



Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο
Σχολή Θετικών Επιστημών και Τεχνολογίας
Περιβαλλοντική Κατάλυση για Αντιρύπανση και Παραγωγή Καθαρής Ενέργειας
(ΚΠΠΒ)

Καινοτόμα Καταλυτικά Υλικά για Παραγωγή Υδρογόνου μέσω Αλκαλικής
Ηλεκτρόλυσης : Παρούσα Κατάσταση και Προοπτικές

Χρυσίδου Αναστασία

Επιβλέπων Καθηγητής: Μιχαήλ Κονσολάκης

Θεσσαλονίκη, Μάιος 2026

Η παρούσα εργασία αποτελεί πνευματική ιδιοκτησία του/της φοιτητή/φοιτήτριας («συγγραφέας/δημιουργός») που την εκπόνησε. Στο πλαίσιο της πολιτικής ανοικτής πρόσβασης ο συγγραφέας/δημιουργός εκχωρεί στο ΕΑΠ, μη αποκλειστική άδεια χρήσης του δικαιώματος αναπαραγωγής, προσαρμογής, δημόσιου δανεισμού, παρουσίασης στο κοινό και ψηφιακής διάχυσής τους διεθνώς, σε ηλεκτρονική μορφή και σε οποιοδήποτε μέσο, για διδακτικούς και ερευνητικούς σκοπούς, άνευ ανταλλάγματος και για όλο τον χρόνο διάρκειας των δικαιωμάτων πνευματικής ιδιοκτησίας. Η ανοικτή πρόσβαση στο πλήρες κείμενο για μελέτη και ανάγνωση δεν σημαίνει καθ' οιονδήποτε τρόπο παραχώρηση δικαιωμάτων διανοητικής ιδιοκτησίας του συγγραφέα/δημιουργού ούτε επιτρέπει την αναπαραγωγή, αναδημοσίευση, αντιγραφή, αποθήκευση, πώληση, εμπορική χρήση, μετάδοση, διανομή, έκδοση, εκτέλεση, «μεταφόρτωση» (downloading), «ανάρτηση» (uploading), μετάφραση, τροποποίηση με οποιονδήποτε τρόπο, τμηματικά ή περιληπτικά της εργασίας, χωρίς τη ρητή προηγούμενη έγγραφη συναίνεση του συγγραφέα/δημιουργού. Ο συγγραφέας/δημιουργός διατηρεί το σύνολο των ηθικών και περιουσιακών του δικαιωμάτων.

Καινοτόμα Καταλυτικά Υλικά για Παραγωγή Υδρογόνου μέσω Αλκαλικής
Ηλεκτρόλυσης : Παρούσα Κατάσταση και Προοπτικές

Χρυσίδου Αναστασία

Επιβλέπων Καθηγητής: Μιχαήλ Κονσολάκης

Ευχαριστίες

Με την ολοκλήρωση της παρούσας διπλωματικής εργασίας, αισθάνομαι την ανάγκη να εκφράσω τις θερμές και ειλικρινείς μου ευχαριστίες σε όλους όσοι συνέβαλαν, άμεσα ή έμμεσα, στην εκπόνησή της.

Πρωτίστως, θα ήθελα να εκφράσω την ιδιαίτερη ευγνωμοσύνη μου στον επιβλέποντα καθηγητή μου, κ. Μιχαήλ Κονσολάκη, Καθηγητή της Σχολής Μηχανικών Παραγωγής και Διοίκησης του Πολυτεχνείου Κρήτης, για την καθοδήγηση, την επιστημονική του κατάρτιση και τη διαρκή υποστήριξή του σε όλα τα στάδια της εργασίας. Η εμπιστοσύνη που μου έδειξε, οι εύστοχες παρατηρήσεις του και η αυστηρότητα με την οποία προσέγγισε την επιστημονική τεκμηρίωση συνέβαλαν ουσιαστικά στη διαμόρφωση ενός πιο ολοκληρωμένου και κριτικού τρόπου σκέψης. Η διαθεσιμότητά του για συζήτηση, η υπομονή και η προθυμία του να μοιραστεί τη βαθιά του γνώση στον τομέα της κατάλυσης και της ενεργειακής τεχνολογίας αποτέλεσαν καθοριστικό παράγοντα για την επιτυχή ολοκλήρωση της παρούσας μελέτης.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη της ακαδημαϊκής κοινότητας που με στήριζαν καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου, παρέχοντάς μου τα απαραίτητα εφόδια για την κατανόηση και εμβάθυνση σε σύνθετα επιστημονικά ζητήματα. Η συμβολή τους υπήρξε θεμελιώδης στη διαμόρφωση του επιστημονικού μου υποβάθρου.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες οφείλω στην οικογένειά μου για την αμέριστη υποστήριξη, την κατανόηση και την ενθάρρυνση που μου προσέφεραν καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου. Η πίστη τους στις δυνατότητές μου αποτέλεσε σταθερή πηγή δύναμης και κινήτρου.

Τέλος, ευχαριστώ τους φίλους και συμφοιτητές μου για τη συνεργασία, τις συζητήσεις και την αλληλοϋποστήριξη, που συνέβαλαν τόσο στην επιστημονική όσο και στην προσωπική μου εξέλιξη.

Η ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας αποτελεί το επιστέγασμα μιας απαιτητικής αλλά ιδιαίτερα δημιουργικής ακαδημαϊκής πορείας, την οποία δεν θα μπορούσα να διανύσω χωρίς τη συμβολή όλων των παραπάνω.

Περίληψη

Η παραγωγή πράσινου υδρογόνου μέσω ηλεκτρόλυσης νερού αποτελεί βασικό πυλώνα της ενεργειακής μετάβασης και της απανθρακοποίησης της βιομηχανίας. Η αλκαλική ηλεκτρόλυση, ως τεχνολογία με μακρά βιομηχανική εφαρμογή, προσφέρει πλεονεκτήματα κόστους και αξιοποίησης λιγότερο σπάνιων μετάλλων σε σχέση με εναλλακτικές τεχνολογίες. Ωστόσο, η ενεργειακή της απόδοση και η δυνατότητα κλιμάκωσης περιορίζονται από τις κινητικές δυσκολίες των αντιδράσεων έκλυσης υδρογόνου (HER) και οξυγόνου (OER), καθώς και από ζητήματα σταθερότητας και ανθεκτικότητας των καταλυτικών υλικών.

Η παρούσα εργασία βασίστηκε σε συστηματική βιβλιογραφική ανασκόπηση πρόσφατων επιστημονικών δημοσιεύσεων και διεθνών τεχνολογικών εκθέσεων (2020–2025). Η ανάλυση επικεντρώθηκε στη σύγκριση σύγχρονων καταλυτικών υλικών, στους βασικούς δείκτες απόδοσης (υπέρταση, κλίση Tafel, σταθερότητα), καθώς και στη συσχέτιση δομής–ηλεκτρονικής συμπεριφοράς–καταλυτικής δραστηριότητας. Παράλληλα, εξετάστηκαν τεχνικοοικονομικές παράμετροι που επηρεάζουν την εμπορική ωριμότητα της τεχνολογίας.

Η ανασκόπηση καταδεικνύει ότι τα πλέον υποσχόμενα καταλυτικά συστήματα είναι διμεταλλικά και πολυμεταλλικά, κυρίως βασισμένα στο νικέλιο (π.χ. NiFe για OER και NiMo ή NiCo για HER). Η συνεργιστική αλληλεπίδραση μεταξύ μετάλλων ρυθμίζει την ενέργεια προσρόφησης ενδιάμεσων ειδών και οδηγεί σε βελτιωμένη ηλεκτροχημική απόδοση. Επιπλέον, η νανοδομημένη μορφολογία και η αυξημένη πυκνότητα ενεργών κέντρων συμβάλλουν στη μείωση των υπερτάσεων. Ωστόσο, διαπιστώνεται ότι η υψηλή εργαστηριακή δραστηριότητα δεν μεταφράζεται πάντα σε αντίστοιχη απόδοση σε βιομηχανικές συνθήκες, ιδίως σε υψηλές πυκνότητες ρεύματος.

Η αλκαλική ηλεκτρόλυση διαθέτει σημαντικό δυναμικό περαιτέρω βελτίωσης μέσω ορθολογικού σχεδιασμού καταλυτικών υλικών και βελτιστοποίησης της αρχιτεκτονικής ηλεκτροδίων. Παρά τη σημαντική πρόοδο, απαιτείται εστίαση στη μακροχρόνια σταθερότητα, στην τυποποίηση δεικτών αξιολόγησης και στην ενσωμάτωση τεχνικοοικονομικών κριτηρίων ήδη από το στάδιο σχεδιασμού. Η σύγκλιση καινοτομίας υλικών, βιομηχανικής κλιμάκωσης και πολιτικής στήριξης θα καθορίσει τον ρόλο της αλκαλικής ηλεκτρόλυσης στην παραγωγή πράσινου υδρογόνου.

Λέξεις-κλειδιά: Αλκαλική ηλεκτρόλυση, πράσινο υδρογόνο, ηλεκτροκατάλυση, καταλυτικά υλικά, αντίδραση έκλυσης υδρογόνου (HER), αντίδραση έκλυσης οξυγόνου (OER), ενεργειακή μετάβαση.

Abstract

Green hydrogen production through water electrolysis is a key pillar of the global energy transition and industrial decarbonization. Alkaline water electrolysis, as a technologically mature and industrially established process, offers advantages in terms of lower system cost and the use of earth-abundant metals compared to alternative technologies. However, its overall energy efficiency and large-scale deployment are constrained by the sluggish kinetics of the hydrogen evolution reaction (HER) and oxygen evolution reaction (OER), as well as by durability and stability challenges associated with catalytic materials.

This thesis is based on a systematic literature review of recent peer-reviewed publications and international technology reports (2020–2025). The analysis focused on the comparison of advanced catalytic materials, key performance indicators (overpotential, Tafel slope, stability), and the relationship between structure, electronic properties, and catalytic activity. In addition, techno-economic aspects influencing scalability and commercial maturity were critically examined.

The review indicates that the most promising catalytic systems are bimetallic and multimetallic materials, primarily based on nickel (e.g., NiFe for OER and NiMo or NiCo for HER). Synergistic interactions between metallic components modify the electronic structure and optimize the adsorption energy of reaction intermediates, leading to improved electrocatalytic performance. Nanostructuring and increased density of active sites further contribute to reduced overpotentials. Nevertheless, high catalytic activity under laboratory conditions does not always translate into equivalent performance at industrially relevant current densities, where mass transport limitations and long-term degradation become critical.

Alkaline water electrolysis demonstrates significant potential for further improvement through rational catalyst design and optimized electrode architecture. Despite notable progress, future efforts should prioritize long-term stability, standardized performance evaluation protocols, and the integration of techno-economic considerations at the material design stage. The convergence of materials innovation, industrial-scale manufacturing, and supportive policy frameworks will ultimately determine the role of alkaline electrolysis in large-scale green hydrogen production.

Keywords: Alkaline water electrolysis, green hydrogen, electrocatalysis, catalytic materials, hydrogen evolution reaction (HER), oxygen evolution reaction (OER), energy transition.

Περιεχόμενα

Ευχαριστίες	4
Περίληψη	5
Abstract	7
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ	11
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΩΝ	12
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 – ΕΙΣΑΓΩΓΗ	13
1.1 Το πλαίσιο της ενεργειακής μετάβασης και ο ρόλος του πράσινου υδρογόνου	13
1.2 Σκοπός και στόχοι της διπλωματικής εργασίας	14
1.3 Αντικείμενο της μελέτης και ερευνητικά ερωτήματα	16
1.4 Η σημασία της αλκαλικής ηλεκτρόλυσης για βιώσιμη παραγωγή υδρογόνου	17
1.5 Δομή και περιεχόμενο της εργασίας	18
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 – ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ ΚΑΙ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΤΕΚΜΗΡΙΩΣΗ	20
2.1 Το υδρογόνο στο σύγχρονο ενεργειακό σύστημα	20
2.1.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες και κατηγοριοποίηση υδρογόνου	22
2.1.2 Περιβαλλοντικό και ενεργειακό αποτύπωμα	24
2.2 Ηλεκτρόλυση νερού ως τεχνολογία παραγωγής υδρογόνου	26
2.2.1 Βασικές αρχές και θερμοδυναμικά χαρακτηριστικά	28
2.2.2 Σύγκριση τεχνολογιών ηλεκτρόλυσης (AEL, PEM, SOEC, AEM)	31
2.2.3 Πλεονεκτήματα και περιορισμοί της αλκαλικής ηλεκτρόλυσης	34
2.3 Ηλεκτροκαταλυτικές αντιδράσεις σε αλκαλικό περιβάλλον	37
2.3.1 Αντίδραση έκλυσης υδρογόνου (HER)	38
2.3.2 Αντίδραση έκλυσης οξυγόνου (OER)	39
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 – ΚΑΙΝΟΤΟΜΑ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΓΙΑ ΑΛΚΑΛΙΚΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗ	42
3.1 Κριτήρια σχεδιασμού και απαιτήσεις ηλεκτροκαταλυτών	42
3.2 Ηλεκτροκαταλυτικά συστήματα που χρησιμοποιούνται στην αλκαλική ηλεκτρόλυση	45
3.3 Μεταλλικοί καταλύτες	48
3.3.1 Καταλύτες με βάση το νικέλιο και κράματα Ni	49
3.4 Διμεταλλικά και πολυμεταλλικά συστήματα	50
3.4.1 Συνεργιστικά φαινόμενα και μηχανισμοί	51
3.4.2 Συστήματα NiFe, NiCo και συναφή	52
3.5 Οξείδια, υδροξείδια και νιτρίδια μετάλλων	53
3.5.1 Καταλυτικά οξείδια για OER	54
3.5.2 Μεικτά οξείδια και δομές περοβσκιτών	54
3.5.3 Νιτρίδια και φωσφίδια μετάλλων	55
3.6 Υβριδικά και νανοδομημένα καταλυτικά υλικά	56

3.6.1 Νανοσύνθετα και ανθρακούχα υποστρώματα	Error! Bookmark not defined.
3.6.2 MOFs και παράγωγα	57
3.6.3 Έλεγχος μορφολογίας και ενεργών κέντρων	58
3.7 Συγκριτική αποτίμηση καταλυτικών υλικών	58
3.8 Συγκριτική και Ποσοτική Αποτίμηση State-of-the-Art Καταλυτικών Υλικών για Αλκαλική Ηλεκτρόλυση	59
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 – ΠΑΡΟΥΣΑ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΚΑΙ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ	63
4.1 Σύγχρονες ερευνητικές τάσεις και επιστημονική δραστηριότητα	63
4.2 Τεχνολογική ωριμότητα καταλυτικών υλικών	64
4.3 Βιομηχανικές εφαρμογές και εμπορικές εξελίξεις	66
4.4 Τεχνικές και οικονομικές προκλήσεις	69
4.4.1 Τεχνικές προκλήσεις	69
4.4.2 Οικονομικές προκλήσεις	70
4.5 Προοπτικές περαιτέρω ανάπτυξης και καινοτομίας	71
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ	73
5.1 Συνολικά συμπεράσματα της βιβλιογραφικής ανασκόπησης	73
5.2 Κρίσιμα σημεία για την εξέλιξη της αλκαλικής ηλεκτρόλυσης	74
5.3 Κατευθύνσεις για μελλοντική έρευνα και τεχνολογική ανάπτυξη	75
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	76

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1 Όρια κύκλου ζωής (Life Cycle Boundaries) συστήματος παραγωγής υδρογόνου από βιομάζα μέσω αεριοποίησης και μετατροπής συνθετικού αερίου (syngas), συμπεριλαμβανομένων των σταδίων παραγωγής πρώτης ύλης (SS1), παραγωγής συνθετικού αερίου (SS2), καθαρισμού και μετατροπής (SS3) και διαχείρισης απαερίων (SS4). Αναπαραγωγή από Rajabi Hamedani et al., (2018).	26
Σχήμα 2 Διάγραμμα δυναμικού-pH (Pourbaix diagram) του νερού υπό πρότυπες συνθήκες, που απεικονίζει τα θερμοδυναμικά όρια σταθερότητας του H ₂ O και τις θεωρητικές τάσεις των αντιδράσεων έκλυσης υδρογόνου (HER) και οξυγόνου (OER). Αναπαραγωγή από Chatenet et al. (2022).	31
Σχήμα 3 Σύγκριση των τεχνολογιών ηλεκτρόλυσης AWE, PEM, AEM και SOE. Αναπαραγωγή από Baragh et al., (2024).	34
Σχήμα 4 Volcano plots της αντίδρασης έκλυσης υδρογόνου (HER) που απεικονίζουν τη συσχέτιση μεταξύ της καταλυτικής δραστηριότητας και της ισχύος δεσμού υδρογόνου (ΔE ή ΔG_{H^*}), σύμφωνα με την αρχή Sabatier. Η μέγιστη δραστηριότητα παρατηρείται για ενδιάμεσες τιμές ενέργειας προσρόφησης, ενώ η κλίση Tafel ($\sim 120 \text{ mV dec}^{-1}$) υποδηλώνει μηχανισμό Volmer ως ρυθμοκαθοριστικό στάδιο. Αναπαραγωγή από Nørskov et al., (2005).	39
Σχήμα 5 Σχηματική απεικόνιση της σχέσης μεταξύ ιδιοτήτων υλικού και ηλεκτροκαταλυτικής απόδοσης, καθώς και της ανάγκης γεφύρωσης του “consideration level gap” μέσω προηγμένων ηλεκτροχημικών και δομικών τεχνικών χαρακτηρισμού. Αναπαραγωγή από Linnemann et al., (2021).	45
Σχήμα 6 Αρχές σχεδιασμού ηλεκτροκαταλυτών οξειδίου για OER/ORR. Αναπαραγωγή από Han et al., (2023).	56
Σχήμα 7 Περιφερειακή κατανομή (%) της σωρευτικής εγκατεστημένης ισχύος ηλεκτρολυτών (cumulative deployment), της κατασκευαστικής ικανότητας (manufacturing capacity) και του αγωγού έργων (project pipeline). Αναπαραγωγή από στοιχεία της IEA (International Energy Agency [IEA], 2024b).	68

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΩΝ

AEM	– Anion Exchange Membrane (Μεμβράνη Ανταλλαγής Ανιόντων)
AWE / ALK	– Alkaline Water Electrolysis (Αλκαλική Ηλεκτρόλυση Νερού)
CAPEX	– Capital Expenditure (Κεφαλαιουχικό Κόστος)
CFD	– Computational Fluid Dynamics (Υπολογιστική Ρευστοδυναμική)
DFT	– Density Functional Theory (Θεωρία Συναρτησιακής Πυκνότητας)
DRI	– Direct Reduced Iron (Άμεση Αναγωγή Σιδήρου)
ECSA	– Electrochemically Active Surface Area (Ηλεκτροχημικά Ενεργή Επιφάνεια)
FID	– Final Investment Decision (Τελική Επενδυτική Απόφαση)
HER	– Hydrogen Evolution Reaction (Αντίδραση Έκλυσης Υδρογόνου)
IEA	– International Energy Agency (Διεθνής Οργανισμός Ενέργειας)
LOM	– Lattice Oxygen Mechanism (Μηχανισμός Πλεγματού Οξυγόνου)
LCOH	– Levelized Cost of Hydrogen (Σταθμισμένο Κόστος Παραγωγής Υδρογόνου)
MOF	– Metal–Organic Framework (Μεταλλο-Οργανικό Πλέγμα)
OER	– Oxygen Evolution Reaction (Αντίδραση Έκλυσης Οξυγόνου)
OPEX	– Operational Expenditure (Λειτουργικό Κόστος)
PEM	– Proton Exchange Membrane (Μεμβράνη Ανταλλαγής Πρωτονίων)
RHE	– Reversible Hydrogen Electrode (Αναστρέψιμο Ηλεκτρόδιο Υδρογόνου)
SHE	– Standard Hydrogen Electrode (Κανονικό Ηλεκτρόδιο Υδρογόνου)
TRL	– Technology Readiness Level (Επίπεδο Τεχνολογικής Ωριμότητας)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 – ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Το πλαίσιο της ενεργειακής μετάβασης και ο ρόλος του πράσινου υδρογόνου

Η παγκόσμια ενεργειακή μετάβαση συνιστά θεμελιώδη άξονα των σύγχρονων πολιτικών για τον μετριασμό της κλιματικής αλλαγής, με κύριους στόχους τη σημαντική μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου και την επίτευξη κλιματικής ουδετερότητας έως το 2050. Ο ενεργειακός τομέας ευθύνεται για ποσοστό που υπερβαίνει το 70% των παγκόσμιων εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα, γεγονός που καθιστά επιτακτική τη σταδιακή απεξάρτηση από τα ορυκτά καύσιμα και τη μετάβαση σε καθαρές και ανανεώσιμες μορφές ενέργειας (Algburi et al., 2025). Παρά τη σημαντική διείσδυση των ανανεώσιμων πηγών, όπως η αιολική και η ηλιακή ενέργεια, η στοχαστική και διαλείπουσα φύση τους δημιουργεί προκλήσεις ως προς τη σταθερότητα, την αξιοπιστία και την ευελιξία των ενεργειακών συστημάτων.

Στο πλαίσιο αυτό, το υδρογόνο, και ειδικότερα το πράσινο υδρογόνο, δηλαδή το υδρογόνο που παράγεται μέσω ηλεκτρόλυσης νερού με χρήση ηλεκτρικής ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές, αναδεικνύεται ως στρατηγικός ενεργειακός φορέας. Το πράσινο υδρογόνο μπορεί να λειτουργήσει ως μέσο αποθήκευσης πλεονάζουσας ανανεώσιμης ενέργειας, να υποστηρίξει τη σύζευξη ενεργειακών τομέων και να συμβάλει ουσιαστικά στην απανθρακοποίηση τομέων όπου ο άμεσος εξηλεκτρισμός παραμένει δύσκολος, όπως η βαριά βιομηχανία, η ναυτιλία και οι αερομεταφορές (Angelico et al., 2025).

Σε αντίθεση με το γκρίζο υδρογόνο, το οποίο παράγεται κυρίως μέσω αναμόρφωσης μεθανίου με ατμό και συνοδεύεται από υψηλές εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα, καθώς και με το μπλε υδρογόνο, το οποίο συνδυάζει την ίδια διεργασία με τεχνολογίες δέσμευσης και αποθήκευσης άνθρακα, το πράσινο υδρογόνο δεν συνεπάγεται άμεσες εκπομπές κατά τη διαδικασία παραγωγής του. Ωστόσο, η συνολική περιβαλλοντική του επίδοση εξαρτάται από το ενεργειακό μείγμα που χρησιμοποιείται για την ηλεκτρόλυση, καθώς και από τη διαθεσιμότητα και τη διαχείριση των υδατικών πόρων, γεγονός που καθιστά αναγκαία τη χωρικά και ενεργειακά στοχευμένη ανάπτυξη των σχετικών υποδομών (Araújo & de Medeiros, 2023).

Παρά τις σημαντικές προοπτικές του, το πράσινο υδρογόνο εξακολουθεί να αντιμετωπίζει ουσιώδεις τεχνοοικονομικούς περιορισμούς. Η παραγωγή του απαιτεί

σημαντικές ποσότητες ηλεκτρικής ενέργειας, περίπου 50–60 kWh ανά κιλό υδρογόνου, ενώ το κόστος παραγωγής παραμένει υψηλότερο σε σύγκριση με συμβατικές μεθόδους, κυμαινόμενο συνήθως μεταξύ 3 και 6 USD/kg, ανάλογα με το κόστος ηλεκτρικής ενέργειας και τον τύπο του ηλεκτρολυτικού συστήματος (Angelico et al., 2025). Επιπλέον, η μεταφορά και αποθήκευση του υδρογόνου παρουσιάζουν τεχνικές προκλήσεις λόγω της χαμηλής ογκομετρικής ενεργειακής πυκνότητας, γεγονός που απαιτεί διαδικασίες συμπίεσης, υγροποίησης ή μετατροπής σε χημικούς φορείς, όπως η αμμωνία.

Παρά τις προκλήσεις αυτές, οι διεθνείς στρατηγικές για το υδρογόνο, όπως η Ευρωπαϊκή Στρατηγική Υδρογόνου, καθώς και τα εθνικά σχέδια χωρών όπως η Γερμανία, η Ιαπωνία και η Αυστραλία, προβλέπουν σημαντικές επενδύσεις σε τεχνολογίες ηλεκτρόλυσης και σε υποδομές μεταφοράς και διανομής. Η δυναμική αυτή ενισχύεται από τη συνεχή μείωση του κόστους των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας και την τεχνολογική πρόοδο στους ηλεκτρολύτες, δημιουργώντας προοπτικές επίτευξης οικονομικής ανταγωνιστικότητας του πράσινου υδρογόνου τις επόμενες δεκαετίες (Noussan et al., 2021).

Συνεπώς, το πράσινο υδρογόνο δεν αποτελεί αυτόνομη λύση για την ενεργειακή μετάβαση, αλλά ένα κρίσιμο συμπληρωματικό εργαλείο που μπορεί να ενισχύσει την ανθεκτικότητα, την ευελιξία και τη βιωσιμότητα των ενεργειακών συστημάτων, υπό την προϋπόθεση ότι η ανάπτυξή του θα βασιστεί σε τεχνοοικονομικά τεκμηριωμένο σχεδιασμό και σε ορθολογική ενσωμάτωση στο ευρύτερο ενεργειακό σύστημα.

1.2 Σκοπός και στόχοι της διπλωματικής εργασίας

Η παρούσα διπλωματική εργασία επικεντρώνεται στη μελέτη και αξιολόγηση καινοτόμων ηλεκτροκαταλυτικών υλικών που εφαρμόζονται στην αλκαλική ηλεκτρόλυση νερού για την παραγωγή πράσινου υδρογόνου. Παρότι η αλκαλική ηλεκτρόλυση αποτελεί την πλέον ώριμη και βιομηχανικά καθιερωμένη τεχνολογία ηλεκτρόλυσης, η ενεργειακή της απόδοση και το λειτουργικό της κόστος εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τη δραστηριότητα και τη μακροχρόνια σταθερότητα των ηλεκτροκαταλυτών που χρησιμοποιούνται στις αντιδράσεις έκλυσης υδρογόνου (Hydrogen Evolution Reaction – HER) και έκλυσης οξυγόνου (Oxygen Evolution Reaction – OER) (Algburi et al., 2025).

Βασικός στόχος της εργασίας είναι η συστηματική βιβλιογραφική αποτύπωση της σύγχρονης ερευνητικής δραστηριότητας στον τομέα των καταλυτικών υλικών για αλκαλική ηλεκτρόλυση, με έμφαση σε μεταλλικά, διμεταλλικά, οξειδικά και υβριδικά συστήματα, καθώς και σε νανοδομημένες αρχιτεκτονικές που στοχεύουν στη βελτίωση της ηλεκτροκαταλυτικής απόδοσης και της ανθεκτικότητας των ηλεκτροδίων. Μέσω της ανάλυσης πρόσφατων επιστημονικών δημοσιεύσεων επιδιώκεται η διερεύνηση των μηχανισμών δράσης, των συνεργιστικών φαινομένων μεταξύ διαφορετικών συστατικών και των παραμέτρων σχεδιασμού που καθορίζουν τη λειτουργικότητα και τη σταθερότητα των καταλυτικών συστημάτων.

Στο πλαίσιο αυτό, η εργασία στοχεύει στη συγκριτική αξιολόγηση των κυριότερων κατηγοριών καταλυτικών υλικών ως προς την απαιτούμενη υπέρταση, τη σταθερότητα λειτουργίας και τη διάρκεια ζωής τους, στη διερεύνηση της επίδρασης της νανοδομής και της χημικής σύστασης στη δραστηριότητα των ενεργών κέντρων, καθώς και στην αποτίμηση της τεχνολογικής ωριμότητας των υλικών σε σχέση με πιθανές βιομηχανικές εφαρμογές. Παράλληλα, επιχειρείται η ανάδειξη των βασικών ερευνητικών προκλήσεων και των κενών γνώσης που εξακολουθούν να υφίστανται στον τομέα της αλκαλικής ηλεκτρόλυσης.

Η μελέτη φιλοδοξεί επίσης να εντάξει την ανάπτυξη καταλυτικών υλικών στο ευρύτερο πλαίσιο της ενεργειακής μετάβασης, εξετάζοντας πώς οι βελτιώσεις σε επίπεδο υλικών και διεπιφανειών μπορούν να μεταφραστούν σε συστημικά οφέλη, όπως η μείωση του ενεργειακού κόστους παραγωγής υδρογόνου και η αύξηση της αξιοπιστίας των ηλεκτρολυτικών συστημάτων. Σύμφωνα με τη σύγχρονη βιβλιογραφία, η ανάπτυξη αποδοτικών και οικονομικά βιώσιμων καταλυτών αποτελεί κρίσιμο παράγοντα για την εμπορική αξιοποίηση της πράσινης παραγωγής υδρογόνου (Franco, 2025).

Τέλος, η εργασία αποσκοπεί στην παροχή μιας ολοκληρωμένης και κριτικής επισκόπησης των τεχνολογικών εξελίξεων στον τομέα, συμβάλλοντας στη γεφύρωση του χάσματος μεταξύ θεμελιώδους έρευνας υλικών και εφαρμοσμένης ενεργειακής τεχνολογίας. Μέσα από τη σύνθεση και αξιολόγηση της διαθέσιμης βιβλιογραφίας επιδιώκεται η διατύπωση τεκμηριωμένων συμπερασμάτων και προτάσεων που μπορούν να υποστηρίξουν μελλοντικές ερευνητικές κατευθύνσεις και τεχνολογικές επιλογές στον τομέα της αλκαλικής ηλεκτρόλυσης νερού.

1.3 Αντικείμενο της μελέτης και ερευνητικά ερωτήματα

Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας αποτελεί η συστηματική μελέτη και αξιολόγηση καινοτόμων καταλυτικών υλικών που χρησιμοποιούνται στις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις έκλυσης υδρογόνου (HER) και οξυγόνου (OER) κατά την αλκαλική ηλεκτρόλυση νερού (Alkaline Water Electrolysis, AWE). Η αλκαλική ηλεκτρόλυση αποτελεί μία από τις παλαιότερες και πλέον ώριμες τεχνολογίες παραγωγής υδρογόνου, ωστόσο εξακολουθεί να αντιμετωπίζει τεχνικές και οικονομικές προκλήσεις που σχετίζονται με την ενεργειακή απόδοση, τη σταθερότητα των ηλεκτροδίων και το κόστος των υλικών (Tüysüz, 2024).

Κεντρικός άξονας της μελέτης είναι η διερεύνηση της σχέσης μεταξύ δομής, σύστασης και ηλεκτροκαταλυτικής απόδοσης των υλικών, καθώς και ο τρόπος με τον οποίο σύγχρονες στρατηγικές σχεδιασμού καταλυτών, όπως η νανοδομημένη μορφολογία, οι διμεταλλικές φάσεις, τα υβριδικά συστήματα και η τροποποίηση της επιφάνειας, μπορούν να συμβάλουν στη βελτίωση της κινητικής των αντιδράσεων HER και OER σε αλκαλικό περιβάλλον. Ιδιαίτερη έμφαση δίνεται στη μείωση της χρήσης ευγενών μετάλλων και στην αντικατάστασή τους από άφθονα και οικονομικά αποδοτικά στοιχεία, όπως το νικέλιο, ο σίδηρος και το κοβάλτιο, τα οποία παρουσιάζουν υψηλή δραστικότητα όταν συνδυάζονται κατάλληλα σε σύνθετες δομές (Ajeeb et al., 2024).

