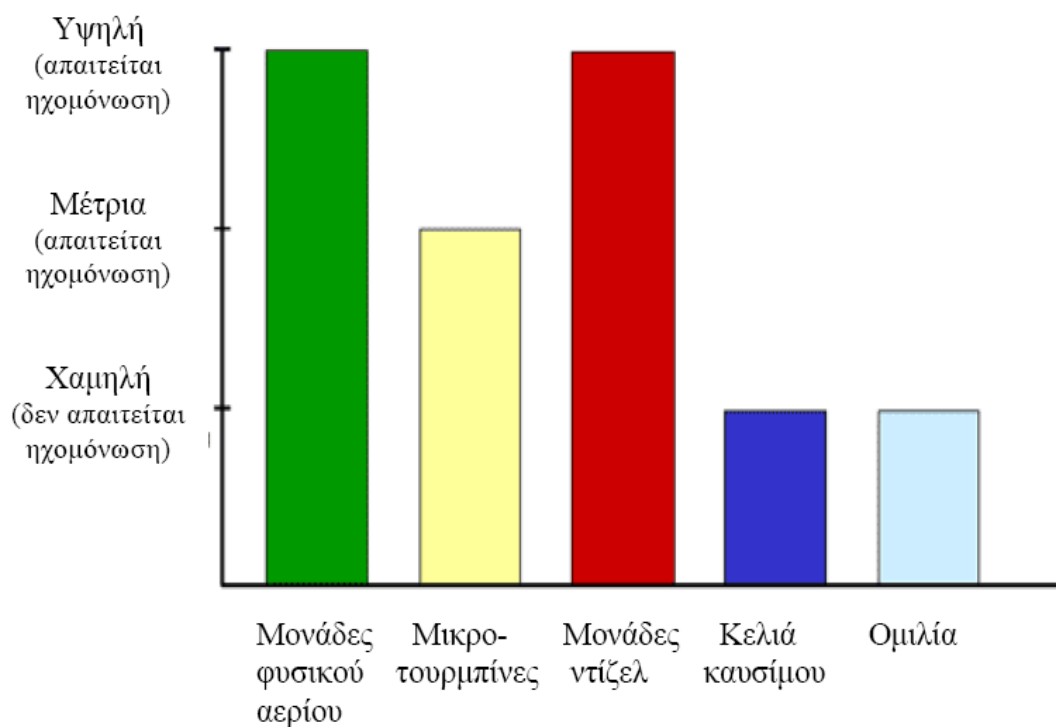
4.5 Πλεονεκτήματα των κυψελών καυσίμου

Οι κυψέλες καυσίμου, συγκρινόμενες με τα υπόλοιπα συστήματα παραγωγής ενέργειας, συγκεντρώνουν αρκετά πλεονεκτήματα. Καταρχήν, είναι φιλικές προς το

περιβάλλον, αφού τα μόνα παραπροϊόντα που προέρχονται από την καύση του H_2 είναι νερό και θερμότητα. Επίσης η απόδοσή τους είναι αρκετά μεγάλη, αφού η τιμή της δεν περιορίζεται από τον κύκλο Carnot, όπως συμβαίνει με τις μηχανές εσωτερικής καύσης. Η υπεροχή των κυψελών καυσίμων απεικονίζεται στο εικόνα 4-8, όπου συγκρίνεται η αποδοτικότητα τους με αυτή των υπόλοιπων συμβατικών μηχανών που χρησιμοποιούνται σήμερα. Η απόδοσή τους μάλιστα μπορεί και να αγγίξει το 90% σε συστήματα συμπαραγωγής με εκμετάλλευση της παραγόμενης θερμότητας. Οι κυψέλες καυσίμου μπορούν να λειτουργούν συνεχώς και επιδεικνύουν μεγάλη προσαρμοστικότητα στις ενεργειακές απαιτήσεις, ενώ παράγουν συνεχές ρεύμα μεγάλης σταθερότητας, γεγονός σημαντικό σε ευαίσθητους τομείς όπως η μικροηλεκτρονική. Θεωρούνται αξιόπιστες αφού δεν έχουν κινητά μέρη, ενώ άλλο ένα πλεονέκτημα είναι η χαμηλή θερμοκρασία λειτουργίας αρκετών τύπων κυψελών. Τέλος, λειτουργούν αθόρυβα γεγονός που επιτρέπει την εγκατάστασή τους σε κοντινές αποστάσεις από οικισμούς. Μια σύγκριση των εκπεμπόμενων θορύβων των διαφόρων συστημάτων ενέργειας φαίνεται στην εικόνα 4-9, όπου το μέγεθος του θορύβου που εκπέμπεται από μια κυψέλη καυσίμου είναι συγκρίσιμο με αυτό που προκύπτει από μια ομιλία και αρκετά μικρότερο από τις υπόλοιπες συμβατικές μηχανές.



Εικόνα 4-8: Σύγκριση της απόδοσης των διάφορων συστημάτων παραγωγής ενέργειας[60]



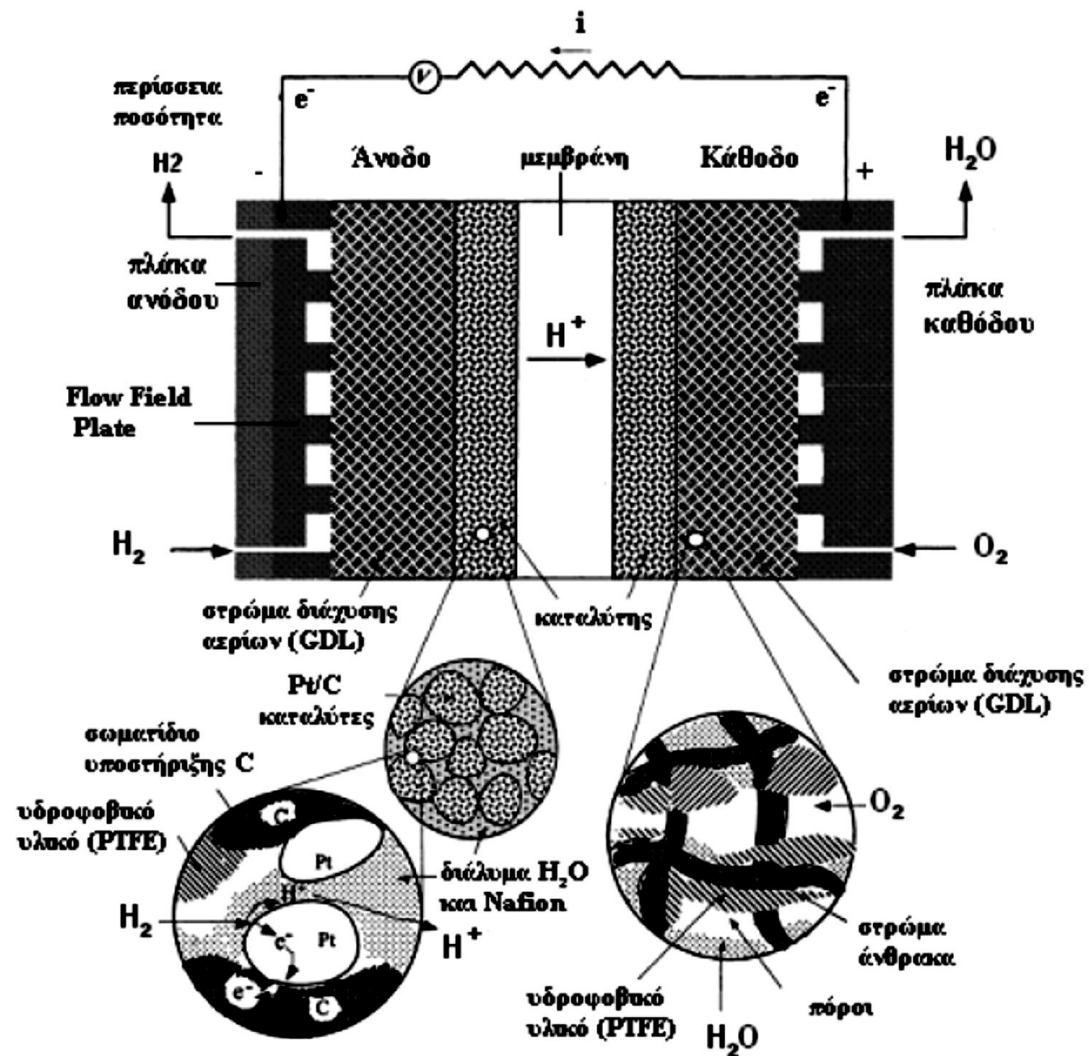
Εικόνα 4-9: Σύγκριση της εκπομπής θορύβων διαφόρων συστημάτων παραγωγής ενέργειας [37]

4.6 Αναλυτική περιγραφή κυψέλης PEM

4.6.1 Δομή της κυψέλης

Η αποδοτικότητα της κυψέλης καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων είναι συνάρτηση των δομικών στοιχείων που την απαρτίζουν. Ένας παράγοντας που κατέχει σημαντική θέση στην εύρυθμη λειτουργία της είναι η διαχείριση του νερού.

Η κυψέλη πρέπει να ανατροφοδοτείται με τα αέρια αντιδρώντα και να συλλέγεται το προϊόν της αντίδρασης τους, που είναι το νερό. Η διαχείριση του νερού μέσα στην κυψέλη είναι μία κύρια δραστηριότητα που πρέπει να προβλεφθεί διότι συσχετίζεται άμεσα με την αγωγιμότητα της μεμβράνης και με την αντίδραση της αναγωγής στην κάθοδο της κυψέλης. Στην εικόνα 4-10 παρουσιάζεται η εσωτερική δομή της κυψέλης.



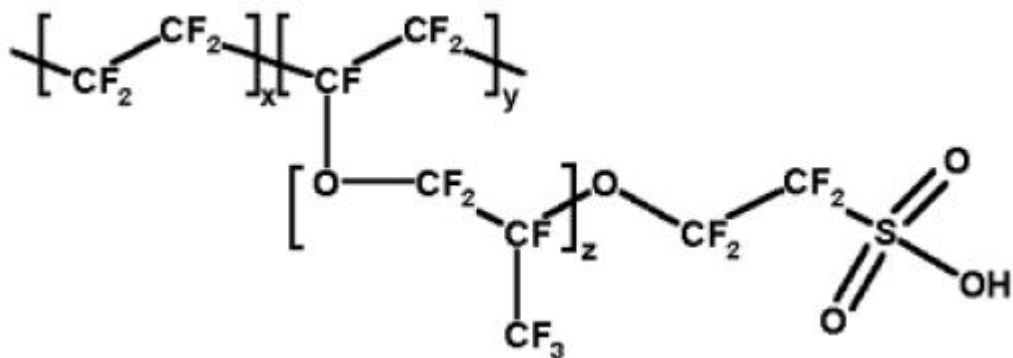
Εικόνα 4-10: Εσωτερική δομή κυψέλης καυσίμου PEM [61]

Τα κύρια δομικά στοιχεία της είναι:

- η μεμβράνη πρωτονίων (Proton Exchange Membrane-PEM)
- τα ηλεκτρόδια ανόδου και καθόδου
- το στρώμα διάχυσης αερίων (Gas Diffusion Layer-GDL)
- η πλάκα ροής αερίων (Flow Field Plate) και η διπολική πλάκα
- η συστοιχία κυψελών καυσίμου (stack)

4.6.2 Πολυμερική Μεμβράνη

Η μεμβράνη της κυψέλης αποτελείται συνήθως από έναν 25-200 μm λεπτό ηλεκτρολύτη που είναι αγωγίμος για τα πρωτόνια. Η μεμβράνη αυτή πρέπει να είναι επίσης αεροστεγής, να είναι μονωτής για τα ηλεκτρόνια και να έχει μεγάλη μηχανική και θερμική αντοχή σε περίπτωση μεταβολής της πίεσης. Οι ηλεκτρολύτες των κυψελών καυσίμου PEMFC αποτελούνται από μία πολυμερή μεμβράνη σε στερεά μορφή. Το πιο συνηθισμένο πολυμερές που χρησιμοποιείται σήμερα είναι το Nafion που κατασκευάζεται από την εταιρεία DuPont (εικόνα 4-11) και έχει δομικές ομοιότητες με το Teflon.

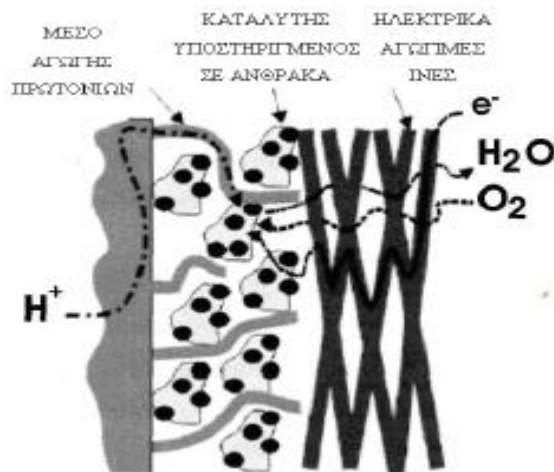


Εικόνα 4-11: Δομή του πολυμερές Nafion (C₇H_F13O₅S C₂F₄) [37]

Από την εικόνα μπορούμε να διακρίνουμε τρεις περιοχές. Η πρώτη περιοχή είναι ο κορμός των φθοροανθράκων (-CF₂-CF-CF₂-), η οποία επαναλαμβάνεται εκατοντάδες φορές μέσα στη μεμβράνη. Η δεύτερη περιοχή αποτελείται από την πλευρική αλυσίδα (O-CF₂-CF-CF₃)-O-CF₂-CF₂- και συνδέει τον κορμό με την τρίτη περιοχή που αποτελείται από ιόντα θεικού οξέος SO₃⁻. Συνεπώς, καθώς διασπάται το μόριο του υδρογόνου στην άνοδο, τα μονατομικά κατιόντα υδρογόνου H⁺ εισέρχονται στη μεμβράνη και μεταπηδούν από ένα μόριο SO₃ στο επόμενο [62]. Για να επιτευχθεί αυτό, η μεμβράνη πρέπει να είναι ενυδατωμένη για να είναι αγωγίμη για τα H⁺. Για το λόγο αυτό η θερμοκρασία λειτουργίας πρέπει να διατηρείται σε χαμηλά επίπεδα. Όλη αυτή η λειτουργία επιδεικνύει πόσο απαραίτητη και σημαντική είναι η διαχείριση του νερού μέσα στην κυψέλη καυσίμου. Στην πράξη η κυψέλη καυσίμου λειτουργεί κάτω από τους 100 °C, ενώ σε περιπτώσεις που λειτουργούν κυψέλες καυσίμου πάνω από τους 100 °C, πρέπει να επικρατούν συνθήκες υψηλής πίεσης ώστε το νερό να διατηρείται σε υγρή μορφή.

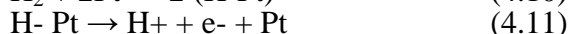
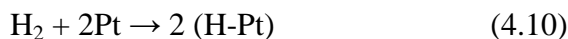
4.6.3 Ηλεκτρόδια

Τα ηλεκτρόδια μαζί με τη μεμβράνη αποτελούν την MEA (Membran Electrode Assembly). Το βασικό χαρακτηριστικό των ηλεκτροδίων είναι η καταλυτική τους ενεργότητα, καθώς οι ηλεκτροκαταλυτικές αντιδράσεις στις οποίες βασίζεται η λειτουργία της κυψέλης λαμβάνουν χώρα σε αυτά. Το καταλυτικό στρώμα βρίσκεται σε επαφή τόσο με το στρώμα διάχυσης αερίου όσο και με την ηλεκτρολυτική μεμβράνη, ώστε και τα τρία είδη που συμμετέχουν στην λειτουργία της κυψέλης καυσίμου (δηλαδή τα αντιδρώντα αέρια, τα πρωτόνια και τα ηλεκτρόνια) να μπορούν να έρθουν σε επαφή με το καταλυτικό στρώμα. Ο τρόπος μεταφοράς των αντιδρώντων αερίων, των ηλεκτρονίων και των πρωτονίων μέσω του ηλεκτροδίου φαίνεται στην εικόνα 4-12 [63].



Εικόνα 4-12: Μεταφορά αερίων, ηλεκτρονίων και πρωτονίων στο ηλεκτρόδιο μίας κυψέλης καυσίμου τύπου PEM [63].

Ως καταλύτης χρησιμοποιείται λευκόχρυσος ο οποίος είναι αναγκαίος για αυξήσει τους ρυθμούς αναγωγής του οξυγόνου, το οποίο είναι απαραίτητο, διότι η αντίδραση της καθόδου είναι περίπου εκατό φορές αργότερη από την αντίδραση της οξείδωσης του υδρογόνου. Στην πραγματικότητα η αντίδραση που πραγματοποιείται στην κυψέλη καυσίμου είναι πιο πολύπλοκη [62], [64]. Στην άνοδο, το υδρογόνο αντιδρά με το λευκόχρυσο και στη συνέχεια διασπάται σε πρωτόνια και ηλεκτρόνια σύμφωνα με τις αντιδράσεις (4.10), (4.11):



Ο δεσμός μεταξύ Pt και H είναι ούτε αρκετά ασθενής έτσι ώστε να γίνεται εύκολη η διάσπαση του μοριακού υδρογόνου, ούτε αρκετά ισχυρός έτσι ώστε το ατομικό υδρογόνο να διατίθεται άμεσα για χρήση στην κυψέλη. Αυτό το χαρακτηριστικό είναι που ξεχωρίζει το λευκόχρυσο ως καταλύτη. Πρέπει να σημειωθεί το γεγονός ότι λόγω του υψηλού κόστους του λευκόχρυσου, τα ηλεκτρόδια κατασκευάζονται από πορώδη άνθρακα, στον οποίο γίνεται ομοιόμορφη διασπορά μορίων λευκόχρυσου, τα οποία προσκολλώνται στα άτομα του άνθρακα. Με αυτόν τον τρόπο ελαχιστοποιείται το κόστος παραγωγής των ηλεκτροδίων.

4.6.4 Στρώμα Διάχυσης Αερίου

Τα ηλεκτρόδια μίας κυψέλης PEM βρίσκονται πλήρως διεσπαρμένα σε στρώματα διάχυσης αερίου (gas diffusion layers, GDL). Ο ρόλος των GDL είναι πολλαπλός. Αποτελούν το μέσο για την διάχυση του αντιδρώντος αερίου, παρέχουν στην MEA την απαιτούμενη μηχανική σταθερότητα, αποτελούν δίοδο για την ροή των ηλεκτρονίων από και προς τα καταλυτικά στρώματα και απομακρύνουν το παραγόμενο νερό από την επιφάνεια του καθοδικού ηλεκτροδίου. Το υλικό που χρησιμοποιείται για την κατασκευή τους είναι ο άνθρακας, είτε σε μορφή υφάσματος (carbon cloth), είτε σε συμπαγή μορφή (carbon paper), με πάχος 100-300 μm . Το υλικό κατασκευής επιλέγεται έτσι ώστε να άγει το ρεύμα το οποίο εισέρχεται από την άνοδο και εξέρχεται από την κάθοδο. Το μέγεθος των πόρων παίζει καθοριστικό ρόλο στην απόδοση της κυψέλης. Μεγάλου όγκου πόροι βοηθούν στην πιο εύκολη μεταφορά των αερίων αλλά ταυτόχρονα περιορίζεται ο όγκος του αγωγίμου υλικού με αποτέλεσμα την αύξηση της αντίστασης και μείωσης του παραγόμενου ρεύματος. Το αντίστροφο ισχύει για μικρούς πόρους. Το στρώμα διάχυσης αερίου βρίσκεται εναποθετημένο σε ένα υδρόφοβο στρώμα πολυτετραφθοροαιθυλενίου

(Teflon). Το υδρόφοβο υπόστρωμα χρησιμοποιείται για την αποφυγή συγκράτησης του νερού στους πόρους του στρώματος διάχυσης αερίου, καθώς τέτοιου είδους συμπίκνωση νερού στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου θα προκαλούσε κατάληψη των ενεργών θέσεων του καταλύτη και επακόλουθη απενεργοποίηση του [55, 65].

4.6.5 Διπολικές Πλάκες

Σε επαφή με τα στρώματα υποστήριξης βρίσκεται υλικό (υπό μορφή πλάκας) το οποίο έχει διττό ρόλο στη λειτουργία της κυψέλης. Κατά πρώτον, καθορίζει το πεδίο ροής (flow field) των αερίων και κατά δεύτερον συλλέγει το παραγόμενο ρεύμα. Οι πλάκες αυτές ορίζουν ένα πεδίο ροής στα εισερχόμενα αέρια. Αυτό γίνεται με τη βοήθεια καναλιών τα οποία βρίσκονται στη μία πλευρά της πλάκας με τέτοιο τρόπο ώστε το πεδίο να είναι ομοιογενές και να μεγιστοποιείται η απόδοση. Επίδραση στην απόδοση έχουν παράγοντες όπως το πλάτος και το βάθος των καναλιών αυτών. Βλέπουμε δηλαδή πως η κατασκευή των καναλιών επηρεάζει το πεδίο ροής των αερίων όπου με τη σειρά του επηρεάζει την αποδοτικότητα της κυψέλης. Εξάλλου η κατασκευή των καναλιών καθορίζει και την αποτελεσματική εισροή και εκροή του απαραίτητου για τη λειτουργία της κυψέλης νερού. Δεύτερος σκοπός κάθε πλάκας είναι αυτός της συλλογής του παραγόμενου ρεύματος. Προκειμένου το ηλεκτρικό ρεύμα αυτό να διέλθει εκτός της κυψέλης μεταφέρεται από την άνοδο στο στρώμα υποστήριξης και στη συνέχεια στην πλάκα. Αυτή τροφοδοτεί το εξωτερικό κύκλωμα και στη συνέχεια το ρεύμα διέρχεται στην πλάκα της καθόδου. Με βάση τα παραπάνω, οι διπολικές πλάκες θα πρέπει να χαρακτηρίζονται από υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα (>10 S/cm), θερμική αγωγιμότητα (20 W/mK), μηχανική αντοχή, μη διαπερατότητα στα αέρια και χαμηλό κόστος.

Εν γένει, δύο είδη υλικών χρησιμοποιούνται στην κατασκευή των διπολικών πλακών: σύνθετα μεταλλικά υλικά και σύνθετα υλικά από γραφίτη. Καθώς οι διπολικές πλάκες εκτίθενται σε ένα εξαιρετικά διαβρωτικό περιβάλλον (pH 2-3 και θερμοκρασία 60-80 °C), η χρήση απλών μετάλλων όπως αστάλι, Al, Ti, Ni δεν ενδείκνυται, καθώς η διάβρωση των μετάλλων αυτών θα οδηγούσε στην δημιουργία οξειδωμένου στρώματος στην επιφάνεια της διπολικής πλάκας με επακόλουθη μείωση της ηλεκτρικής της αγωγιμότητας, αλλά επίσης και την διάχυση μεταλλικών ιόντων προς την πολυμερική μεμβράνη με αποτέλεσμα την μείωση της ιοντικής της αγωγιμότητας. Για τους λόγους αυτούς, χρησιμοποιούνται μεταλλικά υλικά επικαλυμμένα με στρώμα κάποιου αγώγιμου πολυμερούς ή νιτριδίων διαφόρων μετάλλων. Επίσης σύνθετα υλικά άνθρακα με διάφορα πολυμερή, ρητίνες ή άλλα ενισχυτικά μέσα χρησιμοποιούνται στην κατασκευή διπολικών πλακών [37].

4.6.6 Διαχείριση νερού

Η σωστή διαχείριση του νερού στις κυψέλες PEM είναι πολύ σημαντική, καθώς μπορεί να περιορίσει την απόδοση τους και τον χρόνο λειτουργίας τους. Η διαχείριση του νερού αφορά δύο σκέλη: (i) συμπίκνωση νερού στα στρώματα διάχυσης αερίων και (ii) αφυδάτωση της πολυμερικής μεμβράνης. Πηγή και των δύο σκελών του προβλήματος είναι το χαμηλό θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας των κυψελών αυτού του τύπου.

Υπάρχουν δύο αιτία της συμπίκνωσης νερού στα στρώματα διάχυσης αερίων. Μπορεί να οφείλεται είτε σε συμπίκνωση του νερού που παράγεται κατά την λειτουργία της κυψέλης, ως προϊόν της συνολικής οξειδοαναγωγικής αντίδρασης (αφορά μόνο το ηλεκτρόδιο της καθόδου), ή μπορεί να οφείλεται σε συμπίκνωση των υδρατμών που περιέχονται στην αέρια τροφοδοσία (μέσω κορεστών) για τη εφύγρανση της πολυμερικής μεμβράνης. Και στις δύο περιπτώσεις, τα μόρια του νερού καταλαμβάνουν τις ενεργές θέσεις του καταλύτη κι εμποδίζουν την ρόφηση των αερίων αντιδρώντων, με αποτέλεσμα την υποβάθμιση της λειτουργίας και της απόδοσης της κυψέλης. Η αφυδάτωση της

πολυμερικής μεμβράνης οφείλεται στην λεγόμενη ηλεκτρο-οσμωτική ροή. Ο όρος αυτός αναφέρεται στην μετανάστευση των μορίων του νερού λόγω της αγωγής πρωτονίων από την άνοδο προς την κάθοδο διαμέσου της μεμβράνης, με αποτέλεσμα την μείωση της περιεκτικότητας του νερού στην πλευρά της μεμβράνης που συνορεύει με το διαμέρισμα της ανόδου. Η αφυδάτωση της μεμβράνης οδηγεί σε μείωση της ιοντικής της αγωγιμότητας και κατ' επέκταση σε μείωση της απόδοσης της κυψέλης [53]. Τα προβλήματα αυτά μπορούν να περιοριστούν με χρήση κατάλληλων υλικών για την δημιουργία των στρωμάτων διάχυσης αερίων (προσθήκη υδρόφοβων ομάδων, όπως Teflon) και με προσεκτικό σχεδιασμό του αντιδραστήρα. Ωστόσο, η διαχείριση του νερού στις κυψέλες PEM αποτελεί μια σημαντική παράμετρο που εμποδίζει την άμεση εμπορική εφαρμογή τους [55].

4.7 Χρήσεις των Κυψέλων Καυσίμων

Ως αποτέλεσμα της ευελιξίας του μεγέθους των κυψελών καυσίμου, η τεχνολογία μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε εφαρμογές σε ένα ευρύ φάσμα των ενεργειακών αναγκών. Αυτό είναι ένα μοναδικό χαρακτηριστικό των κυψελών καυσίμου και του δυναμικού εύρους της εφαρμογής τους από συστήματα μερικών watt έως MW. Ο πίνακας 11 παρουσιάζει ορισμένες τυπικές εφαρμογές κυψελών καυσίμου για διαφορετικούς τύπους κυψελών καυσίμου.

Πίνακας 11: Τυπικές χρήσεις των κυψελών καυσίμων [66]

ΤΥΠΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ	Εξοπλισμός φορητών ηλεκτρονικών συσκευών			Αυτοκίνητα, Πλοία και οικιακή συμπαραγωγή			Παραγωγή ενέργειας, συμπαραγωγή και λεωφορεία		
	1	10	100	1K	10K	100K	1M	10M	
ΒΑΣΙΚΑ ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ	Υψηλότερη πυκνότητα ενέργειας από τις μπαταρίες, ταχύτερη φόρτιση			Δυνατότητα για μηδενικές εκπομπές ρύπων, μεγαλύτερη απόδοση			Υψηλότερη απόδοση, λιγότερη ρύπανση, αθόρυβη λειτουργία		
ΙΣΧΥΣ (W)	1	10	100	1K	10K	100K	1M	10M	
ΚΛΙΜΑΚΑ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ ΓΙΑ ΚΑΘΕ ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ									

Οι εφαρμογές κυψελών καυσίμου μπορούν να χαρακτηριστούν είτε ως κινητές είτε ως σταθερές εφαρμογές. Οι κινητές εφαρμογές περιλαμβάνουν κατά κύριο λόγο μεταφορικά συστήματα και φορητές ηλεκτρονικές συσκευές, ενώ οι σταθερές εφαρμογές περιλαμβάνουν κυρίως τη συνδυασμένη παραγωγή θερμότητας και συστημάτων παραγωγής ενέργειας τόσο για οικιακές όσο και εμπορικές ανάγκες. Παρακάτω αναφέρονται, εφαρμογές κυψελών καυσίμου για μεταφοράς, φορητό ηλεκτρονικό εξοπλισμό, και συνδυασμένη παραγωγή θερμότητας και ηλεκτρισμού.

4.7.1 Εφαρμογές στα Μεταφορικά μέσα

Αυτοκίνητα

Όλοι οι παγκοσμίως κορυφαίοι κατασκευαστές αυτοκινήτων έχουν σχεδιάσει τουλάχιστον ένα πρωτότυπο όχημα με κυψέλες καυσίμου. Μερικοί κατασκευαστές αυτοκινήτων (Toyota, Ford) έχουν επιλέξει η τροφοδοσία των κυψελών καυσίμου να γίνεται με μεθανόλη, ενώ άλλοι προτίμησαν να χρησιμοποιήσουν το καθαρό υδρογόνο (η Opel έχει χρησιμοποιήσει υγρό υδρογόνου, η General Motors έχει αποθηκεύσει το υδρογόνο σε μορφή υδριδίου). Βραχυπρόθεσμα υπάρχει μια γενική τάση για τους κατασκευαστές αυτοκινήτων να χρησιμοποιούν αναμορφωμένη μεθανόλη ως καύσιμο για την κυψέλη καυσίμου. Ωστόσο, πάνω σε μακροπρόθεσμη βάση το υδρογόνο παραμένει η επιλογή καυσίμου για την πλειοψηφία των κατασκευαστών αυτοκινήτων.

Από το 1994, η Daimler-Benz σε συνεργασία με τη Ballard, δημιούργησε μια σειρά από αυτοκίνητα που κινούνται με PEMFC. Τα πρώτα από αυτά τα οχήματα τροφοδοτούνταν με υδρογόνο, και το 1997 η Daimler-Benz κυκλοφόρησε ένα αυτοκίνητο με καύσιμο μεθανόλης με ένα εύρος 640 χιλιομέτρων. Το 1996, η Toyota κατασκεύασε ένα επιβατικό αυτοκίνητο με καύσιμο υδρογόνο (αποθήκευση σε μεταλλικό υδρίδιο) με κυψέλη καυσίμου / υβριδικό μπαταρίας, και ακολούθησε, το 1997 αυτοκίνητο με καύσιμο μεθανόλη που κατασκευάστηκε στην πλατφόρμα RAV4. Η Renault και PSA-Peugeot-Citroen εργάζονται σήμερα για τη βελτίωση του σχεδιασμού με βάση τα αποτελέσματα που προκύπτουν από το πρωτότυπο FEVER. Οι General Motors, Volkswagen, Volvo, Honda, Chrysler, Nissan, και Ford επίσης ανακοίνωσαν σχέδια για την κατασκευή πρωτοτύπων PEMFC αυτοκινήτων που λειτουργούν με υδρογόνο, μεθανόλη, ή βενζίνη. Οι International Fuell Cell, Plug Power, και Ballard Power Systems συμμετέχουν σε χωριστά προγράμματα για την κατασκευή από 50 έως 100 kW συστήματα κυψελών καυσίμου για αυτοκίνητα [66].

Πρόγραμμα NECAR

Το πρόγραμμα NECAR, που άρχισε το 1994, σχεδιάστηκε σε 4 φάσεις που οδηγούν σε 4 πρότυπα ηλεκτρικών οχημάτων. Ο στόχος του προγράμματος αυτού ήταν να δείξει τη σκοπιμότητα ενός τέτοιου οχήματος και στη συνέχεια να βελτιωθεί η τεχνολογία του κατά τη διάρκεια καθενός από τα στάδια σχεδιασμού. Το τελευταίο της σειράς είναι το NECAR 4, το οποίο χρησιμοποιεί το 5-θέσιο A-Class της Mercedes όχημα ως πλατφόρμα. Ενσωματώνοντας ένα PEMFC με αποθηκευμένο υδρογόνο σε κρυογονικές δεξαμενές, προσφέρει μέγιστη ταχύτητα 145 km/h και μία αυτονομία λειτουργίας 450 km. Ένας συμπίεστης διατηρεί την κυψέλη καυσίμου υπό πίεση. Αέρας και υδρογόνο περνάει μέσα από έναν υγραντήρα και από θερμικό εναλλάκτη πριν εισέλθουν στην κυψέλη καυσίμου. Ένας συμπυκνωτής ανακτά το νερό που παράγεται από την κυψέλη καυσίμου. Ένας εναλλάκτης αέρος αποβάλλει την υπερβολική θερμότητα. Το NECAR 4 μπορεί να επιταχύνει από 0 σε 60 km / h σε 6 δευτερόλεπτα.

