

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΚΑΤΑΛΥΣΗ ΓΙΑ ΑΝΤΙΡΥΠΑΝΣΗ ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΑΘΑΡΗΣ
ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΣΥΓΧΡΟΝΕΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΠΡΑΣΙΝΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ.
ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΑ ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗΣ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ ΜΕ ΤΗΝ
ΧΡΗΣΗ ΑΝΑΝΕΩΣΙΜΩΝ ΠΗΓΩΝ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ.

ΚΑΤΖΙΓΚΑΣ ΧΡΗΣΤΟΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ : ΣΟΦΟΜΩΝ ΜΠΟΓΟΣΙΑΝ

ΠΑΤΡΑ

2026

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΚΑΤΑΛΥΣΗ ΓΙΑ ΑΝΤΙΡΥΠΑΝΣΗ ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΑΘΑΡΗΣ
ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΣΥΓΧΡΟΝΕΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΠΡΑΣΙΝΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ.
ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΑ ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗΣ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ ΜΕ ΤΗΝ
ΧΡΗΣΗ ΑΝΑΝΕΩΣΙΜΩΝ ΠΗΓΩΝ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ.

ΚΑΤΖΙΓΚΑΣ ΧΡΗΣΤΟΣ

ΕΠΙΤΡΟΠΗ ΕΠΙΒΛΕΨΗΣ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗΣ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Επιβλέπων καθηγητής
ΣΟΓΟΜΩΝ ΜΠΟΓΟΣΙΑΝ

Συν – επιβλέπων καθηγητής
ΚΟΝΣΟΛΑΚΗΣ ΜΙΧΑΗΛ

ΠΑΤΡΑ

2026

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω από καρδιάς τον καθηγητή κ. Σόγομων Μπογοσιάν για την ανεκτίμητη βοήθεια, καθοδήγηση και συμπαράσταση του, χωρίς τις οποίες δεν θα ήταν δυνατή η συγγραφή της συγκεκριμένης εργασίας. Η συνεργασία μαζί του είναι από τα πράγματα που θα κρατήσω σε αυτό το ακαδημαϊκό ταξίδι. Ευχαριστώ επίσης και τον συν – επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Μιχαήλ Κονσολάκη για την διακριτική του παρουσία σε όλη την διάρκεια της ακαδημαϊκής χρονιάς.

Τέλος ιδιαίτερες ευχαριστίες στον κ. Κορδούλη και στον κ. Μπουρίκα, καθώς η παρουσία τους ήταν καθοριστική για την ολοκλήρωση αυτού του μεταπτυχιακού κύκλου.

*Αφιερωμένη στην σύζυγό μου Θάλεια για όλη της την αγάπη
και φυσικά στην λατρεμένη μου κόρη Ρενέ.*

«Δηλώνω ρητά ότι, σύμφωνα με το άρθρο 8 του Ν. 1599/1986 η παρούσα εργασία αποτελεί αποκλειστικά προϊόν προσωπικής εργασίας και δεν προσβάλλει κάθε μορφής δικαιώματα διανοητικής ιδιοκτησίας, προσωπικότητας και προσωπικών δεδομένων τρίτων, δεν περιέχει έργα/εισφορές τρίτων για τα οποία απαιτείται άδεια των δημιουργών/ δικαιούχων και δεν είναι προϊόν μερικής ή ολικής αντιγραφής, οι πηγές δε που χρησιμοποιήθηκαν περιορίζονται στις βιβλιογραφικές αναφορές και μόνον και πληρούν τους κανόνες της επιστημονικής παράθεσης.»

Περίληψη

Η επιτακτική ανάγκη για την εξεύρεση βιώσιμων και καθαρών πηγών ενέργειας, απαλλαγμένων από αέριους ρύπους που συμβάλλουν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου, έχει οδηγήσει τις τελευταίες δεκαετίες την επιστημονική έρευνα να στραφεί προς την ανάπτυξη διαφόρων τεχνολογιών προς αυτήν την κατεύθυνση. Το πράσινο υδρογόνο που παράγεται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας προβάλλει σαν η ιδανική λύση για την μελλοντική επίλυση του προβλήματος της απαλλαγής του πλανήτη από την ενεργειακή εξάρτηση σε άνθρακα με ότι αυτό συνεπάγεται για την βελτίωση της ποιότητας της ατμόσφαιρας του πλανήτη. Ο χρωματικός προσδιορισμός χρησιμοποιείται για την προέλευση του παραγόμενου υδρογόνου, τον διαχωρισμό του σε σχέση με το υδρογόνο που παράγεται από ορυκτά και τέλος τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις που είχε η παραγωγή του.

Η ηλεκτρόλυση του νερού είναι από τις πιο υποσχόμενες μεθόδους για την παραγωγή πράσινου υδρογόνου το οποίο θα παρέχει μια βιώσιμη λύση στις μελλοντικές ενεργειακές απαιτήσεις για την παγκόσμια απαλλαγή από τον άνθρακα. Στην εργασία αυτή επιχειρείται η παρουσίαση των σύγχρονων τεχνολογιών παραγωγής πράσινου υδρογόνου με ιδιαίτερη έμφαση στην παραγωγή υδρογόνου μέσω της ηλεκτρόλυσης του νερού και στα συγκριτικά πλεονεκτήματα που αυτή προσφέρει σε σχέση με τις υπόλοιπες μεθόδους. Ειδικότερα γίνεται μια συνοπτική παρουσίαση της αλκαλικής ηλεκτρόλυσης του νερού (AWG), της ηλεκτρόλυσης μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEM) και ανιόντων (AEM), και της ηλεκτρόλυσης στερεών οξειδίων (SOEC). Η ανάπτυξη νέων αποδοτικότερων και οικονομικότερων καταλυτών και μεμβρανών ιοντοανταλλαγής και η αξιοποίηση στον μέγιστο βαθμό ανανεώσιμων πηγών ενέργειας όπως η ηλιακή και η αιολική στον σχεδιασμό των συστημάτων ηλεκτρόλυσης αποτελούν το επίκεντρο της έρευνας για την ανάπτυξη και την εμπορική βιωσιμότητα έργων με σκοπό την παραγωγή πράσινου υδρογόνου σε μεγάλης κλίμακας σταθμούς παραγωγής ενέργειας. Τέλος γίνεται αναφορά στις μελλοντικές προκλήσεις που πρέπει να αντιμετωπιστούν για την ομαλή ενεργειακή μετάβαση στην πράσινη ενέργεια και στην αναγκαιότητα της μετάβασης αυτής για μια οικονομία χαμηλών εκπομπών άνθρακα.

State of the art technologies for production of green hydrogen. Advantages of water splitting using renewable power sources.

Abstract

The imperative to find sustainable and clean energy sources, free from gaseous pollutants that contribute to the greenhouse effect, has led in recent decades to scientific research shift towards the development of various technologies in this direction. Green hydrogen produced from renewable energy sources presents itself as the ideal solution for the future solution of the problem of freeing the planet from energy dependence on carbon with all that this entails to improve the quality of the planet's atmosphere. The color determination is used to originate the hydrogen produced and separate it with respect to hydrogen produced from minerals.

Water electrolysis is one of the most promising methods for producing green hydrogen which will provide a sustainable solution to future energy requirements for global decarbonisation. In this work, an attempt is made to present the modern technologies for the production of green hydrogen with a special emphasis on the production of hydrogen through the electrolysis of water and the comparative advantages it offers in relation to the other methods. In particular, there is a summary presentation of alkaline electrolysis of water (AWG), proton exchange membrane electrolysis (PEM), and anion exchange membrane (AEM), and solid oxide electrolysis (SOEC). The development of new more efficient and economical ion-exchange catalysts and membranes and the maximum utilization of renewable energy sources such as solar and wind in the design of electrolysis systems are the focus of research for the development and commercial viability of projects for the production of green hydrogen in large-scale power plants. Finally, reference is made to the future challenges that must be faced for the smooth energy transition to green energy and to the necessity of this transition for a low-carbon economy.

Κατάλογος Εικόνων / Σχημάτων

1. Σύστημα παραγωγής αμμωνίας	13
2. Τα τρία ισότοπα του υδρογόνου	18
3. Αποθήκευση υδρογόνου σε στερεά κατάσταση: (κόκκινα) μόρια υδρογόνου απορροφώνται από ένα μπλε υλικό φορέα	22
4. Οδική μεταφορά υδρογόνου	24
5. Θαλάσσια μεταφορά υδρογόνου	25
6. Θερμοχημική διεργασία S-I	36
7. Σχηματική ακολουθία μιας διεργασίας ηλιοθερμικού κύκλου που απεικονίζεται με την κυκλική οξείδωση/αντίδραση ενός οξειδίου μετάλλου με διάσπαση του νερού σε οξυγόνο και υδρογόνο ..	38
8. Ηλεκτρόλυση του νερού	42
9. Σχηματικό διάγραμμα ενός αλκαλικού κελιού ηλεκτρολύτη νερού	45
10. Μηχανισμός αντίδρασης κελιού PEM	47
11. Μηχανισμός αντίδρασης στοιχείου στερεού οξειδίου SOEC	49
12. Μηχανισμός αντίδρασης στοιχείου AEM	50
13. α) Απεικόνιση HER που αποτελείται από βήματα προσρόφησης (Volmer) και εκρόφησης (Tafel ή Heyrovsky) και (β) καμπύλη σε σχήμα ηφαιστείου της δραστηρότητας ενός τυπικού ηλεκτροκαταλύτη HER σε αλκαλικά μέσα	57
14. (α) Απεικόνιση του μηχανισμού OER πάνω από μια επιφάνεια καταλύτη και (β) καμπύλη σχήματος ηφαιστείου της δραστηρότητας OER ενώσεων με βάση το κοβάλτιο	58
15. α) Σχηματική απεικόνιση του ρόλου του καταλύτη στη μείωση του φραγμού ενέργειας ενεργοποίησης· β – δ) σχηματικές απεικονίσεις των παραμέτρων αξιολόγησης της απόδοσης του ηλεκτροκαταλύτη, συμπεριλαμβανομένων, β δραστηρότητας ως προς την υπέρτασης, κλίσης Tafel και πυκνότητας ρεύματος ανταλλαγής, γ σταθερότητας ως προς τις καμπύλες ρεύματος και	

δυναμικού-χρόνου, και δ απόδοσης ως προς την φαρανταϊκή απόδοση και τη συχνότητα κύκλου εργασιών	61
16. α – δ) Απόδοση HER, α καμπύλες LSV που συγκρίνουν διαφορετικούς καταλύτες σε 1,0 M KOH με διόρθωση IR, β) γραφήματα Tafel, γ) καμπύλες TOF, δ) χρονοποτενσιομετρική καμπύλη των Pt–Ni(N) NWs. Ένθετα: Εικόνες SEM των Pt–Ni(N) NWs πριν και μετά τη δοκιμή σταθερότητας. ε – ζ). ε) διαφορά πυκνότητας ηλεκτρονίων για φέτες Pt–Ni και Pt–Ni(N), f , g κάτοψη και πλάγια όψη των τροχιακών πάνω από το επίπεδο Fermi για Pt–Ni και Pt–Ni(N)	65
17. (α) Εικόνα FESEM του Mo ₂ C-R, (β) Εικόνα SEM του Mo ₂ C-R, (γ) καμπύλες πόλωσης σε 0,5 MH ₂ SO ₄ και (δ) δοκιμή σταθερότητας του Mo ₂ C-R σε 0,5 MH ₂ SO ₄ . B (α) Παρασκευή νανοσωματιδίων καρβιδίου του μολυβδαινίου (Mo ₂ C) και (β-δ) δραστικότητα και ανθεκτικότητα του Mo ₂ C-GNR σε όξινα, βασικά και ουδέτερα μέσα, αντίστοιχα	67
18. Καταλύτης NiCo ₂ P _x α) Απόδοση HER σε 1 M KOH και PBS και 0,5 MH ₂ SO ₄ , β) Εικόνες SEM πριν και μετά τη δοκιμή μακροχρόνιας σταθερότητας HER σε διαφορετικά μέσα, γ) σχηματική απεικόνιση της διάσπασης νερού πάνω NiCo ₂ P _x από σε αλκαλικό διάλυμα	68
19. Η HAADF-STEM, TEM, HRTEM και η στοιχειακή χαρτογράφηση της επιθυμητής δομής IrNiCu DNF. B (a, b) Εικόνες TEM νανοσωματιδίων IrO ₂ και νανοβελόνων IrO ₂ , (c, d) Απόδοση OER πριν και μετά από 2 ώρες γαλβανοστατικής λειτουργίας, (c) Καμπύλες LSV του IrO ₂ NN και των μη διαμορφωμένων νανοσωματιδίων, (d) Κλίση Tafel	73
20. Μόριο Nafion	75
21. Μόριο PBI	76
22. Μόριο SPEEK	77
23. Παραγωγή πράσινου υδρογόνου με ηλεκτρόλυση με την βοήθεια ανανεώσιμων πηγών ενέργειας	80

Κατάλογος πινάκων

1. Μερικές ιδιότητες κανονικού υδρογόνου και δευτερίου	14
2. Σύγκριση διαθέσιμων τεχνολογιών ηλεκτρόλυσης	53
3. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα διαφορετικών τεχνολογιών ηλεκτρόλυσης νερού	54

Περιεχόμενα

Περίληψη	4
Abstract	5
Κατάλογος Εικόνων/Σχημάτων	6
Κατάλογος πινάκων	8
Περιεχόμενα	9
Εισαγωγή	11
<u>Κεφάλαιο 1 Γενικά για το H₂</u>	
1.1. Ιδιότητες - παρασκευές - ισομερή και ισότοπα	13
1.2. Το καύσιμο υδρογόνο - Ενεργειακή μετάβαση με πράσινο υδρογόνο	19
1.3. Αποθήκευση και μεταφορά	21
1.3.1 Αποθήκευση	21
1.3.2 Μεταφορά	24
<u>Κεφάλαιο 2 Κυριότερες τεχνολογίες παραγωγής H₂ από ανανεώσιμες πηγές.</u>	
2.1 Τεχνολογίες παραγωγής υδρογόνου σε βιομηχανική κλίμακα	27
2.1.1 Παραγωγή υδρογόνου από υδρογονάνθρακες	27
2.1.2 Αεριοποίηση βιομάζας	29
2.1.3 Υδρόλυση του νερού	30
2.2 Βιολογικές διεργασίες παραγωγής πράσινου H ₂	31
2.2.1 Μέθοδοι που εξαρτώνται από το φως	31
2.2.2 Μέθοδοι ανεξάρτητες από το φως	34
2.3 Θερμοχημικές διεργασίες παραγωγής πράσινου υδρογόνου	36
2.3.1 Θερμοχημικοί κύκλοι χαμηλής θερμοκρασίας	36

2.3.2 Θερμοχημικοί κύκλοι υψηλής θερμοκρασίας	39
---	----

Κεφάλαιο 3 Παραγωγή υδρογόνου με ηλεκτρόλυση του νερού.

3.1 Γενικά για την ηλεκτρόλυση	42
3.2 Αλκαλική ηλεκτρόλυση του νερού (AWE)	45
3.3 Ηλεκτρόλυση μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEMWE)	46
3.4 Ηλεκτρόλυση στερεού οξειδίου (SOEC)	49
3.5 Ηλεκτρόλυση μεμβράνης ανταλλαγής ανιόντων (AEMWE)	50
3.6 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των τεχνολογιών ηλεκτρόλυσης του νερού	52

Κεφάλαιο 4 Καινοτομίες και σύγχρονες εξελίξεις στην ηλεκτρόλυση του νερού

4.1 Καταλύτες	56
4.1.1 Ηλεκτροκαταλύτες HER	63
4.1.2 Ηλεκτροκαταλύτες OER	71
4.2 Τύποι μεμβρανών για την παραγωγή υδρογόνου	74
4.2.1. Nafion	74
4.2.2 Πολυβενζιμιδαζόλη (PBI)	75
4.2.3. Σουλφονωμένη πολυαιθερική αιθερική κετόνη (SPEEK)	77
4.2.4. Άλλα	78
4.3 Ενσωμάτωση της WE με ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και δίκτυο ηλεκτρικής ενέργειας	78
4.3.1 Σύνδεση με Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας	78
4.3.2 Ενσωμάτωση στο Δίκτυο Ηλεκτρικής Ενέργειας	80

Κεφάλαιο 5 Μελλοντικές προκλήσεις και σύνοψη

5.1 Μελλοντικές προκλήσεις και σύνοψη	82
Αναφορές	85

Εισαγωγή

Η συνεχής αύξηση του πληθυσμού και η άνοδος του βιοτικού επιπέδου έχουν εκτοξεύσει την ενεργειακή ζήτηση στον πλανήτη. Ο διεθνής οργανισμός ενέργειας (IEA) προβλέπει η αύξηση αυτή να φτάσει στο 50% μέχρι το 2030 [1]. Αναλογιζόμενοι ότι σήμερα το εκπληκτικό 95% της ενεργειακής ζήτησης σε παγκόσμιο επίπεδο καλύπτεται από ορυκτά καύσιμα που απελευθερώνουν κατά την καύση τους αέριους ρύπους που ευθύνονται για το φαινόμενο του θερμοκηπίου, αντιλαμβάνεται κανείς εύκολα την αναγκαιότητα ανάπτυξης εναλλακτικών τεχνολογιών για την παραγωγή πράσινης ενέργειας. Ο στόχος για μηδενικές εκπομπές άνθρακα έως το 2050 έχει τεθεί ήδη στην διεθνή κοινότητα και οι προκλήσεις της για την επίτευξη αυτού του στόχου μεγάλες.

Η συνειδητοποίηση ότι ο πλανήτης μας χρειάζεται εναλλακτικά καύσιμα, εκτός των κλασικών ορυκτών, έφερε και την ανάπτυξη των αλκαλικών ηλεκτρολυτών. Η έρευνα άρχισε να επεκτείνεται σε ένα ευρύ φάσμα που αφορούσε τόσο τον σχεδιασμό βελτιωμένων κυψελών αποθήκευσης υδρογόνου όσο και ηλεκτροδίων [2]. Τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του ως πηγής και μέσου μεταφοράς ενέργειας μηδενικών αποβλήτων, κατέστησαν το υδρογόνο πρωτοπόρο και κυρίαρχο καύσιμο στα σύγχρονα ενεργειακά συστήματα και μια βιώσιμη λύση απέναντι στην κλιματική αλλαγή [3]. Ήδη από τις αρχές της δεκαετίας του 1990 η έρευνα και η προσοχή της επιστημονικής κοινότητας είχε επικεντρωθεί στην ανάπτυξη τεχνολογιών παραγωγής υδρογόνου χαμηλού κόστους και υψηλής απόδοσης [4] .

Η ηλεκτρόλυση, όπως δηλώνει και η ετυμολογία της λέξης, αναφέρεται στην διάσπαση με την επίδραση ηλεκτρικού ρεύματος. Εν προκειμένω η ηλεκτρόλυση του νερού αφορά την διάσπαση του νερού σε υδρογόνο και οξυγόνο.

Σε μια σύντομη ιστορική αναδρομή θα διαπιστώσουμε ότι οι αρχές που διέπουν την ηλεκτρόλυση είναι γνωστές εδώ και περίπου διακόσια χρόνια, με την πρώτη παραγωγή υδρογόνου να χρονολογείται

το 1789 από τους Van Troostwijk και Deiman. Μερικά χρόνια αργότερα, και συγκεκριμένα το 1800 καταγράφεται και η πρώτη ηλεκτρόλυση του νερού από τους Carlishe και Nickolshon, ενώ την ίδια χρονιά και ο Johan Wilhelm πραγματοποιεί τα δικά του πειράματα πάνω στην ηλεκτρόλυση στην Γερμανία. Από τότε όμως θα χρειαστεί να περάσει ένας αιώνας έως ότου κατασκευαστεί η πρώτη μονάδα παραγωγής υδρογόνου από ηλεκτρόλυση του νερού από τον Charles Renard. Η μονάδα αυτή θα προορίζεται καθαρά για στρατιωτικούς σκοπούς με το παραγόμενο υδρογόνο να χρησιμοποιείται σαν καύσιμο για τα αερόπλοια της εποχής εκείνης. Η ανάπτυξη άλλων αλκαλικών ηλεκτρολυτών τα επόμενα χρόνια απευθυνόταν σχεδόν αποκλειστικά στην παραγωγή λιπασμάτων αμμωνίας με βάση την χαμηλού κόστους υδροηλεκτρική ενέργεια.

Η ηλεκτρόλυση ως μέθοδος παραγωγής υδρογόνου δεν γνώρισε μεγάλη ανάπτυξη καθώς υποσκελίστηκε από άλλες τεχνολογίες οικονομικότερες και αποδοτικότερες, όπως η αναμόρφωση των υδρογονανθράκων με ατμό, οι οποίες ανέλαβαν τα ηνία της έρευνας και της παραγωγής. Το ενδιαφέρον για την ηλεκτρόλυση αναθερμάνθηκε την δεκαετία του 1960, από την General Electric αρχικά, με την προσπάθεια για εμπορευματοποίηση και οικονομική εκμετάλλευση όμως να καθυστερεί μερικές δεκαετίες ακόμη.

Σήμερα τέσσερις είναι οι κυριότερες μέθοδοι ηλεκτρόλυσης του νερού που χρησιμοποιούνται. Η αλκαλική ηλεκτρόλυση (AWE), τα στοιχεία ηλεκτρόλυσης στερεού οξειδίου (SOEC), οι μεμβράνες ανταλλαγής πρωτονίων (PEMWE) και οι μεμβράνες ανταλλαγής ανιόντων (AEMWE). Οι έρευνες για τις τεχνολογίες SOEC και AEM βρίσκονται ακόμα στο στάδιο της έρευνας σε επίπεδο εργαστηρίου. Από την άλλη πλευρά η τεχνολογία PEM αν και είναι πλήρως εμπορευματοποιήσιμη για την ενεργειακή παραγωγή υδρογόνου, παραμένει υψηλού κόστους και δεν προτιμάται εξαιτίας των πολύτιμων μετάλλων που χρησιμοποιεί για ηλεκτρόδια όπως πλατίνας (Pt) , ιριδίου (Ir) και ρουθηνίου (Ru). Η αλκαλική ηλεκτρόλυση εμφανίζεται με τα σημερινά δεδομένα ως η πιο φθηνή αλλά και αξιόπιστη μέθοδος για την παραγωγή υδρογόνου σε μεγάλη κλίμακα με τους δικούς της

περιορισμούς βέβαια οι οποίοι θα αναλυθούν και στην συνέχεια και αποτελούν αντικείμενο έρευνας [5] .

1 Κεφάλαιο

Γενικά για το υδρογόνο

1.1 Υδρογόνο Ιδιότητες- Σύνθεση- ισομερή και ισότοπα

Ιδιότητες

Το υδρογόνο είναι το απλούστερο, ελαφρύτερο και αφθονότερο στοιχείο της φύσης με ένα πρωτόνιο στον πυρήνα του και εμφανίζεται στην αρχή του περιοδικού πίνακα. Το όνομα του το πήρε από τις ελληνικές λέξεις « ύδωρ » και « γένεση», δηλαδή αυτό που γεννά το νερό και δόθηκε από τον Γάλλο χημικό Antoine La voisier το 1783 . Το υδρογόνο ήταν γνωστό πολύ πριν την αναγνώριση του ως ξεχωριστό στοιχείο. Το 1670 ο Robert Boyle είχε παρατηρήσει την έκλυση ενός αερίου, το οποίο καιγόταν παρουσία αέρα κατά την προσθήκη σιδήρου σε θειικό οξύ. Αυτό το αέριο το είχε ονομάσει αρχικά « εύφλεκτο αέρα ». Η επίσημη αναγνώριση του όμως συνέβη αρκετά χρόνια αργότερα από τον Henry Cavendish όταν παρασκεύασε υδρογόνο με την αντίδραση υδροχλωρικού οξέος με ψευδάργυρο. Το 1806 ήταν η σειρά του Άγγλου Humphrey Davy ο οποίος σε πειράματα που διεξήγαγε, διοχέτευσε ηλεκτρικό ρεύμα σε νερό και διαπίστωσε την παραγωγή υδρογόνου και οξυγόνου. Το πείραμα αυτό αποδείκνυε την ικανότητα του ηλεκτρισμού στον διαχωρισμό χημικών ουσιών στα συστατικά τους.

Το υδρογόνο αν και είναι το πιο άφθονο στοιχείο του πλανήτη μας, σπάνια εμφανίζεται σε ελεύθερη καθαρή μορφή. Συνήθως εμφανίζεται σε ενώσεις με το οξυγόνο όπως στα νερά των ωκεανών, των λιμνών και των ποταμών, σε οργανική ύλη στα φυτά, το πετρέλαιο και αλλού σε ενώσεις του άνθρακα. Το μόριο του υδρογόνου αποτελείται από δύο άτομα που ενώνονται μεταξύ τους με σ-δεσμό. Σε κανονικές συνθήκες είναι αέριο άχρωμο, άγευστο και άχρωμο. Καίγεται και σχηματίζει εκρηκτικά μίγματα στον αέρα, ενώ αντιδρά βίαια με οξειδωτικά. Δεν είναι ιδιαίτερα δραστικό, ειδικά σε χαμηλές

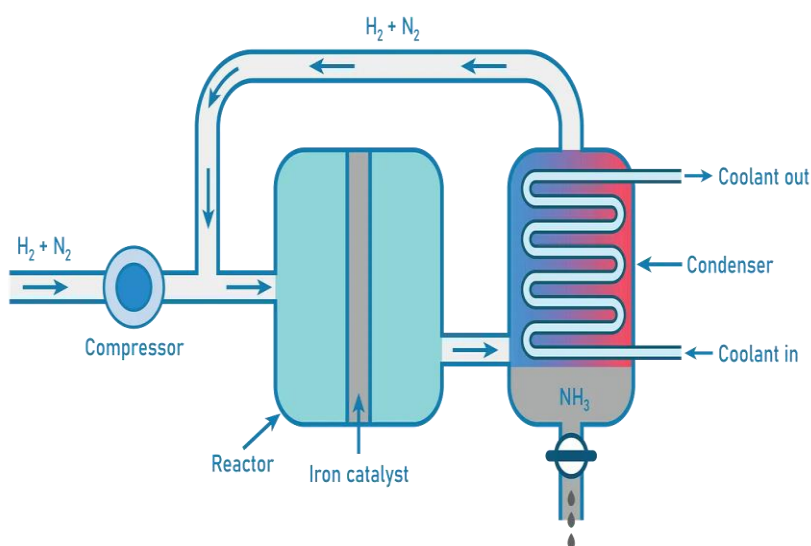
θερμοκρασίες, γεγονός που οφείλεται στην ισχυρά ενδόθερμη αντίδραση της διασάσεως του μορίου του.



Σε υψηλότερες θερμοκρασίες όμως και με ειδικές συνθήκες ή παρουσίας καταλυτών, ενεργοποιείται και αντιδρά με πλήθος στοιχείων και ενώσεων [6] Το παραγόμενο υδρογόνο βρίσκει εμπορική εφαρμογή στην παραγωγή αμμωνίας μέσω της διεργασίας Haber, στην υδρογόνωση λιπών και ελαίων, στην παραγωγή μεθανόλης, στην υδρογονοπυρόλυση και υδρογονοαποθείωση στην πετροχημική βιομηχανία, ενώ χρησιμοποιείται και ως καύσιμο στα διαστημικά προγράμματα.

Διεργασία Haber για την παραγωγή αμμωνίας.

Η διεργασία εφευρέθηκε από τους Fritz Haber και Carl Bosch. Χρησιμοποιείται για την παραγωγή λιπάσματος αμμωνίας με δέσμευση του ατμοσφαιρικού αζώτου. Η καταλύόμενη αντίδραση μετατρέπει το άζωτο και το υδρογόνο σε αμμωνία υπό συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας/πίεσης (σε πιέσεις πάνω από 100 bar και σε θερμοκρασίες 400-500 °C) χρησιμοποιώντας έναν μεταλλικό καταλύτη συνήθως Fe[σχ.1].



Σχήμα 1. Σύστημα παραγωγής αμμωνίας.

Πηγή <https://www.molecularweights.com/p/synthetic-ammonia-haber-bosch-farming-global-impact>

Στον Πίνακα 1 παρακάτω παρατίθενται οι κυριότερες φυσικές ιδιότητες του υδρογόνου και του ισοτόπου του δευτέρου.

Πίνακας 1. Μερικές ιδιότητες του κανονικού υδρογόνου και του δευτερίου.

Πηγή <https://www.britannica.com/science/hydrogen>

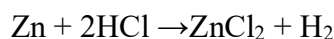
	κανονικό Υδρογόνο	Δευτέριο
Ατομικό υδρογόνο		
ατομικός αριθμός	1	1
ατομικό βάρος	1,0080	2.0141
δυναμικό ιονισμού	13,595 eV	13,600 eV
συγγένεια ηλεκτρονίων	0,7542 eV	0,754 eV
πυρηνικό spin	1/2	1
πυρηνική μαγνητική ροπή (πυρηνικά μαγνητόνια)	2,7927	0,8574
πυρηνική τετραπολική ροπή	0	2,77(10–27) cm ²
ηλεκτραρνητικότητα (Pauling)	2.1	~2.1
Μοριακό υδρογόνο		
απόσταση δεσμού	0,7416 Å	0,7416 Å

	κανονικό Υδρογόνο	Δευτέριο
Ατομικό υδρογόνο		
ενέργεια διάσπασης	104,19 kcal/mol	105,97 kcal/mol
δυναμικό ιονισμού	15,427 eV	15,457 eV
πυκνότητα στερεού	0,08671 g/cm ³	0,1967 g/cm ³
σημείο τήξης	−259,20 °C	−254,43 °C
θερμότητα σύντηξης	28 kcal/mol	47 kcal/mol
πυκνότητα υγρού	0,07099 g/cm ³	0,1630 g/cm ³
σημείο βρασμού	−252,77 °C	−249,49 °C
θερμότητα εξάτμισης	216 kcal/mol	293 kcal/mol
κρίσιμη θερμοκρασία	−240,0 °C	−243,8 °C
κρίσιμη πίεση	13,0 atm	16,4 atm
κρίσιμη πυκνότητα	0,0310 g/cm ³	0,0668 g/cm ³
θερμότητα καύσης σε νερό (g)	−57,796 kcal/mol	−59,564 kcal/mol

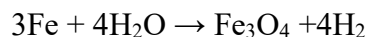
Σύνθεση

Το υδρογόνο παρασκευάζεται εργαστηριακά με πολλές μεθόδους. Μερικές μόνο από αυτές αναφέρονται παρακάτω :

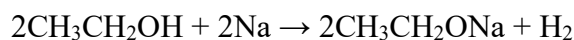
1. Με την επίδραση αραιών οξέων σε μέταλλα(π.χ Zn, Fe) σύμφωνα με την αντίδραση



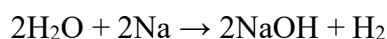
2. Με ηλεκτρόλυση ύδατος με μέταλλα όπως Na, Ca σε συνηθισμένη θερμοκρασία, ή σε υψηλότερη θερμοκρασία με μέταλλα όπως Mg και Fe σύμφωνα με την αντίδραση Bergius



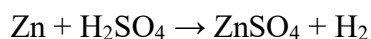
3. Με την επίδραση αλκοόλης σε Na



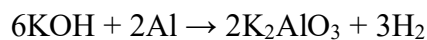
4. Με την επίδραση νερού σε νάτριο ή κάλιο εν ψυχρώ σύμφωνα με την αντίδραση



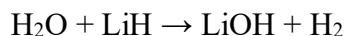
5. Από οξέα με αντικατάσταση του H από ηλεκτροθετικότερο μέταλλο ως εξής



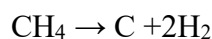
6. Από βάσεις με την επίδραση επαμφοτεριζόντων στοιχείων



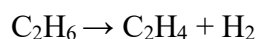
7. Με την επίδραση νερού σε υδρίδια, για παράδειγμα το υδρίδιο του λιθίου



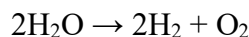
8. Με πυρόλυση του μεθανίου παρουσία νικελίου σαν καταλύτη



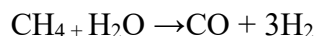
9. Με καταλυτική αφυδρογόνωση αιθανίου με καταλύτη Pt ή Pd



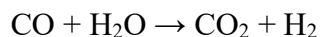
10. Με υδρογονοδιάσπαση στους 5000⁰C



Σε βιομηχανική κλίμακα παρασκευάζεται κυρίως με την μέθοδο της καταλυτικής αναμόρφωσης του φυσικού αερίου με υδρατμούς :



Το αέριο μίγμα μονοξειδίου του άνθρακα και υδρογόνου που παράγεται, το γνωστό αέριο σύνθεσης, αποτελεί πρώτη ύλη της χημικής βιομηχανίας για την παραγωγή διαφόρων χημικών ουσιών. Το μονοξείδιο του άνθρακα σε περίσσεια υδρατμών τροφοδοτεί με την σειρά του μια άλλη διεργασία παραγωγής υδρογόνου, της γνωστής ως χημικής μετατόπισης μονοξειδίου σε υδρατμούς (WGSR), με αποτέλεσμα την μεγιστοποίηση της απόδοσης στην παραγωγή υδρογόνου.