Η εργασία δεν περιορίζεται στην απλή καταγραφή υλικών, αλλά προσεγγίζει κριτικά την αποτελεσματικότητα των καταλυτών υπό συνθήκες που προσεγγίζουν τη βιομηχανική λειτουργία, λαμβάνοντας υπόψη παράγοντες όπως οι υψηλές ρευματικές πυκνότητες, η μακροχρόνια σταθερότητα και οι περιορισμοί που σχετίζονται με τη μεταφορά μάζας και τον σχηματισμό φυσαλίδων αερίου στις επιφάνειες των ηλεκτροδίων. Επιπλέον, εξετάζεται ο ρόλος της αλληλεπίδρασης καταλύτη–ηλεκτρολύτη και η επίδραση των ενδιάμεσων ειδών στην ενεργειακή απόδοση της διεργασίας, στοιχεία που θεωρούνται καθοριστικά για τον μηχανισμό των αντιδράσεων και τον προσδιορισμό του ρυθμοκαθοριστικού σταδίου (Tüysüz, 2024).

Με βάση τα παραπάνω, η μελέτη προσπαθεί να περιγράψει και να απαντήσει στα ακόλουθα βασικά ερευνητικά ερωτήματα:

- (α) Ποια καταλυτικά υλικά παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη δυναμική για εφαρμογή στην αλκαλική ηλεκτρόλυση υπό βιομηχανικά ρεαλιστικές συνθήκες;
- (β) Ποιοι δομικοί και ηλεκτρονικοί παράγοντες επηρεάζουν καθοριστικά την

απόδοση και τη σταθερότητα των καταλυτών για HER και OER;

(γ) Σε ποιο βαθμό οι σύγχρονες τεχνικές σύνθεσης και επιφανειακής τροποποίησης μπορούν να μειώσουν τις υπερτάσεις και να αυξήσουν την ενεργειακή απόδοση της διεργασίας;

(δ) Ποια είναι τα κυριότερα εμπόδια για τη μετάβαση από εργαστηριακές επιδόσεις σε κλιμακούμενες βιομηχανικές εφαρμογές;

Η απάντηση στα ερωτήματα αυτά επιδιώκει να προσφέρει μια ολοκληρωμένη εικόνα των τεχνολογικών δυνατοτήτων αλλά και των περιορισμών της αλκαλικής ηλεκτρόλυσης, συμβάλλοντας στη στοχευμένη ανάπτυξη καταλυτικών συστημάτων επόμενης γενιάς.

1.4 Η σημασία της αλκαλικής ηλεκτρόλυσης για βιώσιμη παραγωγή υδρογόνου

Η παγκόσμια ενεργειακή μετάβαση προς ενεργειακά συστήματα χαμηλών ή μηδενικών εκπομπών άνθρακα αναδεικνύει το πράσινο υδρογόνο ως κρίσιμο ενεργειακό φορέα για εφαρμογές στις οποίες ο άμεσος εξηλεκτρισμός παραμένει τεχνικά ή οικονομικά δύσκολος, όπως η βαριά βιομηχανία, οι μεταφορές μεγάλων αποστάσεων και η εποχιακή αποθήκευση ενέργειας. Παρά τη στρατηγική σημασία του, σήμερα το μεγαλύτερο ποσοστό της παγκόσμιας παραγωγής υδρογόνου βασίζεται σε ορυκτά καύσιμα, κυρίως μέσω της αναμόρφωσης μεθανίου με ατμό, διαδικασία που συνοδεύεται από σημαντικές εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα (Ajeeb et al., 2024).

Η αλκαλική ηλεκτρόλυση νερού θεωρείται η πλέον ώριμη και τεχνολογικά καθιερωμένη μέθοδος παραγωγής πράσινου υδρογόνου σε μεγάλη κλίμακα. Μεταξύ των βασικών πλεονεκτημάτων της συγκαταλέγονται το χαμηλότερο κεφαλαιουχικό κόστος εξοπλισμού, η δυνατότητα χρήσης οικονομικότερων υλικών ηλεκτροδίων και η υψηλή λειτουργική αξιοπιστία. Σε σύγκριση με τεχνολογίες όπως η ηλεκτρόλυση με μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων (PEM), η αλκαλική ηλεκτρόλυση επιτρέπει τη χρήση μη ευγενών μετάλλων ως καταλυτών, γεγονός που συμβάλλει στη μείωση του συνολικού κόστους του συστήματος (Tüysüz, 2024).

Ωστόσο, η ενεργειακή απόδοση της αλκαλικής ηλεκτρόλυσης επηρεάζεται σημαντικά από τις υπερτάσεις που σχετίζονται με τις επιμέρους ηλεκτροχημικές αντιδράσεις, και ιδιαίτερα με την αντίδραση έκλυσης οξυγόνου. Οι υπερτάσεις αυτές αυξάνουν την απαιτούμενη ηλεκτρική ενέργεια ανά παραγόμενο κιλό υδρογόνου, επηρεάζοντας το

συνολικό ενεργειακό και οικονομικό κόστος της διεργασίας. Ως εκ τούτου, η ανάπτυξη προηγμένων και αποδοτικών ηλεκτροκαταλυτικών υλικών αποτελεί καθοριστικό παράγοντα για τη βελτίωση της ενεργειακής απόδοσης και τη μείωση του κόστους παραγωγής υδρογόνου.

Παράλληλα, η ενσωμάτωση της ηλεκτρόλυσης σε ενεργειακά συστήματα με υψηλή διείσδυση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας δημιουργεί πρόσθετες τεχνικές προκλήσεις, λόγω της μεταβλητότητας και της στοχαστικότητας της ηλεκτρικής παραγωγής. Η δυνατότητα λειτουργίας των αλκαλικών ηλεκτρολυτών σε ευρύ φάσμα ρευματικών πυκνοτήτων χωρίς σημαντική απώλεια απόδοσης ή επιτάχυνση της υποβάθμισης των ηλεκτροδίων αποτελεί κρίσιμο παράγοντα για την αποτελεσματική αξιοποίηση της πλεονάζουσας ανανεώσιμης ενέργειας και τη διασφάλιση της λειτουργικής ευελιξίας των συστημάτων (Cassol et al., 2024).

Τέλος, η βιωσιμότητα της παραγωγής υδρογόνου δεν περιορίζεται μόνο στις εκπομπές που σχετίζονται με τη φάση λειτουργίας, αλλά αξιολογείται σε ολόκληρο τον κύκλο ζωής του συστήματος. Μελέτες ανάλυσης κύκλου ζωής καταδεικνύουν ότι, αν και η ηλεκτρόλυση με χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας μειώνει σημαντικά τις εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα, τα υλικά κατασκευής, οι μεμβράνες και οι καταλύτες συμβάλλουν ουσιαστικά στο συνολικό περιβαλλοντικό αποτύπωμα των συστημάτων (Ajeeb et al., 2024). Κατά συνέπεια, η επιλογή καταλυτικών υλικών με χαμηλή περιβαλλοντική επιβάρυνση, υψηλή ανθεκτικότητα και δυνατότητα ανακύκλωσης αποτελεί βασικό κριτήριο για τον βιώσιμο σχεδιασμό και την ευρεία εφαρμογή των τεχνολογιών ηλεκτρόλυσης.

1.5 Δομή και περιεχόμενο της εργασίας

Η παρούσα διπλωματική εργασία οργανώνεται σε επτά κεφάλαια, τα οποία ακολουθούν λογική αλληλουχία από το γενικό θεωρητικό πλαίσιο προς την εξειδικευμένη ανάλυση των καταλυτικών υλικών και τη σύνθεση συμπερασμάτων. Στο πρώτο κεφάλαιο παρουσιάζονται το επιστημονικό πλαίσιο, οι στόχοι της μελέτης, τα ερευνητικά ερωτήματα και η σημασία της αλκαλικής ηλεκτρόλυσης στο πλαίσιο της βιώσιμης ενεργειακής μετάβασης.

Το δεύτερο κεφάλαιο εστιάζει στο θεωρητικό υπόβαθρο της παραγωγής υδρογόνου και της ηλεκτρόλυσης νερού, παρουσιάζοντας τις βασικές αρχές λειτουργίας, τις κατηγορίες τεχνολογιών ηλεκτρόλυσης και τους μηχανισμούς των αντιδράσεων HER

και OER σε αλκαλικό περιβάλλον. Το κεφάλαιο αυτό θέτει τη βάση για την κατανόηση των απαιτήσεων που πρέπει να πληρούν τα καταλυτικά υλικά.

Στο τρίτο κεφάλαιο αναλύονται εκτενώς οι κύριες κατηγορίες καινοτόμων καταλυτικών υλικών, συμπεριλαμβανομένων μεταλλικών, διμεταλλικών, οξειδικών, υβριδικών και νανοδομημένων συστημάτων, καθώς και οι στρατηγικές βελτίωσης της δραστηριότητας και της σταθερότητάς τους. Παρουσιάζονται συγκριτικά τα πλεονεκτήματα και οι περιορισμοί κάθε κατηγορίας.

Το τέταρτο κεφάλαιο εξετάζει την παρούσα κατάσταση της έρευνας και της βιομηχανικής εφαρμογής, αναλύοντας επίπεδα τεχνολογικής ωριμότητας, εμπορικές λύσεις και τις κυριότερες προκλήσεις κλιμάκωσης. Επίσης, συντίθενται τα ευρήματα και αξιολογούνται τεχνικοοικονομικά οι επιπτώσεις των καταλυτικών υλικών στη συνολική απόδοση της αλκαλικής ηλεκτρόλυσης. Τέλος, στο πέμπτο κεφάλαιο συνοψίζονται τα βασικά συμπεράσματα και διατυπώνονται προτάσεις για μελλοντική έρευνα και τεχνολογική ανάπτυξη.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 – ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ ΚΑΙ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΤΕΚΜΗΡΙΩΣΗ

2.1 Το υδρογόνο στο σύγχρονο ενεργειακό σύστημα

Το υδρογόνο (H_2) θεωρείται διεθνώς σημαντικός ενεργειακός φορέας στο πλαίσιο της μετάβασης προς οικονομίες χαμηλών εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα. Ο όρος «ενεργειακός φορέας» αναφέρεται σε μια ουσία που δεν αποτελεί πρωτογενή πηγή ενέργειας, αλλά μέσο μεταφοράς και αποθήκευσης ενέργειας που έχει παραχθεί από άλλη πηγή. Το υδρογόνο, όταν χρησιμοποιείται σε κυψέλες καυσίμου ή καίγεται, δεν παράγει διοξείδιο του άνθρακα ως τελικό προϊόν, αλλά κυρίως νερό. Για τον λόγο αυτό χαρακτηρίζεται ως καύσιμο μηδενικών άμεσων εκπομπών στο στάδιο της τελικής χρήσης. Ωστόσο, οι συνολικές εκπομπές του εξαρτώνται από τον τρόπο παραγωγής του.

Στο σύγχρονο ενεργειακό σύστημα, το υδρογόνο δεν αντιμετωπίζεται απλώς ως καύσιμο, αλλά ως διατομεακός ενεργειακός φορέας που μπορεί να συνδέσει τον τομέα της ηλεκτροπαραγωγής με τη βιομηχανία και τις μεταφορές. Ιδιαίτερη σημασία έχει η τεχνολογική προσέγγιση «power-to-gas», δηλαδή η μετατροπή ηλεκτρικής ενέργειας σε αέριο καύσιμο. Στην πράξη, η ηλεκτρική ενέργεια, ιδίως όταν προέρχεται από ανανεώσιμες πηγές όπως αιολικά ή φωτοβολταϊκά συστήματα, χρησιμοποιείται για τη διάσπαση του νερού σε υδρογόνο και οξυγόνο μέσω της διαδικασίας της ηλεκτρόλυσης. Με αυτόν τον τρόπο, η ηλεκτρική ενέργεια αποθηκεύεται υπό χημική μορφή (Hren et al., 2023· Rosen & Koohi-Fayegh, 2016).

Παρά τη στρατηγική του σημασία, η σημερινή παγκόσμια παραγωγή υδρογόνου βασίζεται κυρίως σε ορυκτά καύσιμα. Περίπου το 76% παράγεται μέσω της αναμόρφωσης φυσικού αερίου με ατμό (Steam Methane Reforming – SMR), δηλαδή μέσω χημικής διεργασίας κατά την οποία το μεθάνιο αντιδρά με υδρατμούς παράγοντας υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα. Επιπλέον, περίπου το 22% προέρχεται από αεριοποίηση άνθρακα, ενώ μόλις μικρό ποσοστό παράγεται μέσω ηλεκτρόλυσης νερού (Hren et al., 2023). Οι μέθοδοι αυτές συνεπάγονται σημαντικές εκπομπές ρύπων, που εκτιμώνται σε περίπου 830 εκατομμύρια τόνους CO_2 ετησίως (Suer et al., 2022). Επομένως, το περιβαλλοντικό αποτύπωμα του υδρογόνου δεν είναι εγγενώς χαμηλό, αλλά εξαρτάται από τη μέθοδο παραγωγής του.

Η βιβλιογραφία διακρίνει τρεις βασικές κατηγορίες υδρογόνου με βάση την ένταση εκπομπών που συνδέεται με την παραγωγή του. Το «γκρι» υδρογόνο παράγεται από ορυκτά καύσιμα χωρίς δέσμευση των παραγόμενων εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα και, συνεπώς, χαρακτηρίζεται από υψηλό ανθρακικό αποτύπωμα. Το «μπλε» υδρογόνο παράγεται επίσης από ορυκτά καύσιμα, αλλά συνοδεύεται από τεχνολογίες δέσμευσης και αποθήκευσης άνθρακα (Carbon Capture and Storage – CCS), δηλαδή συστήματα που συγκρατούν το παραγόμενο CO₂ και το αποθηκεύουν σε γεωλογικούς σχηματισμούς ώστε να μειωθούν οι εκπομπές στην ατμόσφαιρα. Τέλος, το «πράσινο» υδρογόνο παράγεται μέσω ηλεκτρόλυσης με χρήση ηλεκτρικής ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές, με αποτέλεσμα να εμφανίζει πολύ χαμηλό ή σχεδόν μηδενικό ανθρακικό αποτύπωμα κατά την παραγωγή (Suer et al., 2022). Η κατηγοριοποίηση αυτή επηρεάζει άμεσα τις ενεργειακές πολιτικές και τις στρατηγικές επενδύσεων.

Ένα από τα βασικά πλεονεκτήματα του υδρογόνου είναι η δυνατότητα αποθήκευσης ενέργειας μεγάλης κλίμακας και μεγάλης χρονικής διάρκειας. Οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας χαρακτηρίζονται από στοχαστικότητα, δηλαδή η παραγωγή τους εξαρτάται από τις καιρικές συνθήκες και δεν είναι συνεχής. Οι συσσωρευτές (μπαταρίες) είναι κατάλληλοι για βραχυχρόνια αποθήκευση, όμως η εποχική αποθήκευση σε κλίμακα τεραβατώραν (TWh) απαιτεί διαφορετικές τεχνολογικές λύσεις. Μέσω της ηλεκτρόλυσης, η πλεονάζουσα ηλεκτρική ενέργεια μετατρέπεται σε υδρογόνο, το οποίο μπορεί αργότερα είτε να επαναμετατραπεί σε ηλεκτρική ενέργεια μέσω κυψελών καυσίμου, διατάξεων που μετατρέπουν τη χημική ενέργεια του υδρογόνου απευθείας σε ηλεκτρισμό, είτε να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο ή ως βιομηχανική πρώτη ύλη (Rosen & Koohi-Fayegh, 2016).

Ιδιαίτερα σημαντικός είναι ο ρόλος του υδρογόνου στη βαριά βιομηχανία. Σήμερα χρησιμοποιείται κυρίως για την παραγωγή αμμωνίας, μεθανόλης και σε διεργασίες διύλισης πετρελαίου (Hren et al., 2023). Στον τομέα της χαλυβουργίας, εξετάζεται η άμεση αναγωγή σιδήρου με υδρογόνο, δηλαδή η αντικατάσταση του άνθρακα από υδρογόνο στη χημική διεργασία παραγωγής σιδήρου, γεγονός που μπορεί να μειώσει σημαντικά τις εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα (Suer et al., 2022).

Τέλος, η βιωσιμότητα του υδρογόνου εξαρτάται και από την αλυσίδα μεταφοράς και αποθήκευσης. Το υδρογόνο μπορεί να μεταφέρεται σε αέρια μορφή μέσω αγωγών ή σε υγροποιημένη μορφή μετά από ψύξη σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες. Κάθε

επιλογή συνοδεύεται από διαφορετικές ενεργειακές απαιτήσεις και περιβαλλοντικές επιπτώσεις (Hren et al., 2023). Συνεπώς, το υδρογόνο δεν μπορεί να χαρακτηριστεί αυτόματα ως «πράσινο»· η περιβαλλοντική του επίδοση αξιολογείται σε ολόκληρο τον κύκλο ζωής του, από την παραγωγή έως την τελική χρήση.

2.1.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες και κατηγοριοποίηση υδρογόνου

Το υδρογόνο (H_2) είναι άχρωμο, άοσμο και μη τοξικό αέριο, το οποίο διαθέτει την υψηλότερη ειδική ενεργειακή πυκνότητα ανά μονάδα μάζας μεταξύ των συμβατικών καυσίμων, δηλαδή αποδίδει μεγάλη ποσότητα ενέργειας ανά κιλό καυσίμου (Hren et al., 2023). Κατά την πλήρη καύση του σε παρουσία οξυγόνου, το τελικό προϊόν είναι κυρίως νερό, χωρίς άμεση εκπομπή διοξειδίου του άνθρακα, γεγονός που το καθιστά καύσιμο μηδενικών εκπομπών στο στάδιο της τελικής χρήσης (Rosen & Koohi-Fayegh, 2016). Ωστόσο, η ενεργειακή του πυκνότητα ανά μονάδα όγκου είναι ιδιαίτερα χαμηλή, ακόμη και όταν υγροποιείται σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες (περίπου $-253^{\circ}C$). Η ιδιότητα αυτή δημιουργεί τεχνικές προκλήσεις ως προς την αποθήκευση και τη μεταφορά, καθώς απαιτείται είτε υψηλή συμπίεση είτε κρυογενική υγροποίηση (Hren et al., 2023).

Από πλευράς ασφάλειας, το υδρογόνο χαρακτηρίζεται από χαμηλή ελάχιστη ενέργεια ανάφλεξης, δηλαδή απαιτείται πολύ μικρή ποσότητα ενέργειας για να αναφλεγεί. Το εύρος αναφλεξιμότητας στον αέρα είναι ιδιαίτερα μεγάλο και κυμαίνεται περίπου από 4% έως 74% κατ' όγκο, γεγονός που σημαίνει ότι μπορεί να σχηματίσει εκρηκτικό μίγμα σε μεγάλο φάσμα συγκεντρώσεων (Molnarne & Schroeder, 2019). Στα διεθνή πρότυπα αντιακρηκτικής προστασίας (ATEX/IEC), τα αέρια ταξινομούνται σε ομάδες εκρηκτικότητας IIA, IIB και IIC, ανάλογα με την ικανότητά τους να μεταδίδουν φλόγα. Το υδρογόνο κατατάσσεται στην κατηγορία IIC, η οποία αντιστοιχεί στην υψηλότερη επικινδυνότητα, ενώ το φυσικό αέριο (κυρίως μεθάνιο) ανήκει στην κατηγορία IIA, που θεωρείται χαμηλότερης επικινδυνότητας (Molnarne & Schroeder, 2019). Η κατάταξη αυτή βασίζεται, μεταξύ άλλων, στον δείκτη Μέγιστου Πειραματικά Ασφαλούς Διακένου (Maximum Experimental Safe Gap – MESG), ο οποίος εκφράζει το μέγιστο άνοιγμα από το οποίο δεν μεταδίδεται φλόγα. Το υδρογόνο έχει πολύ μικρή τιμή MESG, γεγονός που εξηγείται από την αυξημένη ικανότητά του να διαπερνά μικρά ανοίγματα και να μεταδίδει έκρηξη. Οι φυσικοχημικές αυτές ιδιότητες καθορίζουν τον σχεδιασμό ηλεκτρολυτών, δεξαμενών αποθήκευσης και αγωγών μεταφοράς.

Η κατηγοριοποίηση του υδρογόνου σχετίζεται με τη μέθοδο παραγωγής του και τις αντίστοιχες εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα. Το λεγόμενο «γκρι» υδρογόνο παράγεται κυρίως μέσω αναμόρφωσης μεθανίου με ατμό (Steam Methane Reforming – SMR), χωρίς δέσμευση των παραγόμενων εκπομπών, και συνδέεται με εκπομπές της τάξης των 11–13 kg CO₂ ανά kg υδρογόνου (Suer et al., 2022). Το «μπλε» υδρογόνο βασίζεται στην ίδια βασική διεργασία, αλλά ενσωματώνει τεχνολογίες δέσμευσης και αποθήκευσης διοξειδίου του άνθρακα (Carbon Capture and Storage – CCS), μειώνοντας σημαντικά τις εκπομπές, οι οποίες ωστόσο δεν μηδενίζονται πλήρως (Suer et al., 2022). Το «πράσινο» υδρογόνο παράγεται μέσω ηλεκτρόλυσης του νερού με χρήση ηλεκτρικής ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές, όπως αιολική ή ηλιακή, και εμφανίζει χαμηλό ανθρακικό αποτύπωμα, το οποίο εξαρτάται από το ενεργειακό μείγμα που χρησιμοποιείται για την ηλεκτροδότηση της διαδικασίας (Suer et al., 2022). Η συγκεκριμένη ονοματολογία αποτελεί κυρίως εργαλείο ενεργειακής πολιτικής και επικοινωνίας και όχι αυστηρό επιστημονικό ορισμό.

Πέραν των βασικών μεθόδων παραγωγής, έχουν αναπτυχθεί και εναλλακτικές τεχνολογίες, όπως η αεριοποίηση βιομάζας και η αναμόρφωση βιοαερίου, οι οποίες αξιοποιούν οργανικά υπολείμματα ως πρώτη ύλη (Hren et al., 2023). Έχουν επίσης προταθεί διεργασίες που συνδυάζουν την απομάκρυνση όξινων αερίων, όπως το υδρόθειο, με παραγωγή υδρογόνου, με στόχο τη βελτίωση του συνολικού περιβαλλοντικού αποτυπώματος. Η ποικιλία αυτή καταδεικνύει ότι το υδρογόνο δεν αποτελεί ενιαία τεχνολογική λύση, αλλά σύνολο διαφορετικών διαδρομών παραγωγής με διακριτά περιβαλλοντικά και ενεργειακά χαρακτηριστικά.

Τέλος, η ηλεκτρόλυση, δηλαδή η διάσπαση του νερού σε υδρογόνο και οξυγόνο μέσω ηλεκτρικού ρεύματος, μπορεί να πραγματοποιηθεί υπό υψηλή πίεση, μειώνοντας τις ανάγκες μεταγενέστερης συμπίεσης του παραγόμενου αερίου (Molnarne & Schroeder, 2019). Η ενεργειακή απόδοση της διαδικασίας εξαρτάται από τον τύπο του ηλεκτρολύτη. Οι ηλεκτρολύτες με μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων (Proton Exchange Membrane – PEM) και οι ηλεκτρολύτες στερεού οξειδίου (Solid Oxide Electrolysis Cells – SOEC) αποτελούν προηγμένες τεχνολογίες με υψηλότερη απόδοση και δυναμικό βελτίωσης (Suer et al., 2022). Παρά ταύτα, η συνολική ενεργειακή ισορροπία πρέπει να αξιολογείται προσεκτικά, καθώς η παραγωγή υδρογόνου είναι ενεργοβόρα διαδικασία και η περιβαλλοντική της επίδοση εξαρτάται

άμεσα από την προέλευση της χρησιμοποιούμενης ηλεκτρικής ενέργειας (Hren et al., 2023).

2.1.2 Περιβαλλοντικό και ενεργειακό αποτύπωμα

Η περιβαλλοντική αξιολόγηση του υδρογόνου πραγματοποιείται συνήθως μέσω της Ανάλυσης Κύκλου Ζωής (Life Cycle Assessment – LCA), δηλαδή μιας μεθοδολογίας που εξετάζει τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις ενός προϊόντος σε όλα τα στάδια του κύκλου ζωής του, από την παραγωγή των πρώτων υλών έως την τελική χρήση. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης δείχνουν σημαντικές διαφοροποιήσεις μεταξύ των τεχνολογιών παραγωγής. Το λεγόμενο «γκρι» υδρογόνο, που παράγεται κυρίως μέσω αναμόρφωσης μεθανίου με ατμό (Steam Methane Reforming – SMR), συνδέεται με εκπομπές της τάξης των 11–13 kg ισοδυνάμου διοξειδίου του άνθρακα (CO₂eq) ανά κιλό υδρογόνου. Όταν το υδρογόνο παράγεται μέσω αεριοποίησης άνθρακα, δηλαδή θερμοχημικής μετατροπής στερεού άνθρακα σε αέριο καύσιμο, οι εκπομπές αυξάνονται σημαντικά και μπορεί να φθάσουν τα 19–24 kg CO₂eq ανά κιλό (Suer et al., 2022).

Αντίστοιχα, το «πράσινο» υδρογόνο, το οποίο παράγεται μέσω ηλεκτρόλυσης του νερού με χρήση ηλεκτρικής ενέργειας, εμφανίζει χαμηλό ανθρακικό αποτύπωμα μόνο όταν η ηλεκτρική ενέργεια προέρχεται από ανανεώσιμες πηγές. Εάν, αντίθετα, χρησιμοποιείται ηλεκτρική ενέργεια από μείγμα υψηλής έντασης εκπομπών, δηλαδή από σύστημα ηλεκτροπαραγωγής που βασίζεται σε ορυκτά καύσιμα, τότε οι συνολικές εκπομπές μπορεί να είναι συγκρίσιμες ή και υψηλότερες από άλλες μεθόδους παραγωγής (Hren et al., 2023). Συνεπώς, ο τρόπος παραγωγής της ηλεκτρικής ενέργειας αποτελεί καθοριστικό παράγοντα για το τελικό περιβαλλοντικό αποτύπωμα του υδρογόνου.

Το ενεργειακό αποτύπωμα κάθε τεχνολογίας εξαρτάται από τα όρια του συστήματος που εξετάζονται. Εάν υπολογίζεται μόνο η ενέργεια της κύριας διεργασίας, τα αποτελέσματα διαφέρουν από εκείνα που προκύπτουν όταν συμπεριλαμβάνεται και η ενέργεια που απαιτείται για την εξόρυξη και επεξεργασία των πρώτων υλών. Στην περίπτωση της ηλεκτρόλυσης, η συνολική κατανάλωση ενέργειας μπορεί να υπερβαίνει την ενεργειακή περιεκτικότητα του παραγόμενου υδρογόνου, γεγονός που αναδεικνύει ότι πρόκειται για διαδικασία μετατροπής και αποθήκευσης ενέργειας και όχι για πρωτογενή παραγωγή (Hren et al., 2023). Επομένως, το υδρογόνο λειτουργεί

ως ενεργειακός φορέας, του οποίου η αποδοτικότητα εξαρτάται από το συνολικό σύστημα στο οποίο εντάσσεται.

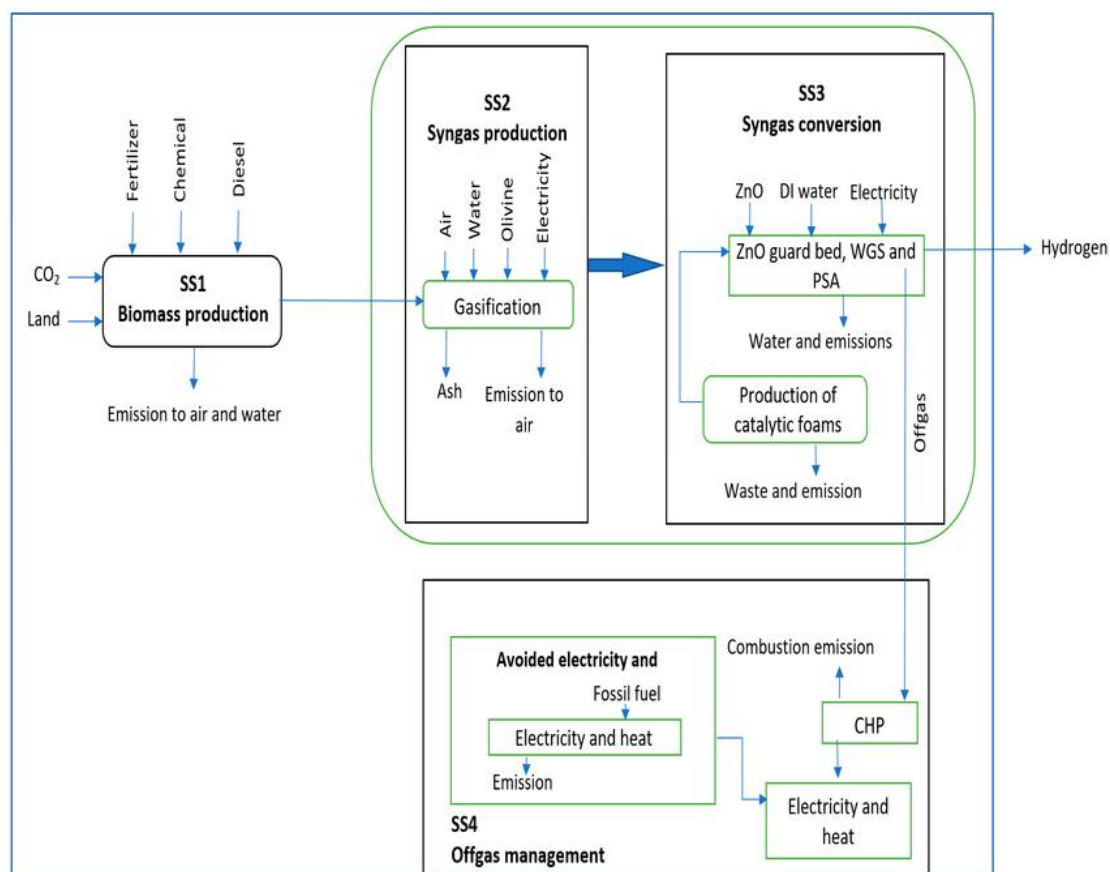
Η μεταφορά και αποθήκευση επηρεάζουν επίσης σημαντικά τις συνολικές εκπομπές. Το υδρογόνο μπορεί να μεταφέρεται είτε σε αέρια μορφή μέσω αγωγών είτε σε υγροποιημένη μορφή μετά από ψύξη σε εξαιρετικά χαμηλές θερμοκρασίες (περίπου -253°C). Η υγροποίηση είναι ιδιαίτερα ενεργοβόρα διεργασία, καθώς απαιτεί σημαντική κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας για την επίτευξη κρυογενικών συνθηκών. Αντίθετα, η μεταφορά μέσω αγωγών, όταν είναι τεχνικά εφικτή, συνδέεται συνήθως με χαμηλότερο ενεργειακό και ανθρακικό αποτύπωμα (Hren et al., 2023). Κατά συνέπεια, η επιλογή υποδομής μεταφοράς αποτελεί κρίσιμο παράγοντα βιωσιμότητας.

