



ΕΛΛΗΝΙΚΟ ΑΝΟΙΚΤΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ

**ΣΧΟΛΗ: ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΚΑΤΑΛΥΣΗ ΓΙΑ ΑΝΤΙΡΥΠΑΝΣΗ ΚΑΙ
ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΑΘΑΡΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΑΜΜΩΝΙΑ ΩΣ ΠΗΓΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ
ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΜΕΣΩ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ**

ΚΟΥΚΟΥΒΙΝΟΣ ΔΗΜΗΤΡΗΣ

ΠΑΤΡΑ 2024

Εισαγωγή	5
1.Μέθοδοι Παραγωγής υδρογόνου	9
1.1 Χρωματισμοί του υδρογόνου	9
2.Μέθοδοι αποθήκευσης υδρογόνου	12
2.1 Φυσικές μέθοδοι	12
2.1.1 Αποθήκευση αερίου υδρογόνου	13
2.1.2 Αποθήκευση υγρού υδρογόνου	13
2.2 Απορρόφηση υδρογόνου (MOFs-COFs)	15
2.3 Χημικές μέθοδοι	16
2.3.1 Μεταλλικά υδρίδια	16
2.3.2 Βασικές παράμετροι	17
2.3.3 Μεταλλικά υδρίδια Mg, Al	18
2.3.4 Διμεταλλικά υδρίδια	19
2.3.5 Σύνθετα υδρίδια	20
2.3.6 Χημικά υδρίδια	22
3.Παραγωγήκαι αποθήκευση Αμμωνίας	24
3.1 Φυσικές ιδιότητες	24
3.1.2 Χημικές ιδιότητες	25
3.2 Παραγωγή αμμωνίας	26
3.2.1 Haber-Bosch	27
3.2.2 Παραγωγή αζώτου	28
3.2.3 Σύνθεση αμμωνας	28
3.2.4 Θερμοδυναμική και κινητική της NRR	31
3.2.5 Καταλυτές	32
3.2.6 Καταλυτές ρουθηνίου	37
3.2.7 Διεργασία Haber-Bosch βασισμένη σε ανανεώσιμες πηγες ενέργειας	38
3.3 Ηλεκτροχημική παραγωγή NH_3	39
3.3.1 Ηλεκτροχημική σύνθεση NH_3	40
3.3.2 Ηλεκτροχημική αναγωγή N_2	40
3.3.3 Ηλεκτρόλυση N_2 για σύνθεση αμμωνίας	42
3.3.4 Σύνθεση αμμωνίας με πλάσμα	42
3.3.5 Ήλεκτρο-θερμοχημική σύνθεση αμμωνίας	43
3.3.6 Ενίσχυση της ηλεκτροκαταλυτικής απόδοσης	43

3.3.7 Ηλεκτροκαταλύτες NRR.....	45
3.3.8 Ηλεκτρολύτες.....	48
3.3.9 Παραγωγή αμμωνίας μέσω φωτοκατάλυσης.....	49
3.4 Αποθήκευση αμμωνίας.....	50
4.Διάσπαση αμμωνίας και παραγωγή υδρογόνου.....	53
4.1 Μέθοδοι διάσπασης της αμμωνίας.....	53
4.2 Θερμοκαταλυτική μέθοδος διάσπασης.....	55
4.2.1 Καταλύτες.....	58
4.2.2 Διεργασίες διάσπασης της αμμωνίας για παραγωγή υδρογόνου.....	60
4.2.3 Αντιδραστήρες.....	61
4.2.4 Ηλεκτροχημική διάσπαση της αμμωνίας για παραγωγή υδρογόνου.....	65
4.2.5 Φωτοκαταλυτική διάσπαση της αμμωνίας για παραγωγή υδρογόνου.....	67
4.3 Κεντρικές και τοπικές μονάδες διάσπασης αμμωνίας.....	70
5.Παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας μέσω των κυψελών καύσιμο.....	73
5.1 Χρήση αμμωνίας σε κυψέλες καυσίμου.....	73
5.1.1 SOFC κυψέλες καυσίμου.....	74
5.2 PEMFC.....	79
5.2.1 Κυψέλες καυσίμου υψηλής θερμοκρασίας HT-PEMFC.....	80
5.2.2 Σύγκριση υψηλής και χαμηλής θερμοκρασίας PEMFC, υλικά και λειτουργία.....	83
5.2.3 Αρχές λειτουργίας των HT-PEMFC.....	87
5.3 Αλκαλικές κυψέλες καυσίμου (AFC), (AMFC), (AEMFC).....	88
5.3.1 Επιλογή ηλεκτροκαταλυτών ανόδου και καθόδου για AMFC που τροφοδοτούνται με αμμωνία.....	89
Συμπεράσματα.....	95
Βιβλιογραφία.....	98

Σχήματα	σελ
Σχήμα 1.1	10
Σχήμα 2.1	12
Σχήμα 2.2.....	14
Σχήμα 2.3	16
Σχήμα 2.4	23
Σχήμα 3.1	24
Σχήμα 3.2.....	25
Σχήμα 3.3.....	27
Σχήμα 3.4.....	34
Σχήμα 3.5.....	32
Σχήμα 3.6.....	34
Σχήμα 3.7.....	34
Σχήμα 3.8.....	41
Σχήμα 3.9.....	43
Σχήμα 3.10.....	45
Σχήμα 3.11.....	46
Σχήμα 3.12.....	47
Σχήμα 3.13.....	48
Σχήμα 3.14.....	51
Σχήμα 4.1.....	54
Σχήμα 4.2.....	55
Σχήμα 4.3.....	55
Σχήμα 4.4.....	55
Σχήμα 4.5.....	61
Σχήμα 4.6.....	63
Σχήμα 4.7.....	64
Σχήμα 4.8.....	66
Σχήμα 4.9.....	68
Σχήμα 4.10.....	69
Σχήμα 5.1.....	75
Σχήμα 5.2.....	75
Σχήμα 5.3.....	80
Σχήμα 5.4.....	82
Σχήμα 5.5.....	82

Σχήμα 5.6.....	85
Σχήμα 5.7.....	90
Σχήμα 5.8.....	91
Σχήμα 5.9.....	92
Σχήμα 5.10.....	92

Πίνακες

Πίνακας 3.1.....	35
Πίνακας 4.1.....	54

Περίληψη

Στη συνεχιζόμενη επιδίωξη ενός βιώσιμου μέλλοντος με χαμηλές εκπομπές άνθρακα, το υδρογόνο έχει αναδειχθεί ως βασικός φορέας ενέργειας, προσφέροντας λύσεις για την καταπολέμηση της κλιματικής αλλαγής και την αντιμετώπιση της αυξανόμενης ζήτησης για καθαρή ενέργεια. Αυτό το άφθονο και ευέλικτο στοιχείο, όταν αξιοποιείται αποτελεσματικά, έχει την δυνατότητα να αναδιαμορφώσει διάφορες βιομηχανίες και να συμβάλει σημαντικά στην παγκόσμια μετάβαση προς ένα πιο πράσινο και βιώσιμο ενεργειακό μέλλον.

Το υδρογόνο έχει την ικανότητα να αποθηκευτεί και να μεταφέρει ενέργεια με φιλικό προς το περιβάλλον τρόπο. Η καύση του παράγει μόνο υδρατμούς, που το ξεχωρίζει από τα παραδοσιακά ορυκτά καύσιμα και το τοποθετεί ως πηγή καθαρής ενέργειας. Επιπλέον, το υδρογόνο μπορεί να παραχθεί μέσω διάφορων μεθόδων όπως η ηλεκτρόλυση, η αναμόρφωση μεθανίου με ατμό και η αεριοποίηση βιομάζας, προσφέροντας μια σειρά επιλογών για βιώσιμη παραγωγή.

Στον τομέα των μεταφορών οι κυψέλες καυσίμου υδρογόνου μπορούν να τροφοδοτήσουν ηλεκτρικά οχήματα, παρέχοντας μια καθαρή εναλλακτική λύση σε σχέση με τους συμβατικούς κινητήρες εσωτερικής καύσης. Αυτά τα οχήματα κυψελών καυσίμου εκπέμπουν αποκλειστικά υδρατμούς και θερμότητα, καθιστώντας τα μια επιλογή μηδενικών εκπομπών που αντιμετωπίζει τις ανησυχίες για την ατμοσφαιρική ρύπανση. Επίσης το υδρογόνο χρησιμοποιείται σε διάφορες χημικές διεργασίες προσφέροντας μια καθαρότερη εναλλακτική λύση για τομείς όπως η παραγωγή χάλυβα και τσιμέντου. Αντικαθιστώντας τις διαδικασίες έντασης άνθρακα με υδρογόνο, οι οποίες μπορούν να μειώσουν σημαντικά τις εκπομπές αέριων του θερμοκηπίου.