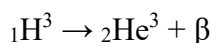
Παραγωγή υδρογόνου από υδρογονάνθρακες επιτυγχάνεται και με μή οξειδωτικές διεργασίες όπου δηλαδή δεν υπάρχει οξειδωτικό μέσο για την καύση. Η διάσπαση του δεσμού C-H σε αυτές τις διεργασίες επιτυγχάνεται με την επίδραση κάποιας μορφής ενέργειας όπως θερμικής, ηλεκτρικής ή ακτινοβολίας [7].

Η διάσπαση του νερού αποτελεί επίσης μια μέθοδο παραγωγής υδρογόνου. Αυτή μπορεί να γίνει είτε ηλεκτρολυτικά είτε θερμικά είτε φωτοκαταλυτικά. Από αυτές τις τρεις διεργασίες μόνο η πρώτη είναι εφαρμόσιμη σε μεγάλη βιομηχανική κλίμακα με τις άλλες δύο να βρίσκονται ακόμα σε στάδιο ανάπτυξης.

Ισομερή και ισότοπα

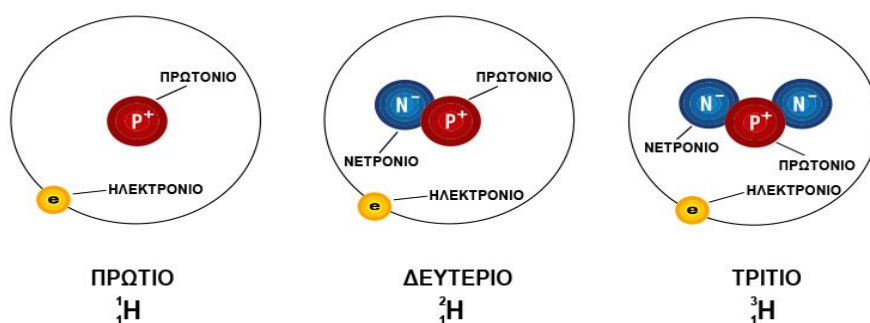
Οι πυρήνες των ατόμων υδρογόνου στο μόριο έχουν το δικό τους ξεχωριστό μαγνητικό spin. Με βάση αυτό διακρίνονται δύο ισομερείς μορφές μοριακού υδρογόνου, το όρθο- και το πάρα-υδρογόνο. Το όρθο- με παράλληλο spin πυρήνων και το πάρα- με αντιπαράλληλο. Το κανονικό υδρογόνο περιέχει 25% της πάρα- μορφής και 75% της όρθο-.

Τα γνωστά ισότοπα του είναι τρία [σχ.2]. Το κοινό υδρογόνο, το δευτέριο και το τρίτιο. Το δευτέριο D, με ένα επιπλέον νετρόνιο στον πυρήνα από το κοινό υδρογόνο, είναι φυσικό ισότοπο. Το οξείδιο του είναι γνωστό ως « βαρύ ύδωρ ». Οι ενώσεις του δευτερίου είναι λίγο πιο αδρανείς σε σχέση με το απλό υδρογόνο λόγω της μεγαλύτερης ενέργειας ενεργοποίησης των αντιδράσεων του. Το τρίτιο T, έχει ένα πρωτόνιο και δύο νετρόνια στον πυρήνα και δεν απαντάται στην φύση αλλά παράγεται από το δευτέριο. Είναι ραδιενεργό και με εκπομπή ακτινοβολίας β μετατρέπεται σε ${}^3_2\text{He}$.



Το δευτέριο και το τρίτιο χρησιμεύουν ως καύσιμα στους πυρηνικούς αντιδραστήρες σύντηξης, το δευτέριο με επιβραδυντικές ιδιότητες και το τρίτιο σαν ιχνηλάτης.

ΤΑ ΤΡΙΑ ΙΣΟΤΟΠΑ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ



Σχήμα 2. Τα τρία ισότοπα του υδρογόνου.
Πηγή <https://chem.noesis.edu.gr/ta-isotopa-kai-to-bary-nero>.

1.2 Ενεργειακή μετάβαση σε πράσινο υδρογόνο.

Οι κύριες πηγές ενέργειας που χρησιμοποιούνται σήμερα για την κάλυψη των ενεργειακών αναγκών του πλανήτη, όπως το πετρέλαιο και ο άνθρακας, είναι μη ανανεώσιμες. Η καύση τους, για την παραγωγή ενέργειας αλλά και ως καύσιμα μεταφοράς, απελευθερώνει αέριους ρύπους στην ατμόσφαιρα με κύριο το διοξείδιο του άνθρακα υπεύθυνο σε μεγάλο βαθμό για το φαινόμενο του θερμοκηπίου. Με δεδομένη την αύξηση του παγκόσμιου πληθυσμού και την βιομηχανοποίηση αναμένεται σύμφωνα με τις προβλέψεις του παγκόσμιου οργανισμού ενέργειας (IEA) μια αύξηση στην ζήτηση για την κάλυψη των αναγκών σε ενέργεια άνω του 50% μέχρι το 2030. Η ανάπτυξη νέων

εναλλακτικών λύσεων για την κάλυψη των αναγκών αυτών έχει καταστεί πιο επείγουσα από ποτέ . Λύσεις οι οποίες θα ανταποκρίνονται τόσο στην αύξηση της ενεργειακής ζήτησης αλλά και στην απαίτηση για μηδενικές εκπομπές σε διοξείδιο του άνθρακα. Ο στόχος για μηδενικές εκπομπές άνθρακα μέχρι το 2050 που έχει τεθεί, αν και φαντάζει δύσκολος αυτήν την στιγμή είναι πλέον υποχρέωση για το μέλλον του πλανήτη. Το πράσινο υδρογόνο έχει αναδειχθεί σε μια λύση που θα ανταποκρίνεται σε αυτές τις προκλήσεις. Αυτό στηρίζεται σε κάποια χαρακτηριστικά που έχει και το καθιστούν ελκυστικό μελλοντικό καύσιμο. Η ενεργειακή του απόδοση είναι 2,75 φορές μεγαλύτερη από αυτήν των ορυκτών καυσίμων (122kJ/g) και αποτελεί καθαρή ενέργεια καθώς κατά την καύση του δεν παράγεται διοξείδιο του άνθρακα παρά μόνο νερό.

Η χρήση του ως πηγή και μέσο αποθήκευσης ενέργειας παρουσιάζει αρκετά πλεονεκτήματα όπως η απουσία άνθρακα και παραγώγων του κατά την καύση, η ευελιξία της χρήσης του καθώς βρίσκει εφαρμογή σε πολλούς τομείς, η δυνατότητα που έχει για αποθήκευση ενέργειας για μελλοντική χρήση και η πιθανή δημιουργία νέων θέσεων εργασίας στον τομέα αυτό. Στα μειονεκτήματα συγκαταλέγονται το κόστος παραγωγής του το οποίο είναι αυξημένο σε σύγκριση με τα ορυκτά καύσιμα, η έλλειψη καταλλήλων υποδομών υποστήριξης του δικτύου, η απόδοση καθώς οι ενεργειακές απαιτήσεις είναι σημαντικές για την διάσπαση του νερού σε υδρογόνο και οξυγόνο και τέλος η ασφάλεια εξαιτίας του εύφλεκτου χαρακτήρα του.

Το υδρογόνο κατηγοριοποιείται σε διάφορες χρωματικές αποχρώσεις ανάλογα με την μέθοδο παρασκευής του, την πηγή της ενέργειας που χρησιμοποιήθηκε και τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις που είχε η παραγωγή του. Με την διεργασία ατμοαναμόρφωσης του φυσικού αερίου χωρίς δέσμευση του παραγόμενου διοξειδίου του άνθρακα παράγεται το γκρι υδρογόνο, ενώ με δέσμευση (85-95%) το μπλε. Το καφέ υδρογόνο και το μαύρο είναι τα κυρίαρχα στην ενεργειακή βιομηχανία σήμερα και παράγονται με την αεριοποίηση των υδρογονανθράκων με το παραγόμενο διοξείδιο να απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα. Το πράσινο υδρογόνο παράγεται κυρίως με ηλεκτρόλυση που

τροφοδοτείται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και έχει μηδενικές εκπομπές σε διοξείδιο του άνθρακα [8].

Το πράσινο υδρογόνο μπορεί να παραχθεί από διάφορες εγχώριες πηγές βελτιώνοντας την ενεργειακή ασφάλεια και ανθεκτικότητα. Η προσαρμοστικότητα σε εφαρμογές από κυψέλες καυσίμων σε οχήματα έως και βιομηχανικές διεργασίες και αποθήκευση ενέργειας, υποστηρίζει μια ολοκληρωμένη ενεργειακή μετάβαση. Η παραγωγή του από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας μπορεί να ωφελήσει περιοχές με άφθονους ανανεώσιμους πόρους, οδηγώντας σε μια ισορροπημένη περιφερειακή ανάπτυξη μειώνοντας την εξάρτηση από τις εισαγωγές ενέργειας. Η επέκταση των υποδομών των μονάδων παραγωγής και των δικτύων διανομής και ανεφοδιασμού, μπορεί να αποτελέσει ευκαιρία για επενδύσεις και δημιουργία νέων θέσεων εργασίας για περαιτέρω ανάπτυξη. Η ενσωμάτωση του πράσινου υδρογόνου στην κυκλική οικονομία, η χρήση των αποβλήτων σε άλλες βιομηχανικές διεργασίες και η αξιοποίηση του παραγόμενου οξυγόνου σε βιομηχανικές και ιατρικές εφαρμογές είναι μερικές μόνο από τις προοπτικές για την βιωσιμότητα της ενεργειακής αυτής μετάβασης.

Το παραγόμενο πράσινο υδρογόνο μπορεί να χρησιμοποιηθεί απευθείας ή να αποθηκευτεί για μελλοντικές ανάγκες. Η αποθήκευση μπορεί να γίνει με πολλούς τρόπους, υπέργεια ή υπόγεια, και σε διάφορες μορφές, αέρια υγρή ή στερεή. Η ηλιακή και η αιολική ενέργεια καθιστά δυνατή την ενσωμάτωση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας στο συμβατικό δίκτυο μεταφοράς και διανομής που ήδη υφίσταται με δραστική μείωση του συνολικού κόστους της παραγωγής του.

1.3 Αποθήκευση και μεταφορά

1.3.1 Αποθήκευση

Η αποθήκευση του υδρογόνου αποτελεί πρόκληση λόγω της χαμηλής πυκνότητας και της υψηλής ευφλεκτότητας. Αποθηκεύεται σε αέρια, υγρή ή και στερεά μορφή, επιφανειακά ή υπόγεια, με τις κύριες κατηγορίες αποθήκευσης να χωρίζονται σε φυσικές και χημικές.

Αέριο υδρογόνο

Η αποθήκευση γίνεται σε κυλινδρικές δεξαμενές από υλικό υψηλής αντοχής και ταξινομούνται σε τέσσερις τύπους. Είναι από τις πιο συνηθισμένες, αποτελεσματικές και απλές τεχνολογίες αποθήκευσης στις οποίες απαιτούνται υψηλές πιέσεις για την μείωση του όγκου υδρογόνου με συμπίεση. Γίνεται σε κυλινδρικές δεξαμενές όπως έχει ήδη αναφερθεί παραπάνω από υλικά υψηλής αντοχής. Η προσπάθεια που καταβάλλεται για την μεγιστοποίηση της χωρητικότητας αποθήκευσης εστιάζει σε νέους σύνθετους κυλίνδρους ώστε να αντέχουν σε πιέσεις έως και 800bar με στόχο την ενίσχυση της πυκνότητας του υδρογόνου στα 36kg/m^3 , η οποία είναι περίπου το μισό της υγρής του μορφής [9]. Οι αυτοκινητοβιομηχανίες είναι αυτές που έχουν δείξει το μεγαλύτερο ενδιαφέρον για την ανάπτυξη αυτών των τεχνολογιών αποθήκευσης συμπιεσμένου υδρογόνου. Οι κύριες προκλήσεις που θα πρέπει να αντιμετωπιστούν μελλοντικά και απαιτούν επιπλέον έρευνα είναι για την ανάπτυξη φθηνών υλικών, νέων διαδικασιών κατασκευής δεξαμενών για μαζική παραγωγή με χαμηλό κόστος και πρόοδο αισθητήρων για την ανίχνευση τυχόν διαρροών [10].

Υγρή μορφή

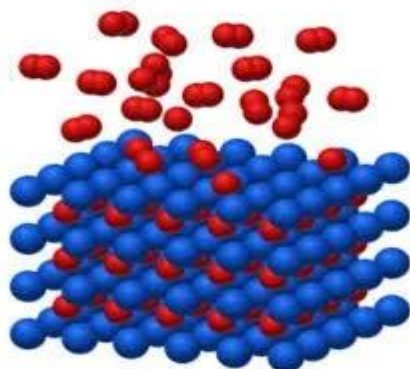
Τα πλεονεκτήματα που προσφέρει αυτή η αποθήκευση του υδρογόνου σε υγρή μορφή έγκειται στο γεγονός ότι με αυτόν τον τρόπο, δηλαδή της υγροποίησης, μπορούν να επιτευχθούν πολύ υψηλότερες πυκνότητες αποθήκευσης σε συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης. Η εξάτμιση του υδρογόνου λόγω μεταφοράς θερμότητας στο υγρό και οι απαιτήσεις σε ψύξη και μόνωση για την ελαχιστοποίηση των απωλειών ενέργειας κατά την υγροποίηση αποτελούν πεδίο έρευνας για τους επιστήμονες ώστε να αντιμετωπιστούν μελλοντικές προκλήσεις στον τομέα της υγρής αποθήκευσης του υδρογόνου.

Κρυοσυμπιεσμένο

Η αποθήκευση κρυοσυμπιεσμένου υδρογόνου (25-35MPa) λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασία 20K και πίεση 250-350atm. Είναι ασφαλέστερη σε σχέση με τις προηγούμενες λόγω του σχεδιασμού διπλής στρώσης των δεξαμενών με εξωτερικό περίβλημα κενού που προστατεύει από χημική και μηχανική διεύθυνση. Αυτό επιτρέπει την διατήρηση του δοχείου σε σταθερή μη υγρή ατμόσφαιρα.

Στερεά μορφή

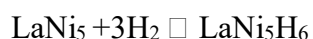
Η βάση αυτής της μορφής αποθήκευσης υδρογόνου είναι ότι μεταλλικές ενώσεις απορροφούν το υδρογόνο υπό κατάλληλες συνθήκες.



Σχήμα 3. Αποθήκευση υδρογόνου σε στερεά κατάσταση: (κόκκινα) μόρια υδρογόνου απορροφώνται από ένα μπλε υλικό φορέα.

Κατά την απορρόφηση, τα μόρια υδρογόνου διασπώνται σε μεμονωμένα άτομα τα οποία μετακινούνται στη συνέχεια στις ενδιάμεσες θέσεις του μεταλλικού κράματος [σχ.3]. Οι αποστάσεις μεταξύ των μεμονωμένων ατομικών πυρήνων γίνονται σημαντικά μικρότερες από ό,τι θα ήταν στην αέρια φάση. Ως αποτέλεσμα, η ογκομετρική πυκνότητα της αποθήκευσης υδρογόνου είναι πολύ υψηλή. Χρησιμοποιούνται πολλά διαφορετικά κράματα για αυτήν τη διαδικασία, ανάλογα με την εφαρμογή (π.χ LaNi_5).

Η ακόλουθη χημική αντίδραση λαμβάνει χώρα όταν ένα κράμα απορροφά υδρογόνο:



Σπήλαιο αλατιού

Η τεχνολογία αυτή χρησιμοποιεί ως χώρους αποθήκευσης θαλάμους που σχηματίζονται από την εξόρυξη φυσικών σχηματισμών ορυκτού αλατιού. Κατατάσσεται στις υπόγειες μεθόδους όπου επιτυγχάνεται αποθήκευση υπό πίεση μεγάλων ποσοτήτων υδρογόνου και για πολλά χρόνια. Τα αλατοσπήλαια δημιουργούνται σε γεωλογικά κοιτάσματα αλατιού και σε βάθος 500-1500m. Το πορώδες και η διαπερατότητα, χαρακτηριστικά που διαφέρουν ανά περιοχή, είναι οι κυριότεροι

παράγοντες που καθορίζουν την στεγανότητα των σπηλαίων αυτών και επομένως και την πιθανότητα απωλειών εξαιτίας τυχόν διαρροών υδρογόνου [11].

Αποθήκευση σε υδροφορέα

Η τεχνολογία αυτή στηρίζεται στη πορώδη φύση των υπόγειων πετρωμάτων σε ιζηματογενείς λεκάνες. Η λογική που ακολουθείται είναι η αντικατάσταση από αέριο υδρογόνο των πορωδών αυτών χώρων που καταλαμβάνονται από νερό. Ο βαθύς αλατούχος υδροφορέας παρέχει μεγαλύτερη χωρητικότητα αποθήκευσης και για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα, ενώ παρέχει δυνατότητα της κάλυψης ενεργειακής ζήτησης για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα. Σήμερα δεν υπάρχουν τέτοιοι χώροι σε χρήση αν και θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για την οικονομικά αποδοτικότερη επιλογή στην υπόγεια αποθήκευση. Το πιθανότερο πρόβλημα για την μη εφαρμογή της εντοπίζεται στις διάφορες αντιδράσεις του υδρογόνου και στην επίδραση της υγρασίας [12].

Πεδία πετρελαίου και φυσικού αερίου

Τα κυριότερα πλεονεκτήματα που προσφέρει η τεχνολογία αυτή είναι η αξιοποίηση εξαντλημένων πεδίων πετρελαίου και φυσικού αερίου. Η χρήση της προϋπάρχουσας υποδομής από την πετροχημική βιομηχανία καθιστά την τεχνολογία αυτή την πιο συμφέρουσα σε οικονομικούς όρους με το χαμηλότερο κόστος.

1.3.2 Μεταφορά

Η μεταφορά του παραγόμενου πράσινου υδρογόνου παίζει επίσης πολύ σημαντικό ρόλο στην εφοδιαστική αλυσίδα. Γίνεται κυρίως με τρεις τρόπους. Οδικώς ή σιδηροδρομικώς, μέσω αγωγών και μέσω θαλάσσης.

Στις οδικές μεταφορές, οι οποίες γίνονται είτε με κατάλληλα φορτηγά είτε σε ειδικά διαμορφωμένα βαγόνια μέσω του σιδηροδρομικού δικτύου, υπάρχει ο περιορισμός της χωρητικότητας [σχ.4]. Οι παράγοντες που έχουν αντίκτυπο στο κόστος μεταφοράς είναι η αναλογία υδρογόνου στο συνολικό ωφέλιμο φορτίο και η ενεργειακή πυκνότητα. Οι προσπάθειες για την βελτίωση αυτών του είδους

μεταφοράς εστιάζουν ακριβώς στην μεγιστοποίηση των δύο αυτών χαρακτηριστικών με ιδιαίτερο βάρος να πέφτει στην αύξηση της χωρητικότητας αποθήκευσης ανά μονάδα όγκου και στην μείωση του βάρους των δεξαμενών. Επιθυμητό είναι το βάρος του μεταφερόμενου υδρογόνου να αποτελεί το 2% του ωφέλιμου φορτίου, αλλά για εμπορικούς λόγους η αναλογία αυτή στην πρακτική εφαρμογή είναι συνήθως 10-15% [13].



Σχήμα 4. Οδική μεταφορά υδρογόνου

Πηγή ETEK (Cyprus Scientific and Technical Chamber) #277

Η μεταφορά μέσω αγωγών αποτελεί σαφώς μια πιο οικονομική μέθοδο μεταφοράς με δυνατότητα διακίνησης πολύ μεγάλων όγκων αέριου υδρογόνου. Βασική προϋπόθεση για την εφαρμογή της όμως είναι η κατασκευή μεγάλης κλίμακας υποδομών [14]. Η υπάρχουσα υποδομή που μπορεί να υποστηρίξει μια τέτοιου είδους μεταφορά είναι σχετικά περιορισμένη σήμερα και λειτουργεί συνήθως από μεγάλες ενεργειακές εταιρείες προμήθειας για τον εφοδιασμό διυλιστηρίων και χημικών εργοστασίων. Υπάρχουν αρκετές αξιόλογες προτάσεις για την αξιοποίηση των ήδη υφιστάμενων αγωγών και σταθμών ανεφοδιασμού πετρελαίου και φυσικού αερίου όπως για παράδειγμα η τεχνολογία LOHC. Οι υγροί οργανικοί φορείς υδρογόνου (LOHC) είναι οργανικές ενώσεις που δεσμεύουν και απελευθερώνουν υδρογόνο μέσω αναστρέψιμων χημικών αντιδράσεων. Αποθηκεύοντας υδρογόνο σε υγρή κατάσταση σε συνθήκες περιβάλλοντος, η τεχνολογία LOHC επιτρέπει την ασφαλή μεταφορά και χειρισμό του υδρογόνου χρησιμοποιώντας την υπάρχουσα παγκόσμια ενεργειακή υποδομή (όπως αγωγούς ντίζελ και βυτιοφόρα) Η ανάμειξη αέριου υδρογόνου με φυσικό αέριο είναι επίσης μια εναλλακτική λύση προς αυτήν την κατεύθυνση, με τις απαραίτητες

τροποποιήσεις φυσικά στο υπάρχον δίκτυο καθώς τα μόρια του υδρογόνου είναι μικρότερα από αυτά του φυσικού αερίου γεγονός που επηρεάζει την ευθραυστότητα του υλικού του αγωγού και αυξάνει τον κίνδυνο διαρροής.

Τελευταία κατηγορία είναι αυτή των θαλασσιών μεταφορών που γίνεται με την χρήση ωκεάνιων πλοίων και μεταφέρουν υδρογόνο σε μεγάλες αποστάσεις. Αποτελούν σημαντική επιλογή μεταφοράς κυρίως για τις χώρες που εισάγουν ανανεώσιμες πηγές ενέργειας [σχ.5].



Σχήμα 5. Θαλάσσια μεταφορά υδρογόνου
Πηγή Energy World

2 Κεφάλαιο

Κυριότερες τεχνολογίες παραγωγής H_2 από ανανεώσιμες πηγές.

2.1 Τεχνολογίες παραγωγής υδρογόνου σε βιομηχανική κλίμακα

Το υδρογόνο παρόλο που είναι το απλούστερο και αφθονότερο στοιχείο του πλανήτη, σπάνια απαντάται σε ελεύθερη μορφή. Εμφανίζεται κυρίως στο νερό, σε ενώσεις του άνθρακα και σε πλήθος άλλων ενώσεων. Επομένως ο διαχωρισμός του υδρογόνου αρχικά από αυτές τις ενώσεις, και ο καθαρισμός του από τις τυχόν προσμείξεις κρίνεται απαραίτητος προκειμένου να σχηματισθεί η μοριακή του μορφή και να χρησιμοποιηθεί ως καθαρό καύσιμο. Ο διαχωρισμός αυτός επιτυγχάνεται με διάφορες τεχνολογίες που έχουν αναπτυχθεί για τον σκοπό αυτό, ανάλογα με την προέλευση του παραγόμενου υδρογόνου και την πηγή ενέργειας που χρησιμοποιείται για την εκάστοτε διεργασία. Το μεγαλύτερο ποσοστό του υδρογόνου σήμερα παράγεται από το φυσικό αέριο και το πετρέλαιο κατά τις διεργασίες διύλισης του. Ο στόχος για το μέλλον είναι η παραγωγή του υδρογόνου να γίνεται αποκλειστικά από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας με πράσινες διεργασίες που δεν θα επιβαρύνουν καθόλου την ποιότητα της ατμόσφαιρας με εκπομπές CO_2 , όπως η ηλεκτρόλυση του νερού και η αεριοποίηση της βιομάζας με τη χρήση ηλιακής, αιολικής και γεωθερμικής ενέργειας.

2.1.1 Παραγωγή υδρογόνου από υδρογονάνθρακες.

Αναμόρφωση υδρογονανθράκων με ατμό.

Η αναμόρφωση των υδρογονανθράκων με ατμό είναι η πιο ανεπτυγμένη διεργασία για την παραγωγή υδρογόνου και εφαρμόζεται ευρέως σε βιομηχανική κλίμακα. Στην διεργασία αυτή ένας υδρογονάνθρακας αντιδρά με ατμό παρουσία καταλύτη σε υψηλή θερμοκρασία για την παραγωγή υδρογόνου. Οι υδρογονάνθρακες που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι το μεθάνιο, που είναι το

κυριότερο συστατικό του φυσικού αερίου, και σε μικρότερο ποσοστό άλλοι ελαφροί υδρογονάνθρακες, νάφθα και υγρά καύσιμα [15].

Η αντίδραση της αναμόρφωσης του μεθανίου με ατμό περιγράφεται ως:



Το προϊόν της αντίδρασης αυτής είναι το γνωστό αέριο σύνθεσης και χρησιμοποιείται σε πάρα πολλές παρασκευές. Το παραγόμενο μονοξείδιο του άνθρακα μπορεί να αντιδράσει με περίσσεια υδρατμών μέσω της αντίδρασης μετατόπισης με ατμό μιας διεργασίας γνωστής ως "Water Gas Shift (WGS) reaction", και να παράγει επιπλέον υδρογόνο [16].

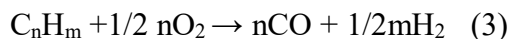
Οι αντιδράσεις αναμόρφωσης των υδρογονανθράκων με ατμό είναι ισχυρά ενδόθερμες και απαιτούν μεγάλες ποσότητες θερμότητας σε θερμοκρασίες 800 – 1000°C [17]. Οι υψηλές θερμοκρασίες διεξαγωγής της αντίδρασης συγκαταλέγονται στα μειονεκτήματα της μεθόδου καθώς απαιτούνται ακριβά και ανθεκτικά δομικά υλικά για την κατασκευή του αναμορφωτή. Οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται έχουν ως βάση το Ni και τα ευγενή μέταλλα, αν και τα δεύτερα δεν προτιμώνται συνήθως για εμπορική εφαρμογή λόγω του υψηλού κόστους τους.

Το υδρογόνο στην συνέχεια καθαρίζεται από τις προσμείξεις σε μια χωριστή μονάδα μέσω του συστήματος προσροφήσεων με εναλλαγή πίεσης παράγοντας πολύ καθαρό υδρογόνο με ανάκτηση 70-95% [18].

Μερική οξείδωση

Μια εναλλακτική της προηγούμενης διεργασίας είναι αυτή της μερικής οξείδωσης των υδρογονανθράκων. Το πλεονέκτημα που προσφέρει αυτή η διεργασία είναι ότι μπορεί να αξιοποιήσει σαν πρώτη ύλη οποιοδήποτε υδρογονάνθρακα από μεθάνιο έως και βαρύ μαζούτ [19]. Διεξάγεται είτε μη καταλυτικά σε θερμοκρασίες 1100 - 1600°C είτε καταλυτικά σε χαμηλότερες θερμοκρασίες 600 – 900°C και είναι εξώθερμη διεργασία. Τα παραγόμενα προϊόντα αποτελούνται από ένα μείγμα υδρογόνου, μονοξειδίου του άνθρακα και άλλων μερικώς οξειδωμένων ειδών [20]. Η κατανομή των

προϊόντων εξαρτάται από τον λόγο C/O και περιορίζεται από τις υψηλές θερμοκρασίες. Η συνολική διεργασία περιγράφεται από την αντίδραση :



Στα πλεονεκτήματα της μη καταλυτικής μερικής οξείδωσης συγκαταλέγεται η αμελητέα ρύπανση σε οξείδια του αζώτου και σε οξείδια του θείου, ενώ στα μειονεκτήματα η κατανάλωση μεγάλων ποσοτήτων καθαρού οξυγόνου, η εκπομπή CO₂ και το λειτουργικό κόστος. Οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται στην μερική οξείδωση είναι κυρίως το Ni και τα ευγενή μέταλλα, όπως και στην ατμοαναμόρφωση, στηριγμένα σε οξειδικά υποστρώματα (π.χ Al₂O₃). Τα ζητήματα ασφάλειας που προκύπτουν από την χρήση καθαρού οξυγόνου και η ανάπτυξη πολύ υψηλών θερμοκρασιών λόγω του εξώθερμου χαρακτήρα της διεργασίας, περιορίζουν την χρήση της σε βιομηχανική κλίμακα.

Αυτόθερμη αναμόρφωση

Η αυτόθερμη αναμόρφωση αποτελεί ειδική περίπτωση της οξειδωτικής ατμοαναμόρφωσης. Περιλαμβάνει την εξώθερμη μερική οξείδωση με O₂, και την ενδόθερμη αντίδραση της ατμοαναμόρφωσης. Οι παράμετροι που καθορίζουν την διεργασία αυτή ρυθμίζονται κατάλληλα ώστε να εμφανίζεται θερμικά ως ουδέτερη. Το ποσό της θερμότητας που εκλύεται από την μερική καύση του υδρογονάνθρακα ισούται με το ποσό της θερμότητας που απαιτείται για την ατμοαναμόρφωση [21]. Η επιλογή των καταλυτών παίζει καθοριστικό ρόλο στην συνολική απόδοση και αυτής της διεργασίας με τους καταλύτες του Ni να προτιμώνται κυρίως λόγω της αποτελεσματικότητας και του χαμηλού κόστους.