Η Ανάλυση Κύκλου Ζωής όπως φαίνεται και στο σχήμα 1, δεν περιορίζεται στις εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα, αλλά εξετάζει και άλλες περιβαλλοντικές κατηγορίες επιπτώσεων, όπως η οξίνιση (δηλαδή η αύξηση της οξύτητας εδαφών και υδάτων λόγω ατμοσφαιρικών ρύπων), ο ευτροφισμός (η υπερβολική συγκέντρωση θρεπτικών συστατικών σε υδάτινα οικοσυστήματα) και η τοξικότητα για τον άνθρωπο και τα οικοσυστήματα. Η πολυκριτηριακή αυτή προσέγγιση είναι απαραίτητη, διότι αποτρέπει τη μετατόπιση περιβαλλοντικών βαρών από μία κατηγορία επιπτώσεων σε άλλη (Hren et al., 2023).

Στον βιομηχανικό τομέα, και ειδικότερα στην παραγωγή χάλυβα, η χρήση υδρογόνου ως αναγωγικού μέσου, δηλαδή ως αερίου που αφαιρεί το οξυγόνο από το σιδηρομετάλλευμα, μπορεί να μειώσει σημαντικά τις εκπομπές, εφόσον το υδρογόνο παράγεται με χαμηλό ανθρακικό αποτύπωμα. Εάν, αντίθετα, χρησιμοποιείται υδρογόνο παραγόμενο από ορυκτά καύσιμα χωρίς δέσμευση εκπομπών, το συνολικό όφελος είναι περιορισμένο (Suer et al., 2022). Η σύζευξη της χρήσης υδρογόνου με καθαρή ηλεκτροπαραγωγή αποτελεί, επομένως, βασική προϋπόθεση απανθρακοποίησης.

Τέλος, οι σύγχρονες αναλύσεις προτείνουν την ενσωμάτωση και κοινωνικών διαστάσεων στην αξιολόγηση, μέσω της Κοινωνικής Ανάλυσης Κύκλου Ζωής (Social LCA), η οποία εξετάζει επιπτώσεις στην απασχόληση, στις τοπικές κοινότητες και στην υγεία. Παράλληλα, είναι αναγκαία η συγκριτική αξιολόγηση του υδρογόνου με άλλους ενεργειακούς φορείς, όπως οι ηλεκτροχημικές μπαταρίες και τα συνθετικά

καύσιμα. Το υδρογόνο μπορεί να λειτουργήσει είτε ως αποτελεσματικό εργαλείο απανθρακοποίησης είτε ως έμμεση πηγή εκπομπών, ανάλογα με το ενεργειακό και τεχνολογικό πλαίσιο παραγωγής και χρήσης του (Rosen & Koohi-Fayegh, 2016). Για τον λόγο αυτό, η τεκμηριωμένη επιλογή τεχνολογιών αποτελεί κρίσιμο ζήτημα ενεργειακής στρατηγικής και δημόσιας πολιτικής.



Σχήμα 1 Όρια κύκλου ζωής (Life Cycle Boundaries) συστήματος παραγωγής υδρογόνου από βιομάζα μέσω αεριοποίησης και μετατροπής αερίου σύνθεσης (syngas), συμπεριλαμβανομένων των σταδίων παραγωγής πρώτης ύλης (SS1), παραγωγής αερίου σύνθεσης (SS2), καθαρισμού και μετατροπής (SS3) και διαχείρισης απαερίων (SS4). Αναπαραγωγή από Rajabi Hamedani et al., (2018).

2.2 Ηλεκτρόλυση νερού ως τεχνολογία παραγωγής υδρογόνου

Η ηλεκτρόλυση του νερού αποτελεί σήμερα μία από τις βασικές τεχνολογίες παραγωγής υδρογόνου χαμηλού ανθρακικού αποτυπώματος, υπό την προϋπόθεση ότι τροφοδοτείται με ηλεκτρική ενέργεια από ανανεώσιμες πηγές. Η διεργασία συνίσταται στη διάσπαση του μορίου του νερού (H_2O) σε υδρογόνο (H_2) και οξυγόνο (O_2) μέσω εφαρμογής ηλεκτρικού ρεύματος σε κατάλληλη ηλεκτροχημική διάταξη. Κατά τη λειτουργία της δεν παράγονται άμεσες εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα· ωστόσο, το συνολικό περιβαλλοντικό αποτύπωμα εξαρτάται από την

προέλευση της ηλεκτρικής ενέργειας που χρησιμοποιείται (Shiva Kumar & Lim, 2022). Για τον λόγο αυτό, η ηλεκτρόλυση θεωρείται κεντρική τεχνολογία για την απανθρακοποίηση, δηλαδή τη μείωση των εκπομπών άνθρακα στα ενεργειακά συστήματα.

Σε αντίθεση με τη συμβατική αναμόρφωση φυσικού αερίου με ατμό (Steam Methane Reforming), η οποία παράγει υδρογόνο μέσω χημικής αντίδρασης μεθανίου και υδρατμών και συνοδεύεται από εκπομπές CO₂, η ηλεκτρόλυση επιτρέπει την παραγωγή υδρογόνου πολύ υψηλής καθαρότητας, που συχνά υπερβαίνει το 99,99%. Επιπλέον, μπορεί να λειτουργεί με ευέλικτο τρόπο, προσαρμόζοντας την ισχύ της στις διακυμάνσεις της παραγωγής από αιολικά και φωτοβολταϊκά συστήματα (El-Shafie, 2023). Για τον λόγο αυτό, εντάσσεται στις τεχνολογίες «Power-to-X», όρος που περιγράφει τη μετατροπή ηλεκτρικής ενέργειας σε άλλες μορφές ενέργειας ή καυσίμων, όπως υδρογόνο, συνθετικά καύσιμα ή χημικά προϊόντα.

Οι βασικές τεχνολογικές κατηγορίες ηλεκτρολυτών διακρίνονται με βάση το είδος του ηλεκτρολύτη, δηλαδή του υλικού που επιτρέπει τη μεταφορά ιόντων μεταξύ των ηλεκτροδίων. Οι αλκαλικοί ηλεκτρολύτες (Alkaline Water Electrolysis – AWE) χρησιμοποιούν υδατικά διαλύματα υδροξειδίου του καλίου ή του νατρίου και αποτελούν την παλαιότερη και εμπορικά ώριμη τεχνολογία. Οι ηλεκτρολύτες με μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων (Proton Exchange Membrane – PEM) βασίζονται σε στερεή πολυμερική μεμβράνη που μεταφέρει υδρογονοκατιόντα, επιτρέποντας συμπαγή σχεδίαση και υψηλή πυκνότητα ρεύματος. Οι ηλεκτρολύτες ανιοντικής μεμβράνης (Anion Exchange Membrane – AEM) λειτουργούν με παρόμοια αρχή, αλλά μεταφέρουν ανιόντα υδροξειδίου. Τέλος, οι ηλεκτρολύτες στερεού οξειδίου (Solid Oxide Electrolysis Cells – SOEC) λειτουργούν σε υψηλές θερμοκρασίες και μεταφέρουν ιόντα οξυγόνου μέσω κεραμικού υλικού (Shiva Kumar & Lim, 2022).

Κάθε τεχνολογία παρουσιάζει διαφορετικά τεχνικά και οικονομικά χαρακτηριστικά. Οι αλκαλικοί ηλεκτρολύτες διαθέτουν χαμηλότερο κεφαλαιουχικό κόστος και πολυετή βιομηχανική εμπειρία, αλλά εμφανίζουν περιορισμένη δυναμική απόκριση, δηλαδή δεν μπορούν να μεταβάλλουν γρήγορα την ισχύ λειτουργίας τους. Οι ηλεκτρολύτες PEM προσφέρουν υψηλότερη πυκνότητα ρεύματος και καλύτερη προσαρμογή σε μεταβαλλόμενες συνθήκες φόρτισης, στοιχείο κρίσιμο για διασύνδεση με μεταβλητές ανανεώσιμες πηγές. Ωστόσο, απαιτούν καταλύτες από

ευγενή μέταλλα, όπως ιρίδιο και λευκόχρυσο, γεγονός που αυξάνει το κόστος (Guo et al., 2019). Οι SOEC λειτουργούν σε θερμοκρασίες της τάξης των 800–900°C, επιτυγχάνοντας υψηλότερη θερμοδυναμική απόδοση, αλλά απαιτούν ανθεκτικά κεραμικά υλικά και μεγαλύτερους χρόνους εκκίνησης (Shiva Kumar & Lim, 2022).

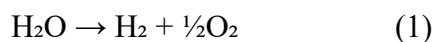
Η ηλεκτρόλυση παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα ως προς την ενσωμάτωση σε συστήματα ανανεώσιμων πηγών ενέργειας. Η δυνατότητα λειτουργίας σε μερικά φορτία επιτρέπει την αξιοποίηση πλεονάζουσας παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, η οποία διαφορετικά θα απορριπτόταν. Η ηλεκτρική ενέργεια μετατρέπεται σε χημική ενέργεια υπό μορφή υδρογόνου, το οποίο μπορεί να αποθηκευθεί και να χρησιμοποιηθεί μεταγενέστερα. Παράλληλα, το παραγόμενο οξυγόνο μπορεί να αξιοποιηθεί σε βιομηχανικές εφαρμογές, βελτιώνοντας τη συνολική οικονομική απόδοση της εγκατάστασης (El-Shafie, 2023).

Παρά τα πλεονεκτήματα, η ηλεκτρόλυση παραμένει ενεργοβόρα διεργασία. Η κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας για την παραγωγή ενός κανονικοποιημένου κυβικού μέτρου υδρογόνου (Nm^3 , δηλαδή όγκος σε κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης) κυμαίνεται συνήθως σε επίπεδα που καθορίζουν σε μεγάλο βαθμό το τελικό κόστος του παραγόμενου καυσίμου (Koronen, 2015). Άρα, η οικονομική βιωσιμότητα της τεχνολογίας εξαρτάται άμεσα από το κόστος της ηλεκτρικής ενέργειας και από τη βελτίωση της ηλεκτροχημικής απόδοσης.

Στην πράξη, η τάση που απαιτείται για τη λειτουργία ενός ηλεκτρολύτη είναι υψηλότερη από τη θερμοδυναμικά ελάχιστη τιμή, επειδή παρεμβάλλονται κινητικές και ωμικές απώλειες. Η πρόσθετη δυναμική απαίτηση που συνδέεται με την πραγματοποίηση των ηλεκτροδιακών αντιδράσεων εκφράζεται μέσω της υπέρτασης, η οποία αυξάνει την κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας. Για τον λόγο αυτό, η έρευνα επικεντρώνεται στη μείωση των υπερτάσεων και στην ανάπτυξη ανθεκτικότερων και οικονομικότερων καταλυτικών υλικών. Εξετάζεται επίσης η χρήση μη πόσιμων υδάτων, όπως υφάλμυρου ή ανακυκλωμένου νερού, ώστε να περιοριστεί η πίεση στους υδατικούς πόρους (El-Shafie, 2023).

2.2.1 Βασικές αρχές και θερμοδυναμικά χαρακτηριστικά

Η ηλεκτροχημική διάσπαση του νερού, δηλαδή η ηλεκτρόλυση, διέπεται από τις βασικές αρχές της θερμοδυναμικής και της ηλεκτροχημείας. Η συνολική αντίδραση μπορεί να γραφεί ως:



Υπό πρότυπες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης (25°C και 1 atm), η ελάχιστη θεωρητική τάση που απαιτείται για την πραγματοποίηση της αντίδρασης είναι 1,229 Volt. Η τιμή αυτή προκύπτει από τη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs (ΔG), δηλαδή του θερμοδυναμικού μεγέθους που εκφράζει το μέγιστο ωφέλιμο έργο που μπορεί να παραχθεί από μια αντίδραση (El-Shafie, 2023).

Στην πράξη, η απαιτούμενη τάση λειτουργίας είναι υψηλότερη, συνήθως μεταξύ 1,48 και 2,0 Volt, λόγω μη ιδανικών φαινομένων που εμφανίζονται στο πραγματικό σύστημα. Τα φαινόμενα αυτά περιλαμβάνουν τις υπερτάσεις ενεργοποίησης, δηλαδή την επιπλέον τάση που απαιτείται για την έναρξη και επιτάχυνση των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων στα ηλεκτρόδια, τις ωμικές απώλειες, που οφείλονται στην ηλεκτρική αντίσταση της μεμβράνης, των ηλεκτροδίων και των αγωγών, καθώς και περιορισμούς μεταφοράς μάζας, οι οποίοι σχετίζονται με τη μεταφορά ιόντων και αερίων προϊόντων στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων (Koronen, 2015). Η κατανόηση και ο περιορισμός αυτών των απωλειών αποτελούν βασική προϋπόθεση για τον σχεδιασμό αποδοτικών ηλεκτρολυτικών διατάξεων.

Η θερμοδυναμική περιγραφή της διεργασίας βασίζεται στις σχέσεις :

$$\Delta G = - n F E \quad (2)$$

$$\Delta H = \Delta G + T \Delta S \quad (3)$$

Στην πρώτη σχέση, το ΔG είναι η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας, n ο αριθμός ηλεκτρονίων που μεταφέρονται, F η σταθερά Faraday και E η αντιστρεπτή τάση. Η δεύτερη σχέση συνδέει τη μεταβολή ενθαλπίας (ΔH), δηλαδή το συνολικό ενεργειακό περιεχόμενο της αντίδρασης, με τη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας και τον όρο $T \Delta S$, όπου T είναι η απόλυτη θερμοκρασία και ΔS η μεταβολή εντροπίας. Η ενθαλπία διάσπασης του νερού ανέρχεται σε περίπου 285,8 kJ ανά mol νερού (El-Shafie, 2023). Η διαφορά μεταξύ της αντιστρεπτής τάσης (που αντιστοιχεί στο ΔG) και της θερμοουδέτερης τάσης (που αντιστοιχεί στο ΔH) εξηγεί γιατί ένα μέρος της απαιτούμενης ενέργειας μπορεί να παρέχεται υπό μορφή θερμότητας, ιδιαίτερα σε υψηλότερες θερμοκρασίες (Koronen, 2015).

Σε συστήματα ηλεκτρόλυσης στερεού οξειδίου (Solid Oxide Electrolysis Cells – SOEC), τα οποία λειτουργούν σε θερμοκρασίες της τάξης των 700–900°C, μέρος της

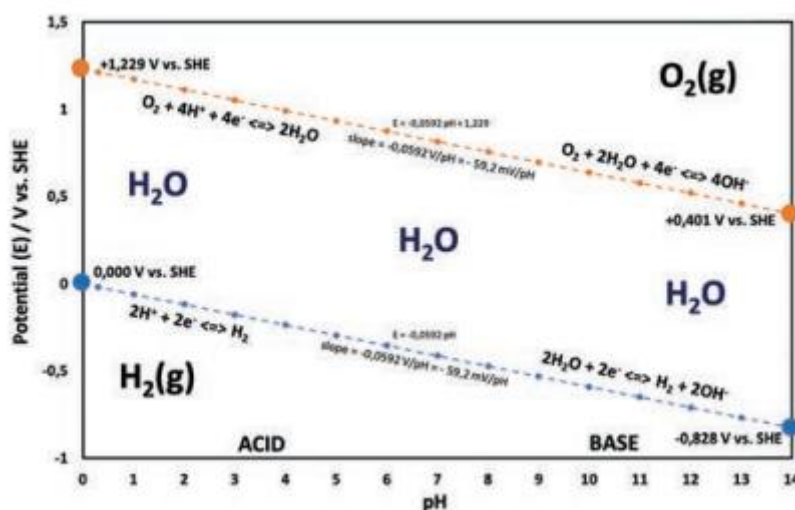
απαιτούμενης ενέργειας παρέχεται ως θερμική ενέργεια. Ως αποτέλεσμα, μειώνεται η απαίτηση σε ηλεκτρικό έργο και αυξάνεται η θεωρητική θερμοδυναμική απόδοση. Η λειτουργία σε υψηλή θερμοκρασία επιταχύνει επίσης την κινητική των αντιδράσεων στα ηλεκτρόδια.

Οι ηλεκτροχημικές απώλειες διακρίνονται σε τρεις βασικές κατηγορίες. Οι ωμικές απώλειες σχετίζονται με την ηλεκτρική αντίσταση των υλικών και εξαρτώνται από την αγωγιμότητα και το πάχος της μεμβράνης. Οι υπερτάσεις ενεργοποίησης συνδέονται με την κινητική των επιμέρους ηλεκτροχημικών αντιδράσεων, δηλαδή της αντίδρασης παραγωγής υδρογόνου στο καθοδικό ηλεκτρόδιο (Hydrogen Evolution Reaction – HER) και της αντίδρασης παραγωγής οξυγόνου στο ανοδικό ηλεκτρόδιο (Oxygen Evolution Reaction – OER) (El-Shafie, 2023). Οι απώλειες συγκέντρωσης ή μεταφοράς μάζας εμφανίζονται όταν η παροχή αντιδρώντων ή η απομάκρυνση των παραγόμενων αερίων δεν είναι επαρκής, γεγονός που μπορεί να επιδεινωθεί από τον σχηματισμό φυσαλίδων στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων (Koronen, 2015). Η επιλογή καταλύτη και η μικροδομή του ηλεκτροδίου επηρεάζουν σημαντικά την κινητική της αντίδρασης και περιγράφονται ποσοτικά μέσω της εξίσωσης Tafel, η οποία συσχετίζει την υπέρταση με την πυκνότητα ρεύματος (Shiva Kumar & Lim, 2022).

Η ενεργειακή απόδοση ενός ηλεκτρολυτικού συστήματος ορίζεται συνήθως ως ο λόγος της θεωρητικά απαιτούμενης ενέργειας του παραγόμενου υδρογόνου προς την πραγματική ηλεκτρική ενέργεια που καταναλώνεται. Σε επίπεδο ολοκληρωμένου συστήματος, οι αλκαλικοί ηλεκτρολύτες (Alkaline Water Electrolysis – AWE) επιτυγχάνουν αποδόσεις της τάξης του 60–75%, ενώ οι ηλεκτρολύτες με μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων (Proton Exchange Membrane – PEM) μπορούν να φθάσουν περίπου το 65–80%, ανάλογα με τις συνθήκες λειτουργίας (Shiva Kumar & Lim, 2022). Η λειτουργία σε αυξημένη πίεση μεταβάλλει το αναστρέψιμο δυναμικό σύμφωνα με την εξίσωση Nernst και αυξάνει ελαφρά την ηλεκτρική απαίτηση της ηλεκτρόλυσης. Παράλληλα, το H_2 παράγεται απευθείας σε υψηλότερη πίεση εξόδου, με αποτέλεσμα να περιορίζεται το έργο μεταγενέστερης μηχανικής συμπίεσης. Συνεπώς, η μείωση αφορά τις ανάγκες συμπίεσης μετά την ηλεκτρόλυση και όχι την πίεση που αναπτύσσεται κατά τη λειτουργία της κυψέλης (Guo et al., 2019).

Η θερμοδυναμική ανάλυση παρέχει επίσης κατευθύνσεις για τον σχεδιασμό ολοκληρωμένων και υβριδικών συστημάτων. Η ανάκτηση απορριπτόμενης

θερμότητας, η προθέρμανση του τροφοδοτούμενου νερού και η λειτουργία σε αυξημένη πίεση μπορούν να μειώσουν το ειδικό ενεργειακό κόστος ανά μονάδα παραγόμενου υδρογόνου (Koronen, 2015). Η συστηματική κατανόηση των θεμελιωδών αρχών επιτρέπει τη συγκριτική αξιολόγηση των τεχνολογιών και τη ρεαλιστική εκτίμηση της βιωσιμότητάς τους σε βιομηχανική κλίμακα (El-Shafie, 2023).



Σχήμα 2 Διάγραμμα δυναμικού-pH (Pourbaix diagram) του νερού υπό πρότυπες συνθήκες, που απεικονίζει τα θερμοδυναμικά όρια σταθερότητας του H_2O και τις θεωρητικές τάσεις των αντιδράσεων έκλυσης υδρογόνου (HER) και οξυγόνου (OER). Αναπαραγωγή από Chatenet et al. (2022).

2.2.2 Σύγκριση τεχνολογιών ηλεκτρόλυσης (AEL, PEM, SOEC, AEM)

Η συγκριτική αξιολόγηση των τεχνολογιών ηλεκτρόλυσης αποτελεί κρίσιμο παράγοντα για τον ορθολογικό σχεδιασμό συστημάτων παραγωγής υδρογόνου χαμηλού ανθρακικού αποτυπώματος. Κάθε τεχνολογία διαφοροποιείται ως προς την ενεργειακή απόδοση, το επίπεδο τεχνολογικής ωριμότητας, το κόστος επένδυσης και το περιβαλλοντικό αποτύπωμα σε όλο τον κύκλο ζωής της. Οι βασικές κατηγορίες περιλαμβάνουν την αλκαλική ηλεκτρόλυση νερού (Alkaline Water Electrolysis – AEL), την ηλεκτρόλυση με μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων (Proton Exchange Membrane – PEM), την ηλεκτρόλυση με ανιοντική μεμβράνη (Anion Exchange Membrane – AEM) και την ηλεκτρόλυση στερεού οξειδίου (Solid Oxide Electrolysis Cells – SOEC) (Wei et al., 2024· Schropp et al., 2024).

Η αλκαλική ηλεκτρόλυση αποτελεί την παλαιότερη και πλέον εμπορικά ώριμη τεχνολογία, με πολυετή βιομηχανική εφαρμογή. Η διεργασία πραγματοποιείται σε υδατικό διάλυμα υδροξειδίου του καλίου (KOH) ή του νατρίου (NaOH), το οποίο

λειτουργεί ως υγρός ηλεκτρολύτης και επιτρέπει τη μεταφορά ιόντων υδροξειδίου μεταξύ των ηλεκτροδίων. Τα ηλεκτρόδια κατασκευάζονται συνήθως από κράματα νικελίου, τα οποία παρουσιάζουν ικανοποιητική αντοχή σε αλκαλικό περιβάλλον. Η τεχνολογία χαρακτηρίζεται από σχετικά χαμηλό κεφαλαιουχικό κόστος και μεγάλη διάρκεια ζωής, που μπορεί να υπερβαίνει τις 60.000 ώρες λειτουργίας. Ωστόσο, παρουσιάζει περιορισμένη δυναμική απόκριση, δηλαδή αδυναμία ταχείας μεταβολής ισχύος, και χαμηλότερες πυκνότητες ρεύματος σε σύγκριση με άλλες τεχνολογίες (Guo et al., 2019). Παρά τα μειονεκτήματα, παραμένει ιδιαίτερα κατάλληλη για εγκαταστάσεις μεγάλης κλίμακας με σταθερό φορτίο.

Η ηλεκτρόλυση με μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων (PEM) βασίζεται σε στερεή πολυμερική μεμβράνη, η οποία επιτρέπει τη μεταφορά πρωτονίων από το ανοδικό προς το καθοδικό ηλεκτρόδιο. Η διάταξη αυτή επιτυγχάνει υψηλές πυκνότητες ρεύματος και ταχεία απόκριση σε μεταβολές φορτίου, χαρακτηριστικά που καθιστούν την τεχνολογία κατάλληλη για διασύνδεση με μεταβλητές ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, όπως αιολικά και φωτοβολταϊκά συστήματα (Guo et al., 2019). Η λειτουργία της PEM απαιτεί καταλύτες από ευγενή μέταλλα, κυρίως λευκόχρυσο και ιρίδιο, γεγονός που αυξάνει το κόστος και δημιουργεί εξάρτηση από πρώτες ύλες περιορισμένης διαθεσιμότητας. Μελέτες ανάλυσης κύκλου ζωής δείχνουν ότι η παραγωγή αυτών των καταλυτών αποτελεί σημαντικό σημείο περιβαλλοντικής επιβάρυνσης, ιδίως σε κατηγορίες όπως η τοξικότητα και η εξάντληση πόρων (Wei et al., 2024).

Η τεχνολογία ηλεκτρόλυσης με ανιοντική μεμβράνη (AEM) επιδιώκει να συνδυάσει τα πλεονεκτήματα των δύο προηγούμενων τεχνολογιών. Χρησιμοποιεί στερεή μεμβράνη που μεταφέρει ιόντα υδροξειδίου, επιτρέποντας λειτουργία σε ήπια αλκαλικό περιβάλλον χωρίς ανάγκη ευγενών μετάλλων ως καταλυτών. Με αυτόν τον τρόπο μειώνεται η εξάρτηση από μέταλλα της ομάδας του λευκόχρυσου, γεγονός που βελτιώνει το προφίλ κρισιμότητας πρώτων υλών. Ωστόσο, η τεχνολογία βρίσκεται ακόμη σε χαμηλότερο επίπεδο τεχνολογικής ωριμότητας και αντιμετωπίζει ζητήματα μακροχρόνιας σταθερότητας των μεμβρανών, με διάρκεια ζωής που παραμένει περιορισμένη σε σύγκριση με τις ώριμες λύσεις (Schropp et al., 2024· Wei et al., 2024).

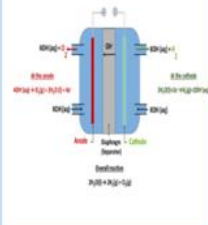
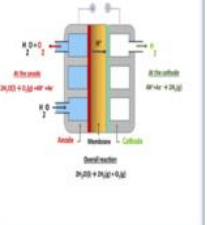
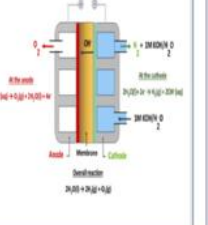
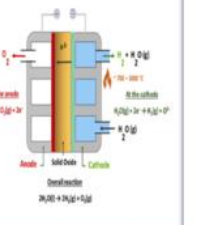
Η ηλεκτρόλυση στερεού οξειδίου (SOEC) διαφοροποιείται ουσιαστικά ως προς τις συνθήκες λειτουργίας, καθώς πραγματοποιείται σε υψηλές θερμοκρασίες, συνήθως μεταξύ 700 και 900°C. Σε αυτές τις θερμοκρασίες, μέρος της απαιτούμενης ενέργειας παρέχεται υπό μορφή θερμότητας, με αποτέλεσμα να μειώνεται το απαιτούμενο ηλεκτρικό έργο και να αυξάνεται η θεωρητική ενεργειακή απόδοση. Η τεχνολογία βασίζεται σε κεραμικούς ηλεκτρολύτες που μεταφέρουν ιόντα οξυγόνου και παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον για βιομηχανικές εφαρμογές όπου υπάρχει διαθέσιμη απορριπτόμενη θερμότητα. Ωστόσο, η θερμική καταπόνηση των υλικών, οι μεγάλοι χρόνοι εκκίνησης και η περιορισμένη ευελιξία λειτουργίας αποτελούν σημαντικές τεχνικές προκλήσεις (Schropp et al., 2024).

Η σύγκριση των τεχνολογιών δεν μπορεί να βασίζεται αποκλειστικά στην ηλεκτρική απόδοση. Η κατανάλωση υλικών, η κρισιμότητα πρώτων υλών, η διάρκεια ζωής και η δυνατότητα ανακύκλωσης αποτελούν εξίσου σημαντικές παραμέτρους. Οι τεχνολογίες PEM απαιτούν μεγαλύτερες ποσότητες τιτανίου, λευκόχρυσου και ιριδίου, ενώ οι AEL και AEM βασίζονται κυρίως σε χάλυβα και νικέλιο. Οι SOEC χρησιμοποιούν κεραμικά υλικά με βάση το νικέλιο και τη ζirkονία. Η ανάλυση κρισιμότητας δείχνει ότι η επιλογή υλικών επηρεάζει σημαντικά τη μακροπρόθεσμη βιωσιμότητα των τεχνολογιών (Schropp et al., 2024).

Η ενεργειακή κατανάλωση σε επίπεδο ολοκληρωμένου συστήματος εκφράζεται συνήθως σε κιλοβατώρες ανά κιλό παραγόμενου υδρογόνου και αποτελεί καθοριστικό παράγοντα του τελικού ανθρακικού αποτυπώματος, δεδομένου ότι η ηλεκτρική ενέργεια αντιπροσωπεύει το μεγαλύτερο μέρος των εκπομπών σε όλο τον κύκλο ζωής (Wei et al., 2024). Σε συστήματα όπου η ηλεκτρική ενέργεια προέρχεται από ανανεώσιμες πηγές, οι διαφορές μεταξύ τεχνολογιών περιορίζονται κυρίως σε ζητήματα κόστους και υλικών. Αντίθετα, σε δίκτυα υψηλής έντασης εκπομπών, η απόδοση αποκτά καθοριστικό ρόλο.

Η επιχειρησιακή ευελιξία αποτελεί επίσης κρίσιμο κριτήριο, ιδίως σε ενεργειακά συστήματα με υψηλή διείσδυση ανανεώσιμων πηγών. Οι τεχνολογίες PEM και AEM μπορούν να λειτουργούν σε ευρύ φάσμα φορτίων με γρήγορη απόκριση, ενώ οι αλκαλικές μονάδες εμφανίζουν μεγαλύτερους περιορισμούς. Οι SOEC, λόγω της υψηλής θερμοκρασίας λειτουργίας, χαρακτηρίζονται από σημαντική θερμική

αδράνεια, γεγονός που περιορίζει την καταλληλότητά τους για δυναμικά συστήματα (Schropp et al., 2024).

	Alkaline water electrolysis (AEL)	Proton Exchange Membrane (PEM)	Anion-Exchange Membrane (AEM)	Solid Oxide Electrolysis (SOE)
Electrolyte	Alkaline LIQUID	Acidic Solid (Polymer)	Alkaline Solid (Polymer)	O ²⁻ Conducting Solid (Ceramic)
				
Operating Temperature (°C)	20-80	20-200	50-80	700 - 1000
Efficiency (%)	59-70	65 - 82	50 - 70	up to 100
Advantages	Low capital cost, relatively stable, mature technology	Compact design, fast response, High purity H ₂ (99.99%)	Uses non-precious metal catalysts, acidic conditions reduces equipment corrosion	Enhanced kinetics and thermodynamics
Disadvantages	Corrosive electrolyte, gas permeation, slow dynamics	High cost polymeric membranes, acidic conditions (need to noble metals)	Slower kinetics, Lower ionic conductivity compared to PEM	Direct production of syngas, High capital costs (advanced materials required for high temperatures), Material degradation at high temperatures (increased maintenance).
Applicability	Commercial	Near-term Commercialization	Small- to medium-scale	Laboratory scale

Σχήμα 3 Σύγκριση των τεχνολογιών ηλεκτρόλυσης AWE, PEM, AEM και SOE. Αναπαραγωγή από Baragh et al., (2024).