Η ενσωμάτωση του στην τρέχουσα υποδομή ηλεκτρικής ενέργειας όχι μόνο διασφαλίζει μια αξιόπιστη και φιλική προς το περιβάλλον πηγή ηλεκτρικής ενέργειας αλλά επίσης τοποθετεί το υδρογόνο ως μέσο αποθήκευσης για ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Επιπλέον, η δυνατότητα εφαρμογής του υδρογόνου επεκτείνεται σε εφαρμογές θέρμανσης τόσο σε κατοικίες όσο και σε εμπορικά κτίρια. Ως καύσιμο καθαρής καύσης, το υδρογόνο παρέχει μια βιώσιμη εναλλακτική λύση στο φυσικό αέριο, διευκολύνοντας την απανθρακοποίηση του τομέα θέρμανσης και μειώνοντας τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις που συνδέονται με τις συμβατικές πηγές ενέργειας.

Πέρα τις δυνατότητες του, το υδρογόνο αντιμετωπίζει προκλήσεις που πρέπει να αντιμετωπιστούν για ευρεία υιοθέτηση. Αυτές οι προκλήσεις περιλαμβάνουν το κόστος παραγωγής, αποθήκευσης και μεταφοράς, καθώς και την ανάπτυξη αποτελεσματικών τεχνολογιών γιατί χρήση του υδρογόνου. Η πρόοδος στην ερευνά και την ανάπτυξη, σε συνδυασμό με υποστηρικτικές πολιτικές και επενδύσεις, είναι ουσιαστικής σημασίας για την υπέρβαση αυτών των εμποδίων και την απελευθέρωση του πλήρους δυναμικού του υδρογόνου.

Στο εξελισσόμενο τοπίο των λύσεων βιώσιμης ενέργειας, η αμμωνία έχει αναδειχθεί ως μια λύση στην αναζήτηση καθαρής και αποτελεσματικής παραγωγής υδρογόνου. Παραδοσιακά αναγνωρισμένη για τις εφαρμογές στην γεωργία και τις βιομηχανικές διεργασίες, η αμμωνία έχει αναλάβει τώρα έναν νέο και κεντρικό ρόλο ως βιώσιμη πηγή/αποθήκη υδρογόνου. Οπου στο τοπίο της πράσινης ενέργειας έγκειται στην ικανότητα να αποθηκεύει και να μεταφέρει αποτελεσματικά το υδρογόνο. Η σύνθεση της αμμωνίας περιλαμβάνει την αντίδραση του αζώτου και του υδρογόνου υπό υψηλή πίεση και θερμοκρασία. Μόλις παραχθεί, η αμμωνία μπορεί να αποθηκευτεί, να μεταφερθεί και να χρησιμοποιηθεί για την αποδέσμευση του υδρογόνου, χρησιμεύοντας ως ασφαλής φορέας για μια καθαρή πηγή ενέργειας, όπως το υδρογόνο.

Σε αυτή την διπλωματική θα προσπαθήσουμε να εμβαθύνουμε στην συνολική διερεύνηση της αξιοποίησης της αμμωνίας ως πηγή υδρογόνου που καλύπτει την παραγωγή, την αποθήκευση, την κατάλυση και τη χρήση σε κυψέλες καυσίμου. Εξετάζοντας κάθε στάδιο της ενεργειακής σχέσεις αμμωνίας ως πηγή υδρογόνου, η εργασία στοχεύει να προσφέρει πληροφορίες σχετικά με τη σκοπιμότητα και την αποτελεσματικότητα αυτής της προσέγγισης για ένα πιο πράσινο και πιο βιώσιμο μέλλον.

Στην αρχή θα προσπαθήσουμε να παρουσιάσουμε τις μεθόδους παραγωγής υδρογόνου και θα εμβαθύνουμε στις δυο κυρίες μεθόδους την αναμόρφωση μεθανίου με ατμό (SMR) και την ηλεκτρόλυση του νερού που έχουν διερευνηθεί εκτενώς. Η αναμόρφωση ατμού πραγματοποιείται κατά την αντίδραση του μεθανίου με ατμό για την παραγωγή του υδρογόνου και διοξειδίου του άνθρακα, ενώ η ηλεκτρόλυση χρησιμοποιεί ηλεκτρισμό για την διάσπαση του νερού σε οξυγόνο και υδρογόνο.

Στην δεύτερη ενότητα θα αναφερθούμε στην αποθήκευση του υδρογόνου. Οι συμβατικές μέθοδοι αποθήκευσης περιλαμβάνουν την αέρια και την υγροποιημένη μορφή αποθήκευσης. Τα προηγμένα υλικά όπως τα υδρίδια μετάλλων και οι δομές με βάση των άνθρακα προσφέρουν πολλά υποσχόμενες εναλλακτικές λύσεις. Ωστόσο, αυτή η εργασία διερευνά τη δυνατότητα χρήσης της αμμωνίας ως μέσο αποθήκευσης υδρογόνου, δίνοντας έμφαση στις μοναδικές της ιδιότητες και την ευκολία χειρισμού για την αντιμετώπιση των προκλήσεων.

Στην τρίτη και τέταρτη ενότητα για την αποθήκευση υδρογόνου μέσω αμμωνίας εμβαθύνουμε στις χημικές διεργασίες που εμπλέκονται στη σύνθεση και την αποσύνθεση της αμμωνίας για την απελευθέρωση υδρογόνου. Η υποψηφιότητα της αμμωνίας ως μέσο αποθήκευσης υδρογόνου προσφέρει μια καινοτόμο λύση για την ασφάλεια, την ογκομετρική απόδοση και τις προκλήσεις μεταφοράς που σχετίζονται με άλλες μεθόδους αποθήκευσής. Η κατανόηση των καταλυτικών διεργασιών που διευκολύνουν τη χρήση της αμμωνίας είναι απαραίτητα για την βελτιστοποίηση της απόδοσης και την ελαχιστοποίηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων.

Οι καταλυτές διαδραματίζουν κεντρικό ρόλο στην διαδικασία αποσύνθεσης της αμμωνίας, επηρεάζοντας την κινητική και την εκλεκτικότητα της αντίδρασης. Θα εξετάσουμε διάφορους καταλυτές που χρησιμοποιούνται στην αποσύνθεση της αμμωνίας για την απελευθέρωση του υδρογόνου. Από τους παραδοσιακούς καταλυτές με βάση τα μέταλλα έως τα αναδυόμενα νανοϋλικά, η επιλογή των καταλυτών επηρεάζουν σημαντικά την απόδοση και την οικονομία της μετατροπής της αμμωνίας σε υδρογόνο.

Οι κυψέλες καυσίμου ένας πολύ σημαντικός παράγοντας για την ενεργειακή απόδοση της αμμωνίας ως φορέας υδρογόνου. Αυτή η ενότητα διερευνά τις αρχές λειτουργίας των κυψελών καυσίμου, επισημαίνοντας τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα. Από τις κυψέλες καυσίμου με μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων (PEM) έως τις κυψέλες καυσίμου στερεού οξειδίου (SOFCs), η κατανόηση των διαφορετικών εφαρμογών των κυψελών καυσίμου είναι αναπόσπαστη για την αξιοποίηση της σκοπιμότητας της αμμωνίας ως φορέα υδρογόνου σε πρακτικά ενεργειακά συστήματα.

Η τελευταία ενότητα συγκρίνει την αμμωνία με άλλες μεθόδους αποθηκεύσεις καθώς και τις πιθανές μελλοντικές εφαρμογές. Αυτή η συγκριτική ανάλυση λαμβάνει υπόψη τις τεχνολογικές εξελίξεις, την οικονομική και περιβαλλοντική βιωσιμότητα. Αντί παραθέτοντας την αμμωνία με τις υπάρχουσες επιλογές αποθήκευσής η εργασία παρέχει μια ολοκληρωμένη οπτική για το ρόλο της στη διαμόρφωση του μέλλοντος της καθαρής ενέργειας.