Η τεχνολογία αυτή βρίσκει εφαρμογή σε μεγάλη κλίμακα στην παραγωγή αμμωνίας και αερίου σύνθεσης για την παραγωγή μεθανόλης, καθώς και στην πετροχημική βιομηχανία για την κάλυψη εσωτερικών αναγκών σε υδρογόνο. Παρέχει υψηλότερη απόδοση υδρογόνου από την μερική οξείδωση αλλά χαμηλότερη από την διεργασία ατμοαναμόρφωσης.

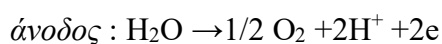
2.1.2 Αεριοποίηση βιομάζας.

Η αεριοποίηση της βιομάζας για την παραγωγή υδρογόνου ανήκει στις θερμοχημικές διεργασίες. Σημείο εκκίνησης των διεργασιών αυτών είναι η πυρόλυση. Η θερμική διάσπαση της βιομάζας και η μετατροπή της σε στερεά, υγρά και αέρια προϊόντα μηδενικής συγκέντρωσης σε οξυγόνο [22]. Η αεριοποίηση της ξηρής βιομάζας λαμβάνει χώρα σε υψηλές θερμοκρασίες 500-1000°C και οδηγεί στην παραγωγή CO, H₂, CO₂ και CH₄ κυρίως. Το μεθάνιο και το μονοξείδιο του άνθρακα με περαιτέρω επεξεργασία παράγουν επιπλέον υδρογόνο μέσω των διεργασιών της ατμοαναμόρφωσης και της WGS. Η προσθήκη καταλύτη κατά την αεριοποίηση ευνοεί την αντίδραση της πυρόλυσης και μειώνει την ενέργεια ενεργοποίησης μειώνοντας την κατανάλωση ενέργειας της διεργασίας.

Οι αεριοποιητές μπορεί να είναι σταθερής ή και ρευστοποιημένης κλίνης. Το πλεονέκτημα που προσφέρει ο αεριοποιητής σταθερής κλίνης έγκειται στο γεγονός ότι παράγει χαμηλότερη σκόνη στο αέριο προϊόν και είναι σημαντικά πιο οικονομικός. Από την άλλη μεριά οι αντιδραστήρες ρευστοποιημένης κλίνης εξασφαλίζουν καλύτερη μεταφορά θερμότητας και μάζας μεταξύ των δύο φάσεων μειώνοντας την παραγωγή πίσσας [23] με εξαιρετικό έλεγχο της θερμοκρασίας με δυνατότητα εφαρμογής και στην καταλυτική αεριοποίηση. Τέλος από τα αντιδραστήρια αεριοποίησης ο ατμός αποδεικνύεται αποτελεσματικότερος μεταξύ άλλων για την παραγωγή αερίου σύνθεσης υψηλού ενεργειακού περιεχομένου και υψηλής συγκέντρωσης σε υδρογόνο.

2.1.3 Ηλεκτρόλυση του νερού

Η ηλεκτρόλυση του νερού είναι μια απλή μέθοδος παραγωγής υδρογόνου. Είναι το αποτέλεσμα της μετατροπής της ηλεκτρικής ενέργειας σε χημική με την μορφή της παραγωγής οξυγόνου και υδρογόνου σύμφωνα με τις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε κάθε ηλεκτρόδιο :



Οι κυριότερες τεχνολογίες ηλεκτρόλυσης που χρησιμοποιούνται σήμερα είναι η αλκαλική ηλεκτρόλυση, η ηλεκτρόλυση στερεών οξειδίων και η ηλεκτρόλυση μεμβράνης ανταλλαγής ανιόντων

και πρωτονίων. Το κόστος στην παρούσα φάση της διεργασίας αυτής είναι κατά πολύ υψηλότερο από τις υπόλοιπες διεργασίες, ωστόσο η χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας αναμένεται να επιφέρει σημαντικά οικονομικά οφέλη στην επιτόπου παραγωγή χωρίς μεταφορά.

2.2 Βιολογικές διεργασίες παραγωγής πράσινου H₂

Το βιουδρογόνο και οι τεχνολογίες που σχετίζονται με την παραγωγή του, έχει τραβήξει την προσοχή της επιστημονικής κοινότητας λόγω των δυνατοτήτων που παρέχει ως εναλλακτική βιώσιμη λύση σε σχέση με τις συμβατικές μεθόδους παραγωγής υδρογόνου λαμβάνοντας υπόψιν την τρέχουσα ενεργειακή κρίση και τις περιβαλλοντικές δυσκολίες. Οι βιολογικές διεργασίες, σε αντίθεση με τις χημικές και ηλεκτροχημικές, *καταλύονται από μικροοργανισμούς σε υδατικό περιβάλλον και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος*. Είναι κατάλληλες για εγκαταστάσεις μικρής κλίμακας σε τοποθεσίες όπου υπάρχει πλεόνασμα βιομάζας με σκοπό την μείωση του ενεργειακού κόστους και του κόστους μεταφοράς. Οι διεργασίες αυτές χρησιμοποιούν βακτήρια και μικροφύκη με διαφορετικά χαρακτηριστικά όσον αφορά τα υποστρώματα και τις συνθήκες διεργασίας.

Οι μέθοδοι μετατροπής της μικροβιακής βιομάζας κατηγοριοποιούνται σε δύο κύριες ομάδες σε σχέση με την εξάρτησή τους από το φως. Οι διαδικασίες που εξαρτώνται από την ύπαρξη φωτεινής πηγής, συνήθως την ηλιακή ενέργεια, περιλαμβάνουν την βιοφωτόλυση και τη φωτοζύμωση, ενώ αυτές που δεν εξαρτώνται από το φως περιλαμβάνουν την σκοτεινή ζύμωση (DF) και την μικροβιακή ηλεκτρόλυση (MEC).

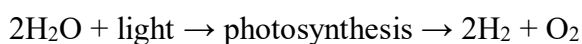
2.2.1 Μέθοδοι που εξαρτώνται από το φως.

Στις τεχνικές αυτές τα κύτταρα των μικροφυκών χρησιμοποιούν την φωτεινή ενέργεια για να φωτοσυνθέσουν και να παράγουν βιομάζα, οξυγόνο καθώς και άλλες χημικές ενώσεις όπως λιπίδια και υδρογονάνθρακες. Οι διεργασίες αυτές περιλαμβάνουν διάφορα στάδια όπως η φωτοσύνθεση, η

βελτιστοποίηση των συνθηκών φωτός, η καλλιέργεια ετερότροφων φυκών και οι τεχνολογίες βιοδιωλιστηρίων, τα οποία αποτελούν πεδίο έρευνας και μελέτης για μακροπρόθεσμες βιοτεχνολογικές εφαρμογές.

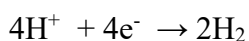
Βιοφωτόλυση

Η βιοφωτόλυση είναι μια βιολογική διεργασία που χρησιμοποιεί την φωτεινή ενέργεια για την διάσπαση μορίων νερού σε υδρογόνο και οξυγόνο [24]. Συγκεκριμένα στελέχη φυκών και κυανοβακτηρίων αξιοποιούν αυτή την διαδικασία ως μέρος του φωτοσυνθετικού τους μεταβολισμού, διευκολύνοντας την παραγωγή υδρογόνου ως υποπροϊόν σε *αναερόβιες συνθήκες*.



Η βιοφωτόλυση διακρίνεται σε άμεση και έμμεση [25].

Η άμεση βιοφωτόλυση μετατρέπει το H_2O σε χημική ενέργεια μέσω ενός ή δύο σταδίων. Το ηλιακό φως που απορροφάται από τους μικροοργανισμούς ξεκινά την οξείδωση του νερού σε πρωτόνια, ηλεκτρόνια και μόρια οξυγόνου, και στην συνέχεια τα παραγόμενα ηλεκτρόνια μεταφέρονται στο ένζυμο υδρογονάση η οποία δρα καταλυτικά για την παραγωγή αερίου υδρογόνου. Ο μηχανισμός περιγράφεται απλά με τις παρακάτω αντιδράσεις.



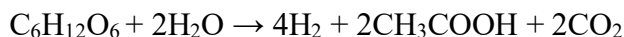
Στην διεργασία των δύο σταδίων το σύστημα λειτουργεί συνεχώς και το οξυγόνο που παράγεται απομακρύνεται. Ο λόγος της απαραίτητης απομάκρυνσης του οξυγόνου είναι η ιδιαίτερη ευαισθησία της υδρογονάσης στην παρουσία οξυγόνου η οποία προκαλεί την απενεργοποίηση της με αποτέλεσμα να μην μπορεί να παράξει υδρογόνο. Επομένως η απομάκρυνση του οξυγόνου αποτελεί κρίσιμο παράγοντα για την όλη διεργασία.

Η έμμεση βιοφωτόλυση περιλαμβάνει και αυτή δύο στάδια.

Στο πρώτο στάδιο ο υδρογονάνθρακας παράγεται στο φωτοσυνθετικό σύστημα ως εξής :



και στην συνέχεια παράγεται υδρογόνο μαζί με άλλες χημικές ουσίες [26].



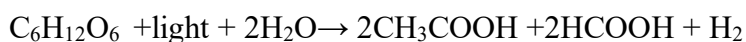
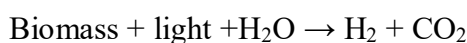
Το παραγόμενο οξυγόνο και εδώ διαχωρίζεται μετά το πρώτο στάδιο για την αποφυγή της δηλητηρίασης της υδρογονάσης και για την αύξηση της απόδοσης της συνολικής διεργασίας σε παραγωγή υδρογόνου.

Η βιοφωτόλυση είναι γενικά μια απλή μέθοδος παραγωγής υδρογόνου που χρησιμοποιεί H_2O ως άφθονη πηγή ηλεκτρονίων και την ηλιακή ενέργεια ως φωτεινή πηγή ενέργειας. Παρόλα αυτά η όλη διαδικασία απαιτεί υψηλή και συνεχή ένταση φωτός η οποία επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την συνολική απόδοση παραγωγής του υδρογόνου.

Φωτοζύμωση (PF)

Η φωτοζύμωση είναι και αυτή μια βιολογική διεργασία παραγωγής υδρογόνου στην οποία η βιομάζα, με την βοήθεια ηλιακής ενέργειας ή άλλης φωτεινής πηγής, μετατρέπεται σε H_2 και CO_2 . Πρόκειται για μια *αναερόβια διεργασία* που πραγματοποιείται από βακτήρια που περιέχουν χρωστικές που ονομάζονται βακτηριοχλωροφύλλες και καρετονοειδή και απαντώνται στο νερό, το έδαφος και στα λύματα [27]. Οι χρωστικές αυτές δεσμεύουν το ηλιακό φως και το μεταφέρουν στην αλυσίδα μεταφοράς ε όπου και παράγεται το υδρογόνο από την υδρογονάση. Τα βακτήρια αυτά δεν χρησιμοποιούν θείο ως δότη ηλεκτρονίων αλλά οργανικές ενώσεις ή υδρογόνο [28].

Η διεργασία μπορεί να περιγραφεί από την αντίδραση :



Οι αντιδράσεις της διεργασίας είναι εξώθερμες και η απαιτούμενη ενέργεια για την διεξαγωγή τους προέρχεται από το φως που απορροφάται από τα βακτήρια. Το οξικό οξύ που παράγεται μπορεί να αντιδράσει περαιτέρω με νερό για την παραγωγή επιπλέον H_2 .

Η φωτοζύμωση είναι μια διεργασία παραγωγής πράσινου υδρογόνου με πολλά πλεονεκτήματα σε σχέση με τις υπόλοιπες μεθόδους όπως η χαμηλή ενεργειακή απαίτηση, η υψηλότερη απόδοση και η

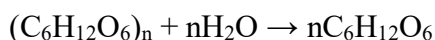
φιλικότητα προς το περιβάλλον [29]. Η χαμηλή απόδοση στην παραγωγή H_2 και το περιορισμένο εύρος υποστρωμάτων που μπορεί να αξιοποιηθεί συγκαταλέγονται στα μειονεκτήματα της μεθόδου.

2.2.2 Μέθοδοι ανεξάρτητες από το φως.

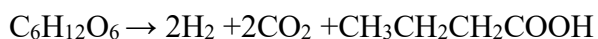
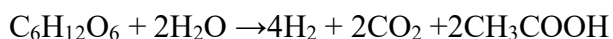
Σε αυτές τις διεργασίες τα διάφορα μικροφύκη δεσμεύουν διοξείδιο του άνθρακα με εναλλακτικές πηγές ενέργειας που δεν εξαρτώνται από το φως. Οι διεργασίες αυτές είναι απαραίτητες για την επιβίωση των ίδιων των μικροφυκών σε συνθήκες απουσίας φωτισμού ή σε συνθήκες περιορισμένου φωτισμού.

Σκοτεινή ζύμωση (DF)

Η σκοτεινή ζύμωση είναι μια βιολογική διεργασία μετατροπής διαφόρων υποστρωμάτων, όπως είναι η ζάχαρη το άμυλο και η κυτταρίνη, σε ένα μείγμα που αποτελείται από υδρογόνο, διοξείδιο του άνθρακα και πτητικά λιπαρά οξέα [30]. Στην περίπτωση που σαν υπόστρωμα χρησιμοποιείται το άμυλο ή η κυτταρίνη η διεργασία απαιτεί ένα επιπλέον στάδιο, αυτό της υδρόλυσης, για την διάσπαση των πολυμερών σε απλά σάκχαρα σύμφωνα με την αντίδραση :



Στην συνέχεια τα σάκχαρα αντιδρούν περαιτέρω για την παραγωγή βιουδρογόνου μέσω δύο κύριων οδών με παραπροϊόντα το οξικό και το βουτυρικό οξύ[31].



Η σκοτεινή ζύμωση είναι μια διεργασία της οποίας η απόδοση στην παραγωγή υδρογόνου εξαρτάται από πολλούς παράγοντες. Η θερμοκρασία διεξαγωγής των διαφόρων σταδίων της διεργασίας, το pH, και ο χρόνος κατακράτησης είναι μερικοί από αυτούς τους παράγοντες. Έρευνες που έχουν γίνει κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι την σημαντικότερη επίδραση στην όλη διεργασία έχει η τιμή του pH εξαιτίας του άμεσου αντίκτυπου που έχει στην δραστικότητα του ενζύμου της υδρογονάσης. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων έχουν δείξει ότι η απόδοση της διεργασίας στην παραγωγή υδρογόνου

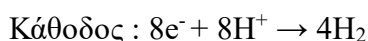
αυξάνεται με την αύξηση του pH, με βέλτιστη τιμή για pH 6,5, ενώ περαιτέρω αύξηση της τιμής του επιφέρει μείωση της απόδοσης.

Στα πλεονεκτήματα της μεθόδου συγκαταλέγονται ο υψηλός ρυθμός παραγωγής με μη διακοπόμενη παραγωγή, ο απλός σχεδιασμός του αντιδραστήρα και η χαμηλή κατανάλωση ενέργειας.

Μικροβιακή ηλεκτρόλυση (MEC)

Η μικροβιακή ηλεκτρόλυση χρησιμοποιεί μικροοργανισμούς για τη παραγωγή υδρογόνου από βιομάζα υπό παρουσία νερού, με την εφαρμογή μικρής ποσότητας ηλεκτρικού ρεύματος. Μετατρέπει οργανικά και βιοδιασπώμενα υλικά σε πρωτόνια και ηλεκτρόνια χρησιμοποιώντας διαφορετικούς μικροοργανισμούς σε διαφορετικά υποστρώματα, για τη μεταφορά των ηλεκτρονίων σε εξωτερικούς δέκτες [32]. Τα μικρόβια αυτά μπορούν και παράγουν ηλεκτρικό ρεύμα ως μέρος των μεταβολικών διεργασιών τους. Τα συστήματα αυτά είναι εξαιρετικά ευαίσθητα στην παρουσία οξυγόνου, οπότε οι συνθήκες που πρέπει να επικρατούν στην όλη διεργασία πρέπει να είναι *αυστηρά αναερόβιες*.

Μια τυπική αντίδραση που περιγράφει την διεργασία MEC για την παραγωγή υδρογόνου από οξικό οξύ είναι η παρακάτω [33]:



και συνολικά



Η άνοδος είναι το ηλεκτρόδιο όπου λαμβάνει χώρα η οξειδωση της οργανικής ύλης και η κάθοδος το ηλεκτρόδιο της αναγωγής των πρωτονίων σε υδρογόνο.

Τα συστήματα μικροβιακής ηλεκτρόλυσης διακρίνονται σε δύο τύπους, ενός και δύο θαλάμων αντίστοιχα. Στα συστήματα μονού θαλάμου τα δύο ηλεκτρόδια τοποθετούνται στον ίδιο θάλαμο ενώ στα διπλού σε δύο χωριστούς θαλάμους που διαχωρίζονται μεταξύ τους από μεμβράνη.

Η μεγάλη ποικιλία οργανικών υποστρωμάτων που χρησιμοποιεί η μέθοδος ίσως αποτελεί και το μεγαλύτερο πλεονέκτημά της. Επίσης η υψηλή απόδοση σε παραγωγή H_2 καθώς και η υψηλή ενεργειακή απόδοση συγκαταλέγονται στα πλεονεκτήματα. Εκτός όμως από αυτά παρουσιάζει και ορισμένα μειονεκτήματα με κυριότερα την πολυπλοκότητα του σχεδιασμού του αντιδραστήρα και το υψηλό κόστος των χρησιμοποιούμενων ηλεκτροδίων .

2.3 Θερμοχημικές διεργασίες παραγωγής πράσινου υδρογόνου.

Στις θερμικές διεργασίες χρησιμοποιείται ενέργεια από διάφορους φυσικούς πόρους όπως είναι η βιομάζα, ο άνθρακας το φυσικό αέριο και το νερό, για την απελευθέρωση υδρογόνου από την βασική μοριακή τους δομή.

Οι κύριες θερμοχημικές διεργασίες περιλαμβάνουν :

- αναμόρφωση του φυσικού αερίου
- αεριοποίηση του άνθρακα
- αεριοποίηση και πυρόλυση βιομάζας
- διεργασίες υγρής αναμόρφωσης από βιομάζα
- διάσπαση του νερού μέσω θερμοχημικών κύκλων

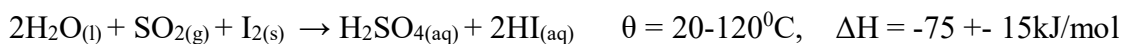
Στην παραγωγή πράσινου υδρογόνου με την διάσπαση του νερού, η θερμική ενέργεια προέρχεται από ανανεώσιμες πηγές όπως η ηλιακή και η πυρηνική ενέργεια. Η ενέργεια αυτή απορροφάται από κλειστούς θερμοχημικούς χημικούς κύκλους που μέσω μιας σειράς χημικών αντιδράσεων διασπούν το νερό σε υδρογόνο και οξυγόνο. Οι θερμοχημικοί αυτοί κύκλοι χωρίζονται σε δύο κύριες κατηγορίες ανάλογα με την θερμοκρασία λειτουργίας τους. Σε κύκλους χαμηλής θερμοκρασίας ($<1100^{\circ}C$), όπως είναι οι κύκλοι θείου – ιωδίου και χαλκού – χλωρίου, και σε κύκλους υψηλής θερμοκρασίας ($>1100^{\circ}C$) όπως οι κύκλοι οξειδίων διαφόρων μετάλλων. Οι διεργασίες αυτές παρουσιάζουν πολλά πλεονεκτήματα σε σχέση με τις άλλες θερμικές μεθόδους με κυριότερα την πλήρη ανάκτηση και ανακύκλωση όλων των χημικών ουσιών εκτός του νερού, τις μέτριες θερμοκρασίες λειτουργίας του κύκλου, με το νερό και την θερμότητα να αποτελούν τις μόνες εισροές στο σύστημα.

2.3.1 Θερμοχημικοί κύκλοι χαμηλής θερμοκρασίας.

Κύκλος Θείου – Ιωδίου (S-I).

Ο κύκλος θείου ιωδίου (S-I) αναπτύχθηκε για πρώτη φορά από την General Atomics Corporation στα μέσα της δεκαετίας του 1970 και αποτελείται από τρία βήματα [34].

Πρώτο βήμα (αντίδραση Bunsen)



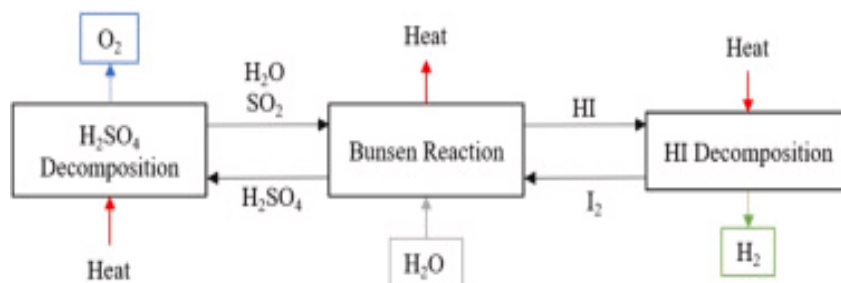
Δεύτερο βήμα



Τρίτο βήμα



Η πρώτη αντίδραση του κύκλου είναι μια τυπική εξώθερμη αντίδραση, που λαμβάνει χώρα στους 100°C περίπου, μεταξύ στερεού ιωδίου και διοξειδίου του θείου σε υδατικό περιβάλλον για την παραγωγή υδροιωδίου και θειικού οξέος (αντίδραση Bunsen) [35]. Στο δεύτερο στάδιο του κύκλου γίνεται η διάσπαση του θειικού οξέος μέσω μιας ενδόθερμης αντίδρασης σε υψηλή θερμοκρασία. Το θειικό οξύ αρχικά διασπάται σε SO_3 και H_2O και στην συνέχεια το SO_3 διασπάται σε SO_2 και O_2 . Το νερό και το διοξείδιο του θείου που παράγονται σε αυτό το στάδιο στην συνέχεια ψύχονται και ανακυκλώνονται στην πρώτη αντίδραση του κύκλου, ενώ το παραγόμενο οξυγόνο αποθηκεύεται [36]. Τέλος στο τρίτο στάδιο του κύκλου το HI διασπάται σε αέριο ιώδιο και υδρογόνο στους $400\text{-}500^\circ\text{C}$ [σχ.6].



Σχήμα 6. Θερμοχημική διεργασία S-I (Varrin et al 2011)

Αν και η απόδοση του κύκλου (S-I) είναι εξαιρετική για την παραγωγή υδρογόνου ωστόσο η διεργασία παρουσιάζει ορισμένα μειονεκτήματα όπως:

- η απόδοση της αντίδρασης Bunsen μειώνεται με την αύξηση της ποσότητας του εισερχόμενου οξυγόνου
- η δυσκολία στον διαχωρισμό των φάσεων των προϊόντων στην αντίδραση Bunsen
- η εισαγωγή περίσσειας ποσότητας ιωδίου για την βελτίωση της απόδοσης διαχωρισμού του HI και του H₂SO₄ μπορεί να προκαλέσει απόφραξη των σωληνώσεων
- υψηλές θερμοκρασίες διεξαγωγής ορισμένων αντιδράσεων του κύκλου
- διαβρωτικό περιβάλλον

Κύκλος Χαλκού – Χλωρίου(Cu-Cl).

Ο κύκλος Cu-Cl είναι ένας θερμοχημικός κύκλος πολλαπλών σταδίων που λειτουργεί σε χαμηλές θερμοκρασίες. Έχει αρκετές παραλλαγές από δύο έως και πέντε βημάτων. Ένας τυπικός κύκλος τεσσάρων βημάτων περιγράφεται ως εξής:

Πρώτο βήμα



Δεύτερο βήμα



Τρίτο βήμα



Τέταρτο βήμα



Στο πρώτο βήμα της διεργασίας λαμβάνει χώρα μια ενδόθερμη ηλεκτρολυτική αντίδραση και το CuCl₂ που παράγεται στην συνέχεια υδρολύεται ενδόθερμα σε CuO·CuCl₂ και HCl σε ένα εύρος θερμοκρασιών 300 – 375⁰C. Στο τρίτο βήμα έχουμε την ενδόθερμη αντίδραση διάσπασης του

CuO.CuCl₂ με ταυτόχρονη παραγωγή οξυγόνου και στο τελικό βήμα του κύκλου την παραγωγή υδρογόνου.

Η απόδοση της θερμοχημικής αυτής διεργασίας εξαρτάται από το υλικό των ηλεκτροδίων, το ηλεκτρολυτικό διάλυμα και την απόδοση των επιμέρους αντιδράσεων [37]. Εκτεταμένες μελέτες έχουν δείξει ότι η θερμοκρασία διάσπασης του CuCl₂ και η περίσσεια της ποσότητας του ατμού επηρεάζουν σημαντικά το στάδιο της υδρόλυσης. Η βέλτιστη θερμοκρασία στην αντίδραση υδρόλυσης έχει άμεση επίδραση στην ελαχιστοποίηση της παραγωγής ανεπιθύμητων παραπροϊόντων σε αυτό το στάδιο όπως για παράδειγμα του Cl₂. Η μέγιστη απόδοση του κύκλου έχει υπολογιστεί θεωρητικά στο 49%.

Τα κυριότερα πλεονεκτήματα ενός κύκλου Cu – Cl είναι

- η χαμηλή θερμοκρασία λειτουργίας
- το χαμηλό κόστος των υλικών
- η ενεργειακή απόδοση με χαμηλής ποιότητας θερμότητας

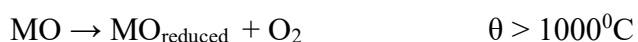
Ενώ στα μειονεκτήματα και όσων αφορά τις μελλοντικές προκλήσεις συγκαταλέγονται

- ο δύσκολος χειρισμός των στερεών υλικών
- τα διαβρωτικά προϊόντα και παραπροϊόντα του κύκλου
- η βελτιστοποίηση της αντίδρασης υδρόλυσης

2.3.2 Θερμοχημικοί κύκλοι υψηλής θερμοκρασίας.

Οι κύκλοι οξειδίων των μετάλλων είναι θερμοχημικοί κύκλοι κυρίως δύο βημάτων και υψηλής θερμοκρασίας για την παραγωγή υδρογόνου μέσω της διάσπασης του H₂O. Γενικά τα βήματα ενός τέτοιου κύκλου περιγράφονται με τις αντιδράσεις :

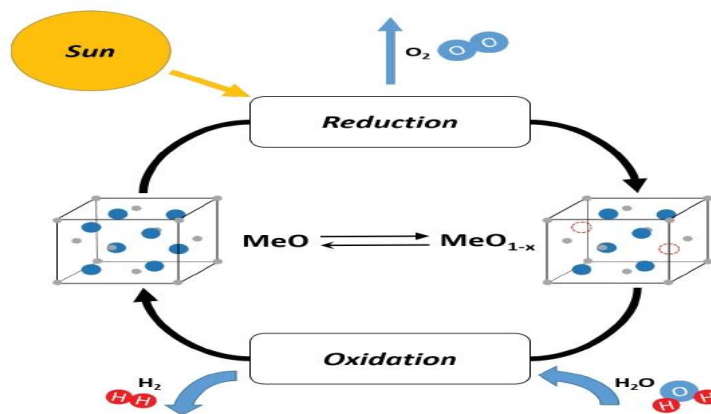
Πρώτο βήμα



Δεύτερο βήμα



Παρακάτω περιγράφεται η διεργασία ηλιοθερμικού κύκλου ενός οξειδίου μετάλλου με διάσπαση νερού για την παραγωγή οξυγόνου και υδρογόνου [σχ.7].



Σχήμα 7.
ακολουθία
ηλιοθερμικού
απεικονίζεται με την κυκλική οξείδωση/αντίδραση ενός οξειδίου μετάλλου με διάσπαση του νερού σε οξυγόνο και υδρογόνο
Πηγή <https://analyzin.g-testing.netzsch.com/en/application-literature/production-of-hydrogen-by-thermochemical-water-splitting>.

Σχηματική
μιας διεργασίας
κύκλου που

Κύκλος οξειδίου του ψευδαργύρου ZnO/Zn.

Η υψηλή απόδοση και η οικονομία είναι από τα κύρια χαρακτηριστικά αυτού του κύκλου και μπορεί να περιγραφεί από τα παρακάτω βήματα [38] :

Πρώτο βήμα



Δεύτερο βήμα

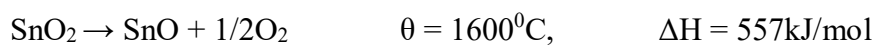


Στο πρώτο βήμα έχουμε την θερμική διάσπαση του οξειδίου ενδόθερμα στους 2000°C περίπου και την αναγωγή του οξειδίου σε οξυγόνο και ψευδάργυρο. Ο ανακυκλωμένος ψευδάργυρος στην συνέχεια υδρολύεται και παράγει οξείδιο του ψευδαργύρου και υδρογόνο στους 425°C με μέγιστη θεωρητική απόδοση του κύκλου 39%. Οι ανεπιθύμητες παράπλευρες αντιδράσεις που μειώνουν την απόδοση του κύκλου και οδηγούν σε παραπροϊόντα είναι από την μία ή οξείδωση του Zn σε ZnO, καθώς και η ατελής υδρόλυση του ψευδαργύρου [39].

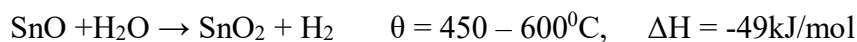
Κύκλος οξειδίου του κασσιτέρου SnO₂/ SnO.

Ο κύκλος απαιτεί παρόμοιες θερμοκρασίες λειτουργίας όπως και αυτός του ψευδαργύρου και είναι και αυτός δύο σταδίων.

Πρώτο βήμα



Δεύτερο βήμα



Στο πρώτο βήμα της διεργασίας συμβαίνει η ενδόθερμη αντίδραση αναγωγής του SnO_2 σε SnO και O_2 στους 1600°C , ενώ στο δεύτερο το SnO υδρολύεται σε μια εξώθερμη αντίδραση στους $450 - 600^\circ\text{C}$ για την παραγωγή υδρογόνου και διοξειδίου του κασσιτέρου [40].

Η σύγκριση του κύκλου του ZnO και του SnO_2 έδειξε ότι ενώ το βήμα της υδρόλυσης στον κύκλο ZnO είναι πολύ ταχύτερο από αυτό της υδρόλυσης του SnO_2 , η τελική παραγωγή υδρογόνου στον κύκλο του SnO_2 είναι υψηλότερη. Το γεγονός αυτό οδηγεί τελικά σε παρόμοια απόδοση παραγωγής υδρογόνου στο τέλος των δύο κύκλων περίπου $6\text{mmol H}_2 / \text{g ZnO ή SnO}_2$.

3 Κεφάλαιο

Παραγωγή υδρογόνου με ηλεκτρόλυση του νερού.

3.1 Γενικά για την ηλεκτρόλυση.