Λεωφορεία

Το 1993, Ballard Power Systems έδειξε ένα 10m ελαφράς διέλευσης λεωφορείο με 120 kW σύστημα κυψελών καυσίμου, ακολουθούμενη από 200 kW, σε 12 μέτρων βερέας διέλευσης λεωφορείο το 1995. Τα λεωφορεία αυτά δεν χρησιμοποιούν μπαταρίες πρόωσης και λειτουργούν με συμπίεμένο υδρογόνο ως καύσιμο. Το 1997, η Ballard προώθησε 205 kW PEMFC μονάδες για ένα μικρό στόλο πλήρους μεγέθους λεωφορείων με καύσιμο υδρογόνο, στο Σικάγο, Ιλλινόις, και Βανκούβερ, Βρετανική Κολούμπια. [66]

4.7.2 Εξοπλισμός Φορητών Ηλεκτρονικών συσκευών

Εκτός από τις μεγάλης κλίμακας παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, μικρές κυψέλες καυσίμου θα μπορούσαν να αντικαταστήσουν τις μπαταρίες για τη χρησιμοποίηση της ηλεκτρικής ενέργειας σε ηλεκτρονικά προϊόντα, όπως κινητά τηλέφωνα, φορητούς υπολογιστές, φωτογραφικές μηχανές και video. Μικρές κυψέλες καυσίμων θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για την ενέργεια των τηλεπικοινωνιών δορυφόρων, αντικαθιστώντας ή βελτιώνοντας τους ηλιακούς συλλέκτες. Μικρο-μηχανικές κυψέλες καυσίμου θα μπορούσαν να τροφοδοτήσουν τσιπ υπολογιστών. Τέλος, λεπτές κυψέλες καυσίμου θα μπορούσαν με ασφάλεια να παράγουν ενέργεια για βιολογικές εφαρμογές, όπως ακουστικά βαρηκοΐας και βηματοδότες [66]. Σε αντίθεση με τις εφαρμογές μεταφοράς όπου οι κυψέλες καυσίμου είναι σε ανταγωνισμό με τους κινητήρες εσωτερικής καύσης για την παραγωγή έμμεσης μηχανικής παραγωγής, στις φορητές ηλεκτρονικές συσκευές οι κυψέλες καυσίμου είναι σε ανταγωνισμό με τις συσκευές, όπως μπαταρίες για να παράγουν ηλεκτρική ισχύ. Ως αποτέλεσμα οι κυψέλες καυσίμου μπορούν να προσφέρουν μια βιώσιμη εναλλακτική λύση και οι αρκετά χαμηλής ισχύς κυψέλες καυσίμου βρίσκονται στο στάδιο της κατασκευής για συγκεκριμένες εφαρμογές.

4.7.3 Συνδυασμένης παραγωγής θερμότητας και ενέργειας

Η πρωταρχική σταθερή εφαρμογή της τεχνολογίας των κυψελών καυσίμου είναι η συνδυασμένη παραγωγή ηλεκτρισμού και θερμότητας, για κτίρια, βιομηχανικές εγκαταστάσεις ή εφεδρικές γεννήτριες. Επειδή η απόδοση της παραγωγής ενέργειας των συστημάτων των κυψελών καυσίμου είναι σχεδόν ανεπηρέαστη από το μέγεθος, η αρχική σταθερή ανάπτυξη των εργοστασίων έχει ως επίκεντρο την ανάπτυξη μικρότερων, χωρητικότητας πολλών εκατοντάδων kW έως MW. Τα εργοστάσια τροφοδοτούνται κυρίως με φυσικό αέριο, και λειτουργούν αυτόνομα. Τέτοιες σταθερές εγκαταστάσεις έχει δημιουργηθεί χρησιμοποιώντας την τεχνολογία των PEMFC, AFC, PAFC, MCFC, SOFC [66].

5. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΥΔΡΙΔΙΑ

Εισαγωγή

Ήταν γνωστό γύρω στα τέλη του 19^{ου} αιώνα, ότι τα μέταλλα που ανήκουν στις ομάδες IA και VA του περιοδικού πίνακα αντιδρούν άμεσα, με υδρογόνου για να σχηματίσουν υδρίδια μετάλλου. Αυτά τα μέταλλα, σχηματίζουν ωστόσο, σταθερά υδρίδια μετά την αντίδραση με υδρογόνο, έτσι ώστε το υδρογόνο να μην μπορεί να εκροφηθεί εύκολα. Περί τα τέλη της δεκαετίας του 1960, διαπιστώθηκε ότι τα κράματα που δημιουργούνται από το συνδυασμό μετάλλων που σχηματίζουν υδρίδια με εκείνα που δεν απορροφούν το υδρογόνο θα μπορούσαν εύκολα να απορροφήσουν και να εκροφήσουν το υδρογόνο στην ατμόσφαιρα σε κανονική πίεση και θερμοκρασία. Αυτοί οι συνδυασμοί μετάλλων ονομάστηκαν κράματα αποθήκευσης υδρογόνου.

Η αντίδραση υδρογόνωσης για να σχηματιστεί υδρίδιο μετάλλου ρυθμίζεται από την εξωτερική πίεση υδρογόνου ή τη θερμοκρασία των κραμάτων, και είναι δυνατόν να ελέγχεται με τη χρήση αυτών των παραμέτρων. Το υδρογόνο έχει το ίδιο μηχανική ενέργεια με τη μορφή της πίεσης του αερίου. Η διαμόρφωση και η αποσύνδεση του υδριδίου είναι εξώθερμη και ενδόθερμη αντίδραση, αντίστοιχα, που μας επιτρέπει να πάρουμε θερμική ενέργεια. Βάσει αυτών των σχέσεων, είναι δυνατόν να ληφθεί θερμική ενέργεια από τη χρησιμοποίηση μηχανικής ενέργειας του αερίου υδρογόνου, και αντιστρόφως, να εκροφήσει αέριο υδρογόνο μέσω της κατανάλωσης θερμικής ενέργειας για τη χρήση του αερίου για μηχανικό έργο. Αν τα κράματα απορροφήσουν ιόντα υδρογόνου που παράγονται ηλεκτροχημικά, σε αντικατάσταση του αερίου υδρογόνου, το ηλεκτρικό φορτίο των ιόντων υδρογόνου μπορεί να αφαιρεθεί για να κρατήσει το υδρίδιο μετάλλου σε ηλεκτρική ουδετερότητα, έτσι που μας επιτρέπει να αποθηκεύσουμε ηλεκτρική ενέργεια. Με αυτόν τον τρόπο, με τη χρήση διαφόρων μορφών ενέργειας στο υδρογόνο και χημικές αντιδράσεις μεταξύ του μετάλλου και του υδρογόνου, είναι δυνατή η μετατροπή μορφών ενέργειας από την μία στην άλλη: μηχανική, θερμική και ηλεκτρική, μέσω της χημικής ενέργειας της αντίδρασης. [67]

Η διερεύνηση των αλληλεπιδράσεων υδρογόνου μετάλλου είναι πολύ ενδιαφέρουσα από θεμελιώδη άποψη καθώς και για πρακτικές εφαρμογές. Σε αυτό το κεφάλαιο θα επικεντρωθούμε στην ανάλυση των υλικών και των ιδιοτήτων τους που είναι ιδιαίτερα σημαντικές για εφαρμογές αποθήκευσης υδρογόνου.

5.1 Στοιχειακά Υδρίδια

Τα στοιχειακά υδρίδια μετάλλων μπορούν να οριστούν ως μία συμπυκνωμένη μονοφασική ένωση μεταξύ ενός μέταλλο υποδοχής και του υδρογόνου [68]. Το πρώτο υδρίδιο μετάλλου ανακαλύφθηκε από το Graham που παρατήρησε ότι το παλλάδιο απορρόφησε ένα μεγάλο μέρος του υδρογόνου [69]. Μόνο μερικά απλά υδρίδια ήταν γνωστά πριν από τον εικοστό αιώνα και η έρευνα πάνω στη χημεία του υδριδίου δεν ήταν ενεργή μέχρι το Δεύτερο Παγκόσμιο Πόλεμο [70]. Απλά δυαδικά μεταλλικά υδρίδια μπορεί να ομαδοποιηθούν σε τρεις βασικές κατηγορίες ανάλογα με τη φύση του δεσμού μετάλλου-υδρογόνου[71].

5.1.1 Ιοντικά ή Αλατούχα Υδρίδια

Αυτή η ομάδα περιλαμβάνει τα δυαδικά υδρίδια όλων των αλκαλίων και των αλκαλικών γαιών από το ασβέστιο μέχρι το βάριο. Σε αυτές τις ενώσεις, το υδρογόνο υπάρχει ως αρνητικά φορτισμένο ιόν (H^-) και μπορεί να θεωρηθεί ως μέλος της ομάδας των αλογόνων. Ως εκ τούτου, πολλές φυσικές ιδιότητες, όπως η σκληρότητα, η ευθραυστότητα, η οπτική ιδιότητα και οι δομές κρυστάλλου είναι παρόμοια με τα αντίστοιχα αλογονίδια. Τα αλκαλικά υδρίδια μετάλλων έχουν μια δομή χλωριούχου νατρίου, ενώ τα υδρίδια των αλκαλικών γαιών έχουν μια δομή χλωριούχου βαρίου. Τυπικά δυαδικά ιοντικά υδρίδια είναι το υδρίδιο του νατρίου NaH και το υδρίδιο του ασβεστίου CaH_2 . Τα αλατούχα υδρίδια έχουν υψηλή αγωγιμότητα ακριβώς κάτω ή στο σημείο τήξης. Σύμπλεγμα ιοντικών υδριδίων, όπως το υδρίδιο λιθίου αλουμινίου $LiAlH_4$ και νατρίου βοροϋδρίδιο $NaBH_4$ έχουν χρησιμοποιηθεί για εμπορικούς σκοπούς ως αναγωγικά μέσα. Σε γενικές γραμμές, τα δυαδικά ιοντικά υδρίδια είναι πολύ σταθερά για την αποθήκευση υδρογόνου με εξαίρεση το μαγνήσιο. Ωστόσο, το υδρίδιο του μαγνησίου δεν είναι καθαρό ιοντικό υδρίδιο. Στο υδρίδιο του μαγνησίου η αλληλεπίδραση μεταξύ υδρογόνου μαγνησίου είναι εν μέρει ιοντική και εν μέρει ομοιοπολική. Έτσι, το υδρίδιο του μαγνησίου θα πρέπει να θεωρηθεί ως ένα υδρίδιο μετάπτωσης μεταξύ ιοντικών και ομοιοπολικών υδριδίων. [69]

5.1.2 Ομοιοπολικά Υδρίδια

Ομοιοπολικά μεταλλικά υδρίδια είναι ενώσεις του υδρογόνου και των αμετάλλων. Εδώ, άτομα με παρόμοια ηλεκτραρνητικότητα μοιράζονται ζεύγη ηλεκτρονίων. Σε γενικές γραμμές, τα ομοιοπολικά υδρίδια έχουν χαμηλά σημεία τήξεως και ζέσεως. Λόγω των ασθενών δυνάμεων van der Waals μεταξύ των μορίων, τα περισσότερα ομοιοπολικά υδρίδια είναι υγρά ή αέρια σε θερμοκρασία δωματίου και εκείνα που είναι στερεά είναι θερμικά ασταθή [69]. Παραδείγματα ομοιοπολικών υδριδίων είναι: νερό (H_2O), υδρόθειο (H_2S), σιλάνιο (SiH_4), αλουμίνιο του βοροϋδριδίου $Al(BH_4)_3$, το μεθάνιο (CH_4) και άλλοι υδρογονάνθρακες. Τα ομοιοπολικά υδρίδια δεν μπορούν να σχηματιστούν από την άμεση αντίδραση του αερίου υδρογόνου και του στοιχείου, σύνθετες χημικές αντιδράσεις πρέπει να χρησιμοποιηθούν για τη σύνθεσή τους [71]. Λόγω αυτής της δυσκολίας στη σύνθεση, τα ομοιοπολικά υδρίδια δεν είναι καλοί υποψήφιοι για εφαρμογές αποθήκευσης υδρογόνου.

5.1.3 Μεταλλικά Υδρίδια

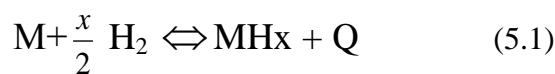
Τα περισσότερα από τα υδρίδια που θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για την αποθήκευση υδρογόνου είναι μεταλλικά. Τα μεταλλικά υδρίδια σχηματίζονται από μέταλλα μετάπτωσης, συμπεριλαμβανομένης της σπάνιας σειράς των ακτινιδών. Σε αυτά τα υδρίδια, το υδρογόνο ενεργεί ως μέταλλο και σχηματίζει ένα μεταλλικό δεσμό. Έχουν υψηλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα. Ωστόσο, σε αντίθεση με τα μέταλλα, είναι αρκετά εύθραυστα. Η επικρατούσα εξήγηση είναι ότι στο μεταλλικό υδρίδιο το $1s$ ηλεκτρόνιο στο άτομο του υδρογόνου συμμετέχει στη ζώνη αγωγιμότητας του μετάλλου για να δημιουργήσει νέο M-H δεσμό [72]. Τα μεταλλικά υδρίδια έχουν μία ευρύ ποικιλία στοιχειομετρικών και μη στοιχειομετρικών ενώσεων και σχηματίζονται από άμεση αντίδραση του υδρογόνου με το μέταλλο ή από ηλεκτροχημική αντίδραση. Παραδείγματα μεταλλικών υδριδίων είναι : TiH_2 και ThH_2 . Η ανωτέρω κατανομή δεν πρέπει να λαμβάνεται πολύ κυριολεκτικά. Στην πραγματικότητα, το μεγαλύτερο μέρος των μεταλλικών υδριδίων έχει ένα μίγμα διαφορετικών τύπων δεσμών. Για παράδειγμα, στο LiH οι δεσμοί είναι κυρίως ιοντικοί αλλά εξακολουθούν να έχουν σημαντική συνιστώσα από ομοιοπολικούς [71].

Προκειμένου τώρα να εκμεταλλευτούμε αποτελεσματικά τις ποσότητες του αέριου υδρογόνου που έχουν αποθηκευτεί σε τυχαίο μεταλλικό σώμα, θα πρέπει εκ των προτέρων να γνωρίζουμε τον μηχανισμό της αποθήκευσής του σ' αυτό, καθώς επίσης και τις διάφορες χημικές και φυσικές ιδιότητες που χαρακτηρίζουν το εκάστοτε μεταλλικό υδρίδιο που σχηματίζεται. Στη συνέχεια θα γίνει αναλυτική περιγραφή των μηχανισμών που διέπουν την αποθήκευση του υδρογόνου στα διάφορα μεταλλικά σώματα, ακολουθώντας γι' αυτό διάφορα πραγματικά παραδείγματα αποθήκευσής του.

5.2 Θερμοδυναμική των μεταλλικών υδριδίων

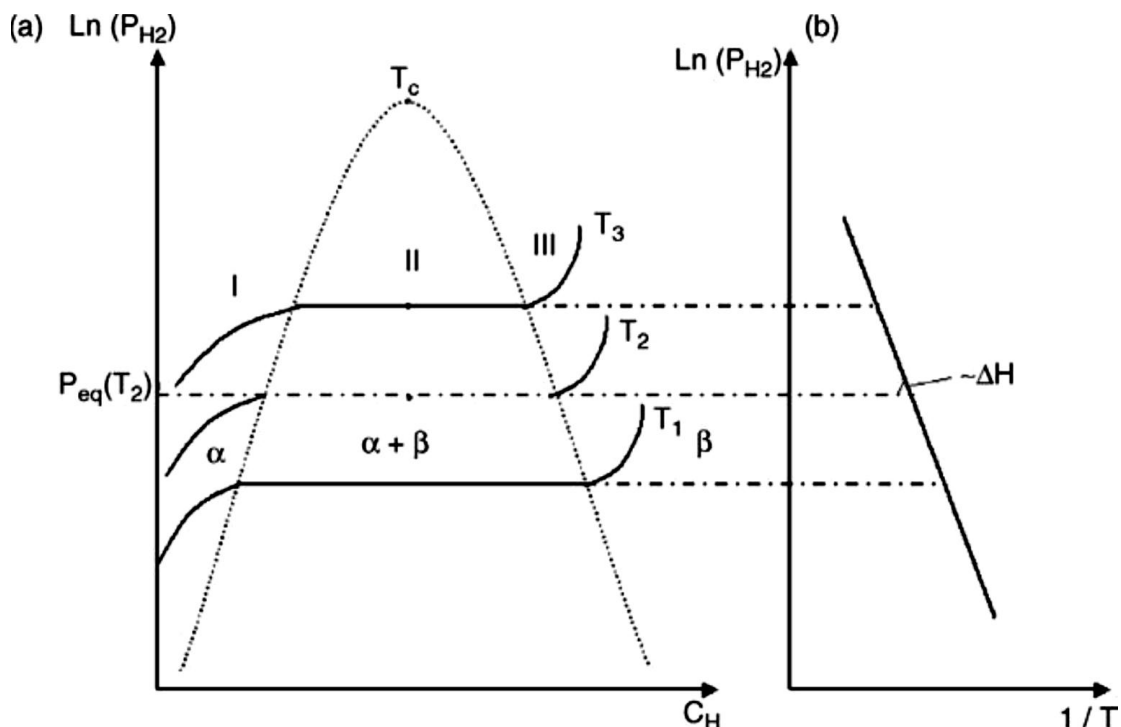
5.2.1 Εισαγωγή

Όταν εκτεθεί σε υδρογόνο, ένα μέταλλο (M) θα σχηματιστεί ένα υδρίδιου μετάλλου μετά την αντίδραση (5.1) :



όπου Q είναι η θερμότητα της αντίδρασης σχηματισμού του υδριδίου. Η θερμοδυναμική πτυχή αυτής της αντίδρασης περιγράφεται εύκολα από τις ισοθερμικές καμπύλες πίεσης-συγκέντρωσης (PCI).

Ένα σχηματικό PCI καμπύλης φαίνεται στην εικόνα 5-1.



Εικόνα 5-1: Σχηματική αναπαράσταση ισοθερμικών πίεσης-συγκέντρωσης.
 (a) α είναι το στερεό διάλυμα του υδρογόνου και β είναι η φάση του υδριδίου
 (b) van't Hoff διάγραμμα το οποίο δίνει την ενθαλπία σχηματισμού του υδριδίου. [69].

Σε χαμηλή συγκέντρωση ($x \ll 1$) το υδρογόνο διαλύεται πρώτα στο μεταλλικό πλέγμα και σχηματίζει ένα στερεό διάλυμα (α φάση). Το υδρογόνο στη συνέχεια διανέμεται τυχαία στο μεταλλικό πλέγμα υποδοχής καταλαμβάνοντας τυχαίες ενδοπλεγματικές θέσεις του μετάλλου και η συγκέντρωση μεταβάλλεται αργά με τη θερμοκρασία. Η α -φάση έχει την ίδια κρυσταλλική δομή με το γυμνό μέταλλο. Η προϋπόθεση για την θερμοδυναμική ισορροπία δίνεται από τον τύπο (5.2):

$$\frac{1}{2} \mu_{\text{H}_2} (p, T) = \mu_{\text{H}} (p, T, c_{\text{H}}) \quad (5.2)$$

όπου μ_{H_2} είναι το χημικό δυναμικό του μοριακού υδρογόνου, μ_{H} είναι το χημικό δυναμικό του ατομικού υδρογόνου στο διάλυμα του μετάλλου και c_{H} είναι η συγκέντρωση του υδρογόνου $c_{\text{H}} \equiv H/M$ όπου H και M είναι αντίστοιχα ο αριθμός των ατόμων υδρογόνου και μετάλλου στο σύστημα.

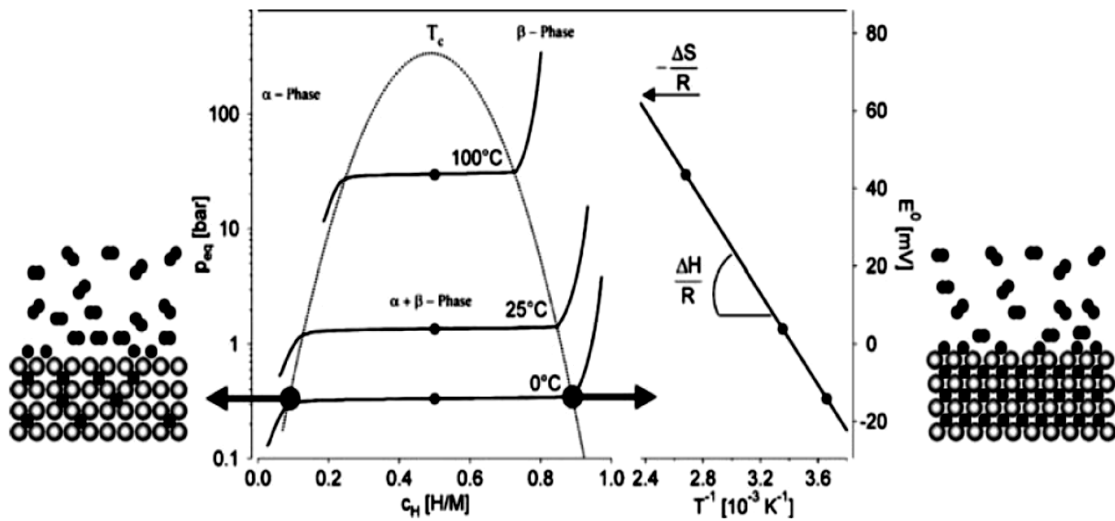
Καθώς αυξάνεται η πίεση του υδρογόνου, αυξάνεται επίσης και η συγκέντρωση, μέχρι η ελκτική αλληλεπίδραση H-H γίνει σημαντική [68]. Για θερμοκρασίες μικρότερες από κρίσιμη θερμοκρασία (T_c), μία νέα φάση (β φάση) σχηματίζεται βαθμιαία λόγω αστάθειας της α φάσης σε τέτοιες θερμοκρασίες, η οποία συνυπάρχει με την α φάση μέχρι η πρώτη να μετασχηματιστεί πλήρως. Το σύστημα έχει τώρα τρεις φάσεις (α , β και αέριο υδρογόνο) και δύο συστατικά (μέταλλο και υδρογόνο).

Από το κανόνα φάσης Gibbs, ο βαθμός της ελευθερίας (f) είναι:

$$f = C - P + 2 \quad (5.3)$$

όπου C είναι ο αριθμός των στοιχείων και P είναι ο αριθμός των φάσεων. Ως εκ τούτου, στην περιοχή των δύο φάσεων η συγκέντρωση αυξάνεται, ενώ η πίεση του υδρογόνου είναι σταθερή. Μόλις η καθαρή φάση β επιτυγχάνεται (πλήρη εξαφάνιση της μιας φάσης) το σύστημα έχει δύο βαθμούς ελευθερίας. Το υδρογόνο εισέρχεται σε στερεό διάλυμα στη β φάση και η πίεση του υδρογόνου αυξάνεται και πάλι με τη συγκέντρωση.

Οι ισόθερμες της πίεσης – συγκέντρωσης για την απορρόφηση υδρογόνου καθώς και το αντίστοιχο διάγραμμα van't Hoff φαίνονται στην εικόνα 5-2.



Εικόνα 5-2: Ισόθερμες πίεσης - συγκέντρωσης για την απορρόφηση του υδρογόνου σε μία τυπική διαμεταλλική ένωση στην αριστερή πλευρά. Το στερεό διάλυμα (α-φάση), το υδρίδιο φάσης (β φάση) και η περιοχή της συνύπαρξης των δύο φάσεων. Η περιοχή συνύπαρξης χαρακτηρίζεται από το επίπεδο οροπέδιο και καταλήγει στην κρίσιμη θερμοκρασία T_c . Το Van't Hoff διάγραμμα εμφανίζεται στη δεξιά πλευρά. Η κλίση της ευθείας είναι ίση με την ενθαλπία σχηματισμού διαιρούμενο με τη σταθερά αερίων και το σημείο τομής είναι ίση με την εντροπία σχηματισμού διαιρούμενο με τη σταθερά αερίων . [1]

5.2.2 Χαμηλή συγκέντρωση

Σε χαμηλές πιέσεις ($P < 100$ bar), το υδρογόνο μπορεί να θεωρηθεί ως ένα ιδανικό αέριο και το χημικό δυναμικό δίνεται από τον τύπο (5.4):

$$\frac{1}{2} \mu_{H_2} = \frac{1}{2} H_{H_2}^0 - \frac{1}{2} T S_{H_2}^0 + RT \ln p_{H_2}^{\frac{1}{2}} \quad (5.4)$$

όπου $H_{H_2}^0$ και $S_{H_2}^0$ είναι, αντίστοιχα, η ενθαλπία και η εντροπία σε κανονικές συνθήκες.

Από την άλλη πλευρά, το χημικό δυναμικό του διαλυμένου ατόμου H είναι (5.5) :

$$\mu_s = H_s - T S_s^{id} + RT \ln \left(\frac{c}{b-c} \right) \quad (5.5)$$

όπου H_s είναι η ενθαλπία, S είναι το μη-ρυθμιστικό μέρος της εντροπίας του υδρογόνου σε στερεό διάλυμα. Ο τρίτος όρος είναι το ρυθμιστικό μέρος της εντροπίας όπου b είναι ο αριθμός των διαπλεγματικών θέσεων ανά άτομα μέταλλου και c είναι ο αριθμός των θέσεων που καταλαμβάνεται από άτομα υδρογόνου. Σύμφωνα με την σχέση. (5.2), η κατάσταση ισορροπίας εκφράζεται στη συνέχεια ως εξής (5.6):

$$\Delta H_s - T \Delta S_s = RT \ln p^{\frac{1}{2}} + RT \ln \left(\frac{b-c}{c} \right) \quad (5.6)$$

όπου
$$\Delta H_s = H_s - \frac{1}{2} H_{H_2}^0 \quad (5.7)$$

$$\Delta S_s = S_s^{id} - \frac{1}{2} S_{H_2}^0 \quad (5.8)$$

Για πολύ αραιά διαλύματα $c \ll b$ (περιοχή I της εικόνας 5.1), η ισορροπία του περιγράφεται από το νόμο του Seivert (5.9) ο οποίος είναι απλά ο νόμος του Henry για το διαχωρισμό διαλυμένης ουσίας.

$$p_{H_2}^{\frac{1}{2}} = K_s \quad (5.9)$$

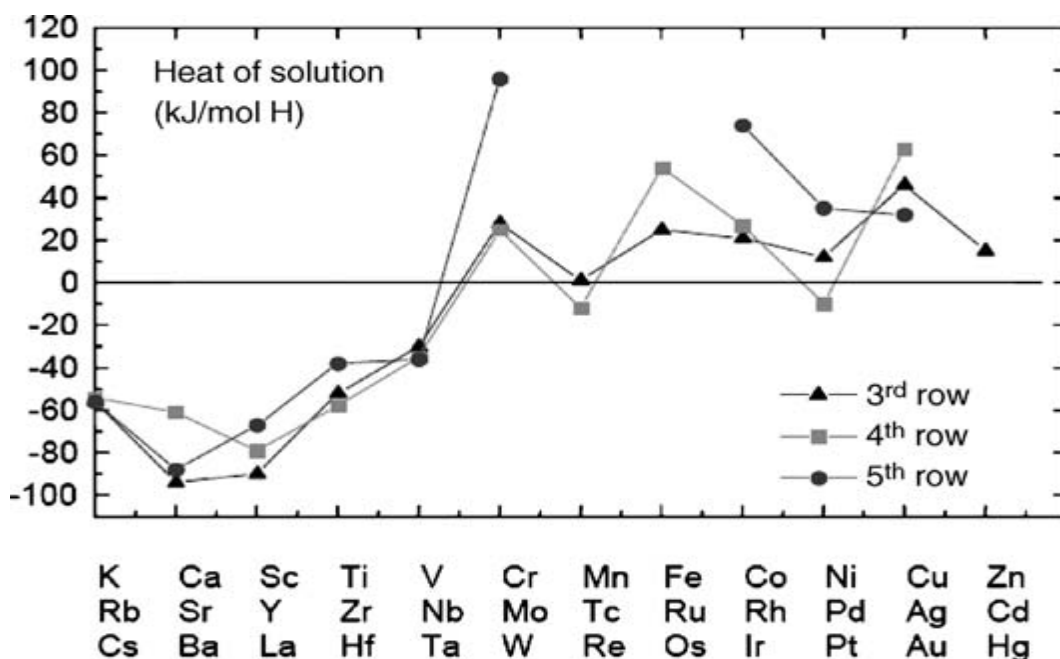
Όταν το K_s είναι μια σταθερά και δίνεται από (5.10):

$$K_s = \exp \left\{ \frac{1}{RT} [\Delta H_s - T\Delta S_s - RT \ln b] \right\} \quad (5.10)$$

Ο νόμος Seivert's είναι έγκυρος, διότι το αέριο υδρογόνο μπορεί να θεωρηθεί ως ιδανικό αέριο και τα μόρια H_2 διασπώνται σε άτομα πριν διαλυθούν στο μέταλλο.

Η εικόνα 5-3 παρουσιάζει τη θερμότητα της διάλυσης των αλκαλίων, αλκαλικών γαιών, και των μετάλλων μετάπτωσης. Βλέπουμε ότι η θερμότητα της διάλυσης έχει την ίδια τάση σε όλο τον περιοδικό πίνακα για τις τρεις ομάδες των στοιχείων. Αυτό αποτελεί ένδειξη ότι η θερμότητα του διαλύματος προσδιορίζεται την ηλεκτρονική δομή του μετάλλου υποδοχής [73].

Στην περίπτωση του όρου της εντροπίας, η σημαντική συμβολή είναι από την απώλεια της εντροπία σύνθεσης του αέριου υδρογόνου και είναι επομένως περίπου σταθερή για όλα τα μέταλλα ($\Delta S_s = -65 \text{ kJ (mol H)}^{-1}$).



Εικόνα 5-3: Θερμότητα διάλυσης του υδρογόνου σε αλκαλία, αλκαλικές γαίες, μέταλλα μετάπτωσης [69].

5.2.3 Υψηλή συγκέντρωση

Σε γενικές γραμμές, η θερμότητα του διαλύματος είναι συνάρτηση της συγκέντρωσης υδρογόνου. Στην προηγούμενη ενότητα έχουμε μια έκφραση που προέρχεται από την άπειρη αραιώση. Τώρα θα εξετάσουμε την περίπτωση της υψηλής συγκέντρωσης (περιοχή II της εικόνας 5-1). Είδαμε ότι ο κανόνας της φάσης απαιτεί η πίεση να είναι αμετάβλητη σε οποιαδήποτε θερμοκρασία κάτω από τη κρίσιμη θερμοκρασία. Η πίεση ισορροπίας P_{EQ} στη $\alpha \rightarrow \beta$ φάση μετασχηματισμού δίνεται από το νόμο van't Hoff.

$$\ln P_{eq} = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad (5.11)$$

όπου ΔH και ΔS είναι, αντίστοιχα, η ενθαλπία και εντροπία της μετάβασης $\alpha \rightarrow \beta$. Σε γενικές γραμμές, η μεταβολή της εντροπίας παρέχεται κυρίως από την απώλεια της πρότυπης εντροπίας αερίου υδρογόνου, καθώς εισέρχεται στο μεταλλικό πλέγμα. Αυτό σημαίνει ότι ο όρος της εντροπίας δεν εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη φύση του μετάλλου και ότι ο όρος ΔS μπορεί να θεωρείται σταθερός [74]. Κατά τον υπολογισμό της ενθαλπίας, η αλληλεπίδραση H-H πρέπει τώρα να ληφθεί υπόψη. Στη συνέχεια, υποθέτουμε ότι η ενθαλπία σχηματισμού (ΔH), της β φάσης ποικίλλει γραμμικά με τη συγκέντρωση υδρογόνου. Η εξάρτηση της ΔH από το x , θα μπορούσε να εκφραστεί ως (εξ. (5.12)): [73]

$$\frac{\partial \Delta H}{\partial x} = \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial V} \right)_x \frac{\partial V}{\partial x} + \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial x} \right)_V \quad (5.12)$$

Ο πρώτος όρος στη δεξιά πλευρά είναι η ελαστική συμβολή και εκφράζεται :

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial V} \right)_x \frac{\partial V}{\partial x} \cong -\gamma K_0 \frac{v_H^2}{v_0} \equiv -u_{els} \quad (5.13)$$

όπου v_0 είναι ο ατομικός όγκος, v_H^2 είναι η αύξηση του όγκου ανά άτομο του υδρογόνου (συνήθως μεταξύ 2 και 3 \AA^3), K_0 είναι ο συντελεστής όγκου και το γ δίνεται από (5.14):

$$\gamma = \frac{2(1-2\sigma)}{3(1-\sigma)} \quad (5.14)$$

όπου σ είναι ο λόγος του Poisson. Συνήθως, ο συντελεστής K_0 είναι σχεδόν σταθερός με τη συγκέντρωση του υδρογόνου. Ως εκ τούτου, για ένα συγκεκριμένο μέταλλο, η ελαστική συμβολή μπορεί να θεωρείται σταθερή. Η συμβολή της ελαστικής αλληλεπίδρασης με τη θερμότητα του διαλύματος αναγνωρίστηκε για πρώτη φορά από Alefeld και μπορεί να απεικονιστεί με τον ακόλουθο τρόπο [75]. Όταν ένα άτομο υδρογόνου εισάγεται σε ένα ελαστικό μέσο, θα προκαλέσει τοπική παραμόρφωση του πλέγματος. Η δύναμη που ασκείται είναι γενικά απωστική, επομένως το πλέγμα θα επεκταθεί, μειώνοντας το ενεργειακό δυναμικό του ατόμου του υδρογόνου και αυξάνοντας την πλεγματική ενέργεια του πλέγματος. Αυτό το μεγάλης εμβέλειας πεδίο μετατόπισης πέφτει με έναν παράγοντα $1/r^2$ και η συμμετρία του εξαρτάται από την κρυσταλλική συμμετρία, αλλά και από την τοπική συμμετρία της θέσης ατόμου-H. Όταν ένα δεύτερο άτομο υδρογόνου, προστίθεται, εισέρχεται σε ένα προ-διευρυμένο πλέγμα. Το ενεργειακό δυναμικό του δεύτερου υδρογόνου θα είναι επομένως χαμηλότερο από ό, τι αν το πρώτο άτομο του υδρογόνου έλειπε. Το ενεργειακό δυναμικό του κρυστάλλου μειώνεται καθώς τα δύο υδρογόνα πλησιάζουν, μέχρι η μικρής εμβέλειας άπωση τους γίνεται σημαντική. Η θερμότητα του διαλύματος, έτσι μειώνεται κατ'αναλογία με τη συγκέντρωση υδρογόνου.