Abstract

In the continued pursuit of a sustainable, low-emission future, hydrogen has emerged as a key energy carrier, offering solutions to combat climate change and meet the growing demands for clean energy. This abundant and versatile element, when harnessed effectively, has the potential to reshape various industries and significantly contribute to the global transition of a greener and more sustainable energy future.

Hydrogen has the ability to store and transport energy in an environmentally friendly way. Its combustion produces only water vapor, which sets it apart from traditional fossil fuels and positions it as a clean energy source. In addition, hydrogen can be produced through various methods such as electrolysis, atmospheric methane reforming and biomass gasification, offering a range of options for sustainable production.

In the transport sector hydrogen fuel cells can power electric vehicles, providing a clean alternative to conventional internal combustion engines. These fuel cell vehicles emit only water vapor and heat, making them a zero-emissions option that addresses air pollution concerns. Hydrogen is also used in various chemical processes offering a cleaner alternative for sectors, such as steel and cement production. Replacing hydrogen-intensive processes can significantly reduce greenhouse gas emissions.

Its integration into the current electricity infrastructure not only ensures a reliable and environmentally friendly source of electricity but also positions hydrogen as a storage medium for renewable energy sources. Furthermore, the potential of hydrogen extends to heating applications in both residential and commercial buildings. As a clean burning fuel, hydrogen provides a sustainable alternative to natural gas, facilitating the decarbonisation of the heating sector and reducing the environmental impact associated with conventional energy sources.

Despite its potential, hydrogen faces challenges that must be addressed for widespread adoption. These challenges include the cost of production, storage and transportation, as well as, the development of efficient technologies for using hydrogen. Advances in research and development, coupled with supportive policy and investment, are essential to overcoming these barriers and unlocking hydrogen's full potential.

In the evolving landscape of sustainable energy solutions, ammonia has emerged as an option in the quest for clean and efficient hydrogen production and has been traditionally recognized for applications in agriculture and industrial processes, as it has now taken a new central role as a sustainable hydrogen source/storage. In the green energy landscape, ammonia has the ability to efficiently store and transport hydrogen, as its synthesis involves the reaction of nitrogen and hydrogen under high pressure and temperature. Once produced, ammonia can be stored, transported and used to release hydrogen, serving as a safe carrier for a clean energy source such as hydrogen.

This research will try to shed light upon the overall investigation of the utilization of ammonia, as a source of hydrogen covering its production, storage, catalysis and use in fuel cells. Examining each stage of the energy relations of ammonia as a hydrogen source, this paper aims to provide insights into the feasibility and effectiveness of this approach for a greener and more sustainable future.

The first section will present the hydrogen production methods and delve into the two main methods-steam methane reforming (SMR) and water electrolysis, which have been extensively investigated. Steam reforming takes place by reacting methane with steam to produce hydrogen and carbon dioxide, while electrolysis uses electricity to split water into oxygen and hydrogen.

The second section will be referred to the storage of hydrogen. Conventional storage methods include gaseous and liquid storage. Advanced materials such as metal hydrides and carbon-based structures offer promising alternatives. However, this work explores the possibility of using ammonia as a hydrogen storage medium, emphasizing its unique properties and ease of manipulation to address the challenges.

In the third and fourth section, the chemical processes involved in the synthesis and decomposition of ammonia to release hydrogen, will be analysed. The candidacy of ammonia as a hydrogen storage medium offers an innovative solution to the safety, volumetric efficiency, and transport challenges associated with other storage methods. Understanding the catalytic processes that facilitate the use of ammonia is essential to optimize performance and minimize environmental impact.

Catalysts play a central role in the ammonia decomposition process, influencing the kinetics and selectivity of the reaction. Various catalysts used in the decomposition of ammonia to release hydrogen will be examined, from traditional metal-based catalysts to emerging nanomaterials, the choice of catalysts significantly affect the performance and economy of ammonia to hydrogen conversion.

Fuel cells are a very important factor in the energy efficiency of ammonia as a hydrogen carrier. This section explores the operating principles of fuel cells, highlighting their advantages and disadvantages. From proton exchange membrane (PEM) fuel cells to solid oxide fuel cells (SOFCs), understanding the different applications of fuel cells is integral to exploiting the feasibility of ammonia, as a hydrogen carrier in practical energy systems.

Finally, a comparison of ammonia to other storage methods, as well as, possible future applications, will be discussed. This comparative analysis takes into account technological developments, along with economic and environmental sustainability. Rather than juxtaposing ammonia with existing storage options, this paper provides a comprehensive perspective on its role in shaping a clean energy future.

Κεφάλαιο 1

Μέθοδοι Παραγωγής υδρογόνου

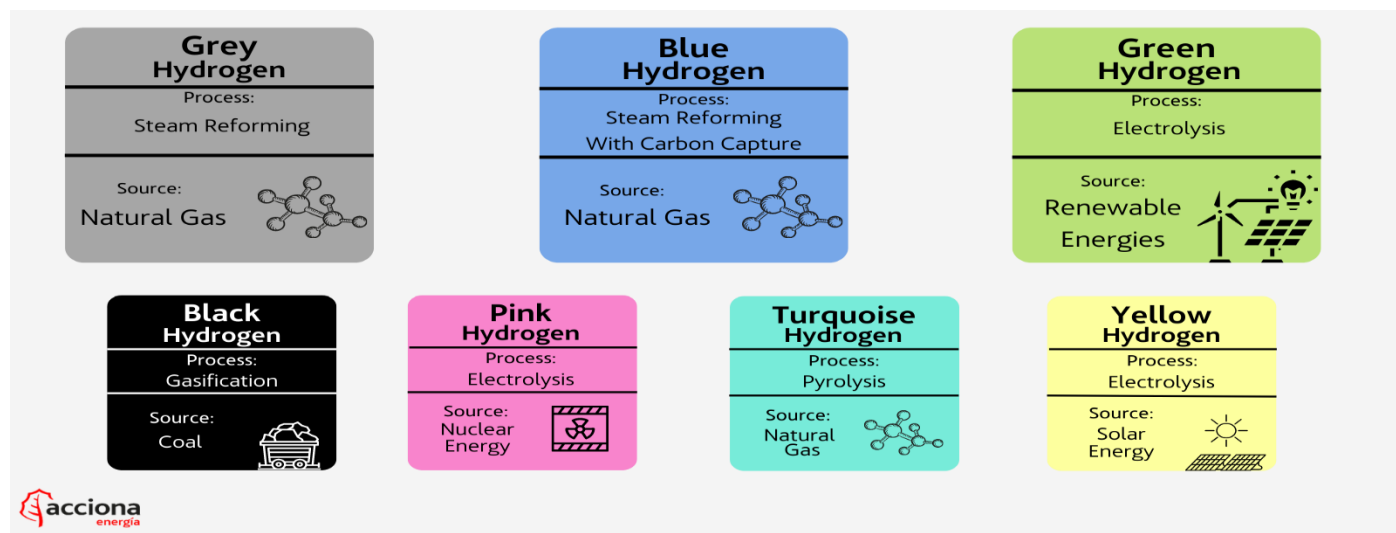
Στην αναζήτηση ενός βιώσιμου ενεργειακού μέλλοντος το υδρογόνο έχει αναδειχθεί ως ένα πολλά υποσχόμενο υποψήφιο καθαρό και εύελκτο καύσιμο. Καθώς εμβαθύνουμε στο εύρη τοπίο της παραγωγής υδρογόνου, γίνεται προφανές ότι δεν παράγεται όλο το υδρογόνο με τον ίδιο τρόπο. Τα χρώματα του υδρογόνου, μια συμβολική ταξινόμηση που περιλαμβάνει το γκρι, μπλε, πράσινο κλπ., αντιπροσωπεύουν τις διαφορετικές μεθόδους με τις οποίες παράγεται. Κάθε χρώμα υποδηλώνει μια ξεχωριστή διαδικασία παραγωγής, που συνδέεται με ένα μοναδικό περιβαλλοντικό αποτύπωμα και οικονομικές επιπτώσεις. Η διαδικασία του υδρογόνου από την παραγωγή έως την εφαρμογή του για ενεργειακούς σκοπούς είναι συνυφασμένη με την παγκόσμια επιδίωξη για τη μείωση των εκπομπών άνθρακα και τον μετριασμό της κλιματικής αλλαγής. Η κατανόηση των αποχρώσεων του υδρογόνου είναι πολύ σημαντική για την αλλαγή στην διαδικασία της ενεργειακής μετάβασης. Σε αυτό το κεφάλαιο θα παρουσιάσουμε τις διαφορετικές μεθόδους παραγωγής υδρογόνου και θα προσπαθήσουμε να περιγράψουμε δυο σημαντικές όπως είναι αυτές της αναμόρφωση μεθανίου με ατμό (SMR) και της ηλεκτρόλυσης του νερού.