Τους τελευταίους δύο αιώνες, η ηλεκτρόλυση του νερού είναι μια πολύ γνωστή τεχνολογία για την παραγωγή πράσινου υδρογόνου. Ωστόσο, παγκοσμίως μόνο το 4% του υδρογόνου (65 εκατομμύρια τόνοι) παράγεται με ηλεκτρόλυση, κυρίως λόγω του κόστους παραγωγής, με το μεγαλύτερο μέρος αυτού να παράγεται ως υποπροϊόν από την βιομηχανία χλωρίου [41]. Η μεγαλύτερη μονάδα ηλεκτρόλυσης ($135\text{MW}/30000\text{Nm}^3\text{h}^{-1}$) έχει αναπτυχθεί από τη βιομηχανία λιπασμάτων. Οι τεχνολογίες της ηλεκτρόλυσης αναπτύσσονται διαρκώς και χρησιμοποιούνται σε βιομηχανικές εφαρμογές, με καθεμία από αυτές να έχει να αντιμετωπίσει τις δικές της δυσκολίες και προκλήσεις.

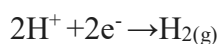
Η ηλεκτρόλυση παράγει υδρογόνο υψηλής καθαρότητας που φτάνει το 99,99% και συνδυάζεται με ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Το νερό αποτελεί απαίτηση αυτών των συστημάτων ως η κύρια εισροή στον ηλεκτρολύτη για την παραγωγή υδρογόνου ενώ και η κατανάλωση ενέργειας από την ηλεκτρόλυση νερού σε συμβατικές βιομηχανικές εφαρμογές είναι σχετικά υψηλή. Η διαθεσιμότητα γλυκού νερού αποτελεί σοβαρό πρόβλημα σε πολλές περιοχές του κόσμου και επομένως, είναι σημαντικό να αναπτυχθούν τεχνολογίες ηλεκτρόλυσης νερού οι οποίες θα ελαχιστοποιήσουν την κατανάλωση ενέργειας ούτως ώστε να καλυφθούν οι απαιτήσεις της βιώσιμης παραγωγής υδρογόνου.

Η ηλεκτρόλυση, δηλαδή η διάσπαση του νερού σε οξυγόνο και υδρογόνο με την διέλευση ηλεκτρικού ρεύματος μέσα από το νερό, είναι μια ηλεκτροχημική διεργασία παραγωγής υδρογόνου χωρίς

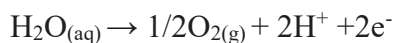
εκπομπές. Σε καθαρό νερό στην αρνητικά φορτισμένη κάθοδο λαμβάνει χώρα η αντίδραση αναγωγής, όπου ηλεκτρόνια από την κάθοδο δεσμεύονται από κατιόντα υδρογόνου και παράγεται αέριο υδρογόνο. Στην θετικά φορτισμένη άνοδο, λαμβάνει χώρα η αντίδραση οξείδωσης, η οποία παράγει αέριο οξυγόνο ενώ τροφοδοτεί με ηλεκτρόνια την κάθοδο. Αυτό σημαίνει ότι το νερό αντιδρά στην άνοδο για τον σχηματισμό αερίου οξυγόνου και κατιόντων υδρογόνου.

Η ηλεκτροχημική διαδικασία διάσπασης του νερού σε ένα ηλεκτρολυτικό στοιχείο με τις αντιδράσεις στην άνοδο και την κάθοδο μπορούν να εκφραστούν ως εξής:

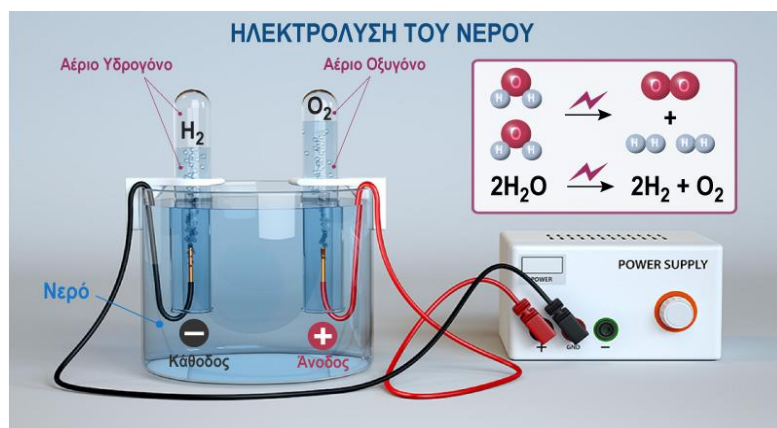
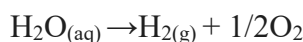
Κάθοδος



Άνοδος



και συνολικά



Σχήμα 8. Ηλεκτρόλυση του νερού.

Πηγή <https://chem.noesis.edu.gr/I-ilektrolysi-tou-nerou>

Η παραπάνω αντίδραση απαιτεί θεωρητική θερμοδυναμική τάση 1,23 V στο στοιχείο για να διασπάσει το νερό σε υδρογόνο και οξυγόνο σε θερμοκρασία δωματίου, ωστόσο πειραματικά η απαιτούμενη τάση στοιχείου για αποτελεσματική διάσπαση του νερού είναι 1,48 V. Η πρόσθετη αυτή

τάση απαιτείται για να ξεπεραστεί η κινητική και η ωμική αντίσταση του ηλεκτρολύτη και των συστατικών του στοιχείου του ηλεκτρολύτη [42].

Μια γενική ταξινόμηση των τεχνολογιών ηλεκτρόλυσης μπορεί να γίνει με βάση τη θερμοκρασία λειτουργίας και το μέσο μεταφοράς ιόντων (ηλεκτρολύτη) που χρησιμοποιείται. Τεχνολογίες όπως η αλκαλική ηλεκτρόλυση (ALK), η ηλεκτρόλυση με μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων (PEM) και η ηλεκτρόλυση με μεμβράνη ανταλλαγής ανιόντων (AEM) έχουν θερμοκρασίες λειτουργίας στην περιοχή των 50–80 °C. Οι τεχνολογίες υψηλής θερμοκρασίας, όπως τα στοιχεία στερεού οξειδίου (Solid oxide fuel cells), λειτουργούν συνήθως σε θερμοκρασίες στην περιοχή των 500–1000 °C.

Οι τεχνολογίες χαμηλής θερμοκρασίας χρησιμοποιούν ένα βασικό μέσο μεταφοράς ιόντων όπως ένα συμπυκνωμένο διάλυμα υδροξειδίου στην ηλεκτρόλυση AWE, ή ένα όξινο μέσο όπως ένας στερεός πολυμερικός ηλεκτρολύτης σε ηλεκτρολύτες PEMWE. Στην τεχνολογία AEMWE χρησιμοποιούνται τόσο μια πολυμερική μεμβράνη όσο και ένα υδατικό διάλυμα υδροξειδίου (μερικές ποσοστιαίες μονάδες κατά βάρος), προσπαθώντας να συνδυάσουν τα πλεονεκτήματα και των δύο τεχνολογιών. Στην ηλεκτρόλυση SOEC (Solid oxide Electrolyte Cells), την κύρια τεχνολογία υψηλής θερμοκρασίας, τα ιόντα οξυγόνου είναι υπεύθυνα για την ιοντική μεταφορά και χρησιμοποιούνται κεραμικές μεμβράνες.

Όσον αφορά τις τεχνολογίες ηλεκτρόλυσης του νερού, οι τέσσερις πιο συνηθισμένες μέθοδοι είναι η αλκαλική ηλεκτρόλυση νερού (AWE), οι μεμβράνες ανταλλαγής πρωτονίων (PEMWE), τα στοιχεία ηλεκτρόλυσης στερεού οξειδίου (SOEC) και οι μεμβράνες ανταλλαγής ανιόντων (AEMWE). Η λιγότερο ώριμη τεχνολογία από τις παραπάνω είναι η AEMWE η οποία εξακολουθεί να ερευνάται σε εργαστηριακό επίπεδο λόγω των σημαντικών προβλημάτων που συναντά και σχετίζονται με τη χημεία των συστατικών. Η τεχνολογία ηλεκτρόλυσης στερεού οξειδίου (SOEC) βρίσκεται επίσης σε εργαστηριακή μελέτη και ανάπτυξη αλλά θεωρείται ωριμότερη από την τεχνολογία AEM καθώς ερευνάται για σχετικά μεγαλύτερο χρονικό διάστημα. Η SOEC επιτρέπει την αποτελεσματικότερη και οικονομικά αποδοτικότερη παραγωγή πράσινου υδρογόνου σε υψηλές θερμοκρασίες (500 –

1000⁰C) με την χρήση κεραμικού ηλεκτρολύτη και θα μπορούσε να λειτουργήσει με εξωτερικές πηγές θερμότητας, όπως βιομηχανικά υπολείμματα και εγκαταστάσεις ηλιακής θερμικής ενέργειας.

Τέλος η ήδη εμπορευματοποιημένη τεχνολογία ηλεκτρόλυσης PEMWE, η οποία είναι κατάλληλη για διακοπτόμενη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές, παραμένει ακριβή λόγω της χρήσης πολύτιμων μετάλλων όπως η πλατίνα (Pt), το ιρίδιο (Ir) και το ρουθίνιο (Ru) [43].

3.2 Αλκαλική ηλεκτρόλυση του νερού (AWE)

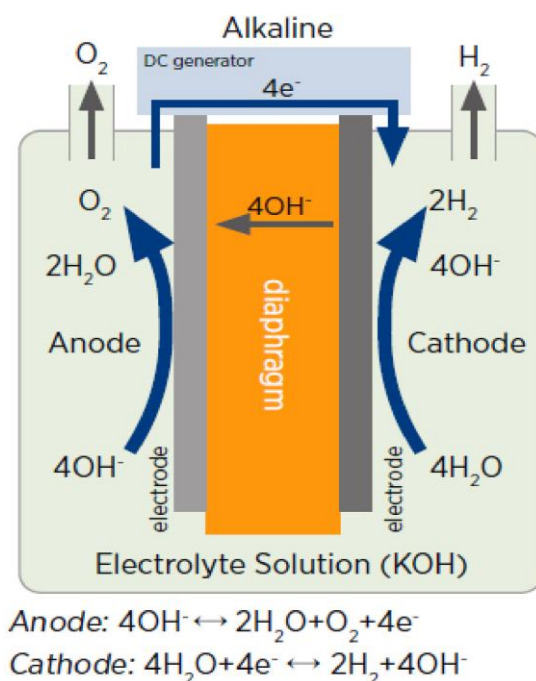
Η αλκαλική ηλεκτρόλυση του νερού χρησιμοποιείται συνήθως για την παραγωγή υδρογόνου σε εφαρμογές μεγάλης κλίμακας. Τα οξείδια του νικελίου και του κοβαλτίου χρησιμοποιούνται κατά κύριο λόγο για την κατασκευή των ηλεκτροδίων της ανόδου και της καθόδου αντίστοιχα, και σαν ηλεκτρολύτης χρησιμοποιείται το υδροξείδιο του καλίου (KOH).

Η διεργασία της αλκαλικής ηλεκτρόλυσης του νερού ξεκινάει αρχικά στην πλευρά της καθόδου όπου δύο μόρια αλκαλικού διαλύματος (KOH/NaOH) ανάγονται σε ένα μόριο υδρογόνου και δύο ιόντα υδροξυλίου (OH⁻). Το παραγόμενο υδρογόνο αποβάλλεται από την επιφάνεια της καθόδου σε αέρια μορφή, ενώ τα ιόντα του υδροξυλίου μεταφέρονται υπό την επίδραση του ηλεκτρικού κυκλώματος μεταξύ της ανόδου και της καθόδου μέσω του πορώδους διαφράγματος στην άνοδο, όπου σχηματίζει οξυγόνο και νερό. Τα δύο ηλεκτρόδια διαχωρίζονται μεταξύ τους από πορώδες διάφραγμα το οποίο είναι κατασκευασμένο από κεραμικά υλικά όπως αμίαντος και πολυμερή, και επιτρέπει την διέλευση των παραγόμενων ιόντων υδροξυλίου [44]. Το διάφραγμα που βρίσκεται στη μέση του κελιού και διαχωρίζει την κάθοδο και την άνοδο, διαχωρίζει επίσης τα παραγόμενα αέρια από τα αντίστοιχα ηλεκτρόδια τους και αποφεύγει την ανάμειξη των παραγόμενων αερίων κατά τη διαδικασία ηλεκτρόλυσης. Το υδρογόνο και το υδροξείδιο παράγονται στην κάθοδο σε μέτριες θερμοκρασίες λειτουργίας 65 – 100⁰C. Το οξυγόνο παράγεται στην συνέχεια στην άνοδο μέσω της αντίδρασης του υδροξειδίου. Η απόδοση μετατροπής των αλκαλικών ηλεκτρολυτών είναι 60 – 80% και η τάση λειτουργίας του στοιχείου είναι 1,8 – 2,4V [45]. Οι αλκαλικοί ηλεκτρολύτες έχουν το σημαντικό πλεονέκτημα ότι μπορούν να λειτουργούν σε χαμηλές θερμοκρασίες και χωρίς την χρήση καταλυτών

για την ενεργοποίηση και την παραγωγή υδρογόνου. Από την άλλη πλευρά η διάβρωση των ηλεκτροδίων αποτελεί την κύρια πρόκληση που πρέπει να αντιμετωπιστεί για την βελτιστοποίηση της διεργασίας αυτής.

Ως εμπορικά βιώσιμη και οικονομικά αποδοτική τεχνολογία, η AWE επωφελείται από τη χρήση μη ευγενών ηλεκτροκαταλυτών, καθιστώντας την μια ελκυστική επιλογή για παραγωγή υδρογόνου μεγάλης κλίμακας. Ωστόσο, αντιμετωπίζει επίσης ορισμένους περιορισμούς, όπως χαμηλές πυκνότητες ρεύματος, σχηματισμό ανθρακικών αλάτων, μειωμένη καθαρότητα αερίου και χαμηλές πιέσεις λειτουργίας, οι οποίοι επηρεάζουν τη συνολική απόδοση. Η ενεργειακή απόδοση της AWE κυμαίνεται συνήθως μεταξύ 70 και 80%, με περαιτέρω βελτιώσεις που εξαρτώνται από τη βελτιστοποίηση των συνθηκών λειτουργίας και τις εξελίξεις στα υλικά. Η AWE έχει αναδειχθεί ως μια από τις πιο ώριμες τεχνολογίες για την παραγωγή πράσινου υδρογόνου λόγω της εξάρτησής της από μη ευγενή μέταλλα και της συμβατότητάς της με ανανεώσιμες πηγές ενέργειας.

Το σχήμα 9 δείχνει ένα σχηματικό διάγραμμα ενός αλκαλικού κελιού ηλεκτρολύτη νερού.



Σχήμα 9. Σχηματικό διάγραμμα ενός αλκαλικού κελιού ηλεκτρολύτη νερού.
Mostafa el Shafie. Results in engineering, vol 20 (2023) 101426

3.3 Ηλεκτρόλυση μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEMWE).

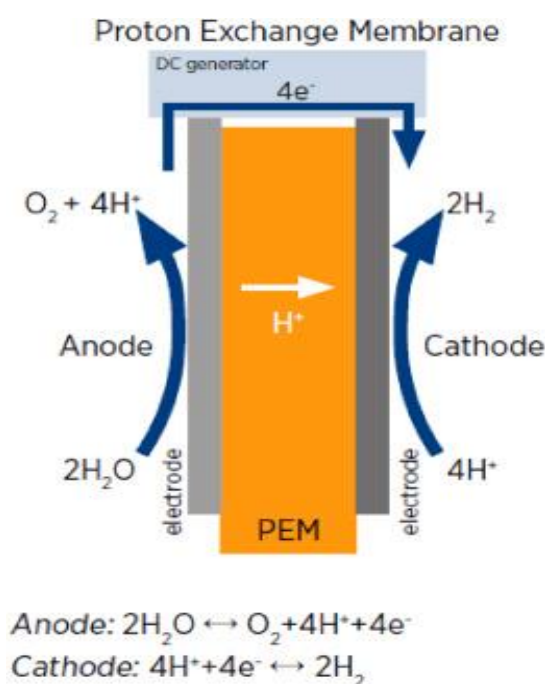
Η ηλεκτρόλυση με μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων (PEMWE), αναπτύχθηκε το 1966 ως μια προηγμένη εναλλακτική λύση στην AWE αντιμετωπίζοντας περιορισμούς όπως οι χαμηλές πυκνότητες ρεύματος, ο σχηματισμός ανθρακικών αλάτων, η χαμηλή καθαρότητα αερίου και οι περιορισμοί λειτουργικής πίεσης. Στην PEMWE ένας στερεός πολυμερής ηλεκτρολύτης εξυπηρετεί πολλαπλές κρίσιμες λειτουργίες όπως της ηλεκτρικής μόνωσης των ηλεκτροδίων, της αγωγιμότητας των πρωτονίων και του αποτελεσματικού διαχωρισμού των αερίων προϊόντων. Είναι μια τεχνολογία παραγωγής υδρογόνου υψηλής απόδοσης, που προσφέρει υψηλή αγωγιμότητα πρωτονίων και καθαρότητα αερίου, με αποδόσεις που φτάνουν το 80 – 90%. Οι ηλεκτρολύτες νερού PEMWE μπορούν να παράγουν υδρογόνο υψηλής καθαρότητας σε χαμηλότερα εύρη θερμοκρασιών 70 – 90°C.

Τα οξειδία του ιριδίου IrO_2 και λευκοχρύσου PtO_2 χρησιμοποιούνται ως καταλυτικά υλικά ανόδου και καθόδου αντίστοιχα [46]. Τα υλικά με βάση το Pt είναι τα πιο κατάλληλα για τις καθόδους PEM επειδή εμφανίζουν σημαντική ενεργοποίηση HER (Hydrogen evolution reaction) σε όξινους ηλεκτρολύτες. Οι ηλεκτροκαταλύτες με βάση το Pt θεωρούνται οι πιο σύγχρονοι ηλεκτροχημικοί καταλύτες για ηλεκτρόλυση PEM, ωστόσο η περιορισμένη διαθεσιμότητα και το υψηλό κόστος είναι οι κύριοι λόγοι που περιορίζουν τη χρήση τους σε εφαρμογές μεγάλης κλίμακας.

Οι καταλύτες με βάση το ιρίδιο (Ir) και το ρουθίνιο (Ru) είναι οι πιο συνηθισμένοι ηλεκτροκαταλύτες OER κατάλληλοι για όξινα περιβάλλοντα ηλεκτρολυτών PEMWE. Η υψηλότερη δραστηριότητα ηλεκτροκαταλύτη OER (Oxygen evolution reaction) επιδεικνύεται από τους καταλύτες με βάση το Ru, αλλά η σταθερότητα των καταλυτών ρουθινίου εξακολουθεί να είναι χαμηλότερη από αυτή των καταλυτών με βάση το Ir. Οι ηλεκτροκαταλύτες με βάση το Ir παρουσιάζουν σημαντικό ενδιαφέρον λόγω της ικανότητάς τους να λειτουργούν σε όξινα περιβάλλοντα με υψηλή σταθερότητα. Η ενεργοποίηση των ηλεκτροκαταλυτών με βάση το Ir μπορεί να ενισχυθεί ελέγχοντας τις ακόλουθες παραμέτρους: μέγεθος σωματιδίων, κρυσταλλική δομή, μορφολογία και υλικά υποστρώματος. Η

χρήση εξαιρετικά λεπτών ή μικρών σωματιδίων ηλεκτροκαταλύτη με βάση το Ir είναι μια μέθοδος για την αύξηση της επιφάνειας και, ως εκ τούτου, την επίτευξη υψηλής καταλυτικής δραστηριότητας. Η μεμβράνη Nafion χρησιμοποιείται συνήθως για την αγωγή των ιόντων H^+ και εφαρμόζεται ως στερεός ηλεκτρολύτης σε αντίθεση με τον υγρό σε αλκαλικούς ηλεκτρολύτες. Τα ιόντα υδρογόνου μεταφέρονται μέσω της στερεάς μεμβράνης για να σχηματίσουν τα μόρια του υδρογόνου. Λόγω της όξινης φύσης του ηλεκτρολύτη και των μεταλλικών επιφανειών του ηλεκτροδίου η κινητική της αντίδρασης των ηλεκτρολυτών PEMWE είναι ταχύτερη σε σύγκριση με εκείνη ενός αλκαλικού κελιού [47]. Ως αποτέλεσμα, οι ηλεκτρολύτες PEMWE είναι ασφαλέστεροι και μπορούν να λειτουργούν σε ατμοσφαιρική πίεση στην πλευρά της ανόδου, ενώ η πλευρά της καθόδου να εκτίθεται σε υψηλότερες πιέσεις [48].

Το σχήμα 10 δείχνει ένα σχηματικό διάγραμμα και έναν μηχανισμό αντίδρασης ενός κελιού PEMWE.



Σχήμα 10. Μηχανισμός αντίδρασης κελιού PEM.
Mostafa el Shafie. Results in engineering, vol 20 (2023) 101426

Μια σημαντική πρόκληση των ηλεκτρολυτών PEMWE είναι η δυσκολία τους για εφαρμογή σε κλίμακα μεγάλης παραγωγής. Συνεπώς απαιτείται εκτενής ανάλυση για την επικύρωση των χαρακτηριστικών της μονάδας μεγάλης κλίμακας και της αναμενόμενης διάρκειας ζωής των

ηλεκτρολυτών PEM. Η ηλεκτρόλυση PEMWE προσφέρει πολλά πλεονεκτήματα σε σχέση με την AWE, όπως χαμηλότερη διαπερατότητα αερίου, υψηλή αγωγιμότητα πρωτονίων, συμπαγή σχεδιασμό και υψηλότερη απόδοση (80-90%), ενώ παράγει υδρογόνο υψηλής καθαρότητας με οξυγόνο ως υποπροϊόν. Ωστόσο, η αποδοτικότητα και η μακροπρόθεσμη σταθερότητά της επηρεάζονται από διάφορους παράγοντες, όπως η πυκνότητα ρεύματος, η πίεση λειτουργίας, η θερμοκρασία, ο τύπος μεμβράνης και η επιλογή καταλύτη. Μεταξύ αυτών, η πυκνότητα ρεύματος παίζει κρίσιμο ρόλο στην απόδοση και τους ρυθμούς υποβάθμισης. Η εμπορευματοποίηση της μεθόδου περιορίζεται από το υψηλό κόστος των καταλυτών μετάλλου της ομάδας του λευκοχρύσου (PGM), την υποβάθμιση της μεμβράνης και τις ανησυχίες για τη λειτουργική σταθερότητα.

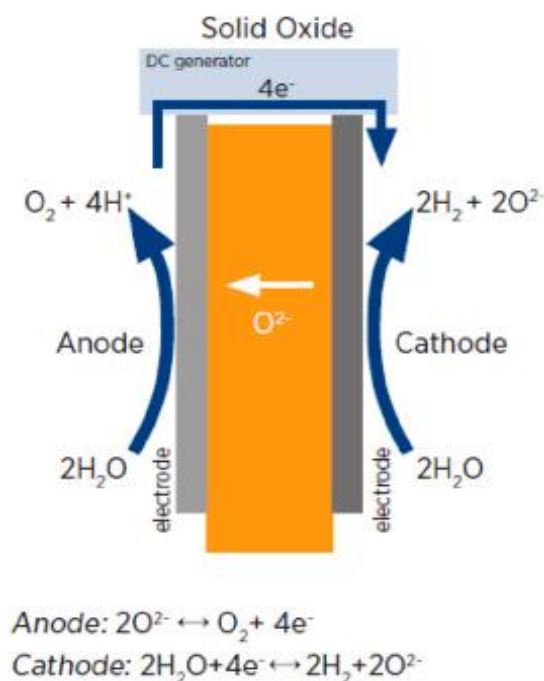
3.4 Ηλεκτρόλυση στερεού οξειδίου (SOEC).

Η SOEC αναφέρεται για πρώτη φορά από τους Donitz και Erdle τη δεκαετία του 1980 για την ηλεκτρόλυση του νερού και την παραγωγή αερίου οξυγόνου. Έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον καθώς μετατρέπει την ηλεκτρική ενέργεια σε χημική για την παραγωγή εξαιρετικά καθαρού υδρογόνου με απόδοση 90-100%. Τα σημαντικά χαρακτηριστικά της SOEC είναι οι συνθήκες λειτουργίας της που είναι η υψηλή πίεση και οι υψηλές θερμοκρασίες.

Στους ηλεκτρολύτες στερεών οξειδίων, το στοιχείο λειτουργεί σε σημαντικά υψηλότερες θερμοκρασίες από τους αλκαλικούς και τους ηλεκτρολύτες PEMWE στην περιοχή των 900-1000 °C. Τα ηλεκτρόδια του στοιχείου είναι κατασκευασμένα από νικέλιο και απαιτείται λιγότερη ηλεκτρική ενέργεια για τη διαδικασία διαχωρισμού υδρογόνου [49]. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν διαφορετικές πηγές θερμότητας, όπως για παράδειγμα η πυρηνική ενέργεια, με σκοπό τη μείωση της εξάρτησης από την ηλεκτρική ενέργεια για θέρμανση [50]. Επιπλέον, η συνολική απόδοση του στοιχείου αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας λειτουργίας του στοιχείου. Δυστυχώς, οι υψηλές θερμοκρασίες αυξάνουν επίσης τον ρυθμό αποικοδόμησης του ηλεκτρολύτη και μειώνουν τη διάρκεια ζωής του SOEC.

Τα στοιχεία ηλεκτρόλυσης στερεού οξειδίου (SOEC) έχουν επιδείξει σημαντικά αποτελέσματα για την παραγωγή υδρογόνου υψηλής απόδοσης, επιτυγχάνοντας απόδοση 90-100% στην ηλεκτρόλυση ατμού υψηλής θερμοκρασίας (HTSE). Ωστόσο, η υποβάθμιση του υλικού, η σταθερότητα του συστήματος και η οικονομική αποδοτικότητα παραμένουν βασικά εμπόδια για την εμπορευματοποίηση μεγάλης κλίμακας. Οι κύριοι μηχανισμοί υποβάθμισης περιλαμβάνουν την αποκόλληση ηλεκτροδίων, τον διαχωρισμό φάσεων και την αστάθεια της μικροδομής σε υψηλές θερμοκρασίες.

Το σχήμα 11 απεικονίζει τον μηχανισμό αντίδρασης ενός στοιχείου στερεού οξειδίου SOEC.



Σχήμα 11. Μηχανισμός αντίδρασης στοιχείου στερεού οξειδίου SOEC.
 Πηγή Mostafa el Shafie. Results in engineering, vol 20 (2023) 101426

3.5 Ηλεκτρόλυση μεμβράνης ανταλλαγής ανιόντων (AEMWE).

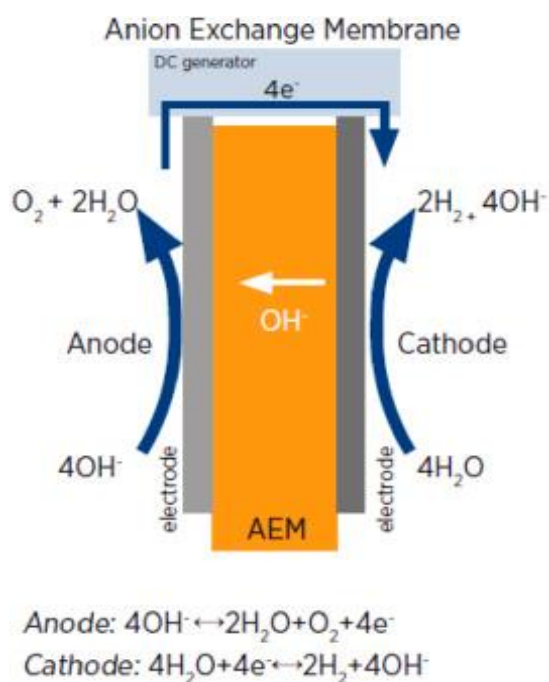
Η ηλεκτρόλυση νερού με μεμβράνη ανταλλαγής ανιόντων (AEMWE), είναι μια μέθοδος παραγωγής υδρογόνου χρησιμοποιώντας την ηλεκτρική ενέργεια. Ένα από τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι η αντικατάσταση των συμβατικών ευγενών μετάλλων ηλεκτροκαταλυτών, με καταλύτες μεταβατικών μετάλλων χαμηλού κόστους. Τα στοιχεία ηλεκτρόλυσης νερού AEM

αποτελούνται από μια μεμβράνη ανταλλαγής ανιόντων υδρογονανθράκων και δύο ηλεκτρόδια με βάση καταλύτη μεταβατικών μετάλλων [51]. Το αποσταγμένο νερό ή ένα αλκαλικό διάλυμα χαμηλής συγκέντρωσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ηλεκτρολύτης στην AEMWE, αντί για πυκνό διάλυμα ΚΟΗ.

Είναι η πιο πρόσφατη τεχνολογία ηλεκτρόλυσης νερού, η οποία βασίζεται κυρίως σε ηλεκτροχημικές εφαρμογές για την παραγωγή υδρογόνου τα τελευταία χρόνια. Οι ηλεκτρολύτες AEMWE συνδυάζουν τα πλεονεκτήματα των αλκαλικών και των PEMWE ηλεκτρολυτών νερού [52].

Επιπλέον, μη ευγενή καταλυτικά υλικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν για κυψέλες AEMWE, οδηγώντας σε χαμηλότερο κόστος παραγωγής υδρογόνου. Ωστόσο, η απόδοση των στοιχείων AEMWE εξακολουθεί να είναι χαμηλή λόγω της χαμηλής καταλυτικής δραστηριότητας και της χαμηλότερης αγωγιμότητας της μεμβράνης AEMWE. Επομένως, η ηλεκτρόλυση νερού AEMWE απαιτεί περαιτέρω έρευνες, ειδικά όσον αφορά τα υλικά των μεμβρανών, το κόστος των κυψελών και την αποδοτικότητα.

Στο σχήμα 12 παρακάτω, περιγράφεται ο μηχανισμός αντίδρασης ενός στοιχείου AEMWE. Όπως φαίνεται, το υδρογόνο και το υδροξύλιο παράγονται στην πλευρά της καθόδου.



3.6 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των τεχνολογιών ηλεκτρόλυσης του νερού.

Η αλκαλική ηλεκτρόλυση θεωρείται μια αξιόπιστη τεχνολογία για την παραγωγή υδρογόνου έως και σε κλίμακα MW. Μεταξύ των πλεονεκτημάτων της, η ηλεκτρόλυση αλκαλικού νερού μπορεί να χρησιμοποιήσει καταλύτες μη ευγενών μετάλλων και παρέχει εύκολη ευελιξία χειρισμού λόγω των σχετικά χαμηλών συνθηκών λειτουργίας της. Οι αλκαλικοί ηλεκτρολύτες έχουν όμως τρία σημαντικά μειονεκτήματα: χαμηλό εύρος μερικού φορτίου, χαμηλή μέγιστη εφικτή πυκνότητα ρεύματος και αδυναμία λειτουργίας σε υψηλή πίεση. Στην πράξη, το διάφραγμα δεν μπορεί να αποτρέψει πλήρως τη διέλευση του παραγόμενου αερίου μέσω του θαλάμου ανόδου και καθόδου. Το οξυγόνο που διαχέεται στον θάλαμο καθόδου θα αντιδράσει με το υδρογόνο που παράγεται στην πλευρά της καθόδου, και η διάχυση υδρογόνου στον θάλαμο έκλυσης οξυγόνου μπορεί ακόμη και να αποτελέσει κρίσιμο πρόβλημα ασφάλειας, λαμβάνοντας υπόψη το χαμηλό όριο έκρηξης του υδρογόνου (>4 mol%).