2.2.3 Πλεονεκτήματα και περιορισμοί της αλκαλικής ηλεκτρόλυσης

Η αλκαλική ηλεκτρόλυση νερού (Alkaline Water Electrolysis – AEL) αποτελεί την παλαιότερη και τεχνολογικά ωριμότερη μέθοδο παραγωγής υδρογόνου μέσω ηλεκτροχημικής διάσπασης του νερού. Η διεργασία πραγματοποιείται σε υδατικό διάλυμα υδροξειδίου του καλίου (KOH) ή υδροξειδίου του νατρίου (NaOH), το οποίο λειτουργεί ως υγρός ηλεκτρολύτης και επιτρέπει τη μεταφορά ιόντων υδροξειδίου (OH⁻) μεταξύ των ηλεκτροδίων. Τα ηλεκτρόδια κατασκευάζονται συνήθως από νικέλιο ή κράματα νικελίου, δηλαδή από μη ευγενή μέταλλα, γεγονός που μειώνει σημαντικά το κόστος σε σύγκριση με τεχνολογίες που απαιτούν λευκόχρυσο ή ιρίδιο, όπως η ηλεκτρόλυση με μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων (Brauns & Turek, 2020).

Η μακροχρόνια βιομηχανική εφαρμογή της AEL έχει οδηγήσει σε αξιόπιστα συστήματα μεγάλης κλίμακας, με διάρκεια ζωής που μπορεί να υπερβαίνει τις 60.000 ώρες λειτουργίας υπό κατάλληλες συνθήκες συντήρησης. Επιπλέον, η τεχνολογία

παρουσιάζει σχετική ανθεκτικότητα σε ακαθαρσίες του τροφοδοτούμενου νερού, γεγονός που περιορίζει τις απαιτήσεις προεπεξεργασίας και διευκολύνει τη χρήση της σε βιομηχανικά περιβάλλοντα.

Ένα από τα βασικά πλεονεκτήματα της αλκαλικής ηλεκτρόλυσης είναι το χαμηλό κόστος υλικών. Οι ηλεκτροκαταλύτες που επιταχύνουν τις αντιδράσεις παραγωγής υδρογόνου και οξυγόνου βασίζονται σε στοιχεία όπως το νικέλιο, ο σίδηρος και το κοβάλτιο, τα οποία είναι ευρέως διαθέσιμα και δεν ανήκουν στα λεγόμενα «κρίσιμα μέταλλα» της ομάδας του λευκόχρυσου (Lohmann-Richters et al., 2021). Η χρήση κοινών δομικών υλικών, όπως ο ανθρακούχος χάλυβας και τα κράματα νικελίου, επιτρέπει την κατασκευή μονάδων ισχύος πολλών μεγαβάτ με σχετικά απλή και δοκιμασμένη αρχιτεκτονική.

Ως προς την ενεργειακή απόδοση, οι σύγχρονοι αλκαλικοί ηλεκτρολύτες καταναλώνουν συνήθως μεταξύ 50 και 78 κιλοβαττωρών (kWh) ηλεκτρικής ενέργειας ανά κιλό παραγόμενου υδρογόνου σε επίπεδο ολοκληρωμένου συστήματος. Η πραγματική κατανάλωση εξαρτάται από τη θερμοκρασία λειτουργίας, τη συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη και τον σχεδιασμό του κελιού (Brauns & Turek, 2020). Η υιοθέτηση διατάξεων «μηδενικού διακένου» (zero-gap), στις οποίες μειώνεται η απόσταση μεταξύ ηλεκτροδίων και διαφράγματος, έχει συμβάλει στη μείωση των ωμικών απωλειών, δηλαδή των απωλειών που οφείλονται στην ηλεκτρική αντίσταση των υλικών.

Παρά τα πλεονεκτήματα, η AEL εμφανίζει περιορισμούς στη δυναμική λειτουργία. Τα περισσότερα συστήματα μπορούν να λειτουργούν σε εύρος μερικού φορτίου περίπου 15–100% της ονομαστικής ισχύος. Σε χαμηλά ρεύματα, αυξάνεται η πιθανότητα ανάμιξης των παραγόμενων αερίων, καθώς μικρές ποσότητες υδρογόνου και οξυγόνου μπορούν να διαχέονται μέσω του διαφράγματος που τα διαχωρίζει (Brauns & Turek, 2020). Εάν η συγκέντρωση ξένου αερίου υπερβεί ορισμένα όρια ασφαλείας, μπορεί να δημιουργηθούν εύφλεκτα μίγματα, γεγονός που επιβάλλει αυστηρό έλεγχο λειτουργίας.

Η πυκνότητα ρεύματος, δηλαδή το ηλεκτρικό ρεύμα ανά μονάδα επιφάνειας ηλεκτροδίου, είναι συνήθως χαμηλότερη στην AEL σε σύγκριση με την τεχνολογία με μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων. Τυπικές τιμές κυμαίνονται περίπου μεταξύ 0,2 και 0,5 Ampere ανά τετραγωνικό εκατοστό (A/cm^2), γεγονός που οδηγεί σε

μεγαλύτερες διαστάσεις στοίβας για δεδομένη παραγωγή (Lohmann-Richters et al., 2021). Η αύξηση της θερμοκρασίας μπορεί να βελτιώσει την αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη και την κινητική των αντιδράσεων, αλλά ταυτόχρονα αυξάνει τον κίνδυνο διάβρωσης και υποβάθμισης των υλικών.

Η πυκνότητα ρεύματος συνδέεται άμεσα με τον θεωρητικό ρυθμό παραγωγής H_2 μέσω του νόμου του Faraday, $\dot{n}(H_2) = I/(2F)$. Ενδεικτικά, για ενεργό επιφάνεια ηλεκτροδίου 100 cm^2 , πυκνότητα ρεύματος 10 mA cm^{-2} αντιστοιχεί σε συνολικό ρεύμα 1 A και, για φαρανταϊκή απόδοση 100%, σε θεωρητική παραγωγή περίπου $0,0187\text{ mol H}_2\text{ h}^{-1}$ ή $0,42\text{ NL h}^{-1}$ σε κανονικές συνθήκες. Στις τυπικές πυκνότητες ρεύματος της AEL, $0,2\text{--}0,5\text{ A cm}^{-2}$, η ίδια επιφάνεια αντιστοιχεί σε $20\text{--}50\text{ A}$ και θεωρητική παραγωγή περίπου $0,37\text{--}0,93\text{ mol H}_2\text{ h}^{-1}$, δηλαδή $8,4\text{--}20,9\text{ NL h}^{-1}$. Η σύγκριση αυτή δείχνει γιατί οι μετρήσεις σε 10 mA cm^{-2} είναι χρήσιμες για την εργαστηριακή αξιολόγηση καταλυτών, αλλά δεν αποτυπώνουν από μόνες τους τη λειτουργία σε βιομηχανικά σχετικές πυκνότητες ρεύματος (Lohmann-Richters et al., 2021).

Η διαχείριση του καυστικού διαλύματος υδροξειδίου του καλίου ή νατρίου αποτελεί πρακτική πρόκληση. Το αλκαλικό περιβάλλον απαιτεί ανθεκτικά υλικά, συστήματα ανακυκλοφορίας και τακτικό έλεγχο της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη (Brauns & Turek, 2020). Επιπλέον, η παρουσία υγρού ηλεκτρολύτη καθιστά τη γρήγορη εκκίνηση και παύση λειτουργίας πιο σύνθετη σε σχέση με τεχνολογίες που βασίζονται σε στερεές μεμβράνες.

Η ενσωμάτωση της AEL σε συστήματα με υψηλή διεύθυνση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας απαιτεί κατάλληλο σχεδιασμό ισχύος και ελέγχου. Η απευθείας σύζευξη με φωτοβολταϊκά συστήματα είναι τεχνικά εφικτή, ωστόσο οι έντονες διακυμάνσεις ισχύος από αιολικά πάρκα μπορεί να επηρεάσουν την απόδοση και την καθαρότητα των παραγόμενων αερίων (Brauns & Turek, 2020). Για τον λόγο αυτό, χρησιμοποιούνται μετατροπείς ισχύος που εξομαλύνουν τις διακυμάνσεις και συστήματα ελέγχου που διατηρούν ασφαλείς συνθήκες λειτουργίας.

Από οικονομική άποψη, η αλκαλική ηλεκτρόλυση παραμένει σήμερα ιδιαίτερα ανταγωνιστική για εγκαταστάσεις μεγάλης κλίμακας, ιδίως σε εφαρμογές που απαιτούν συνεχή και σταθερή παραγωγή υδρογόνου, όπως η παραγωγή αμμωνίας ή η τροφοδοσία βιομηχανικών διεργασιών. Το σχετικά χαμηλό κόστος επένδυσης, η

διαθεσιμότητα προμηθευτών και η τεχνολογική ωριμότητα αντισταθμίζουν τους περιορισμούς σε ευελιξία και πυκνότητα ρεύματος (Brauns & Turek, 2020).

2.3 Ηλεκτροκαταλυτικές αντιδράσεις σε αλκαλικό περιβάλλον

Οι ηλεκτροκαταλυτικές διεργασίες σε αλκαλικά διαλύματα αποτελούν βασικό επιστημονικό υπόβαθρο για τεχνολογίες καθαρής ενέργειας, όπως η αλκαλική ηλεκτρόλυση νερού και οι αλκαλικές κυψέλες καυσίμου. Ως «ηλεκτροκατάλυση» ορίζεται η επιτάχυνση μιας ηλεκτροχημικής αντίδρασης μέσω κατάλληλου καταλύτη στην επιφάνεια ηλεκτροδίου. Στα αλκαλικά μέσα, δηλαδή σε υδατικά διαλύματα που περιέχουν ιόντα υδροξειδίου (OH^-), η συγκέντρωση ελεύθερων πρωτονίων (H^+) είναι εξαιρετικά χαμηλή λόγω του υψηλού pH. Η ιδιότητα αυτή διαφοροποιεί ουσιαστικά τον μηχανισμό των αντιδράσεων σε σχέση με τα όξινα διαλύματα, όπου τα πρωτόνια είναι άμεσα διαθέσιμα. Στο αλκαλικό περιβάλλον, το ίδιο το μόριο του νερού συμμετέχει ενεργά στη μεταφορά φορτίου και στη δημιουργία ενδιάμεσων ειδών, γεγονός που επηρεάζει την κινητική των αντιδράσεων και επιβάλλει διαφορετικές απαιτήσεις ως προς τη σύσταση και τη δομή των καταλυτών (Strmcnik et al., 2016).

Κατά την ηλεκτρόλυση του νερού πραγματοποιούνται δύο βασικές ημιαντιδράσεις. Στην κάθοδο λαμβάνει χώρα η αντίδραση έκλυσης υδρογόνου (Hydrogen Evolution Reaction – HER), δηλαδή η ηλεκτροχημική παραγωγή υδρογόνου μέσω αναγωγής του νερού. Στην άνοδο πραγματοποιείται η αντίδραση έκλυσης οξυγόνου (Oxygen Evolution Reaction – OER), κατά την οποία το νερό οξειδώνεται και παράγεται οξυγόνο. Και οι δύο αντιδράσεις είναι πολυσταδιακές και περιλαμβάνουν σχηματισμό και απορρόφηση ενδιάμεσων ειδών στην επιφάνεια του καταλύτη. Σε αλκαλικά μέσα η κινητική τους είναι γενικά βραδύτερη σε σύγκριση με όξινα συστήματα, διότι η αρχική διάσπαση του δεσμού O–H του νερού απαιτεί πρόσθετη ενέργεια. Ιδιαίτερα η αντίδραση έκλυσης οξυγόνου θεωρείται θερμοδυναμικά και κινητικά πιο απαιτητική, καθώς περιλαμβάνει τετραηλεκτρονική μεταφορά και πολλαπλά ενδιάμεσα στάδια (Liang et al., 2021).

Η κατανόηση των μηχανισμών HER και OER σε αλκαλικό περιβάλλον είναι καθοριστική για τον ορθολογικό σχεδιασμό καταλυτών υψηλής απόδοσης. Ο όρος «ορθολογικός σχεδιασμός» αναφέρεται στη συστηματική επιλογή υλικών και επιφανειακών δομών με βάση θεμελιώδεις αρχές φυσικοχημείας και όχι σε εμπειρική δοκιμή-σφάλμα. Η σύσταση του καταλύτη, η ηλεκτρονική του δομή και η μορφολογία της επιφάνειας επηρεάζουν τη δέσμευση των ενδιάμεσων ειδών και,

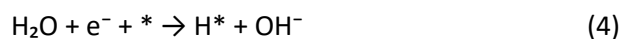
κατά συνέπεια, την απαιτούμενη υπέρταση, δηλαδή την επιπλέον τάση που απαιτείται πέραν της θεωρητικής τιμής για την πραγματοποίηση της αντίδρασης. Επομένως, η βελτίωση της ηλεκτροκαταλυτικής δραστηριότητας και της μακροχρόνιας σταθερότητας των υλικών αποτελεί κεντρικό ερευνητικό πεδίο για την αποδοτική λειτουργία συστημάτων αλκαλικής ηλεκτρόλυσης και κυψελών καυσίμου (Strmcnik et al., 2016· Liang et al., 2021).

2.3.1 Αντίδραση έκλυσης υδρογόνου (HER)

Η HER σε αλκαλικό περιβάλλον διαφέρει μηχανιστικά από την αντίστοιχη αντίδραση σε όξινο μέσο, κυρίως επειδή το πρωτόνιο δεν παρέχεται απευθείας από το ηλεκτρολύτη αλλά προκύπτει από τη διάσπαση του νερού. Αυτό εισάγει ένα επιπλέον ενεργειακό φράγμα, καθιστώντας την αντίδραση γενικά βραδύτερη (Strmcnik et al., 2016).

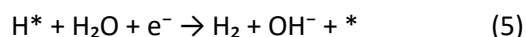
Ο συνολικός μηχανισμός περιγράφεται μέσω τριών στοιχειωδών σταδίων:

Στάδιο Volmer (ηλεκτροχημική διάσπαση νερού)



Σε αυτό το στάδιο πραγματοποιείται η προσρόφηση υδρογόνου (H^*) σε ενεργή θέση στην επιφάνεια του καταλύτη (*), ενώ παράγεται ιόν υδροξειδίου. Το στάδιο αυτό συχνά είναι το βραδύν βήμα σε αλκαλικά μέσα, επειδή απαιτεί θραύση δεσμού O-H (Dubouis & Grimaud, 2019). (Σχήμα 4).

Στάδιο Heyrovsky (ηλεκτροχημική εκρόφηση)



Εδώ, το προσροφημένο υδρογόνο αντιδρά με ένα μόριο νερού και ένα ηλεκτρόνιο για την παραγωγή μοριακού υδρογόνου.

Στάδιο Tafel (χημική ανασύνδεση)



Δύο προσροφημένα άτομα υδρογόνου συνενώνονται χημικά για τον σχηματισμό H_2 .

Η σχετική συμβολή των σταδίων Heyrovsky και Tafel εξαρτάται από τη φύση του καταλύτη και εκφράζεται πειραματικά μέσω της κλίσης Tafel. Σε αλκαλικά μέσα,

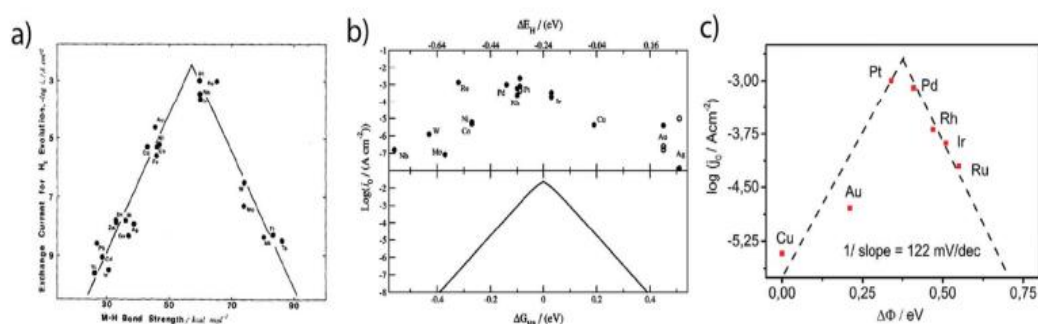
τιμές $\sim 120 \text{ mV dec}^{-1}$ υποδεικνύουν ότι το στάδιο Volmer είναι ρυθμοκαθοριστικό (Dubouis & Grimaud, 2019). (Σχήμα 4).

Διλειτουργικοί καταλύτες (bifunctional mechanism)

Η βελτίωση της HER σε αλκαλικό περιβάλλον συχνά επιτυγχάνεται μέσω διλειτουργικών επιφανειών. Για παράδειγμα, ο συνδυασμός μετάλλων με καλή προσρόφηση υδρογόνου (π.χ. Ni, Pt) με οξυφιλικές φάσεις (π.χ. Ni(OH)_2) προάγει τη διάσπαση του νερού και τη μεταφορά OH^- μακριά από την επιφάνεια (Dubouis & Grimaud, 2019).

Επίδραση μορφολογίας και ηλεκτρονικής δομής

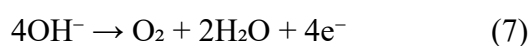
Νανοδομημένα υλικά, κράματα και ετεροδομές ρυθμίζουν τη θέση της d-ζώνης και συνεπώς την ισχύ δεσμού με τα ενδιαμέσα είδη. Υψηλή ειδική επιφάνεια αυξάνει την πυκνότητα ενεργών θέσεων, ενώ τα όρια κόκκων και οι ατέλειες μπορούν να λειτουργούν ως ενεργά κέντρα διάσπασης νερού.



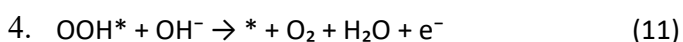
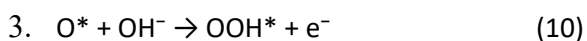
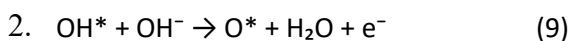
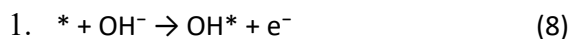
Σχήμα 4 Volcano plots της αντίδρασης έκλυσης υδρογόνου (HER) που απεικονίζουν τη συσχέτιση μεταξύ της καταλυτικής δραστηριότητας και της ισχύος δεσμού υδρογόνου (ΔE ή ΔG_{H^*}), σύμφωνα με την αρχή Sabatier. Η μέγιστη δραστηριότητα παρατηρείται για ενδιάμεσες τιμές ενέργειας προσρόφησης, ενώ η κλίση Tafel ($\sim 120 \text{ mV dec}^{-1}$) υποδηλώνει μηχανισμό Volmer ως ρυθμοκαθοριστικό στάδιο. Αναπαραγωγή από Nørskov et al., (2005).

2.3.2 Αντίδραση έκλυσης οξυγόνου (OER)

Η OER αποτελεί την ανοδική ημιαντίδραση της ηλεκτρόλυσης και χαρακτηρίζεται από πολυηλεκτρονικό μηχανισμό τεσσάρων βημάτων, γεγονός που την καθιστά κινητικά αργή και ενεργειακά απαιτητική. Σε αλκαλικό περιβάλλον, η συνολική αντίδραση είναι:



Ο μηχανισμός περιλαμβάνει διαδοχικά προσροφημένα ενδιάμεσα είδη στην επιφάνεια του καταλύτη (*):



Τα ενεργειακά διαγράμματα αποτελούν βασικό εργαλείο κατανόησης της αντίδρασης έκλυσης οξυγόνου (OER), καθώς αποτυπώνουν τα επιμέρους στάδια της ηλεκτροκαταλυτικής διεργασίας και τις αντίστοιχες μεταβολές ελεύθερης ενέργειας. Η θεωρητική ελάχιστη τάση για την OER ανέρχεται σε 1,23 V, ωστόσο στην πράξη απαιτείται υψηλότερη εφαρμοζόμενη τάση, γνωστή ως υπέρταση. Η ανάγκη αυτή προκύπτει από τους ενεργειακούς φραγμούς που σχετίζονται με τον σχηματισμό και τη σταθεροποίηση των ενδιάμεσων ειδών OH^* , O^* και OOH^* στην επιφάνεια του καταλύτη. Η συνολική υπέρταση καθορίζεται κυρίως από το στάδιο με τη μεγαλύτερη μεταβολή ελεύθερης ενέργειας, το οποίο λειτουργεί ως ρυθμοκαθοριστικό βήμα της αντίδρασης (Liang et al., 2021).

Σημαντικό ρόλο στον περιορισμό της απόδοσης των καταλυτών διαδραματίζουν οι σχέσεις κλιμάκωσης (scaling relations), οι οποίες εκφράζουν τη γραμμική συσχέτιση μεταξύ των ενεργειών προσρόφησης των ενδιάμεσων ειδών OH^* και OOH^* . Η συσχέτιση αυτή δεν επιτρέπει την ανεξάρτητη βελτιστοποίηση όλων των επιμέρους σταδίων της αντίδρασης, με αποτέλεσμα να προκύπτει ένα θεωρητικό κατώφλι υπέρτασης περίπου 0,37 V για τα οξείδια μετάλλων μετάπτωσης (Liang et al., 2021). Εξαιτίας αυτού του περιορισμού, η σχεδίαση νέων καταλυτών εστιάζει στη βελτίωση της ηλεκτρονικής δομής και της επιφανειακής χημείας ώστε να επιτυγχάνεται η βέλτιστη ισορροπία μεταξύ προσρόφησης και αποδέσμευσης των ενδιάμεσων ειδών.

Σε αλκαλικά περιβάλλοντα, ιδιαίτερα υψηλή ηλεκτροκαταλυτική δραστηριότητα εμφανίζουν τα οξείδια και υδροξείδια μετάλλων μετάπτωσης, όπως το νικέλιο, ο σίδηρος και το κοβάλτιο. Μεταξύ αυτών, οι φάσεις NiFeOOH θεωρούνται από τις πιο αποδοτικές για την αντίδραση έκλυσης οξυγόνου, καθώς παρουσιάζουν βελτιστοποιημένη ηλεκτρονική δομή και ευνοϊκή προσρόφηση των ενδιάμεσων ειδών,

γεγονός που μειώνει τα ενεργειακά εμπόδια και ενισχύει τη συνολική κινητική της αντίδρασης.

Η απόδοση των ηλεκτροκαταλυτικών αντιδράσεων, τόσο της HER όσο και της OER, δεν εξαρτάται αποκλειστικά από τη χημική σύσταση του καταλύτη αλλά επηρεάζεται από ένα σύνολο φυσικοχημικών παραμέτρων. Η ηλεκτρονική δομή του υλικού αποτελεί καθοριστικό παράγοντα, καθώς η θέση της d-ζώνης επηρεάζει την ισχύ προσρόφησης των ενδιάμεσων ειδών και συνεπώς τη δραστηριότητα του καταλύτη (Strmcnik et al., 2016). Παράλληλα, η μορφολογία και η επιφανειακή δομή διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο, αφού νανοδομημένα υλικά, πορώδεις δομές και επιφανειακές ατέλειες αυξάνουν την ηλεκτροχημικά ενεργό επιφάνεια και διευκολύνουν τη μεταφορά φορτίου.

Εξίσου σημαντική είναι η αλληλεπίδραση του καταλύτη με τον ηλεκτρολύτη. Η δομή της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας και η αποτελεσματική μεταφορά ιόντων υδροξειδίου (OH^-) επηρεάζουν άμεσα την κινητική των αντιδράσεων, ιδιαίτερα στην περίπτωση της HER σε αλκαλικό περιβάλλον (Dubouis & Grimaud, 2019). Τέλος, η σταθερότητα των καταλυτικών υλικών αποτελεί κρίσιμο παράγοντα για τη μακροχρόνια λειτουργία των συστημάτων ηλεκτρόλυσης. Οξειδωτικές συνθήκες, φαινόμενα διάβρωσης και πιθανές αναδιατάξεις της επιφάνειας μπορούν να επηρεάσουν την απόδοση των καταλυτών με την πάροδο του χρόνου, ιδίως κατά την OER, όπου οι συνθήκες λειτουργίας είναι ιδιαίτερα απαιτητικές.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 – ΚΑΙΝΟΤΟΜΑ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΓΙΑ ΑΛΚΑΛΙΚΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗ

3.1 Κριτήρια σχεδιασμού και απαιτήσεις ηλεκτροκαταλυτών

Η αλκαλική ηλεκτρόλυση νερού συνιστά μία τεχνολογικά ώριμη αλλά ταυτόχρονα δυναμικά εξελισσόμενη μέθοδο παραγωγής υδρογόνου, η αποδοτικότητα της οποίας εξαρτάται καθοριστικά από τα ηλεκτροκαταλυτικά υλικά που χρησιμοποιούνται στα ηλεκτρόδια. Παρότι η βασική αρχή λειτουργίας της διεργασίας είναι θερμοδυναμικά απλή, η πραγματική ενεργειακή απαίτηση καθορίζεται από τις κινητικές δυσκολίες των αντιδράσεων έκλυσης υδρογόνου (HER) και έκλυσης οξυγόνου (OER), οι οποίες λαμβάνουν χώρα σε έντονα αλκαλικό περιβάλλον. Ως εκ τούτου, ο σχεδιασμός ηλεκτροκαταλυτών δεν αποτελεί απλώς μία επιλογή υλικού, αλλά μία σύνθετη διαδικασία βελτιστοποίησης που συνδυάζει χημική σύσταση, δομική αρχιτεκτονική και διεπιφανειακή συμπεριφορά.

Κεντρικός στόχος στον σχεδιασμό καταλυτικών υλικών είναι η ελαχιστοποίηση της απαιτούμενης υπέρτασης. Η υπέρταση αντανακλά την απόκλιση από τη θεωρητική τιμή διάσπασης του νερού και συνδέεται άμεσα με τα ενεργειακά φράγματα των επιμέρους σταδίων της αντίδρασης. Σε αλκαλικό μέσο, η HER περιλαμβάνει ως αρχικό και συχνά βραδύ βήμα τη διάσπαση του μορίου του νερού (βήμα Volmer), γεγονός που καθιστά κρίσιμη τη δυνατότητα του καταλύτη να διευκολύνει τη ρήξη του δεσμού O–H. Ταυτόχρονα, η επιφάνεια πρέπει να προσροφά το ενδιάμεσο υδρογόνο με τέτοιο τρόπο ώστε να αποφεύγεται είτε η υπερβολικά ισχυρή δέσμευση, που θα παρεμπόδιζε την αποδέσμευση H_2 , είτε η υπερβολικά ασθενής αλληλεπίδραση, που θα καθιστούσε δυσχερή τον σχηματισμό του ενδιάμεσου H^* . Η ισορροπία αυτή αποτυπώνεται στη λεγόμενη «σχέση ηφαιστείου», σύμφωνα με την οποία η μέγιστη δραστηριότητα επιτυγχάνεται σε ενδιάμεσες τιμές ενέργειας προσρόφησης.

Η έννοια της ορθολογικής ρύθμισης της ενέργειας προσρόφησης έχει ενισχυθεί σημαντικά μέσω θεωρητικών προσεγγίσεων, όπως οι υπολογισμοί θεωρίας συναρτησιακού πυκνότητας, οι οποίοι επιτρέπουν τη συσχέτιση ηλεκτρονικής δομής και καταλυτικής συμπεριφοράς (Ying et al., 2022). Η αξιοποίηση περιγραφικών παραμέτρων (descriptors) και η ανάπτυξη μοντέλων πρόβλεψης έχουν καταστήσει εφικτή τη στοχευμένη επιλογή συνθέσεων και δομών, μετατοπίζοντας την έρευνα από την εμπειρική δοκιμή προς τη θεμελιωμένη σχεδιαστική στρατηγική.

Παράλληλα με τη βελτιστοποίηση της ενδογενούς δραστικότητας, εξίσου σημαντική είναι η αύξηση της ηλεκτροχημικά ενεργής επιφάνειας. Η νανοδομή διαδραματίζει εδώ καίριο ρόλο. Η μείωση του μεγέθους των σωματιδίων αυξάνει το ποσοστό επιφανειακών ατόμων, ενώ η ελεγχόμενη σύνθεση μορφολογιών με αυξημένη τραχύτητα ή πορώδη αρχιτεκτονική ενισχύει τον αριθμό των προσβάσιμων ενεργών κέντρων. Όπως έχει επισημανθεί, το ρεύμα που αναπτύσσεται σε ένα ηλεκτρόδιο εξαρτάται όχι μόνο από την ειδική δραστικότητα αλλά και από τη συνολική διαθέσιμη επιφάνεια του καταλύτη (Ozoemena, 2016). Συνεπώς, η στρατηγική διασποράς μεταλλικών φάσεων σε υποστρώματα υψηλής ειδικής επιφάνειας αποτελεί βασικό εργαλείο σχεδιασμού.

Η αυξημένη καταλυτική δραστικότητα συχνά συνδέεται με την παρουσία μεγαλύτερης πυκνότητας ατόμων χαμηλού συντονισμού στην επιφάνεια ενός υλικού. Τα άτομα χαμηλού συντονισμού είναι εκείνα που δεν περιβάλλονται από τον μέγιστο δυνατό αριθμό γειτονικών ατόμων, όπως συμβαίνει στο εσωτερικό του κρυσταλλικού πλέγματος. Εξαιτίας αυτής της «ατελούς» τους κατάστασης, διαθέτουν ελεύθερους δεσμούς και υψηλότερη επιφανειακή ενέργεια, γεγονός που τα καθιστά περισσότερο χημικά δραστικά και ικανά να προσροφούν αντιδρώντα μόρια.

Η κρυσταλλογραφική δομή της επιφάνειας αποτελεί έναν ακόμη καθοριστικό παράγοντα που επηρεάζει τη δραστικότητα. Κάθε κρυσταλλογραφικό επίπεδο (facet) χαρακτηρίζεται από διαφορετική ατομική διάταξη και διαφορετικό βαθμό «συσκευασίας» των ατόμων. Ορισμένα επίπεδα είναι πιο «πυκνά», με άτομα υψηλού συντονισμού και σχετικά ομαλή μορφολογία, ενώ άλλα εμφανίζουν αυξημένη παρουσία βαθμίδων, ακμών, γωνιών και δομικών ασυνεχειών. Οι δομικές αυτές ατέλειες λειτουργούν ως ενεργά κέντρα, επειδή περιλαμβάνουν άτομα χαμηλού συντονισμού με αυξημένη χημική δραστικότητα.