1.1 Χρωματισμοί του υδρογόνου

Το υδρογόνο, καθώς δεν υπάρχει ελεύθερο στη φύση, παράγεται από άλλες πηγές. Γι' αυτό δεν θεωρείται πηγή ενέργειας αλλά φορέας ενέργειας. Η παραγωγή του γίνεται μέσω διάφορων διεργασιών, όπως η ηλεκτρόλυση, η αναμόρφωση μεθανίου με ατμό, η αεριοποίηση άνθρακα ή βιομάζας κλπ. Στις διεργασίες αυτές χρησιμοποιούνται είτε ορυκτά καύσιμα είτε ηλεκτρική ενέργεια που παράγεται από ανανεώσιμες πηγές ή πυρηνικά.[1] Οι τεχνολογίες παράγωγης υδρογόνου διαφέρουν ως προς διαδικασία παραγωγής, την απαιτούμενη πρώτη ύλη και τους φυσικούς πόρους (φυσικό αέριο, πετρέλαιο, άνθρακας, βιομάζα, νερό) και τις σχετικές εκπομπές των αέριων του θερμοκηπίου. Όπως φαίνεται στο σχήμα 1.1, ανάλογα με την πρώτη ύλη, τη διεργασία παραγωγής, την προέλευση της απαιτούμενης ενέργειας και τη δέσμευση ή μη του άνθρακα της πρώτης ύλης, το παραγόμενο υδρογόνο χαρακτηρίζεται με διάφορα χρώματα:

- Μαύρο υδρογόνο: Παράγεται από αεριοποίηση ορυκτού άνθρακα
- Γκρι υδρογόνο: Παράγεται με ατμο-αναμόρφωση μεθανίου που προέρχεται από φυσικό αέριο χωρίς δέσμευση, αξιοποίηση ή και αποθήκευση του παραγόμενου CO₂ (CCUS).
- Μπλε υδρογόνο: Παράγεται με ατμο-αναμόρφωση μεθανίου, η οποία συνοδεύεται από διεργασίες CCUS
- Τυρκουάζ υδρογόνο: Παράγεται με πυρόλυση μεθανίου κατά την οποία παράγεται μικρή ποσότητα CO₂ και στερεός άνθρακας.
- Ροζ υδρογόνο: Παράγεται με ηλεκτρόλυση νερού χρησιμοποιώντας ηλεκτρική ενέργεια από πυρηνικούς σταθμούς.
- Κίτρινο υδρογόνο: Παράγεται με ηλεκτρόλυση νερού χρησιμοποιώντας ηλεκτρική ενέργεια από φωτοβολταϊκά συστήματα.
- Πράσινο υδρογόνο: Παράγεται με ηλεκτρόλυση του νερού για την οποία χρησιμοποιείται ηλεκτρική ενέργεια από ΑΠΕ. [4]

Από αυτές τις τεχνολογίες παραγωγής υδρογόνου εκείνες που αναφέρονται με τους χρωματικούς ορούς γκρι, μπλε, πράσινο και τυρκουάζ χρησιμοποιούνται σήμερα περισσότερο καθώς είναι τεχνολογίες χαμηλών εκπομπών CO₂ ή χωρίς εκπομπές CO₂,κ [2]



Σχήμα 1.1 Χρωματισμοί του υδρογόνου

Στις επόμενες παραγράφους γίνεται εκτενέστερη αναφορά σε κάθε χρωματική κατηγορία υδρογόνου. **Μαύρο και καφέ υδρογόνο** : Παράγεται από ορυκτό άνθρακα ή λιγνίτη, και θεωρείται το πιο επιβλαβές για το περιβάλλον. [8]

Γκρι υδρογόνο: Είναι η πιο κοινή μορφή παραγωγής υδρογόνου. Το γκρι υδρογόνο παράγεται από το φυσικό αέριο μέσω της αναμόρφωσης του μεθανίου με ατμό, αλλά χωρίς την δέσμευση των αέριων εκπομπών που παράγονται κατά την διαδικασία. Το γκρι υδρογόνο είναι ουσιαστικά το ίδιο με το μπλε υδρογόνο χωρίς την δέσμευση και αποθήκευση άνθρακα.[8]

Μπλε υδρογόνο: Το μπλε υδρογόνο, όπως προαναφέρθηκε είναι το υδρογόνο που παράγεται με πρώτη ύλη το φυσικό αέριο και μερικές φορές το βιοαέριο, μέσω της ατμο-αναμόρφωσης του μεθανίου (SMR), που ακολουθείται από δέσμευση του CO₂ (CCUS).[5] Η διεργασία περιλαμβάνει την αντίδραση του μεθανίου της πρώτης ύλης με υπέρθερμο ατμό παρουσία καταλυτή που οδηγεί στην παραγωγή αερίου σύνθεσης (syn gas), δηλαδή H₂ + CO. Μια βελτίωση αυτής της διαδικασίας είναι η αυτοθερμική αναμόρφωση (ATR), η οποία συνδυάζει την αντίδραση αναμόρφωσης με ατμό και την καύση μέρους του φυσικού αερίου σε μια ενιαία μονάδα. Αυτή η διαδικασία είναι πιο αποτελεσματική και μπορεί να δεσμεύσει μεγαλύτερο μέρος του παραγόμενου CO₂. [6]

Αυτή τη στιγμή το μπλε υδρογόνο θεωρείται ως τεχνολογία γεφύρωσης πριν από τη πλήρη μετάβαση στο πράσινο υδρογόνο, όμως πάρα το γεγονός ότι οδηγεί σε χαμηλότερες εκπομπές, η τεχνολογία απέχει ακόμα πολύ από το να είναι κλιματικά ουδέτερη. Επίσης, το μπλε υδρογόνο έχει μειώσει στο μισό μόνο τις εκπομπές CO₂ σε σύγκριση με εκείνες που παρατηρούνται κατά την παραγωγή του γκριζού υδρογόνου, ωστόσο ένα άλλο πρόβλημα που προκύπτει είναι η εύρεση επαρκών θέσεων αποθήκευσης για τον δεσμευμένο άνθρακα που δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί. [5]

Τυρκουάζ υδρογόνο: Το τυρκουάζ υδρογόνο παράγεται χρησιμοποιώντας μια διαδικασία που ονομάζεται πυρόλυση μεθανίου και οδηγεί σε παραγωγή υδρογόνου και στερεού άνθρακα. Στο μέλλον, αυτή η διαδικασία παραγωγής υδρογόνου μπορεί να εκτιμηθεί ως διεργασία χαμηλών εκπομπών ανάλογα με την πηγή της ενέργειας που απαιτείται, ιδιαίτερα αν αυτή προέρχεται από ανανεώσιμες πηγές. Σημαντικό ρόλο σ' αυτό θα παίζει και η αποθήκευση του παραγόμενου άνθρακα ή και η αξιοποίηση του. [8] Το κύριο πλεονέκτημα αυτού του είδους παραγωγής υδρογόνου είναι ότι είναι σημαντικά λιγότερο ενεργοβόρο σε

σύγκριση με την ηλεκτρόλυση του νερού και την αναμόρφωση του μεθανίου από θερμοδυναμικής άποψης.[7]

Ροζ υδρογόνο: Το ροζ υδρογόνο παράγεται μέσω ηλεκτρόλυσης που τροφοδοτείται από πυρηνική ενέργεια. Επίσης αυτή η διαδικασία παραγωγής υδρογόνου μπορεί να αναφέρεται και ως μωβ υδρογόνο ή κόκκινο. Το κόκκινο υδρογόνο παράγεται μέσω της καταλυτικής διάσπασης του νερού σε υψηλή θερμοκρασία, ενώ το μωβ υδρογόνο παράγεται μέσω συνδυασμένης θερμοχημικής και ηλεκτρολυτικής διάσπασης του νερού.[8]