Η ηλεκτρόλυση νερού PEMWE είναι μια από τις μεθόδους για τη μετατροπή ανανεώσιμων πηγών ενέργειας σε υδρογόνο υψηλής καθαρότητας. Μια υποσχόμενη μέθοδος με πολλά και σημαντικά πλεονεκτήματα όπως συμπαγή σχεδιασμό, υψηλή πυκνότητα ρεύματος (πάνω από 2 A cm^{-2}), υψηλή απόδοση, γρήγορη απόκριση, λειτουργεί σε χαμηλότερες θερμοκρασίες ($20\text{--}80\text{ }^{\circ}\text{C}$) για την παραγωγή καθαρού υδρογόνου ενώ επίσης παράγει και οξυγόνο ως υποπροϊόν [53]. Ο σχεδιασμός των μονάδων ηλεκτρόλυσης PEMWE είναι πολύ απλός, κάτι που είναι ελκυστικό για βιομηχανικές εφαρμογές. Οι ηλεκτροκαταλύτες τελευταίας τεχνολογίας για την ηλεκτρόλυση PEMWE είναι υψηλής δραστηριότητας ευγενή μέταλλα όπως Pt/Pd για την αντίδραση έκλυσης υδρογόνου (HER) στην κάθοδο [54], και IrO_2 / RuO_2 για την αντίδραση έκλυσης οξυγόνου (OER) στην άνοδο [55], γεγονός που την καθιστά πιο ακριβή από την αλκαλική ηλεκτρόλυση νερού.

Η ηλεκτρόλυση στερεού οξειδίου SOEC επιδεικνύει διάφορα πλεονεκτήματα, όπως η ικανότητά της για αναστρέψιμη λειτουργία τόσο ως κυψέλη καυσίμου όσο και ως ηλεκτρολύτης, η ικανότητά της να επιτυγχάνει υψηλή απόδοση διεργασίας, η διευκόλυνση νέων αντιδράσεων σε υψηλές θερμοκρασίες και η δυνατότητά που παρέχει για χρήση μη πολύτιμων καταλυτών σε διεργασίες υψηλής πίεσης. Από την άλλη μεριά όμως παρουσιάζει και πολυάριθμους περιορισμούς, συμπεριλαμβανομένης της ανάγκης λειτουργίας σε εξαιρετικά υψηλές θερμοκρασίες, που φτάνουν έως και τους 1000 °C, μιας σημαντικής απαίτησης για θέρμανση, δαπανηρών λειτουργικών πτυχών και εξαρτημάτων, του πρώιμου σταδίου ανάπτυξής του, της μειωμένης ανθεκτικότητας λόγω των σκληρών συνθηκών θερμότητας και του υπερμεγέθους σχεδιασμού συστήματος.

Πρόσφατα, έχουν αναπτυχθεί πολυμερικά AEMWE για εφαρμογές ηλεκτροχημικών συστημάτων τα οποία εμφανίζουν πλεονεκτήματα τόσο σε σχέση με την PEMWE όσο και από την αλκαλική ηλεκτρόλυση. Η κύρια τροποποίηση μεταξύ συμβατικής αλκαλικής και AEMWE είναι η αντικατάσταση του διαφράγματος από μια AEMWE, η οποία επιτρέπει τη λειτουργία σε υψηλότερες πυκνότητες ρεύματος και διατηρεί την ευκαιρία χρήσης καταλυτών μη ευγενών μετάλλων. Υπάρχει ένα ερευνητικό κενό το οποίο μπορεί να αποδοθεί στην πολυπλοκότητα του συστήματος και στην έλλειψη τυποποιημένων κριτηρίων αξιολόγησης. Για παράδειγμα, οι περισσότεροι ηλεκτροκαταλύτες αντίδρασης έκλυσης υδρογόνου (HER) και αντίδρασης έκλυσης οξυγόνου (OER) που περιγράφονται με εξαιρετική δραστηριότητα δοκιμάζονται σε θερμοκρασία δωματίου, για μικρό χρονικό διάστημα, σε χαμηλές τάσεις. Αλλά αυτές οι συνθήκες δεν αντιστοιχούν σε πραγματικές εφαρμογές [56]. Για να αποτελέσουν ανταγωνιστική τεχνολογία, έως το 2050, οι AEMWE πρέπει να λειτουργούν σε πυκνότητες ρεύματος άνω των 2 A/cm² με τάση κάτω των 2V [57]. Οι επιταχυνόμενες δοκιμές καταπόνησης (AST) είναι καθοριστικές για τον προσδιορισμό της στοχευόμενης διάρκειας ζωής των AEMWE. Εξελίξεις σχετικά με τα βασικά εξαρτήματα του ηλεκτρολύτη, όπως η μεμβράνη, ο ηλεκτροκαταλύτης και οι επιπτώσεις τους στην απόδοση της ηλεκτρόλυσης, έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία [58]. Η Μεμβράνη Ηλεκτροδίου (MEA) είναι το κύριο συστατικό που καθορίζει την

απόδοση του ηλεκτρολύτη, αποτελούμενο από το AEMWE, το ιοντομερές, την άνοδο, τα στρώματα καταλύτη καθόδου και τα στρώματα διάχυσης αερίου (GDL). Παρόλο που ορισμένες μεμβράνες προσφέρονται εμπορικά έχουν δύο σημαντικές αδυναμίες: η κινητικότητα των ανιόντων μέσω του AEMWE είναι σημαντικά χαμηλότερη από την κινητικότητα των πρωτονίων μέσω ενός PEMWE και δεν επιδεικνύουν καλή χημική ή/και μηχανική σταθερότητα. Το αλκαλικό μέσο προσφέρει το πλεονέκτημα της χρήσης μιας ευρύτερης ποικιλίας φθηνότερων υλικών για τα εξαρτήματα του AEMWE σε σύγκριση με το PEMWE. Η ποιότητα του νερού τροφοδοσίας παίζει ζωτικό ρόλο στην ηλεκτροκαταλυτική δραστηριότητα και επηρεάζει σημαντικά την απόδοση του AEMWE. Ωστόσο, η χρήση ακάθαρτου νερού προσφέρει μια μεγάλη ερευνητική ευκαιρία λαμβάνοντας υπόψη την έλλειψη πόσιμου νερού, αλλά πρέπει να ξεπεραστούν τα τεχνικά εμπόδια για τη διάσπαση του ακάθαρτου νερού [59].

Πίνακας 2. Σύγκριση διαθέσιμων τεχνολογιών ηλεκτρόλυσης.
Πηγή Mostafa el Shafie. Results in engineering, vol 20 (2023) 101426

Προσδιορισμός	AWE	PEMWE	SOEC	AEMWE
Τεχνολογική ωριμότητα	Ωριμος	Εμπορικός	Έρευνα και Ανάπτυξη	Έρευνα και Ανάπτυξη
Θερμοκρασία κυψέλης, °C	65–100	70–90	900–1000	50–70
Πίεση κυψέλης, bar	25–30	30–80	<30	–30
Πυκνότητα ρεύματος, mA/ cm ²	200–500	800–2500	300–1000	200–500
Τάση κυψέλης, V	1,8–2,4	1.8–2.2	0,95–1,3	1.8–2.2
Απόδοση τάσης, %	50–70,8	48,5–65,5	81–86	39,7
Ειδική κατανάλωση ενέργειας συστήματος, kWh/Nm ³	4,5–7,5	5,8–7,5	2,5–3,5	4.8–5.2
Παραγωγή υδρογόνου, Nm ³ /h	<760	0,265–30	–	0,25–1

Προσδιορισμός	AWE	PEMWE	SOEC	AEMWE
Διάρκεια ζωής στοίβας, h	10.000	<20.000	<40.000	BA
Ηλεκτρολύτης	20–30% KOH	Υπερφθοροσουλφονω μένο οξύ (PFSA)	Ζιρκόνιο σταθεροποιημένο με ύττρια (YSZ)	Υποστήριξη πολυμερούς DVB με KOH ή NaHCO ₃
Διαχωριστής	Αμύαντος, NiO, ZrO ₂ , σταθεροποιημέ νος με πλέγμα PPS	PFSA (π.χ., Nafion)	Στερεός ηλεκτρολύτης	τεταρτοταγής αμμωνιακή πολυσουλφόνη (QAPS)
Φορέας φόρτισης	OH ⁻	H ⁺	O ²⁻	OH ⁻
Καταλύτης OER	Διάτρητο ανοξείδωτο ατσάλι με επικάλυψη νικελίου	Οξείδιο Ir/Ru	τύπου περοβσκίτη	CO ₃ O ₄
Καταλύτης HER	Ni	Pt	Ni/YSZ	Ni
Καθαρότητα υδρογόνου, (%) κατ' όγκο	99,3–99,9	99.999	–	99,99
Κόστος κεφαλαίου (€/kW el)	1000–1200	1860–2320	>2000	BA

Πίνακας 3. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα διαφορετικών τεχνολογιών ηλεκτρόλυσης νερού.
Πηγή S. Shiva Kumar, V Himabindu. Materials science for energie technologies vol 2 (2019)

Διαδικασία ηλεκτρόλυσης	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Αλκαλική ηλεκτρόλυση	Καθιερωμένη τεχνολογία. Μη ευγενείς ηλεκτροκαταλύτες. Τεχνολογία χαμηλού κόστους. Η ενεργειακή απόδοση είναι (70– 80%) εμπορευματοποιημένη.	Χαμηλές πυκνότητες ρεύματος. Ο σχηματισμός ανθρακικών αλάτων στο ηλεκτρόδιο μειώνει την απόδοση του ηλεκτρολύτη. Χαμηλή καθαρότητα αερίων. Χαμηλή πίεση λειτουργίας (3– 30 bar). Χαμηλή δυναμική λειτουργία.
Ηλεκτρόλυση στερεού οξειδίου	Υψηλότερη απόδοση (90–100%). Μη ευγενείς ηλεκτροκαταλύτες. Υψηλή πίεση λειτουργίας.	Εργαστηριακό στάδιο. Σχεδιασμός μεγάλου συστήματος. Χαμηλή ανθεκτικότητα.
Ηλεκτρόλυση AEMWE	Ηλεκτροκαταλύτες χωρίς ευγενή μέταλλα. Υγρός ηλεκτρολύτης χαμηλής συγκέντρωσης (1M KOH).	Περιορισμένη σταθερότητα. Υπό ανάπτυξη.

Διαδικασία ηλεκτρόλυσης	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Ηλεκτρόλυση PEMWE	Υψηλές πυκνότητες ρεύματος. Συμπαγής σχεδιασμός συστήματος και γρήγορη απόκριση. Μεγαλύτερος ρυθμός παραγωγής υδρογόνου με υψηλή καθαρότητα αερίων. (99,99%) Υψηλότερη ενεργειακή απόδοση (80–90%).	Νέα και μερικώς καθιερωμένη. Υψηλό κόστος εξαρτημάτων. Όξινο περιβάλλον. Χαμηλή ανθεκτικότητα. Η εμπορευματοποίηση αναμένεται σύντομα

4 Κεφάλαιο

Καινοτομίες και σύγχρονες εξελίξεις στην ηλεκτρόλυση του νερού.

4.1 Καταλύτες.

Η σημασία της κατάλυσης στον ενεργειακό τομέα ολοένα και αυξάνεται ειδικά μετά τον στόχο που έχει τεθεί από την ΕΕ για μηδενικές εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου έως το 2050 όπως αναφέρεται στην Ευρωπαϊκή Πράσινη Συμφωνία [60]. Καθώς η παγκόσμια ενεργειακή ζήτηση αναμένεται να αυξηθεί σύμφωνα με τις προβλέψεις από 18 TW το 2013 σε 24-26 TW έως το 2040 [61], η απαλλαγή του συστήματος παραγωγής ενέργειας από τον άνθρακα και η μετάβαση σε ένα πιο βιώσιμο μοντέλο είναι απαραίτητη όσο και επείγουσα. Η κατάλυση μπορεί και πρέπει να διαδραματίσει βασικό ρόλο σε όλη αυτή την διαδικασία.

Το υδρογόνο θεωρείται κεντρικό στοιχείο για την μετάβαση στην παραγωγή καθαρής ενέργειας και μπορεί να παραχθεί με «καθαρό» τρόπο μέσω της ηλεκτρόλυσης του νερού (WE) χρησιμοποιώντας ανανεώσιμες πηγές ενέργειας για την παραγωγή της απαιτούμενης ηλεκτρικής ενέργειας. Αν και η ηλεκτρόλυση εφαρμόζεται εδώ και περισσότερους από δύο αιώνες, η παγκόσμια εφαρμογή της για την παραγωγή υδρογόνου περιορίζεται στην παραγωγή της τάξης MW χρησιμοποιώντας κυρίως την υγρή αλκαλική ηλεκτρόλυση. Πρόκειται για μια κινητικά ελεγχόμενη διαδικασία που χαρακτηρίζεται όμως από αργή μεταφορά φορτίου και χαμηλούς ρυθμούς χημικής αντίδρασης. Στην πραγματικότητα πρέπει να εφαρμοστεί ένα πρόσθετο δυναμικό, πέρα από το τυπικό δυναμικό ($E_0 = -1,23V$), για την εκκίνηση της αντίδρασης. Οι χρησιμοποιούμενοι καταλύτες διευκολύνουν ακριβώς την όλη διαδικασία μειώνοντας την τιμή της εφαρμοζόμενης υπέρτασης για την διεξαγωγή των δύο ημι-

αντιδράσεων της ηλεκτρόλυσης, της καθοδικής αντίδρασης έκλυσης υδρογόνου (HER) και της ανοδικής αντίδρασης έκλυσης οξυγόνου (OER) [62]. Η ταχύτητα της αντίδρασης OER, ως κινητικά πιο αργή αντίδραση μεταφοράς 4e, καθορίζει και την συνολική ταχύτητα της διαδικασίας. Επομένως τα σημαντικότερα κέρδη για την απόδοση της διεργασίας ηλεκτρόλυσης του νερού αναμένονται από την ανάπτυξη καταλυτών OER [63].

Αντίδραση έκλυσης υδρογόνου (HER).

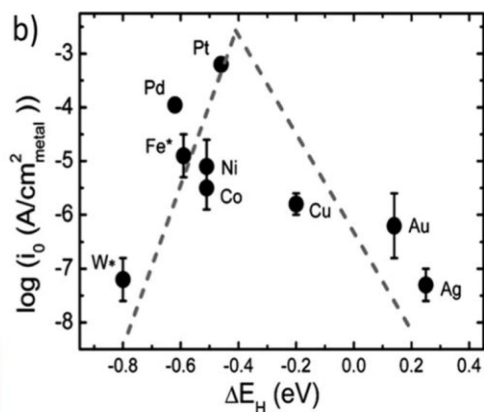
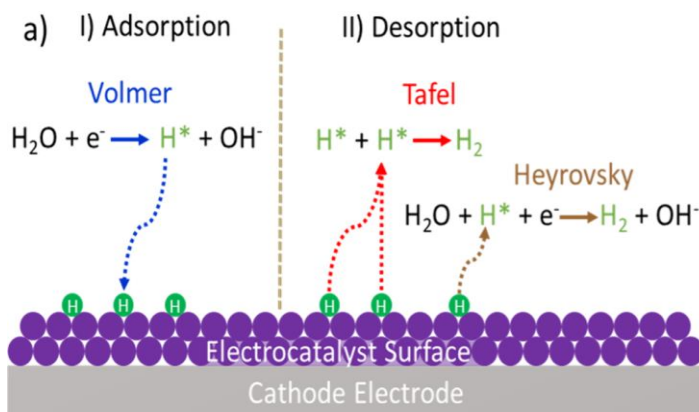
Η αντίδραση HER είναι η αντίδραση καθόδου όπου πρωτόνια ή μόρια νερού ανάγονται για να παράγουν αέριο υδρογόνο. Ο μηχανισμός εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το pH του ηλεκτρολύτη.

Όξινο μέσο

Σε όξινες συνθήκες, η αντίδραση περιλαμβάνει την αναγωγή κατιόντων υδρογόνου (H^+) και προχωρά σε δύο κύρια βήματα:

- **Βήμα Volmer :** Ένα πρωτόνιο από τον ηλεκτρολύτη συνδυάζεται με ένα ηλεκτρόνιο από την επιφάνεια του καταλύτη για να σχηματίσει ένα προσροφημένο άτομο υδρογόνου (H_{ad}):

$$H^+ + e^- \rightarrow H_{ad}$$
- **Βήμα Tafel ή Heyrovsky :** Τα προσροφημένα άτομα υδρογόνου απελευθερώνονται στη συνέχεια ως H_2 μέσω μίας από τις δύο οδούς:
 - *Βήμα Heyrovsky:* $H^+ + e^- + H_{ad} \rightarrow H_2$
 - *Βήμα Tafel:* $2H_{ad} \rightarrow H_2$



Σχήμα 13. (α) Απεικόνιση HER που αποτελείται από βήματα προσρόφησης (Volmer) και εκρόφησης (Tafel ή Heyrovsky) και (β) καμπύλη σε σχήμα ηφαιστείου της δραστηριότητας ενός τυπικού ηλεκτροκαταλύτη HER σε αλκαλικά μέσα.
(Alkaline Water Electrolysis for Green Hydrogen Production / *Acc. Chem. Res.* (2024) 57 (4): 558–567).

Αλκαλικό μέσο

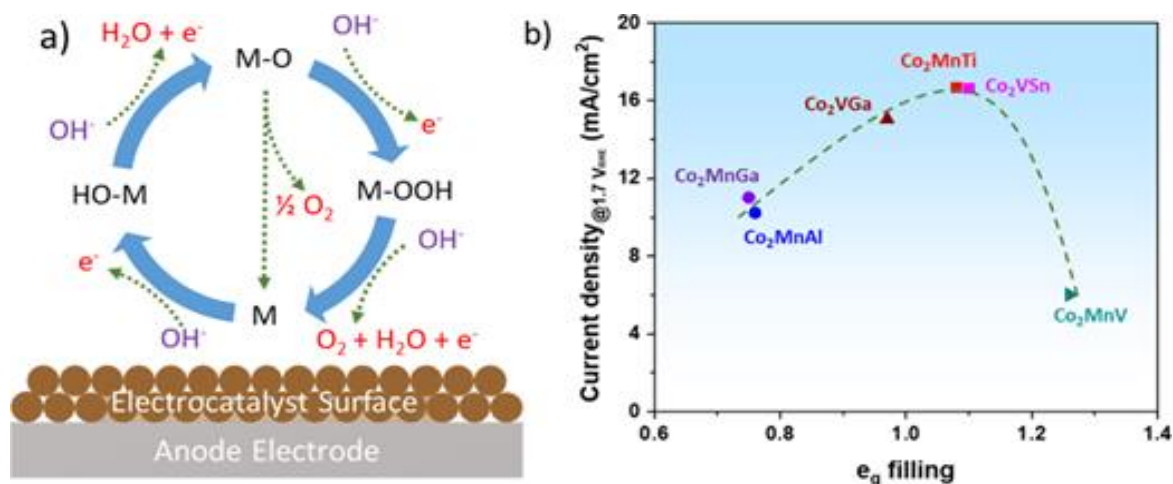
Σε αλκαλικές συνθήκες, η αντίδραση είναι πολύ πιο αργή επειδή ο καταλύτης πρέπει πρώτα να διασπάσει τον δεσμό H – O στο μόριο του νερού.

- **Βήμα Βόλμερ:** $\text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{OH}^- + \text{H}_{\text{ad}}$
- **Βήμα Heyrovsky :** $\text{H}_2\text{O} + \text{e}^- + \text{H}_{\text{ad}} \rightarrow \text{OH}^- + \text{H}_2$

Αντίδραση Έκλυσης Οξυγόνου (OER).

Η OER λαμβάνει χώρα στην άνοδο και είναι μια εξαιρετικά πολύπλοκη διαδικασία όπου το νερό οξειδώνεται σε αέριο οξυγόνο. Παρουσιάζει αργή κινητική αντίδρασης και απαιτεί σημαντική υπέρταση. Η αντίδραση συνήθως περιλαμβάνει τέσσερις συνδυασμένες μεταφορές πρωτονίων και ηλεκτρονίων με τα μεταλλικά κέντρα ως ενεργό κέντρο (M), παράγοντας μόρια οξυγόνου από νερό σε όξινα και αλκαλικά μέσα. Η οδός αντίδρασης OER σε αλκαλικό περιβάλλον περιλαμβάνει τα ακόλουθα βήματα :

- **Προσρόφηση υδροξυλίου:** $\text{M} + \text{OH}^- \rightarrow \text{M} - \text{OH} + \text{e}^-$
- **Αποπρωτονίωση MOH :** $\text{M} - \text{OH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{M} - \text{O} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$
- **Σχηματισμός ενδιάμεσου MOOH :** $\text{M} - \text{O} + \text{OH}^- \rightarrow \text{M} - \text{OOH} + \text{e}^-$
- **Απελευθέρωση οξυγόνου:** $\text{M} - \text{OOH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{M} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- + \text{O}_2$



Σχήμα 14. (α) Απεικόνιση του μηχανισμού OER πάνω από μια επιφάνεια καταλύτη και (β) καμπύλη σχήματος ηφαιστείου της δραστηριότητας OER ενώσεων με βάση το κοβάλτιο. (Alkaline Water Electrolysis for Green Hydrogen Production / *Acc. Chem. Res.* (2024) 57 (4): 558–567).

Η ηλεκτρολυτική διάσπαση του νερού δεν είναι μόνο μια ανοδική αντίδραση, όπως αντικατοπτρίζεται από τη θετική τιμή του ΔG (ελεύθερη ενέργεια Gibbs), αλλά πρέπει επίσης να ξεπεράσει ένα σημαντικό κινητικό φράγμα. Οι καταλύτες παίζουν κρίσιμο ρόλο στη μείωση του κινητικού φράγματος.

Η αξιολόγηση της απόδοσης ενός καταλύτη για την ηλεκτροκαταλυτική διάσπαση του νερού βασίζεται σε διάφορες βασικές παραμέτρους για τη δραστηριότητα, τη σταθερότητα και την απόδοση.

Η δραστηριότητα εξαρτάται από την υπέρταση, την τιμή της κλίσης Tafel και την πυκνότητα του ρεύματος ανταλλαγής, οι οποίες μπορούν να εξαχθούν από τις καμπύλες πόλωσης.

Εξίσωση και κλίση Tafel

Η εξίσωση Tafel συνδέει την υπέρταση (η) ενός ηλεκτροδίου με την πυκνότητα του ηλεκτρικού ρεύματος (i) κατά την ηλεκτρόλυση και βασική της μορφή είναι :

$$\eta = -A \cdot \log_{10} (i/i_0)$$

όπου

- η : η υπέρταση σε Volt.

- A : (mA/dec) είναι η κλίση Tafel και σχετίζεται με την ενέργεια ενεργοποίησης της ηλεκτροκαταλυτικής HER. Όσο μικρότερη είναι η απόλυτη τιμή της τόσο μεγαλύτερη είναι η καταλυτική δραστηριότητα.
- I : (mA/cm²) είναι η πυκνότητα ρεύματος και ισούται με την ένταση του ρεύματος ανά μονάδα επιφάνειας του ηλεκτροδίου.
- i_0 (mA/cm²) είναι η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής και ισούται με την τιμή της πυκνότητας ρεύματος, όταν η HER βρίσκεται σε κατάσταση ισορροπίας.

Για παράδειγμα, μια μικρότερη κλίση Tafel σημαίνει ότι υπάρχει σημαντική αύξηση της πυκνότητας ρεύματος ως συνάρτηση της αλλαγής υπέρτασης ενώ μια υψηλότερη πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής σημαίνει μεγαλύτερο ρυθμό μεταφοράς φορτίου και χαμηλότερο φράγμα αντίδρασης. Μια χαμηλότερη κλίση Tafel και μια υψηλότερη πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής απαιτούνται για έναν καλύτερο ηλεκτροκαταλύτη. Η σταθερότητα εξαρτάται από τις μεταβολές της υπέρτασης ή του ρεύματος με την πάροδο του χρόνου και τέλος η απόδοση εξαρτάται από τη φαρανταϊκή απόδοση και τη συχνότητα επανάληψης του κύκλου (TOF) όσον αφορά τα πειραματικά αποτελέσματα έναντι των θεωρητικών προβλέψεων.

Φαρανταϊκή απόδοση

Η φαρανταϊκή απόδοση είναι μια ποσοτική παράμετρος που χρησιμοποιείται για να περιγράψει την απόδοση των ηλεκτρονίων στο εξωτερικό κύκλωμα που μεταφέρεται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου για την ηλεκτροχημική αντίδραση. Ο ορισμός της φαρανταϊκής απόδοσης είναι ο λόγος της πειραματικά ανιχνευμένης ποσότητας H₂ ή O₂ προς την θεωρητικά υπολογισμένη ποσότητα.

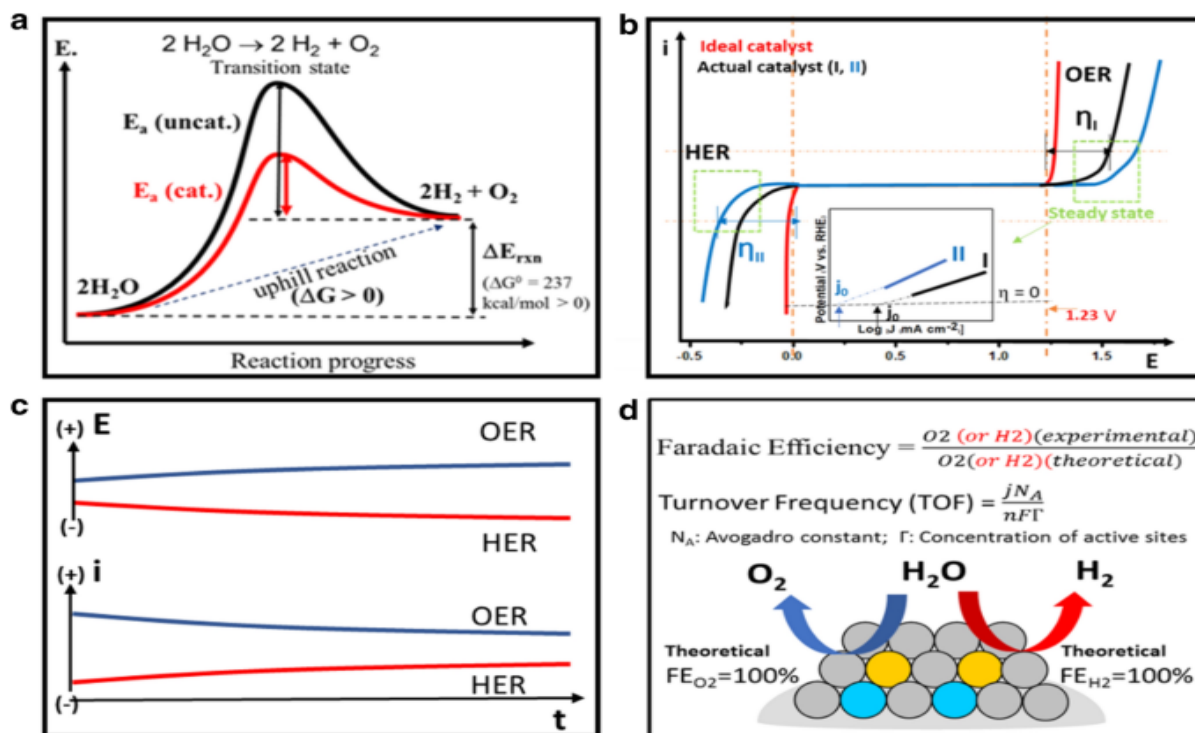
Συχνότητα επανάληψης κύκλου (TOF)

Η συχνότητα επανάληψης κύκλου (TOF) είναι μια χρήσιμη παράμετρος για την περιγραφή του ρυθμού αντίδρασης με βάση τις καταλυτικές θέσεις, η οποία είναι η εγγενής καταλυτική δραστηριότητα του καταλύτη. Γενικά, η TOF περιγράφει πόσα αντιδρώντα μπορούν να μετατραπούν στο επιθυμητό προϊόν ανά καταλυτική θέση ανά μονάδα χρόνου.

$$\text{TOF} = I / n \cdot F \cdot N_{\text{active}}$$

όπου

- I : η ένταση του ηλεκτρικού ρεύματος.
- n : ο αριθμός των ηλεκτρονίων ανά μόριο προϊόντος.
- F : σταθερά Faraday.
- N_{active} : αριθμός ενεργών θέσεων καταλύτη.



Σχήμα 15. α) Σχηματική απεικόνιση του ρόλου του καταλύτη στη μείωση του φραγμού ενέργειας ενεργοποίησης· β – δ) σχηματικές απεικονίσεις των παραμέτρων αξιολόγησης της απόδοσης του ηλεκτροκαταλύτη, συμπεριλαμβανομένων, β δραστηριότητας ως προς την υπέρταση, κλίσης Tafel και πυκνότητας ρεύματος ανταλλαγής, γ σταθερότητας ως προς τις καμπύλες ρεύματος και δυναμικού-χρόνου, και δ απόδοσης ως προς την φαρανταϊκή απόδοση και τη συχνότητα κύκλου εργασιών.

Κατά την επιλογή του καταλύτη, θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη τα ακόλουθα σημεία:

- Οι καταλύτες θα πρέπει να διαθέτουν υψηλή καταλυτική δράση και μεγάλη διάρκεια ζωής.
- Οι καταλύτες θα πρέπει να διαθέτουν υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, η οποία προάγει τη μεταφορά φορτίου στη διεπαφή μεταξύ του ηλεκτροδίου και του ηλεκτρολύτη, βελτιώνοντας έτσι την απόδοση της ηλεκτρόλυσης.

- Οι καταλύτες θα πρέπει να διαθέτουν μεγάλη περιοχή καταλυτικής δράσης για την προώθηση περισσότερων αντιδράσεων.
- Τα συστατικά στοιχεία των καταλυτών να είναι άφθονα στη γη με χαμηλό κόστος εφαρμογής σε μεγάλη κλίμακα.
- Οι καταλύτες θα πρέπει να διαθέτουν καλή ηλεκτροχημική σταθερότητα.

Η ηλεκτρόλυση του νερού (WE) συνήθως λειτουργεί υπό όξινες ή αλκαλικές συνθήκες, όπου η υψηλή συγκέντρωση ιόντων ενισχύει την απόδοση της αντίδρασης. Λόγω αυτών των ηλεκτροχημικών συνθηκών, οι καταλύτες για την WE βασίζονται κυρίως σε σπάνια και ακριβά μέταλλα της ομάδας πλατίνας (PGMs). Σε όξινες συνθήκες, η Pt και το IrO₂ είναι οι καταλύτες με την καλύτερη απόδοση για την HER και την OER αντίστοιχα, όσον αφορά τη δραστηριότητα αλλά και την σταθερότητα. Ωστόσο, τα PGMs παραμένουν στον πρόσφατα αναθεωρημένο κατάλογο κρίσιμων πρώτων υλών της ΕΕ για το 2020, υπογραμμίζοντας την αναγκαιότητα αντικατάστασης και ανακύκλωσης τους. Αν και η ετήσια παγκόσμια παραγωγή Pt θα μπορούσε να επαρκέσει για να επιτρέψει την ανάπτυξη της τεχνολογίας WE, το Ir ως υποπροϊόν της εξόρυξης Pt, είναι πολύ πιο σπάνιο. Ένα επιπλέον πρόβλημα είναι η 100% εξάρτηση για εισαγωγές PGMs από γεωγραφικά συγκεκριμένους προμηθευτές με το 71% του Pt να παρέχεται στην ΕΕ από τη Νότια Αφρική. Επιπλέον, μόνο το 21% της ζήτησης PGMs μπορεί να καλυφθεί από δευτερογενείς πρώτες ύλες.