Ο δεύτερος όρος της (5.12) ο οποίος περιλαμβάνει όλες τις επιδράσεις που δεν εξαρτώνται από τον όγκο μπορεί να ονομασθεί «ηλεκτρονική» συνεισφορά ($u_{e,ln}$). Μια απλή ερμηνεία είναι ότι το κύριο μέρος της $u_{e,ln}$ προέρχεται από τα επιπλέον ηλεκτρόνια που εισέρχονται στο πλέγμα από τα άτομα υδρογόνου. Ωστόσο, ο στενός έλεγχος της θερμότητας του διαλύματος για μια σειρά στοιχείων δείχνει ότι η ηλεκτρονική συνεισφορά διαφέρει συστηματικά με τον αριθμό της ομάδας και ότι μπορεί να είναι αρνητική. Αυτό έρχεται σε αντίθεση με το μοντέλο γεμίσματος ζωνών (band – filling)[73]. Επιπλέον, σε υψηλή συγκέντρωση υδρογόνου θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη η αλληλεπίδραση πολλών σωμάτων. Σε μια πρώτη έρευνα για την αρχή αλκαλίων, αλκαλικών γαιών, και των μεταλλικών υδριδίων, έχει αποδειχθεί ότι ο ηλεκτρονικός όρος είναι πράγματι αρνητικός και παρέχει τη σταθεροποίηση του υδριδίου [76]. Επιβεβαιώνουν ότι ο ηλεκτρονικός όρος γίνεται όλο και πιο θετικός σε όλη την ομάδα των μετάλλων μετάπτωσης. Οι υπολογισμοί δείχνουν επίσης ότι ο ελαστικός όρος έχει περίπου την ίδια σημασία, όπως ο ηλεκτρονικός.

Πριν από το κλείσιμο της θερμοδυναμικής, πρέπει να αναφερθεί ότι δύο συστήματα χρησιμοποιούνται για την μοντελοποίηση των καμπύλων PCI. Σε ένα από αυτά, οι μαθηματικές εκφράσεις βασίζονται στην κατοχή του ενδοπλεγματικών θέσεων από το υδρογόνο και χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της πίεσης συνάρτηση της συγκέντρωσης. Η άλλη βασίζεται στην φάση μετάβασης μεταξύ των φάσεων α και β . Το πλεονέκτημα του τελευταίου προγράμματος είναι ότι μπορεί να εξηγήσει την υστέρηση στην καμπύλη PCI.

5.3 Διαμεταλλικές Ενώσεις

5.3.1 Θερμοδυναμική

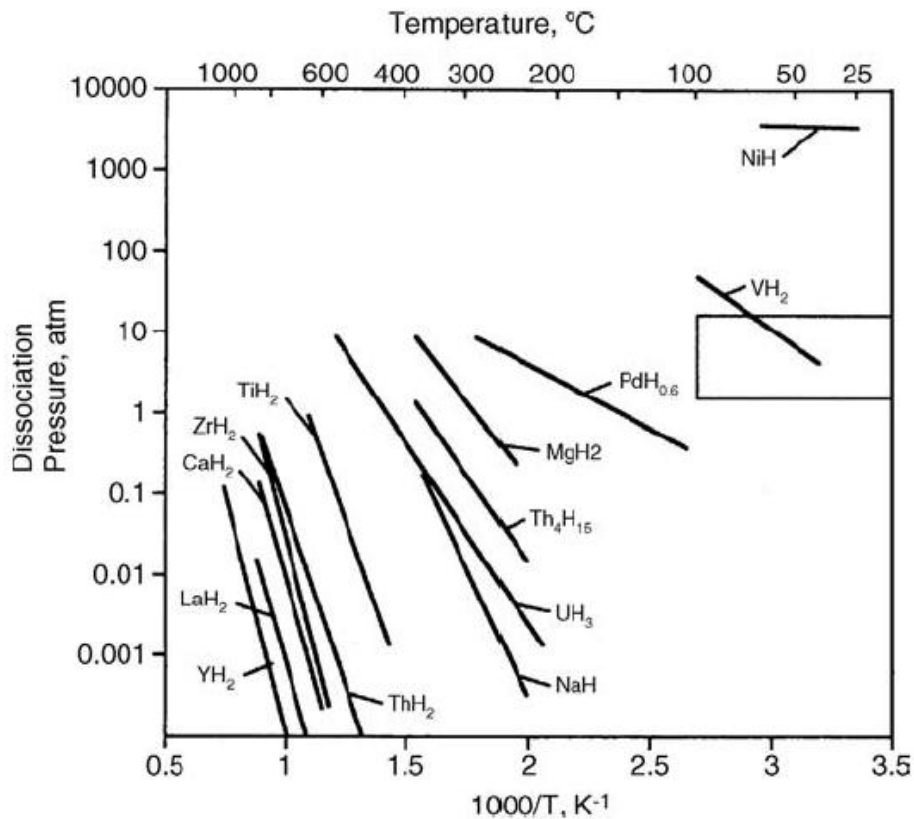
Τα περισσότερα από τα φυσικά στοιχεία μπορούν να αποτελέσουν υδρίδια. Ωστόσο, όπως φαίνεται στην εικόνα 5-4, η πίεση και η θερμοκρασία διαχωρισμού τους δεν είναι κατάλληλα για πιο πρακτικές εφαρμογές (0-100 °C και από 1 έως 10 bar πίεσης υδρογόνου). Μόνο το βανάδιο πληρεί τα κριτήρια αυτά, αλλά η αναστρέψιμη χωρητικότητα του υδρογόνου είναι ακόμη πολύ χαμηλή. Ως εκ τούτου, πρέπει να αναπτυχθούν κράματα μετάλλων με στόχο να πληρούν τα ειδικά κριτήρια μιας δεδομένης πρακτικής εφαρμογής. Ωστόσο, το σύστημα κράμα - υδρογόνου είναι πιο περίπλοκο από ό,τι το σύστημα μέταλλου - υδρογόνου, κυρίως επειδή οι ενδοπλεγματικές θέσεις τώρα έχουν διαφορετικές χημικές και γεωμετρικές συνθέσεις.

Η πρώτη διαμεταλλική ένωση που θα μπορούσε να απορροφήσει αναστρέψιμα υδρογόνο (ZrNi) αναφέρθηκε το 1958 από τους Libowitz, Hayes και Gibb [77]. Ένα υδρίδιο με βάση το μαγνήσιο με σχετικά υψηλή χωρητικότητα (Mg_2Ni) αναφέρθηκε από τους Reilly και Wiswall το 1968 [78]. Αργότερα ανακαλύφθηκαν, υδρίδια, σε θερμοκρασία δωματίου όπως τα τριαδικά υδρίδια $TiFeH_2$ και $LaNi_5H_6$. Από τότε, ένας τεράστιος αριθμός των διαμεταλλικών υδριδίων έχουν διερευνηθεί. Σε σύγκριση με τα καθαρά υδρίδια μετάλλων, τα διαμεταλλικά υδρίδια έχουν ένα ευρύτερο φάσμα της σταθερότητας υδριδίου [74].

Στις περισσότερες περιπτώσεις, οι διαμεταλλικές ενώσεις δημιουργούνται από κραματοποίηση ενός μετάλλου που εύκολα σχηματίζει σταθερά υδρίδια (A) και ένα άλλο στοιχείο το οποίο δε σχηματίζει σταθερά υδρίδια (B). Τα διαμεταλλικά ανάλογα με το πως σχηματίζονται θα μπορούσαν να ομαδοποιούνται σύμφωνα με την στοιχειομετρία, όπως: AB_5 ($LaNi_5$, $CaNi_5$), AB_2 ($ZrMn_2$, ZrV_2), AB ($TiFe$) και A_2B (Mg_2Ni).

Σε ορισμένες περιπτώσεις, εμπειρικοί κανόνες μπορούν να συσχετίσουν θερμοδυναμικές ιδιότητες με την κρυσταλλική δομή. Μία από τις πιο γνωστές περιπτώσεις είναι στα AB_5 συστήματα όπου η πίεση της ισορροπίας συσχετίζεται γραμμικά με τον όγκο της κυψελίδας. Δεδομένου ότι ο όγκος της κυψελίδας αυξάνεται,

το οροπέδιο της πίεσης ισορροπίας μειώνεται, ακολουθώντας το νόμο $\ln P_H$ [79]. Ωστόσο, υπάρχουν και ορισμένες εξαιρέσεις στον κανόνα αυτό, όπως το LaPt_5 όπου η ηλεκτρονική επίδραση κάνει τη μονάδα της κυψελίδας πιο σταθερή [80]. Παρ' όλα αυτά, γενικά, για διαμεταλλικές ενώσεις η σταθερότητα του υδριδίου αυξάνει με το μέγεθος των διάκενων [81]. Ένας περιορισμός αυτού του εμπειρικού κανόνα είναι ότι η σύγκριση μεταξύ διαφορετικών τύπων διαμεταλλικών είναι αδύνατη. Για παράδειγμα, η σταθερότητα των AB_2 κραμάτων δεν μπορούν να συγκριθούν με εκείνες των κραμάτων AB_5 [74].



Εικόνα 5-4: Διαχωρισμός πίεσης ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για επιλεγμένα στοιχειακά υδρίδια. Όρια του ένθετου πλαισίου είναι 0-100 °C και 1-10 atm. [69].

Προκειμένου να ανταποκριθεί στις απαιτήσεις της πρακτικής εφαρμογής, ένα υδρίδιο μετάλλου πρέπει πρώτα να πληρεί τις απαιτήσεις της θερμοδυναμικής: θερμοκρασία λειτουργίας και πίεση του υδρογόνου. Δεδομένου ότι ο όρος της εντροπία της εξίσωσης (5.15)

$$dq = du + pdv \Rightarrow Tds = dh - vdp \quad (5.15)$$

είναι ουσιαστικά ίδιος για όλες τις ενώσεις, αυτό σημαίνει ότι η θερμότητα του σχηματισμού (dh) είναι η κύρια παράμετρος ενός συγκεκριμένου κράματος για εφαρμογές αποθήκευσης υδρογόνου. Ημι-εμπειρικά μοντέλα μπορούν να εφαρμόζονται για ορισμένα συστήματα και να δώσουν μία φυσική εικόνα σχετικά με το σχηματισμό υδριδίων. Θα συζητήσουμε εν συντομία τα δύο κύρια ημι-εμπειρικά μοντέλα: το μοντέλο MIEDEMA's και ημι-εμπειρικό μοντέλο δομής ζωνών.

Πίνακας 12: Οι σημαντικότερες οικογένειες των υδριδίων που σχηματίζουν διαμεταλλικές ενώσεις, συμπεριλαμβανομένης του πρωτότυπου. [1]

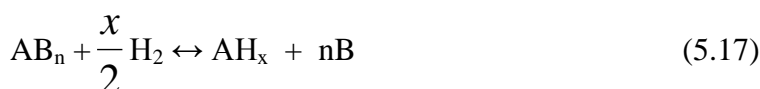
Διαμεταλλικές ενώσεις	Πρωτότυπο	Υδρίδια
AB ₅	LaNi ₅	LaNiH ₆
AB ₂	ZrV ₂ , ZrMn ₂ , TiMn ₂	ZrV ₂ H _{5.5}
AB ₃	CeNi ₃ , YFe ₃	CeNi ₃ H ₄
A ₂ B ₇	Y ₂ Ni ₇ , Th ₂ Fe ₇	Y ₂ Ni ₇ H ₃
A ₆ B ₂₃	Y ₆ Fe ₂₃	Ho ₆ Fe ₂₃ H ₁₂
AB	TiFe, ZrNi	TiFeH ₂
A ₂ B	Mg ₂ Ni, Ti ₂ Ni	Mg ₂ NiH ₄

5.3.1α. Μοντέλο Miedema

Ο Miedema και οι συνεργάτες του έχουν αναπτύξει ένα μοντέλο που οι υπολογισμοί συμφωνούν με την πειραματική θερμότητα σχηματισμού. Θεωρείστε ένα δυαδικό κράμα AB_n όπου το A στοιχείο σχηματίζει εύκολα υδρίδιο και το B στοιχείο δεν σχηματίζει υδρίδιο. Το στοιχείο A σχηματίζει ένα υδρίδιο μετά την αντίδραση (5.16):



Σε μια δεδομένη θερμοκρασία T, αυτή η αντίδραση έχει μια πίεση ισορροπίας υδρογόνου P'. Σκεφτείτε τώρα ένα στερεό διάλυμα αυτού του μετάλλου με ένα σχηματισμό μη-υδριδίου μετάλλου (B). Η σχετική μερική μοριακή ελεύθερη ενέργεια του A στο κράμα είναι ΔG_A. Έστω το κράμα AB_n που προκύπτει αντιδρά με το υδρογόνο ως (5.17) :



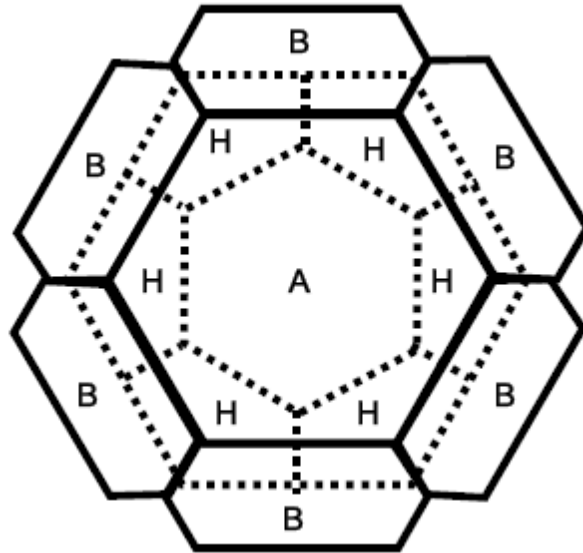
Στη συνέχεια, η πίεση ισορροπίας του υδρογόνου της αντίδρασης (5.17) δίνεται από

$$P = P' \exp\left(\frac{-2\Delta G_A}{xRT}\right) \quad (5.18)$$

Δεδομένου ότι το ΔG_A είναι πάντα αρνητικό, P είναι πάντα υψηλότερο από P'. Ως εκ τούτου, ο σχηματισμός ενός στερεού διαλύματος με μη σχηματίζον υδρίδιο έχει ως αποτέλεσμα την αποσταθεροποίηση του AH_x υδριδίου. Η παραπάνω σχέση ισχύει όταν το κράμα αποσυντίθεται κατά την υδρογόνωση. Ωστόσο, τις περισσότερες φορές, το κράμα AB δεν θα αποσυντίθεται μετά από υδρογόνωση, αντιθέτως αντιδρά ως τριαδικό υδρίδιο (5.19).



Σε γενικές γραμμές, η πίεση οροπεδίου της αντίδρασης (5.19) θα είναι επίσης πολύ υψηλότερη από ό, τι στην αντίδραση (5.16). Για παράδειγμα, η πίεση διάσπασης των $ZrNiH_2$ είναι 10^{10} φορές υψηλότερη από ότι για ZrH_2 . Στο μοντέλο MIEDEMA 'S, υποτίθεται ότι, στην ένωση, η ατομική κυψελίδα των μετάλλων A και B είναι παρόμοια με την ατομική κυψελίδα των καθαρών μετάλλων A και B. Μια σχηματική αναπαράσταση μίας μονάδας κυψελίδας δίνεται στην εικόνα 5-5.



Εικόνα 5-5: Σχηματική αναπαράσταση μίας μονάδας κυψελίδας AB_n κράματος με και χωρίς υδρογόνο. Οι θέσεις ατομικού υδρογόνου υποδεικνύονται με διακεκομμένες γραμμές [69]

Μετά την υδρογόνωση τα άτομα του υδρογόνου θα συνδεθούν με ένα άτομο A, αλλά θα μπορούσε επίσης να είναι σε επαφή με άτομα B. Η ατομική επαφή μεταξύ A και B που ήταν υπεύθυνη για τη θερμότητα σχηματισμού της δυαδικής ένωσης χάνεται. Η επιφάνεια επαφής είναι περίπου το ίδιο για A-H και B-H υπονοώντας έτσι ότι το τριαδικό AB_nH_{2m} υδρίδιο είναι ενεργειακά ισοδύναμο με ένα μηχανικό μίγμα AH_m και B_nH_m [82]. Πιο συγκεκριμένα, αυτό θα μπορούσε να εξηγηθεί με δύο όρους: η μία είναι λόγω της αναντιστοιχία της ηλεκτρονικής πυκνότητας των μετάλλων A και B στα όρια των αντίστοιχων Wigner-Seitz κυψελίδων, ο άλλος όρος που συνδέεται με τη διαφορά στο χημικό δυναμικό των ηλεκτρονίων στα μέταλλα A και B. Από αυτές τις εκτιμήσεις, μία ημι-εμπειρική σχέση για τη θερμότητα σχηματισμού του τριμερούς υδριδίου μπορεί να γραφτεί ως [83]:

$$\Delta H (AB_nH_{2x}) = \Delta H (AH_x) + \Delta H (B_nH_x) - \Delta H (AB_n) \quad (5.20)$$

Η σχέση (5.20) συνήθως ονομάζεται «κανόνας MIEDEMA για την αναστρέψιμη σταθερότητα» και δηλώνει ότι η θερμότητα του σχηματισμού του τριμερούς υδριδίου είναι η διαφορά μεταξύ του αθροίσματος της θερμότητας σχηματισμού του στοιχιάδου υδριδίου και την ενθαλπία σχηματισμού του κράματος.

Επειδή το άτομο A σχηματίζει υδρίδιο, ο πρώτος όρος του στη δεξιά πλευρά είναι αρνητικός και έχει μεγάλη απόλυτη τιμή, ενώ ο δεύτερος όρος είναι μικρός και μπορεί να αγνοηθεί. Λόγω του αρνητικού προσήμου που σχετίζεται με την ενθαλπία σχηματισμού του κράματος, όταν το κράμα είναι πιο σταθερό (πιο αρνητικές τιμές ενθαλπίας) ο δεξιός όρος γίνεται πιο θετικός και το τριαδικό υδρίδιο γίνεται όλο και πιο ασταθές. Για παράδειγμα, $LaCo_5$, είναι λιγότερο σταθερό από ό, τι $LaNi_5$, ενώ το αντίστοιχο υδρίδιο

του LaCo_5 είναι πιο σταθερό από το αντίστοιχο υδρίδιο LaNi_5 . Έτσι, ο κανόνας Miedema's λέει ότι λιγότερο σταθερά κράματα αποτελούν περισσότερο σταθερά υδρίδια. [69]

5.3.1β Ημι-εμπειρικό μοντέλο Δομής ζωνών

Σε αυτό το μοντέλο, που πρότεινε ο Griessen και Driessen [84], κάθε μέταλλο χαρακτηρίζεται από τη διαφορά μεταξύ του επιπέδου Fermi (E_F) και την ενέργεια της χαμηλότερης ζώνης αγωγιμότητας του μετάλλου υποδοχής (E_s). Για ένα δυαδικό υδρίδιο, η θερμότητα του σχηματισμού είναι τότε δίνεται από:

$$\Delta H = \frac{n_s}{2} [a(E_F - E_s) - \beta] \quad (5.21)$$

Από τα πειραματικά δεδομένα, οι παράμετροι A και B, έχουν προσδιοριστεί ίσοι με $29,62 \text{ kJ eV}^{-1} (\text{molH})^{-1}$ και $135 \text{ kJ} (\text{molH})^{-1}$, αντίστοιχα [84]. Αυτό το μοντέλο θα μπορούσε επίσης να εφαρμοστεί σε τριμερή υδρίδια τα οποία συμφωνούν με πειραματικές τιμές που είναι γενικά καλύτερα από το μοντέλο του Miedema. Το μοντέλο δίνει μια αρκετά καλή προσέγγιση της πειραματικής θερμότητας σχηματισμού.

Πριν από το κλείσιμο της ενότητας αυτής θα πρέπει να επισημανθεί ότι ο σχηματισμός των περισσότερων υδριδίων των διαμεταλλικών ενώσεων είναι μετασταθείς σε σχέση με την ασυμμετρία [71]. Και πάλι, λαμβάνοντας το LaNi_5 ως παράδειγμα, η αντίδραση αυτοοξειδοαναγωγής (5.22):



έχει χαμηλότερη ελεύθερη ενέργεια από την αντίδραση σχηματισμού υδριδίου (5.23):



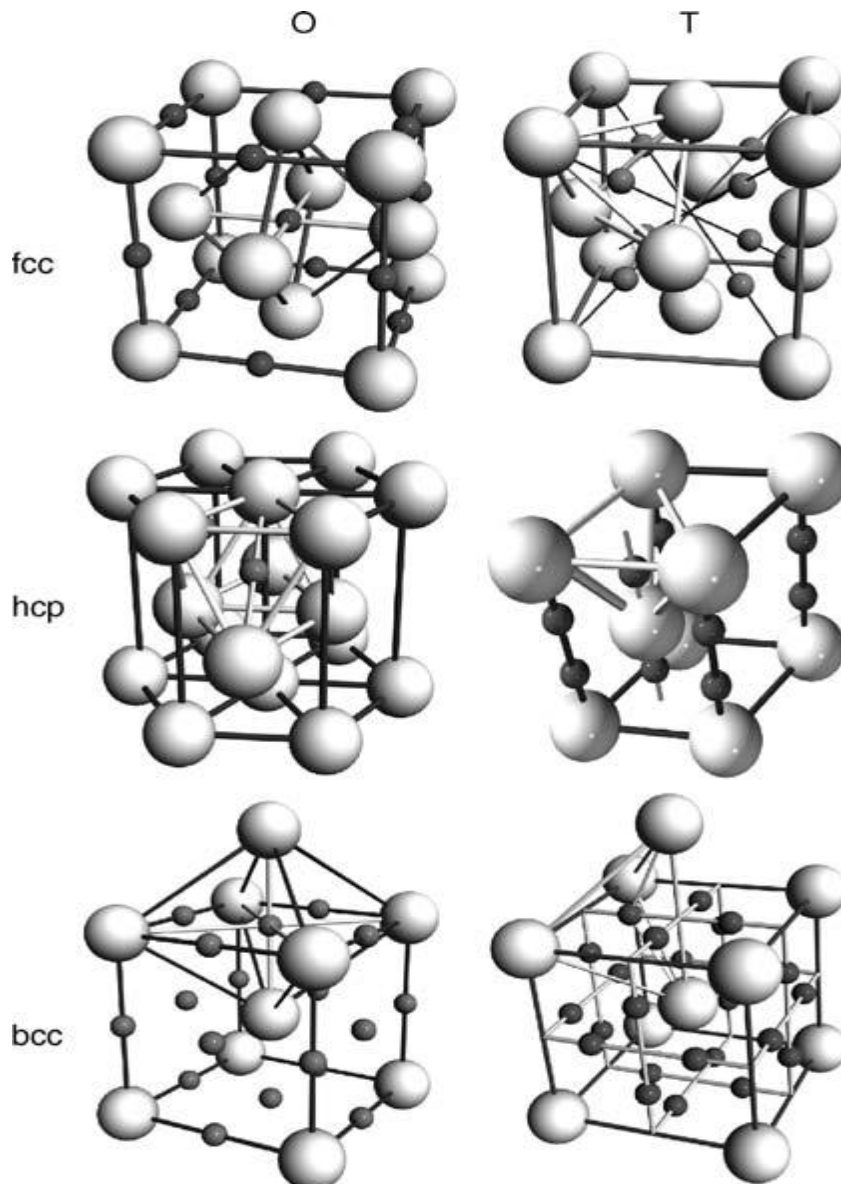
Παρ' όλα αυτά, επειδή η αντίδραση αυτοοξειδοαναγωγής απαιτεί αναδιάταξη των ατόμων του μετάλλου, ενώ στην αντίδραση υδριδίου η κίνηση των ατόμων είναι ελάχιστη, ο τριαδικός σχηματισμός υδριδίου ευνοείται κινητικά σε χαμηλή θερμοκρασία [71]. Πάντως, σε υψηλές θερμοκρασίες, η αντίδραση αυτοοξειδοαναγωγής είναι πιο πιθανό να πραγματοποιηθεί.

5.3.2 Δομή κρυστάλλου

Τα τριμερή υδρίδια έχουν ποικιλία κρυσταλλικών δομών με διάφορες συμμετρίες. Συνήθως, κατά την υδρογόνωση τα δυαδικά κράματα θα υποστούν την επέκταση και παραμόρφωση του πλέγματος, αλλά η δομή του κρυστάλλου θα παραμείνει η ίδια. Από την άλλη πλευρά, για ορισμένα υδρίδια, όπως TiFe , Mg_2Ni , CaNi_5 και LaNi_5 , η κρυσταλλική δομή αλλάζει με την περιεκτικότητα σε υδρογόνο. Από γεωμετρική εκτίμηση και υπολογισμούς για διάφορες συγκεντρώσεις υδρογόνου σε AB_2 υδρίδια τύπου Friauf-Laves φάσεων, ο Westlake βρήκε τον εμπειρικό κανόνα ότι το ελάχιστο μέγεθος της τρύπας είναι $0,4 \text{ \AA}$ ενώ η ελάχιστη απόσταση δεσμού μεταξύ των ατόμων του υδρογόνου είναι $2,1 \text{ \AA}$ [85,86]. Υπάρχουν μόνο λίγες εξαιρέσεις στον κανόνα αυτό και οι αναφερθέντες διαφορές μπορεί να οφείλονται στις δυσκολίες βελτίωσης της δομής με περίθλαση νετρονίων. Έχει αποδειχθεί, ότι το κριτήριο αυτό, για LaNi_5 και MgNi_3B_2 , είναι ένα πολύτιμο εργαλείο για την αναζήτηση υδριδίου που σχηματίζουν διαμεταλλικές ενώσεις [87].

Με την υδρογόνωση, άτομα υδρογόνου καταλαμβάνουν συγκεκριμένες ενδοπλεγματικές θέσεις. Οι ενδιάμεσες θέσεις σε τρεις βασικές κρυσταλλικές δομές υδριδίων φαίνεται στην εικόνα 5-6. Μόνο η οκταεδρική (O) και η τετραεδρική (T) περιοχή φαίνονται, επειδή είναι οι μόνοι που καταλαμβάνονται από άτομα υδρογόνου. Ωστόσο, πρέπει να γίνει κάποια διάκριση μεταξύ των διαφορετικών δομών. Στο πλέγμα fcc, οι χώροι T και O είναι, αντίστοιχα, κλειστοί συμμετρικοί τετραεδρικοί και οκταεδρικοί σχηματισμοί από άτομα μετάλλων. Σε χαμηλή ή μεσαία συγκέντρωση υδρογόνου, οι προτιμώμενες ενδιάμεσες θέσεις είναι οκταεδρικές. Στο πλέγμα hcp, οι τετραεδρικές ή οκταεδρικές θέσεις παραμορφώνονται καθώς ο λόγος των παραμέτρων πλέγματος c/a αποκλίνει από την ιδανική τιμή του 1,633. Οι τετραεδρικές θέσεις ευνοούνται σε χαμηλές συγκεντρώσεις υδρογόνου σε hcp μέταλλα. Στα fcc και hcp πλέγματα, για κάθε άτομο μετάλλου, υπάρχει μία οκταεδρική θέση και 2 τετραεδρικές που διατίθενται για το υδρογόνο λαμβάνοντας υπόψη το κριτήριο Westlake.

Στο fcc πλέγμα, οι τετραεδρικές και οκταεδρικές θέσεις περιβάλλονται από κανονικά πολύεδρα. Για πλέγμα hcp, τα πολύεδρα παραμορφώνονται εάν η αναλογία των παραμέτρων πλέγματος c/a αποκλίνει από την ιδανική τιμή του 1,633. Σε ένα πλέγμα bcc, τα πολύεδρα είναι σε μεγάλο βαθμό παραμορφωμένα. Για τις θέσεις O, δύο άτομα μετάλλου είναι πολύ πιο κοντά στην ενδιάμεση θέση από τα άλλα τέσσερα άτομα του μετάλλου. Ως εκ τούτου, οι O θέσεις υποδιαιρούνται σε O_x , O_y , και O_z περιοχές ανάλογα με την κατεύθυνση του τετραπλού άξονα συμμετρίας. Με τον ίδιο τρόπο, οι T θέσεις ενός πλέγματος bcc χωρίζονται ανάλογα με τον άξονα συμμετρίας τους και συμβολίζεται T_x , T_y , και T_z . Το άτομο του υδρογόνου έχει τρεις οκταεδρικές και έξι τετραεδρικές θέσεις διαθέσιμες ανά άτομο μετάλλου. Το υδρογόνο προτιμά να καταλαμβάνει τις τετραεδρικές θέσεις στα bcc μέταλλα [73]. Κατά την υδρογόνωση, οι θέσεις θα γεμίσουν από τις χαμηλότερες προς τις υψηλότερες ενέργειες. Ωστόσο, ορισμένες τοποθεσίες θα παραμείνουν κενές, λόγω της αμοιβαίας άπωσης μεταξύ των ατόμων υδρογόνου και την αναδιοργάνωση των ενδιάμεσων υποπλεγμάτων λόγω της κατοχής θέσεων από υδρογόνο [73].



Εικόνα 5-6: Ενδοπλεγματοί χώροι οκταεδρικού σχηματισμού (O) και τετραεδρικού (T) σε πλέγματα: ολοεδρικά κεντρωμένο κυβικό (fcc), εξαγωνικό πυκνής διάταξης (hcp), και ενδοκεντρωμένο κυβικό (bcc). [69]

5.3.3 Ηλεκτρονική Δομή

Οι συνέπειες της υδρογόνωσης στην ηλεκτρονική δομή μπορούν να ταξινομηθούν ευρέως σε τέσσερις κατηγορίες επιπτώσεων [68].

1) Τροποποίηση της συμμετρίας των ηλεκτρονικών καταστάσεων και μείωση του πλάτους των ζωνών λόγω της επέκτασης του κρυσταλλικού πλέγματος.

2) Η εμφάνιση μίας ζώνης δεσμού μετάλλου-υδρογόνου κάτω από τη μεταλλική d-ζώνη. Τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται από την s-d ζώνη στην νέα ζώνη και μερικές μεταλλικές καταστάσεις θα μπορούσαν να πέσουν κάτω από το επίπεδο Fermi.

3) Σε υδρίδια που έχουν περισσότερα από ένα άτομο υδρογόνου ανά μονάδα κυψελίδας,

η αλληλεπίδραση H-H παράγει νέα χαρακτηριστικά στο χαμηλότερο τμήμα της πυκνότητας της κατάστασης.

4) Γενική ανοδική μετατόπιση του επιπέδου Fermi λόγω της ανισότητας μεταξύ των επιπλέον ηλεκτρονίων που έφερε το υδρογόνο και τον αριθμό των νέων ηλεκτρονιακών καταστάσεων.

Η θεωρία χαρακτηριστικής πυκνότητας χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της δομής των ζωνών των υλικών αποθήκευσης υδρογόνου. Αυτή η μέθοδος έχει εφαρμοστεί σε μια ποικιλία από υδρίδια, όπως AB₅ [88-90], AB [88], μέταλλα μετάπτωσης [76], Laves phases [91], και σύνθετα υδρίδια [82]. Η θεωρητική έρευνα δεν είναι μόνο χρήσιμη για την πρόβλεψη της θερμότητας σχηματισμού, αλλά θα μπορούσε επίσης να αξιολογήσει τα ελαστικές και μηχανικές ιδιότητες των εν λόγω υλικών, ιδιότητες που είναι συνήθως δύσκολο να μετρηθούν στην περίπτωση των υδριδίων [89]. Πρόσφατα, οι Grochala και Peters έχουν δείξει ότι η θερμοκρασία της θερμικής αποσύνθεσης πολλών δυαδικών υδριδίων θα μπορούσε να συσχετιστεί με το πρότυπο οξειδοαναγωγικό δυναμικό για κατιόντα μετάλλου/οξειδοαναγωγικό ζευγάρι μετάλλου και με την πρότυπη ενθαλπία αποσύνθεσης [93]. Έδειξαν επίσης ότι, για multinary υδρίδια, η θερμοκρασία αποσύνθεσης μπορεί να ρυθμιστεί από μια προσεκτική επιλογή της στοιχειομετρικής αναλογίας οξυ / βάση κατά Lewis χαρακτήρα από τα συστατικά στοιχεία.