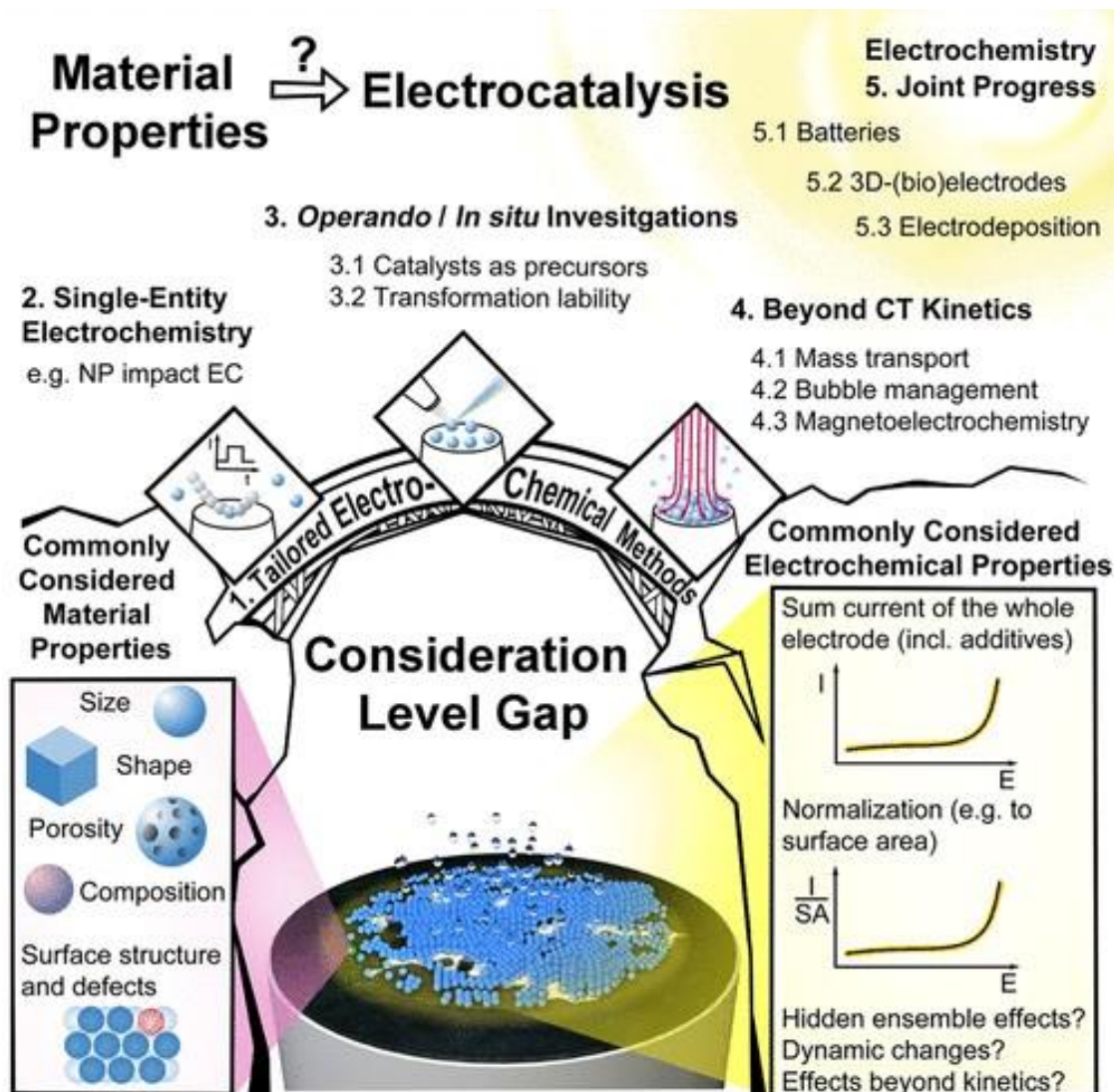
Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι επιφάνειες υψηλού δείκτη (high-index facets), οι οποίες διαθέτουν πολύπλοκη γεωμετρία και μεγάλη πυκνότητα βαθμίδων και ακμών. Εξαιτίας αυτής της μορφολογίας, περιέχουν σημαντικά μεγαλύτερο ποσοστό ατόμων χαμηλού συντονισμού σε σύγκριση με τις επιφάνειες χαμηλού δείκτη. Ως αποτέλεσμα, συχνά επιδεικνύουν ενισχυμένη καταλυτική δραστικότητα, καθώς προσφέρουν περισσότερα και ενεργειακά ευνοϊκότερα σημεία για προσρόφηση και ενεργοποίηση των αντιδρώντων ειδών (Ozoemena, 2016).

Η ελεγχόμενη σύνθεση νανοκρυστάλλων με στοχευμένη έκθεση επιφανειών υψηλού δείκτη αποτελεί βασική στρατηγική στον σύγχρονο μορφολογικό έλεγχο των καταλυτικών υλικών. Μέσω κατάλληλων συνθηκών ανάπτυξης (π.χ. επιλογή πρόδρομων ενώσεων, επιφανειοδραστικών ουσιών και παραμέτρων θερμοκρασίας), είναι δυνατή η ρύθμιση της μορφολογίας και η μεγιστοποίηση της έκθεσης ενεργών κέντρων, οδηγώντας σε υλικά με βελτιωμένες καταλυτικές ιδιότητες.

Ωστόσο, η δραστηριότητα από μόνη της δεν επαρκεί. Η μακροχρόνια σταθερότητα σε έντονα αλκαλικό περιβάλλον αποτελεί εξίσου κρίσιμη απαίτηση. Οι ηλεκτρολύτες υψηλής συγκέντρωσης υδροξειδίων δημιουργούν συνθήκες που ευνοούν τη διάβρωση, την αναδιάταξη επιφανειακών ειδών ή ακόμη και τη σταδιακή απώλεια ενεργού υλικού. Για τον λόγο αυτό, η μηχανική συνοχή, η ισχυρή πρόσφυση στο υπόστρωμα και η χημική ανθεκτικότητα αποτελούν αδιαπραγμάτευτα κριτήρια. Πρόσφατες προσεγγίσεις προτείνουν τη χρήση «προκαταλυτών» που μετατρέπονται *in situ* στην ενεργή φάση, διατηρώντας παράλληλα δομική σταθερότητα (Linnemann et al., 2021).

Εξίσου σημαντική είναι η διαχείριση της μεταφοράς μάζας και της απομάκρυνσης των παραγόμενων αερίων. Η συσσώρευση φυσαλίδων H_2 και O_2 στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου μπορεί να μειώσει την πραγματική ενεργή επιφάνεια και να αυξήσει την τοπική αντίσταση. Η αρχιτεκτονική του ηλεκτροδίου, η διαβροχή της επιφάνειας και η τρισδιάστατη δομή του υλικού επηρεάζουν καθοριστικά την αποκόλληση και απομάκρυνση των φυσαλίδων. Σύγχρονες ηλεκτροχημικές προσεγγίσεις υπογραμμίζουν ότι η βελτιστοποίηση δεν περιορίζεται στη σύσταση του υλικού, αλλά επεκτείνεται στη γεωμετρία και στη λειτουργική διάταξη του ηλεκτροδίου (Linnemann et al., 2021).

Τέλος, η οικονομική βιωσιμότητα και η περιβαλλοντική συμβατότητα συνιστούν απαραίτητες παραμέτρους. Η αντικατάσταση πολύτιμων μετάλλων από αφθονότερα μεταβατικά μέταλλα, η αξιοποίηση διμεταλλικών ή πολυμεταλλικών συστημάτων και η ανάπτυξη ατομικά διασκορπισμένων καταλυτών υψηλής απόδοσης αποτελούν στρατηγικές που επιδιώκουν τη βελτίωση της σχέσης κόστους–απόδοσης (Ying et al., 2022). Η ρύθμιση της ηλεκτρονικής δομής μέσω κραματοποίησης ή ετεροατομικής ενσωμάτωσης επιτρέπει τον λεπτομερή έλεγχο της αλληλεπίδρασης με τα αντιδρώντα είδη, ενισχύοντας τη συνολική αποδοτικότητα.



Σχήμα 5 Σχηματική απεικόνιση της σχέσης μεταξύ ιδιοτήτων υλικού και ηλεκτροκαταλυτικής απόδοσης, καθώς και της ανάγκης γεφύρωσης του "consideration level gap" μέσω προηγμένων ηλεκτροχημικών και δομικών τεχνικών χαρακτηρισμού. Αναπαραγωγή από Linnemann et al., (2021).

3.2 Ηλεκτροκαταλυτικά συστήματα που χρησιμοποιούνται στην αλκαλική ηλεκτρόλυση

Η αλκαλική ηλεκτρόλυση νερού βασίζεται στη συνεργιστική λειτουργία ηλεκτροδίων, ηλεκτρολύτη και καταλυτικών επιφανειών, με στόχο τη βελτίωση της κινητικής των αντιδράσεων έκλυσης υδρογόνου (HER) και οξυγόνου (OER). Τα ηλεκτροκαταλυτικά συστήματα που χρησιμοποιούνται δεν αποτελούν απλώς μεμονωμένα υλικά, αλλά ολοκληρωμένες διατάξεις που συνδυάζουν χημική σύσταση, μορφολογία και αρχιτεκτονική ηλεκτροδίου. Η επιλογή τους επηρεάζει άμεσα την υπέρταση, τη σταθερότητα και τη συνολική ενεργειακή απόδοση της διεργασίας.

Ένα βασικό κριτήριο κατηγοριοποίησης των ηλεκτροκαταλυτικών συστημάτων αφορά τη φύση των ενεργών υλικών. Τα ευγενή μέταλλα αποτέλεσαν τα πρώτα υλικά υψηλής απόδοσης, με το λευκόχρυσο να θεωρείται πρότυπο καταλύτη για την αντίδραση HER λόγω της βέλτιστης ενέργειας προσρόφησης υδρογόνου. Παρότι παρουσιάζουν εξαιρετικά χαμηλές υπερτάσεις και υψηλή δραστικότητα, η περιορισμένη διαθεσιμότητα και το υψηλό κόστος τους καθιστούν δύσκολη την εφαρμογή τους σε μεγάλη κλίμακα, οδηγώντας την έρευνα προς εναλλακτικά συστήματα (Gao et al., 2024). Η ίδια τάση παρατηρείται και για την OER, όπου οξειδία ιριδίου και ρουθηνίου εμφανίζουν υψηλή απόδοση αλλά περιορίζονται από οικονομικούς παράγοντες.

Η μετάβαση προς καταλύτες βασισμένους σε μεταβατικά μέταλλα αποτελεί κεντρική κατεύθυνση της σύγχρονης έρευνας. Συστήματα που βασίζονται σε νικέλιο, σίδηρο και κοβάλτιο εμφανίζουν σημαντική ηλεκτροκαταλυτική δραστικότητα σε αλκαλικό περιβάλλον, ενώ παρουσιάζουν σαφώς χαμηλότερο κόστος. Το νικέλιο χρησιμοποιείται ευρέως ως βασικό υλικό ηλεκτροδίων λόγω της καλής αγωγιμότητας, της ανθεκτικότητας και της σχετικής καταλυτικής δραστικότητας. Παράλληλα, η προσθήκη άλλων στοιχείων οδηγεί σε σημαντική βελτίωση των ιδιοτήτων. Για παράδειγμα, κράματα και ενώσεις NiFe παρουσιάζουν υψηλή δραστικότητα για την OER, ενώ συστήματα NiMo ή NiCo εμφανίζουν ενισχυμένη απόδοση για την HER, μέσω τροποποίησης της ηλεκτρονικής δομής και των ενεργών κέντρων (Gao et al., 2024).

Τα διμεταλλικά και πολυμεταλλικά συστήματα αποτελούν ιδιαίτερα σημαντική κατηγορία ηλεκτροκαταλυτικών διατάξεων. Η συνδυαστική δράση διαφορετικών μετάλλων δημιουργεί συνεργιστικά φαινόμενα, τα οποία οδηγούν σε βελτιωμένη καταλυτική δραστικότητα. Η παρουσία πολλαπλών στοιχείων επιτρέπει τη ρύθμιση της ενέργειας προσρόφησης των ενδιάμεσων ειδών, επηρεάζοντας άμεσα τον μηχανισμό των αντιδράσεων HER και OER. Επιπλέον, τα πολυμεταλλικά συστήματα εμφανίζουν συχνά αυξημένη σταθερότητα σε σύγκριση με μονομεταλλικούς καταλύτες, στοιχείο κρίσιμο για εφαρμογές μεγάλης διάρκειας λειτουργίας.

Μια άλλη βασική κατηγορία αφορά τα οξειδία και υδροοξειδία μετάλλων. Τα υλικά αυτά χρησιμοποιούνται κυρίως ως καταλύτες για την OER, λόγω της ικανότητάς τους να διευκολύνουν τη μεταφορά ηλεκτρονίων και να σταθεροποιούν τα ενδιάμεσα

οξυγονούχα είδη. Οξείδια μετάλλων μεταβατικής σειράς, καθώς και μικτά οξείδια τύπου perovskite, παρουσιάζουν αυξημένο ενδιαφέρον λόγω της ευελιξίας στη δομή και τη σύστασή τους. Η δυνατότητα τροποποίησης της κρυσταλλικής δομής και της ηλεκτρονικής κατανομής καθιστά τα υλικά αυτά ιδιαίτερα προσαρμόσιμα στις απαιτήσεις της ηλεκτροκατάλυσης.

Εξίσου σημαντικά είναι τα νιτρίδια, φωσφίδια και σουλφίδια μετάλλων, τα οποία αποτελούν σύγχρονες εναλλακτικές λύσεις υψηλής απόδοσης. Τα υλικά αυτά παρουσιάζουν μεταλλικό χαρακτήρα αγωγιμότητας και ευνοϊκή αλληλεπίδραση με τα αντιδρώντα μόρια. Για παράδειγμα, σουλφίδια μετάλλων όπως το Co_3S_4 έχουν δείξει αυξημένη δραστηριότητα, ιδιαίτερα όταν εμφανίζουν νανοδομημένη μορφολογία που ενισχύει την πυκνότητα ενεργών κέντρων και τη μεταφορά φορτίου (Li et al., 2024). Αντίστοιχα, νιτρίδια και φωσφίδια νικελίου ή κοβαλτίου χρησιμοποιούνται ευρέως ως καταλύτες HER, λόγω της υψηλής αγωγιμότητας και της σταθερότητάς τους σε αλκαλικό περιβάλλον.

Τα υβριδικά και νανοδομημένα ηλεκτροκαταλυτικά συστήματα αποτελούν την πλέον εξελιγμένη κατηγορία. Σε αυτές τις διατάξεις, συνδυάζονται διαφορετικά υλικά και δομές με στόχο τη μεγιστοποίηση της απόδοσης. Η χρήση νανοςύνθετων υλικών επιτρέπει την αύξηση της ειδικής επιφάνειας και της πυκνότητας ενεργών κέντρων, ενώ παράλληλα βελτιώνει τη μεταφορά μάζας και ηλεκτρονίων. Υποστρώματα άνθρακα, μεταλλο-οργανικά πλαίσια (MOFs) και νανοδομημένα αφρώδη ηλεκτρόδια αποτελούν χαρακτηριστικά παραδείγματα. Η νανοδομή επηρεάζει σημαντικά τη δραστηριότητα, καθώς μειώνει τις διαδρομές διάχυσης και διευκολύνει την απομάκρυνση των παραγόμενων αερίων.

Η αρχιτεκτονική των ηλεκτροδίων αποτελεί επίσης κρίσιμο στοιχείο των ηλεκτροκαταλυτικών συστημάτων. Στη σύγχρονη έρευνα, παρατηρείται μετάβαση από απλά επίπεδα ηλεκτρόδια σε πορώδεις και τρισδιάστατες δομές, όπως αφροί νικελίου ή πλέγματα. Οι δομές αυτές επιτρέπουν μεγαλύτερη επιφάνεια επαφής με τον ηλεκτρολύτη και καλύτερη διαχείριση φυσαλίδων αερίου. Επιπλέον, η ενσωμάτωση των καταλυτών σε διατάξεις τύπου membrane-electrode assembly (MEA) ή σε ηλεκτροχημικά κελιά ροής επιτρέπει πιο ρεαλιστική αξιολόγηση της απόδοσης υπό συνθήκες που προσεγγίζουν τη βιομηχανική εφαρμογή (ACS Energy Letters, 2024).

Ένα σημαντικό χαρακτηριστικό των σύγχρονων ηλεκτροκαταλυτικών συστημάτων είναι η προσαρμογή τους σε διαφορετικές διαμορφώσεις ηλεκτρολύτων. Εκτός από την κλασική αλκαλική ηλεκτρόλυση (AWE), έχουν αναπτυχθεί συστήματα με μεμβράνες ανταλλαγής ανιόντων (AEM) και πρωτονίων (PEM), τα οποία διαφοροποιούνται ως προς τη φύση του ηλεκτρολύτη και τη λειτουργία των ηλεκτροδίων. Παρότι οι τεχνολογίες αυτές διαφέρουν, αντιμετωπίζουν κοινές προκλήσεις που σχετίζονται με τη σταθερότητα και την απόδοση των καταλυτών, γεγονός που αναδεικνύει τη σημασία του ορθολογικού σχεδιασμού των ηλεκτροκαταλυτικών υλικών (ACS Energy Letters, 2024).

Η ανάπτυξη ηλεκτροκαταλυτικών συστημάτων δεν περιορίζεται μόνο στη βελτίωση της δραστηριότητας, αλλά επεκτείνεται και στη μείωση της ενεργειακής κατανάλωσης μέσω εναλλακτικών αντιδράσεων. Σε ορισμένες περιπτώσεις, η αντικατάσταση της OER με θερμοδυναμικά ευνοϊκότερες αντιδράσεις οξείδωσης οδηγεί σε σημαντική μείωση της απαιτούμενης τάσης λειτουργίας. Παραδείγματα περιλαμβάνουν την οξείδωση οργανικών ενώσεων ή ανόργανων ιόντων, τα οποία μπορούν να συνδυαστούν με την παραγωγή υδρογόνου, προσφέροντας νέες προοπτικές για αποδοτικότερα συστήματα (Li et al., 2024).

3.3 Μεταλλικοί καταλύτες

Οι μεταλλικοί ηλεκτροκαταλύτες αποτελούν θεμελιώδη κατηγορία υλικών για την αλκαλική ηλεκτρόλυση νερού, καθώς συνδυάζουν υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, ικανοποιητική χημική σταθερότητα και δυνατότητα ρύθμισης της ηλεκτρονικής τους δομής μέσω κραματοποίησης. Σε αντίθεση με τα ευγενή μέταλλα, τα οποία παρουσιάζουν εξαιρετική καταλυτική δραστηριότητα αλλά υψηλό κόστος και περιορισμένη διαθεσιμότητα, τα μεταβατικά μέταλλα πρώτης σειράς προσφέρουν μια τεχνοοικονομικά βιώσιμη εναλλακτική για εφαρμογές μεγάλης κλίμακας παραγωγής υδρογόνου.

Στην αλκαλική ηλεκτρόλυση, οι αντιδράσεις έκλυσης υδρογόνου (HER) και έκλυσης οξυγόνου (OER) λαμβάνουν χώρα σε διαφορετικά ηλεκτρόδια και καθορίζουν τη συνολική ενεργειακή απόδοση του συστήματος. Η καταλυτική δραστηριότητα των μεταλλικών υλικών εξαρτάται από τη σύσταση, τη μορφολογία, τη διασπορά των ενεργών κέντρων και, κυρίως, από την ηλεκτρονική δομή της επιφάνειας. Η τροποποίηση αυτών των παραμέτρων μέσω κραματοποίησης ή συνδυασμού διαφορετικών μεταλλικών στοιχείων επιτρέπει τη βελτιστοποίηση της ενέργειας

προσρόφησης των ενδιάμεσων ειδών και τη μείωση της υπέρτασης (Chen et al., 2022).

Στο πλαίσιο αυτό, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι καταλύτες με βάση το νικέλιο, καθώς και οι συνδυασμοί του με άλλα μεταβατικά μέταλλα όπως ο σίδηρος, το κοβάλτιο και το μολυβδαίνιο. Τα υλικά αυτά χαρακτηρίζονται από υψηλή αφθονία, χαμηλό κόστος και καλή σταθερότητα σε αλκαλικό περιβάλλον, γεγονός που τα καθιστά κατάλληλα για βιώσιμες τεχνολογίες ηλεκτρόλυσης.

3.3.1 Καταλύτες με βάση το νικέλιο και κράματα Ni

Το νικέλιο αποτελεί το κυριότερο μεταλλικό στοιχείο που χρησιμοποιείται σε αλκαλικούς ηλεκτρολύτες, λόγω της υψηλής ανθεκτικότητάς του σε διαβρωτικές συνθήκες και της ικανότητάς του να συμμετέχει ενεργά σε ηλεκτροκαταλυτικές διεργασίες. Σε αλκαλικό μέσο, η επιφάνεια του νικελίου καλύπτεται από στρώματα οξειδίων και υδροξειδίων (NiO , Ni(OH)_2), τα οποία επηρεάζουν άμεσα τη δραστηριότητα και τον μηχανισμό της αντίδρασης. Η κατάσταση οξείδωσης της επιφάνειας καθορίζει τη διαθεσιμότητα ενεργών κέντρων και τη δυνατότητα προσρόφησης ενδιάμεσων ειδών, επηρεάζοντας σημαντικά τη συμπεριφορά του καταλύτη (Oshchepkov et al., 2020).

Η ηλεκτροχημική συμπεριφορά του νικελίου σε αλκαλικό περιβάλλον χαρακτηρίζεται από αναστρέψιμες μεταβολές μεταξύ μεταλλικής και υδροξειδικής μορφής σε συγκεκριμένα δυναμικά, γεγονός που συνδέεται άμεσα με τη δραστηριότητά του στις αντιδράσεις ηλεκτροδίων (Oshchepkov et al., 2020). Η δυνατότητα σχηματισμού ενδιάμεσων ειδών Ni-OH και η ρύθμιση της επιφανειακής οξείδωσης θεωρούνται κρίσιμοι παράγοντες για τη βελτίωση της καταλυτικής απόδοσης.

Η κραματοποίηση του νικελίου με άλλα μέταλλα αποτελεί καθοριστική στρατηγική βελτίωσης της δραστηριότητας. Η εισαγωγή δευτέρου μετάλλου οδηγεί σε μεταβολή της ηλεκτρονικής δομής του Ni μέσω ηλεκτρονικής αλληλεπίδρασης και τροποποίησης του d-band, με αποτέλεσμα τη ρύθμιση της ενέργειας προσρόφησης των αντιδρώντων ειδών. Ιδιαίτερα τα διμεταλλικά συστήματα Ni-Fe και Ni-Co έχουν αποδειχθεί ιδιαίτερα αποτελεσματικά, παρουσιάζοντας συνεργιστικά φαινόμενα που ενισχύουν τη δραστηριότητα και τη σταθερότητα (Bian et al., 2017).

Στα διμεταλλικά συστήματα Ni–M (M = Fe, Co, Cu κ.ά.), το δεύτερο μέταλλο μπορεί να λειτουργήσει είτε ως τροποποιητής της ηλεκτρονικής δομής είτε ως ενεργό κέντρο που συνεργάζεται με το νικέλιο. Η παρουσία σιδήρου, για παράδειγμα, έχει συσχετισθεί με σημαντική αύξηση της δραστηρότητας σε αντιδράσεις οξείδωσης, μέσω ανακατανομής φορτίου και δημιουργίας ευνοϊκότερων ενεργειακών καταστάσεων στην επιφάνεια (Chen et al., 2022).

Παράλληλα, τριαδικά συστήματα που περιλαμβάνουν Fe, Co και Ni έχουν αναδειχθεί ως ιδιαίτερα υποσχόμενα, καθώς ο συνδυασμός των τριών μετάλλων οδηγεί σε ενισχυμένα συνεργιστικά φαινόμενα και βελτιωμένη ηλεκτρονική αγωγιμότητα. Η ταυτόχρονη παρουσία τους μπορεί να τροποποιήσει τη δομή του ενεργού κέντρου και να μειώσει τα ενεργειακά φράγματα της αντίδρασης, βελτιώνοντας τη συνολική καταλυτική απόδοση (Wang et al., 2023).

Σε ποσοτικούς όρους, τα NiMo-based κράματα συγκαταλέγονται στις αποδοτικότερες μη ευγενείς επιλογές για την HER: στη βιβλιογραφία αναφέρονται τυπικά υπερτάσεις η_{10} περίπου 20–80 mV και κλίσεις Tafel 30–60 mV dec⁻¹, ενώ για NiCo-based κράματα και υδροξείδια τα αντίστοιχα εύρη είναι περίπου 70–180 mV και 50–100 mV dec⁻¹. Τα εύρη αυτά εξαρτώνται από τη σύσταση, το υπόστρωμα, τη φόρτιση καταλύτη και τον ηλεκτρολύτη, αλλά παρέχουν σαφέστερη ποσοτική εικόνα της επίδρασης της κραματοποίησης στην κινητική της HER (Durovič et al., 2021).

3.4 Διμεταλλικά και πολυμεταλλικά συστήματα

Τα διμεταλλικά και πολυμεταλλικά καταλυτικά συστήματα αποτελούν μία από τις σημαντικότερες κατευθύνσεις εξέλιξης των σύγχρονων ηλεκτροκαταλυτών για εφαρμογές αλκαλικής ηλεκτρόλυσης νερού. Σε αντίθεση με τους μονομεταλλικούς καταλύτες, οι οποίοι συχνά εμφανίζουν περιορισμούς ως προς τη δραστηρότητα, την εκλεκτικότητα και τη σταθερότητα, τα συστήματα που βασίζονται σε συνδυασμό δύο ή περισσότερων μετάλλων παρουσιάζουν βελτιωμένες φυσικοχημικές ιδιότητες και αυξημένη καταλυτική απόδοση. Η δυνατότητα ελέγχου της σύστασης, της μορφολογίας και της ηλεκτρονικής δομής των διμεταλλικών υλικών επιτρέπει την ανάπτυξη «σχεδιασμένων» καταλυτών με βελτιστοποιημένη συμπεριφορά σε ηλεκτροχημικές διεργασίες.

Η χρήση διμεταλλικών και πολυμεταλλικών καταλυτών βασίζεται στην αρχή ότι ο συνδυασμός διαφορετικών μετάλλων μπορεί να οδηγήσει σε ιδιότητες που δεν

αποτελούν απλώς το άθροισμα των ιδιοτήτων των επιμέρους συστατικών. Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μεταλλικών φάσεων δημιουργούν νέες ενεργές θέσεις, τροποποιούν την ηλεκτρονική δομή της επιφάνειας και επηρεάζουν την ενέργεια προσρόφησης των ενδιάμεσων ειδών. Ως αποτέλεσμα, τα διμεταλλικά συστήματα παρουσιάζουν συχνά υψηλότερη δραστικότητα και μεγαλύτερη σταθερότητα σε σχέση με τα μονομεταλλικά ανάλογα (De et al., 2016).

Ταυτόχρονα, η χρήση αφθόνων μεταβατικών μετάλλων, όπως το νικέλιο, ο σίδηρος και το κοβάλτιο, επιτρέπει τη δημιουργία οικονομικά βιώσιμων καταλυτικών συστημάτων για εφαρμογές παραγωγής πράσινου υδρογόνου. Τα μέταλλα αυτά έχουν υψηλή ικανότητα σχηματισμού κραμάτων μεταξύ τους, γεγονός που διευκολύνει την ανάπτυξη ποικίλων συνθέσεων και δομών με προσαρμοσμένες ιδιότητες (De et al., 2016).

3.4.1 Συνεργιστικά φαινόμενα και μηχανισμοί

Κεντρική έννοια στη λειτουργία των διμεταλλικών και πολυμεταλλικών καταλυτών αποτελεί το συνεργιστικό φαινόμενο. Ο όρος αυτός χρησιμοποιείται για να περιγράψει την περίπτωση κατά την οποία η καταλυτική δραστικότητα, εκλεκτικότητα ή σταθερότητα ενός διμεταλλικού συστήματος υπερβαίνει την αντίστοιχη απόδοση των επιμέρους μονομεταλλικών συστατικών. Το συνεργιστικό αποτέλεσμα προκύπτει από την αλληλεπίδραση των μεταλλικών φάσεων και τη δημιουργία νέων ενεργών κέντρων με τροποποιημένη ηλεκτρονική και γεωμετρική δομή (Ellert et al., 2014).

Η εισαγωγή δεύτερου μετάλλου σε ένα μονομεταλλικό σύστημα οδηγεί σε μεταβολή της επιφανειακής δομής και της ηλεκτρονικής κατανομής φορτίου, γεγονός που επηρεάζει την προσρόφηση των αντιδρώντων ειδών και των ενδιάμεσων προϊόντων. Οι μεταβολές αυτές μπορεί να οδηγήσουν σε μείωση των ενεργειακών φραγμάτων των επιμέρους σταδίων της αντίδρασης και, συνεπώς, σε αύξηση της καταλυτικής δραστικότητας. Σε ορισμένες περιπτώσεις, η δραστικότητα ενός διμεταλλικού καταλύτη μπορεί να είναι πολλαπλάσια εκείνης των αντίστοιχων μονομεταλλικών καταλυτών, γεγονός που αποδίδεται σε μη αθροιστική ενίσχυση της καταλυτικής απόδοσης (Ellert et al., 2014).

Οι βασικοί μηχανισμοί που ευθύνονται για τα συνεργιστικά φαινόμενα περιλαμβάνουν την ηλεκτρονική αλληλεπίδραση μεταξύ των μετάλλων, τη

γεωμετρική αναδιάταξη της επιφάνειας και τη δημιουργία νέων ενεργών θέσεων. Η ηλεκτρονική αλληλεπίδραση οδηγεί σε μετατόπιση της ζώνης d και σε τροποποίηση της ενέργειας προσρόφησης των ενδιάμεσων ειδών, ενώ η γεωμετρική αναδιάταξη μπορεί να δημιουργήσει νέες θέσεις χαμηλού συντονισμού που λειτουργούν ως ενεργά κέντρα. Επιπλέον, η παρουσία διαφορετικών μετάλλων μπορεί να διευκολύνει διαδοχικά στάδια της αντίδρασης, με το κάθε μέταλλο να δρα σε διαφορετικό βήμα της καταλυτικής διεργασίας (Nanda & Yi, 2024).

Χαρακτηριστικό ποσοτικό παράδειγμα συνεργιστικής δράσης αποτελεί το NiFe-LDH. Σε συγκριτική operando μελέτη, NiFe-LDH με αναλογία Ni:Fe περίπου 3:1 εμφάνισε υπέρταση η_{10} 348 mV για την OER, τιμή κατά 225 mV χαμηλότερη από την αντίστοιχη του NiOOH. Η διαφορά αυτή συνδέθηκε με τη δημιουργία γεφυρωμένων ενεργών κέντρων Fe–O–Ni και με ευνοϊκότερη ηλεκτρονική δομή για τα ενδιάμεσα στάδια της OER, παρέχοντας άμεση ποσοτική ένδειξη της συνέργειας Fe–Ni (Dionigi et al., 2020).

Η συνεργιστική δράση δεν περιορίζεται μόνο στη δραστηριότητα αλλά επεκτείνεται και στη σταθερότητα των καταλυτών. Η εισαγωγή δεύτερου μετάλλου μπορεί να μειώσει τη συσσωμάτωση των σωματιδίων, να ενισχύσει τη μηχανική αντοχή και να βελτιώσει την ανθεκτικότητα έναντι διάβρωσης. Ως αποτέλεσμα, τα διμεταλλικά συστήματα παρουσιάζουν συχνά μεγαλύτερη διάρκεια ζωής και σταθερότητα υπό συνθήκες λειτουργίας ηλεκτρολυτικών συστημάτων (Ellert et al., 2014).

3.4.2 Συστήματα NiFe, NiCo και συναφή

Μεταξύ των διαφόρων διμεταλλικών συνδυασμών, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα συστήματα NiFe και NiCo, καθώς και συναφή πολυμεταλλικά συστήματα που περιλαμβάνουν μεταβατικά μέταλλα πρώτης σειράς. Τα συστήματα αυτά χαρακτηρίζονται από υψηλή καταλυτική δραστηριότητα, καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα και αυξημένη σταθερότητα σε αλκαλικό περιβάλλον, γεγονός που τα καθιστά κατάλληλα για εφαρμογές ηλεκτρόλυσης νερού.