Για την αντιμετώπιση του ζητήματος της χρήσης κρίσιμων πρώτων υλών και την απόκτηση πρόσβασης σε βιώσιμους καταλύτες για την παραγωγή ηλεκτρισμού και θερμότητας (WE), υπάρχει μια συνεχώς αυξανόμενη ερευνητική προσπάθεια για τη μείωση της χρήσης PGM σε καταλύτες ή και ακόμα και την πλήρη αντικατάστασή τους από φθηνά και άφθονα στη γη μέταλλα.

Ο σχεδιασμός και η ανάπτυξη καταλυτών υψηλής απόδοσης μπορούν να ρυθμιστούν με τις ακόλουθες δύο προσεγγίσεις: Πρώτον, ο σχεδιασμός νέων νανοϋλικών/δομών ηλεκτροδίων, η ανάπτυξη καταλυτικών υλικών/ηλεκτροδίων με διάφορες μορφολογίες/δομές, η βελτίωση της ειδικής επιφάνειας και της αγωγιμότητας των καταλυτικών ηλεκτροδίων, η κατασκευή δομών ανοιχτών

πόρων, η βελτίωση της έκθεσης των ενεργών θέσεων και η προώθηση της μεταφοράς ουσιών θα βελτιώσουν την ηλεκτροκαταλυτική δράση του HER/OER. Αυτό περιλαμβάνει την παρασκευή καταλυτών ετεροδομής (π.χ Ni/NiO, Pt/CeO₂, MoSe₂/Ni₃S₂, FeP/C), την αναδιάταξη ηλεκτρονίων στις διεπαφές ετεροδομής για την τροποποίηση των ιδιοτήτων των ενεργών θέσεων και τη χρήση της συνέργειας διαφορετικών ενεργών θέσεων για την προώθηση της κινητικής της αντίδρασης. Δεύτερον, η εγγενής δραστηριότητα των ηλεκτροκαταλυτών ρυθμίζεται και η ηλεκτρονική δομή βελτιστοποιείται αποτελεσματικά με στρατηγικές όπως η προσθήκη ετεροατόμων, η μηχανική ατελειών, η ρύθμιση της κατάστασης σθένους και η μηχανική διεπαφών. Η ενέργεια προσρόφησης των ενδιάμεσων ειδών στην αντίδραση βελτιώνεται ρυθμίζοντας την ηλεκτρονική δομή των ενεργών θέσεων βελτιώνοντας έτσι την εγγενή δραστηριότητα των καταλυτών.

4.1.1 Ηλεκτροκαταλύτες HER

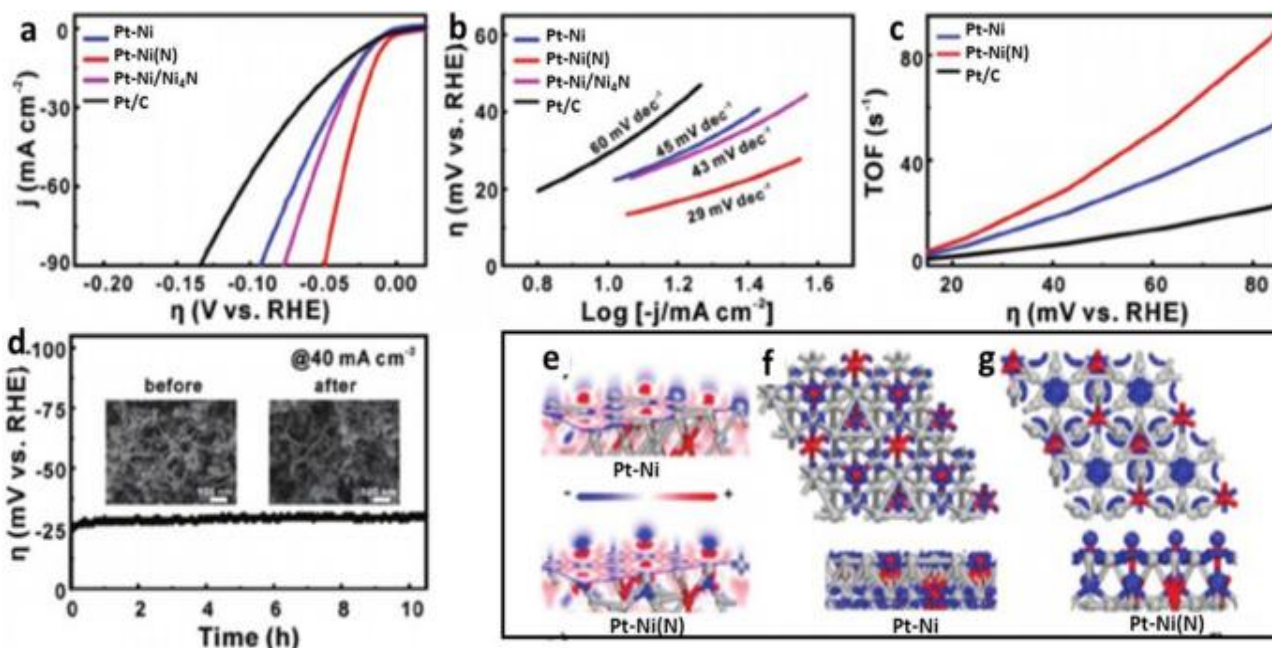
Οι καταλύτες HER συγκρίνονται ως προς την ηλεκτροκαταλυτική απόδοση και τις κινητικές παραμέτρους υπό διαφορετικές συνθήκες αντίδρασης. Υπάρχουν δύο κύριοι τύποι ηλεκτροκαταλυτών HER. Ηλεκτροκαταλύτες με βάση ευγενή μέταλλα και ηλεκτροκαταλύτες που δεν βασίζονται σε ευγενή μέταλλα. Για τους ηλεκτροκαταλύτες που βασίζονται σε ευγενή μέταλλα, ειδικά για τους καταλύτες που βασίζονται σε Pt, αναπτύσσονται διάφορες στρατηγικές για την αύξηση της απόδοσης των HER και τη μείωση της τιμής του ηλεκτροκαταλύτη οι οποίες είναι πολύ σημαντικές για πρακτική χρήση στη βιομηχανία. Για τους ηλεκτροκαταλύτες HER που δεν βασίζονται σε ευγενή μέταλλα, έχει δοθεί μεγάλη προσοχή στην ανάπτυξή τους, σε μεγάλο βαθμό βασισμένη στις εκτιμήσεις του χαμηλού κόστους και των χαρακτηριστικών αφθονίας στη γη.

α) Ηλεκτροκαταλύτες HER με βάση τα ευγενή μέταλλα.

Τα ευγενή μέταλλα παρουσιάζουν εξαιρετική καταλυτική απόδοση για τα HER με τον Pt να κατατάσσεται στην κορυφή όσον αφορά την δραστηριότητα. Η εμπορική όμως εφαρμογή αυτών των καταλυτών που βασίζονται σε ευγενή μέταλλα παρεμποδίζεται από το υψηλό κόστος τους. Η δραστηριότητα των ηλεκτροκαταλυτών Pt σε αλκαλικό περιβάλλον είναι συνήθως χαμηλότερη από

ό,τι σε όξινο περιβάλλον. Αυτό συμβαίνει επειδή η διάσπαση του νερού στην επιφάνεια του Pt δεν προχωράει αποτελεσματικά, με αποτέλεσμα την ασθενή δραστηριότητα του ηλεκτροκαταλύτη. Η σύζευξη Pt με ενισχυτές (promoters) διάσπασης του νερού είναι μια δημοφιλής τεχνική για τη βελτίωση των ηλεκτροκαταλυτικών ικανοτήτων του HER σε αλκαλικό περιβάλλον για την αντιστάθμιση αυτού [64]. Η φόρτωση νανοσωματιδίων Pt σε άνθρακα υψηλής επιφάνειας είναι μια απλή και οικονομικά αποδοτική τεχνική για την παραγωγή ενεργών ηλεκτροκαταλυτών HER. Η πιο συνηθισμένη μέθοδος είναι η χρήση αιθάλης με 20% κατά βάρος πλατίνα (Pt/C), η οποία μπορεί να δημιουργήσει μία από τις χαμηλότερες υπερτάσεις (46 mV στα 10 mA cm⁻²) σε αλκαλικές συνθήκες. Οι καταλύτες Pt/C χρησιμοποιούνται συχνά ως πρότυπο για καταλύτες που δημιουργούνται για την αντίδραση HER λόγω των ανώτερων αποτελεσμάτων και της απόδοσής τους. Λόγω του χαμηλότερου κόστους και των παρόμοιων ηλεκτρονικών δομών, το Ru θεωρείται πάντα πιθανός υποψήφιος για την αντικατάσταση του Pt για την ηλεκτρόλυση νερού. Ωστόσο, πρέπει να ληφθούν υπόψη τα προβλήματα διάλυσης και σταθερότητας [65].

Το στοιχείο τιτάνιο χρησιμοποιείται επίσης ευρέως σε ηλεκτροκαταλυτικές αντιδράσεις. Το διοξείδιο του τιτανίου (TiO₂) είναι ένα οξείδιο μετάλλου - μετάπτωσης που έχει μελετηθεί εκτενώς για την πιθανή εφαρμογή του στην αντίδραση έκλυσης υδρογόνου (HER). Ωστόσο, το κρυσταλλικό TiO₂ θεωρείται γενικά ως ένα ανενεργό υλικό για HER με απογοητευτική απόδοση. Αυτό οφείλεται στην κακή ηλεκτρική αγωγιμότητά του και στη χαμηλή ικανότητα προσρόφησης/εκρόφησης ενδιάμεσων υδρογόνου (H_{ads}). Προκειμένου να ενεργοποιηθεί το TiO₂ για το HER, έχουν διεξαχθεί θεωρητικοί υπολογισμοί και πειραματικές μελέτες για να διερευνηθεί η επίδραση των δομικών και ηλεκτρονικών ιδιοτήτων στην ελεύθερη ενέργεια προσρόφησης υδρογόνου (ΔG_{H^*}). Τα αποτελέσματα υποδηλώνουν ότι η ελεύθερη ενέργεια προσρόφησης υδρογόνου θα μπορούσε να μειωθεί μέσω της ρύθμισης των δομικών και ηλεκτρονικών ιδιοτήτων του TiO₂. Για παράδειγμα, το άμορφο TiO₂ με άτακτη διάταξη ατόμων μπορεί να προσφέρει μεγαλύτερη ποσότητα καταλυτικών ενεργών θέσεων από τα κρυσταλλικά αντίστοιχά του [66].



Σχήμα 16. α – δ) Απόδοση HER, α καμπύλες LSV που συγκρίνουν διαφορετικούς καταλύτες σε 1,0 M KOH με διόρθωση IR, β) γραφήματα Tafel, γ) καμπύλες TOF, δ) χρονοποτενσιομετρική καμπύλη των Pt–Ni(N) NWs. Ένθετα: Εικόνες SEM των Pt–Ni(N) NWs πριν και μετά τη δοκιμή σταθερότητας. ε – ζ). ε) διαφορά πυκνότητας ηλεκτρονίων για φέτες Pt–Ni και Pt–Ni(N), f, g κάτοψη και πλάγια όψη των τροχιακών πάνω από το επίπεδο Fermi για Pt–Ni και Pt–Ni(N).

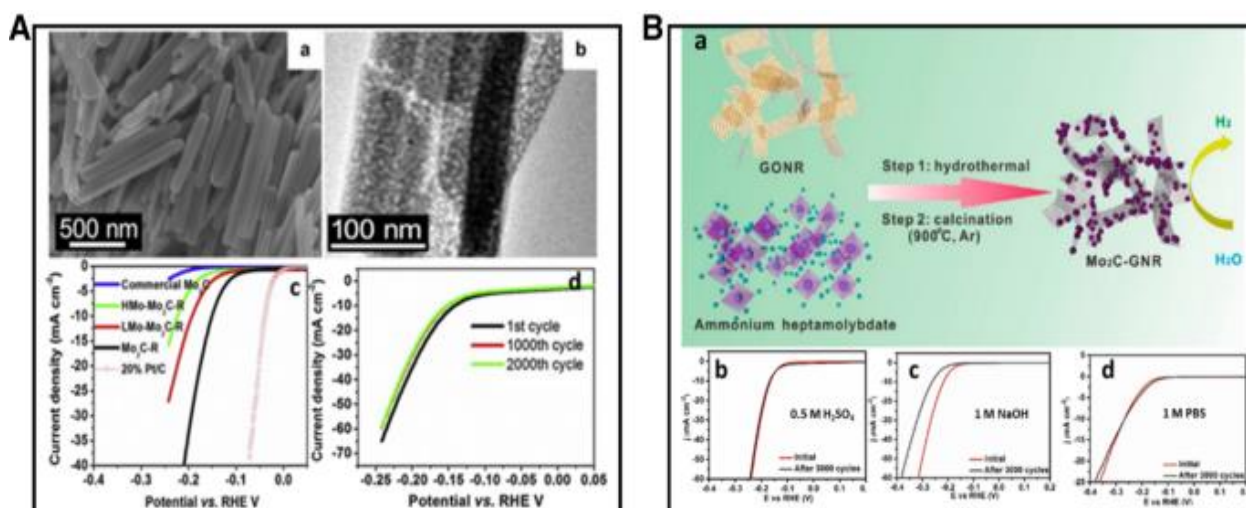
β) Ηλεκτροκαταλύτες που δεν βασίζονται σε ευγενή μέταλλα.

Οι ηλεκτροκαταλύτες που δεν βασίζονται σε ευγενή μέταλλα είναι η μόνη βιώσιμη επιλογή για τη μελλοντική ανάπτυξη της διάσπασης του νερού σε μεγάλη κλίμακα για τη μετατροπή ενέργειας. Η αντικατάσταση των ευγενών μετάλλων με έναν συνδυασμό μετάλλων μεταπτώσεως και αμέταλλων στοιχείων (S, Se, N, C και P) έχει αναδειχθεί ως μια πιθανή εναλλακτική λύση. Τα Mn, Fe, Co και Ni είναι μερικοί από τους πιο ευρέως χρησιμοποιούμενους ηλεκτροκαταλύτες μη ευγενών μετάλλων για HER. Ο Fe είναι ένα φθινό μέταλλο που χρησιμοποιείται συχνά σε βιομηχανικά περιβάλλοντα και έχει συγκριτικά υψηλή δραστηριότητα HER, ενώ χρησιμοποιείται και ως μέταλλο αναφοράς για την εξαγωγή συμπερασμάτων σχετικά με άλλα μέταλλα ανάλογα με τη διαδικασία παρασκευής, την επιφάνεια, τη μορφολογία ή το σχήμα [67]. Τα κράματα με βάση τον σίδηρο που έχουν ερευνηθεί περισσότερο είναι οι ομάδες Fe-Co και Fe-Mo, τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως δυαδικά κράματα ή για να συμπληρώσουν ένα άλλο μέταλλο και να παράγουν ένα πιο περίπλοκο σύστημα. Ένα κράμα Fe-Mo με υψηλή πραγματική επιφάνεια είναι ένα πιθανό υλικό για HER [68].

Τα χαλύβδινα υλικά έχουν ιστορικά χρησιμοποιηθεί ως καταλύτες διπλής λειτουργίας στη συνολική διάσπαση του νερού, παρά το γεγονός ότι η καταλυτική τους δράση, ιδιαίτερα για τον HER, είναι σημαντικά κατώτερη από αυτή των πιο εξελιγμένων καταλυτών [69]. Η τροποποίηση της επιφάνειας φαίνεται να είναι μια βιώσιμη μέθοδος για τη δραματική αύξηση της δραστηριότητας των υλικών με βάση τον χάλυβα.

Καρβίδια μετάλλων μεταπτώσεως (TMC).

Τα καρβίδια μετάλλων μεταπτώσεως (TMCs) επιδεικνύουν ιδιότητες παρόμοιες με Pt για την ηλεκτροκαταλυτική δραστηριότητα HER. Για το λόγο αυτό, η ανάπτυξη αυτών των ηλεκτροκαταλυτών που δεν βασίζονται σε ευγενή μέταλλα παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον [70]. Το βολφράμιο W και το μολυβδένιο Mo είναι οι πιο συνηθισμένοι υποψήφιοι για χρήση σε TMC. Εκτός από την υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα και τις ιδιότητες προσρόφησης υδρογόνου, δημιουργούν τη βέλτιστη ένωση που μπορεί να επιδείξει ηλεκτροκαταλυτική δράση σχεδόν ίση με το Pt [71]. Το WC είναι ένας από τους πρώτους ηλεκτροκαταλύτες για ηλεκτροκατάλυση HER. Ο λόγος W/C επηρεάζει σημαντικά την ηλεκτροκαταλυτική δράση του HER σε αυτόν τον συνδυασμό. Η ηλεκτροκαταλυτική δράση του WC, όπως και άλλων ενώσεων, καθορίζεται από τον αριθμό των ενεργών θέσεων, τις κρυσταλλικές φάσεις και τη μορφολογία των νανοσωματιδίων. Ο ηλεκτροκαταλύτης WC τροποποιημένος με Pt χαμηλής συγκέντρωσης (4% κατά βάρος) δείχνει ακόμη πιο αυξημένη απόδοση του ηλεκτροκαταλύτη σε σχέση με τον εμπορικό Pt/C. Μια μέθοδος που καθιστά δυνατή την παρασκευή φιλικών προς το περιβάλλον, φθηνών, σταθερών και αποτελεσματικών ηλεκτροδίων HER. Τα μεταλλικά καρβίδια αποτελούν μια πολλά υποσχόμενη επιλογή για καταλύτες HER σε αλκαλικές συνθήκες λόγω του χαμηλού κόστους, της υψηλής συχνότητάς τους και της ικανότητας επίτευξης αλκαλικής δράσης που πλησιάζει αυτή του Pt. Ανεξάρτητα από τα διακριτικά χαρακτηριστικά της, η ανθεκτικότητα αυτής της κατηγορίας καταλυτών κατά τη διακοπόμενη λειτουργία παραμένει ένα κρίσιμο ζήτημα, καθώς τα υλικά με βάση τον άνθρακα είναι φυσικά επιρρεπή στη διάβρωση, ακόμη και υπό ήπιες οξειδωτικές συνθήκες.



Σχήμα 17. Α (α) Εικόνα FESEM του Mo₂C-R, (β) Εικόνα SEM του Mo₂C-R, (γ) καμπύλες πόλωσης σε 0,5 M H₂SO₄ και (δ) δοκιμή σταθερότητας του Mo₂C-R σε 0,5 M H₂SO₄. Β (α) Παρασκευή νανοσωματιδίων καρβιδίου του μολυβδαινίου (Mo₂C) και (β-δ) δραστηριότητα και ανθεκτικότητα του Mo₂C-GNR σε όξινα, βασικά και ουδέτερα μέσα, αντίστοιχα.

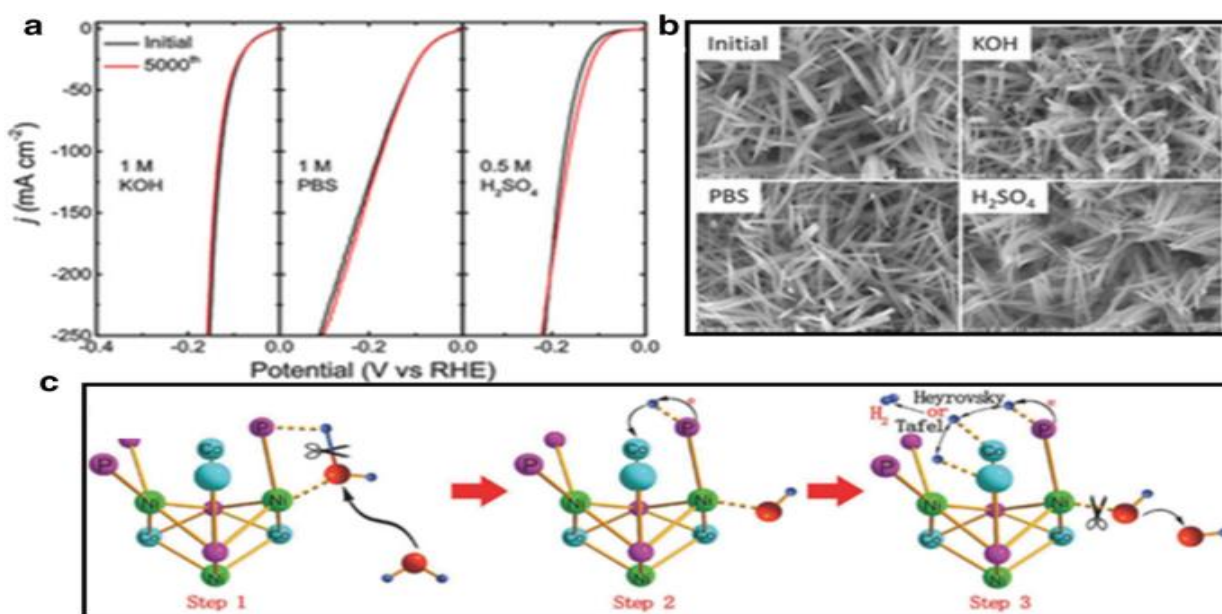
Φωσφίδια μετάλλων μεταπτώσεως (TMP).

Τα φωσφίδια μετάλλων μεταπτώσεως (TMPs), λόγω της εγγενούς δραστηριότητας και της υψηλής σταθερότητάς που παρουσιάζουν τόσο σε όξινα όσο και σε αλκαλικά περιβάλλοντα, έχουν παρουσιαστεί ως πιθανοί υποψήφιοι για ηλεκτροκατάλυση HER [72].

Στη δομή των TMPs, το άτομο P παίζει ουσιαστικό ρόλο στην ηλεκτροκαταλυτική δραστηριότητα λόγω της εξαιρετικής αγωγιμότητας και της μοναδικής ηλεκτρονικής δομής του. Η δομή του φωσφόρου παίζει καθοριστικό ρόλο κυρίως μέσω του μαύρου φωσφόρου (Black Phosphorus – BP). Ο BP έχει μια δισδιάστατη (2D) δομή με πτυχωτά στρώματα η οποία προσφέρει μεγάλη ειδική επιφάνεια και υψηλή κινητικότητα φορέων φορτίου. Επίσης το ελεύθερο ζεύγος ηλεκτρονίων που διαθέτει στην εξωτερική του στοιβάδα το καθιστά βάση κατά Lewis με αποτέλεσμα να εμφανίζει μεγάλη χημική συγγένεια με τα πρωτόνια του ηλεκτρολύτη διευκολύνοντας την έκλυση αερίου υδρογόνου. Ανάλογα με το πάχος των στρωμάτων το ενεργειακό χάσμα (bandgap) του φωσφόρου μεταβάλλεται από 0.3 eV έως 2.0 eV. Αυτή η ευελιξία επιτρέπει την ρύθμιση της ηλεκτρονιακής δομής του υλικού ώστε να ταιριάζει ακριβώς με το δυναμικό που απαιτείται για την ηλεκτρόλυση, ελαχιστοποιώντας την απαιτούμενη ενέργεια (υπέρταση). Τέλος όταν ο φωσφόρος εισάγεται στο

κρυσταλλικό πλέγμα μεταλλικών καταλυτών, εξαιτίας της υψηλής ηλεκτραρνητικότητας του σε σχέση με τα μέταλλα, δημιουργεί θετικά φορτισμένα μεταλλικά κέντρα (που προσελκύουν τα ανιόντα OH^-) και αρνητικά φορτισμένα κέντρα φωσφόρου (που προσελκύουν τα κατιόντα H^+) επιταχύνοντας ταυτόχρονα και τις δύο ημιαντιδράσεις της ηλεκτρόλυσης.

Ένας από τους λόγους για την επιλογή των μεταλλικών φωσφιδίων ως ηλεκτροκαταλυτών HER, είναι ότι οι ενεργές θέσεις αυτών των ενώσεων δεν περιορίζονται μόνο στα άκρα του κρυστάλλου. Τα φωσφίδια με βάση το νικέλιο και το κοβάλτιο είναι από τα πιο αποτελεσματικά αυτής της ομάδας για την HER. Πρέπει να σημειωθεί ότι τα φωσφίδια των μεταβατικών μετάλλων οφείλουν την δραστηριότητά τους στις αρνητικά φορτισμένες θέσεις του P. Ως αποτέλεσμα αυτής της δραστηριότητας, ένα στρώμα μπορεί να σχηματιστεί γρήγορα στην επιφάνεια του ηλεκτροκαταλύτη το οποίο μπορεί να επηρεάσει όλη την ηλεκτροκαταλυτική αντίδραση. Μελέτες έχουν δείξει ότι ακόμη και μικρές δόσεις NiP_2 μπορούν να βελτιώσουν αποτελεσματικά την απόδοση του HER.



Σχήμα 18. Καταλύτης NiCo_2P_x α) Απόδοση HER σε 1 M KOH και PBS και 0,5 M H_2SO_4 , β) Εικόνες SEM πριν και μετά τη δοκιμή μακροχρόνιας σταθερότητας HER σε διαφορετικά μέσα, γ) σχηματική απεικόνιση της διάσπασης νερού πάνω NiCo_2P_x από σε αλκαλικό διάλυμα. Σουλφίδια και σεληνίδια μετάλλων μεταπτώσεως.

Βασιζόμενα σε ιδιότητες όπως το χαμηλό κόστος και η ευκολία στην παρασκευής τους, αποτελούν πολλά υποσχόμενους υποψηφίους ηλεκτροκαταλύτες για την αντικατάσταση των ευγενών μετάλλων

στην HER. Οι δομές των μεταλλικών σουλφιδίων είναι πιο απλές από εκείνες των μεταλλικών ηλεκτροκαταλυτών και η δομή τους πρέπει να ρυθμιστεί προσεκτικά για αποτελεσματική λειτουργία του HER. Μεταξύ των σουλφιδίων μετάλλων, το σουλφίδιο του μολυβδαινίου είναι ένας από τους πιο συνηθισμένους υποψηφίους για ηλεκτροκαταλύτες HER λόγω του χαμηλού κόστους και της ευκολίας παρασκευής του [73]. Στον ηλεκτροκαταλύτη MoS_2 , μόνο οι άκρες και τα κενά S είναι οι ενεργές καταλυτικές θέσεις για τον HER. Επομένως, για να αυξηθεί η ηλεκτροκαταλυτική δραστηριότητα είναι πολύ σημαντικό να αυξηθεί και να βελτιωθεί η δομή των θέσεων ακμής και το κενό S.

Όπως τα σουλφίδια μετάλλων, έτσι και τα σεληνίδια μετάλλων έχουν προσελκύσει μεγάλο ενδιαφέρον την τελευταία δεκαετία. Επειδή η επιδιωκόμενη αντίδραση λαμβάνει χώρα μόνο στις άκρες του κρυστάλλου, η ηλεκτροκαταλυτική δράση των σεληνιδίων καθορίζεται σε μεγάλο βαθμό από την ποσότητα των ενεργών θέσεων στην επιφάνειά του [74]. Επομένως, η βελτιστοποίηση της επιφάνειας του καταλύτη φαίνεται να είναι κρίσιμη για τη δημιουργία ενεργών και εμπλουτισμένων θέσεων στις άκρες. Γενικά, τα σεληνίδια των μετάλλων, όπως και τα σουλφίδια των μετάλλων, ακολουθούν παρόμοια πορεία λόγω της τάσης τους να λειτουργούν ως ενεργοί καταλύτες για HER σε αλκαλικό περιβάλλον [75]. Εκτός από την τροποποίηση της επιφάνειας, ο συνδυασμός ενός μεταλλικού σεληνιδίου με μια άλλη ομάδα (όπως φωσφίδια ή σουλφίδια) μπορεί να έχει σημαντικό αντίκτυπο στην απόδοση του ηλεκτροκαταλύτη [76]. Η στρατηγική αυτής της μεθόδου βασίζεται στην αύξηση του αριθμού των ενεργών θέσεων στον ηλεκτροκαταλύτη, η οποία οδηγεί σε αυξημένη δραστηριότητα ηλεκτροδίων. Το MoSe_2 θεωρείται ένας πολλά υποσχόμενος ηλεκτροκαταλύτης για τον HER για την παραγωγή πράσινης ενέργειας λόγω της διαθεσιμότητάς του και του χαμηλού κόστους παρασκευής του.

Νιτρίδια μετάλλων μεταπτώσεως (TMN).

Τα νιτρίδια μετάλλων μεταπτώσεως (TMNs) έχουν πρόσφατα προταθεί ως αποτελεσματικοί ηλεκτροκαταλύτες HER ως εναλλακτικές λύσεις σε σχέση με τους ηλεκτροκαταλύτες ευγενών

μετάλλων λόγω της εξαιρετικής ηλεκτρικής αγωγιμότητάς τους, της αντοχής στη διάβρωση, της μηχανικής ανθεκτικότητας και της υψηλής ηλεκτροχημικής σταθερότητας[77]. Τα νιτρίδια μετάλλων είναι ιδιαίτερα ελκυστικά για μελλοντική έρευνα λόγω των εξαιρετικών ιδιοτήτων τους. Η άμεση νίτρωση είναι ο παραδοσιακός τρόπος παραγωγής νιτρίδιων μετάλλων. Η θέρμανση ενός NF σε ατμόσφαιρα NH_3 atm, για παράδειγμα, μπορεί να παρέχει έναν ενεργό ηλεκτροκαταλύτη $\text{Ni}_3\text{N}/\text{Ni}$ με εξαιρετικές ιδιότητες.

Ηλεκτροκαταλύτες με βάση MOF.

Η χρήση μεταλλο-οργανικών πλεγμάτων (MOFs) σε ηλεκτροκαταλυτικές, φωτοκαταλυτικές και χημειοκαταλυτικές διεργασίες τα καθιστά μια ισχυρή επιλογή για εξαιρετικά αποτελεσματική HER. Η έρευνα σε καταλύτες HER με βάση MOF περιλαμβάνει ένα ευρύ φάσμα πορώδων υλικών, όπως ζεόλιθο, πολυμερή, άνθρακα και σύνθετα υλικά [78]. Αυτά τα είδη έχουν αναπτύξει πορώδες με υψηλή ειδική επιφάνεια, εύκαμπτα κρυσταλλικά πορώδη πλαίσια και μεγάλο όγκο πόρων, το οποίο είναι η κύρια ιδιότητα της εφαρμογής τους στη διαδικασία HER. Εκτός από τα εγγενή χαρακτηριστικά που αναφέρονται, εξωτερικές αλλαγές στα κύρια MOF, όπως η φόρτωση ενεργών νανοσωματιδίων και η σύνδεση λειτουργικών επιφανειακών ειδών, είναι χρήσιμες για την αύξηση της δραστηριότητας των καταλυτών. Ο συνδυασμός νανοσωματιδίων και ενώσεων MOF μπορεί να παράγει εκπληκτικά συνεργιστικά αποτελέσματα που οδηγούν σε πολύ καλύτερη απόδοση για τον HER.