5.4 Χαρακτηριστικά των Υδριδίων

Θα εξετάσουμε εδώ κάποιες πρακτικές πτυχές των μεταλλικών υδριδίων που είναι σημαντικές για τη μεγάλη κλίμακα αξιοποίηση τους. Προφανώς, το πρώτο μέλημα πρέπει να είναι η σύνθεση του κράματος υδριδίου. Όταν ένα κράμα συντίθεται, τότε το επόμενο πρόβλημα που αντιμετωπίζουμε είναι η ενεργοποίηση του (δηλαδή, πρώτα υδρογόνωση), η οποία πρέπει να γίνει σε συνθήκες όσο το δυνατόν πλησιέστερα στην πραγματική θερμοδυναμική ισορροπία. Για τις περισσότερες χρήσεις, η απορρόφηση / εκρόφιση του υδρογόνου θα πρέπει να γίνεται σε χαμηλή θερμοκρασία / πίεση και αυτό είναι ένα από τα κύρια πλεονεκτήματα των μεταλλικών υδριδίων σε σχέση με τις δεξαμενές υψηλής πίεσης. Ωστόσο, αυτή η κατάσταση σημαίνει ότι το σύστημα θα πρέπει να παρουσιάσει ένα επίπεδο οροπέδιο και μικρή υστέρηση. Για την πλειονότητα των εφαρμογών, η πιο σημαντική παράμετρος είναι το ποσό του υδρογόνου που μπορεί αναστρέψιμα να αποθηκεύεται και να ελευθερώνεται από το υδρίδιο μετάλλου. Προφανώς, κάθε συγκεκριμένη εφαρμογή έχει μια συγκεκριμένη απαίτηση από την άποψη της κινητικής της υδρογόνωσης / αφυδρογόνωσης, και τον κύκλο ζωής. Τέλος, πρέπει να αξιολογηθεί η αντοχή του κράματος σε κονιοποίηση. Στις ακόλουθες ενότητες θα συζητηθούν κάθε μια από αυτές τις πτυχές.

5.4.1 Σύνθεση

Καθώς αναπτύσσονται πιο εξελιγμένα υδρίδια μετάλλων (νανοκρυσταλλικά, πολυσύνθετα συστήματα, σύνθετα και νανοσύνθετα, γραφίτη / μέταλλα ή παρόμοια υβριδικά συστήματα, συμπλέγματα, κλπ.), είναι σημαντικό να γνωρίζουμε ότι, για τις πρακτικές εφαρμογές, μεγάλος όγκος του υλικού θα πρέπει να υποβάλλεται σε επεξεργασία με γρήγορο, φθινό και αξιόπιστο τρόπο, για παράδειγμα χύτευση. Τεχνικές όπως η εναπόθεση με κρύο ατμό μπορεί να είναι αδύνατο να αναβαθμιστεί, αλλά αυτό δεν σημαίνει ότι πρέπει να απορριφθεί ως μέσο για τη μελέτη νέων μεταλλικών υδριδίων. Αντίθετα, εργαστηριακές τεχνικές επιτρέπουν πολύ καλύτερο έλεγχο του τελικού προϊόντος και επιτρέπουν την επεξεργασία νέων ενώσεων. Μόλις μια ελκυστική ένωση

βρεθεί τότε μια άλλη πρόκληση, θα πρέπει να αντιμετωπιστεί: η αναβάθμιση της σύνθεσης. Στο πλαίσιο αυτό, είναι σημαντικό για την κοινότητα των ερευνητών των μεταλλικών υδριδίων να μελετήσουν, επίσης, μεγάλης κλίμακας τεχνικές παραγωγής με στόχο να καταστεί η μετάβαση από το εργαστήριο στη βιομηχανική κλίμακα ευκολότερη.

5.4.2 Ενεργοποίηση

Ένα πολύ σημαντικό πρόβλημα για τις πρακτικές εφαρμογές των μεταλλικών υδριδίων είναι το γεγονός ότι οι επιφάνειες των μετάλλων συνήθως καλύπτονται από οξειδίο σε διάφορα πάχη, ανάλογα με τη διαδικασία διαμόρφωσης κάθε συγκεκριμένου μετάλλου. Αυτό πιθανότατα είναι ένα θέμα για όλες τις βιομηχανικές μεθόδους παραγωγής μεταλλικών υδριδίων. Αυτό το στρώμα οξειδίου ενεργεί ως εμπόδιο του υδρογόνου και πρέπει να σπάσει προκειμένου το αέριο υδρογόνο να έχει πρόσβαση στο γυμνό μέταλλο. Ως εκ τούτου, η πρώτη υδρογόνωση γίνεται συνήθως (για συμβατικά κράματα) σε υψηλή θερμοκρασία και πίεση υδρογόνου, έτσι ώστε να ωθήσει το υδρογόνο μέσα από το στρώμα οξειδίου. Μετά την υδρογόνωση, ο όγκος του πλέγματος αυξάνει σημαντικά, ενώ την αφυδρογόνωση το πλέγμα επιστρέφει στο αρχικό του μέγεθος. Αυτή η διαστολή-συστολή σπάει τα μεταλλικά σωματίδια, εκθέτοντας την μεταλλική επιφάνεια και μειώνοντας το μέγεθος των σωματιδίων [74]. Σημαντικές ανισοτροπίες του πλέγματος, διατάσεις και εξαρθρώσεις, εισάγονται επίσης από την διαδικασία ενεργοποίησης [94]. Στην ενεργοποίηση του LaNi_5 , ισοτροπικές και ανισοτροπικές διατάσεις πλέγματος εισάγονται μόνο στη φάση υδριδίου, ενώ η διάταξη της στερεάς φάσης του διαλύματος είναι τόσο μικρή όσο στην μη υδριδιακή φάση [94]. Επιπλέον, η πλειοψηφία των εξαρθρώσεων είναι τύπου-α, εξαρθρώσεις άκρης [95]. Η πυκνότητα αυτών των εξαρθρώσεων είναι αρκετά υψηλή και εκτιμήθηκε ότι είναι της τάξης του 10^{12} cm^{-2} [95]. Η φάση υδριδίου θεωρείται ότι δημιουργεί πυρήνες ατελειών στο πλέγμα όπου η ελαστική διάταση ανακουφίζεται σε μεγάλο βαθμό [96].

Για Mg_2Ni , αναφέρεται ότι η ενεργοποίηση πραγματοποιείται πιο εύκολα μετά από τη μηχανική λείανση λόγω της αύξησης στην ειδική επιφάνεια και τη δημιουργία νέων ατελειών [97]. Ωστόσο, διαπίστωσαν ότι η μηχανική λείανση δεν έχει θετική επίδραση στην ενεργοποίηση του $\text{La}_2\text{Mg}_{18}\text{Ni}$. Για χονδρόκοκκα υλικά, υπήρξαν μια σειρά από μεθόδους που έχουν σχεδιαστεί για να διευκολύνουν τη διαδικασία ενεργοποίησης. Για παράδειγμα, στη θεραπεία φθορίωσης η επιφάνεια των κραμάτων αποθήκευσης υδρογόνου έχει τροποποιηθεί από την αντίδραση σε διαλύματα που περιέχουν φθόριο [98]. Με την αφαίρεση των επιφανειακών οξειδίων, αυξάνεται η ειδική επιφάνεια και δημιουργούνται περισσότεροι καταλυτικοί χώροι στην επιφάνεια, η θεραπεία της φθορίωσης μπορεί να βελτιώσει την ενεργοποίηση και τη κινητική προσρόφησης υδρογόνου.

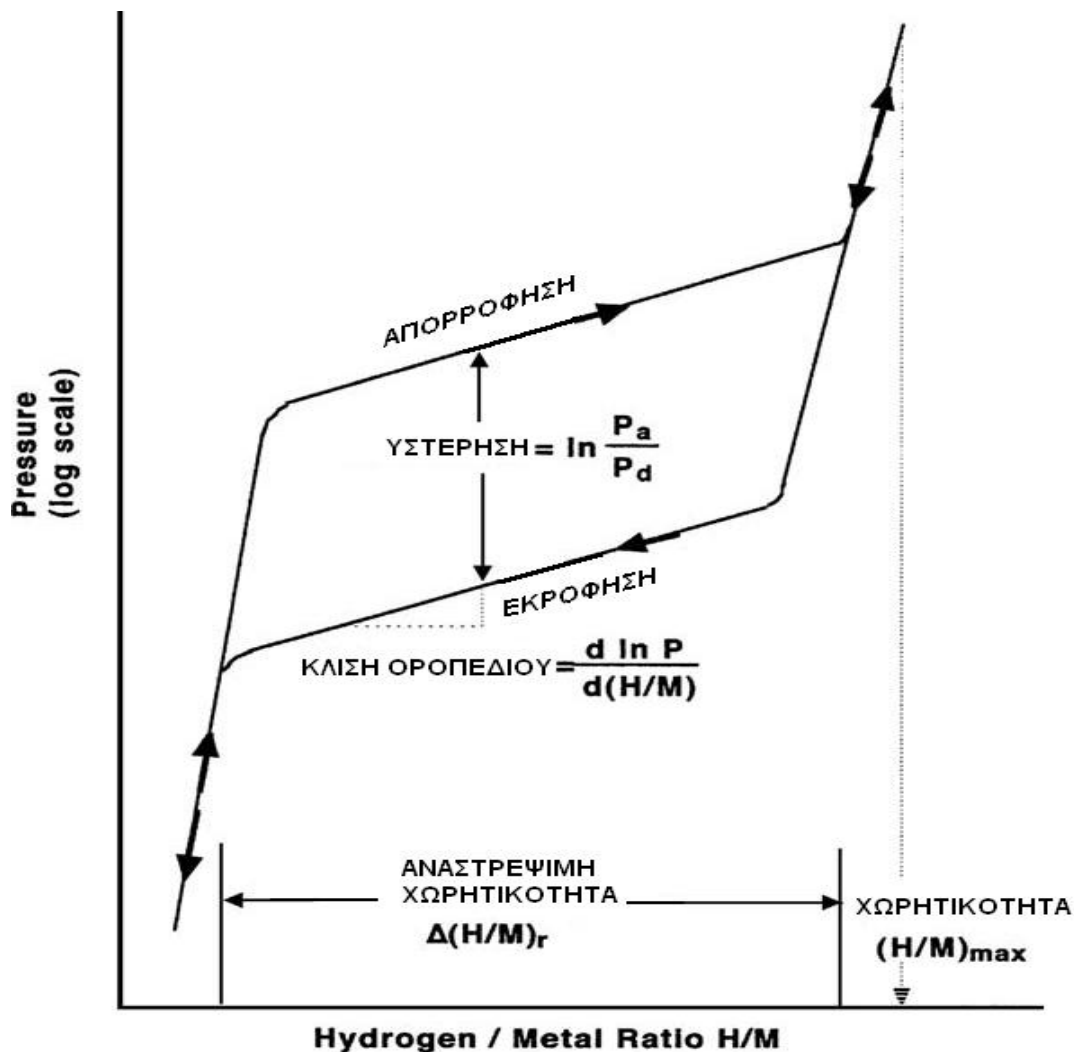
Για πρακτικές εφαρμογές, η ενεργοποίηση είναι ένας σημαντικός παράγοντας που πρέπει να λαμβάνεται υπόψη όταν σχεδιάζεται η δεξαμενή του συστήματος. Αν η ενεργοποίηση πρέπει να γίνεται στη δεξαμενή, τότε πρέπει να είναι σχεδιασμένη για ένα εύρος θερμοκρασιών και πιέσεων μεγαλύτερες από ό,τι τις συνθήκες εργασίας. Από την άλλη πλευρά, η πλήρωση της δεξαμενής με ενεργοποιημένα μεταλλικά υδρίδια είναι δύσκολη, δεδομένου ότι τα ενεργοποιημένα κράματα είναι συνήθως πιο ευαίσθητα στη μόλυνση του αέρα από τα μη ενεργοποιημένα μεταλλικά υδρίδια.

5.4.3 Υστέρηση

Η υστέρηση είναι ένα σύνθετο φαινόμενο στο οποίο το οροπέδιο απορρόφησης βρίσκεται σε υψηλότερη πίεση από το οροπέδιο εκρόφησης, σχηματίζοντας έτσι ένα

βρόγχο υστέρησης όπως φαίνεται στην εικόνα 5-7. Υπάρχουν, επομένως, δύο σετ θερμοδυναμικών παραμέτρων οι οποίες αντιστοιχούν σε κάθε οροπέδιο [99].

Μια εξήγηση της υστέρησης είναι ότι οι ελαστικές και πλαστικές ενέργειες δεν είναι ίσες με τις διαδικασίες υδρογόνωσης και αφυδρογόνωσης [100]. Ένα άλλο μοντέλο εξηγεί την υστέρηση όσον αφορά τη συνοχή της διάτασης [101]. Στο μοντέλο αυτό, το σύστημα μετάλλου-υδρογόνου θεωρείται ως μερικώς ανοικτή δομή σε δύο φάσεις σε ισορροπία με μια μεγάλη πηγή ενδοπλεγματικών θέσεων (μεγάλο ανοικτό σύστημα), και τη συνεκτικότητα διάτασης μεταξύ των δύο φάσεων δημιουργεί ένα μακροσκοπικό εμπόδιο. Αυτό το μακροσκοπικό εμπόδιο δεν μπορεί να ξεπεραστεί από τη θερμική διακύμανση, επομένως η μετασταθής φάση είναι κλειδωμένη έως ότου το χημικό δυναμικό φτάσει μια επαρκή τιμή για να ξεπεραστεί αυτό το εμπόδιο. Το μακροσκοπικό εμπόδιο εξαρτάται από τη φύση του κράματος και είναι ανεξάρτητο από τον τρόπο που προχωράει η μετατροπή [101]. Ωστόσο, ένα μοντέλο βασισμένο στη συνοχή της διάτασης σημαίνει ότι η διαστολή του πλέγματος μεταξύ μη-υδριδικής και υδριδικής φάσης δεν είναι πάρα πολύ μεγάλη, γεγονός που δεν συνηθίζεται για τυπικά μεταλλικά υδρίδια όπου διαστολές της τάξης του 20% και πάνω είναι κοινές. Πρόσφατα, οι Rabkin και Skripnyuk πρότειναν μια ψευδο- διπλή φάση ισορροπίας όπου η συνύπαρξη μεταξύ μη-υδριδικής μήτρας και υδριδικών σωματιδίων είναι δυνατόν [102]. Το μοντέλο αυτό προβλέπει μια μείωση της υστέρησης με τη μείωση του μεγέθους των σωματιδίων σκόνης.



Εικόνα 5-7: Διάγραμμα ισοθερμικής πίεσης σύνθεσης βρόγχου υστέρησης.[69]

Ποσοτικά, η υστέρηση αντιπροσωπεύεται από τη διαφορά της ελεύθερης ενέργειας:

$$\Delta G_{H_2} (hyst) = RT \ln \left(\frac{P_A}{P_D} \right) \quad (5.24)$$

όπου P_A και P_D είναι οι πιέσεις απορρόφησης και της εκρόφησης, αντίστοιχα. Υπάρχουν κάποιες απόψεις ότι P_D αντιπροσωπεύει το «αληθινό» οροπέδιο πίεσης ισορροπίας, αλλά έχει αποδειχθεί ότι η πίεση ισορροπίας βρίσκεται κάπου μεταξύ της P_A και της P_D . [99]. Έχει επίσης τονιστεί ότι η υστέρηση δεν είναι μια μοναδική ιδιότητα των υλικών και εξαρτάται από την ιστορία του δείγματος και τη διαδικασία δοκιμής που χρησιμοποιήθηκε [103]. Για πρακτικές εφαρμογές, η υστέρηση είναι ένα σημαντικό χαρακτηριστικό, επειδή έχει σημαντικό αντίκτυπο στην πίεση λειτουργίας της δεξαμενής αποθήκευσης. Στην πραγματικότητα, θα μπορούσε να μεταφράζεται σε απώλεια της αποτελεσματικότητας του υλικού που οφείλεται σε μη αναστρέψιμη παραμόρφωση κατά τη διάρκεια της απορρόφησης και εκρόφησης του υδρογόνου. Στις περισσότερες εφαρμογές, η υστέρηση θα πρέπει να είναι όσο το δυνατόν μικρότερη. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με την αντικατάσταση στοιχείων και θερμική επεξεργασία.

5.4.4 Κλίση Οροπεδίου

Ένα άλλο σημαντικό χαρακτηριστικό της «πραγματικής» καμπύλης PCI είναι η κλίση του οροπεδίου που συνήθως αντιπροσωπεύεται από τη σχέση (5.25): [103]

$$\text{κλίση} = \frac{d(\ln P)}{d\left(\frac{H}{M}\right)} \quad (5.25)$$

Η κλίση του οροπεδίου δεν είναι απαραίτητα σταθερή σε όλο το μήκος του οροπεδίου. Η κύρια αιτία της κλίσης οροπεδίου μπορεί να αποδοθεί σε ανομοιογένειες σύνθεσης [104]. Τα κράματα που έχουν υποστεί την επεξεργασία arc-melting, θερμική επεξεργασία, θα μπορούσαν να μειώσουν την κλίση του οροπεδίου. Συνήθως, η πίεση στο κέντρο του οροπεδίου χρησιμοποιείται για να χαρακτηρίσει το κράμα. Όπως και η υστέρηση, η κλίση οροπεδίου έχει σημαντικό τεχνολογικό αντίκτυπο σε ορισμένες εφαρμογές και η μείωση της κλίσης του οροπεδίου είναι σκόπιμη.

5.4.5 Αναστρέψιμη χωρητικότητα

Για πρακτικές εφαρμογές το σημαντικό στοιχείο είναι η αναστρέψιμη χωρητικότητα $\Delta(H/M)_r$ που ορίζεται ως το πλάτος οροπεδίου. Η αναστρέψιμη χωρητικότητα μπορεί να είναι σημαντικά μικρότερη από την μέγιστη χωρητικότητα $(H/M)_{\max}$ [105]. Ένα κλασικό παράδειγμα είναι το υδρίδιο του βαναδίου. Στους 353 K το βανάδιο αποτελεί το λεγόμενο μονουδρίδιο VH_x ($x \approx 1$) σε πίεση υδρογόνου της τάξης του 10^{-6} έως 10^{-7} MPa. Σε πολύ υψηλότερη πίεση (περίπου 1 MPa), διαμορφώνεται το δι-υδρίδιο VH_x ($x \approx 2$). Για πρακτικά συστήματα, η αφυδρογόνωση του μονουδρίδιο είναι αδύνατη. Η χωρητικότητα του υδρογόνου μπορεί να αναφέρεται είτε σε όρους της ατομικής αναλογίας (H/M) ή σε ποσοστό βάρους (κ.β.%). Η ατομική αναλογία είναι ο αριθμός των ατόμων υδρογόνου που αποθηκεύονται σε σχέση με τον αριθμό των μεταλλικών ατόμων. Το ποσοστό βάρους είναι το βάρος του υδρογόνου που αποθηκεύεται πάνω από το βάρος της φάσης υδριδίου. Ένας άλλος τρόπος να αναφερθεί η χωρητικότητα υδρογόνου που δεν αναφέρεται συχνά, αλλά έχει σημαντική τεχνολογική επίπτωση για φορητές εφαρμογές, είναι η ογκομετρική χωρητικότητα, εκφραζόμενη από τον αριθμό των ατόμων του υδρογόνου ανά μονάδα όγκου. Συνήθως, η αναστρέψιμη χωρητικότητα (ΔN_H) και ο κρυσταλλικός όγκος χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό

αυτού του αριθμού. Ο ορισμός αυτός δεν περιλαμβάνει τον όγκο του κενού στον κρύσταλλο (πάντα υπάρχει σε κάποιο βαθμό) και, κατά συνέπεια, πρέπει να θεωρηθεί ως άνω τιμή.

5.4.6 Κινητική υδρογόνωσης

Η υδρογόνωση είναι μια σύνθετη διαδικασία στην οποία ένα μόριο στην αέρια φάση χωρίζεται σε μεμονωμένα άτομα τα οποία στη συνέχεια συνδέονται στο κρυσταλλικό πλέγμα του μεταλλικού υδριδίου. Η συνολική κινητική περιορίζεται από το πιο αργό βήμα, το λεγόμενο βήμα περιορισμού του ρυθμού (rate limiting step). Κατά την εργαστηριακή μελέτη και την ανάπτυξη νέων κραμάτων, η μεταφορά θερμότητας και μάζας σκοπίμως δεν συντελούν στο βήμα περιορισμού του ρυθμού [106]. Αυτό σημαίνει ότι πρέπει να δοθεί μεγάλη προσοχή στο σχεδιασμό του δείγματος, προκειμένου να εξασφαλιστεί η μέγιστη θερμική αγωγιμότητα και η ελάχιστη αντίσταση της ροής του υδρογόνου. Από την άλλη πλευρά, για πρακτικές εφαρμογές, η μεταφορά θερμότητας και μάζας, είναι υψίστης σημασίας. Ως ένα παράδειγμα, ας εξετάσουμε την υδρογόνωση του μαγνησίου. Σήμερα, η ταχύτερη κινητική επιτυγχάνεται με ball-milled MgH_2 σύνθετα υλικά (τεχνική της κατεργασίας των κόνεων: ball-milling) ενισχυμένα με 1% mol Nb_2O_5 τα οποία, στους 150 °C και 250 °C, μπορούν να απορροφήσουν πάνω από 5.0 wt.% εντός 30 s [107]. Αυτό σημαίνει ότι μια ισχύ της τάξης 2kW ανά mole υδρογόνου πρέπει να αφαιρεθεί από το κράμα προκειμένου να διατηρείται σε σταθερή θερμοκρασία. Αυτό είναι ένα μεγάλο ποσό θερμότητας που πρέπει να μεταφέρεται έξω από τη δεξαμενή αποθήκευσης. Ακόμη και για χρόνο απορρόφησης 300 s, η οποία είναι περίπου ο χρόνος φόρτισης που έχει οριστεί από τη βιομηχανία, και για μια δεξαμενή αποθήκευσης των 5 kg υδρογόνου, αυτό σημαίνει 500kW θερμική ισχύς! Ο απλός αυτός υπολογισμός δείχνει ότι για πρακτικές εφαρμογές η κινητική υδρογόνωσης θα ελέγχεται από τη μεταφορά θερμότητας, τουλάχιστον για τα υδρίδια με μεγάλες θερμότητες σχηματισμού.

Για τον χαρακτηρισμό υδριδίου μετάλλου, η καμπύλη κινητικής για μια συγκεκριμένη αντίδραση είναι το κλάσμα μετατροπής συναρτήσει του χρόνου. Η εξάρτηση της καμπύλης αυτής από την πίεση και την θερμοκρασία θα πρέπει να διερευνηθεί ώστε να συναγάγει τα βήματα του περιορισμού του ρυθμού της αντίδρασης. Στην περίπτωση της αντίδρασης του υδρογόνου-μέταλλο, η κατάσταση είναι ιδιαίτερα πολύπλοκη λόγω της θερμότητας της αντίδρασης, των σχετικά γρήγορων ρυθμών αντίδρασης, της χαμηλής θερμικής αγωγιμότητας της φάσης υδριδίου και της ευθραυστότητας των προϊόντων [108]. Το μέγεθος του δείγματος, το μέγεθος των σωματιδίων, επιφανειακές ιδιότητες, καθώς και η καθαρότητα των στερεών και αερίων φάσεων είναι επίσης παράγοντες που θα μπορούσαν να έχουν σημαντικές επιπτώσεις στην κινητική του συγκεκριμένου δείγματος. Επιπλέον, ο καθορισμός του ουσιαστικού βήματος περιορισμού του ρυθμού θα μπορούσε μόνο να πραγματοποιείται σε μαζικά δείγματα και όχι σε σκόνες [109]. Όλα αυτά τα στοιχεία κάνουν τη σύγκριση των διαφόρων πειραμάτων ένα δύσκολο έργο που πρέπει να γίνεται με μεγάλη προσοχή.

5.4.7 Κύκλος Ζωής

Για πρακτικές εφαρμογές είναι σημαντικό ότι οι ιδιότητες προσρόφησης (χωρητικότητα, κινητική, αναστρεψιμότητα, οροπέδιο πίεσης, κλπ.) του συστήματος αποθήκευσης υδρογόνου παραμένουν σχετικά σταθερές καθ' όλη τη διάρκεια ζωής της συσκευής. Οι διάφορες εφαρμογές θα χρειαστούν ένα διαφορετικό αριθμό κύκλων, αλλά συνήθως, για τις περισσότερες εφαρμογές, ο αριθμός των κύκλων θα πρέπει να είναι μεταξύ μερικές εκατοντάδες έως πολλές χιλιάδες. Οι κύκλοι έχουν μελετηθεί κυρίως για ενώσεις με βάση το μαγνήσιο και για τις AB_5 . Ο κύκλος ζωής εξαρτάται από πολλές παραμέτρους. Μία

σημαντική είναι ότι υδρίδια των διαμεταλλικών ενώσεων είναι μετασταθείς σε σχέση με την ασυμμετρία, οδηγώντας έτσι σε σύντομο κύκλο ζωής [69]. Άλλοι λόγοι για τη μείωση του κύκλου ζωής είναι: ακαθαρσίες του αερίου υδρογόνου, που οδηγεί σε δηλητηρίαση [110], συσσώρευση σωματιδίων [111], η διαρθρωτική χαλάρωση και κρυσταλλική ανάπτυξη [112], η αλλαγή φάσης και /ή ο σχηματισμός των μη-υδριδιακών φάσεων [113]. Παρ'όλα αυτά, οι ενώσεις μαγνησίου και αυτές με βάση το μαγνήσιο θα μπορούσαν να διατηρήσουν μέχρι μερικές χιλιάδες κύκλους χωρίς δραστικές αλλαγές στις προσροφητικές ιδιότητες υδρογόνου [112].

5.4.8 Γήρανση

Γήρανση είναι η αυτο-κονιοποίηση των σωματιδίων του κράματος σε σκόνη μικρότερου μεγέθους λόγω της αλλαγής του όγκου κατά την υδρογόνωση και την εύθραυστη φύση των κραμάτων υδριδίων [105]. Αυτό θα μπορούσε να αλλάξει τη συσκευασία του υλικού το οποίο με τη σειρά του θα αλλάξει τη μεταφορά της θερμότητας και της ροής του αερίου στο εσωτερικό της δεξαμενής αποθήκευσης. Το αποτέλεσμα αυτό ενισχύεται από το γεγονός ότι η εσωτερική θερμική αγωγιμότητα είναι συνήθως διαφορετική για την υδριδική και μη- υδριδική κατάσταση. Η γύρανση θα μπορούσε να είναι ένα σοβαρό πρόβλημα, διότι τα μικρά σωματίδια θα πέφτουν στο κάτω μέρος της δεξαμενής και, κατά την υδρογόνωση, θα μπορούσε να επεκταθεί σε τέτοιο βαθμό που να οδηγήσει σε ρήξη τη δεξαμενή.[69]

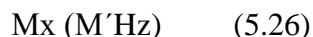
5.5 Σύμπλοκα Υδριδίων Μετάλλου

Εκτός από τα καθαρά μέταλλα, το υδρογόνο μπορεί να αποθηκευτεί και σε διάφορα μεταλλικά κράματα τα οποία αποτελούνται μέχρι και από δύο καθαρά μεταλλικά στοιχεία. Τα μεταλλικά υδρίδια που προκύπτουν από αυτήν του την αποθήκευση ονομάζονται σύμπλοκα υδρίδια μετάλλων ή υδρίδια των μεταλλικών κραμάτων (complex metal hydrides). Τα σύμπλοκα μεταλλικά υδρίδια χωρίζονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες [114]:

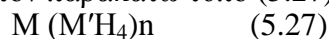
α) Στα σύμπλοκα μεταλλικά υδρίδια που συγκροτούνται από το υδρογόνο και από διάφορα μέταλλα μεταπτώσεως (ομάδες II και III του περιοδικού πίνακα. - Fe, Mg, Ni, Mn, Cu.).

β) Στα σύμπλοκα μεταλλικά υδρίδια που συγκροτούνται από το υδρογόνο και από διάφορα μέταλλα μη μεταπτώσεως (ομάδες IA, IIA και IIB του περιοδικού πίνακα. - Li, Na, Al, Mg [115].).

Κατά την αποθήκευση του υδρογόνου σε κράματα μετάλλων μεταπτώσεως, τα σύμπλοκα μεταλλικά του υδρίδια που προκύπτουν περιγράφονται από τον εξής τύπο (5.26):



στον οποίο τα x, και y παριστάνουν τους ατομικούς αριθμούς με τους οποίους συμμετέχουν τα μέταλλα μεταπτώσεως του M και M' αντίστοιχα, ενώ το z παριστάνει τον ατομικό αριθμό με τον οποίο συμμετέχει το υδρογόνο σ' αυτό. Χαρακτηριστικά παραδείγματα συμπλόκων μεταλλικών υδριδίων που σχηματίζονται από μέταλλα μεταπτώσεως αποτελούν τα Mg₂FeH₆ (σύμπλοκο υδρίδιο σιδήρου-μαγνησίου) και MgNiH₄ (σύμπλοκο υδρίδιο νικελίου-μαγνησίου). Από την άλλη, κατά την αποθήκευση του υδρογόνου σε κράματα μετάλλων μη μεταπτώσεως, τα σύμπλοκα μεταλλικά υδρίδια που προκύπτουν περιγράφονται από τον παρακάτω τύπο (5.27):

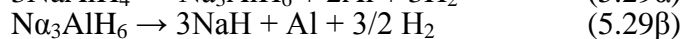
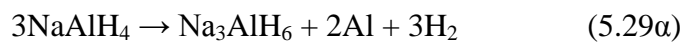


Σε αυτόν το η παριστάνει τον ατομικό αριθμό του μετάλλου μη μεταπτώσεως Μ που συμμετέχει. Το δεύτερο μέταλλο μη μεταπτώσεως του και το υδρογόνο συμμετέχουν με ατομικό αριθμό ίσο πάντα με 1. Χαρακτηριστικότερα παραδείγματα γι' αυτήν την κατηγορία μεταλλικών υδριδίων είναι τα NaAlH_4 (σύμπλοκο υδρίδιο αργιλίου-νατρίου) και LiAlH_4 (σύμπλοκο υδρίδιο αργιλίου-λιθίου).

Γενικά, τόσο για τα σύμπλοκα μεταλλικά υδρίδια των μετάλλων μεταπτώσεως, όσο και γι' αυτά των μη μεταπτώσεως, υπάρχει ένα ιδιαίτερος σημαντικό κοινό τους χαρακτηριστικό, μπορούν (τουλάχιστον θεωρητικά) να αποθηκεύσουν αρκετά μεγάλες ποσότητες υδρογόνου στη μάζα τους. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αυτού αποτελεί το NaAlH_4 με 7.5% κατά βάρος [115-116]. Το NaAlH_4 μπορεί συν τοις άλλοις να συντεθεί άμεσα από νάτριο, αλουμίνιο και υδρογόνο κάτω από υψηλές πιέσεις και θερμοκρασίες κατά την ακόλουθη αντίδραση:



Η αποδέσμευση πάλι του υδρογόνου από τη μάζα του επιτυγχάνεται μέσω δύο διαδοχικών σταδίων, τα οποία περιγράφονται ως εξής:

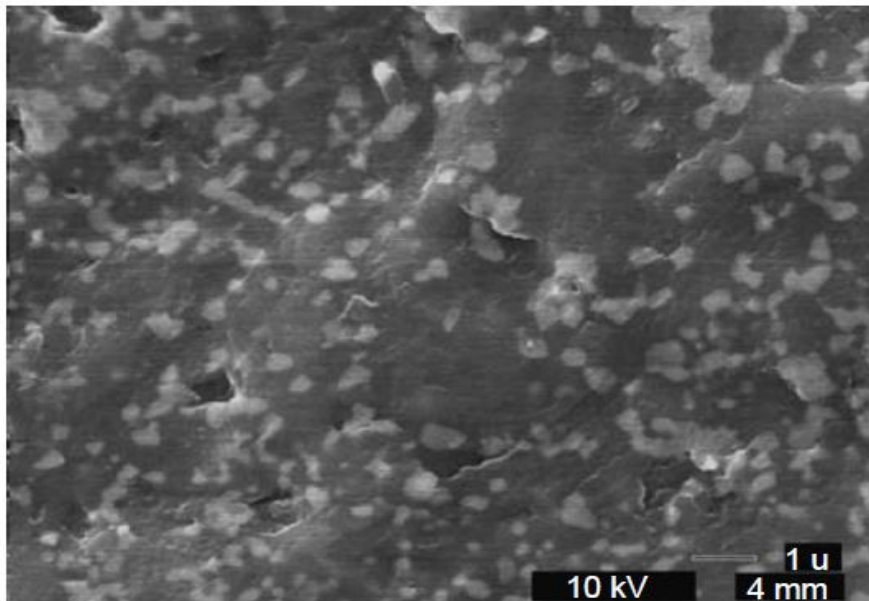


Η αποδέσμευση αυτή επιταχύνεται σημαντικά με την παρουσία του μετάλλου τιτανίου (Ti) (το οποίο είναι ένα μέταλλο μεταπτώσεως) ή με την παρουσία διαφόρων άλλων μη μεταλλικών στοιχείων μεταπτώσεως. Όλα αυτά έχουν την ιδιότητα να την επιταχύνουν, χαμηλώνοντας ταυτόχρονα τις απαιτήσεις που υπάρχουν σε αυξημένες θερμοκρασίες, αλλά και πιέσεις, αποδέσμευσης.