Το νικέλιο παρουσιάζει υψηλή ικανότητα σχηματισμού κραμάτων με πολλά μεταβατικά μέταλλα, γεγονός που επιτρέπει τη δημιουργία ποικίλων διμεταλλικών συνδυασμών με προσαρμοσμένες ιδιότητες. Η ενσωμάτωση σιδήρου ή κοβαλτίου στο πλέγμα του νικελίου οδηγεί σε μεταβολές της ηλεκτρονικής δομής και της κατανομής φορτίου, οι οποίες επηρεάζουν την ενέργεια προσρόφησης των ενδιάμεσων ειδών και τη συνολική καταλυτική συμπεριφορά (De et al., 2016).

Τα συστήματα NiFe παρουσιάζουν ιδιαίτερα υψηλή δραστηριότητα σε αντιδράσεις οξείδωσης, γεγονός που αποδίδεται στη συνεργιστική αλληλεπίδραση μεταξύ των δύο μετάλλων και στη δημιουργία ενεργών θέσεων με ευνοϊκή ηλεκτρονική δομή. Η παρουσία σιδήρου μπορεί να τροποποιήσει την επιφανειακή ηλεκτρονική κατανομή του νικελίου και να διευκολύνει τη μεταφορά ηλεκτρονίων κατά τη διάρκεια της αντίδρασης, οδηγώντας σε μείωση της υπέρτασης και αύξηση της αποδοτικότητας.

Αντίστοιχα, τα συστήματα NiCo χαρακτηρίζονται από υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα και πολλαπλές οξειδοαναγωγικές καταστάσεις, οι οποίες ευνοούν τη συμμετοχή τους σε ηλεκτροχημικές διεργασίες. Η συνδυασμένη παρουσία νικελίου και κοβαλτίου επιτρέπει τη δημιουργία πολλαπλών ενεργών θέσεων και την ενίσχυση της ηλεκτροχημικής δραστηριότητας. Επιπλέον, τα διμεταλλικά οξείδια NiCo μπορούν να εμφανίζουν πολλαπλές καταστάσεις οξείδωσης, γεγονός που οδηγεί σε αυξημένο αριθμό αντιδράσεων οξειδοαναγωγής και βελτιωμένη συνολική απόδοση (Periyasamy et al., 2024).

Τα πολυμεταλλικά συστήματα που συνδυάζουν περισσότερα από δύο μεταλλικά στοιχεία παρουσιάζουν ακόμη μεγαλύτερη ευελιξία στον σχεδιασμό και τη ρύθμιση των ιδιοτήτων. Η ταυτόχρονη παρουσία πολλαπλών μεταλλικών κέντρων μπορεί να δημιουργήσει πολύπλοκες συνεργιστικές αλληλεπιδράσεις, οδηγώντας σε βελτιωμένη δραστηριότητα, σταθερότητα και ανθεκτικότητα. Η ανάπτυξη τέτοιων συστημάτων αποτελεί μία από τις πλέον υποσχόμενες κατευθύνσεις για την εξέλιξη των ηλεκτροκαταλυτικών υλικών και την επίτευξη υψηλής αποδοτικότητας στην παραγωγή υδρογόνου μέσω αλκαλικής ηλεκτρόλυσης.

3.5 Οξείδια, υδροξείδια και νιτρίδια μετάλλων

Η κατηγορία των οξειδίων, υδροξειδίων και νιτρίδιων μεταβατικών μετάλλων έχει αναδειχθεί ως ιδιαίτερα σημαντική στον σχεδιασμό ηλεκτροκαταλυτών για αλκαλική ηλεκτρόλυση νερού. Τα υλικά αυτά συνδυάζουν χαμηλό κόστος, αφθονία πρώτων υλών και ικανοποιητική ηλεκτροχημική σταθερότητα, ενώ παράλληλα επιτρέπουν ρύθμιση των ηλεκτρονικών και δομικών ιδιοτήτων τους μέσω κατάλληλης σύνθεσης και τροποποίησης. Η ανάπτυξή τους συνδέεται άμεσα με την ανάγκη αντικατάστασης των ευγενών μετάλλων από οικονομικά βιώσιμες εναλλακτικές λύσεις, χωρίς σημαντική απώλεια καταλυτικής απόδοσης.

3.5.1 Καταλυτικά οξείδια για OER

Τα οξείδια μεταβατικών μετάλλων αποτελούν μία από τις πλέον καθιερωμένες κατηγορίες καταλυτών για την αντίδραση έκλυσης οξυγόνου (OER). Η υψηλή δραστηριότητά τους αποδίδεται στην ικανότητα των μεταλλικών κέντρων να εναλλάσσουν καταστάσεις οξείδωσης και να προσφέρουν κατάλληλες θέσεις προσρόφησης για τα ενδιάμεσα είδη της αντίδρασης (Han et al., 2023). Η παρουσία d-τροχιακών διευκολύνει τη δέσμευση και ενεργοποίηση των ειδών OH^* , O^* και OOH^* , τα οποία αποτελούν βασικά στάδια του μηχανισμού της OER.

Ο κλασικός μηχανισμός προσροφημένων ενδιάμεσων (adsorbate evolution mechanism, AEM) περιλαμβάνει διαδοχικά στάδια μεταφοράς ηλεκτρονίων και πρωτονίων, ξεκινώντας από την προσρόφηση ιόντων υδροξειδίου στην επιφάνεια του καταλύτη και καταλήγοντας στην απελευθέρωση μοριακού οξυγόνου. Η ενεργειακή απόδοση του μηχανισμού εξαρτάται από την ισορροπία μεταξύ ισχυρής και ασθενούς προσρόφησης των ενδιάμεσων ειδών, σύμφωνα με την αρχή Sabatier (Han et al., 2023).

Πρόσφατες μελέτες έχουν αναδείξει και τον μηχανισμό συμμετοχής του πλέγματος οξυγόνου (lattice oxygen mechanism, LOM), κατά τον οποίο άτομα οξυγόνου από το ίδιο το πλέγμα του οξειδίου συμμετέχουν στον σχηματισμό του O_2 . Ο μηχανισμός αυτός μπορεί να υπερβεί τους θερμοδυναμικούς περιορισμούς του AEM, ωστόσο συχνά συνοδεύεται από δομική αναδιάταξη και πιθανή μερική αποσταθεροποίηση του υλικού (Han et al., 2023). Συνεπώς, η κατανόηση της δομής και της ηλεκτρονικής συμπεριφοράς των οξειδίων είναι κρίσιμη για τον ορθολογικό σχεδιασμό αποδοτικών και σταθερών καταλυτών.

3.5.2 Μεικτά οξείδια και δομές περοβσκιτών

Τα μεικτά οξείδια, και ιδιαίτερα οι δομές τύπου περοβσκίτη (ABO_3), προσφέρουν σημαντική ευελιξία στον έλεγχο της καταλυτικής συμπεριφοράς. Στη δομή αυτή, μεγάλα κατιόντα καταλαμβάνουν τη θέση A και μικρότερα μεταβατικά κατιόντα τη θέση B, σχηματίζοντας ένα τρισδιάστατο πλέγμα οκταέδρων BO_6 (Pena & Fierro, 2001). Η δυνατότητα μερικής αντικατάστασης των κατιόντων στις θέσεις A και B επιτρέπει τη ρύθμιση της ηλεκτρονικής δομής, της αγωγιμότητας και της συγκέντρωσης κενών οξυγόνου.

Η ύπαρξη κενών οξυγόνου στο πλέγμα διαδραματίζει καθοριστικό ρόλο στη μεταφορά ιόντων και στην ενεργοποίηση των ενδιάμεσων ειδών της OER. Οι

μεταβολές στην οξειδωτική κατάσταση των κατιόντων της θέσης B επηρεάζουν άμεσα την ενέργεια προσρόφησης των ενδιάμεσων ειδών, οδηγώντας σε διαφοροποιήσεις της καταλυτικής απόδοσης (Pena & Fierro, 2001). Επιπλέον, οι τροποποιημένοι περοβσκίτες, όπως αυτοί της μορφής $A_2BB'O_6$, παρουσιάζουν συνεργιστική αλληλεπίδραση μεταξύ διαφορετικών μεταλλικών κέντρων, η οποία μπορεί να ενισχύσει τη δραστικότητα και τη σταθερότητα.

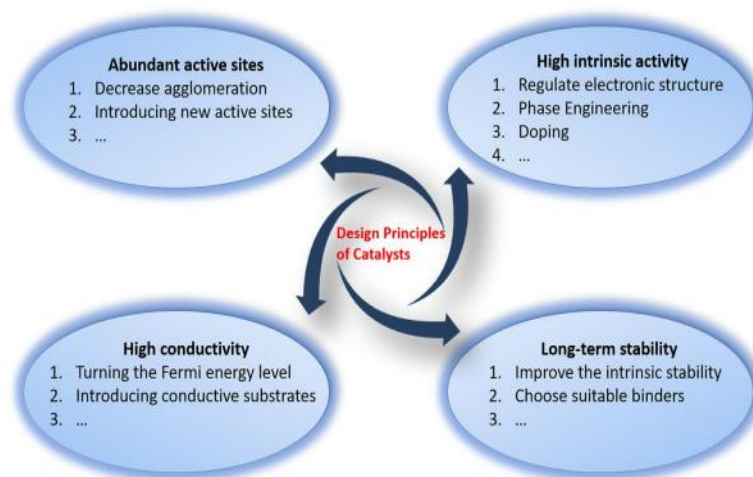
Η ευελιξία στη σύσταση καθιστά τα μεικτά οξείδια ιδανικά μοντέλα για τη μελέτη της σχέσης δομής-δραστικότητας, καθώς μικρές μεταβολές στη χημική σύσταση μπορούν να επιφέρουν σημαντικές αλλαγές στην ηλεκτροκαταλυτική συμπεριφορά.

3.5.3 Νιτρίδια και φωσφίδια μετάλλων

Τα νιτρίδια και φωσφίδια μεταβατικών μετάλλων αποτελούν μια εναλλακτική κατηγορία υλικών με υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα και μεταλλικό χαρακτήρα. Η παρουσία αζώτου ή φωσφόρου στο πλέγμα μεταβάλλει την ηλεκτρονική πυκνότητα γύρω από τα μεταλλικά κέντρα, επηρεάζοντας ευνοϊκά την ενέργεια προσρόφησης των αντιδρώντων ειδών (Kotlarski et al., 2025).

Ωστόσο, όπως έχει επισημανθεί, σε συνθήκες OER πολλά νιτρίδια και φωσφίδια υφίστανται επιφανειακή οξείδωση και μετατρέπονται σε οξείδια ή υδροξείδια, τα οποία αποτελούν την πραγματική ενεργή φάση της αντίδρασης (ACS Energy Letters, 2017). Συνεπώς, οι ενώσεις αυτές συχνά λειτουργούν ως «προκαταλύτες», παρέχοντας αγωγίμο υπόστρωμα και δομικό πλαίσιο για τον σχηματισμό της ενεργής οξειδικής φάσης.

Παρά τη μετατροπή αυτή, τα νιτρίδια και φωσφίδια παρουσιάζουν πλεονεκτήματα όπως υψηλή αγωγιμότητα, μηχανική αντοχή και ευκολία σύνθεσης. Η ανάπτυξη υβριδικών δομών που συνδυάζουν νιτρίδια, φωσφίδια και οξείδια επιτρέπει τη βελτιστοποίηση τόσο της αγωγιμότητας όσο και της διαθεσιμότητας ενεργών θέσεων, οδηγώντας σε ενισχυμένη ηλεκτροκαταλυτική απόδοση.



Σχήμα 6 Αρχές σχεδιασμού ηλεκτροκαταλυτών οξειδίου για OER/ORR. Αναπαραγωγή από Han et al., (2023).

3.6 Υβριδικά και νανοδομημένα καταλυτικά υλικά

Η συνεχής ανάπτυξη προηγμένων καταλυτικών συστημάτων για αλκαλική ηλεκτρόλυση έχει οδηγήσει στην εντατική μελέτη υβριδικών και νανοδομημένων υλικών. Τα υλικά αυτά συνδυάζουν διαφορετικές κατηγορίες υλικών, όπως μέταλλα, οξείδια, ανθρακούχες δομές και οργανικά-ανόργανα πλέγματα, με στόχο τη βελτίωση της ηλεκτροκαταλυτικής δραστηριότητας, της σταθερότητας και της ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Η νανοδομή και η υβριδική αρχιτεκτονική των καταλυτών επιτρέπουν τον ακριβή έλεγχο των ενεργών κέντρων, της επιφανειακής περιοχής και της μεταφοράς φορτίου, οδηγώντας σε σημαντική ενίσχυση της απόδοσης των ηλεκτρολυτικών συστημάτων (Kustov, 2021).

Τα υβριδικά νανοϋλικά διαφέρουν από τα απλά σύνθετα υλικά, καθώς τα επιμέρους συστατικά τους αλληλεπιδρούν σε μοριακό ή νανοκλίμακα, δημιουργώντας νέες δομές και ιδιότητες που δεν εμφανίζονται στα αρχικά υλικά. Ο συνδυασμός οργανικών και ανόργανων συστατικών επιτρέπει τη δημιουργία πολυλειτουργικών καταλυτών με αυξημένη ενεργότητα και σταθερότητα σε ηλεκτροχημικά περιβάλλοντα (Kustov, 2021).

3.6.1 Νανοςύνθετα και ανθρακούχα υποστρώματα

Τα νανοςύνθετα υλικά αποτελούν σημαντική κατηγορία υβριδικών καταλυτών και περιλαμβάνουν συνδυασμούς μεταλλικών νανοσωματιδίων με ανθρακούχα υποστρώματα, όπως γραφίτη, γραφένιο και νανοσωλήνες άνθρακα. Η χρήση υλικών ως υποστρωμάτων προσφέρει υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, μεγάλη ειδική επιφάνεια και βελτιωμένη

μηχανική σταθερότητα, χαρακτηριστικά που ενισχύουν τη μεταφορά ηλεκτρονίων και τη διασπορά των ενεργών καταλυτικών κέντρων. Η νανοδομημένη επιφάνεια των υποστρωμάτων αυξάνει την προσρόφηση αντιδρώντων ειδών και διευκολύνει τη δημιουργία ενεργών θέσεων αντίδρασης. Επιπλέον, η υψηλή ειδική επιφάνεια και η παρουσία νανοκλίμακας ατελειών επιτρέπουν την καλύτερη αγκύρωση μεταλλικών νανοσωματιδίων, γεγονός που οδηγεί σε αυξημένη καταλυτική δραστηριότητα και σταθερότητα κατά τη διάρκεια της ηλεκτροχημικής λειτουργίας (Bacakova et al., 2011).

Τα ανθρακούχα νανოსύνθετα υλικά παρουσιάζουν επίσης σημαντική ηλεκτροχημική ανθεκτικότητα και δυνατότητα τροποποίησης της επιφανειακής χημείας τους, επιτρέποντας τη βελτιστοποίηση της αλληλεπίδρασης μεταξύ καταλύτη και ηλεκτρολύτη. Η ενσωμάτωση μεταλλικών ή οξειδικών νανοσωματιδίων σε μήτρες οδηγεί σε συνεργιστικά φαινόμενα που αυξάνουν την ηλεκτροκαταλυτική απόδοση σε αντιδράσεις έκλυσης υδρογόνου και οξυγόνου.

3.6.2 MOFs και παράγωγα

Τα μεταλλο-οργανικά πλέγματα (MOFs) αποτελούν μία από τις πιο καινοτόμες κατηγορίες υλικών για την ανάπτυξη προηγμένων καταλυτών. Τα MOFs χαρακτηρίζονται από υψηλή πορώδη δομή, μεγάλη ειδική επιφάνεια και δυνατότητα ελέγχου της χημικής τους σύστασης σε μοριακό επίπεδο. Αποτελούνται από μεταλλικά κέντρα που συνδέονται με οργανικούς συνδέτες, δημιουργώντας τρισδιάστατες κρυσταλλικές δομές με εξαιρετικά υψηλό πορώδες και δυνατότητα τροποποίησης (De Villenoisy et al., 2023).

Τα παράγωγα των MOFs, τα οποία προκύπτουν μέσω θερμικής κατεργασίας ή χημικής μετατροπής, χρησιμοποιούνται ευρέως ως καταλυτικά υλικά. Κατά τη μετατροπή των MOFs, η αρχική πορώδης δομή μπορεί να διατηρηθεί, ενώ παράλληλα σχηματίζονται μεταλλικά οξείδια, νιτρίδια, φωσφίδια ή καρβίδια με υψηλή ειδική επιφάνεια και εξαιρετική ηλεκτρική αγωγιμότητα. Τα MOF-derived υλικά παρουσιάζουν αυξημένη πυκνότητα ενεργών κέντρων και βελτιωμένη μεταφορά ηλεκτρονίων, γεγονός που τα καθιστά ιδιαίτερα κατάλληλα για εφαρμογές ηλεκτροκατάλυσης (De Villenoisy et al., 2023).

Επιπλέον, η δυνατότητα ελέγχου της σύστασης και της μορφολογίας των MOFs επιτρέπει την ανάπτυξη πολυμεταλλικών ή ετεροδομημένων καταλυτών με ενισχυμένες ηλεκτροκαταλυτικές ιδιότητες. Οι παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση των MOF-derived καταλυτών περιλαμβάνουν το μέγεθος των πόρων, τη διασπορά των μεταλλικών

κέντρων και τη χημική σύσταση της ανθρακούχας μήτρας που προκύπτει μετά τη θερμική επεξεργασία.

3.6.3 Έλεγχος μορφολογίας και ενεργών κέντρων

Ο έλεγχος της μορφολογίας των νανοδομημένων καταλυτών αποτελεί κρίσιμο παράγοντα για τη βελτίωση της ηλεκτροκαταλυτικής τους απόδοσης. Η νανοκλίμακα των υλικών επηρεάζει σημαντικά την ηλεκτρονική δομή, την επιφανειακή ενέργεια και την πυκνότητα ενεργών κέντρων. Η δυνατότητα ελέγχου του μεγέθους, του σχήματος και της κατανομής των νανοσωματιδίων επιτρέπει τη βελτιστοποίηση της καταλυτικής δραστηριότητας και της σταθερότητας (Rawalekar & Mokari, 2013).

Η τροποποίηση της μορφολογίας μέσω τεχνικών σύνθεσης, όπως η υδροθερμική μέθοδος, η πυρόλυση και η απόθεση ατομικών στρωμάτων, επιτρέπει την ακριβή ρύθμιση των ενεργών κέντρων και της ηλεκτρονικής δομής των καταλυτών. Επιπλέον, η δημιουργία υβριδικών δομών πυρήνα-κελύφους και πολυμεταλλικών νανοσωματιδίων οδηγεί σε συνεργιστικά φαινόμενα που ενισχύουν τη δραστηριότητα και τη σταθερότητα των καταλυτών (Rawalekar & Mokari, 2013).

Ο έλεγχος της μορφολογίας συνδέεται επίσης με τη βελτίωση της μεταφοράς μάζας και ηλεκτρονίων, γεγονός που είναι κρίσιμο για την αποτελεσματική λειτουργία των ηλεκτρολυτικών συστημάτων. Η δημιουργία πορωδών και ιεραρχικών δομών επιτρέπει την καλύτερη διάχυση των αντιδρώντων και την απομάκρυνση των προϊόντων, μειώνοντας τις απώλειες ενέργειας και αυξάνοντας την απόδοση.

3.7 Συγκριτική αποτίμηση καταλυτικών υλικών

Η ανάπτυξη καταλυτικών υλικών για αλκαλική ηλεκτρόλυση περιλαμβάνει ένα ευρύ φάσμα κατηγοριών, όπως μεταλλικά κράματα, οξειδία, νιτρίδια, φωσφίδια και υβριδικά νανοδομημένα συστήματα. Κάθε κατηγορία παρουσιάζει διαφορετικά πλεονεκτήματα και περιορισμούς ως προς την ηλεκτροκαταλυτική δραστηριότητα, τη σταθερότητα και το κόστος παραγωγής.

Τα μεταλλικά και διμεταλλικά συστήματα παρουσιάζουν υψηλή αγωγιμότητα και καλή καταλυτική δραστηριότητα, ωστόσο συχνά εμφανίζουν περιορισμένη ανθεκτικότητα σε διαβρωτικά περιβάλλοντα. Τα οξειδία και τα υδροοξειδία μετάλλων χαρακτηρίζονται από υψηλή σταθερότητα και καλή δραστηριότητα στην αντίδραση έκλυσης οξυγόνου, ενώ τα νιτρίδια και φωσφίδια παρουσιάζουν αυξημένη αγωγιμότητα και βελτιωμένη απόδοση σε αντιδράσεις έκλυσης υδρογόνου.

Τα υβριδικά και νανοδομημένα υλικά συνδυάζουν τα πλεονεκτήματα των επιμέρους κατηγοριών, προσφέροντας υψηλή επιφανειακή περιοχή, βελτιωμένη ηλεκτρονική αγωγιμότητα και αυξημένη πυκνότητα ενεργών κέντρων. Η χρήση MOF-derived υλικών και νανοςύνθετων δομών επιτρέπει την ανάπτυξη καταλυτών με υψηλή απόδοση και μακροχρόνια σταθερότητα σε αλκαλικά περιβάλλοντα (De Villenoisy et al., 2023; Kustov, 2021).

Συνολικά, η επιλογή του κατάλληλου καταλυτικού υλικού εξαρτάται από την επιθυμητή εφαρμογή, το κόστος και τις συνθήκες λειτουργίας της ηλεκτρολυτικής διάταξης. Η μελλοντική έρευνα επικεντρώνεται στην ανάπτυξη υβριδικών και πολυλειτουργικών καταλυτών με βελτιστοποιημένη μορφολογία και ελεγχόμενη σύσταση, με στόχο την αύξηση της ενεργειακής απόδοσης και της βιωσιμότητας των συστημάτων παραγωγής υδρογόνου.

3.8 Συγκριτική και Ποσοτική Αποτίμηση State-of-the-Art Καταλυτικών Υλικών για Αλκαλική Ηλεκτρόλυση

Η αποτίμηση των καινοτόμων καταλυτικών υλικών για αλκαλική ηλεκτρόλυση νερού δεν μπορεί να περιορίζεται σε περιγραφικές αναφορές περί «υψηλής δραστηριότητας», αλλά απαιτεί ποσοτική σύγκριση με βάση καθιερωμένους ηλεκτροχημικούς δείκτες. Στη σύγχρονη βιβλιογραφία, η αξιολόγηση των ηλεκτροκαταλυτών πραγματοποιείται κυρίως μέσω της υπέρτασης σε προκαθορισμένη πυκνότητα ρεύματος (συνήθως 10 mA cm⁻²), της κλίσης Tafel, που συνδέεται με την κινητική της αντίδρασης, καθώς και της μακροχρόνιας σταθερότητας σε αλκαλικό ηλεκτρολύτη (Duraismy et al., 2021). Η ουσιαστική απάντηση στο ερώτημα «ποια υλικά είναι τα καλύτερα και γιατί» προκύπτει μόνο όταν οι παράμετροι αυτοί συζητούνται συγκριτικά.

Στην περίπτωση της αντίδρασης έκλυσης υδρογόνου (HER) σε αλκαλικό περιβάλλον, η κινητική συμπεριφορά διαφοροποιείται σημαντικά από την όξινη, καθώς το αρχικό στάδιο περιλαμβάνει τη διάσπαση του μορίου του νερού. Συνεπώς, τα πλέον αποδοτικά υλικά δεν είναι απλώς εκείνα που παρουσιάζουν ενέργεια προσρόφησης υδρογόνου κοντά στο θερμοδυναμικά ιδανικό ($\Delta G_{H^*} \approx 0$), αλλά εκείνα που διευκολύνουν ταυτόχρονα τη ρήξη του δεσμού O–H και τη σταθεροποίηση του ενδιάμεσου H* (Zhu et al., 2024). Σήμερα, τα state-of-the-art μη ευγενή συστήματα για HER περιλαμβάνουν κυρίως NiMo-based κράματα, νιτρίδια και φωσφίδια

νικελίου σε συνδυασμό με μεταλλική φάση Ni, καθώς και ετεροδομές τύπου Ni/Ni₃N. Τα υλικά αυτά εμφανίζουν υπερτάσεις στην περιοχή χαμηλών δεκάδων mV στα 10 mA cm⁻² και κλίσεις Tafel συνήθως μικρότερες από ~60 mV dec⁻¹, ενδεικτικές ευνοϊκής κινητικής μεταφοράς φορτίου (Zhu et al., 2024). Η βελτιωμένη συμπεριφορά τους αποδίδεται στη συνεργιστική τροποποίηση της ηλεκτρονικής δομής του νικελίου μέσω κραματοποίησης ή δημιουργίας διεπιφανειακών φάσεων, που οδηγεί σε βελτιστοποίηση της ενέργειας προσρόφησης και ενίσχυση της διάσπασης του νερού.

Ωστόσο, η σύγκριση των επιδόσεων απαιτεί προσοχή, καθώς η πλειονότητα των τιμών αναφέρεται σε χαμηλές πυκνότητες ρεύματος, οι οποίες δεν αντιπροσωπεύουν πλήρως τις βιομηχανικές συνθήκες. Σε υψηλότερες πυκνότητες ρεύματος παρατηρείται συχνά αύξηση της υπέρτασης και διαφοροποίηση της κινητικής, γεγονός που υποδηλώνει ότι η πραγματική απόδοση ενός καταλύτη δεν εξαρτάται αποκλειστικά από τη θερμοδυναμική του συμπεριφορά αλλά και από φαινόμενα μεταφοράς μάζας και απομάκρυνσης φυσαλίδων (Duraismy et al., 2021).

Για την αντίδραση έκλυσης οξυγόνου (OER), η οποία αποτελεί το ενεργειακά απαιτητικότερο στάδιο της αλκαλικής ηλεκτρόλυσης, τα μεικτά (υδρο) οξείδια NiFe έχουν καθιερωθεί ως τα πλέον αποδοτικά συστήματα μη ευγενών μετάλλων. Σύμφωνα με πρόσφατες ανασκοπήσεις, τα υλικά αυτά εμφανίζουν υπερτάσεις στην περιοχή μερικών εκατοντάδων mV στα 10 mA cm⁻² και κλίσεις Tafel που συχνά κυμαίνονται μεταξύ 30 και 50 mV dec⁻¹, τιμές που υποδηλώνουν ευνοϊκή κινητική και αποδοτική σταθεροποίηση των ενδιάμεσων ειδών OH*, O* και OOH* (Zhou et al., 2024). Η βέλτιστη συμπεριφορά των NiFe συστημάτων αποδίδεται στη συνεργιστική αλληλεπίδραση μεταξύ Ni και Fe, η οποία τροποποιεί τη δομή της ζώνης d και μεταβάλλει την ενέργεια προσρόφησης των ενδιάμεσων ειδών, οδηγώντας σε χαμηλότερα ενεργειακά φράγματα.

Παράλληλα, οξείδια ευγενών μετάλλων όπως το RuO₂ και το IrO₂ εξακολουθούν να αποτελούν σημεία αναφοράς ως προς τη δραστηριότητα, παρουσιάζοντας ακόμη χαμηλότερες υπερτάσεις. Ωστόσο, το υψηλό κόστος και, σε ορισμένες περιπτώσεις, ζητήματα μακροχρόνιας σταθερότητας περιορίζουν την ευρεία εφαρμογή τους, ενισχύοντας το ενδιαφέρον για NiFe-βασισμένα και πολυμεταλλικά συστήματα (Zhou et al., 2024).

Σε επίπεδο συνολικής διάσπασης νερού, τα πλέον προηγμένα διλειτουργικά συστήματα επιτυγχάνουν συνολικές τάσεις κυψέλης που προσεγγίζουν το θεωρητικό όριο με επιπλέον απώλειες μερικών εκατοντάδων mV, διατηρώντας ταυτόχρονα σταθερότητα δεκάδων έως εκατοντάδων ωρών σε αλκαλικό ηλεκτρολύτη (Duraismy et al., 2021). Η βέλτιστη συμπεριφορά δεν συνδέεται με ένα και μόνο υλικό, αλλά με τον συνδυασμό ελεγχόμενης ηλεκτρονικής δομής, υψηλής ηλεκτροχημικά ενεργής επιφάνειας, σταθερότητας της ενεργού φάσης υπό λειτουργικές συνθήκες και αποτελεσματικής απομάκρυνσης αερίων.

Εν τέλει, η συγκριτική ανάλυση της βιβλιογραφίας καταδεικνύει ότι τα NiMo-based συστήματα για HER και τα NiFe-based (oxy)hydroxides για OER αποτελούν σήμερα τις πλέον τεchnοοικονομικά ισορροπημένες επιλογές για αλκαλική ηλεκτρόλυση, προσφέροντας συνδυασμό χαμηλής υπέρτασης, ευνοϊκής κινητικής και ικανοποιητικής μακροχρόνιας σταθερότητας. Η περαιτέρω βελτίωση των υλικών αυτών επικεντρώνεται στον έλεγχο της διεπιφανειακής δομής και στη σταθεροποίηση της ενεργού φάσης σε συνθήκες υψηλής πυκνότητας ρεύματος.

Πίνακας 3.7 – Συγκριτική αποτίμηση state-of-the-art καταλυτών σε αλκαλικό περιβάλλον

Αντίδραση	Κατηγορία υλικού	Τυπικό εύρος υπέρτασης, η_{10}	Κλίση Tafel	Ενδεικτική σταθερότητα	Βιβλιογραφία
HER	NiMo-based κράματα	20–80 mV	30–60 mV dec ⁻¹	100–500 h	Durovič et al., 2021
HER	NiMo σε αφρώδες Ni ή αγώγιμα υποστρώματα	30–100 mV	35–70 mV dec ⁻¹	100–300 h	Durovič et al., 2021
HER	NiCo-based κράματα και υδροξειδία	70–180 mV	50–100 mV dec ⁻¹	50–200 h	Durovič et al., 2021
HER	Νιτρίδια μετάλλων μετάπτωσης, π.χ. Ni ₃ N, MoN, CoN	70–200 mV	50–120 mV dec ⁻¹	20–150 h	Durovič et al., 2021
HER	Φωσφίδια μετάλλων μετάπτωσης, π.χ. Ni ₂ P, CoP, NiCoP	60–170 mV	40–100 mV dec ⁻¹	20–200 h	Durovič et al., 2021
HER	Καρβίδια μετάλλων μετάπτωσης, π.χ. Mo ₂ C	80–220 mV	50–120 mV dec ⁻¹	20–150 h	Durovič et al., 2021
HER	Ru-based καταλύτες αναφοράς	10–50 mV	20–40 mV dec ⁻¹	50–200 h	Tüysüz, 2024
HER	Pt/C καταλύτες αναφοράς	0–40 mV	25–35 mV dec ⁻¹	50–200 h	Tüysüz, 2024
OER	NiFe (oxy)hydroxides / NiFeOOH	200–300 mV	30–60 mV dec ⁻¹	100–500 h	Zhou et al., 2024
OER	NiFe layered double hydroxides, NiFe-LDH	220–320 mV	35–70 mV dec ⁻¹	100–1000 h	Zhou et al., 2024
OER	NiCo-based οξειδία και υδροξειδία	250–380 mV	40–90 mV dec ⁻¹	50–300 h	Zhou et al., 2024
OER	CoFe-based οξειδία / υδροξειδία	240–360 mV	40–80 mV dec ⁻¹	50–300 h	Zhou et al., 2024
OER	Σπινέλια, π.χ. Co ₃ O ₄ , NiCo ₂ O ₄	300–450 mV	50–100 mV dec ⁻¹	20–200 h	Zhou et al., 2024

OER	Περοβσκίτες, π.χ. LaNiO ₃ , LaCoO ₃ , BSCF	280–450 mV	40–100 mV dec ⁻¹	20–200 h	Zhou et al., 2024
OER	Νιτρίδια/φωσφίδια που αναδομούνται σε oxyhydroxides κατά την OER	250–400 mV	40–90 mV dec ⁻¹	20–200 h	Zhou et al., 2024
OER	RuO ₂ / IrO ₂ καταλύτες αναφοράς	220–350 mV	40–70 mV dec ⁻¹	50–300 h	Zhou et al., 2024

Σημείωση πίνακα: Τα εύρη τιμών είναι ενδεικτικά και εξαρτώνται από τη σύσταση, τη μέθοδο σύνθεσης, το υπόστρωμα, τη φόρτιση καταλύτη, τη συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη και το πρωτόκολλο μέτρησης. Η υπέρταση η₁₀ αναφέρεται συνήθως στην απαιτούμενη υπέρταση για την επίτευξη πυκνότητας ρεύματος 10 mA cm⁻² σε αλκαλικό περιβάλλον. Για σύγκριση μεταξύ διαφορετικών μελετών απαιτείται προσοχή, καθώς οι συνθήκες αξιολόγησης δεν είναι πάντα πλήρως τυποποιημένες.