Τα MOF χρησιμοποιούνται συχνά ως υποστρώματα ή πρόδρομες ουσίες. Τα παράγωγα ή τα σύνθετα υλικά που βασίζονται σε MOF μπορεί να διατηρούν την αρχική πορώδη δομή του MOF, αλλά ο όγκος των πόρων και η ειδική επιφάνεια μειώνονται. Η μειωμένη πορώδης δομή στα παράγωγα MOF προκαλείται από την κατάρρευση της κρυσταλλικής πορώδους δομής που προκαλείται από τη θραύση των δεσμών συναρμογής και την εξάλειψη των μη ανθρακούχων συστατικών σε υψηλές θερμοκρασίες [79]. Όταν το MOF χρησιμοποιείται ως υπόστρωμα, συνήθως έχει ως αποτέλεσμα τον αποικισμό των πόρων από φιλοξενούμενα σωματίδια [80]. Η μείωση του πορώδους σε αυτό το παράδειγμα είναι ανάλογη με το μέγεθος και τη διασπορά των φιλοξενούμενων σωματιδίων [81].

Ωστόσο, η απόδοση των παραγώγων MOF δεν επηρεάζεται πάντα από το χαμηλότερο πορώδες. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι η θερμική επεξεργασία MOF χρησιμοποιείται συχνά για την παραγωγή παραγώγων MOF με συγκεκριμένες χημικές συνθέσεις και δομές, όπως οξείδια μετάλλων, καρβίδια μετάλλων, νιτρίδια μετάλλων και σουλφίδια μετάλλων. Αυτά τα υλικά με βάση το MOF έχουν καλύτερη απόδοση στην κατάλυση HER από τους πρωτογενείς προδρόμους τους.

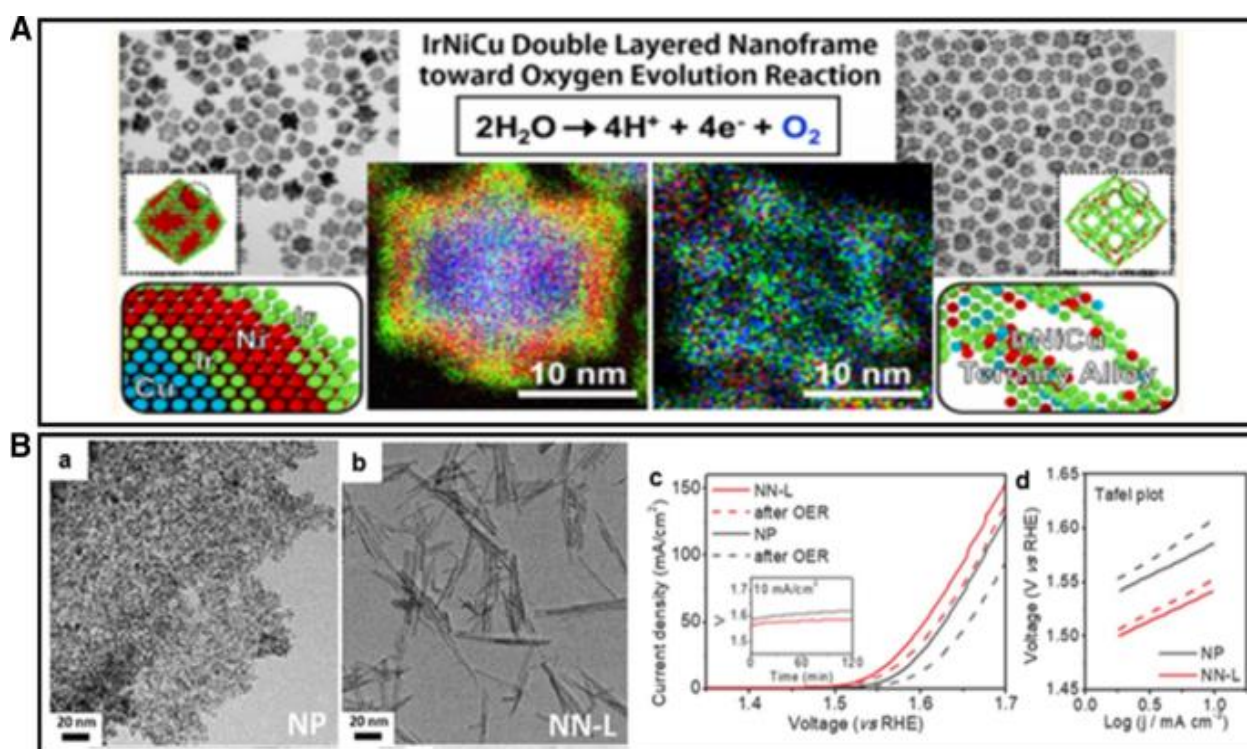
4.1.2 Ηλεκτροκαταλύτες OER.

Αντίστοιχα υπάρχουν και δύο κύριοι τύποι ηλεκτροκαταλυτών OER. Οι ηλεκτροκαταλύτες με βάση τα ευγενή μέταλλα και οι ηλεκτροκαταλύτες που δεν βασίζονται σε ευγενή μέταλλα. Για τους ηλεκτροκαταλύτες με βάση ευγενή μέταλλα, αυτοί με βάση το Ru και το Ir θεωρούνται ως οι ηλεκτροκαταλύτες αιχμής για OER ειδικά στον όξινο ηλεκτρολύτη. Για την μείωση του κόστους, την βελτιστοποίηση της δραστηριότητας του ηλεκτροκαταλύτη και την αύξηση της σταθερότητας, υπάρχουν αρκετές στρατηγικές για τη σχεδίαση και βελτιστοποίηση της σύνθεσης, δομής και μορφολογίας του καταλύτη. Εκτός από το Ir και το Ru, έχουν επίσης αναπτυχθεί και άλλα ευγενή μέταλλα όπως οι καταλύτες με βάση Rh, Au, Pt και Pd. Για τους καταλύτες που δεν βασίζονται σε ευγενή μέταλλα, οι ηλεκτροκαταλύτες οξειδίων και υδροξειδίων, που αφθονούν στη γη, έχουν προσελκύσει μεγάλο ενδιαφέρον για τα OER ειδικά το οξείδιο και το υδροξείδιο με βάση το Ni-Fe..

α) Ηλεκτροκαταλύτες OER με βάση τα ευγενή μέταλλα.

Οι ηλεκτροκαταλύτες από ευγενή μέταλλα και οξείδια μετάλλων θεωρούνται εδώ και καιρό ως τα πιο ισχυρά υλικά ηλεκτροδίων σε OER. Παραδείγματα περιλαμβάνουν τα RuO₂ και IrO₂, τα οποία συνήθως θεωρούνται οι πιο σύγχρονοι ηλεκτροκαταλύτες για OER. Ωστόσο, η υψηλή τιμή και η σοβαρή διάλυση των RuO₂ και IrO₂ είναι οι κύριες ανησυχίες, οι οποίες απαιτούν μεγάλη προσοχή στην τροποποίηση των καταλυτών για να καταστεί δυνατή η βελτιστοποίηση της σύνθεσης και της δομής/μορφολογίας. Έχουν προταθεί αρκετές στρατηγικές για τη βελτίωση της δραστηριότητας και της σταθερότητας του ηλεκτροκαταλύτη και τη μείωση του υψηλού κόστους.

Οι τροποποιήσεις της επιφανειακής δομής παίζουν εξαιρετικά σημαντικό ρόλο στην έκθεση καταλυτικά ενεργών θέσεων και στην αξιοποίηση της διεπιφάνειας. Η ρύθμιση της μορφολογίας, ως μία πτυχή της τροποποίησης της επιφανειακής δομής, έχει λάβει αυξανόμενη προσοχή. Για παράδειγμα, κοίλα νανοσωματίδια όπως νανοκλωβοί, νανοκελύφη και νανοπλαίσια έχουν αποδειχθεί αποτελεσματικά για την ενισχυμένη καταλυτική δράση, αντανακλώντας την πιο ανοιχτή δομή τους με αυξημένες καταλυτικά ενεργές θέσεις. Ευγενή μέταλλα εκτός από το Ir και το Ru, όπως τα Rh, Au, Pt και Pd, έχουν επίσης αναδειχθεί ως βιώσιμοι ηλεκτροκαταλύτες OER. Ο σχεδιασμός καταλυτών Pt, Pd, Ru και Au περιλαμβάνει την κατασκευή δι- ή τρι-λειτουργικών ηλεκτροκαταλυτών για OER, αντίδραση αναγωγής οξυγόνου (ORR) και αντίδραση έκλυσης υδρογόνου (HER). Επειδή τα Rh, Pt, Au και Pd έχουν μικρότερες αντιστάσεις διάλυσης από το Ir και το Ru σε έναν όξινο ηλεκτρολύτη με μεγάλη υπέρταση, η αξιολόγηση της συμπεριφοράς τους ως προς το OER συνήθως διεξάγεται σε αλκαλικό διάλυμα. Η ικανότητα ελέγχου της μορφολογίας και της σύνθεσης των καταλυτών είναι κρίσιμη για την επίτευξη των επιθυμητών ηλεκτροκαταλυτικών ιδιοτήτων.



Σχήμα 19. Α. Η HAADF-STEM, TEM, HRTEM και η στοιχειακή χαρτογράφηση της επιθυμητής δομής IrNiCu DNF. Β (a, b) Εικόνες TEM νανοσωματιδίων IrO₂ και νανοβελόνων IrO₂, (c, d) Απόδοση OER πριν και μετά από 2 ώρες γαλβανοστατικής λειτουργίας, (c) Καμπύλες LSV του

IrO₂NN και των μη διαμορφωμένων νανοσωματιδίων, (d) Κλίση Tafel.

β) Ηλεκτροκαταλύτες OER με βάση τα μη ευγενή μέταλλα.

Οι ηλεκτροκαταλύτες OER χωρίς ευγενή μέταλλα έχουν προσελκύσει σημαντικό ερευνητικό ενδιαφέρον λόγω του χαμηλού κόστους και της αφθονίας τους. Αυξανόμενες προσπάθειες έχουν αφιερωθεί στην αναζήτηση αποτελεσματικών ηλεκτροκαταλυτών OER χωρίς ευγενή μέταλλα. Σημαντική πρόοδος έχει σημειωθεί τις τελευταίες δεκαετίες στην επίδειξη εξαιρετικής καταλυτικής δράσης συγκρίσιμης με τον καταλύτη ευγενών μετάλλων.

Η πλειονότητα των καταλυτών που δεν προέρχονται από πολύτιμα μέταλλα περιλαμβάνουν οξειδία και υδροξυοξειδία μετάλλων. Πρόσφατα, άλλοι πολλά υποσχόμενοι ηλεκτροκαταλύτες επιδεικνύουν εξαιρετική καταλυτική δράση OER, οι οποίοι αποτελούνται από φωσφίδια, σουλφίδια και σεληνίδια μετάλλων μεταπτώσεως. Ωστόσο, αυτές οι ενώσεις παρουσιάζουν μη ικανοποιητική σταθερότητα υπό ισχυρό οξειδωτικό δυναμικό σε αλκαλικό διάλυμα.

4.2 Τύποι μεμβρανών για την παραγωγή υδρογόνου.

Σε μια διαδικασία ηλεκτρόλυσης μια μεμβράνη καλής ποιότητας έχει μεγάλη σημασία ώστε να διασφαλιστεί η *ανθεκτική λειτουργία και η επαρκής καθαρότητα του προϊόντος εξόδου*. Οι μεμβράνες τύπου υπερφθοριωμένου σουλφονικού οξέος (PFSA) είναι πλέον οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενοι στερεοί ηλεκτρολύτες για κυψέλες καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC) και ηλεκτρολύτες μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEME) [82]. Παρακάτω παρατίθενται ορισμένα από τα χαρακτηριστικά μιας μεμβράνης υψηλής απόδοσης για την παραγωγή υδρογόνου [83]:

- Υψηλή θερμική και μηχανική σταθερότητα
- Οικονομική και οικονομικά αποδοτική διαδικασία κατασκευής
- Εξαιρετική ιοντική αγωγιμότητα
- Εξαιρετική ηλεκτρική μόνωση
- Υψηλή οξειδωτική και υδρολυτική σταθερότητα

- Εξαιρετική ικανότητα αποκλεισμού της διασταύρωσης ιόντων μέσω μεμβράνης/χαμηλή διαχυτικότητα
- Εύκολη κατασκευή των συγκροτημάτων ηλεκτροδίων μεμβράνης (MEA)
- Υψηλή χημική/ηλεκτροχημική σταθερότητα

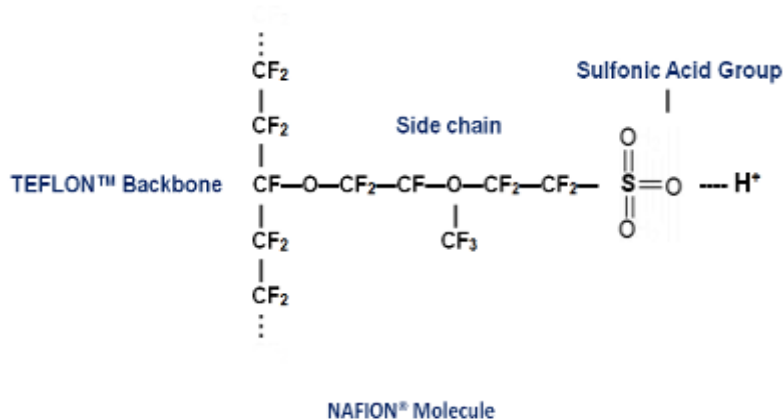
4.2.1. Nafion.

Το Nafion™ είναι μια πολύ γνωστή μεμβράνη υπερφθοροσουλφονικού οξέος (PFSA) που χρησιμοποιείται συχνά σε κυψέλες καυσίμου PEM και ηλεκτρολύτες PEM [84] λόγω της καλής ιοντικής αγωγιμότητας και των εξαιρετικών φυσικοχημικών ιδιοτήτων του. Το 1966, η General Electric Co. (Βοστώνη, Μασαχουσέτη, ΗΠΑ) ήταν η πρώτη που δημιούργησε έναν ηλεκτρολύτη μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEM) από έναν στερεό πολυμερή ηλεκτρολύτη.

Η σημασία του Nafion™ στον τομέα των κυψελών καυσίμου και των ηλεκτρολυτών είναι προφανής. Έχει εξαιρετική μηχανική αντοχή, πολύ υψηλή αγωγιμότητα πρωτονίων καθώς και χημική και θερμική σταθερότητα [85]. Ωστόσο, το προφανές μειονέκτημά του, το οποίο δεν έχει ακόμη επιλυθεί, είναι η *υψηλή διαπερατότητα καυσίμου*, η οποία προκαλεί την απώλεια μεγάλης ποσότητας καυσίμου από τα συστήματα κυψελών καυσίμου PEM και τα συστήματα κυψελών καυσίμου άμεσης μεθανόλης, μειώνοντας την απόδοση [86]. Υπάρχουν επίσης *διασταυρώσεις ιόντων* στους ηλεκτρολύτες PEM που μειώνουν την απόδοση υδρογόνου. Επιπλέον, το Nafion™ είναι πολύ ακριβό λόγω του *υψηλού κόστους παραγωγής της μεμβράνης* [87].

Πρόσφατα, έχουν γίνει πολλές προσπάθειες για την αντιμετώπιση αυτών των μειονεκτημάτων, συμπεριλαμβανομένης της προσθήκης οξέος και της εισαγωγής διαφορετικών πολυμερών στη μεμβράνη Nafion [88]. Επιπλέον, η λειτουργία ενός κελιού ηλεκτρολύτη σε υψηλότερες θερμοκρασίες προκαλεί πιο αποτελεσματική παραγωγή υδρογόνου λόγω της αύξησης της ιοντικής αγωγιμότητας και της μείωσης της υπέρτασης ενεργοποίησης ανόδου και καθόδου [89]. Στα κελιά καυσίμου PEM η λειτουργία σε υψηλότερες θερμοκρασίες βελτιώνει την απόδοση μειώνοντας τις εκπομπές μονοξειδίου του άνθρακα (CO), ωστόσο επιταχύνει την υποβάθμιση των εξαρτημάτων του

κελίου καυσίμου. Στον ηλεκτρολύτη, η υψηλότερη θερμοκρασία λειτουργίας έχει ως αποτέλεσμα αυξημένη απόδοση υδρογόνου [90].



Σχήμα 20. Μόριο Nafion

Πηγή Matlab. Code for species transport Through Nafion Membranes in Direct Ethanol, Direct Methanol, and Direct Glucose Fuel Cells, John Sommerfield, June 2017.

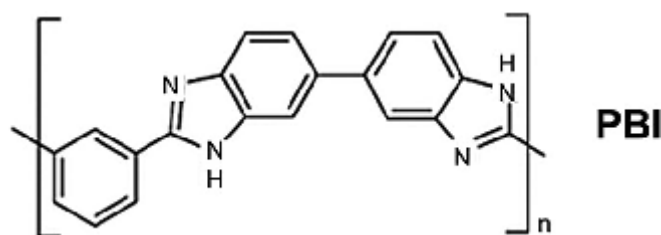
4.2.2. Πολυβενζιμιδαζόλη (PBI).

Σε σύγκριση με τις μεμβράνες Nafion™, η PBI προσφέρει ορισμένα πλεονεκτήματα, όπως υψηλή αντοχή, καλή χημική σταθερότητα και αποκλειστική συγγένεια με την πολυαρυλαιθεροκετόνη και ορισμένα άλλα πολυμερή. Η άκαμπτη αρωματική δομή της πολυβενζιμιδαζόλης (PBI) συμβάλλει στην καλή χημική της σταθερότητα, την υψηλή μηχανική αντοχή και την αξιοσημείωτη θερμική της σταθερότητα. Λόγω αυτών των χαρακτηριστικών, οι μεμβράνες με βάση την πολυβενζιμιδαζόλη (με βάση την PBI) έχουν διερευνηθεί εντατικά για χρήση σε κυψέλες καυσίμου, και για την ηλεκτρόλυση του νερού.

Παρόλο που οι μεμβράνες Nafion™ είναι εξαιρετικές σε θερμοκρασίες λειτουργίας που κυμαίνονται από 20 έως 80 °C, δεν είναι κατάλληλες για εφαρμογές υψηλής θερμοκρασίας (>100 °C) λόγω της μηχανικής τους αστάθειας και της σημαντικής πτώσης στην αγωγιμότητα πρωτονίων που συμβαίνει με την αυξημένη θερμοκρασία [91]. Ο Wainright χρησιμοποίησε για πρώτη φορά πολυβενζιμιδαζόλη (PBI) για μεμβράνες πολυμερών ηλεκτρολυτών υψηλής θερμοκρασίας το 1995. Ωστόσο, σε σύγκριση

με το Nafion™, το καθαρό PBI έχει σχετικά χαμηλή αγωγιμότητα, καθιστώντας το ακατάλληλο ως υποκατάστατο.

Η πρωτονιακή αγωγιμότητα του καθαρού PBI μπορεί να βελτιωθεί με την επεξεργασία του με μια ποικιλία ανόργανων οξέων μέσω υβριδικών μεθόδων σύνθεσης μεμβράνης. Για παράδειγμα, δομές με διασταυρούμενη σύνδεση ιόντων μπορούν να παρασκευαστούν με ανάμειξη PBI με σουλφονωμένη πολυαιθερική αιθερική κετόνη (SPEEK), σουλφονωμένη πολυσουλφόνη ή σουλφονωμένο μερικώς φθοριωμένο αρυλενο πολυαιθέρα [92]. Η πρωτονιακή αγωγιμότητα των μεμβρανών PBI με πρόσμιξη φωσφορικού οξέος (PA) εξαρτάται σημαντικά από το επίπεδο πρόσμιξης του οξέος, το οποίο ορίζεται ως ο αριθμός των μορίων PA ανά επαναλαμβανόμενη μονάδα πολυμερούς. Οι πρωτονιακές αγωγιμότητες των μεμβρανών PBI με πρόσμιξη οξέος επηρεάζονται επίσης από τα οξέα πρόσμιξης με την ακόλουθη σειρά: $\text{H}_2\text{SO}_4 > \text{H}_3\text{PO}_4 > \text{HClO}_4 > \text{HNO}_3 > \text{HCl}$. Λόγω της παρουσίας πιο αποτελεσματικών όξινων θέσεων, οι σουλφονωμένες μεμβράνες PBI έχουν μεγαλύτερη πρωτονιακή αγωγιμότητα από τις καθαρές μεμβράνες PBI [93].



Σχήμα 21.Μόριο PBI

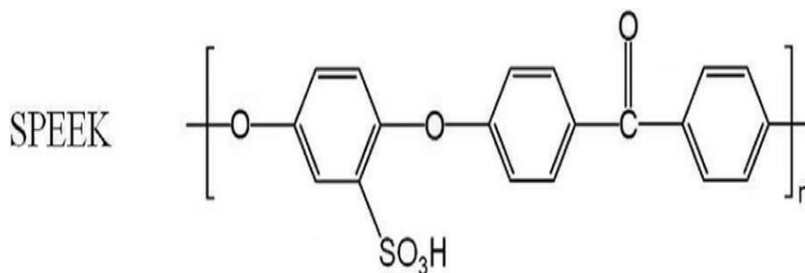
Πηγή. A concise guide to sustainable PEMFCs: recent advances in improving both oxygen reduction catalysts and proton exchange membran Megan. E. Scofield, Haiqing Liu, Stanislaus S.Wong.

4.2.3. Σουλφονωμένη πολυαιθερική αιθερική κετόνη (SPEEK).

Η Victrex είναι πλέον ο κορυφαίος παραγωγός πολυμερών PEEK στον κόσμο. Στη διεργασία σουλφόνωσης για τις μεμβράνες SPEEK, οι ομάδες σουλφονικού οξέος (SO_3H) συνδέονται μέσω πολυμερισμού σουλφονωμένων μονομερών με τη δομή του πολυμερούς PEEK [94]. Η περίσσεια οξέος με τη μορφή ομάδων σουλφονικού οξέος στο πολυμερές PEEK αποτελεί τη βάση για τις υδρόφιλες ιδιότητες της μεμβράνης. Οι ομάδες σουλφονικού οξέος χρησιμεύουν ως θέσεις δεσμού

υδρογόνου μεταξύ του πολυμερούς και του νερού.

Ο έλεγχος του βαθμού σουλφόνωσης (DS) είναι κρίσιμος, καθώς αυτό επηρεάζει τη θερμοχημική σταθερότητα των μεμβρανών που βασίζονται σε PEEK



Σχήμα 22 . Μόριο SPEEK

Πηγή Effect of degree of sulfonation and casting solvent on sulfonated poly(ether ether ketone) membrane for vanadium redox flow battery. Jingyu Xi, Zhaohua Li, Lihong Yu, Liquan Chen.

4.2.4. Άλλα.

Εκτός από τα Nafion™, PBI και SPEEK, άλλες βασικές μεμβράνες θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν σε διεργασίες παραγωγής υδρογόνου. Για παράδειγμα, άλλα πολυμερή με αρωματικούς δακτυλίους, όπως η πολυοξαδιαζόλη, η πολυσουλφόνη (PSf) και τα πολυϊμίδια, θα μπορούσαν να μειώσουν το κόστος παραγωγής παρέχοντας παράλληλα επαρκείς φυσικοχημικές ιδιότητες. Ωστόσο, αυτές οι ενώσεις χρειάζονται περαιτέρω βελτιώσεις και διερεύνηση. Επιπλέον, οι φυσικοχημικές ιδιότητες αυτών των μεμβρανών θα μπορούσαν να βελτιωθούν περαιτέρω με την παρασκευή υβριδικών μεμβρανών (ανάμειξη διαλύματος, πρόσμιξη οξέος κ.λπ.). Επί του παρόντος, αυτά τα πολυμερή και τα παράγωγά τους χρησιμοποιούνται κυρίως σε εφαρμογές κυψελών καυσίμου και λιγότερο στην ηλεκτρόλυση νερού [95].

4.3 Ενσωμάτωση της WE με τις Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας και το Δίκτυο Ηλεκτρικής Ενέργειας

Η παραγωγή καθαρού υδρογόνου μέσω ηλεκτρόλυσης εξαρτάται από την ανανεώσιμη ηλεκτρική ενέργεια. Σε αυτή την κλίμακα, αναδύονται νέες προκλήσεις, ιδίως όσον αφορά τη θερμική διαχείριση και τις δυναμικές αλληλεπιδράσεις των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας με το υπάρχον ηλεκτρικό δίκτυο.

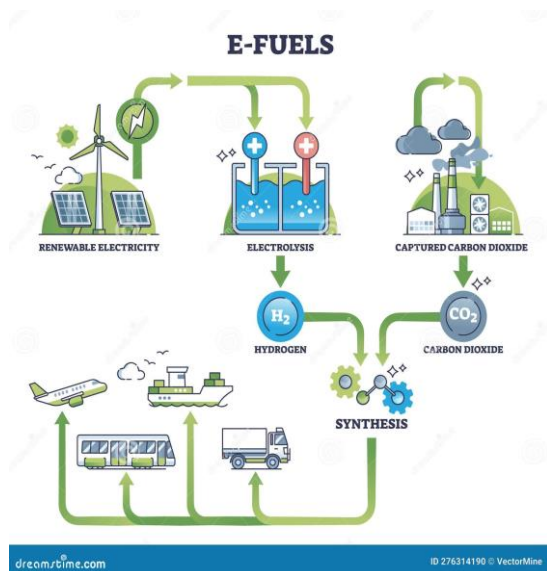
4.3.1 Σύνδεση με Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας.

Η σύνδεση των ηλεκτρολυτών με ανανεώσιμες πηγές ενέργειας προσελκύει ολοένα και μεγαλύτερη προσοχή ως στρατηγική για τον μετριασμό των συνεπειών της διακοπτόμενης λειτουργίας και την αύξηση της ευελιξίας του συστήματος [96]. Αυτές οι δυναμικές συνθήκες λειτουργίας αυξάνουν τις παροδικές υπερτάσεις και μπορούν να επιταχύνουν τη γήρανση του καταλύτη και της μεμβράνης, ιδιαίτερα υπό παρατεταμένους κύκλους.

Σε αυτό το πλαίσιο, διαφορετικές τεχνολογίες ηλεκτρολυτών παρουσιάζουν διαφορετικά επίπεδα συμβατότητας με τη μεταβλητότητα των ΑΠΕ. Συγκριτικές μελέτες δείχνουν σταθερά ότι οι ηλεκτρολύτες PEM χειρίζονται τη διακοπτόμενη λειτουργία πιο αποτελεσματικά από τα αλκαλικά συστήματα και τα συστήματα στερεών οξειδίων, λόγω της γρήγορης απόκρισης ρεύματος, του μεγάλου δυναμικού εύρους και της ικανότητάς τους να παρακολουθούν τις γρήγορες διακυμάνσεις στην παραγωγή ανανεώσιμων πηγών ενέργειας [97]. Αντίθετα, οι αλκαλικές μονάδες περιορίζονται σε στενότερα περιθώρια λειτουργίας, ενώ η SOWE περιορίζεται από τη θερμική αδράνεια, καθιστώντας και τις δύο λιγότερο κατάλληλες για εξαιρετικά μεταβλητά προφίλ παραγωγής [98]. Αυτά τα χαρακτηριστικά εξηγούν γιατί οι περισσότεροι ηλεκτρολύτες ΑΠΕ σήμερα βασίζονται στην τεχνολογία PEM.

Οι τεχνικές επιλογές διαμορφώνουν σε μεγάλο βαθμό τις αλληλεπιδράσεις ΑΠΕ-ηλεκτρολύτη, καθώς τα συστήματα μπορούν να λειτουργούν συνδυάζοντας ηλιακή, αιολική, μπαταρίες ή αποθήκευση υδρογόνου. Οι διαμορφώσεις εκτός δικτύου μεγιστοποιούν τη διείσδυση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, αλλά απαιτούν προσεκτικό μέγεθος των αποθεμάτων ΑΠΕ και υδρογόνου για την αποφυγή μεγάλων περιόδων αδράνειας, ενώ οι συνδεδεμένες στο δίκτυο και οι υβριδικές τεχνολογίες προσφέρουν μεγαλύτερη λειτουργική ευελιξία. Για την εξομάλυνση της μεταβλητότητας της παραγωγής από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και τη μείωση των διακυμάνσεων της ισχύος που παρατηρούνται από τον ηλεκτρολύτη, οι υβριδικές διαμορφώσεις αποθήκευσης ΑΠΕ διερευνώνται ολοένα και περισσότερο. Αυτοί οι σχεδιασμοί περιλαμβάνουν συμβιβασμούς. Η υπερμεγέθης χρήση

ΑΠΕ μπορεί να βελτιώσει την αξιοποίηση και να μειώσει τις περικοπές, αλλά αυξάνει το κόστος κεφαλαίου, ενώ η υπομεγέθης χρήση περιορίζει την απορρόφηση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας. Αν και πολλές τεχνοοικονομικές μελέτες υποδεικνύουν το μέτριο μέγεθος του ηλεκτρολύτη σε συνδυασμό με την αποθήκευση υδρογόνου ως έναν οικονομικά αποδοτικό συμβιβασμό, οι περισσότερες δυναμικές αξιολογήσεις εξακολουθούν να βασίζονται σε απλοποιημένα μοντέλα ηλεκτρολύτη που παραβλέπουν τις εσωτερικές καταστάσεις, τη συμπεριφορά εκκίνησης και τους περιορισμούς ισχύος-ηλεκτρονικών.



Σχήμα 23. Παραγωγή πράσινου υδρογόνου με ηλεκτρόλυση με την βοήθεια ανανεώσιμων πηγών ενέργειας.

4.3.2 Ενσωμάτωση στο Δίκτυο Ηλεκτρικής Ενέργειας.

Όταν συνδέονται στο δίκτυο ηλεκτρικής ενέργειας, οι ηλεκτρολύτες PEM λειτουργούν ως ελεγχόμενα φορτία ικανά σε πολλαπλές χρονικές κλίμακες. Η ακριβής αξιολόγηση των συναρτήσεων υποστήριξης του δικτύου απαιτεί δυναμικά μοντέλα που αντιπροσωπεύουν τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ηλεκτρολυτών, της εξισορρόπησης του σταθμού και των συστημάτων μετατροπών. Αναπτύχθηκαν δυναμικά μοντέλα μεγάλης κλίμακας κατάλληλα για προσομοίωση σε πραγματικό

χρόνο, αποδεικνύοντας την ικανότητα των ηλεκτρολυτών PEM να παρέχουν έλεγχο κύριας συχνότητας [99].

Παρά τα πολλά υποσχόμενα αποτελέσματα, οι συγκριτικές αναλύσεις υπογραμμίζουν σημαντική ετερογένεια μεταξύ των εθνικών κωδίκων δικτύου, χωρίς συναίνεση σχετικά με τις απαιτήσεις απόκρισης, τα λειτουργικά όρια ή τις διεπαφές ελέγχου. Αυτή η έλλειψη τυποποίησης αναφέρεται ολοένα και περισσότερο ως βασικό εμπόδιο που εμποδίζει την ευρεία συμμετοχή των ηλεκτρολυτών στις αγορές βοηθητικών υπηρεσιών. Η βιβλιογραφία επιβεβαιώνει ότι οι ηλεκτρολύτες PEM που είναι συνδεδεμένοι στο δίκτυο προσφέρουν σημαντικά οφέλη ευελιξίας. Οι τρέχουσες πρακτικές μοντελοποίησης παραμένουν διχασμένες μεταξύ αναπαραστάσεων χαμηλής πιστότητας και λεπτομερών μοντέλων που βασίζονται στη φυσική. Η απουσία ενοποιημένων, πειραματικά επικυρωμένων δυναμικών μοντέλων παραμένει ένα κρίσιμο ερευνητικό κενό και αναγνωρίζεται ολοένα και περισσότερο ως ένα σημαντικό εμπόδιο για την ανάπτυξη υπηρεσιών δικτύου που βασίζονται σε ηλεκτρολύτες σε μεγάλη κλίμακα.