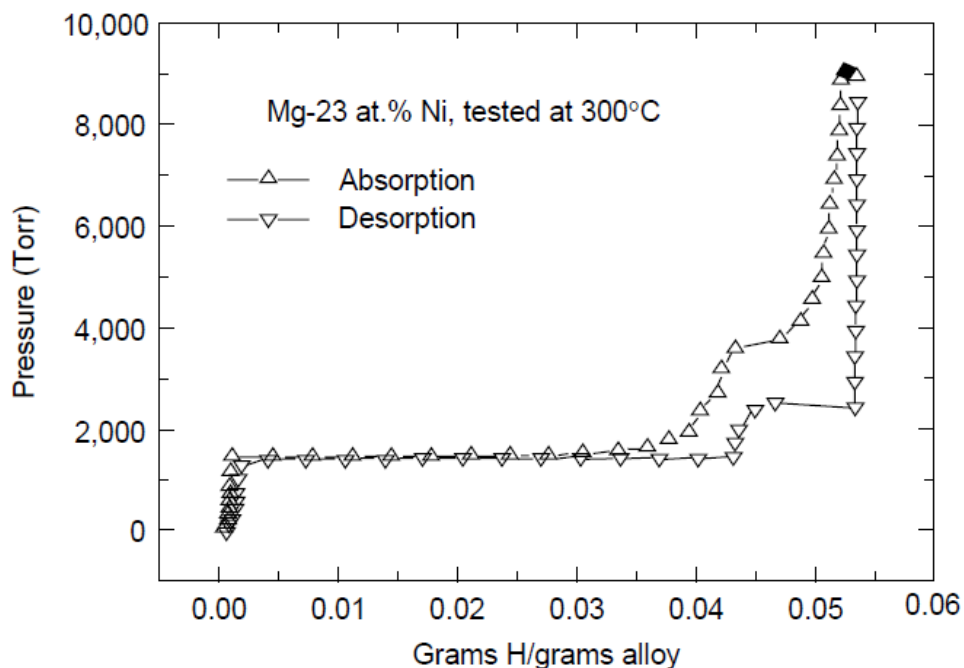
5.6 Νανοκλίμακα και Νανοςύνθετα Υλικά

Με τη μείωση του μεγέθους των σωματιδίων, οι θερμοδυναμικές ιδιότητες του υλικού μπορούν να αλλάξουν. Για παράδειγμα, η βελτίωση στις ιδιότητες ρόφησης των μεταλλικών υδριδίων μπορεί να επιτευχθεί από το "ball milling". Τα νανοδομημένα μεταλλικά υδρίδια αποτελούν ένα από τα βασικά προβλήματα της κινητικής ρόφησης του υδρογόνου. Αν και ο λεπτομερής μηχανισμός της διάχυσης του υδρογόνου στα νανοδομημένα μέταλλα πρέπει να καθορίζεται για κάθε συγκεκριμένο σύστημα μετάλλου-υδρογόνου, πολλά πειράματα δείχνουν ότι σε όλα σχεδόν τα υδρίδια μετάλλων, η κινητική τόσο της ρόφησης όσο και της εκρόφησης μπορεί να βελτιωθεί κατά μία τάξη μεγέθους απλά μειώνοντας το μέγεθος του κόκκου του μετάλλου [117]. Τα νανοςύνθετα, όπου η νανοδομή και η νανοκατάλυση μπορούν να ενσωματωθούν σε πιο σύνθετο σύστημα, είναι το επόμενο βήμα στον σχεδιασμό μεταλλικών υδριδίων υψηλής απόδοσης. Το βασικό χαρακτηριστικό αυτών των νανοςύνθετων είναι ότι τα μεταλλικά υδρίδια αναμειγνύονται σε νανοκλίμακα με τέτοιο τρόπο ώστε να διατηρούν τα βασικά θερμοδυναμικά χαρακτηριστικά τους, αλλά ταυτόχρονα να αλληλεπιδρούν. Η εικόνα 5-8 απεικονίζει την νανοδομή του κράματος $\text{Mg-11.3 atom\% - Ni}$ που έχει μελετηθεί για την αποθήκευση υδρογόνου [13]. Σε αυτή τη σύνθεση, το κράμα είναι ένα μίγμα δύο φάσεων του καθαρού μαγνησίου (πλειοψηφία σκοτεινή φάση) και Mg_2Ni (μικρές φωτινές περιοχές). Το μεγαλύτερο μέρος του υδρογόνου αποθηκεύεται σε χαμηλής πυκνότητας φάση μαγνησίου. Οι μικρές φωτινές περιοχές Mg_2Ni καταλύουν τη διάσπαση του μοριακού υδρογόνου, αυξάνοντας την κινητική ρόφησης / εκρόφησης υδρογόνου σημαντικά. Ο καταλύτης είναι αρκετά αποτελεσματικός αφού τελικά το μόριο διασπάται και είναι σε στενή επαφή με τη καθαρή φάση μαγνησίου [13]. Τα χαρακτηριστικά της ρόφησης / εκρόφησης του υδρογόνου αυτού του κράματος δίνονται στην εικόνα 5-9, στο οποίο το πρώτο οροπέδιο αντιστοιχεί στην απορρόφηση του υδρογόνου σε καθαρό

μαγνήσιο, και το δεύτερο οροπέδιο δηλώνει την εκρόφιση του υδρογόνου στη φάση Mg_2Ni . Λόγω της παρουσίας της νανοδομής, η κινητική ρόφησης /εκρόφησης του υδρογόνου σε αυτό το κράμα είναι σχετικά γρήγορη.



Εικόνα 5-8: Σάρωση ηλεκτρονίων, μικρογραφία από κράμα μαγνησίου - νικελίου, το οποίο περιέχει 11,3% ατομικό Ni, και χρησιμοποιείται για την αποθήκευση υδρογόνου.[13]



Εικόνα 5-9: Χαρακτηριστικά της απορρόφησης / εκρόφησης υδρογόνου από κράμα μαγνησίου που περιέχει 23 ατομ% Ni.[13]

Ένα άλλο παράδειγμα νανοσύνθετων είναι ένα νανο-μίγμα από υδρίδιο υψηλής θερμοκρασίας με βάση το Mg, με υδρίδια χαμηλής θερμοκρασίας με βάση το FeTi, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για κρύα εκκίνηση. Ξεκινώντας από την κατάσταση πλήρως υδρογονωμένο, η εκρόφιση μπορεί να ξεκινήσει από το υδρίδιο FeTi σε θερμοκρασία δωματίου, όταν η κατανάλωση του υδρογόνου μειώνει την πίεση του

υδρογόνου κάτω από την πίεση ισορροπίας του FeTi. Η εκρόφιση του υδρογόνου μπορεί στη συνέχεια να χρησιμοποιηθεί, εν μέρει, για τη θέρμανση του συστήματος μέχρι τη θερμοκρασία στην οποία η εκρόφιση από το υδρίδιο υψηλής θερμοκρασίας μπορεί να προχωρήσει. Κατά τη διάρκεια ψύξης του συστήματος, οι συνθήκες θερμοκρασίας / πίεσης καθίστανται ευνοϊκές για την χαμηλή θερμοκρασία υδριδίου μετάλλου (FeTi) για να απορροφηθεί το υδρογόνο που θα κυκλοφορήσει από μαγνήσιο [117].

5.7 Μεταλλικά υδρίδια τύπου AB₅

Η βιβλιογραφία για AB₅ κράματα είναι άφθονη, ιδιαίτερα επειδή αυτή η κατηγορία κραμάτων έχει ενδιαφέρουσες ηλεκτροχημικές ιδιότητες. Ένα ευρύ φάσμα ενώσεων AB₅ μπορεί να δημιουργηθεί γιατί είναι σχετικά εύκολο να αντικαταστήσουν τα στοιχεία στις περιοχές A και B. Το στοιχείο A είναι συνήθως μία από τις λανθανίδες, ασβέστιο, ύττρο ή ζirkόνιο, αλλά για βιομηχανικές εφαρμογές χρησιμοποιείται κυρίως mischmetal. Mischmetal είναι ένα γενικό όνομα που χρησιμοποιείται για ένα κράμα των σπάνιων γαιών σε διάφορα φυσικά απαντώμενες αναλογίες [69].

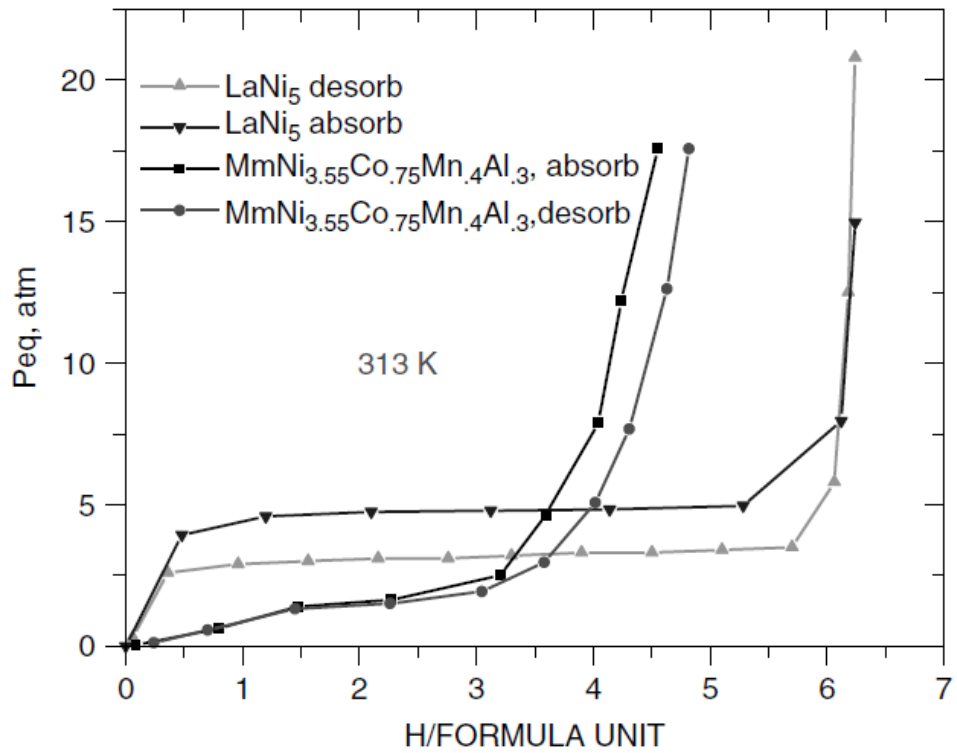
Με την αντικατάσταση των θέσεων A και B οι ιδιότητες αποθήκευσης του υδρογόνου όπως η πίεση και η κλίση οροπέδιου, η υστέρηση, η αντίσταση στους κύκλους και η μόλυνση μπορεί να ελεγχθεί. Δυστυχώς, σε πολλές περιπτώσεις η βελτίωση μίας ιδιότητας μπορεί να οδηγήσει σε επιδείνωση μιας άλλης. Έτσι, η βελτιστοποίηση πολλαπλών αντικαταστάσεων είναι ένα ενεργό πεδίο της έρευνας των AB₅ κραμάτων.

5.7.1 Χημικές Ιδιότητες των AB₅ Υδριδίων

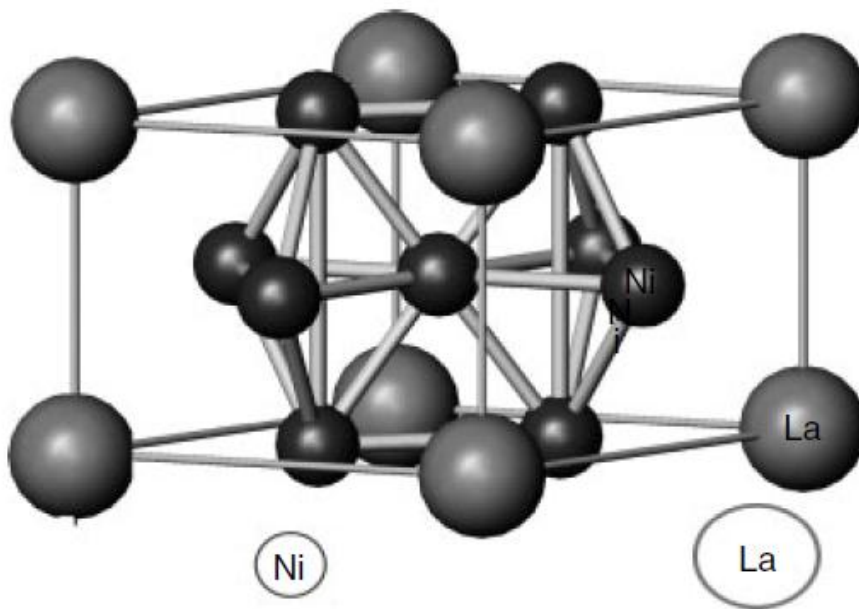
Για να κατανοηθεί πλήρως η ηλεκτροχημική συμπεριφορά των AB₅ υδριδίων είναι απαραίτητη η γνώση των χημικών ιδιοτήτων τους. Το 1970 προετοιμάστηκε για πρώτη φορά το υδρίδιο LaNi₅, και αυτή είναι αναμφισβήτητη η ένωση που έχει διερευνηθεί διεξοδικά για αποθήκευση υδρογόνου. Αντιδρά γρήγορα με υδρογόνο σε θερμοκρασία δωματίου σε πίεση αρκετών ατμοσφαιρών πάνω από τη πίεση του οροπέδιου της ισορροπίας.[118] Οι ισόθερμες για το σύστημα αυτό φαίνεται στην εικόνα 5-10. Η ονομαστική αντίδραση που πραγματοποιείται γράφεται ως:



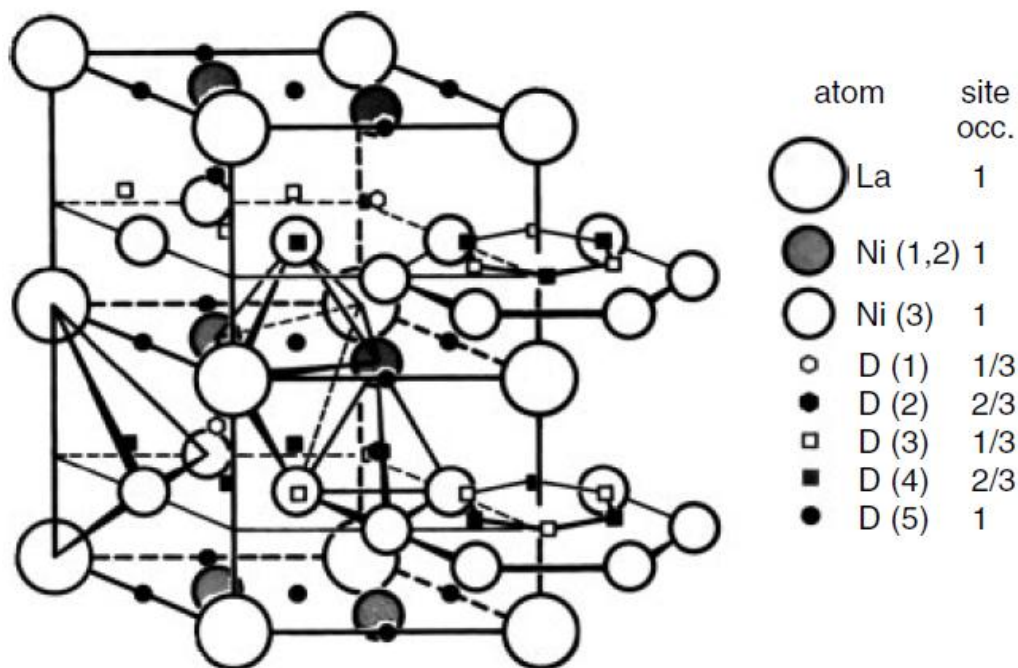
Το LaNi₅ έχει τη δομή του CaCu₅ : ομάδα χώρου P6/mmm : Το εξαγωνικό μεταλλικό πλέγμα φαίνεται στην εικόνα 5-11. Η κρυσταλλική δομή του LaNi₅D₇ έχει προσδιοριστεί και παρουσιάζεται στην εικόνα 5-12. Υπάρχουν τρεις τύποι των ενδοπλεγματικών χώρων D, La₂Ni₄ οκτάεδρα, La₂Ni₂ τετράεδρα, και Ni₄ τετράεδρα. Η κρυσταλλική μονάδα διπλασιάζεται κατά μήκος του άξονα c, λόγω του σχηματισμού ενός υπερ-πλέγματος, το οποίο είναι συνέπεια της μεγάλης κλίμακας συσχέτισης μεταξύ κατελιημένων και μη Ni₄ τετράδρων.[118]



Εικόνα 5-10: Ισόθερμες για LaNi₅ και MmNi_{3.55}Co_{.75}Mn_{.4}Al_{.3} [118]



Εικόνα 5-11: CaCu₅ δομή του LaNi₅ : ομάδα χώρου P6/3mmm [118]



Εικόνα 5-12: Δομή του LaNi_5D_7 . Η κρυσταλλική μονάδα διπλασιάζεται κατά μήκος του άξονα c: ομάδα χώρου $P6_3mc$. [118]

Σχετικά με την κινητικότητα των ατόμων του μετάλλου, οι τιμές ΔG_f στους 298 K για LaNi_5 και LaH_2 είναι περίπου -67 και -171 kJ αντίστοιχα. Έτσι η ακόλουθη αντίδραση ασυμμετρίας εννοείται ιδιαίτερα [119],



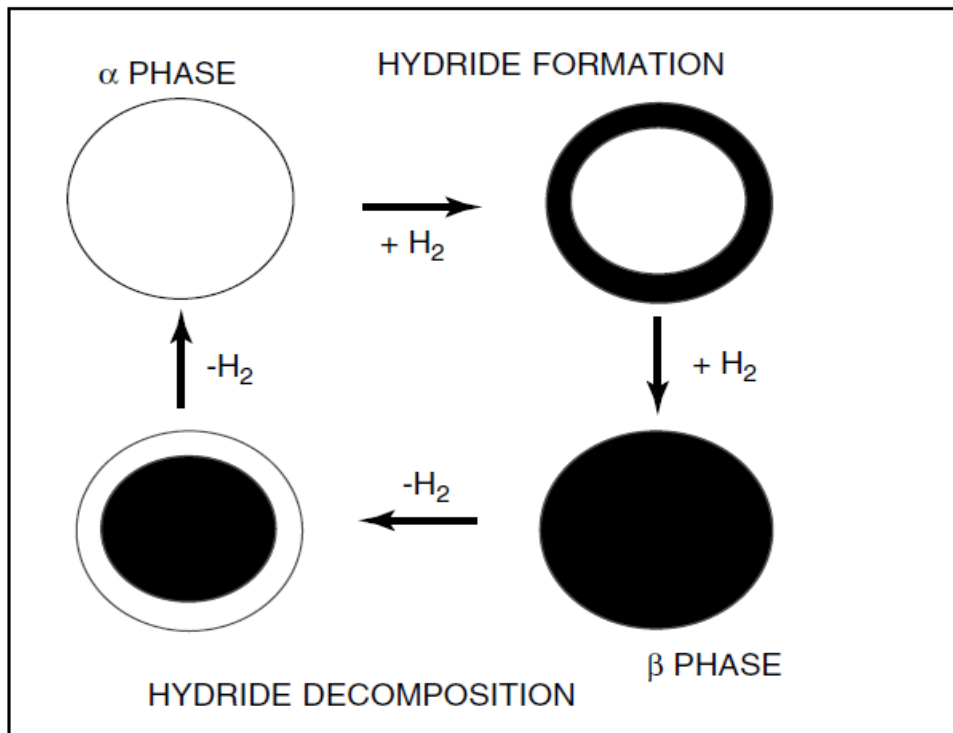
ενώ για την αντίδραση (5.30) $\Delta G_{298\text{K}} \approx 0$, αλλά σε χαμηλές θερμοκρασίες, η ασυμμετρία δεν λαμβάνει χώρα.

Ωστόσο, ασυμμετρία στην επιφάνεια του πολυκρυσταλλικού LaNi_5 συμβαίνει εύκολα σε θερμοκρασία δωματίου και αποτελεί τη διαδικασία ενεργοποίησης του κράματος.

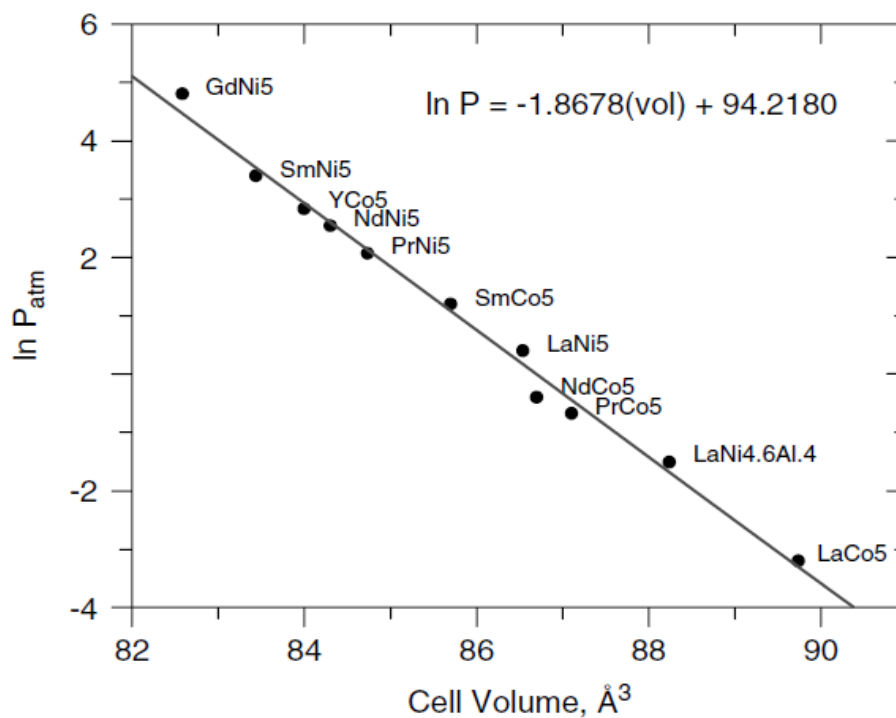
Η κινητική του σχηματισμού και της αποσύνθεσης του LaNi_5 υδριδίου έχουν ευρέως μελετηθεί με εξίσου πολύ διαφορετικά αποτελέσματα [120]. Η πιθανή αιτία της διαφοράς στα αποτελέσματα οφείλεται στον τρόπο διεξαγωγής του πειράματος. Τα συστήματα που έχουν χρησιμοποιηθεί έχουν εγγενώς κακή μεταφορά θερμότητας και χαρακτηριστικά ανταλλαγής και, δεδομένου ότι τα ποσοστά αντίδρασης είναι υψηλά, ισόθερμες συνθήκες είναι δύσκολο, αν όχι αδύνατο να διατηρηθούν. Όταν τα πειράματα κινητικής πραγματοποιήθηκαν ισόθερμα ή σχεδόν έτσι, η κινητική περιγράφονταν καλά από ένα βασικό μοντέλο [121]. Σε αυτό το μοντέλο, το ποσοστό περιορισμού της διαδικασίας είναι ο στερεάς κατάστασης μετασχηματισμός που λαμβάνει χώρα στο περιβάλλον μεταξύ της α και β φάσης. Στο σχηματισμό του υδριδίου ένα αυξανόμενο στρώμα του προϊόντος $\beta \text{LaNi}_5\text{H}_x$ προχωρά προς τα μέσα από την επιφάνεια ενώ η αντίδραση της αποσύνθεσης του υδριδίου προχωρά επίσης προς τα μέσα από την επιφάνεια, αλλά τώρα το αυξανόμενο στρώμα είναι αLaNi_5 όπως φαίνεται στην εικόνα 5-13 [122].

Ένα ιδιαίτερο πλεονέκτημα της οικογένειας των υδριδίων AB_5 είναι ότι οι ιδιότητες του συστήματος κράματος - υδρογόνου μπορούν να μεταβάλλονται κατά βούληση σχεδόν αντικαθιστώντας, όλο ή εν μέρει, το λανθάνιο και το Ni με άλλα μέταλλα. Για παράδειγμα, όταν mischmetal αντικαταστήσει το La στο LaNi_5 σχηματίζει ένα υδρίδιο που έχει περίπου την ίδια περιεκτικότητα σε υδρογόνο αλλά είναι πολύ πιο ασταθές [123]. Το 1977 πραγματοποιήθηκε μια συστηματική μελέτη αυτών των

υποκατάστατων κραμάτων και συσχετίστηκε η ελεύθερη ενέργεια του σχηματισμού (περιοχή οροπεδίου) με την αλλαγή του μεγέθους της ενδιάμεσης τρύπας που προκλήθηκε από το μέταλλο που αντικατεστήθηκε [124]. Επίσης, μια παρόμοια προσέγγιση το 1979, συσχέτισε τον όγκο του κρυστάλλου με $\ln P_{plateau}$, όπως φαίνεται στην εικόνα 5-14.



Εικόνα 5-13: Σχηματική αναπαράσταση των βημάτων αντίδρασης για hydriding και dehydriding του $LaNi_5$. [118]



Εικόνα 5-14: Όγκος κραμάτων συναρτίζει του λογάριθμου πίεσης οροπεδίου για διάφορα AB_5 τύπου υδρίδια [118].

2. ΜΕΡΟΣ ΔΕΥΤΕΡΟ

2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα τελευταία χρόνια, μεγάλη ερευνητική προσπάθεια και έντονοι ρυθμοί ανάπτυξης τεχνολογίας επικεντρώνονται στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές και ήδη έχει επιτευχθεί ευρεία εφαρμογή αυτών. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον εμφανίζουν τα συστήματα κυψελών καυσίμου, τα οποία αντλούν την πρωτογενή ενέργεια κυρίως από αποθηκευμένο υδρογόνο και μέσω κατάλληλης ηλεκτροχημικής διεργασίας παράγεται ηλεκτρική ενέργεια. Η επιστημονική κοινότητα, στην προσπάθεια της να κάνει όλο και περισσότερο αποδοτικά τα παραπάνω συστήματα μελετά τόσο τις κυψέλες καυσίμου όσο και τις διάφορες τεχνολογίες αποθήκευσης του υδρογόνου.

Πιο συγκεκριμένα, έχουν γίνει αρκετές μελέτες σε συστήματα που περιλαμβάνουν κυψέλες καυσίμου, για την παραγωγή ενέργειας και μεταλλικά υδρίδια, για την αποθήκευση του υδρογόνου. Ως επί το πλείστον οι περισσότερες μελέτες αναφέρονται σε συστήματα που χρησιμοποιούνται σε κινητές εφαρμογές (μέσα μεταφοράς κυρίως) [127]. Ένα μέρος της έρευνας σε τέτοια συστήματα περιορίζεται στην προσομοίωση τους μέσω μαθηματικών μοντέλων [128].

Επίσης οι χημικοί μηχανικοί μελετούν κυρίως μικροσκοπικά τα υλικά που χρησιμοποιούνται για την αποθήκευση υδρογόνου. Η κύρια μελέτη τους στηρίζεται στην χημική συμπεριφορά των ενώσεων που χρησιμοποιούνται για την προσρόφηση του υδρογόνου [37,126]. Τέλος, έχει πραγματοποιηθεί πειραματική μελέτη σε πλήρως ελεγχόμενα εργαστηριακά συστήματα [129]. Μελέτη ως προς την αποδοτικότερη χρήση των μεταλλικών υδριδίων σε συνδυασμό με κυψέλη καυσίμου, τα οποία υπάρχουν ήδη στο εμπόριο δεν έχει πραγματοποιηθεί.

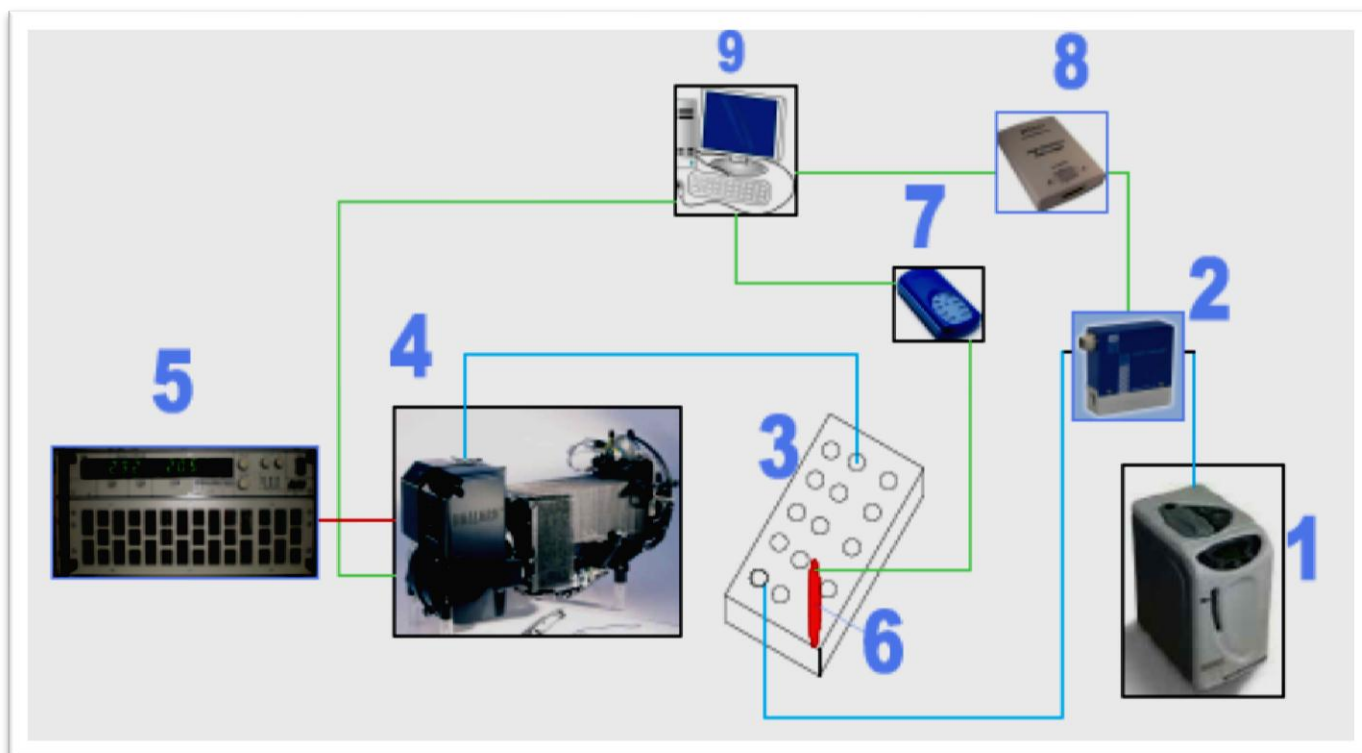
Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι να διερευνηθεί κατά πόσο είναι ενεργειακά συμφέρουσα είτε η ψύξη ή η θέρμανση ενός μεταλλικού υδριδίου το οποίο αφενός είναι εμπορικά διαθέσιμο και αφετέρου δύναται να χρησιμοποιηθεί για τη αποθήκευση H_2 σε ένα αυτόνομο μικροδίκτυο. Θα μελετηθεί πως μεταβάλλεται η ικανότητα ρόφησης και εκρόφησης αερίου υδρογόνου σε ένα μεταλλικό υδρίδιο τύπου AB_5 προσφέροντας ή αφαιρώντας θερμότητα σε αυτό. Στην ουσία θα μελετηθεί πως μπορούμε να αξιοποιήσουμε όσο το δυνατόν καλύτερα ένα μεταλλικό υδρίδιο από ενεργειακή σκοπιά.

Δεδομένου ότι η διαδικασία φόρτισης ενός μεταλλικού υδριδίου είναι εξώθερμη, το ποσό του αποθηκευμένου υδρογόνου αναμένεται να αυξηθεί καθώς το μεταλλικό υδρίδιο ψύχεται από εξωτερική πηγή. Αντίθετα κατά την εκφόρτιση του υδριδίου η αντίδραση που πραγματοποιείται είναι ενδόθερμη, επομένως περιμένουμε η διαδικασία να είναι αποδοτικότερη όταν το υδρίδιο θερμανθεί.

2.2 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ

2.2.1 Υλικά

Για την υλοποίηση του πειράματος χρησιμοποιήθηκε η πειραματική διάταξη που φαίνεται στην εικόνα 2-1.