Η συγκριτική αποτίμηση δείχνει ότι τα NiMo-based συστήματα εμφανίζουν από τις καλύτερες επιδόσεις για την HER σε αλκαλικό περιβάλλον, με χαμηλές υπερτάσεις και ευνοϊκές κλίσεις Tafel. Για την OER, τα NiFe-based oxyhydroxides και LDHs παραμένουν από τις πιο αποδοτικές κατηγορίες μη ευγενών καταλυτών, καθώς συνδυάζουν σχετικά χαμηλή υπέρταση, ικανοποιητική κινητική και καλή λειτουργική σταθερότητα. Αντίθετα, οι RuO₂/IrO₂ και Pt/C καταλύτες λειτουργούν κυρίως ως συστήματα αναφοράς, καθώς παρουσιάζουν υψηλή ηλεκτροκαταλυτική δραστηριότητα, αλλά η χρήση τους περιορίζεται από το κόστος και τη διαθεσιμότητα των ευγενών μετάλλων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 – ΠΑΡΟΥΣΑ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΚΑΙ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

4.1 Σύγχρονες ερευνητικές τάσεις και επιστημονική δραστηριότητα

Η παγκόσμια ερευνητική δραστηριότητα στον τομέα της ηλεκτρόλυσης νερού έχει αυξηθεί εκθετικά την τελευταία δεκαετία, καθώς το πράσινο υδρογόνο αναγνωρίζεται ως κρίσιμος ενεργειακός φορέας για την επίτευξη κλιματικής ουδετερότητας. Η ολοκληρωμένη ανασκόπηση των Abudureyimu et al. (2025) καταδεικνύει ότι η έρευνα δεν περιορίζεται πλέον στη βελτίωση μεμονωμένων καταλυτικών υλικών, αλλά επεκτείνεται σε επίπεδο συστήματος, περιλαμβάνοντας την ολοκλήρωση ηλεκτρολύτη–μετατροπέα ισχύος–στρατηγικής ελέγχου. Η μετάβαση αυτή σηματοδοτεί την ωρίμανση του πεδίου από αμιγώς υλικοκεντρική έρευνα σε πολυπαραγοντική βελτιστοποίηση ενεργειακών συστημάτων.

Μία από τις σημαντικότερες τάσεις αφορά τη μετατόπιση του ερευνητικού ενδιαφέροντος από τα ευγενή μέταλλα προς μεταβατικά μέταλλα, ιδιαίτερα για αλκαλικά συστήματα. Όπως επισημαίνουν οι Ogunkunle et al. (2024), η αλκαλική αντίδραση εξέλιξης υδρογόνου (HER) επιτρέπει τη χρήση καταλυτών βασισμένων σε Ni, Co και Fe, μειώνοντας δραστικά την εξάρτηση από λευκόχρυσο και ιρίδιο. Η σύγχρονη ερευνητική προσέγγιση βασίζεται σε περιγραφικούς δείκτες (descriptors), όπως η ελεύθερη ενέργεια προσρόφησης υδρογόνου (ΔG_{H^*}), η ενέργεια προσρόφησης νερού και η ενέργεια προσρόφησης υδροξειδίου (ΔG_{OH^*}), οι οποίοι επιτρέπουν τη θεωρητικά καθοδηγούμενη επιλογή υλικών. Η ενσωμάτωση υπολογιστικών μεθόδων DFT στη σχεδίαση καταλυτών αποτελεί πλέον κεντρικό ερευνητικό εργαλείο (Ogunkunle et al., 2024).

Παράλληλα, αυξάνεται η έμφαση στη λειτουργία σε υψηλές πυκνότητες ρεύματος ($>500 \text{ mA cm}^{-2}$), οι οποίες είναι αντιπροσωπευτικές βιομηχανικών συνθηκών. Η βιβλιογραφία δείχνει ότι πολλά εργαστηριακά «state-of-the-art» υλικά επιδεικνύουν εξαιρετική απόδοση σε 10 mA cm^{-2} , αλλά παρουσιάζουν σημαντική υποβάθμιση σε υψηλότερα ρεύματα. Η ερευνητική δραστηριότητα στρέφεται επομένως στη γεφύρωση του «laboratory–industrial gap», με μελέτες που αξιολογούν καταλύτες σε ρεύματα της τάξης των $1\text{--}2 \text{ A cm}^{-2}$ (Abudureyimu et al., 2025).

Μία δεύτερη σημαντική τάση είναι η εντατική μελέτη της αλληλεπίδρασης καταλύτη–ηλεκτρολύτη–μεμβράνης. Στα συστήματα AEM (Anion Exchange Membrane), η έρευνα επικεντρώνεται στην ανάπτυξη μεμβρανών με υψηλή αγωγιμότητα OH^- και χαμηλή

διαπερατότητα αερίων (gas crossover), χωρίς χρήση πυκνού διαλύματος KOH, ώστε να μειωθεί η διάβρωση (Abudureyimu et al., 2025). Ταυτόχρονα, η ανάπτυξη υλικών τύπου NiFe-LDH, CoFe-LDH και νιτριδίων μεταβατικών μετάλλων ενισχύει τη δραστηριότητα της OER σε αλκαλικό περιβάλλον.

Ιδιαίτερη έμφαση δίνεται επίσης στη σταθερότητα. Η σύγχρονη ερευνητική δραστηριότητα μετατοπίζεται από την απλή αναφορά υπερτάσεων προς την ολοκληρωμένη αξιολόγηση υποβάθμισης. Μελέτες καταγράφουν ρυθμούς υποβάθμισης σε $\mu\text{V h}^{-1}$ και δοκιμές διάρκειας $>100\text{--}1000$ ωρών. Όπως επισημαίνεται στην ανασκόπηση των Abudureyimu et al. (2025), η διάρκεια ζωής stack για ALK και PEM συστήματα μπορεί να φτάνει $50.000\text{--}100.000$ ώρες σε βιομηχανικές διατάξεις, όμως τα νέα υλικά εργαστηρίου συχνά δεν διαθέτουν ακόμη αντίστοιχη τεκμηρίωση.

Επιπλέον, σημαντική τάση αποτελεί η διασύνδεση ηλεκτρολυτών με διαλείπουσες ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Η ανάγκη δυναμικής απόκρισης σε μεταβαλλόμενη ισχύ (PV, αιολικά) οδηγεί σε έρευνα γύρω από στρατηγικές ελέγχου και μετατροπές ισχύος (Abudureyimu et al., 2025). Η αλκαλική ηλεκτρόλυση, αν και τεχνολογικά ώριμη, παρουσιάζει περιορισμούς δυναμικής απόκρισης συγκριτικά με PEM, γεγονός που καθοδηγεί τη μελλοντική βελτιστοποίηση.

4.2 Τεχνολογική ωριμότητα καταλυτικών υλικών

Η τεχνολογική ωριμότητα των καταλυτικών υλικών αξιολογείται συχνά μέσω του δείκτη Technology Readiness Level (TRL). Σύμφωνα με την ανάλυση των Abudureyimu et al. (2025), η αλκαλική ηλεκτρόλυση (ALK) και η PEM ηλεκτρόλυση βρίσκονται σε TRL 9, δηλαδή πλήρως εμπορικά ώριμες τεχνολογίες. Αντίθετα, η AEM ηλεκτρόλυση βρίσκεται σε TRL ~ 6 και η SOEC σε TRL 7–8.

Η ωριμότητα δεν αφορά μόνο τη συσκευή, αλλά και τα επιμέρους καταλυτικά υλικά. Στην περίπτωση της PEM ηλεκτρόλυσης, οι καταλύτες βασίζονται σε Pt (HER) και $\text{IrO}_2/\text{RuO}_2$ (OER). Παρά την υψηλή δραστηριότητα και χαμηλές υπερτάσεις, η εξάρτηση από κρίσιμα μέταλλα περιορίζει τη μακροπρόθεσμη βιωσιμότητα. Η τεχνολογία είναι ώριμη, αλλά η υλική της βάση θεωρείται στρατηγικά ευάλωτη.

Αντιθέτως, οι καταλύτες NiFe-LDH για OER σε αλκαλικό περιβάλλον εμφανίζουν χαμηλές υπερτάσεις ($\sim 200\text{--}300$ mV σε 10 mA cm^{-2}) και κλίσεις Tafel $30\text{--}50\text{ mV dec}^{-1}$, με αυξανόμενη τεκμηρίωση σταθερότητας. Οι Ogunkunle et al. (2024) επισημαίνουν ότι η κατανόηση της

προσρόφησης H^* και OH^* επιτρέπει την ορθολογική βελτιστοποίηση της δραστηριότητας χωρίς προσφυγή σε ευγενή μέταλλα.

Ωστόσο, τεχνολογική ωριμότητα σημαίνει και αποδεδειγμένη ανθεκτικότητα. Πολλά εργαστηριακά υλικά επιδεικνύουν εντυπωσιακή αρχική δραστηριότητα, αλλά δεν έχουν αξιολογηθεί σε κύκλους εκκίνησης–παύσης, μεταβαλλόμενες θερμοκρασίες και μακροχρόνια λειτουργία. Οι Abudureyimu et al. (2025) αναφέρουν ότι τα βιομηχανικά ALK stacks επιτυγχάνουν διάρκεια ζωής 20.000–90.000 ωρών, στοιχείο που αποτελεί σημείο αναφοράς για την αξιολόγηση νέων υλικών.

Η AEM ηλεκτρόλυση παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον ως υβριδική προσέγγιση που συνδυάζει τα πλεονεκτήματα ALK και PEM. Παρότι η χρήση μη ευγενών μετάλλων είναι εφικτή, η μακροχρόνια σταθερότητα των μεμβρανών και η χημική ανθεκτικότητα των καταλυτών παραμένουν υπό διερεύνηση. Συνεπώς, η τεχνολογική της ωριμότητα είναι ενδιάμεση.

Σημαντικός δείκτης ωριμότητας αποτελεί επίσης η ενεργειακή απόδοση. Σύμφωνα με τα συγκριτικά στοιχεία (Abudureyimu et al., 2025), η ενεργειακή απόδοση (HHV) κυμαίνεται:

- ALK: ~68–77%
- PEM: ~62–77%
- SOEC: έως ~89% (σε εργαστηριακές συνθήκες με θερμική ενσωμάτωση)
- AEM: ~57–59%

Η SOEC εμφανίζει υψηλή θερμοδυναμική απόδοση, αλλά οι υψηλές θερμοκρασίες (500–1000°C) δημιουργούν ζητήματα υλικής ανθεκτικότητας και κόστους.

Συνολικά, η τεχνολογική ωριμότητα των καταλυτικών υλικών μπορεί να συνοψιστεί ως εξής:

- **Υψηλή ωριμότητα:** Ni-based καταλύτες σε ALK, Pt/Ir σε PEM
- **Μεσαία ωριμότητα:** NiFe-LDH και συναφή οξυϋδροξείδια
- **Αναδυόμενα υλικά:** AEM μεμβράνες και καταλύτες, SOEC ηλεκτρόδια

Η μελλοντική προοπτική έγκειται στην ανάπτυξη καταλυτών που θα συνδυάζουν:

1. Χαμηλή υπέρταση σε $>1 \text{ A cm}^{-2}$
2. Κλίση Tafel $<50 \text{ mV dec}^{-1}$
3. Σταθερότητα >1000 ώρες σε δυναμική λειτουργία
4. Απουσία κρίσιμων πρώτων υλών

Η σύγχρονη βιβλιογραφία δείχνει ότι η κατεύθυνση της έρευνας είναι σαφώς προς αυτή τη σύγκλιση δραστηριότητας–σταθερότητας–βιωσιμότητας (Abudureyimu et al., 2025; Ogunkunle et al., 2024).

4.3 Βιομηχανικές εφαρμογές και εμπορικές εξελίξεις

Η εμπορική ανάπτυξη του καθαρού υδρογόνου εισέρχεται πλέον σε φάση επιταχυνόμενης κλιμάκωσης, με τη βιομηχανική εφαρμογή των ηλεκτρολυτικών τεχνολογιών να αποτελεί τον βασικό μοχλό μετάβασης από την πιλοτική στην πλήρως εμπορική αξιοποίηση. Σύμφωνα με το *Hydrogen Insights 2024*, ο παγκόσμιος αγωγός έργων καθαρού υδρογόνου έχει αυξηθεί σε περισσότερα από 1.500 έργα, με συνολικές ανακοινωμένες επενδύσεις που υπερβαίνουν τα 600 δισ. USD έως το 2030 (Hydrogen Council & McKinsey, 2024). Η αύξηση αυτή αντανakλά τη σημαντική κινητοποίηση κεφαλαίων, τόσο δημόσιων όσο και ιδιωτικών, καθώς και τη θεσμική στήριξη μέσω εθνικών στρατηγικών υδρογόνου.

Ωστόσο, η μετάβαση από τις ανακοινώσεις έργων στην υλοποίηση παραμένει κρίσιμο ζήτημα. Παρά τον μεγάλο αριθμό σχεδιαζόμενων έργων, μόνο ένα μέρος αυτών έχει φτάσει σε στάδιο τελικής επενδυτικής απόφασης (Final Investment Decision – FID), γεγονός που υποδηλώνει ότι η αγορά βρίσκεται ακόμη σε φάση διαμόρφωσης (Hydrogen Council & McKinsey, 2024). Η διάκριση μεταξύ ανακοινωμένης και δεσμευμένης δυναμικότητας αποτελεί βασικό δείκτη εμπορικής ωριμότητας.

Σύμφωνα με το *Global Hydrogen Review 2024*, η εγκατεστημένη δυναμικότητα ηλεκτρολυτών αυξάνεται σταθερά, ενώ η παραγωγική ικανότητα κατασκευής ηλεκτρολυτών (manufacturing capacity) αναμένεται να πολλαπλασιαστεί έως το 2030 (IEA, 2024a). Τα δεδομένα της IEA δείχνουν ότι η κατασκευαστική ικανότητα ξεπερνά ήδη την τρέχουσα εγκατεστημένη ισχύ, γεγονός που υποδηλώνει ότι το βασικό εμπόδιο δεν είναι πλέον η παραγωγή εξοπλισμού, αλλά η ωρίμανση των έργων και η εξασφάλιση χρηματοδότησης (IEA, 2024b). Η γεωγραφική κατανομή

της παραγωγής παραμένει άνιση, με την Κίνα να κατέχει σημαντικό μερίδιο της κατασκευαστικής δυναμικότητας.

Βιομηχανικές εφαρμογές

Οι κύριες βιομηχανικές εφαρμογές του υδρογόνου παραμένουν η διύλιση και η παραγωγή αμμωνίας, οι οποίες αντιπροσωπεύουν το μεγαλύτερο ποσοστό της σημερινής ζήτησης (IEA, 2024a). Η μετάβαση από «γκρι» σε «πράσινο» υδρογόνο σε αυτούς τους τομείς αποτελεί το πρώτο βήμα απανθρακοποίησης. Επιπλέον, η παραγωγή πράσινης μεθανόλης και συνθετικών καυσίμων αναδεικνύεται ως αναδυόμενη αγορά, ιδιαίτερα για τη ναυτιλία και τις αερομεταφορές.

Στη βαριά βιομηχανία, ο τομέας του χάλυβα παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Η χρήση υδρογόνου σε διεργασίες άμεσης αναγωγής σιδήρου (DRI) προσφέρει δυνατότητα δραστηκής μείωσης εκπομπών CO₂, αντικαθιστώντας τον άνθρακα ως αναγωγικό μέσο. Σύμφωνα με το APERC (2024), αρκετές βιομηχανικές εγκαταστάσεις στην Ευρώπη και την Ασία βρίσκονται σε φάση πιλοτικής ή προ-εμπορικής λειτουργίας, με στόχο την πλήρη εμπορική ανάπτυξη εντός της επόμενης δεκαετίας.

Παράλληλα, αναπτύσσονται έργα μεγάλης κλίμακας για παραγωγή υδρογόνου με ηλεκτρολύτες ισχύος δεκάδων ή εκατοντάδων MW. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί το ευρωπαϊκό έργο DJEWELS, το οποίο επιδεικνύει λειτουργία αλκαλικού ηλεκτρολύτη 20 MW σε βιομηχανικές συνθήκες (Clean Hydrogen Partnership, 2025). Το έργο αυτό στοχεύει στη μετάβαση από επίπεδο τεχνολογικής επίδειξης (TRL 7) σε προ-εμπορική κλίμακα (TRL 8), επιβεβαιώνοντας τη λειτουργικότητα της τεχνολογίας σε πραγματικό περιβάλλον παραγωγής.

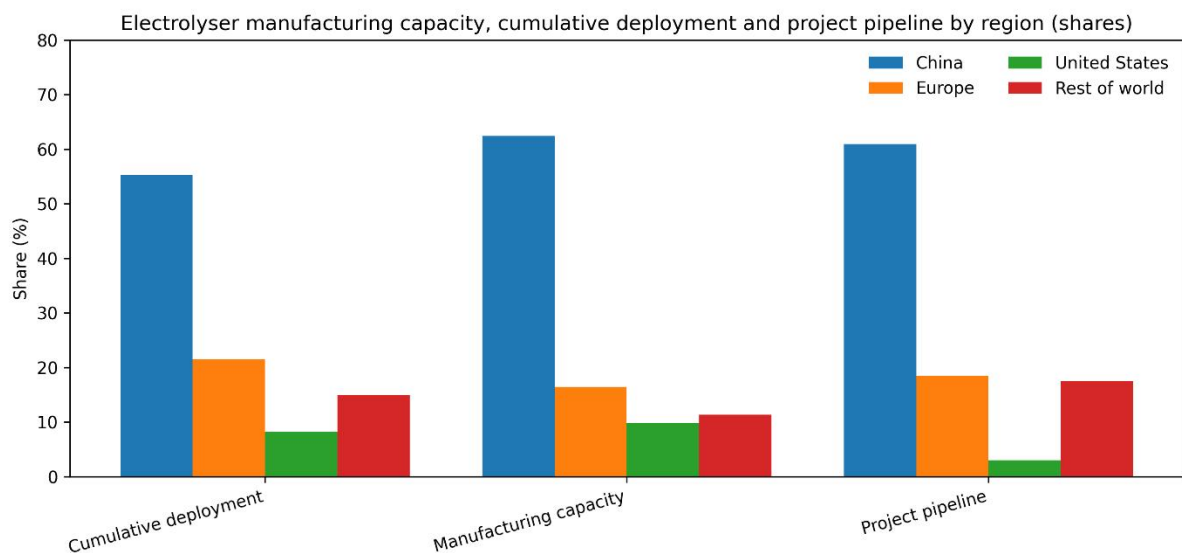
Εμπορικές εξελίξεις και προοπτικές

Η αγορά ηλεκτρολυτών χαρακτηρίζεται από ταχεία είσοδο νέων κατασκευαστών και διεύρυνση της παραγωγικής βάσης. Σύμφωνα με την IEA (2024b), η παγκόσμια κατασκευαστική ικανότητα ηλεκτρολυτών ενδέχεται να υπερβεί τις δεκάδες GW ετησίως έως το 2030, εφόσον τα έργα που βρίσκονται υπό ανάπτυξη υλοποιηθούν. Ωστόσο, η πραγματική αξιοποίηση αυτής της δυναμικότητας εξαρτάται από τη ζήτηση και τη διαμόρφωση βιώσιμων επιχειρηματικών μοντέλων.

Σημαντικό ρόλο διαδραματίζουν οι πολιτικές στήριξης, όπως μηχανισμοί επιδοτήσεων, συμβάσεις διαφοράς (Contracts for Difference) και εθνικές στρατηγικές υδρογόνου. Το *Hydrogen Insights 2024* επισημαίνει ότι οι δημόσιες πολιτικές αποτελούν βασικό καταλύτη επενδυτικής κινητοποίησης, ιδιαίτερα στην Ευρωπαϊκή Ένωση και τη Βόρεια Αμερική (Hydrogen Council & McKinsey, 2024).

Παρά τη θετική δυναμική, παραμένουν προκλήσεις. Το κόστος παραγωγής πράσινου υδρογόνου εξακολουθεί να εξαρτάται έντονα από το κόστος ηλεκτρικής ενέργειας και το κόστος κεφαλαίου. Η ανταγωνιστικότητα έναντι του γκρι υδρογόνου απαιτεί περαιτέρω μείωση του κόστους ηλεκτρολυτών και αύξηση της διάρκειας ζωής των συστημάτων (IEA, 2024a). Επιπλέον, ζητήματα εφοδιαστικής αλυσίδας και διαθεσιμότητας κρίσιμων πρώτων υλών, ιδιαίτερα για τεχνολογίες PEM, ενδέχεται να επηρεάσουν την ταχύτητα κλιμάκωσης.

Άρα, η βιομηχανική και εμπορική ανάπτυξη του υδρογόνου βρίσκεται σε κρίσιμο μεταβατικό στάδιο. Η τεχνολογία έχει αποδείξει τη λειτουργικότητά της, η παραγωγική ικανότητα αυξάνεται, και οι επενδύσεις πολλαπλασιάζονται. Ωστόσο, η επιτυχία της μαζικής διείσδυσης εξαρτάται από τη γεφύρωση του χάσματος μεταξύ σχεδιασμού και υλοποίησης έργων, από τη σταθερότητα των πολιτικών πλαισίων και από τη συνεχή μείωση του κόστους παραγωγής.



Σχήμα 7 Περιφερειακή κατανομή (%) της σωρευτικής εγκατεστημένης ισχύος ηλεκτρολυτών (cumulative deployment), της κατασκευαστικής ικανότητας (manufacturing capacity) και του αγωγού έργων (project pipeline). Αναπαραγωγή από στοιχεία της IEA (International Energy Agency [IEA], 2024b).

4.4 Τεχνικές και οικονομικές προκλήσεις

Η επιτάχυνση της ανάπτυξης του πράσινου υδρογόνου συνοδεύεται από σημαντικές τεχνικές και οικονομικές προκλήσεις που επηρεάζουν τόσο τη βιωσιμότητα όσο και τη μακροπρόθεσμη ανταγωνιστικότητα των τεχνολογιών ηλεκτρόλυσης. Παρά τη σημαντική πρόοδο που έχει σημειωθεί σε επίπεδο καταλυτικών υλικών, συστημάτων και επενδυτικής κινητοποίησης, η μετάβαση από πιλοτικές και προ-εμπορικές εφαρμογές σε πλήρως ώριμη αγορά μεγάλης κλίμακας απαιτεί την αντιμετώπιση σύνθετων περιορισμών.

4.4.1 Τεχνικές προκλήσεις

Σταθερότητα και υποβάθμιση καταλυτών

Ένα από τα κρίσιμότερα τεχνικά ζητήματα αφορά τη μακροχρόνια σταθερότητα των καταλυτικών υλικών και των ηλεκτρολυτικών διατάξεων. Αν και πολλά σύγχρονα υλικά επιδεικνύουν εντυπωσιακή απόδοση σε εργαστηριακές συνθήκες, η βιομηχανική λειτουργία σε υψηλές πυκνότητες ρεύματος ($>1 \text{ A cm}^{-2}$) επιφέρει αυξημένη θερμική και ηλεκτροχημική καταπόνηση. Σύμφωνα με τους Abudureyimu et al. (2025), η υποβάθμιση μπορεί να οφείλεται σε διάβρωση, αναδιάταξη της επιφανειακής δομής, αποκόλληση του καταλυτικού στρώματος ή απώλεια ηλεκτρικής επαφής.

Στα συστήματα PEM, η ανοδική αντίδραση OER βασίζεται κυρίως σε καταλύτες ιριδίου ή ρουθηνίου. Η περιορισμένη διαθεσιμότητα ιριδίου και η τάση διαλυτοποίησής του υπό οξειδωτικές συνθήκες συνιστούν σοβαρό τεχνολογικό εμπόδιο. Η IEA (2024a) επισημαίνει ότι η εκτεταμένη ανάπτυξη PEM ηλεκτρολυτών ενδέχεται να δημιουργήσει πίεση στην παγκόσμια αγορά ιριδίου, καθιστώντας επιτακτική τη μείωση της φόρτισης ή την αντικατάστασή του.

Στην αλκαλική ηλεκτρόλυση (ALK), αν και χρησιμοποιούνται αφθονότερα μέταλλα όπως Ni και Fe, παραμένουν ζητήματα σταθερότητας σε μακροχρόνια λειτουργία και σε συνθήκες διαλείπουσας τροφοδοσίας. Οι Ogunkunle et al. (2024) υπογραμμίζουν ότι η κατανόηση της προσρόφησης ενδιάμεσων ειδών (H^* , OH^*) και των in situ μετασχηματισμών είναι κρίσιμη για τη βελτίωση της ανθεκτικότητας.

Λειτουργία υπό δυναμικές συνθήκες

Η ενσωμάτωση ηλεκτρολυτών με ανανεώσιμες πηγές ενέργειας δημιουργεί επιπλέον τεχνικές προκλήσεις. Η μεταβλητότητα της ηλιακής και αιολικής παραγωγής επιβάλλει συχνούς κύκλους εκκίνησης-παύσης και μεταβαλλόμενη ισχύ. Τα συστήματα ALK παρουσιάζουν χαμηλότερη δυναμική απόκριση συγκριτικά με PEM, γεγονός που μπορεί να επηρεάσει την απόδοση και τη διάρκεια ζωής (IEA, 2024a). Η ανάπτυξη προηγμένων συστημάτων ελέγχου και θερμικής διαχείρισης αποτελεί βασική κατεύθυνση έρευνας.

Υψηλές πυκνότητες ρεύματος και θερμική διαχείριση

Η οικονομική βιωσιμότητα απαιτεί λειτουργία σε υψηλές πυκνότητες ρεύματος ώστε να μειωθεί το κόστος ανά μονάδα παραγωγής. Ωστόσο, η λειτουργία αυτή συνοδεύεται από αυξημένες ωμικές απώλειες, συσσώρευση φυσαλίδων και θερμική καταπόνηση μεμβρανών και ηλεκτροδίων. Οι Abudureyimu et al. (2025) τονίζουν ότι η βελτιστοποίηση της αρχιτεκτονικής κυψελών και της διαχείρισης αερίων αποτελεί κρίσιμο τεχνικό βήμα για τη μετάβαση σε GW-scale εγκαταστάσεις.

4.4.2 Οικονομικές προκλήσεις

Κόστος παραγωγής πράσινου υδρογόνου

Το κόστος παραγωγής πράσινου υδρογόνου παραμένει σημαντικά υψηλότερο από εκείνο του γκρι υδρογόνου σε πολλές αγορές. Το κόστος αυτό εξαρτάται κυρίως από το κόστος ηλεκτρικής ενέργειας και το κεφαλαιουχικό κόστος ηλεκτρολυτών. Σύμφωνα με το Hydrogen Council και τη McKinsey (2024), η μείωση του κόστους απαιτεί τόσο αύξηση της παραγωγικής κλίμακας όσο και σταθερό πολιτικό πλαίσιο που θα διασφαλίζει μακροπρόθεσμη ζήτηση.

Η IEA (2024a) επισημαίνει ότι η μείωση του CAPEX μέσω μαζικής παραγωγής και τυποποίησης εξαρτημάτων μπορεί να οδηγήσει σε σημαντική πτώση κόστους έως το 2030. Ωστόσο, η ταχύτητα αυτής της μείωσης εξαρτάται από τον ρυθμό υλοποίησης έργων.

Επενδυτική αβεβαιότητα

Παρά τον μεγάλο αριθμό ανακοινωμένων έργων, μόνο ένα μέρος αυτών έχει φτάσει σε τελική επενδυτική απόφαση (Hydrogen Council & McKinsey, 2024). Η

αβεβαιότητα σχετικά με τιμές άνθρακα, ρυθμιστικά πλαίσια και μελλοντική ζήτηση δημιουργεί υψηλό επενδυτικό ρίσκο.

Υποδομές και αλυσίδα αξίας

Η ανάπτυξη υποδομών αποθήκευσης και μεταφοράς υδρογόνου αποτελεί αναγκαία προϋπόθεση για τη δημιουργία ώριμης αγοράς. Το APERC (2024) υπογραμμίζει ότι η απουσία ολοκληρωμένων δικτύων ενδέχεται να περιορίσει τη γεωγραφική επέκταση της παραγωγής και κατανάλωσης.

4.5 Προοπτικές περαιτέρω ανάπτυξης και καινοτομίας

Η περαιτέρω ανάπτυξη του τομέα της ηλεκτρολύσης και του πράσινου υδρογόνου βασίζεται σε ένα πλέγμα τεχνολογικών καινοτομιών, βιομηχανικής κλιμάκωσης και διαμόρφωσης διεθνών αγορών. Σε επίπεδο υλικών, η έρευνα επικεντρώνεται στην ανάπτυξη μη ευγενών καταλυτών που συνδυάζουν υψηλή δραστικότητα, χαμηλή υπέρταση και μακροχρόνια σταθερότητα σε αλκαλικό ή όξινο περιβάλλον. Η μετάβαση από πολύτιμα μέταλλα, όπως το ιρίδιο και ο λευκόχρυσος, σε αφθονότερα μεταβατικά μέταλλα αποτελεί στρατηγική επιλογή τόσο για λόγους κόστους όσο και για λόγους διαθεσιμότητας πρώτων υλών. Η αξιοποίηση υπολογιστικών εργαλείων, όπως η θεωρία συναρτησιακού πυκνότητας (DFT), καθώς και η προσέγγιση σχεδιασμού βάσει περιγραφικών δεικτών (descriptor-based design), επιταχύνουν σημαντικά την ανακάλυψη και βελτιστοποίηση νέων υλικών, επιτρέποντας τη συστηματική συσχέτιση ηλεκτρονικής δομής και καταλυτικής απόδοσης (Ogunkunle et al., 2024). Παράλληλα, η εις βάθος κατανόηση των *in situ* και *operando* μετασχηματισμών της ενεργού φάσης, δηλαδή των δομικών και χημικών αλλαγών που λαμβάνουν χώρα υπό πραγματικές συνθήκες λειτουργίας, επιτρέπει τον πιο ορθολογικό σχεδιασμό καταλυτών με αυξημένη ανθεκτικότητα και μειωμένο ρυθμό υποβάθμισης.