Πράσινο υδρογόνο: Το πράσινο υδρογόνο παράγεται με ηλεκτρολυτική διάσπαση του νερού (ηλεκτρόλυση) χρησιμοποιώντας ηλεκτρική ενέργεια που παράγεται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (ΑΠΕ). Επομένως, δεν υπάρχουν εκπομπές CO₂ που να σχετίζονται με την παραγωγή του ούτε και με την χρήση του.[6] Αυτό το είδος υδρογόνου παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον για την μετάβαση προς ένα πιο βιώσιμο σύστημα ενέργειας και μεταφορών.[5] Υπάρχουν τρεις κυρίες τεχνολογίες ηλεκτρόλυσης του νερού, η ηλεκτρόλυση αλκαλικού νερού, η ηλεκτρόλυση PEM με μεμβράνη πολυμερούς ηλεκτρολύτη και η κυψέλη ηλεκτρολύτη στερεού οξειδίου (SOFC). [5]

Μέχρι το 2050, η παραγωγή του υδρογόνου θα βασίζεται σχεδόν εξ' ολοκλήρου σε τεχνολογίες χαμηλών εκπομπών άνθρακα καθώς η ηλεκτρόλυση του νερού θα αντιπροσωπεύει περισσότερο από το 60% της παγκόσμιας παραγωγής και το φυσικό αέριο σε συνδυασμό με τις τεχνολογίες CCUS σχεδόν το 40%. Η κλιμάκωση της ανάπτυξης τεχνολογιών και τις σχετικής παραγωγικής ικανότητας θα είναι κρίσιμη για την μείωση του κόστους. Για το φυσικό αέριο με CCUS, το κόστος παραγωγής θα είναι περίπου 1-2 USD ανά kg H₂ το 2050, με το κόστος του αερίου να αντιστοιχεί συνήθως στο 15-55% του συνολικού κόστους παραγωγής. Για την ηλεκτρόλυση του νερού υπολογίζεται μείωση του κόστους CAPEX (Capital Expeture) κατά 60% έως το 2030 σε σύγκριση με το 2020.[3]

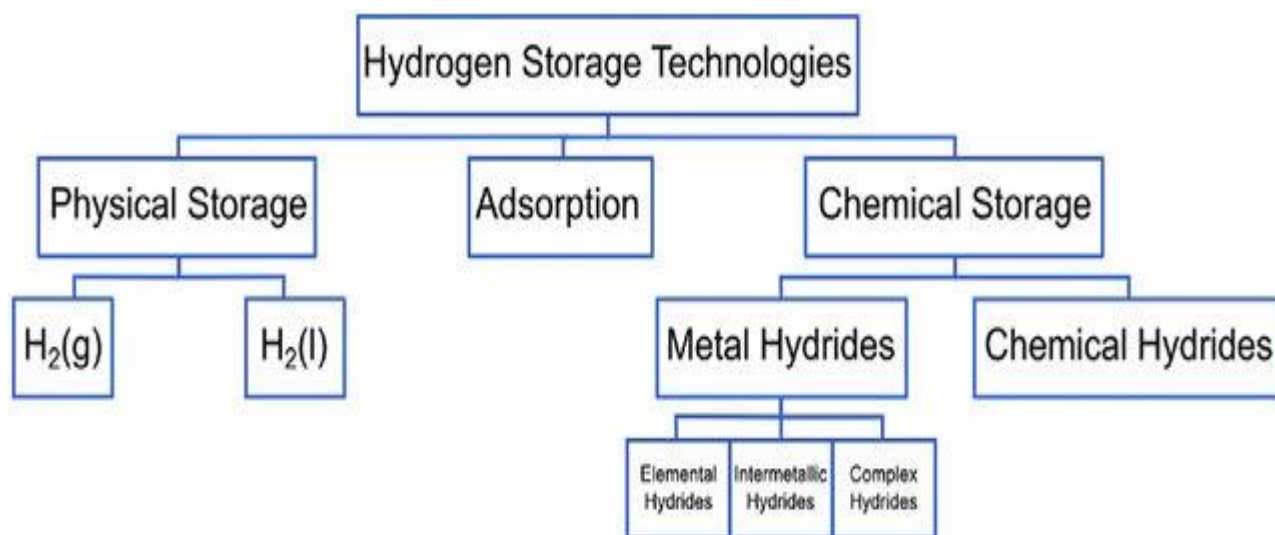
Οι μειώσεις του κόστους παραγωγής εξαρτώνται από την μείωση του κόστους της ηλεκτρικής ενέργειας, καθώς η ηλεκτρική ενέργεια αντιπροσωπεύει το 50-85% του συνολικού κόστους παραγωγής, ανάλογα με την πηγή ηλεκτρικής ενέργειας και την περιοχή. Το μέσο κόστος παραγωγής υδρογόνου από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας αναμένεται να μειωθεί από 3,5-7,5 USD/kg H₂ σήμερα σε περίπου 1,5-3,5 USD/kg H₂ το 2030 και 1-2,5 USD/kg H₂ το 2050, ουσιαστικά θα εξισωθεί περίπου με το κόστος παραγωγής από φυσικό αέριο με CCUS.[3]

Κεφάλαιο 2

2. Μέθοδοι αποθήκευσης υδρογόνου

Όπως αναφέραμε και πιο πάνω το υδρογόνο είναι ένας φορέας καθαρής ενέργειας για τις ποικίλες εφαρμογές του στις μεταφορές και την παραγωγή ενέργειας. Ωστόσο, χρησιμοποιούνται διάφορες μέθοδοι αποθήκευσης, καθεμιά από τις οποίες παρουσιάζει μοναδικά πλεονεκτήματα και προκλήσεις. Οι συμβατικές μέθοδοι αποθήκευσης, στις οποίες το υδρογόνο αποθηκεύεται σε κατάσταση αερίου και υγρού υψηλής πίεσης, δεν ανταποκρίνονται στις μελλοντικές ανάγκες αποθήκευσης. Ως εναλλακτικές λύσεις αποθήκευσης προβάλλονται η δημιουργία υδριδίων και η ρόφηση του υδρογόνου σε κατάλληλα υλικά. Τα υδρίδια μετάλλων αντιπροσωπεύουν μια επιλογή αποθήκευσης σε στερεά κατάσταση όπου το υδρογόνο συνδέεται χημικά με μέταλλα, σχηματίζοντας στερεές ενώσεις. Επίσης, υλικά με βάση τον άνθρακα συμπεριλαμβανομένου του γραφενίου και των νανοσωλήνων άνθρακα, υπόσχονται αποθήκευση υδρογόνου μέσω φυσικής προσρόφησης. Το Σχήμα 2.1 συνοψίζει τους παραπάνω τρόπους αποθήκευσης υδρογόνου.

Από την άλλη πλευρά τα προηγμένα υλικά και η νανοτεχνολογία είναι τομείς συνεχούς ερευνάς με στόχο τη βελτίωση της απόδοσης αποθήκευσης υδρογόνου. Οι καινοτομίες περιλαμβάνουν μεταλλικά οργανικά πλαίσια MOFs και ομοιοπολικά οργανικά πλαίσια COFs, επιδεικνύοντας δυνατότητα για βελτιωμένες ικανότητες αποθήκευσης και κινητικής. Τέλος, η αποθήκευση χημικού υδρογόνου βασίζεται σε αναστρέψιμες χημικές αντιδράσεις απελευθερώσεις και δέσμευσης του υδρογόνου. Παραδείγματα περιλαμβάνουν την αμμωνία, η οποία είναι και το κεντρικό ζητούμενο αυτής της εργασίας, καθώς και οι υγροί φορείς οργανικού υδρογόνου (LOHCs), π.χ η μεθανόλη και το μυρμηκικό οξύ. Σε αυτό το κεφάλαιο θα προσπαθήσουμε να παρουσιάσουμε τις μεθόδους αποθήκευσης ώστε στη συνέχεια να μπορέσουμε να τις συγκρίνουμε με αυτή της αμμωνίας ως πηγή υδρογόνου.