5 Κεφάλαιο

5.1 Μελλοντικές προκλήσεις και σύνοψη.

Η παραγωγή πράσινου υδρογόνου από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας αναμένεται να βρίσκεται στο επίκεντρο της ενεργειακής μετάβασης για την αντιμετώπιση των προκλήσεων μηδενικού ενεργειακού ισοζυγίου. Συνεπώς, απαιτούνται ουσιαστικές βελτιώσεις και καινοτομίες για την παραγωγή βιώσιμου πράσινου υδρογόνου καθώς και πιθανές λύσεις, για τη μείωση του κόστους και την εμπορευματοποίηση.

Αλκαλική ηλεκτρόλυση του νερού.

Η αλκαλική ηλεκτρόλυση νερού είναι μια καθιερωμένη και ώριμη τεχνολογία για την παραγωγή πράσινου υδρογόνου. Ωστόσο, ορισμένες από τις προκλήσεις που σχετίζονται με την αλκαλική ηλεκτρόλυση νερού, όπως η χαμηλότερη πυκνότητα ρεύματος λειτουργίας, η απόδοση των κυψελών και η διασταύρωση των αερίων, είναι απαραίτητες. Συνεπώς, απαιτούνται ορισμένες βελτιώσεις/εξελίξεις σε αυτήν την τεχνολογία.

- Το πάχος των διαφραγμάτων μπορεί να μειωθεί με χαμηλότερη αντίσταση, κάτι που μπορεί να βελτιώσει την απόδοση των κυψελών και να μειώσει την κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας.

- Ένα από τα κύρια εμπόδια στην αλκαλική ηλεκτρόλυση νερού όπου απαιτούνται σημαντικές βελτιώσεις αφορά την πυκνότητα ρεύματος. Η πυκνότητα ρεύματος θα πρέπει να φτάσει τα $2-3 \text{ A/cm}^2$ από την τρέχουσα πυκνότητα ρεύματος των $0,8 \text{ A/cm}^2$. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί χρησιμοποιώντας λεπτότερα διαφράγματα με υλικά ηλεκτροδίων υψηλής ειδικής επιφάνειας.
- η αλκαλική ηλεκτρόλυση νερού λαμβάνει χώρα στον ηλεκτρολύτη KOH υψηλής συγκέντρωσης (5M) και σε διαφράγματα υψηλού πάχους με ηλεκτρόδια με βάση το νικέλιο. Αυτό μπορεί να επιτρέψει την ανάμειξη των παραγόμενων αερίων, τα οποία διαλύονται στον ηλεκτρολύτη με αποτέλεσμα τη χαμηλή καθαρότητα των παραγόμενων αερίων. Η μείωση αυτής της διασταύρωσης των αερίων μπορεί να επιτευχθεί με τη μείωση του πάχους των διαφραγμάτων.

Ηλεκτρόλυση νερού AEM.

Η κύρια πρόκληση που σχετίζεται με αυτήν την τεχνολογία είναι η περιορισμένη σταθερότητα της μεμβράνης. Ο χρόνος ζωής της μεμβράνης είναι περίπου 30.000 h λόγω της αποικοδόμησης του πολυμερούς και απαιτούνται σημαντικές βελτιώσεις για την ενίσχυση της. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί αυξάνοντας την χημική, μηχανική και θερμική σταθερότητα καθώς και την ιοντική αγωγιμότητα, χρησιμοποιώντας συνθετικά πολυμερή υψηλής αγωγιμότητας.

Ηλεκτρόλυση νερού PEM.

Η ηλεκτρόλυση νερού PEM προσφέρει πολλά πλεονεκτήματα σε σχέση με την αλκαλική ηλεκτρόλυση, όπως υψηλή πυκνότητα ρεύματος λειτουργίας και υψηλή καθαρότητα προϊόντων. Ωστόσο, η κύρια πρόκληση που σχετίζεται με αυτήν την τεχνολογία είναι το κόστος.

- Η μεμβράνη είναι ένα βασικό συστατικό του ηλεκτρολύτη νερού PEM και απαιτούνται σημαντικές βελτιώσεις σε αυτόν τον τομέα για την αύξηση της απόδοσης και της ανθεκτικότητας και τη μείωση του κόστους.
- Οι ηλεκτροκαταλύτες αποτελούν ένα άλλο βασικό συστατικό του ηλεκτρολύτη PEM και απαιτούνται σημαντικές καινοτομίες σε αυτόν τον τομέα, λόγω του ότι τα πολύτιμα υλικά

(Pt/IrO₂) αποτελούν σημαντικό εμπόδιο λόγω κόστους. Επομένως, η αντικατάσταση ή η μείωση των υλικών αυτών με τη χρήση φθηνότερων υλικών που αφθονούν στη γη είναι στο επίκεντρο της έρευνας.

Ηλεκτρόλυση νερού από στερεό οξείδιο SOEC.

Η ηλεκτρόλυση νερού από στερεό οξείδιο SOEC είναι μια αναπτυσσόμενη τεχνολογία με υψηλή απόδοση. Η κύρια πρόκληση είναι *η βελτίωση της σταθερότητας* που μπορεί να επιτευχθεί με την αύξηση της αγωγιμότητας του ηλεκτρολύτη και τη βελτιστοποίηση της χημικής και μηχανικής σταθερότητας καθώς και τη ρύθμιση των ηλεκτροχημικών επιφανειακών ιδιοτήτων των υλικών των ηλεκτροδίων.

Η μοντελοποίηση είναι το κλειδί για το σχεδιασμό, τη βελτιστοποίηση και τον έλεγχο: από μοντέλα μικρής κλίμακας και τρισδιάστατα μοντέλα για την έρευνα υλικών, έως μοντέλα για εφαρμογές πραγματικού χρόνου. Ωστόσο, η κοινή χρήση μοντέλων, η επαναληψιμότητα και η τυποποίηση εξακολουθούν να αποτελούν ζητήματα, γεγονός που καθιστά δύσκολη τη σύγκριση αποτελεσμάτων μεταξύ μελετών. Οι μελλοντικές μελέτες θα πρέπει να ενσωματώνουν τεχνικές μοντελοποίησης που περιλαμβάνουν φυσικές και ηλεκτροχημικές διεργασίες, επιτρέποντας παράλληλα εφαρμογές ελέγχου και πραγματικού χρόνου. Η προσθήκη μηχανισμών υποβάθμισης, γήρανσης, ποσοτικοποίησης και αβεβαιότητας θα βελτιώσει την πρόβλεψη διάρκειας ζωής και την τεχνοοικονομική ακρίβεια. Σε επίπεδο συστήματος, απαιτείται ολοκληρωμένος σχεδιασμός για την ανάπτυξη ηλεκτρολυτών σε συστήματα, υποδομές και αποθηκευτικούς χώρους που βασίζονται σε ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Οι ηλεκτρολύτες πρέπει να είναι αποδοτικοί, σταθεροί και ανταγωνιστικοί ως προς το κόστος. Αυτό απαιτεί σύγκλιση της επιστήμης των υλικών, της αύξησης της παραγωγής, του σχεδιασμού υποδομών και της πολιτικής βούλησης. Μέσω της συνεχούς έρευνας και της διεθνούς συνεργασίας, η ηλεκτρόλυση νερού μπορεί να εξελιχθεί σε μία πολλά υποσχόμενη τεχνολογία και σε πυλώνα της οικονομίας του υδρογόνου και της παγκόσμιας ενεργειακής μετάβασης χαμηλών εκπομπών άνθρακα.

Αναφορές

1. International Energy Agency. (2025). *Global Hydrogen Review 2025*.
<https://www.iea.org/reports/global-hydrogen-review-2025>
2. Smolinka, T. (2009). Fuels: Hydrogen production: Water electrolysis. In J. Garche (Ed.), *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*. **Elsevier**.
3. Chang, S. H., & Rajuli, M. F. (2024). An overview of pure hydrogen production via electrolysis and hydrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 84, 521–538.
4. Smolinka, T., Bergmann, H., Garche, J., & Kuznetsov, M. (2022). The history of water electrolysis from its beginnings to the present. In J. Garche (Ed.), *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources* (pp. 83–164). Elsevier.
5. Sebbani, S., Assila, A., Belghiti, A. A., Laasri, S., & Kaya, S. (2024). A comprehensive review of recent advances in alkaline water electrolysis for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 82, 583–599.
6. Μανουσάκης, Γ. (1994). *Γενική και ανόργανη χημεία*. Εκδοτικός Οίκος Αδελφών Κυριακίδη.
7. Ματραλής, Χ. (2015). *Ρύπανση – Ενέργεια και τεχνολογίες αντιρύπανσης* (Τόμ. Γ).
8. Shiva Kumar, S., & Lim, H. (2022). An overview of water electrolysis technologies for green hydrogen production. *Energy Reports*, 8, 13793–13813.

9. Faye, O., Szpunar, J., & Eduok, U. (2022). A critical review on the current technologies for the generation, storage, and transportation of hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47, 13771–13802.
10. Tzimas, E., Filiou, G., Petenes, S., & Veyret, J. (2003). *Hydrogen storage: State-of-the-art and future perspective*. European Commission.
11. Zhang, Z., Liu, W., Guo, Q., Duan, X., Li, Y., & Wang, T. (2022). Tightness evaluation and countermeasures for hydrogen storage salt cavern contains various lithological interlayers. *Journal of Energy Storage*, 50, Article 104454.
12. Sáinz-García, A., Abarca, E., Rubí, V., & Grandia, F. (2017). Assessment of feasible strategies for seasonal underground hydrogen storage in a saline aquifer. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42, 16657–16666.
13. Reuß, M., Grube, T., Robinius, M., & Stolten, D. (2019). A hydrogen supply chain with spatial resolution: Comparative analysis of infrastructure technologies in Germany. *Applied Energy*, 247, 438–453.
14. Cerniauskas, S., Junco, A. J. C., Grube, T., Robinius, M., & Stolten, D. (2020). Options of natural gas pipeline reassignment for hydrogen: Cost assessment for a Germany case study. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45, 12095–12107. [1, 2]
15. International Energy Agency. (2019). *The Future of Hydrogen: Seizing today's opportunities*. <https://www.iea.org/reports/the-future-of-hydrogen>
16. Lipman, T. E. (2019). Hydrogen production science and technology. In T. E. Lipman & A. Z. Weber (Eds.), *Fuel Cells and Hydrogen Production: A Volume in the Encyclopedia of Sustainability Science and Technology, Second Edition* (pp. 783–798).
17. Barelli, L., Bidini, G., Gallorini, F., & Servili, S. (2008). Hydrogen production through sorption-enhanced steam methane reforming and membrane technology: A review. *Energy*, 33(4), 554–570.

18. IEA Greenhouse Gas R&D Programme. (2017). *Techno-economic evaluation of SMR based standalone (merchant) hydrogen plant with CCS* (Technical Report No. 2017-02). <https://ieaghg.org/publications/techno-economic-evaluation-of-smr-based-standalone-merchant-hydrogen-plant-with-ccs>.
19. Chen, H. L., Lee, H. M., Chen, S. H., Chao, Y., & Chang, M. B. (2008). Review of plasma catalysis on hydrocarbon reforming for hydrogen production: Interaction, integration, and prospects. *Applied Catalysis B: Environmental*, 85(1-2), 1–9.
20. Hariharan, D., Yang, R., Zhou, Y., Gaaney, B., Mamalis, S., Smith, R. E., Lugo-Pimentel, M. A., Castaldi, M. J., Gill, R., Davis, A., Modroukas, D., & Lawler, B. (2019). Catalytic partial oxidation reformation of diesel, gasoline, and natural gas for use in low temperature combustion engines. *Fuel*, 246, 295–307. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.02.003>
21. Baruah, R., Dixit, M., Basarkar, P., Parikh, D., & Bhargav, A. (2015). Advances in ethanol autothermal reforming. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 51, 1345–1353. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.07.060>
22. Patel, M., Zhang, X., & Kumar, A. (2016). Techno-economic and life cycle assessment on lignocellulosic biomass thermochemical conversion technologies: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 53, 1486–1499. [doi.org](https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.05.003)
23. Safarian, S., Unnthorsson, R., & Richter, C. (2019). A review of biomass gasification modelling. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 110, 378–391. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.05.003>
24. Ghiasian, M. (2019). Biophotolysis-based hydrogen production by cyanobacteria. In P. K. Arora (Ed.), *Microbial Technology for the Welfare of Society* (pp. 161–184). Springer. [doi.org](https://doi.org/10.1007/978-981-13-1111-1_10)
25. Melitos, G., Voulkopoulos, X., & Zabaniotou, A. (2021). Waste to sustainable biohydrogen production via photo-fermentation and biophotolysis – A systematic review. *Renewable Energy and Environmental Sustainability*, 6, 45. [doi.org](https://doi.org/10.1007/s43627-021-00045-1)

26. Megía, P. J., Vizcaíno, A. J., Calles, J. A., & Carrero, A. (2021). Hydrogen production technologies: From fossil fuels toward renewable sources. A mini review. *Energy & Fuels*, 35(20), 16403–16415. doi.org
27. Lu, H., Zhang, G., He, S., Zhao, R., & Zhu, D. (2021). Purple non-sulfur bacteria technology: A promising and potential approach for wastewater treatment and biosources recovery. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 37(10), Article 165. doi.org
28. Grattieri, M. (2020). Purple bacteria photo-bioelectrochemistry: Enthralling challenges and opportunities. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 19(4), 424–435. doi.org
29. Gupta, S., Fernandes, A., Lopes, A., Grasa, L., & Salafranca, J. (2024). Photo-fermentative bacteria used for hydrogen production. *Applied Sciences*, 14(3), Article 1191. doi.org
30. Jain, R., Panwar, N. L., Jain, S. K., Gupta, T., Agarwal, C., & Meena, S. S. (2024). Bio-hydrogen production through dark fermentation: An overview. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 14, 12699–12711. doi.org
31. Talapko, D., Talapko, J., Erić, I., & Škrlec, I. (2023). Biological hydrogen production from biowaste using dark fermentation, storage and transportation. *Energies*, 16(8), Article 3321. <https://doi.org/10.3390/en16083321>
32. Srivastava, P., García-Quismondo, E., Palma, J., & González-Fernández, C. (2024). Coupling dark fermentation and microbial electrolysis cells for higher hydrogen yield: Technological competitiveness and challenges. *International Journal of Hydrogen Energy*, 52, 223–239. doi.org
33. Dikshit, P. K., Poddar, M. K., & Chakma, S. (2023). Biohydrogen production from waste substrates and its techno-economic analysis. In *Hydrogen Economy: Processes, Materials and Technologies* (pp. 399–429). Elsevier. [1]
34. Boretti, A., Nayfeh, J., & Al-Maaitah, A. (2021). Hydrogen production by solar thermochemical water-splitting cycle via a beam down concentrator. *Frontiers in Energy Research*, 9, Article 666191. doi.org

35. Grimes, C. A., Varghese, O. K., & Ranjan, S. (2008). *Light, water, hydrogen: The solar generation of hydrogen by water photoelectrolysis*. **Springer**.
36. Park, J., Lee, S. Y., & Lee, I. B. (2019). Study of alternative reactor–separator network in Bunsen process of sulfur–iodine cycle for hydrogen production. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 52(7), 638–649. doi.org
37. Jianu, O. A., Naterer, G. F., & Rosen, M. A. (2016). Hydrogen cogeneration with Generation IV nuclear power plants. In *Nuclear Hydrogen Production Handbook* (pp. 637–659). Elsevier.
38. Mehrpooya, M., Raeesi, M., Pourfayaz, F., & Delpisheh, M. (2021). Investigation of a hybrid solar thermochemical water splitting hydrogen production cycle and coal-fueled molten carbonate fuel cell power plant. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 47, Article 101458. doi.org
39. Haltiwanger, J. F., Davidson, J. H., & Wilson, E. J. (2010). Renewable hydrogen from the Zn/ZnO solar thermochemical cycle: A cost and policy analysis. *Journal of Solar Energy Engineering*, 132(4), Article 041011. <https://doi.org/10.1115/1.4002511>
40. Chambon, M., Abanades, S., & Flamant, G. (2010). Solar thermal reduction of ZnO and SnO₂: Characterization of the recombination reaction with O₂. *Chemical Engineering Science*, 65, 3671–3680. doi.org
41. Yu, F., Yao, L., Mishra, J. K., Yu, Y., Ren, Z. F., & Zhai, H. Q. (2018). Recent developments in earth-abundant and non-noble electrocatalysts for water electrolysis. *Materials Today Physics*, 7, 121–138. doi.org
42. Shiva Kumar, S., & Himabindu, V. (2020). Boron-doped carbon nanoparticles supported palladium as an efficient hydrogen evolution electrode in PEM electrolysis. *Renewable Energy*, 146, 2281–2290. doi.org
43. Wang, R., Ohashi, M., Ishida, M., & Ito, H. (2022). Water transport analysis during cathode dry operation of anion exchange membrane water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(97), 40835–40848. doi.org

44. Wendt, H., & Hofmann, H. (1989). Ceramic diaphragms for advanced alkaline water electrolysis. *Journal of Applied Electrochemistry*, 19(4), 605–610. doi.org
45. Jensen, J. O., Bandur, V., & Yde, L. (2008). *Pre-investigation of water electrolyzers*. Technical University of Denmark.
46. Millet, P., Ngameni, R., Grigoriev, S. A., Mbemba, N., Brisset, F., & Ranjbari, A. (2010). PEM water electrolyzers: From electrocatalysis to stack development. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(11), 5043–5052. doi.org
47. Rossmeisl, J., Qu, Z. W., Zhu, H., Kroes, G. J., & Nørskov, J. K. (2007). Electrolysis of water on oxide surfaces. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 607(1-2), 83–89. doi.org
48. Godula-Jopek, A. (Ed.). (2015). *Hydrogen production: By electrolysis*. Wiley-VCH.
49. International Renewable Energy Agency. (2020). *Green hydrogen cost reduction: Scaling up electrolyzers to meet the 1.5°C climate goal*. <https://www.irena.org/publications/2020/Dec/Green-hydrogen-cost-reduction> [1, 2]
50. Hino, R., Haga, K., Aita, H., & Sekita, K. (2004). R&D on hydrogen production by high-temperature electrolysis of steam. *Nuclear Engineering and Design*, 233(1-3), 363–375. doi.org
51. Li, C., & Baek, J. B. (2021). The promise of hydrogen production from alkaline anion exchange membrane electrolyzers. *Nano Energy*, 87, Article 106162. doi.org
52. Varcoe, J. R., Atanassov, P., Dekel, D. R., Herring, A. M., Hickner, M. A., & Kohl, P. A. (2014). Anion-exchange membranes in electrochemical energy systems. *Energy & Environmental Science*, 7(10), 3135–3191. doi.org
53. Ju, H. K., Badwal, S. P. S., & Giddey, S. (2018). A comprehensive review of carbon and hydrocarbon assisted water electrolysis for hydrogen production. *Applied Energy*, 231, 502–533. doi.org
54. Grigoriev, S. A., Porembsky, V. I., & Fateev, V. N. (2006). Pure hydrogen production by PEM electrolysis for hydrogen energy. *International Journal of Hydrogen Energy*, 31(2), 171–175. doi.org

55. Baglio, V., Di Blasi, A., Denaro, T., Antonucci, V., Aricò, A. S., Ornelas, R., Matteucci, F., Fillari, G., de la Fuente, L., & Arriaga, J. (2008). Synthesis, characterization and evaluation of IrO₂-RuO₂ electrocatalytic powders for oxygen evolution reaction. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 11(2), 105–108.
56. Li, C., & Baek, J. B. (2021). The promise of hydrogen production from alkaline anion exchange membrane electrolyzers. *Nano Energy*, 87, Article 106162. doi.org
57. Santoro, C., Lavacchi, A., Mustarelli, P., Di Noto, V., Elbaz, L., Dekel, D. R., & Jaouen, F. (2022). What is next in anion-exchange membrane water electrolyzers? Bottlenecks, benefits, and future. *ChemSusChem*, 15(11), Article e202200027. doi.org
58. Chand, K., & Paladino, O. (2023). Recent developments of membranes and electrocatalysts for the hydrogen production by anion exchange membrane water electrolyzers: A review. *Arabian Journal of Chemistry*, 16(1), Article 104451. doi.org
59. Lindquist, G. A., Xu, Q., Oener, S. Z., & Boettcher, S. W. (2020). Membrane electrolyzers for impure-water splitting. *Joule*, 4(12), 2549–2561. doi.org
60. Li, Y. (2020). Recent progress and strategies for enhancing photocatalytic water splitting. *Materials Today Sustainability*, 9, Article 100032. doi.org
61. Ye, S., Ding, C., & Li, C. (2019). Artificial photosynthesis systems for catalytic water oxidation. In *Advances in Inorganic Chemistry: Vol. 74. Water Oxidation Catalysts* (pp. 3–59). Academic Press. doi.org
62. Gatard, V., Deseure, J., & Chatenet, M. (2020). Use of magnetic fields in electrochemistry: A selected review. *Current Opinion in Electrochemistry*, 23, 96–105. doi.org
63. Okada, T., Wakayama, N. I., Wang, L., Shingu, H., & Okano, J. (2003). The effect of magnetic field on the oxygen reduction reaction and its application in polymer electrolyte fuel cells. *Electrochimica Acta*, 48(5), 531–539. doi.org

64. Abdol Rahim, A. H., Tijani, A. S., & Shukri, F. H. (2015). Simulation analysis of the effect of temperature on overpotentials in PEM electrolyzer system. *Journal of Mechanical Engineering*, 12(2), 47–65.
65. Ainla, A., & Brandell, D. (2007). Nafion-polybenzimidazole (PBI) composite membranes for DMFC applications. *Solid State Ionics*, 178(7-10), 581–585. doi.org
66. Wang, Y., Wang, Q., Wan, L. Y., Han, Y., Hong, Y., Huang, L., Yang, X., Wang, Y., Zaghib, K., & Zhou, Z. (2020). KOH-doped polybenzimidazole membrane for direct hydrazine fuel cell. *Journal of Colloid and Interface Science*, 563, 27–32. doi.org
67. Giddey, S., Badwal, S. P. S., & Ju, H. K. (2019). Polymer electrolyte membrane technologies integrated with renewable energy for hydrogen production. In A. Basile (Ed.), *Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes: Renewable Energy Integrated with Membrane Operations* (pp. 235–259). Elsevier. [1, 2]
68. Grigoriev, S. A., & Fateev, V. N. (2019). Hydrogen production by water electrolysis. In *Hydrogen Production Technologies* (pp. 231–276). Scrivener Publishing. doi.org
69. Chi, J., & Yu, H. (2018). Water electrolysis based on renewable energy for hydrogen production. *Chinese Journal of Catalysis*, 39(3), 390–394. doi.org
70. Qian, W., Shang, Y., Fang, M., Wang, S., & Xie, X. (2012). Sulfonated polybenzimidazole/zirconium phosphate composite membranes for high temperature applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(17), 12919–12924. doi.org
71. Seetharaman, S., Balaji, R., Ramya, K., Dhathathreyan, K. S., & Velan, M. (2013). Graphene oxide modified non-noble metal electrode for alkaline anion exchange membrane water electrolyzers. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(35), 14934–14942. doi.org
72. Hwang, C. S., Tsai, C. H., Hwang, T. J., Chang, C. L., Yang, S. F., & Lin, J. K. (2016). Novel metal substrates for high power metal-supported solid oxide fuel cells. *Fuel Cells*, 16(2), 244–251. doi.org

73. Martínez-Merino, V., Gil, M. J., & Cornejo, A. (2013). Biological hydrogen production. In L. M. Gandía (Ed.), *Renewable Hydrogen Technologies: Production, Purification, Storage, Applications and Safety* (pp. 171–199). Elsevier. [1]
74. Van Eerten-Jansen, M. C. A., Ter Heijne, A., Buisman, C. J. N., & Hamelers, H. V. M. (2012). Microbial electrolysis cells for production of methane from CO₂: Long-term performance and perspectives. *International Journal of Energy Research*, 36(7), 809–819. doi.org
75. Dhar, B. R., Elbeshbishy, E., Hafez, H., & Lee, H. S. (2015). Hydrogen production from sugar beet juice using an integrated biohydrogen process of dark fermentation and microbial electrolysis cell. *Bioresource Technology*, 198, 223–230. doi.org
76. Colantonio, N., & Kim, Y. (2016). Cadmium (II) removal mechanisms in microbial electrolysis cells. *Journal of Hazardous Materials*, 311, 134–141. doi.org
77. Alfaifi, B. Y., Ullah, H., Alfaifi, S., Tahir, A. A., & Mallick, T. K. (2018). Photoelectrochemical solar water splitting: From basic principles to advanced devices. *Veruscript Functional Nanomaterials*.
https://www.researchgate.net/publication/323133252_Photoelectrochemical_solar_water_splitting_From_basic_principles_to_advanced_devices
78. Liao, C. H., Huang, C. W., & Wu, J. C. S. (2012). Novel dual-layer photoelectrode prepared by RF magnetron sputtering for photocatalytic water splitting. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(16), 11632–11639. doi.org
79. Klaysom, C., Marschall, R., Wang, L., Ladewig, B. P., & Lu, G. Q. M. (2010). Synthesis of composite ion-exchange membranes and their electrochemical properties for desalination applications. *Journal of Materials Chemistry*, 20(22), 4669–4674. doi.org
80. Colli, A. N., Girault, H. H., & Battistel, A. (2019). Non-precious electrodes for practical alkaline water electrolysis. *Materials*, 12(8), Article 1336. doi.org

81. Naterer, G. F., Suppiah, S., Rosen, M. A., Gabriel, K., Dincer, I., Jianu, O. A., Wang, Z., Easton, E. B., Ikeda, B. M., Rizvi, G., Safa, F., Kaye, M. H., Trevani, L., Secnik, E., & Jiang, G. (2017). Advances in unit operations and materials for the Cu-Cl cycle of hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(24), 15708–15723. doi.org
82. Abbasi, R., Setzler, B. P., Lin, S., Wang, J., Zhao, Y., Xu, H., Pivovar, B., Tian, B., Chen, X., Wu, G., & Yan, Y. (2019). A roadmap to low-cost hydrogen with hydroxide exchange membrane electrolyzers. *Advanced Materials*, 31(31), Article 1805876. <https://doi.org/10.1002/adma.201805876> [1]
83. Shaari, N., & Kamarudin, S. K. (2019). Recent advances in additive-enhanced polymer electrolyte membrane properties in fuel cell applications: An overview. *International Journal of Energy Research*, 43(7), 2756–2794. doi.org
84. Grigoriev, S. A., & Fateev, V. N. (2019). Hydrogen production by water electrolysis. In *Hydrogen Production Technologies* (pp. 231–276). Scrivener Publishing. doi.org
85. Lade, H., Kumar, V., Arthanareeswaran, G., & Ismail, A. F. (2017). Sulfonated poly(arylene ether sulfone) nanocomposite electrolyte membrane for fuel cell applications: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(2), 1063–1074. doi.org
86. Romano, S. M. (2015). *Application of nanofibres in polymer composite membranes for direct methanol fuel cells* [Doctoral dissertation, Universitat Politècnica de València]. RiuNet.
87. Mu, D., Yu, L., Liu, L., & Xi, J. (2017). Rice paper reinforced sulfonated poly(ether ether ketone) as low-cost membrane for vanadium flow batteries. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5(3), 2437–2444. doi.org
88. Ying, Y. P., Kamarudin, S. K., & Masdar, M. S. (2018). Silica-related membranes in fuel cell applications: An overview. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(34), 16356–16379. doi.org

89. Toghyani, S., Afshari, E., Baniasadi, E., Atyabi, S. A., & Naterer, G. F. (2018). Thermal and electrochemical performance assessment of a high temperature PEM electrolyzer. *Energy*, 152, 237–246. doi.org
90. Abdol Rahim, A. H., Tijani, A. S., & Shukri, F. H. (2015). Simulation analysis of the effect of temperature on overpotentials in PEM electrolyzer system. *Journal of Mechanical Engineering*, 12(2), 47–65.
91. Kamaroddin, M. F. A., Sabli, N., Nia, P. M., Abdullah, T. A. T., Abdullah, L. C., Izhar, S., Ripin, A., & Ahmad, A. (2020). Phosphoric acid doped composite proton exchange membrane for hydrogen production in medium-temperature copper chloride electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45, 22209–22222. doi.org
92. Davadi, M., Rowshanzamir, S., & Gashoul, F. (2017). Comprehensive investigation of physicochemical and electrochemical properties of sulfonated poly (ether ether ketone) membranes with different degrees of sulfonation for proton exchange membrane fuel cell applications. *Energy*, 125, 614–628. doi.org
93. Zhou, Z., Zholobko, O., Wu, X.-F., Aulich, T., Thakare, J., & Hurley, J. (2021). Polybenzimidazole-based polymer electrolyte membranes for high-temperature fuel cells: Current status and prospects. *Energies*, 14(1), Article 135. doi.org
94. Wan Mohd Norazman, W. N. E., Jaafar, J., Salleh, W. N. W., Ismail, A. F., Othman, M. H. D., Rahman, M. A., & Rasdi, F. R. M. (2020). Highly selective SPEEK/ENR blended polymer electrolyte membranes for direct methanol fuel cell. *Materials Today Energy*, 17, Article 100427. doi.org
95. Ahmad, H., Kamarudin, S. K., Hasran, U. A., & Daud, W. R. W. (2010). Overview of hybrid membranes for direct-methanol fuel-cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(5), 2160–2175. doi.org

96. Dudek, M., Rażniak, A., Sada, U. M., Iliev, I., Markowski, J., & Dudek, P. (2025). Investigations of an off-grid system based on a hybrid photovoltaic and wind turbine system with integrated hydrogen production located in Poland. *E3S Web of Conferences*, 638, Article 01001. doi.org
97. Carmo, M., Fritz, D. L., Mergel, J., & Stolten, D. (2013). A comprehensive review on PEM water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(12), 4901–4934. doi.org
98. Vostakola, M. F., Ozcan, H., El-Emam, R. S., & Horri, B. A. (2023). Recent advances in high-temperature steam electrolysis with solid oxide electrolyzers for green hydrogen production. *Energies*, 16(8), Article 3327. doi.org
99. Tuinema, B. W., Adabi, E., Ayivor, P. K., García Suárez, V., Liu, L., Perilla, A., Ahmad, Z., Rueda Torres, J. L., van der Meijden, M. A., & Palensky, P. (2020). Modelling of large-sized electrolyzers for real-time simulation and study of the possibility of frequency support by electrolyzers. *IET Generation, Transmission & Distribution*, 14(11), 1985–1992. doi.or