Σε βιομηχανικό επίπεδο, η κλιμάκωση της παραγωγής ηλεκτρολυτών αποτελεί κρίσιμο παράγοντα μείωσης κόστους και ενίσχυσης της ανταγωνιστικότητας του πράσινου υδρογόνου. Σύμφωνα με την International Energy Agency (IEA, 2024b), η παγκόσμια κατασκευαστική ικανότητα ηλεκτρολυτών αυξάνεται ραγδαία, με νέες μονάδες παραγωγής να ανακοινώνονται σε Ευρώπη, Ασία και Βόρεια Αμερική. Η αυτοματοποίηση των γραμμών παραγωγής, η τυποποίηση του σχεδιασμού των *stacks* και η βελτιστοποίηση της εφοδιαστικής αλυσίδας αναμένεται να συμβάλουν καθοριστικά στη μείωση του κεφαλαιουχικού κόστους (CAPEX). Επιπλέον, η αύξηση της παραγωγικής κλίμακας δημιουργεί οικονομίες κλίμακας, επιτρέποντας τη

σταδιακή σύγκλιση του κόστους του πράσινου υδρογόνου με εκείνο των συμβατικών μεθόδων παραγωγής.

Η μετάβαση από το στάδιο της πιλοτικής έρευνας στη βιομηχανική εφαρμογή επιβεβαιώνεται μέσω έργων επίδειξης μεγάλης κλίμακας. Ενδεικτικό παράδειγμα αποτελεί το ευρωπαϊκό έργο DJEWELS, το οποίο επιδεικνύει τη λειτουργία αλκαλικού ηλεκτρολύτη ισχύος 20 MW σε πραγματικές βιομηχανικές συνθήκες (Clean Hydrogen Partnership, 2025). Τέτοιου είδους έργα λειτουργούν ως ενδιάμεσο στάδιο μεταξύ ερευνητικών πρωτοτύπων και πλήρους εμπορικής αξιοποίησης, μειώνοντας τον τεχνολογικό και επενδυτικό κίνδυνο. Παράλληλα, ενισχύουν την εμπιστοσύνη της αγοράς και των χρηματοπιστωτικών ιδρυμάτων, καθώς αποδεικνύουν τη λειτουργικότητα και αξιοπιστία της τεχνολογίας σε πραγματικό περιβάλλον παραγωγής.

Σε μακροοικονομικό επίπεδο, η ανάπτυξη διεθνών αγορών υδρογόνου διαμορφώνει νέες γεωοικονομικές ισορροπίες. Η περιφερειακή διαφοροποίηση δυνατοτήτων παραγωγής – με περιοχές υψηλού δυναμικού ανανεώσιμων πηγών να εξελίσσονται σε εξαγωγικούς κόμβους – οδηγεί στη δημιουργία νέων εμπορικών ροών υδρογόνου και παραγώγων του, όπως η πράσινη αμμωνία (APEREC, 2024). Η ανάπτυξη υποδομών μεταφοράς και αποθήκευσης, καθώς και η σύναψη διακρατικών συμφωνιών, αναμένεται να διαμορφώσουν μια παγκόσμια αγορά με χαρακτηριστικά αντίστοιχα εκείνων του φυσικού αερίου. Η εδραίωση αυτών των αγορών θα εξαρτηθεί από τη σταθερότητα των πολιτικών πλαισίων, την εναρμόνιση προτύπων πιστοποίησης και τη διαφάνεια στον υπολογισμό του ανθρακικού αποτυπώματος.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

5.1 Συνολικά συμπεράσματα της βιβλιογραφικής ανασκόπησης

Η παρούσα εργασία είχε ως κεντρικό αντικείμενο τη διερεύνηση και κριτική αξιολόγηση καινοτόμων καταλυτικών υλικών για την παραγωγή υδρογόνου μέσω αλκαλικής ηλεκτρόλυσης νερού, εστιάζοντας στη σχέση δομής–σύστασης–απόδοσης και στη δυνατότητα γεφύρωσης του χάσματος μεταξύ εργαστηριακής επίδοσης και βιομηχανικής εφαρμογής.

Απαντώντας στο πρώτο ερευνητικό ερώτημα, ποια υλικά παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη δυναμική υπό ρεαλιστικές βιομηχανικές συνθήκες, η βιβλιογραφική ανασκόπηση καταδεικνύει ότι τα πλέον υποσχόμενα συστήματα δεν είναι μονομεταλλικά, αλλά διμεταλλικά ή πολυμεταλλικά, κυρίως με βάση το νικέλιο (NiFe για OER και NiMo ή NiCo για HER). Η συνεργιστική αλληλεπίδραση μεταξύ μετάλλων μεταβάλλει την ηλεκτρονική δομή, ρυθμίζει τη δέσμευση ενδιάμεσων ειδών (H^* , OH^* , OOH^*) και βελτιώνει τη σταθερότητα υπό αλκαλικές συνθήκες. Ωστόσο, παρά τη συστηματική μείωση των υπερτάσεων σε εργαστηριακό επίπεδο, παραμένει εμφανές ότι η απόδοση σε χαμηλές πυκνότητες ρεύματος δεν αποτελεί επαρκή δείκτη βιομηχανικής καταλληλότητας. Η πραγματική πρόκληση αφορά τη διατήρηση χαμηλής υπέρτασης και σταθερής λειτουργίας σε υψηλές πυκνότητες ρεύματος ($>500 \text{ mA cm}^{-2}$ ή και $>1 \text{ A cm}^{-2}$), όπου οι περιορισμοί μεταφοράς μάζας και η συσσώρευση φυσαλίδων επηρεάζουν καθοριστικά τη λειτουργία.

Στο δεύτερο ερευνητικό ερώτημα, ποιοι δομικοί και ηλεκτρονικοί παράγοντες καθορίζουν την απόδοση, η ανασκόπηση επιβεβαιώνει ότι η δραστηριότητα δεν εξαρτάται αποκλειστικά από τη χημική σύσταση, αλλά από την τοπική ηλεκτρονική δομή των ενεργών κέντρων, την κρυσταλλογραφική επιφάνεια, την πυκνότητα ατόμων χαμηλού συντονισμού και την πραγματική ηλεκτροχημικά ενεργή επιφάνεια (ECSA). Η νανοδομημένη μορφολογία, η δημιουργία ατελειών και οι υβριδικές δομές με αγωγικά υποστρώματα (π.χ. ανθρακούχα υλικά) αυξάνουν την προσβασιμότητα ενεργών κέντρων και μειώνουν τις ωμικές απώλειες. Παρά ταύτα, η υπερβολική έμφαση στη μεγιστοποίηση της επιφάνειας συχνά συνοδεύεται από μειωμένη μηχανική αντοχή και πιθανή αποκόλληση του καταλυτικού στρώματος.

Σε ό,τι αφορά το τρίτο ερώτημα, κατά πόσο οι σύγχρονες τεχνικές σύνθεσης μπορούν να μειώσουν τις υπερτάσεις, η βιβλιογραφία δείχνει σαφή πρόοδο. Η χρήση *in situ/operando* τεχνικών έχει αποκαλύψει ότι πολλά καταλυτικά συστήματα υφίστανται δυναμικό μετασχηματισμό κατά τη λειτουργία, σχηματίζοντας ενεργές

φάσεις διαφορετικές από εκείνες που παρατηρούνται εκτός λειτουργίας. Αυτό οδηγεί σε πιο ρεαλιστική κατανόηση των μηχανισμών και σε στοχευμένο σχεδιασμό υλικών. Ωστόσο, εξακολουθεί να παρατηρείται ασυμβατότητα μεταξύ αποτελεσμάτων από τριηλεκτροδιακές διατάξεις εργαστηρίου και πραγματικών κελιών ηλεκτρόλυσης (fuel cell configuration), γεγονός που περιορίζει την άμεση μεταφορά γνώσης.

Τέλος, στο τέταρτο ερευνητικό ερώτημα, ποια είναι τα εμπόδια κλιμάκωσης, η ανάλυση καταδεικνύει ότι τα βασικά προβλήματα δεν είναι μόνο καταλυτικά, αλλά συστημικά. Η διαχείριση θερμότητας, η ομοιόμορφη κατανομή ρεύματος, η αντοχή διαχωριστικών και η ολοκληρωμένη αρχιτεκτονική stack αποτελούν εξίσου κρίσιμους παράγοντες. Συνεπώς, η εξέλιξη της αλκαλικής ηλεκτρόλυσης δεν μπορεί να βασιστεί αποκλειστικά στη βελτίωση μεμονωμένων υλικών, αλλά απαιτεί ολιστική προσέγγιση σχεδιασμού.

5.2 Κρίσιμα σημεία για την εξέλιξη της αλκαλικής ηλεκτρόλυσης

Η μελλοντική εξέλιξη της αλκαλικής ηλεκτρόλυσης εξαρτάται από την αντιμετώπιση συγκεκριμένων κρίσιμων σημείων, τα οποία προκύπτουν τόσο από τη θεμελιώδη ηλεκτροχημική ανάλυση όσο και από τις απαιτήσεις βιομηχανικής κλίμακας.

Πρώτον, η αντίδραση έκλυσης οξυγόνου (OER) εξακολουθεί να αποτελεί το κύριο ενεργειακό εμπόδιο. Η πολυηλεκτρονιακή φύση της και ο σχηματισμός ενδιάμεσων ειδών υψηλής ενέργειας οδηγούν σε αυξημένες υπερτάσεις. Παρά τη βελτίωση μέσω NiFe-βασισμένων συστημάτων, η περαιτέρω μείωση της ενεργειακής απαίτησης απαιτεί βαθύτερη κατανόηση του ρυθμοκαθοριστικού σταδίου και βελτιστοποίηση της δέσμευσης ενδιάμεσων.

Δεύτερον, η μακροχρόνια σταθερότητα υπό δυναμική λειτουργία αποτελεί κρίσιμο παράγοντα. Η διαλείπουσα τροφοδοσία από ανανεώσιμες πηγές επιβάλλει συχνούς κύκλους φόρτισης–εκφόρτισης, οι οποίοι ενδέχεται να επιταχύνουν τη δομική υποβάθμιση. Η εξέλιξη υλικών με αντοχή σε μεταβολές δυναμικού και θερμοκρασίας είναι απαραίτητη.

Τρίτον, η τυποποίηση δεικτών απόδοσης αποτελεί αναγκαία προϋπόθεση συγκρισιμότητας. Η έλλειψη κοινών πρωτοκόλλων μέτρησης (ηλεκτρολότητας, pH, πυκνότητα ρεύματος, γεωμετρία ηλεκτροδίου) δυσχεραίνει την αντικειμενική αξιολόγηση υλικών. Η καθιέρωση ενιαίων κριτηρίων θα επιτρέψει τη διαφανή αξιολόγηση «state-of-the-art» συστημάτων.

Τέταρτον, το κόστος κύκλου ζωής (LCOH – Levelized Cost of Hydrogen) δεν εξαρτάται μόνο από την υπέρταση, αλλά και από την αντοχή, την απόδοση Faraday, το κόστος πρώτων υλών και την ανακυκλωσιμότητα. Συνεπώς, η αξιολόγηση καταλυτών πρέπει να ενσωματώνει τεχνικοοικονομικές παραμέτρους και όχι αποκλειστικά ηλεκτροχημικούς δείκτες.

5.3 Κατευθύνσεις για μελλοντική έρευνα και τεχνολογική ανάπτυξη

Η μελλοντική έρευνα οφείλει να κινηθεί σε τρεις βασικούς άξονες: θεμελιώδη κατανόηση, τεχνολογική ολοκλήρωση και βιωσιμότητα.

Σε επίπεδο θεμελιώδους έρευνας, απαιτείται περαιτέρω αξιοποίηση υπολογιστικών μεθόδων (DFT, machine learning) για τον εντοπισμό βέλτιστων συνδυασμών στοιχείων. Η ενσωμάτωση δεδομένων από operando τεχνικές θα επιτρέψει τη συσχέτιση θεωρητικών προβλέψεων με πραγματική λειτουργία.

Σε τεχνολογικό επίπεδο, η μετάβαση από τριηλεκτροδιακές μετρήσεις σε πλήρη κυψέλη πρέπει να αποτελέσει προτεραιότητα. Η ανάπτυξη ηλεκτροδίων μεγάλης επιφάνειας με ομοιόμορφη κατανομή ρεύματος και ελεγχόμενη πορώδη δομή θα βελτιώσει την κλιμάκωση.

Σε επίπεδο βιωσιμότητας, η μελλοντική έρευνα πρέπει να ενσωματώσει ανάλυση κύκλου ζωής και κρισιμότητα πρώτων υλών ήδη από το στάδιο σχεδιασμού. Η αντικατάσταση σπάνιων μετάλλων, η ανακύκλωση καταλυτών και η χρήση χαμηλού ανθρακικού αποτυπώματος υποστρωμάτων αποτελούν στρατηγικές κατευθύνσεις.

Τέλος, η αλκαλική ηλεκτρόλυση δεν πρέπει να αντιμετωπίζεται απομονωμένα, αλλά ως τμήμα ενός ολοκληρωμένου ενεργειακού συστήματος. Η σύζευξή της με ανανεώσιμες πηγές, δίκτυα αποθήκευσης και βιομηχανικές διεργασίες θα καθορίσει την πραγματική της συμβολή στην ενεργειακή μετάβαση.

Η παρούσα εργασία καταδεικνύει ότι η καινοτομία στα καταλυτικά υλικά έχει ήδη οδηγήσει σε σημαντική βελτίωση της ηλεκτροχημικής απόδοσης της αλκαλικής ηλεκτρόλυσης. Ωστόσο, η μετάβαση από τη βελτίωση υπέρτασης σε εργαστηριακό επίπεδο στη βιομηχανική υλοποίηση απαιτεί πολυπαραγοντική προσέγγιση. Η συνδυασμένη πρόοδος σε υλικά, μηχανική σχεδίαση και τεchnοοικονομική αξιολόγηση θα καθορίσει εάν η αλκαλική ηλεκτρόλυση θα διαδραματίσει πρωταγωνιστικό ρόλο στην παραγωγή πράσινου υδρογόνου τις επόμενες δεκαετίες.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Abudureyimu, A., Tuluhong, A., Chang, Q., Wang, F., & Luo, B. (2025). *A comprehensive review of green hydrogen technology: Electrolysis methods, topologies and control strategies, applications*. *Materials*, 18, 4826. <https://doi.org/10.3390/ma18214826>
- Ajeeb, W., Baptista, P., & Costa Neto, R. (2024). *Life cycle analysis of hydrogen production by different alkaline electrolyser technologies sourced with renewable energy*. *Energy Conversion and Management*, 316, 118840. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2024.118840>
- Algburi, S., Al-Dulaimi, O., Fakhruddin, H. F., Khalaf, D. H., Hanoon, R. N., Jabbar, F. I., Hassan, Q., Al-Jiboory, A. K., & Kiconco, S. (2025). The green hydrogen role in the global energy transformations. *Renewable and Sustainable Energy Transition*, 8, 100118. <https://doi.org/10.1016/j.rset.2025.100118>
- Angelico, R., Giametta, F., Bianchi, B., & Catalano, P. (2025). *Green hydrogen for energy transition: A critical perspective*. *Energies*, 18(2), 404. <https://doi.org/10.3390/en18020404>
- Araújo, O. Q. F., & de Medeiros, J. L. (2023). Hydrogen in the energy transition: Some roles, issues, and questions. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 25, 2071–2073. <https://doi.org/10.1007/s10098-023-02593-1>
- Asia Pacific Energy Research Centre. (2024). *APERC hydrogen report 2024*. Institute of Energy Economics, Japan. https://aperc.or.jp/file/2025/3/18/APERC_Hydrogen_Report_2024_final.pdf
- Ayers, K., et al. (2024). A guide to electrocatalyst stability using lab-scale alkaline water electrolyzers. *ACS Energy Letters*, 9(1), 547–555. <https://doi.org/10.1021/acsenorgylett.3c02758>
- Bacakova, L., Filova, E., Parizek, M., Ruml, T., & Svorcik, V. (2011). Modulation of cell adhesion, proliferation and differentiation on materials designed for body implants. *Biotechnology Advances*, 29(6), 739–767. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2011.06.004>

- Baragh, F., Elidrissi, A. N., Amiry, H., & Amrousse, R. (2024). Materials for hydrogen production: Synthesis and storage. In [Editor(s), if applicable] (Ed.), Title of book (Chapter 1). IGI Global. <https://doi.org/10.4018/979-8-3373-0669-8.ch001>
- Bian, Z., Das, S., Wai, M. H., Hongmanorom, P., & Kawi, S. (2017). A review on bimetallic nickel-based catalysts for CO₂ reforming of methane. *ChemPhysChem*, 18(22), 3117–3134. <https://doi.org/10.1002/cphc.201700529>
- Brauns, J., & Turek, T. (2020). *Alkaline water electrolysis powered by renewable energy: A review*. *Processes* 2020, 8(2), 248; <https://doi.org/10.3390/pr8020248>
- Cassol, G. S., et al. (2024). *Ultra-fast green hydrogen production from municipal wastewater by an integrated forward osmosis–alkaline water electrolysis system*. *Nature Communications*, 15, 2617. <https://doi.org/10.1038/s41467-024-46964-8>
- Chatenet, M., Pollet, B. G., Dekel, D. R., Dionigi, F., Deseure, J., Millet, P., Braatz, R. D., Bazant, M. Z., Eikerling, M., Staffell, I., Balcombe, P., Shao-Horn, Y., & Schäfer, H. (2022). *Water electrolysis: From textbook knowledge to the latest scientific strategies and industrial developments*. *Chemical Society Reviews*, 51, 4583–4762. <https://doi.org/10.1039/d0cs01079k>
- Chen, X., Liu, J., Yuan, T., Zhang, Z., Song, C., Yang, S., Gao, X., Wang, N., & Cui, L. (2022). Recent advances in earth-abundant first-row transition metal (Fe, Co and Ni)-based electrocatalysts for the oxygen evolution reaction. *Energy Materials*, 2, 200028. <https://doi.org/10.20517/energymater.2022.30>
- Clean Hydrogen Partnership. (2025). *DJEWELS: Demonstration of a 20 MW alkaline electrolyser in industrial conditions*. European Commission. https://www.clean-hydrogen.europa.eu/projects-dashboard/projects-repository/djewels_en
- De Villenoisy, T., Mouchaham, G., & Serre, C. (2023). Principles of design and synthesis of metal derivatives from metal–organic frameworks. *Advanced Materials*, 35(10), 2208652. <https://doi.org/10.1002/adma.202208652>
- De, S., Zhang, J., Luque, R., & Yan, N. (2016). *Ni-based bimetallic heterogeneous catalysts for energy and environmental applications*. *Energy & Environmental Science*, 9(11), 3314–3347. <https://doi.org/10.1039/C6EE02002J>

Dionigi, F., Zeng, Z., Sinev, I., Merzdorf, T., Deshpande, S., Bernal Lopez, M., Kunze, S., Zegkinoglou, I., Sarodnik, H., Fan, D., Bergmann, A., Drnec, J., de Araujo, J. F., Gliech, M., Teschner, D., Zhu, J., Li, W.-X., Greeley, J., Roldan Cuenya, B., & Strasser, P. (2020). In-situ structure and catalytic mechanism of NiFe and CoFe layered double hydroxides during oxygen evolution. *Nature Communications*, *11*, 2522. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-16237-1>

Dubouis, N., & Grimaud, A. (2019). The hydrogen evolution reaction: From material to interfacial descriptors. *Chemical Science*, *10*, 9165–9181. <https://doi.org/10.1039/C9SC03831K>

Durovič, M., Hnát, J., & Bouzek, K. (2021). Electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction in alkaline and neutral media: A comparative review. *Journal of Power Sources*, *493*, 229708. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.229708>

Edwards, J. P., Xu, Y., Gabardo, C. M., Dinh, C.-T., Li, J., Qi, Z., Ozden, A., Sargent, E. H., & Sinton, D. (2020). Efficient electrocatalytic conversion of carbon dioxide in a low-resistance pressurized alkaline electrolyzer. *Applied Energy*, *261*, 114305. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.114305>

Ellert, O. G., Tsodikov, M. V., Nikolaev, S. A., & Novotortsev, V. M. (2014). *Bimetallic nanoalloys in heterogeneous catalysis: Synergistic effects and structural organization*. *Russian Chemical Reviews*, *83*(8), 718–732. <https://doi.org/10.1070/RCR4213>

El-Shafie, M. (2023). *Hydrogen production by water electrolysis technologies: A review*. Results in Engineering. Volume 20, 101426, ISSN 2590-1230, <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2023.101426>.

Franco, A. (2025). Green hydrogen and the energy transition: Hopes, challenges, and realistic opportunities. *Hydrogen*, *6*(2), 28. <https://doi.org/10.3390/hydrogen6020028>

Gao, X., Chen, Y., Wang, Y., Zhao, L., Zhao, X., Du, J., Wu, H., & Chen, A. (2024). Next-generation green hydrogen: Progress and perspective from electricity, catalyst to electrolyte in electrocatalytic water splitting. *Nano-Micro Letters*, *16*, 237. <https://doi.org/10.1007/s40820-024-01424-2>

- Guo, Y., Li, G., Zhou, J., & Liu, Y. (2019). *Comparison between hydrogen production by alkaline water electrolysis and hydrogen production by PEM electrolysis*. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 371(4), 042022. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/371/4/042022>
- Han, N., Zhang, W., Guo, W., Pan, H., Jiang, B., Xing, L., Tian, H., Wang, G., Zhang, X., & Fransær, J. (2023). Designing oxide catalysts for oxygen electrocatalysis: Insights from mechanism to application. *Nano-Micro Letters*, 15, 185. <https://doi.org/10.1007/s40820-023-01152-z>
- Hren, R., Vujanović, A., Fan, Y. V., Klemeš, J. J., Krajnc, D., & Čuček, L. (2023). *Hydrogen production, storage and transport for renewable energy and chemicals: An environmental footprint assessment*. Renewable and Sustainable Energy Reviews. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.113113>
- Hydrogen Council, & McKinsey & Company. (2024). *Hydrogen insights 2024: Investment momentum powering global hydrogen scaling*. Hydrogen Council. <https://hydrogencouncil.com/wp-content/uploads/2024/09/Hydrogen-Insights-2024.pdf>
- International Energy Agency. (2024a). *Global hydrogen review 2024*. IEA. <https://www.iea.org/reports/global-hydrogen-review-2024>
- International Energy Agency. (2024b). *Electrolyser manufacturing capacity and deployment by region, 2024–2030* [Data set]. IEA Data and Statistics. <https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/electrolyser-manufacturing-capacity-and-deployment-by-region-2024-2030>
- Koponen, J. (2015). *Review of water electrolysis technologies and design of renewable hydrogen production systems* (MSc Thesis). LUT University. <https://urn.fi/URN:NBN:fi-fe201504237388>
- Kotlarski, G., Stoeva, D., Dechev, D., Ivanov, N., Ormanova, M., Mateev, V., Marinova, I., & Valkov, S. (2025). Review on metal (oxide, nitride, oxy-nitride) thin films: Fabrication methods, applications, and future characterization methods. *Coatings*, 15, 869. <https://doi.org/10.3390/coatings15080869>

- Kustov, L. M. (2021). Hybrid nanomaterials: Structure, properties and applications. *Russian Chemical Reviews*, 90(6), 775–806. <https://doi.org/10.1070/RCR4986>
- Li, T., Wang, B., Cao, Y., Liu, Z., Wang, S., Zhang, Q., Sun, J., & Zhou, G. (2024). Energy-saving hydrogen production by seawater electrolysis coupling tip-enhanced electric field promoted electrocatalytic sulfion oxidation. *Nature Communications*, 15, 6173. <https://doi.org/10.1038/s41467-024-49931-5>
- Li, Y. (2017). Are metal chalcogenides, nitrides, and phosphides oxygen evolution catalysts or bifunctional catalysts? *ACS Energy Letters*, 2, 1937–1938. <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.7b00679>
- Liang, Q., Brocks, G., & Bieberle-Hütter, A. (2021). Oxygen evolution reaction (OER) mechanism under alkaline and acidic conditions. *Journal of Physics: Energy*, 3, 026001. DOI 10.1088/2515-7655/abdc85
- Linnemann, J., Kanokkanchana, K., & Tschulik, K. (2021). Design strategies for electrocatalysts from an electrochemist's perspective. *ACS Catalysis*, 11(9), 5318–5346. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c04118>
- Lohmann-Richters, F. P., Renz, S., Lehnert, W., Müller, M., Carmo, M. (2021) Review—Challenges and Opportunities for Increased Current Density in Alkaline Electrolysis by Increasing the Operating Temperature. *Journal of The Electrochemical Society*, 168 (11) 114501pp. [doi:10.1149/1945-7111/ac34cc](https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac34cc)
- Molnarne, M., & Schroeder, V. (2019). *Hazardous properties of hydrogen and hydrogen containing fuel gases*. Process Safety and Environmental Protection, Volume 130, Pages 1-5, ISSN 0957-5820, <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.07.012>.
- Nanda, S. S., & Yi, D. K. (2024). *Recent advances in synergistic effect of nanoparticles and its biomedical applications*. *International Journal of Molecular Sciences*, 25(x), Article 3266. <https://doi.org/10.3390/ijms25093266>
- Nørskov, J. K., Bligaard, T., Logadottir, A., Kitchin, J. R., Chen, J. G., Pandalov, S., & Stimming, U. (2005). Trends in the exchange current for hydrogen evolution. *Journal of The Electrochemical Society*, 152(3), J23–J26. <https://doi.org/10.1149/1.1856988>

- Noussan, M., Raimondi, P. P., Scita, R., & Hafner, M. (2021). The role of green and blue hydrogen in the energy transition—A technological and geopolitical perspective. *Sustainability*, 13(1), 298. <https://doi.org/10.3390/su13010298>
- Ogunkunle, S. A., Mortier, F., Bouzid, A., Hinsch, J. J., Zhang, L., Wu, Z., Bernard, S., Zhu, Y., & Wang, Y. (2024). *Navigating alkaline hydrogen evolution reaction descriptors for electrocatalyst design*. *Catalysts*, 14, 608. <https://doi.org/10.3390/catal14090608>
- Oshchepkov, A. G., Braesch, G., Bonnefont, A., Savinova, E. R., & Chatenet, M. (2020). Recent advances in the understanding of Ni-based catalysts for the oxidation of hydrogen-containing fuels in alkaline media. *ACS Catalysis*, 10(13), 7043–7068. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c00101>
- Ozoemena, K. I. (2016). Nanostructured platinum-free electrocatalysts in alkaline direct alcohol fuel cells: Catalyst design, principles and applications. *RSC Advances*, 6, 89523–89550. <https://doi.org/10.1039/c6ra15057h>
- Pena, M. A., & Fierro, J. L. G. (2001). Chemical structures and performance of perovskite oxides. *Chemical Reviews*, 101(7), 1981–2017. <https://doi.org/10.1021/cr980129f>
- Periyasamy, T., Asrafali, S. P., Kim, S. C., Kumar, D. R., & Lee, J. (2024). *Polybenzoxazine-based nitrogen-containing porous carbon and their composites with NiCo bimetallic oxides for supercapacitor applications*. *Polymers*, 16(xx), Article 430. <https://doi.org/10.3390/polym16030430>
- Rajabi Hamedani, S., Villarini, M., Colantoni, A., Moretti, M., & Bocci, E. (2018). *Life cycle performance of hydrogen production via agro-industrial residue gasification—A small scale power plant study*. *Energies*, 11(3), 675. <https://doi.org/10.3390/en11030675>
- Rawalekar, S., & Mokari, T. (2013). Rational design of hybrid nanostructures for catalysis. *Advanced Energy Materials*, 3(1), 12–16. <https://doi.org/10.1002/aenm.201200426>

- Rosen, M.A., Koohi-Fayegh, S. (2016). The prospects for hydrogen as an energy carrier: an overview of hydrogen energy and hydrogen energy systems. *Energ. Ecol. Environ.* 1, 10–29 <https://doi.org/10.1007/s40974-016-0005-z>
- Schropp, E., Campos-Carriedo, F., Iribarren, D., et al. (2024). *Environmental and material criticality assessment of hydrogen production via anion exchange membrane electrolysis*. *Applied Energy*. Volume 356, 122247, ISSN 0306-2619, <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2023.122247>.
- She, X., Zhai, L., Wang, Y., Xiong, P., Li, M. M. J., Wu, T.-S., Wong, M. C., Guo, X., Xu, Z., Li, H., Xu, H., Zhu, Y., Tsang, S. C. E., & Lau, S. P. (2024). Pure-water-fed electrocatalytic CO₂ reduction to ethylene beyond 1,000 h stability at 10 A. *Nature Energy*, 9, 81–91. <https://doi.org/10.1038/s41560-023-01415-4>
- Shiva Kumar, S., & Lim, H. (2022). *An overview of water electrolysis technologies for green hydrogen production*. *Energy Reports*. Volume 8, Pages 13793-13813, ISSN 2352-4847, <https://doi.org/10.1016/j.egyr.2022.10.127>.
- Strmcnik, D., Lopes, P. P., Genorio, B., Stamenkovic, V. R., & Markovic, N. M. (2016). Design principles for hydrogen evolution reaction catalyst materials. *Nano Energy*, 29, 29–36. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.04.017>
- Suer, J., Traverso, M., & Jäger, N. (2022). *Carbon footprint assessment of hydrogen and steel*. *Energies*, 15, 9468. <https://doi.org/10.3390/en15249468>
- Tüysüz, H. (2024). *Alkaline water electrolysis for green hydrogen production*. *Accounts of Chemical Research*, 57, 558–567. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.3c00709>
- Wang, C., Zhang, J., Wang, L., Feng, J., Wang, L., Dong, L., Long, C., Li, D., Hou, F., & Liang, J. (2023). Ternary transition metal of Fe/Co/Ni doping on MoS_x nanowires for highly efficient electrochemical oxygen evolution. *SSRN Electronic Journal*. <https://doi.org/10.2139/ssrn.4446091>
- Wei, X., Sharma, S., Waeber, A., et al. (2024). *Comparative life cycle analysis of electrolyzer technologies for hydrogen production*. *Joule*. Volume 8, Issue 12, Pages 3347-3372, ISSN 2542-4351, <https://doi.org/10.1016/j.joule.2024.09.007>.

Ying, Y., Fan, K., Qiao, J., & Huang, H. (2022). Rational design of atomic site catalysts for electrocatalytic nitrogen reduction reaction: One step closer to optimum activity and selectivity. *Electrochemical Energy Reviews*, 5, 6. <https://doi.org/10.1007/s41918-022-00164-4>

Zhou, Y., Wang, Z., Cui, M., Wu, H., Liu, Y., Ou, Q., Tian, X., & Zhang, S. (2024). NiFe-based electrocatalysts for alkaline oxygen evolution: Challenges, strategies, and advances toward industrial-scale deployment. *Advanced Functional Materials*, 34, 2410618. <https://doi.org/10.1002/adfm.202410618>