Σχήμα 2.1 Παρουσιάζονται οι εφαρμοσμένες κατηγορίες αποθήκευσης υδρογόνου

2.1 Φυσικές μέθοδοι

Η φυσική αποθήκευση του υδρογόνου είναι μια κρίσιμη πτυχή για την αξιοποίηση του ως φορέα καθαρής ενέργειας. Διάφορες μέθοδοι συμπεριλαμβανομένης της αποθήκευσης συμπιεσμένου αερίου της αποθήκευσης υγρών και της κρυο-συμπιεσμένης αποθήκευσης, έχουν διερευνηθεί για την αντιμετώπιση προκλήσεων που σχετίζονται με το χειρισμό του υδρογόνου. Η αποθήκευση συμπιεσμένου αερίου περιλαμβάνει, συνήθως της συμπίεση υδρογόνου σε υψηλές πίεσης, συνήθως στην περιοχή 350-700 bar,

μέσα σε στιβαρά δοχεία. Αυτή η μέθοδος είναι αποτελεσματική αλλά απαιτεί ισχυρές και βαριές δεξαμενές αποθήκευσης. Από την άλλη μεριά, η αποθήκευση υγρού υδρογόνου περιλαμβάνει την ψύξη του υδρογόνου σε εξαιρετικά χαμηλές θερμοκρασίες (περίπου $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$), όπου μεταβαίνει σε υγρή κατάσταση. Αυτή η μέθοδος μειώνει σημαντικά τον όγκο που καταλαμβάνει το υδρογόνο, επιτρέποντας υψηλότερες πυκνότητες αποθήκευσης. Ωστόσο, απαιτεί ενεργοβόρες διαδικασίες υγροποίησης και θέτει προκλήσεις που σχετίζονται με τη μόνωση και το βρασμό.

2.1.1 Αποθήκευση αερίου υδρογόνου

Η αποθήκευση πεπιεσμένου αερίου υδρογόνου σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, κοινώς γνωστή ως CGH₂ ξεχωρίζει ως μια καθιερωμένη τεχνολογία που εφαρμόζεται εκτενώς σε διάφορες πρακτικές. Αξιοσημείωτο για την απλότητα του, τις δυνατότητες γρήγορης πλήρωσης και απελευθέρωσης και τη σχέση κόστους αποτελεσματικότητας, το CGH₂ παραμένει μια διαδεδομένη επιλογή. Ωστόσο, το κύριο μειονέκτημα του είναι η περιορισμένη ογκομετρική του πυκνότητα, που εμποδίζει την ευρεία υιοθέτηση του στην πράξη. Πάρα το γεγονός ότι υπάρχουν ενισχυμένες δεξαμενές αποθήκευσης υδρογόνου που λειτουργούν σε πίεση έως και 70 MPa, αυτές προσφέρουν πενιχρή πυκνότητα υδρογόνου, μόλις 39,1 kg/m³. Η πρόκληση προκύπτει καθώς η ογκομετρική πυκνότητα αποτυγχάνει να κλιμακωθεί αναλογικά με τις αυξήσεις της πίεσης, δημιουργώντας σημαντικές δυσκολίες στην επίτευξη σημαντικής αύξησης μέσω της συμπίεσης.[9]

Αυτή η χαμηλή πυκνότητα υδρογόνου έχει ως αποτέλεσμα μεγάλους ειδικούς όγκους αποθήκευσης και κατά συνέπεια, αυξημένο κόστος επένδυσης. Η αποθήκευση συμπιεσμένου υδρογόνου μπορεί να είναι είτε πάνω από το έδαφος είτε κάτω από αυτό. Οι επιλογές πάνω από το έδαφος συνεπάγονται σημαντικά υψηλότερο επενδυτικό κόστος σε μεγαλύτερη κλίμακα, καθιστώντας πιο ευνοϊκή την υπόγεια αποθήκευση. Μια εναλλακτική λύση περιλαμβάνει την αποθήκευση υδρογόνου σε μεταλλικά δοχεία, προσφέροντας σταθερότητα, καθαρότητα και ανεξαρτησία χωροθέτησης. [10]

Ωστόσο, είναι γνωστό ότι το υδρογόνο παρουσιάζει μια τάση να προσροφάτε και να διασπάται όταν έρχεται σε επαφή με επιφάνειες υλικών και η παρουσία ατομικού υδρογόνου μπορεί να οδηγήσει σε ευθραυστότητα υλικού. Τα υλικά που είναι καταλληλά για εφαρμογές υδρογόνου περιλαμβάνουν κυρίως ανοξείδωτο χάλυβα και κράματα αλουμίνιου. Επί του παρόντος, το κυρίαρχο δομικό υλικό για δεξαμενές συμπιεσμένου υδρογόνου είναι ο χάλυβας.[11]

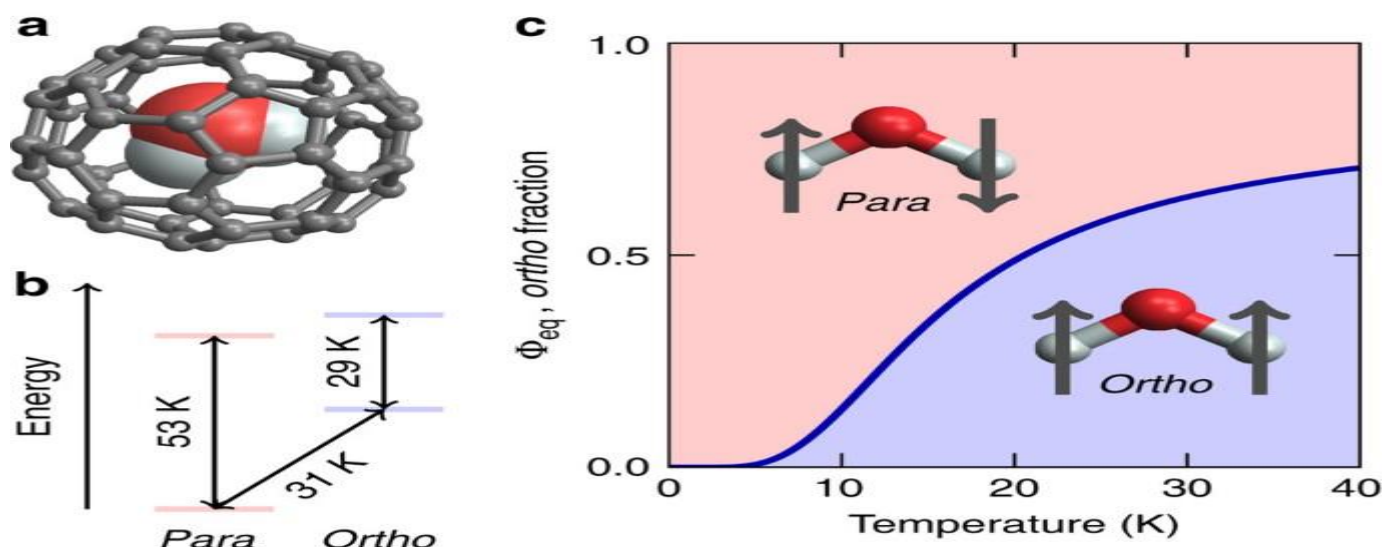
Οι δεξαμενές κατασκευασμένες από ανοξείδωτο χάλυβα ειδικά για αποθήκευση CGH₂ κατηγοριοποιούνται ως δεξαμενές τύπου I με όγκους που κυμαίνονται από 2,5 έως 50L. Εναλλακτικά, μπορούν να χρησιμοποιηθούν δοχεία από σύνθετα υλικά, που προσδιορίζονται ως δεξαμενές τύπου II και III. Σε αυτά χρησιμοποιείται ένα λεπτό εσωτερικό στρώμα χάλυβα ή αλουμίνιου, με αποτέλεσμα μειωμένα βάρη δεξαμενών αποθήκευσης. Αυτές οι συνθέτες δεξαμενές μπορεί να ενσωματώνουν ανθρακονημάτα για την κάλυψη των απαιτήσεων αντοχής. Οι δεξαμενές αποθήκευσης υδρογόνου τύπου IV χρησιμοποιούν σύνθετα υλικά που είναι ελαφρύτερα από τους τύπους I και II αλλά είναι και πιο ακριβά.[11]

2.1.2 Αποθήκευση υγρού υδρογόνου

Τα κυρία χαρακτηριστικά που διαφοροποιούν το υγρό υδρογόνο από την αέρια μορφή του είναι η εξαιρετικά χαμηλή θερμοκρασία του. Η υγρή κατάσταση του υδρογόνου έχει ως αποτέλεσμα μια σημαντικά υψηλότερη πυκνότητα, περίπου 848 φορές μεγαλύτερη από αυτή του αερίου υδρογόνου. [12]