Εικόνα 2-1: Πειραματική διάταξη (οι μπλε γραμμές δείχνουν ροή H_2 , οι πράσινες μεταφορά δεδομένων και η κόκκινη μεταφορά τάσης).

Τα χαρακτηριστικά των οργάνων που εμφανίζονται στην εικόνα αναλύονται παρακάτω.

Στο Νο 1 είναι η μονάδα ηλεκτρόλυσης στην οποία παράγεται το H_2 που αποθηκεύεται στο υδρίδιο. Είναι τύπου SCHMIDLIN-DBS NMH2 – 500 (εικόνα 2-2).

Η γεννήτρια υδρογόνου, όπως αλλιώς λέγεται παράγει καθαρό υδρογόνο (και οξυγόνο ως παραπροϊόν) από την ηλεκτρόλυση του νερού. Το βασικό στοιχείο της γεννήτριας είναι ένα συγκρότημα ηλεκτροχημικού στοιχείου το οποίο περιέχει ένα στερεό πολυμερή ηλεκτρολύτη. Δεν χρησιμοποιούνται ελεύθερα οξέα ή αλκαλικά. Απιονισμένο ή καθαρό, απεσταγμένο νερό είναι το μόνο υγρό που μπορεί να έρθει σε επαφή με το στοιχείο. Καθώς αυτό καταναλώνεται πρέπει να ξαναγεμίζεται.

Το παραγόμενο αέριο υδρογόνο συσσωρεύεται στην δεξαμενή υδρογόνου / νερού και στο χώρο αποξήρανσης. Η πίεση ελέγχεται με ένα μετατροπέα πίεσης, και ρυθμίζεται χρησιμοποιώντας το πληκτρολόγιο στην οθόνη. Η πίεση εξόδου υποδεικνύεται στην οθόνη. Το υδρογόνο ξηραίνεται με διέλευση μέσω ενός σωλήνα ξήρανσης και ενός δοχείου που περιέχει ξηραντικό υλικό. Το υδρογόνο στη συνέχεια

διέρχεται μέσω της βαλβίδας διακοπής της ροής και εξέρχεται από το γεννήτρια μέσω της θύρας εξόδου στο πίσω μέρος.

Οι προδιαγραφές της συσκευής φαίνονται στον πίνακα 13 που ακολουθεί.

Πίνακας 13: Χαρακτηριστικά Electrolyzer

Μονάδα Ηλεκτρόλυσης	
Ροή υδρογόνου (σε 20°C και 1bar)	0-500ml/min
Πίεση εξόδου (Max)	10,5 bar
Καθαρότητα Παραγόμενου H ₂	99.9999%
Καταναλισκόμενη Ισχύς	300 VA
Τάση εισόδου	110-230V / 50-60Hz
Ακρίβεια στην μέτρηση της πίεσης	0.1 bar (0,5%)



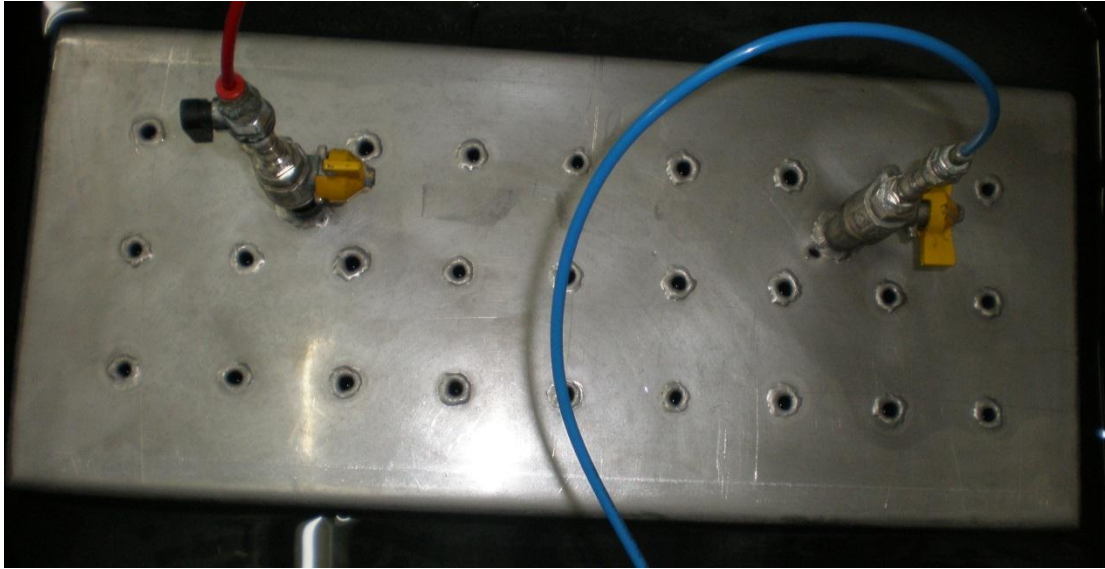
Εικόνα 2-2: Μονάδα ηλεκτρόλυσης

Το Νο 2 δείχνει το ροόμετρο το οποίο μετρά πόσα κανονικά λίτρα H₂ ανά ώρα περνάνε από αυτό (εικόνα 2-3). Η έξοδος της μονάδας ηλεκτρόλυσης είναι συνδεδεμένη με την είσοδο του ροόμετρου και η έξοδος του ροόμετρου με το μεταλλικό υδρίδιο για να υπολογίζεται πόσα λίτρα υδρογόνου αποθηκεύονται στο υδρίδιο. Για την καταγραφή των τιμών της ροής το συνδέσαμε με το καταγραφέα δεδομένων (8).

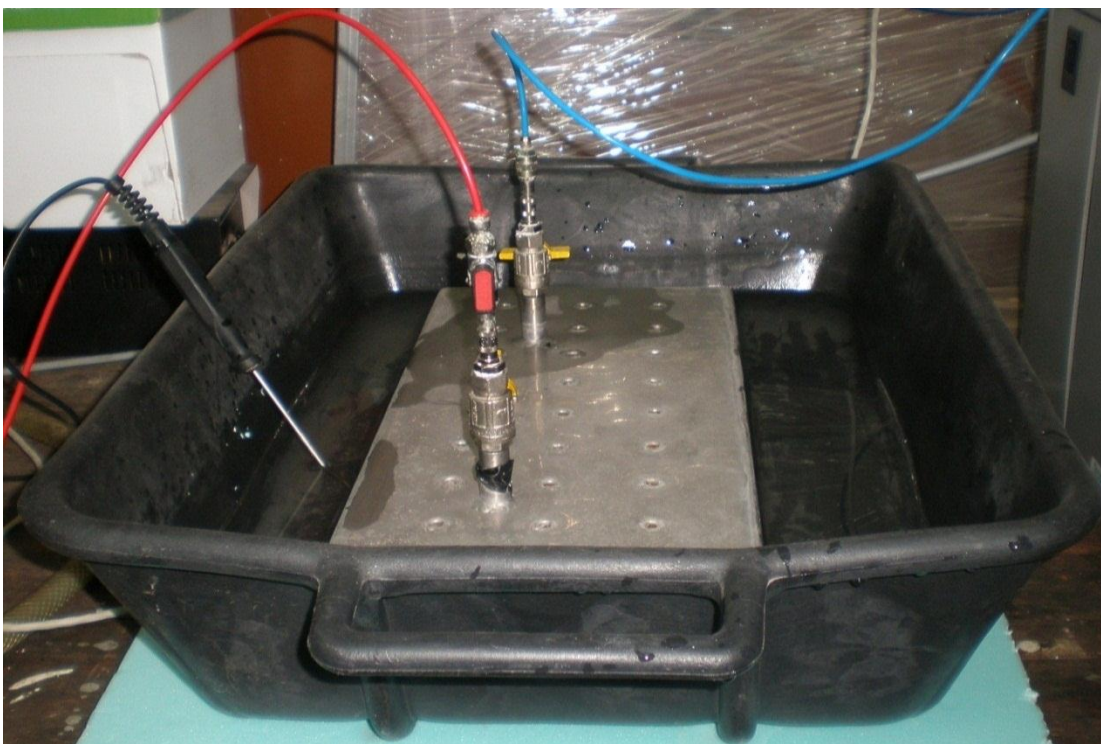


Εικόνα 2-3: Ροόμετρο

Το **№ 3** απεικονίζει το μεταλλικό υδρίδιο όπου αποθηκεύουμε το H_2 και είναι τύπου AB_5 , χωρητικότητας $2m^3$ (εικόνα 2-4). Το υδρίδιο το τοποθετήσαμε σε μία λεκάνη (εικόνα 2-5) για να μπορούμε να βυθίζουμε το υδρίδιο σε νερό για να γίνεται ομοιόμορφη κατανομή της θερμοκρασίας σε όλη την επιφάνεια του.



Εικόνα 2-4: Μεταλλικό Υδρίδιο



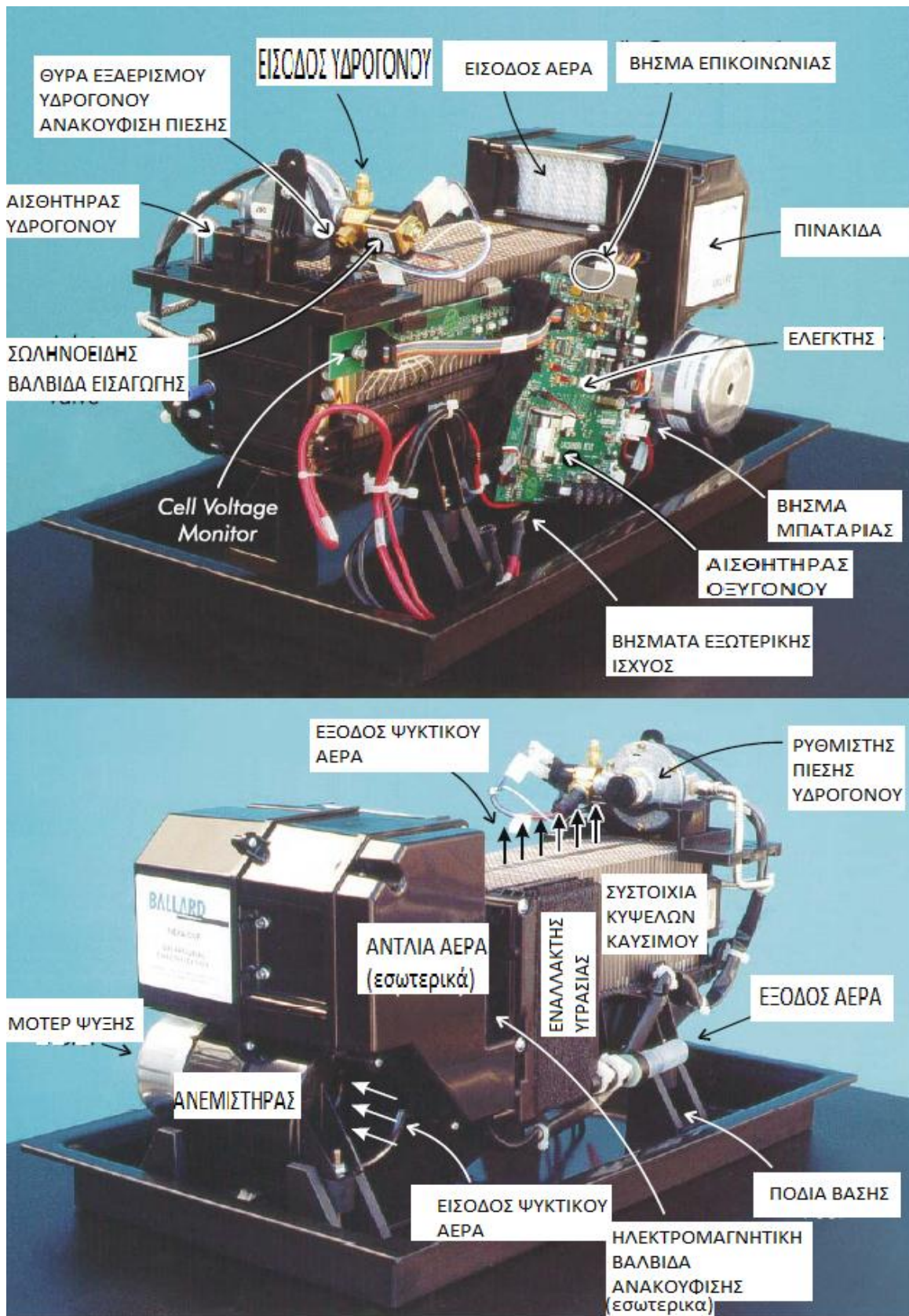
Εικόνα 2-5: Το μεταλλικό υδρίδιο τοποθετημένο σε λεκάνη

Στο **No 4** φαίνεται η κυψέλη καυσίμου τύπου PEM (εικόνα 2-6). Το μοντέλο της είναι Nexa™, και είναι μία μονάδα ισχύος που παράγει συνεχές ρεύμα τροφοδοτώντας τη με υδρογόνο και αέρα. Περιέχει μία συστοιχία κυψελών καυσίμου Ballard®, καθώς και βοηθητικό εξοπλισμό που απαιτείται για την λειτουργία της. Βοηθητικά υποσυστήματα αναλαμβάνουν την παράδοση του υδρογόνου, παροχή οξειδωτικού αέρα και παροχή αέρα ψύξης. Αισθητήρες παρακολουθούν την απόδοση του συστήματος και ο πίνακας ελέγχου και ο μικροεπεξεργαστής αυτοματοποιούν πλήρως τη λειτουργία. Το σύστημα Nexa™ ενσωματώνει επίσης λειτουργικά συστήματα ασφαλείας. Επιπλέον έχει ενσωματωμένο το μετρητικό της πίεσης του καυσίμου.



Εικόνα 2-6: Κυψέλη καυσίμου

Τα διάφορα μέρη της κυψέλης καυσίμου φαίνονται στην εικόνα 2-7 και οι προδιαγραφές της αναφέρονται στον πίνακα 14 που ακολουθεί.



Εικόνα 2-7: Περιγραφή τμημάτων της κυψέλης καυσίμου

Πίνακας 14: Χαρακτηριστικά Κυψέλης Καυσίμου

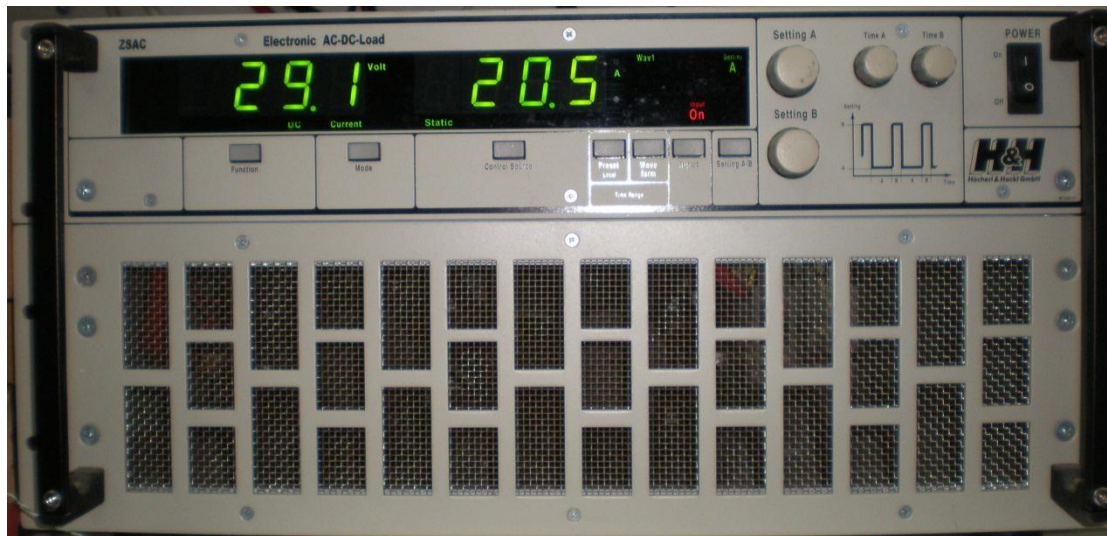
	Απαίτηση	Ορισμός	Ποσότητα
ΙΣΧΥΣ ΕΞΟΔΟΥ	Ονομαστική Ισχύς	Χωρητικότητα σε κανονικές συνθήκες	1200W
	Τάση	Εύρος λειτουργικής τάσης	22-50 V
		Τάση στην ονομαστική ισχύ	26 V
	Χρόνος εκκίνησης	Ελάχιστος χρόνος για την επίτευξη ονομαστική ισχύς κατά την κρύα κατάσταση εκκίνησης	2min
ΕΚΠΟΜΠΕΣ	Θόρυβος	Η μέγιστη εκπομπή θορύβου στο 1m	72 dBA
	Νερό	Μέγιστη ποσότητα υγρού νερού που παράγεται στην ονομαστική ισχύ	870mL/ hr
ΚΑΥΣΙΜΟ	Καθαρότητα	Χαμηλότερη αποδεκτή συγκέντρωση του υδρογόνου	99.99% H ₂ (vol)
	Πίεση	Επιτρεπόμενα όρια της πίεσης εισόδου τροφοδοσία	70 – 1720 kPa(g)
	Αποδεκτή Ακαθαρσία	Μέγιστο συνολικό αδρανή υγρά (όπως το ήλιο, αργό, άζωτο και υδρατμούς)	0.01% (vol)
		Μέγιστη CO και CO ₂ σε συνδυασμό	2ppm (vol)
		Μέγιστη ολική υδρογονάνθρακα	1ppm (vol)
		Μέγιστη οξυγόνου	500ppm (vol)
	Κατανάλωση	Μέγιστη κατανάλωση καυσίμου σε ονομαστική ισχύ	<18.5 SLPM
Κατάσταση Ισχύος	Κυμάτωση ρεύματος	Μέγιστη αποδεκτή κυμάτωση ρεύματος στα 120 Hz, όσον αφορά το μέσο καθαρό DC ρεύμα εξόδου	24.7% RMS 35% peak-peak
DC Τάση Τροφοδοσίας	Τάση	Επιτρεπόμενο εύρος τάσης εισόδου	18V to 30V
	Ισχύς	Μέγιστη ισχύς κατά την εκκίνηση	60 W

Το **No 6** είναι το θερμόμετρο τύπου K (εικόνα 2-8) θερμοκρασιακού εύρους -25 °C – 80 °C με το οποίο μετράμε την θερμοκρασία του υδριδίου και το οποίο συνδέεται με το καταγραφέα δεδομένων (No 7).



Εικόνα 2-8: Θερμόμετρο τύπου K

Και τέλος για να καταναλώνουμε το H_2 που λαμβάνεται από το υδρίδιο χρησιμοποιούμε το ηλεκτρονικό φορτίο (εικόνα 2-9).



Εικόνα 2-9: Ηλεκτρονικό φορτίο

Τέλος το **No 7** και το **No 8** είναι συσκευές που μας βοηθάνε να καταγράψουμε τα δεδομένα της θερμοκρασίας του υδριδίου (εικόνα 2-10) και της ροής (εικόνα 2-11) αντίστοιχα στον ηλεκτρονικό υπολογιστή (**No 9**).



Εικόνα 2-10: Καταγραφέας θερμοκρασίας



Εικόνα 2-11: Καταγραφέας Ροής

Στην εικόνα 2-12 φαίνεται η πειραματική διάταξη.



Εικόνα 2-12: Πειραματική διάταξη

2.2.2 Περιγραφή Πειράματος

Κατά την διεξαγωγή του πειράματος πραγματοποιήθηκαν τα παρακάτω βήματα.

Πρωταρχικό μέλημα ήταν να καταναλώσουμε το υδρογόνο που υπήρχε αποθηκευμένο στο μεταλλικό υδρίδιο (εικόνα 2-10), γιατί θέλαμε να είναι όσο το δυνατό πιο άδειο για να μπορούμε να υπολογίσουμε την ποσότητα του H_2 που θα αποθηκεύσουμε στην πορεία. Για το άδειασμα του δοχείου θέσαμε σε λειτουργία την κυψέλη καυσίμου (εικόνα 2-6) η οποία καταναλώνει το αποθηκευμένο H_2 , και το ηλεκτρονικό φορτίο (εικόνα 2-9) για να καταναλώσουμε την παρεχόμενη ενέργεια από την κυψέλη.

Αρχικά το μεταλλικό υδρίδιο βρισκόταν σε θερμοκρασία δωματίου όσο λειτουργούσε η κυψέλη μέχρι αυτή να σταματήσει λόγο πτώσης πίεσης του καυσίμου στο υδρίδιο. Στην συνέχεια ρίχνοντας ζεστό νερό, ζεστάναμε το υδρίδιο κοντά στους $45^{\circ}C$ αυξάνοντας με αυτό τον τρόπο την πίεση στο εσωτερικό του και κατά συνέπεια η κυψέλη καυσίμου ξεκίνησε πάλι τη λειτουργία της, καταναλώνοντας H_2 μέχρι να ξαναπέσει η πίεση. Η παροχή θερμότητας στο υδρίδιο είναι απαραίτητη κατά την εκρόφιση υδρογόνου από αυτό καθώς η αντίδραση αποδέσμευσης H_2 από το μεταλλικό πλέγμα

είναι ενδόθερμη, επομένως γίνεται ευκολότερα. Παρατηρήσαμε ωστόσο ότι η κυψέλη διέκοπτε την λειτουργία της όταν η πίεση στο υδρίδιο έφτανε περίπου τα 0.7bar. Επαναλάβαμε την ίδια διαδικασία τέσσερις φορές, ζεσταίναμε το υδρίδιο για να αυξηθεί η πίεση και να εκροφηθεί όσο το δυνατό περισσότερο H₂.

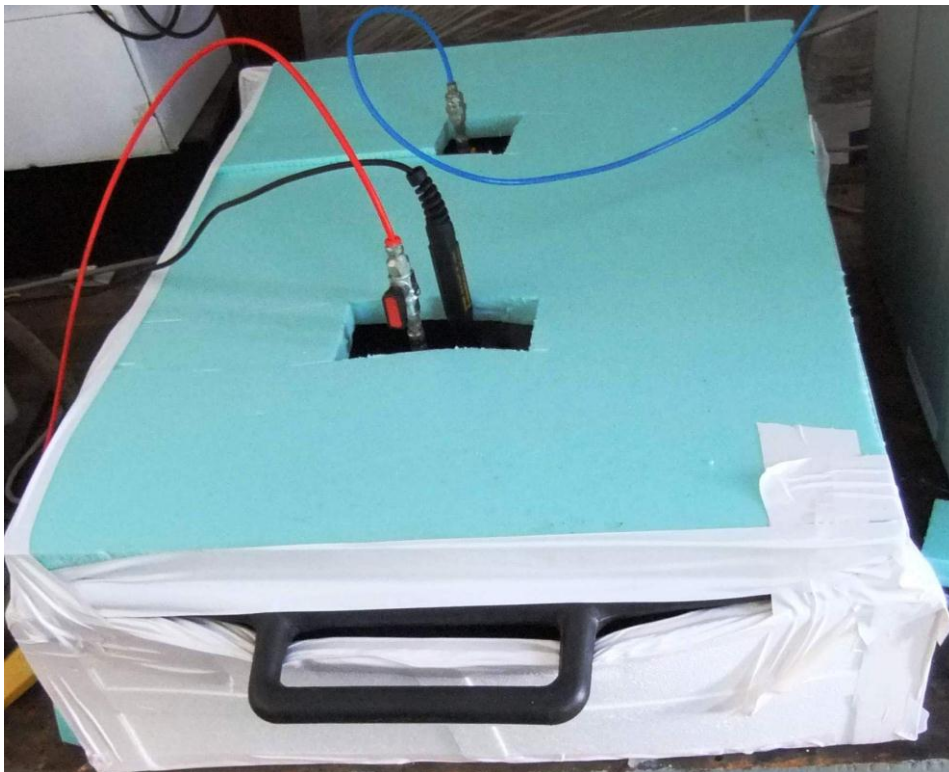
Η μέτρηση της πίεσης γίνεται μέσω του καταγραφικού πίεσης που είναι ενσωματωμένο στην κυψέλη καυσίμου και έχει ακρίβεια 0.1 bar. Οι τιμές της πίεσης καταγράφονται στον ηλεκτρονικό υπολογιστή.

Θεωρώντας ότι το υδρίδιο έχει αδειάσει αρχίσαμε την διαδικασία φόρτισης του. Θέσαμε σε λειτουργία το ροόμετρο (εικόνα 2-3) για την καταγραφή της ποσότητας H₂ που αποθηκεύεται στο υδρίδιο. Τα δεδομένα καταγράφονται ανά ένα δευτερόλεπτο και μετράμε πόσα κανονικά λίτρα H₂ περνάνε από αυτό σε μία ώρα. Επειδή μας ενδιαφέρει και η μεταβολή της πίεσης στο δοχείο θέσαμε την κυψέλη καυσίμου σε κατάσταση αναμονής για να χρησιμοποιήσουμε το αισθητήριο της πίεσης. Οι τιμές της πίεσης καταγράφονται ανά ένα δευτερόλεπτο σε μονάδα μέτρησης bar.

Αφού λοιπόν ρυθμίσαμε τα αισθητήρια ενεργοποιήσαμε την μονάδα ηλεκτρόλυσης, η οποία άρχισε να τροφοδοτεί με H₂ το υδρίδιο. Η διαδικασία της φόρτισης σε θερμοκρασία δωματίου κράτησε περίπου 62 ώρες δεδομένου ότι η συσκευή ηλεκτρόλυσης παρέχει μόλις 0.5 l/min H₂. Η φόρτιση του υδριδίου σταμάτησε όταν η πίεση σε αυτό είχε φτάσει τα 11 bar. Σε αυτό το σημείο γνωρίζουμε πόσα λίτρα H₂ αποθηκεύτηκαν στο υδρίδιο σε θερμοκρασία δωματίου. Αδειάζουμε την λεκάνη όσο καλύτερα μπορούμε και περιμένουμε 10 λεπτά και παρατηρούμε ότι το δοχείο ισορροπεί σε πίεση 10.9 bar και θερμοκρασία 23 °C.

Η μέτρηση της θερμοκρασίας πραγματοποιήθηκε με θερμόμετρο τύπου K (εικόνα 2-8) το οποίο έχει ακρίβεια 0.5 °C και με τη βοήθεια του καταγραφικού οι τιμές συγκεντρώνονται ανά δευτερόλεπτο στον ηλεκτρονικό υπολογιστή.

Στο επόμενο βήμα εφαρμόζουμε την μόνωση (κατασκευή από φελιζόλ) στο δοχείο (εικόνα 2-13), για να περιορίσουμε όσο το δυνατόν τις απώλειες στο περιβάλλον, και ξεκινάμε την καταγραφή της πίεσης, της ροής και της θερμοκρασίας σε νέα αρχεία.



Εικόνα 2-13: Μονωμένο μεταλλικό υδρίδιο

Ρίχνουμε μέσα στην λεκάνη παγωμένο απιονισμένο νερό. Συγκεκριμένα ρίξαμε 6.8 l νερού με μέση θερμοκρασία 3.15 °C. Ο όγκος του νερού μετρήθηκε σε ογκομετρικό δοχείο. Αφήνουμε και πάλι λίγο χρόνο μέχρι να ισορροπήσει η πίεση στο δοχείο η οποία μειώνεται και τελικά ισορροπεί στα 6.8 bar. Τότε ενεργοποιούμε και πάλι την μονάδα ηλεκτρόλυσης γεμίζοντας το δοχείο σε χαμηλή θερμοκρασία.

Όταν φτάσει η πίεση στο υδρίδιο στα 11.6 bar σταματά η παροχή H₂. Η θερμοκρασία του υδριδίου έχει φτάσει στους 14 °C εξαιτίας της εξώθερμης αντίδρασης που πραγματοποιείται κατά την εισαγωγή υδρογόνου στις ενδοπλεγματικές θέσεις του υδριδίου. Το υδρίδιο δεν είναι πλέον σε θέση να απορροφήσει επιπλέον καύσιμο.

Σε αυτό το σημείο με τη βοήθεια του τύπου της θερμιδομετρίας (εξίσωση 2.1) μπορούμε να υπολογίσουμε το ποσό της ενέργειας που προσφέραμε στο δοχείο για να το ψύξουμε προκειμένου να απορροφήσει περισσότερο H₂.

$$Q = m c \Delta\theta \quad (2.1)$$

Όπου m = 6.8 kg νερού που ρίξαμε στη λεκάνη
c = 4.186 kJ/kg °C η θερμοχωρητικότητα του νερού
και Δθ = (14 - 3.15) °C η θερμοκρασιακή διαφορά του νερού που προσθέσαμε πριν και μετά την ολοκλήρωση της πλήρωσης του δοχείου.

Αφού έχουμε υπολογίσει πόσο ενέργεια καταναλώσαμε για να αποθηκεύσουμε κάθε επιπλέον λίτρο H₂, αδειάζουμε το παγωμένο νερό από την λεκάνη, αφαιρούμε την μόνωση και αφήνουμε το δοχείο να ισορροπήσει σε θερμοκρασία δωματίου γεμίζοντας το με νερό κοντά στους 25 °C για να διευκολύνουμε την διάχυση της θερμότητας σε όλη την επιφάνεια του.

Παρατηρούμε ότι η πίεση του υδριδίου αυξάνεται με γρήγορο ρυθμό, μέχρι που φτάνει τα 17 bar, όπου για λόγους ασφαλείας θέτουμε σε λειτουργία την κυψέλη καυσίμου και το ηλεκτρονικό φορτίο για να καταναλώσουμε το αποθηκευμένο H₂.

Γνωρίζοντας λοιπόν πόσο H₂ έχει μέσα το υδρίδιο καταγράφουμε τι ποσότητα θα καταναλωθεί από την κυψέλη σε θερμοκρασία δωματίου μέχρι να σταματήσει η λειτουργία της λόγω πτώσης της πίεσης στο δοχείο.

Στο τελευταίο βήμα ζεστάνουμε πάλι το δοχείο με νερό κοντά στους 45°C καταγράφοντας πόσο επιπλέον H₂ καταναλώθηκε. Υπολογίζουμε πλέον την απόδοση του υδριδίου καθώς και αν η ανάκτηση της θερμότητας από την κυψέλη καυσίμου προς το υδρίδιο κάνει τη διάταξη μας περισσότερο αποδοτική.

2.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ

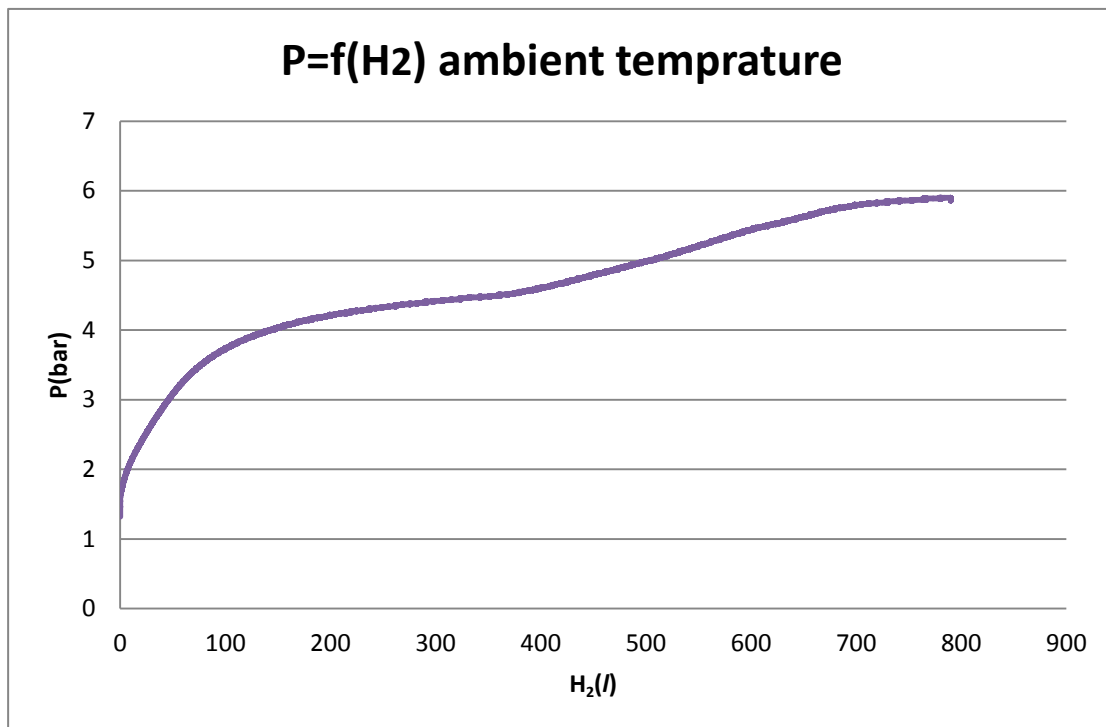
Οι πειραματικές τιμές της πίεσης, της θερμοκρασίας και της ροής του υδρογόνου από την μονάδα ηλεκτρόλυσης προς το μεταλλικό υδρίδιο καταγράφηκαν σε ηλεκτρονικά αρχεία και επεξεργάστηκαν με τη βοήθεια του προγράμματος excel.