Μια κρίσιμη πτυχή του υγρού υδρογόνου αφορά τα ισομερή του, συγκεκριμένα το ορθό- και πάρα-υδρογόνο που φαίνονται στο Σχήμα 2.2., Σε αυτό το σχήμα φαίνεται η συγκέντρωση του πάρα-υδρογόνου σε ισορροπία με το ορθό-υδρογόνο σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Το ορθό-υδρογόνο παρουσιάζει ευθυγραμμισμένα spin, ενώ το πάρα-υδρογόνο αντίθετα spin. Αν και μοιράζονται ισοδύναμες χημικές ιδιότητες, οι φυσικές τους ιδιότητες, συμπεριλαμβανομένου των θερμικών μαγνητικών και οπτικών χαρακτηριστικών, διαφέρουν ελαφρώς.[12]

Η συγκέντρωση του ορθό- και πάρα- υδρογόνου εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την θερμοκρασία. Σε θερμοκρασία κατά των $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$, η συγκέντρωση του πάρα- υδρογόνου αυξάνεται σημαντικά υπό συνθήκες ισορροπίας. Σε ατμοσφαιρικές συνθήκες ($20\text{ }^{\circ}\text{C}$ και 1 atm), το αέριο υδρογόνο συνήθως περιλαμβάνει 75 % ορθό- υδρογόνο και 25% πάρα- υδρογόνο, γνωστό ως κανονικό υδρογόνο. Ωστόσο, απόλυτες θερμοκρασίες σχεδόν μηδενικές έχουν ως αποτέλεσμα η συγκέντρωση του υδρογόνου να πλησιάζει το 100%. [12]



Σχήμα 2.2 Η συγκέντρωση του πάρα- υδρογόνου σε ισορροπία με το όρθο-υδρογόνο σε διαφορετικές θερμοκρασίες

Κατά τη διάρκεια της κρυογονικής υγροποίησης, το αέριο υδρογόνο με 75% ορθό- υδρογόνο μετατρέπεται σταδιακά σε πάρα- υδρογόνο για να φτάσει σε ισορροπία, απελευθερώνοντας θερμότητα στη διαδικασία. Η πλήρης μετατροπή παράγει θερμότητα 703 kJ/kg , επηρεάζοντας την απόδοση της αποθήκευσης υγρού υδρογόνου. Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, το ορθό- υδρογόνο, ειδικά σε υγρή μορφή υφίσταται μια αυθόρμητη αλλαγή προς το πιο σταθερό πάρα- υδρογόνο οδηγώντας σε εξάτμιση του υγρού υδρογόνου. [12]

Η διαδικασία υγροποίησης τυπικά περιλαμβάνει τον κύκλο Joule-Thompson (κύκλος Linde), όπου το αέριο συμπιέζεται ψύχεται και στη συνέχεια υφίσταται μια ισενθαλπική διαστολή για την παραγωγή υγρού υδρογόνου. Λόγω της θέρμανσης του υδρογόνου κατά τη διαστολή σε θερμοκρασία δωματίου, είναι η απαραίτητη η προ ψύξη του σε θερμοκρασία υγρού αζώτου. Η θεωρητική ενέργεια που απαιτείται για την υγροποίηση του υδρογόνου από τη θερμοκρασία δωματίου είναι $3,23\text{ kWh/kg}$ με την πραγματική τεχνική εργασία να είναι περίπου $15,2\text{ kWh/kg}$. [13]

Οι απώλειες βρασμού από ένα δοχείο αποθήκευσης υγρού υδρογόνου που αποδίδονται σε διάφορες θερμότητες εξαρτώνται από το μέγεθος, το σχήμα και τη θερμοκρασία του δοχείου. Ενώ το σφαιρικό σχήμα θεωρητικά ελαχιστοποιεί την αναλογία επιφάνειας προς όγκο και εξασφαλίζει ομοιόμορφη κατανομή της τάσης, τα σφαιρικά δοχεία μεγάλου μεγέθους είναι ακριβά στην κατασκευή τους. Οι απώλειες βρασμού μειώνονται σημαντικά με μεγαλύτερα μεγέθη δεξαμενών. Για σφαιρικά δοχεία Dewar με μόνωση κενού διπλού τοιχώματος, οι τυπικές απώλειες βρασμού είναι 0,4% την ημέρα για δεξαμενές 50 m^3 , 0,2% για δεξαμενές 100 m^3 και 0,06 για δεξαμενές 20.000 m^3 . [13]

Τέλος, τα υλικά που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή δεξαμενών αποθήκευσης υγρού υδρογόνου είναι κυρίως ανοξείδωτος χάλυβας, γνωστός για την εξαιρετική του αντοχή στην ευθραυστότητα του υδρογόνου, την αξιοσημείωτη απόδοση σε χαμηλές θερμοκρασίες, την ευκολία συγκόλλησης και την αντοχή στη διάβρωση. Ωστόσο, υπάρχει ανάγκη να ενισχυθούν οι μηχανικές ιδιότητες των υλικών σε χαμηλή

θερμοκρασία κάτω από συγκεκριμένες περιβαλλοντικές συνθήκες. Τα ζητήματα περιλαμβάνουν τη βελτιστοποίηση του συνδυασμού της αντοχής στη διάβρωση και την ιδιότητα χαμηλής θερμοκρασίας σε δεξαμενές αποθήκευσης.[14]

Επίσης, τα κράματα αλουμίνιου και τιτάνιου έχουν κερδίσει το ενδιαφέρον και την αποδοχή σε δεξαμενές αποθήκευσης υγρού υδρογόνου. Σε σύγκριση με τον ανοξείδωτο χάλυβα, τα κράματα αλουμίνιου παρουσιάζουν ευδιάκριτα πλεονεκτήματα όσον αφορά το μειωμένο βάρος της κατασκευής, την εξαιρετική δυνατότητα διαμόρφωσης, την απόδοση συγκόλλησης και την αντοχή στην διάβρωση. Ενώ τα κράματα τιτάνιου προσφέρουν αντοχή, ελαφριά χαρακτηριστικά και απόδοση σε χαμηλές θερμοκρασίες, τα πλεονεκτήματα τους στην απόδοση διαμόρφωσης και συγκόλλησης είναι λιγότερο εμφανή και το υψηλότερο κόστος τους περιορίζει την εφαρμογή τους.[14]

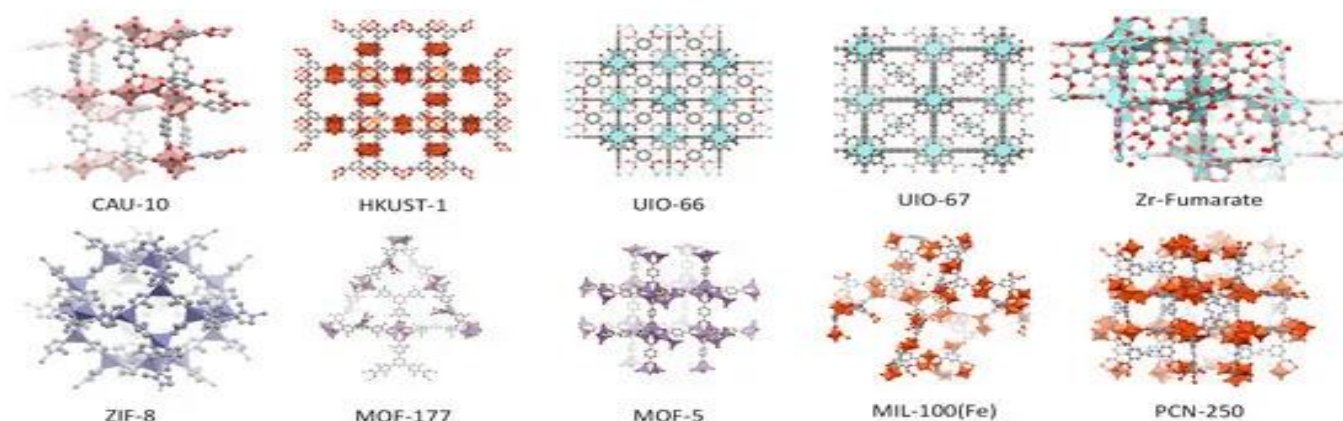
2.2 Απορρόφηση υδρογόνου (MOFs-COFs)

Τα μεταλλικά οργανικά πλαίσια MOFs αντιπροσωπεύουν κρυσταλλικά υλικά που φημίζονται για τη δομική τους προσαρμοστικότητα, με τις υψηλές επιφάνειες και το αξιοσημείωτο πορώδες τους παρουσιάζουν πολλά υποσχόμενες ιδιότητες προσρόφησης υδρογόνου. Τα μόρια υδρογόνου προσκολλώνται στα MOF κύριος μέσω φυσικής προσρόφησης, που οφείλεται σε ασθενείς αλληλεπιδράσεις Van Waals επιτρέποντας έτσι την εύκολη εκρόφηση υπό κατάλληλες θερμικές συνθήκες ή συνθήκες πίεσης. Από την άλλη μεριά, τα COFs, χαρακτηρίζονται από τις διατεταγμένες δομές τους, επιδεικνύοντας επίσης σημαντικές δυνατότητες προσρόφησης υδρογόνου.