2.3.1 Αποθήκευση H₂

2.3.1.1 Αποθήκευση H₂ σε θερμοκρασία δωματίου

Από την ανάλυση των πειραματικών τιμών της ροής του υδρογόνου που παρέχει η μονάδα ηλεκτρόλυσης στο μεταλλικό υδρίδιο, υπολογίσαμε ότι κατά τη φόρτιση του υδριδίου σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και χωρίς την κατανάλωση επιπλέον ενέργειας αποθηκεύτηκαν στο υδρίδιο **1203.32l** H₂, αυξάνοντας την πίεση του δοχείου στα 10.95 bar. Η διαδικασία φόρτισης του υδριδίου σε θερμοκρασία δωματίου διήρκησε 62 ώρες επομένως η μικρή διακύμανση στις τιμές της πίεσης οφείλεται στη θερμοκρασιακή μεταβολή που υπάρχει τις πρωινές και νυχτερινές ώρες.

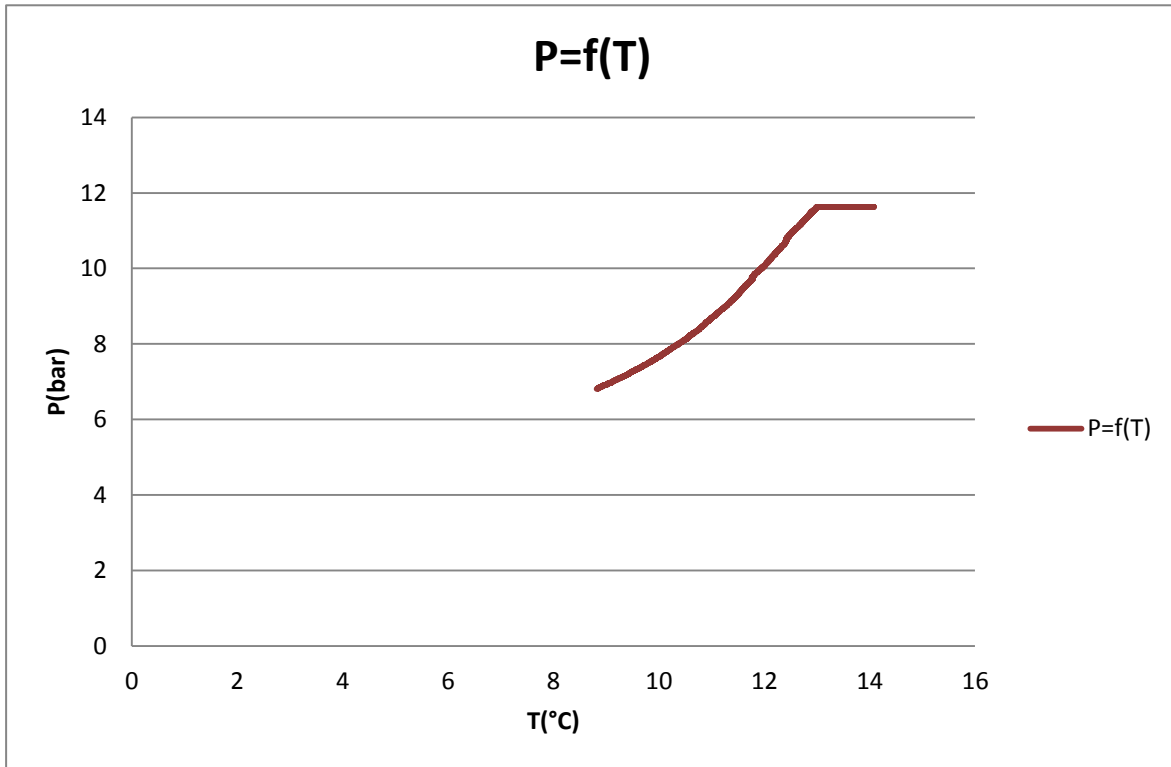
Στην εικόνα 2-14 ενδεικτικά φαίνεται η αύξηση της πίεσης συναρτήσει του αποθηκευμένου υδρογόνου.



Εικόνα 2-14: Πίεση μεταλλικού υδριδίου συναρτήσει αποθηκευμένου υδρογόνου

2.3.1.2 Αποθήκευση H₂ με παράλληλη ψύξη του μεταλλικού υδριδίου

Με κατάλληλη επεξεργασία των μετρήσεων που συγκεντρώσαμε κατά την διαδικασία της ψύξης του υδριδίου με παγωμένο νερό με σκοπό την αποθήκευση επιπλέον υδρογόνου, προκύπτουν τα παρακάτω διαγράμματα:

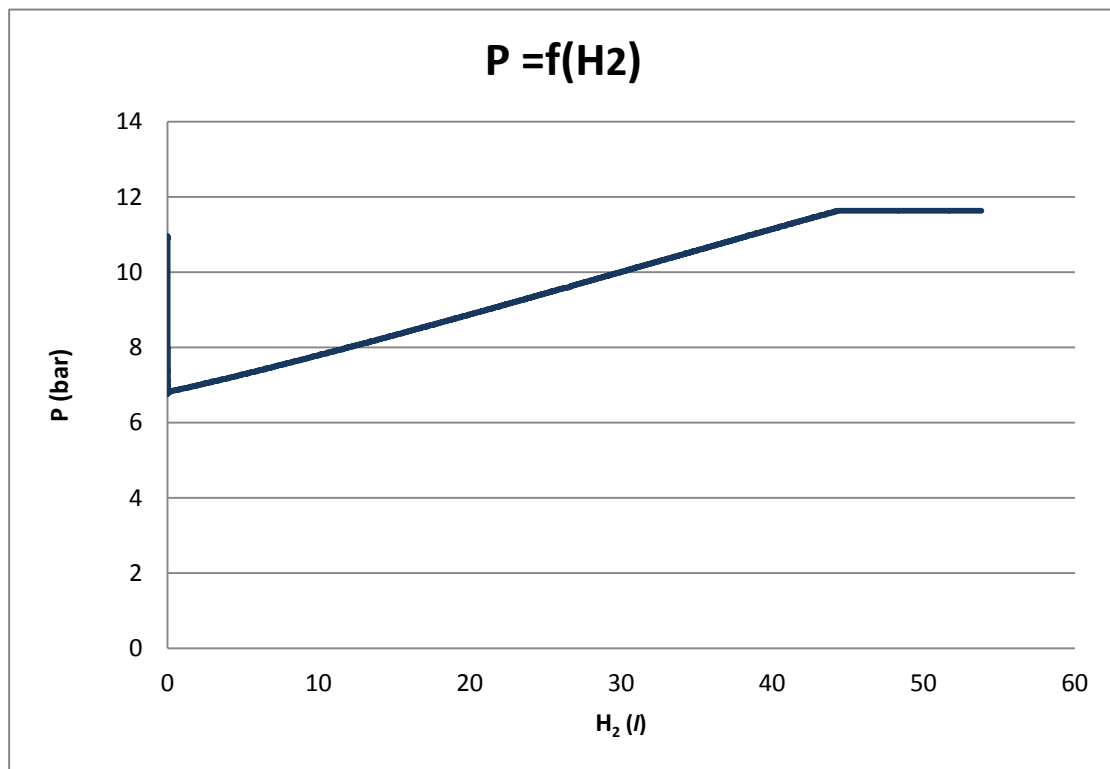


Εικόνα 2-15: Διάγραμμα Πίεσης συναρτήσει της Θερμοκρασίας

Υπενθυμίζουμε ότι η διαδικασία της ψύξης ξεκίνησε όταν η πίεση του υδριδίου είχε ισοροπήσει στα 10.95 bar και η θερμοκρασία του στου 23 °C .

Το νερό που χρησιμοποιήσαμε για την ψύξη του δοχείου βρισκόταν σε θερμοκρασία 3.15 °C, και απορροφώντας θερμότητα από το υδρίδιο συνέβαλε στην πτώση της πίεσης του υδριδίου στα 6.81 bar καθώς και στην πτώση της θερμοκρασίας του στους 8.8 °C. Καταφέραμε λοιπόν με την ψύξη του δοχείου να ελαττώσουμε την πίεση του κατά 4.14 bar επιτρέποντας έτσι την επιπλέον αποθήκευση υδρογόνου.

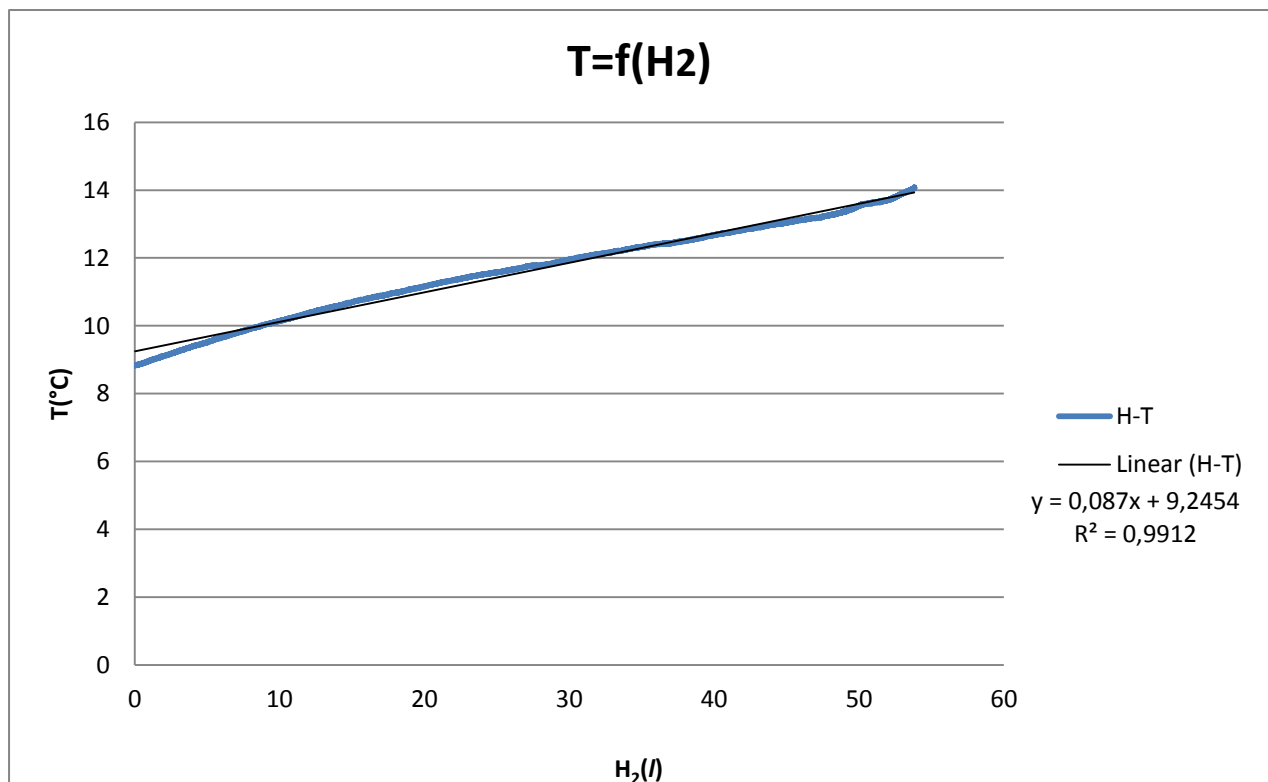
Σε αυτές τις τιμές πίεσης και θερμοκρασίας το υδρίδιο ήταν σε θέση να απορροφήσει επιπλέον H₂. Κατά την απορρόφηση η πίεση του δοχείου αυξάνονταν γραμμικά, όπως παρατηρείται στην εικόνα 2-15, εξαιτίας της αυξανόμενης ποσότητας H₂ αλλά και της αυξανόμενης θερμοκρασίας του λόγω της εξώθερμης αντίδρασης ρόφησης.



Εικόνα 2-16: Διάγραμμα Πίεσης συναρτήσει της αποθηκευόμενης ποσότητας H₂

Στην εικόνα 2-16 φαίνεται η μεταβολή της πίεσης σε σχέση με την αποθηκευόμενη ποσότητα H₂. Παρατηρούμε ότι όταν η πίεση του υδριδίου έπεσε από τα 10.95bar στα 6.81 bar άρχισε η επιπλέον αποθήκευση H₂ σε αυτό. Μετά τα 6.81 bar και σε θερμοκρασία 8.8 °C, όπως προαναφέρθηκε, αρχίζει να αποθηκεύεται H₂ με σταθερό ρυθμό και αυξανόμενη πίεση μέχρι να φτάσει η πίεση του δοχείου στα 11.63 bar σε θερμοκρασία 14 °C.

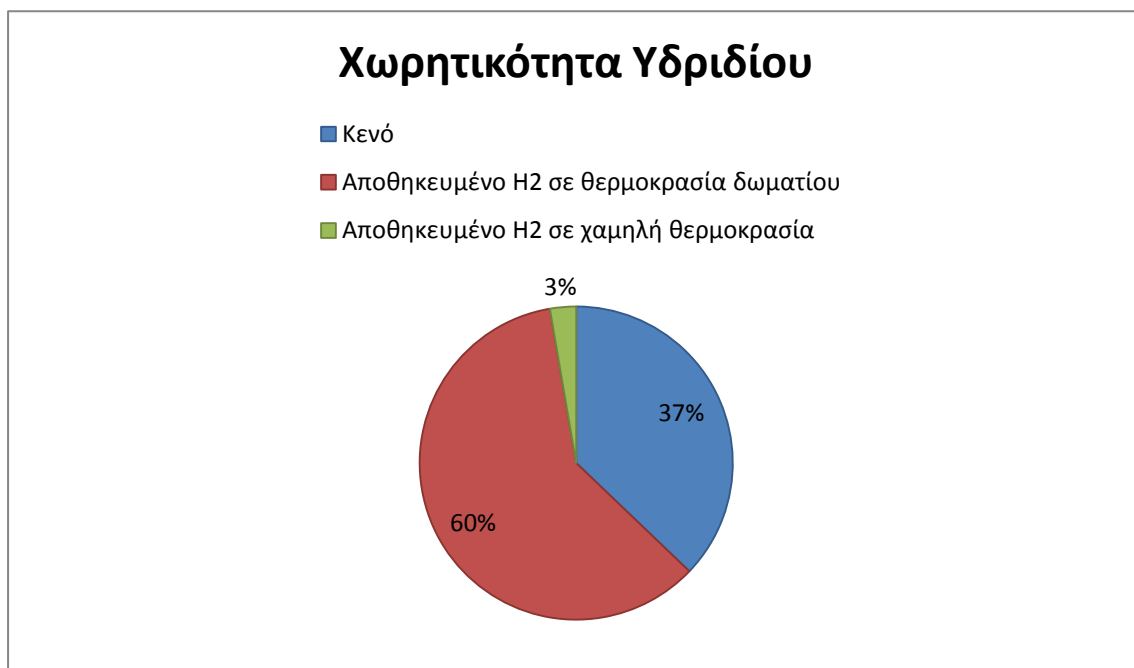
Παρατηρούμε λοιπόν ότι με τη μέθοδο της ψύξης καταφέραμε να προσθέσουμε **53.8 l** επιπλέον H₂.



Εικόνα 2-17: Διάγραμμα Θερμοκρασίας συναρτήσει ποσότητας H₂

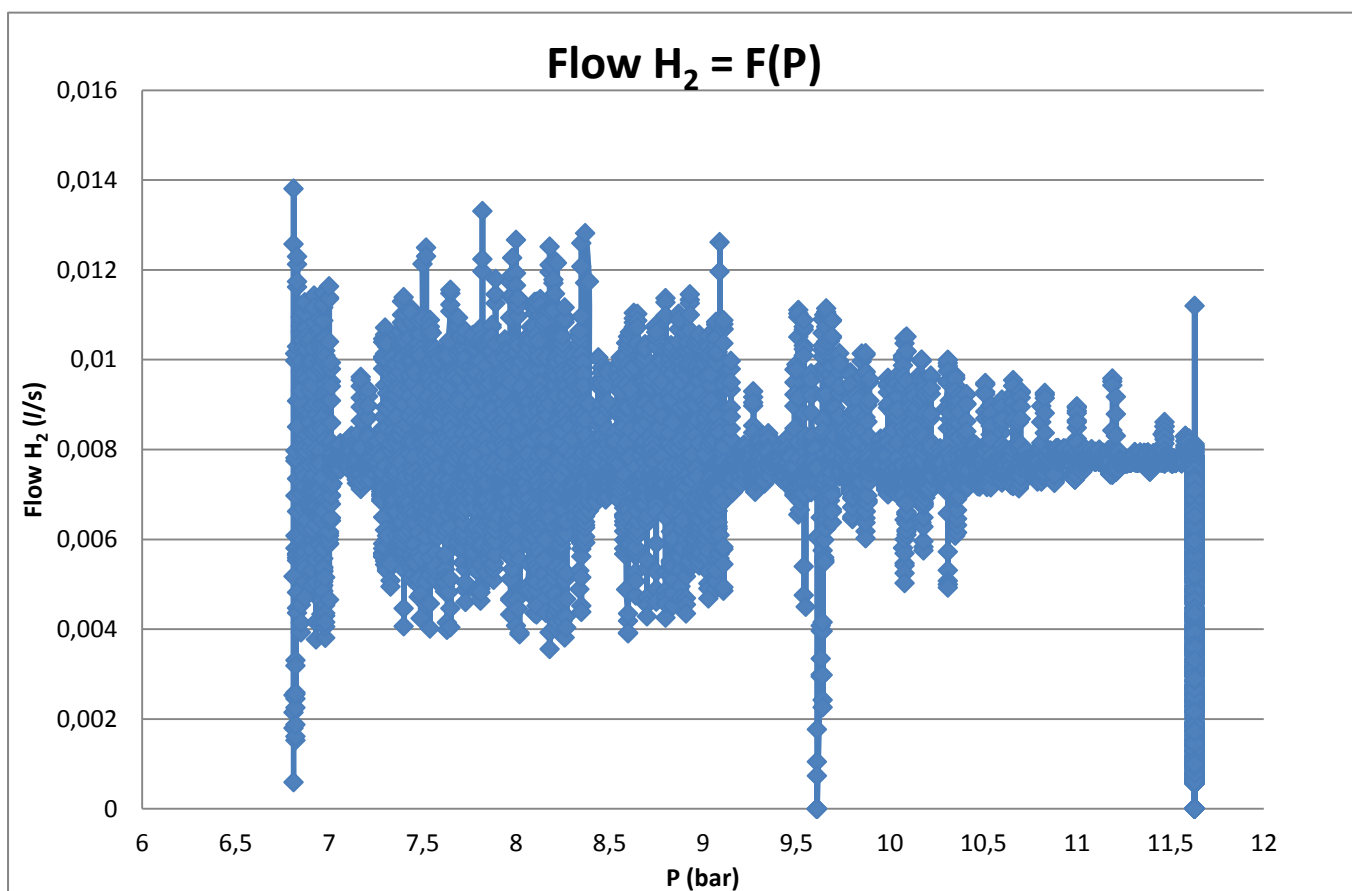
Στην εικόνα 2-17 φαίνεται πως μεταβάλλεται η θερμοκρασία του υδριδίου καθώς αποθηκεύεται επιπλέον υδρογόνο. Παρατηρούμε ότι η θερμοκρασία του αυξάνεται με την αύξηση της αποθηκευόμενης ποσότητας H_2 . Αυτό είναι κάτι αναμενόμενο καθώς όπως έχουμε αναφέρει πολλές φορές η διαδικασία αποθήκευσης υδρογόνου είναι εξώθερμη αντίδραση και κατά συνέπεια αυξάνει την θερμοκρασία του υδριδίου. Κάνοντας τους κατάλληλους υπολογισμούς μπορούμε να πούμε ότι η αύξηση είναι γραμμική.

Συνολικά λοιπόν καταφέραμε να αποθηκεύσουμε $1257.12 \text{ l } H_2$. Παρόλα αυτά δεν καταφέραμε να γεμίσουμε το δοχείο μέχρι την ονομαστική του χωρητικότητα (εικόνα 2-18). Αυτό προφανώς οφείλεται στο ότι η αναστρέψιμη χωρητικότητα του υδριδίου είναι μικρότερη από την ολική χωρητικότητα του, δηλαδή υπάρχει αποθηκευμένο H_2 που δεν μπορεί να εκροφηθεί.



Εικόνα 2-18: Ποσοστό αποθήκευσης H_2 σε σχέση με τη ολική χωρητικότητα

Στην εικόνα 2-19, που ακλουθεί, παρουσιάζεται η ροή του υδρογόνου προς το υδρίδιο καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία και η πίεση του δοχείου. Η παραγωγή υδρογόνου από τη συσκευή ηλεκτρόλυσης μεταβάλλεται σε επίπεδο $\Delta t = 1 \text{ s}$. Ο μέσος όρος παραγόμενου υδρογόνου σε επίπεδο λεπτού είναι πρακτικά σταθερός.



Εικόνα 2-19: Διάγραμμα ροής H₂ συναρτήσει της πίεσης του υδριδίου

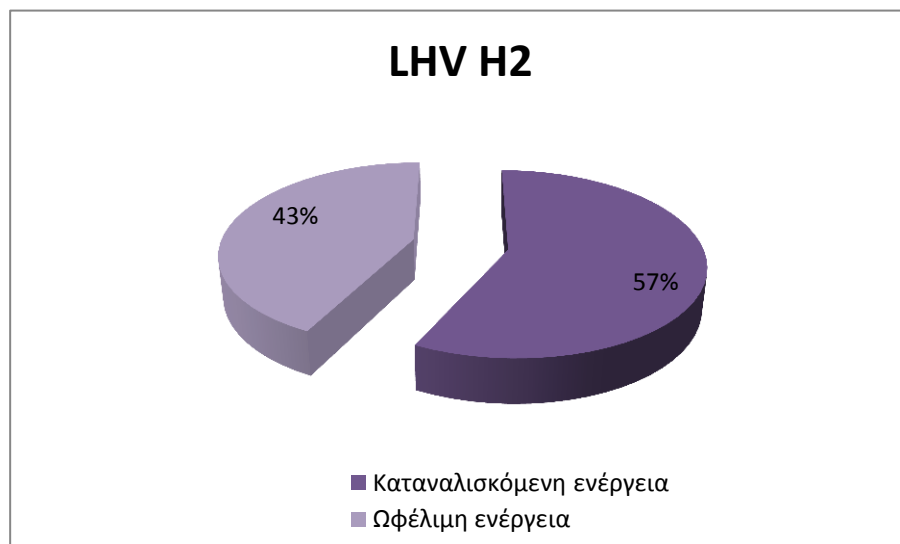
Η συσκευή ηλεκτρόλυσης σταματά την παροχή υδρογόνου όταν η πίεση του δοχείου έχει φτάσει τα 11.63 bar και έχει εξισορροπηθεί με την εσωτερική πίεση της συσκευής. Ενώ η φόρτιση του δοχείου έχει ουσιαστικά σταματήσει, παρατηρούμε ότι υπάρχει μία μικρή ροή H₂ προς το υδρίδιο. Αυτό οφείλεται στο ότι μεσολαβεί κάποιο χρονικό διάστημα όπου τα μόρια του H₂ καταλαμβάνουν ενδοπλεγματικές θέσεις ελαττώνοντας ελάχιστα την πίεση στην επιφάνεια του μετάλλου επιτρέποντας την εισαγωγή επιπλέον μορίων H₂.

2.3.2 Υπολογισμός της απαιτούμενης ενέργειας κατά την αποθήκευση H₂ σε χαμηλή θερμοκρασία

Παρατηρώντας λοιπόν την συμπεριφορά του υδριδίου κατά την αποθήκευση H₂ σε χαμηλή θερμοκρασία, μπορούμε να υπολογίσουμε την ενέργεια που καταναλώσαμε για να αποθηκεύσουμε επιπλέον H₂. Με τη βοήθεια της εξίσωσης της θερμιδομετρίας (εξ. 2.1) βρήκαμε ότι για την αποθήκευση 53.8 l H₂ καταναλώσαμε **310.835 kJ** ή **5.775 kJ/l** ή **1.6 Wh/l**.

Η φόρτιση σε χαμηλή θερμοκρασία διήρκησε 2.6 ώρες. Η παρεχόμενη ροή υδρογόνου από την μονάδα ηλεκτρόλυσης σταμάτησε όταν η πίεση στο εσωτερικό του μεταλλικού υδριδίου και η πίεση στην ηλεκτρόλυση εξισορροπήθηκαν στα 11.63 bar.

Σε αυτό το σημείο για να γίνει εκτίμηση της ενέργειας που καταναλώθηκε για την επιπλέον αποθήκευση ενός λίτρου H_2 πρέπει να τονιστεί ότι η κατώτερη θερμογόνος δύναμη του υδρογόνου είναι 2.79 Wh/l . Συγκρίνοντας λοιπόν την ενέργεια που καταναλώσαμε για την αποθήκευση ενός λίτρου αερίου με την κατώτερη θερμογόνο παρατηρούμε ότι στην ουσία καταναλώσαμε το **57%** της ενέργειας που αποθηκεύσαμε μέσω της ψύξης (εικόνα 2-20).

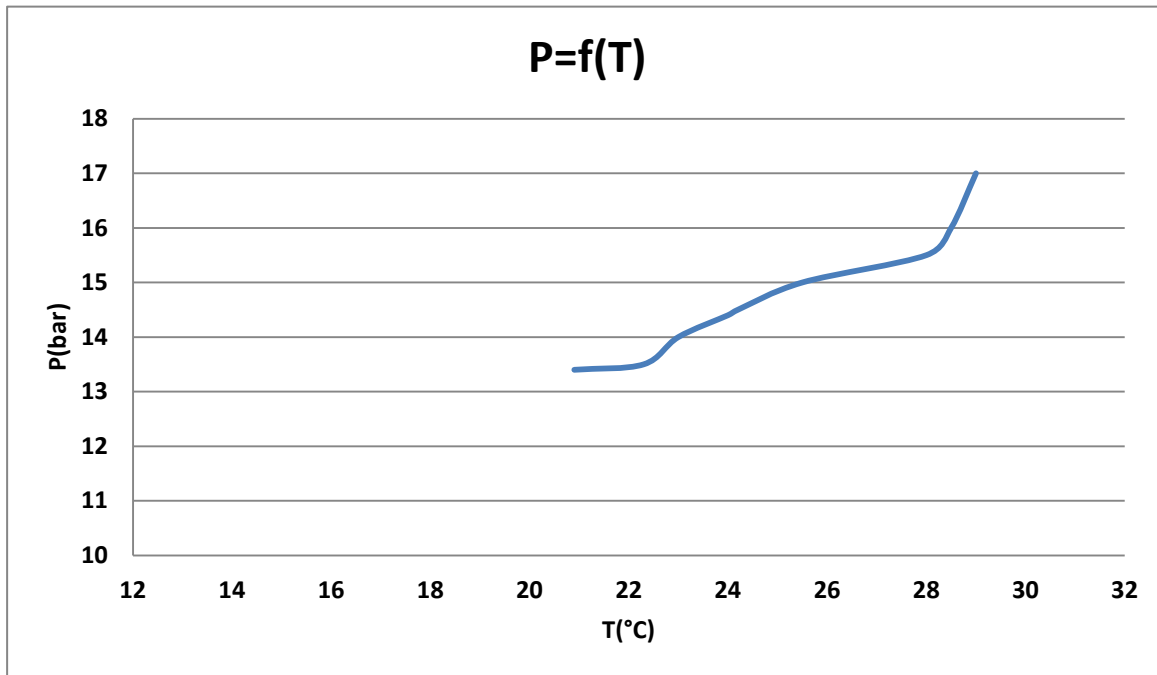


Εικόνα 2-20: Θερμογόνος δύναμη ενός λίτρου καυσίμου που αποθηκεύεται σε χαμηλή θερμοκρασία

2.3.3 Κατανάλωση του αποθηκευμένου H_2 από την κυψέλη καυσίμου

Στη συνέχεια, αδειάσαμε το παγωμένο νερό από τη λεκάνη και αφήσαμε το δοχείο να έρθει σε θερμοκρασία δωματίου. Εκεί παρατηρήσαμε (εικόνα 2-21) ότι η πίεση αυξήθηκε μέσα σε λίγο χρόνο στα 17 bar. Παρατηρήσαμε ότι για θερμοκρασιακή μεταβολή μόλις 0.5°C η πίεση αυξάνονταν κατά 0.5 bar.

Το ψηφιακό καταγραφικό της κυψέλης καυσίμου σταματά στα 11.63 bar καθώς η κυψέλη καυσίμου έχει όριο ασφαλούς λειτουργίας τα 11 bar. Οι τιμές της πίεσης πάνω από τα 11.63 bar καταγράφηκαν με σφάλμα ανάγνωσης 0.1bar από αναλογικό μανόμετρο που βρίσκεται ενσωματωμένο στην κυψέλη καυσίμου.



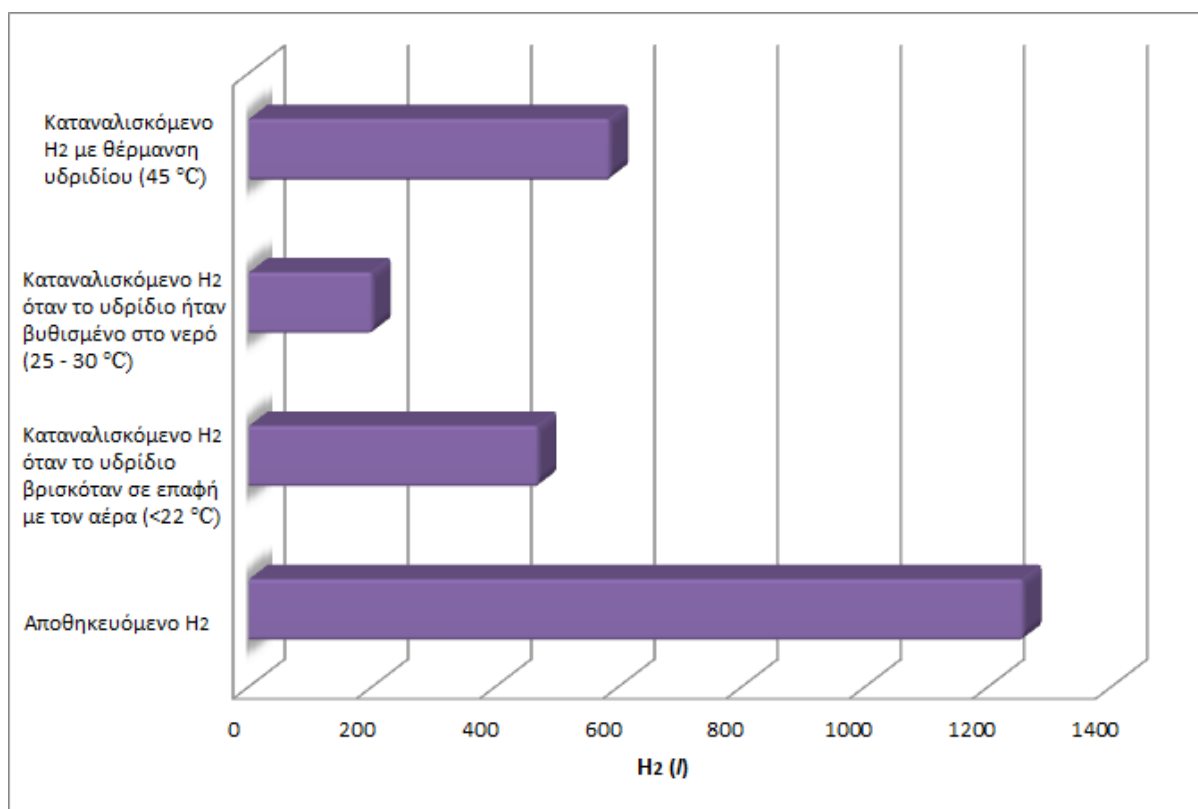
Εικόνα 2-21: Διάγραμμα πίεσης συναρτήσει της θερμοκρασίας μετά την ψύξη.

Όταν η πίεση στο υδρίδιο έφτασε τα 17 bar ενεργοποιήθηκε η κυψέλη καυσίμου και το ηλεκτρονικό φορτίο καταναλώνοντας το αποθηκευμένο H_2 . Παρατηρήσαμε ότι η κυψέλη καυσίμου διέκοψε την λειτουργία της όταν η πίεση του δοχείου έφτασε τα 0.6 bar έχοντας καταναλώσει **470 l** καυσίμου. Η θερμοκρασία του υδριδίου μειωνόταν σταδιακά λόγω της ενδόθερμης αντίδρασης ρίχνοντας την πίεση του δοχείου και δυσχεραίνοντας έτσι την εκρόφιση του H_2 .

Γεμίσαμε τη λεκάνη με νερό από το δίκτυο προσπαθώντας να διατηρήσουμε το υδρίδιο σε θερμοκρασία δωματίου, αυξάνοντας αυτόματα την πίεση, η κυψέλη καυσίμου επαναλειτούργησε καταναλώνοντας ακόμα 201 l H_2 .

Η κυψέλη κατανάλωσε τα 671 l από τα 1257.12 l H_2 που είχαν αποθηκευτεί στο υδρίδιο, καθώς το υδρίδιο βρισκόταν σε θερμοκρασία δωματίου.

Τέλος παρατηρώντας ότι καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία του δοχείου διευκολύνεται η εκρόφιση του υδρογόνου από το δοχείο, ζεστάναμε με νερό το δοχείο κοντά στους 45 °C. Την συγκεκριμένη θερμοκρασία την επιλέξαμε σκοπίμως γιατί είναι η θερμοκρασία που αποβάλλει η κυψέλη καυσίμου κατά την λειτουργία της. Διατηρώντας λοιπόν το δοχείο σε τέτοια θερμοκρασία η κυψέλη κατανάλωσε τα υπόλοιπα 586.12 l που ήταν αποθηκευμένα στο δοχείο. Στην εικόνα 2-22 φαίνεται η ποσότητα του H_2 που καταναλώθηκε από την κυψέλη καυσίμου για τις διάφορες θερμοκρασίες του υδριδίου.



Εικόνα 2-22: Κατανάλωση H₂ από την κυψέλη καυσίμου στις διάφορες συνθήκες του υδριδίου

2.4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ- ΣΥΝΟΨΗ

Από μικροσκοπική σκοπιά οι ιδιότητες του υδριδίου εξαρτώνται από τις ιδιότητες του υλικού του κράματος αποθήκευσης και το σχεδιασμό της μονάδας αποθήκευσης από γεωμετρική σκοπιά. Στην παρούσα έρευνα η μελέτη του υδριδίου έγινε μακροσκοπικά γιατί μας ενδιαφέρει να αυξήσουμε την απόδοση σε ένα αυτόνομο σύστημα μικροδίκτυου, χρησιμοποιώντας τις ήδη υπάρχουσες συσκευές και εφαρμόζοντας απλές τεχνικές ψύξης ή/και θέρμανσης για την επίτευξη του μέγιστου δυνατού βαθμού απόδοσης. Με την πραγματοποίηση του πειράματος καταλήξαμε στα παρακάτω βασικά συμπεράσματα.

- **Κυψέλη καυσίμου**

Πρώτα από όλα από την ανάλυση των αποτελεσμάτων κατανοούμε ότι είναι αναγκαίο να γίνεται ανάκτηση της θερμότητας που απορρίπτει η κυψέλη για να διατηρείται το υδρίδιο σε υψηλή θερμοκρασία, γιατί όπως είναι γνωστό από τη θεωρία η ενδόθερμη αντίδραση εκρόφησης του H_2 διευκολύνεται όταν παρέχουμε στο σύστημα θερμότητα. Από την άλλη μεριά κατά την ανάκτηση δεν χρειάζεται να καταναλώσουμε επιπλέον ενέργεια για την θέρμανση αλλά αξιοποιούμε την απόβλητη θερμότητα της κυψέλης. Είναι προφανές λοιπόν ότι μία υδρόψυκτη κυψέλη καυσίμου, στην οποία πολύ εύκολα εφαρμόζεται ανάκτηση της απορριπτόμενης θερμότητας, αυξάνει την απόδοση του συστήματος.

Επίσης θα μπορούσαμε να εκμεταλλευτούμε και νερό το οποίο απορρίπτει η κυψέλη κατά τη λειτουργία της. Το απόβλητο νερό είναι καθαρό μοριακό νερό και θα μπορούσε να ανακυκλώνεται στην μονάδα ηλεκτρόλυσης για την παραγωγή H_2 μέσω ενός κλειστού κυκλώματος. Έτσι σχεδόν εξαλείφεται το κόστος που θα χρειαζόταν να δαπανήσουμε για το νερό που απαιτείται για την πλήρωση της μονάδας ηλεκτρόλυσης.

- **Μεταλλικό υδρίδιο**

Το επόμενο συμπέρασμα αφορά τη μεταβολή της πίεσης του μεταλλικού υδριδίου συναρτήσει της θερμοκρασίας. Το μεταλλικό υδρίδιο που στην ουσία είναι μία αποθήκη καυσίμου H_2 , επιτρέπει στα μόρια υδρογόνου να απορροφηθούν ή να εκροφηθούν κάτω από καθορισμένες τιμές πίεσης. Παρατηρήσαμε λοιπόν ότι όταν η πίεση του δοχείου είναι χαμηλή η απορρόφηση του υδρογόνου γίνεται πιο εύκολα, ενώ αντίστροφα όταν η πίεση του δοχείου είναι υψηλή ελευθερώνεται ευκολότερα το υδρογόνο. Υψηλή πίεση επιτυγχάνεται όταν η θερμοκρασία του υδριδίου αυξάνεται, αντίθετα χαμηλή πίεση όταν η θερμοκρασία του υδριδίου μειώνεται. Επομένως είναι καλό να μπορούμε να ρυθμίζουμε την θερμοκρασία του υδριδίου ανάλογα με τις απαιτήσεις.

Σύμφωνα με τα παραπάνω η μείωση της θερμοκρασίας του υδριδίου είναι ενεργειακά συμφέρουσα. Παρόλα αυτά, αν το μεταλλικό υδρίδιο ενσωματωθεί σε ένα αυτόνομο μικροδίκτυο η ψύξη του υδριδίου δεν είναι βιώσιμη. Από τις πειραματικές μετρήσεις καταλήξαμε ότι η ενέργεια που καταναλώνουμε για την αποθήκευση H_2 είναι 1.6 Wh/l. Συγκρίνοντας τη κατώτερη θερμογόνο δύναμη του H_2 που είναι 2.79 Wh/l με το ενεργειακό ποσό που καταναλώσαμε κατά την ψύξη καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι καταναλώνουμε το 0.57% της ωφέλιμης ενέργειας του H_2 . Στο σύστημα του αυτόνομου μικροδίκτυου είναι απαραίτητη η σωστή διαχείριση και η εξοικονόμηση της ενέργειας συνεπώς η ψύξη του υδριδίου δεν προσδίδει ενεργειακό κέρδος στο σύστημα αντιθέτως ελαττώνει κατά πολύ την απόδοση του συστήματος.

Επιπλέον παρατηρήσαμε ότι αν αποθηκεύσουμε H_2 υπό συνθήκες χαμηλής θερμοκρασίας και μετά αφήσουμε το υδρίδιο να ισορροπήσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος αυξάνεται απότομα η πίεση του δοχείου. Αυτό σημαίνει ότι πρέπει να διατηρούμε το δοχείο σε χαμηλή θερμοκρασία για λόγους ασφαλείας καταναλώνοντας ακόμα περισσότερη ενέργεια. Αυτός λοιπόν είναι ακόμη ένας ουσιαστικός λόγος που κάνει την ψύξη του δοχείου μη συμφέρουσα.

Τέλος από την καταμέτρηση των λίτρων καυσίμου που αποθηκεύσαμε και των λίτρων που καταναλώσαμε παρατηρούμε ότι το μεταλλικό υδρίδιο έχει απόδοση 100%. Όσα λίτρα H_2 αποθηκεύτηκαν τα ίδια λίτρα καταναλώθηκαν από την κυψέλη καυσίμου.

- **Συσκευή ηλεκτρόλυσης**

Όσον αφορά τη συσκευή ηλεκτρόλυσης, παρατηρήθηκε ότι η παροχή υδρογόνου μπορεί να θεωρηθεί σταθερή σε επίπεδο ενός λεπτού ενώ παρουσιάζει μεγάλη διακύμανση σε χρόνο $\Delta t = 1$ s. Επιπλέον η ροή υδρογόνου γίνεται με πολύ αργό ρυθμό, κάτι που σημαίνει ότι η συγκεκριμένη συσκευή ηλεκτρόλυσης δεν είναι κατάλληλη για συστήματα που απαιτούν άμεση χρήση υδρογόνου για να καλύψουν ενεργειακές ανάγκες, όπως ένα αυτόνομο μικροδύκτιο. Ενδεικτικά ο χρόνος που χρειάστηκε για να αποθηκευτούν 1203 l είναι σχεδόν 62 ώρες.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. **Andreas Zuttel, Andreas Borgschulte,** *Hydrogen as a Future Energy Carrier*. Weinheim : Wiley-VCH, 2008.
2. **Watson, R.T.** *Climate Change*. Cambridge : Intergovernmental Panel on, 2001.
3. **Κυριακάρκος, Γεώργιος.** *Μεταπτυχιακή Διατριβή : Εφαρμογές υδρογόνου σε συστήματα ανανεώσιμων πηγών ενέργειας*. Αθήνα : Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2005.
4. **Andre Lanz, P. Eng.** *Hydrogen Fuel Cell Engines and Related Technologies*. Palm Desert : College of the Desert, 2001.
5. **Rifkin, J.** *“Η οικονομία του Υδρογόνου (Η Δημιουργία του Παγκόσμιου Ενεργειακού Ιστού και η Ανακατανομή της Εξουσίας στη Γη, Η επόμενη Μεγάλη Οικονομική Επανάσταση)”*. Αθήνα : Λιβάνη, 2003.
6. *Re-envisioning the role of hydrogen in a sustainable energy*. **John Andrews, Bahman Shabani**. s.l. : International journal of hydrogen energy, 2012, Τόμ. 37.
7. **Σπυρίδων Βουτετάκης, Ευθύμιος Κυκκινίδης, Γεώργιος Μαρνέλλος, Λεωνίδας Ντζιαχρήστος, Ιωάννης Παναπακίδης,** *Υπάρχουσες τεχνολογίες και τελικές χρήσεις του “καυσίμου του μέλλοντος” - H₂*. Θεσσαλονίκη : s.n., 2010.
8. **IEA.** *Prospects for hydrogen and fuel cells*. Paris : IEA energy technology analysis series, 2006.
9. **HyWays.** The European hydrogen roadmap, EU integrated research project. Viewed on 2010. <http://www.hyways.de/index.html>. [Ηλεκτρονικό] 2007.
10. **EC, editor.** *World energy technology outlook-2050 (WETO-H2)*. Brussels : s.n., 2006.
11. **Doll C, Wietschel M.** Externalities of the transport sector and the role of hydrogen in a sustainable transport vision. 2008.
12. *Towards the hydrogen economy*. **T, Marban G and Valdes-Solis**. s.l. : International Journal of Hydrogen Energy, 2007, Τόμ. 32.
13. **Gupta, Ram B.** *Hydrogen Fuel Production, Transport and Storage*. U.S.A : Taylor & Francis Group, 2009.
14. **Carrette L, Friedrich KA and Stimming U.** *Fuel cells fundamentals and applications*. 2001.
15. *Hydrogen production through sorption enhanced reforming*. **Reijers HTJ, Roskam-Bakker DF, Dijkstra JW, de Smidt RP, de Groot A, van den Brink RW,** Grenoble : s.n., 2003. 1st European Hydrogen Energy Conference.
16. *Sorption enhanced reaction process for the production of hydrogen*. **Hufton J, Waldron W, Weigel S, Rao M, Nataraj S, Sircar S.** 2000. 2000 US Department of Energy Hydrogen Program Review.
17. *Hydrogen production by solar reforming of natural gas: a cost study*. **Moller S, Kaucic D, Sattler S,** Portland, Oregon, USA : s.n., 2004. 2004 Solar Conference.
18. **Damen K, van Troost M, Faaij A, Turkenburg W,** *A comparison of electricity and hydrogen production systems with CO₂ capture and storage. Part A: Review and selection of promising conversion and capture technologies*. 2006.
19. *Hydrogen futures: toward a sustainable energy system*. **S, Dunn.** 2002, International Journal of Hydrogen Energy 27.
20. *“Steam-Iron” Process for Hydrogen Production: Recent*. **Detlef Stolten, Thomas Grube.** Essen : s.n., 2010. 18th World Hydrogen Energy Conference 2010.
21. *Hydrogen from coal: Production and utilization technologies*. **E. Shoko, B. McLellan, A.L. Dicks, J.C. Diniz da Costa.** 2005.
22. *An overview of hydrogen production from biomass*. **Ni M, Leung DYC, Leung MKH and Sumathy K.** 2006, Fuel Process Technology 87, σσ. 461–472.
23. *Magnetic properties of Ni_{1-x}Co_xFey films deposited by pulsed electroless process*. **J.K. Vemagiri, S.K. Murthy, R.A. Gunasekaran, P. Coane, K. Varahramyan.** 2003, Materials Letters 57, σσ. 4098–4107.
24. **GD., Berry.** *Hydrogen production*. *Encyclopedia of Energy*. 2004.
25. *Integration of hydrogen energy technologies in stand-alone power*. **Zoulias EI, Glockner R, Lymberopoulos N, Tsoutsos T, Vosseler I, Gavalda O, Mydske HJ, Taylor P.** 2006, Renewable and Sustainable Energy Reviews 10, σσ. 432–462.

26. **Zoulias EI, Lympieropoulos N.** *Hydrogen-based Autonomous, Techno-economic Analysis of the Integration*. s.l. : springer, 2008.
27. *Hydrogen production from renewables*,. **Lympieropoulos, N.** 2005. Project Technical Assistant Framework Contrac.
28. *Modeling of advanced alkaline electrolyzers: a system simulation approach*. **Ulleberg, Oustein.** 2003, International Journal of Hydrogen Energy 28, σσ. 21-33.
29. **Divisek, J.** *Water electrolysis in low - and medium - temperature regime, Electrochemical hydrogen technologies-electrochemical production and combustion*. Oxford : Elsevier, 1990.
30. *PEM electrolysis for production of hydrogen from renewable energy sources*,. **Barbir, Frano.** 2005, Solar Energy 78, σσ. 661-669.
31. *Advantages of integration with industry for electrolytic hydrogen production*,. **Maria Saxe, Per Alvfors**,. 2007, Energy 32, σσ. 42-50.
32. *Potential importance of hydrogen as a future solution to environmental and transportation problems*,. **Balat, Mustafa.** 2008, International Journal of Hydrogen Energy, 33, σσ. 4013-4029.
33. *Electrochemistry modeling of Proton Exchange Membrane (PEM) water electrolysis for hydrogen production*,. **Meng, Ni.** Lyon : s.n., 2006. WHEC.
34. *CUTE—a major step towards cleaner urban transport*. **Schuckert M.** s.l. : IEA, 2005. Hydrogen and Fuel Cell Expert Workshop.
35. **Xing L. Yan, Ryutaro Hino.** *Nuclear Hydrogen production Handbook*. U.S.A : Taylor & Francis Group, 2011.
36. **E.N. Pistikopoulos, M.C. Georgiadis and E.S. Kikkinides.** *Hydrogen-based energy Systems: The Storage Challenge*. Weinheim : WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, 2008.
37. **Γεράσιμος, Ιωαννάτος.** *Διδακτορική Διατριβή "Μελέτη Νανοσωλήνων Ανθρακα ως μέσων αποθήκευσης υδρογόνου"*. Πάτρα : Τμήμα Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών, 2009.
38. *Hydrogen energy*. **Edwards PP, Kuznetsov VL, David WIF.** 2007, hilosophical Transactions of the Royal Society 365,.
39. *Fuel cell vehicles: Status 2007*. **Von Helmolt R, Eberle U.**, 2007, Journal of Power Sources 165, σσ. 833–843.
40. *Hydrogen storage: the remaining scientific and technological challenges*. **Felderhoff M, Weidenthaler C, von Helmolt R, Eberle U.**, 2007, Physical Chemistry Chemical Physics 9, σσ. 2643–2653.
41. *A review of heat transfer issues in hydrogen storage technologies*. **Zhang J, Fisher TS, Ramachandran PV, Gore JG, Mudawar I.**, 2005, Journal of Heat Transfer 127, σσ. 1391–1399.
42. *Improved handling of liquid hydrogen at filling stations: Review of six years' experience*. **Wetzel FJ.** 1998, International Journal of Hydrogen Energy 23, σσ. 339–348.
43. *Liquid hydrogen for motor vehicles—the world's first public LH2 filling station*. **Pehr K, Sauermann P, Traeger O, Bracha M.**, 2001, International Journal of Hydrogen Energy 26, σσ. 777–782.
44. *Technical and economic assessment of methods for the storage of large quantities of hydrogen*. **Taylor JB, Alderson JEA, Kalyanam KM, Lyle AB and Phillips LA.** 1986, International Journal of Hydrogen Energy 11, σσ. 5–22.
45. *An investigation into large-scale hydrogen storage in the UK*. **Stone HBJ, Veldhuis I, Richardson RN.** Istanbul : s.n., 2005. International Hydrogen Energy Congress and Exhibition.
46. <http://www.iphe.net>.
47. http://www.iphe.net/docs/Fact_Sheets/Hydrogen_Storage.pdf. [Ηλεκτρονικό]
48. *Determination of the rate of the discharge step of hydrogen ion on a hydrogen-platinum electrode in aqueous solutions by the galvanostatic transient method*. **A. Matsuda, R. Notoya.** 1989, The Journal of Physical Chemistry 93, σσ. 5521-5523.
48. **Μαρίνης, Α.** *Διπλωματική εργασία :Μοντελοποίηση συστήματος παραγωγής υδρογόνου σε συνδιασμό με διάταξη κυψέλης υδρογόνου*. s.l. : Πανεπιστήμιο Πατρών Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Τεχνολογίας Υπολογιστών, 2010.

49. *An electrochemical impedance study on the kinetics and mechanism of the hydrogen evolution reaction on nickel molybdenite electrodes.* **E.B. Castro, M.J. de Giz, E.R. Gonzalez, J.R. Vilche.** 1997, *Electrochimica Acta* 42, σσ. 951-959.
50. *Towards a Hydrogen Economy.* **Sherif, S.A., Barbir, F., Veziroglu, T.N.** 2005, *The Electricity Journal* 18, σσ. 62-76.
51. *A comparison oh H₂, CH₄, and C₃H₈ fuel leakage in residentialettings.* **Swain, M. R. and Swain, M. N.** 1992, s *International Journal of Hydrogen Energy*, 17 , σσ. 807-815.
52. **Srinivasan, S.** *Fuel Cells: From Fundamentals to Applications.*, New York, : Springer Science & Business Media,, 2006.
53. **EG&G Technical Services, Inc, U.S.Department of Energy.** *Fuel Cell Handbook (7th Edition).*, West Virginia : Office of Fossil Energy, National Energy Technology, 2004.
54. **Larminie J., Dicks A.** *Fuel Cell Systems Explained (2nd edition).* London : John Wiley & Sons Ltd, 2003.
55. **Basu, Suddahatsava.** *Recent Trends in Fuel Cell Science and Technology.* New York : Springer Science, 2007.
56. http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/fuelcells/fc_types.html.
57. *An assessment of alkaline fuel cell technology.* **McLean G.F., Niet T., Prince-Richard S., Djiali N.** 2002, *International Journal of Hydrogen Energy* 27, σσ. 507-526.
58. *Dynamic analyses of regenerative fuel cell power for potential use in renewable residential applications.* **James D. Maclay, Jacob Brouwer*, G. Scott Samuelsen.** 2006, *International Journal of Hydrogen Energy* 31 , σσ. 994 – 1009.
59. *Organelle-based biofuelcells: Immobilized mitochondria on carbon paper electrodes.* **Robert Arechederra, Shelley D. Minter.** 2008, *Electrochimica Acta* 53, σσ. 6698–6703.
60. *“Hydrogen fuel cells engines and related technologies”.*, California USA : College of the Desert, 2001.
61. **Γκούγκας, Ηλίας Π.** *Διπλωματική εργασία "Ανάλυση λειτουργίας και ισοδύναμων ηλεκτρικών κυκλωμάτων για τη μελέτη της δυναμικής συμπεριφοράς κουπελών καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC)".* Αθήνα : Ε.Μ.Π σχολή Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Υπολογιστών, 2009.
62. **Colleen, Spiegel.** *PEM fuel cell Modeling and Simulation using Matlab.* s.l. : Elsevier, 2008.
63. *PEM fuel cell electrodes .* **S. Litster, G. McLean.** 2006, *Journal of Power Sources* 130, σσ. 61 - 76.
64. **Παντελής, Μαραμπέας.** *Διδακτορική Διατριβή "Νέα τοπολογία ηλεκτρονικών ισχύος για εφαρμογές".* Αθήνα : Ε.Μ.Π, 2008.
65. **W.Vielstich, A. Lamm and H. Gasteiger.** *Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology and Applications.*, New York : John Wiley & Sons Ltd., 2003.
66. **B.J. Holland, J.G. Zhu, and L. Jamet.** *FUEL CELL TECHNOLOGY AND APPLICATION.*
67. **Toshiki Kabutomori, Keizou Ohnishi.** *Metal Hydrides, in Energy Carriers and Conversions Systems vol:2 (ed Tokio Ohta).* s.l. : EOLSS.
68. **Schlapbach, L., Anderson, I., and Burger, J.P.** *Hydrogen in metals, in Electronic and Magnetic Properties of Metals and Ceramics Part II, vol. 3B(ed. K.H Jεurgen Buschow).* Weinheim : VCH,, 1994.
69. **Huot, Jacques.** *Metal hydrides, in Handbook of Hydrogen Storage (ed Michael Hirscher).* Weinheim : WILEY-VCH, 2010.
70. **Sullivan, E.A.** *Hydrides, in Encyclopedia of Chemical Technology (ed.M. Howe-Grant).* N. York : John Wiley & Sons, 1995.
71. *Hydrogen Storage Materials, Batteries, and Electrochemistry.*, **Libowitz, G.G.** Arizona : s.n., 1991. Electrochemical Society.
72. **Maeland, A.J.** *Hydrides for hydrogen storage, in Recent Advances in Hydride Chemistry (eds. M. Peruzzini, R. Poli).* s.l. : Elsevier, 2001.
73. **Fukai, Y.** *The Metal-Hydrogen System Springer Series in Materials Science 2nd edition.* Berlin : Springer-Verlag, 2005.

74. **Yamaguchi, M. and Akiba, E.** *Ternary hydrides, in Electronic and Magnetic Properties of Metals and Ceramics Part II, vol. 3 (ed. K.H. Jürgen Buschow)*, Weinheim : VCH, , 1994.
75. *Phase transitions of hydrogen in metals due to elastic interaction.* **Alefeld, G.** 1972, Ber. Bunsenges. Phys.Chem.76, (8), σ. 746.
76. *Firstprinciples study of the stability and electronic structure of metal hydrides[JJ].* **Smithson, H., Marianetti, C.A., Morgan,** 2002, Phys. RevB, 66,, σ. 144107.
77. *The system zirconium-nickel and hydrogen.* **Libowitz, G.G., Hayes, H.F., and Gibb.** 1958, J. Phys. Chem., 62,, σσ. 76-79.
78. *The reaction of hydrogen with alloys of magnesium and nickel and the formation of Mg₂NiH₄.* **Reilly, J.J. and Wiswall, R.H.** 1968, Inorg Chem 7(11), σ. 2254.
79. **Mendelsohn, M.H., Gruen, D.M., and Dwight, A.E.** 1977, Nature, 269, σ. 45.
80. **Chung, Y., Takeshita, T.,McMasters.** 1980, J. Less-Common Metals, 74, σ. 217.
81. **Lundin, C.E., Lynch, F.E., and Magee.** 1977, J. Less-Common Metals., 56, σ. 19.
82. **Ivey, D.G. and Northwood,** 1983, J. Mater Sci18 (2),, σ. 321.
83. **van Mal, H.H., Buschow, K.H.J., and Miedema, A.R.** 1974, J. Less-Common Metals 35, σ. 65.
84. *Heat of formation and band structure of binary and ternary metal hydrides.* **Griessen, R. and Driessen, A.** 1984, Phys. Rev. B, 30 (8), σ. 4372.
85. **Westlake, D.G.** 1983, J. Less-Common Metals 91 (1),, σ. 1.
86. **Westlake, D.G.** 1983, J. Less-Common Metals 90, , σ. 251.
87. *On the possibility of metal hydride formation: Part II: Geometric considerations.* **Gross, K.J., Zuttel, A., and Schlapbach, L.** 1998, Journal of Alloys and Compounds, 274, σ. 239.
88. *Electronic structure and stability of hydrides of intermetallic compounds.* 1999, Journal of Alloys and Compounds 293-295, σ. 190.
89. *Electronic structure calculations for LaNi₅ and LaNi₅H₇: energetics and elastic properties.* **Hector, L.G., Herbst, J.F., and Capehart, T.W.** 2003, Journal of Alloys and Compounds, 353, σ. 74.
90. *Electronic structure of hydrogen storage materials.* **Gupta, M.** 2000, International Journal of Quantum Chemistry, 77, σ. 982.
91. *First-principles calculations of C14-type Laves phase Ti-Mn hydrides.* **Nagasako, N., Fukumoto, A., and Miwa,K.** 2002, Phys. Rev. B, 66 (15),, σ. 155106.
92. *Density functional theory for hydrogen storage materials: successes and opportunities.* **Hector, L.G. and Herbst, J.F.** 2008, J. Phys.: Condens. Matter, 20, σ. 064229.
93. *Chemical Tuning of the Thermal Decomposition Temperature of Inorganic Hydrides: Computational Aspects. .* **Grochala, W. and Edwards, P.P.** 2005, J. Alloy. Compd., 404-406,, σ. 31.
94. *In-situ X-ray diffraction study on LaNi₅ and LaNi_{4.75}Al_{0.25} in the initial .* **Nakamura, Y. and Akiba, E.** 2000, J. Alloy.Comp., 308, σ. 309.
95. *Deformation of LaNi₅ by uniaxial compression and hydrogenation.* **Yamamoto, T., Inui, H., and Yamaguchi,M.** 2001, Intermetallics, 9 (10-11), σ. 987.
96. *Evaluation of elastic strain energy associated with the formation of hydride precipitates in LaNi₅.* **Tanaka, K., Okazaki, S., Ichitsubo, T.** 2000, Intermetallics, 8, σ. 613.
97. **hen, C.P., Liu, B.H., Li, Z.P.** 1993, Z. Phys. Chem. N. F., 181, σ. 259.
98. **Li, Z.P.** Hydrogen-metal systems:. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology (eds K.H. Jürgen Buschow,R.W.Cahn, M.C. Flemingset al.)*. Amsterdam. : Elsevier, 2001.
99. **Flanagan, T.B. and Oates, W.A.** Thermodynamics of Intermetallic Compound-Hydrogen Systems. [συγγρ. βιβλίου] ed. L. Schlapbach. *Hydrogen in Intermetallic Compounds I*. Berlin : Springer Verlag, 1988, σ. 49.

100. **Flanagan, T.B.** The thermodynamics of hydrogen solution in 'perfect' and defective metals alloys. [συγγρ. βιβλίου] ed. V.A. Goltsov. *Progress in Hydrogen Treatment of Materials*. Donetsk State Technical University : Donetsk, 2001, σ. 37.
101. *Thermodynamics of open two-phase systems with coherent interfaces: Application to metal-hydrogen systems.* **Schwarz, R.B. and Khachaturyan, A.G.** 2006, *Acta Materialia*, 54 (2), , σ. 313.
102. *On pressure hysteresis during hydrogenation of metallic powders.* **Rabkin, E. and Skripnyuk, V.M.** 2003, *Scripta Materialia*, 49, σ. 477.
103. **Sandrock, G., Suda, S., and Schlapbach.L.** Applications. . [συγγρ. βιβλίου] Schlapbach.L. *Hydrogen in Intermetallic Compounds II*. Berlin : Springer-Verlag,, 1992, σ. 197.
104. *Analysis of sloping plateaux in alloys and intermetallic hydrides: II. Real systems.* **Luo, S., Park, C.N., and Flanagan, T.B.** 2004, *Journal of Alloys and Compounds*, 384, σ. 208.
105. *A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view.* **Sandrock, G.** 1999, *Journal of Alloys and Compounds* 293–295, , σ. 877.
106. **Gerard, N. and Ono, S.** Hydride formation and decomposition kinetics,. [συγγρ. βιβλίου] ed. L. Schlapbach. *Hydrogen in Intermetallic Compounds II*. Berlin, : Springer-Verlag,, 1992, σ. chap. 4.
107. *Remarkable improvement of hydrogen sorption kinetics in magnesium catalyzed with Nb2O5 .* **Hanada, N., Ichikawa, T., Hino, S.** 2006, *Journal of Alloys and Compounds*, 420, σ. 46.
108. *Kinetic and dynamic aspects of rechargeable metal hydride.* **Goodell, P.D., Sandrock, G.D., and Huston, E.L.** 1980, *Journal of the Less Common Metals*, 73, p. 135.
109. *Evaluation of the kinetics and mechanisms of hybridizing reactions .* **Mintz, M.H. and Bloch, J.** 1985, *Progress in Solid State Chemistry*, 16, σ. 163.
110. *Moisture effect on hydrogen storage properties of nanostructured MgH₂-V-Ti composite.* **Dehouche, Z., Goyette, J., Bose,.** 2003, *International Journal of Hydrogen Energy*, 28, σ. 983.
111. *Improvement in hydrogen sorption properties of Mg by reactive mechanical grinding with Cr₂O₃, Al₂O₃ and CeO₂.* **Song, M.Y., Bobet, J.-L., and Darriet, B.** 2002, *Journal of Alloys and Compounds*, 340, σ. 256.
112. *Cycling and thermal stability of nanostructured MgH₂-Cr₂O₃ composite for hydrogen storage .* **Dehouche, Z., Klassen, T., Oelerich, W.** 2002, *Journal of Alloys and Compounds*, 347, p. 319.
113. *Thermal cyclic charge and discharge stability of nanocrystalline Mg₂Ni alloy.* **Dehouche, Z., Djaozandry, R., Goyette, J.** 1999, *Journal of Alloys and Compounds*, 288, σ. 312.
114. **B.-H. Liu.** Hydrogen-Metal Systems: Hydride Forming Alloys. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology* . 2001, σσ. 3953-3969.
115. *Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review .* **B.Sakintuna, F. Lamari-Dakrim, M. Hirscher.** 2007, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, σ. 1121.
116. *Metal-doped sodium aluminium hydrides as potential new hydrogen storage materials.* **B. Bogdanović, R. A. Brand, A. Marjanović, M. Schwickardi, J.Tölle.** 2000, *Journal of Alloys and Compounds*, 302, σ. 36.
117. *New catalytic complexes for metal hydride systems,.* **Zaluska, A., and L. Zaluski,.** 2005, *Journal of Alloys and Compounds*, 404-406, σσ. 706-711.
118. **Besenhard, Claus Daniel and J'urgen O.** *Handbook of Battery Materials, 2nd Edition*. Weinheim, : Wiley-VCH, 2011.
119. **Buschow, K.H.J. and Medima, A.R.** New York, : Pergamon Press, 1978. *Proceedings of the International Symposium on Hydrides for Energy Storage, Gielo, Norway*(eds A.F. Andersen and A.J. Maeland),. σ. 235.
120. *Hydriding and dehydriding rates of the LaNi₅-H system.* **Goodell, P.D. and Rudman, P.S.** 1983, *Journal of the Less Common Metals*, 89, σ. 117.
121. *Reaction kinetics of LaNi₅.* **Miyamoto, M., Yamaji, K., and Nakata,.** 1983, *Journal of the Less Common Metals*, 89, σ. 111.

122. **Reilly, J.J.** s.l. : Electrochemical Society, Pennington, NJ., 1992. Proceedings of the Symposium on Hydrogen Storage Materials, Batteries, and Electrochemistry, 92-5, (eds D.A. Corrigan and S.Srinivasan). σ. 24.

123. **Reilly J.J. and Wiswall, R.H. Jr.** *Hydrogen Storage and Purification Systems*, U. S. Atomic Energy Commission, BNL-17136,. Upton, NY : Brookhaven National Laboratory., 1972.

124. *A correlation between the interstitial hole sizes in intermetallic compounds and the thermodynamic properties of the hydrides formed from those compounds.* **Lundin, C.E., Lynch, F.E., and Magee, G.B.** 1977, Journal of the Less Common Metals, 56, σ. 19.

125. *The effect of aluminum additions on the structural and hydrogen absorption properties of AB₅ alloys with particular reference to the LaNi_{5-x}Al_x ternary alloy system.* **Gruen, D.N., Mendelsohn, M.H., and Dwight, A.E.** 1979, Journal of the Less Common Metals, 63, σ. 193.

126. **Αθανασιάδης Αθανάσιος.** Διπλωματική Εργασία “Συνθεση και μελέτη της διαμεταλλικής ένωσης $Zr_{0.5}Ti_{0.5}Cr_{1.2}V_{0.8}$ για αποτελεσματική αποθήκευση υδρογόνου” Δυτική Μακεδονία, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, 2009.

127. *Study of heat transfer and kinetics parameters influencing the design of heat exchangers for hydrogen storage in high-pressure metal hydrides.* **Milan Visaria , Issam Mudawar , Timothie Pourpoint , Sudarshan Kumar.** 2010, International Journal of Heat and Mass Transfer, 53, σ. 2229–2239.

128. **Μαρίνης Ανδρέας.** Διπλωματική εργασία «Μοντελοποίηση συστήματος παραγωγής υδρογόνου σε συνδυασμό με διάταξη κυψέλης υδρογόνου (fuel cell)», Πάτρα, Τμήμα Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Τεχνολογίας υπολογιστών, 2010.

129. *Thermal integration of a metal hydride storage unit and a PEM fuel cell stack.* **T. Førde, J. Eriksen, A.G. Pettersen, P.J.S. Vie, Ø. Ulleberg.** 2009, International Journal of Hydrogen energy 34, σ.6730– 6739.