MOFs: Τα συστήματα που βασίζονται σε προσρόφηση προσφέρουν μια ελκυστική εναλλακτική λύση για αποθήκευση υδρογόνου υψηλής πυκνότητας κάτω από σχετικά ήπιες συνθήκες. Τα τελευταία χρόνια, τα κρυσταλλικά πορώδη μεταλλικά οργανικά πλαίσια έχουν εμφανιστεί ως πολλά υποσχόμενα απορροφητικά υλικά για την αποθήκευση υδρογόνου. Συγκεκριμένα, η τεράστια δομική και χημική ευελιξία αυτών των υλικών καθιστά δυνατό το συνδυασμό κατάλληλων χημικών ιδιοτήτων και εξαιρετικά μεγάλων επιφανειών για την αύξηση της προσρόφησης υδρογόνου. Ωστόσο, τα περισσότερα MOFs δεσμεύουν το υδρογόνο μέσω ασθενούς προσρόφησης με ενθαλπίες κοντά στα -5 kJ/mol , ενώ η βέλτιστη περιοχή είναι από -15 έως -20 kJ/mol . Αυτό σημαίνει ότι η μεγιστοποίηση της επιφάνειας από μόνη της είναι ανεπαρκής για την επίτευξη υψηλής προσρόφησης σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Όμως, η προσθήκη μετάλλων μπορεί να ενισχύσει τη δέσμευση του υδρογόνου. Ωστόσο, οι επιστήμονες έχουν επικεντρωθεί στην αύξηση των ενθαλπιών δέσμευσης υδρογόνου μέσω της μεγιστοποίησης της οξύτητας των μετάλλων.[24]

Ένα ενδιαφέρον MOF είναι το MOF-5, στο οποίο έχει πραγματοποιηθεί ντόπινγκ με Zn και έχει μια κρυσταλλική δομή όπου οι ανόργανες ομάδες ενώνονται σε μια οκταεδρική διάταξη για να σχηματίσουν σημαντικό πορώδες. Μια τέτοια ειδική δομή είναι ιδανική για απορρόφηση αερίου. Το συγκεκριμένο υλικό έχει εξαιρετικά υψηλές επιφάνειες πάνω από $2000\text{ m}^2/\text{g}$. Στους 77 K και $0,7\text{ bar}$ μπορεί να πραγματοποιηθεί απορρόφηση υδρογόνου που αντιστοιχεί στο 4.5% του βάρους του υλικού. Μια άλλη σύνθεση MOF με βάση τον χαλκό τράβηξε επίσης την προσοχή των ερευνητών. Το πρώτο οργανικό πλαίσιο Cu II είναι το HKUST-1, ένα τρισδιάστατο σύστημα δί-κορφής κατανομής μεγέθους πόρων με εμβαδόν επιφάνειας $1500\text{ m}^2/\text{g}$. [66]

Έχει, επίσης, συντεθεί πορώδες υλικό MOF που περιέχει θέσεις Mn II. Αυτό διαθέτει ειδική επιφάνεια $191\text{ m}^2/\text{g}$ και η προσρόφηση υδρογόνου που επιτυγχάνεται δεν ξεπερνά το $0,57\text{ wt \%}$ στους 77 K και 1 bar . Ωστόσο, η μεταβολή της κρυσταλλικής δομής από οκταεδρική σε κυβική, είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της επιφάνειας του υλικού έως $2100\text{ m}^2/\text{g}$ που συνοδεύτηκε από προσρόφηση υδρογόνου της τάξεως $6,9\text{ wt \%}$ στους 77 K και 90 bar . Τέλος, MOF με βάση το Cr ή το Al έχουν εξεταστεί για την αποθήκευση υδρογόνου. Αυτά είναι γνωστά ως MIL όπου διαθέτουν κανάλια 1 D με επιφάνεια $1100\text{ m}^2/\text{g}$ μέγιστη χωρητικότητα υδρογόνου 3.1 wt \% στους 77 K και 16 bar . [25]



Σχήμα 2.3 Διάφορες κρυσταλλικές δομές MOF

COF: Σε σύγκριση με τα MOF, τα COF μπορεί να πλεονεκτούν όσον αφορά τη βαρυμετρική χωρητικότητα αποθήκευσης υδρογόνου, επειδή τα πλαίσια τους είναι ελαφριά. Το COF-102 έχει την τιμή ρεκόρ της ποσότητας αποθήκευσης υδρογόνου 72 mg/g, 6,7 wt % στα 35 bar και 77K, η οποία οφείλεται στην μεγάλη επιφάνεια των 3620 m²/g. [26]

2.3 Χημικές μέθοδοι

Η αποθήκευση χημικού υδρογόνου είναι μια κομβική πτυχή της αναζήτησης αποδοτικών και βιώσιμων ενεργειακών λύσεων με τα μεταλλικά υδρίδια και τα χημικά υδρίδια να αποτελούν αξιόλογες υποψηφιότητες σε αυτόν τον τομέα. Τα υδρίδια, που σχηματίζονται μέσω της αλληλεπίδρασης μετάλλων με το υδρογόνο αποτελούν παράδειγμα μιας κατηγορίας υλικών που φημίζονται για της υψηλές τους ικανότητες αποθήκευσης υδρογόνου. Ταυτόχρονα, τα χημικά υδρίδια περιλαμβάνουν ένα ευρύ φάσμα ενώσεων που παρασκευάζονται μέσω χημικών αντιδράσεων δεσμεύοντας υδρογόνο, το οποίο απελευθερώνουν μέσω της αντίστροφης αντίδρασης όταν απαιτείται. Τα νανοϋλικά και οι καταλυτές διαδραματίζουν κεντρικό ρόλο στη βελτιστοποίηση της απόδοσης αυτών των συστημάτων αποθήκευσης, συμβάλλοντας στην πρόοδο των τεχνολογιών αποθήκευσης υδρογόνου.

2.3.1 Μεταλλικά υδρίδια

Τα συστήματα αποθήκευσης που βασίζονται σε υδρίδια μετάλλων αντιπροσωπεύουν μια πολλά υποσχόμενη, αποτελεσματική και ασφαλή τεχνολογία αποθήκευσης υδρογόνου. Αυτά τα συστήματα αξιοποιούν την ικανότητα ορισμένων μετάλλων να σχηματίζουν υδρίδια μέσω της απορρόφησης υδρογόνου. Η διαδικασία είναι αναστρέψιμη, επιτρέποντας την ελεγχόμενη απελευθέρωση υδρογόνου, όταν χρειάζεται. Τα υδρίδια ελαφρών μετάλλων, συμπεριλαμβανομένων αυτών του τιτάνιου, λιθίου και του μαγνησίου, προσφέρουν υψηλές αποθηκευτικές δυνατότητες, αλλά απαιτούν υψηλές θερμοκρασίες για την απελευθέρωση του υδρογόνου. Από την άλλη, τα σύνθετα υδρίδια μετάλλων, όπως το αλκαλικό νάτριο και το βοριοϋδρίδιο του λιθίου παρουσιάζουν χαμηλότερες απαιτήσεις θερμοκρασίας λειτουργίας. Ένα από τα αξιοσημείωτα πλεονεκτήματα της αποθήκευσης μέσω δημιουργίας υδριδίου μετάλλου είναι οι υψηλές ογκομετρικές και βαρυμετρικές ικανότητες αποθήκευσης. Αυτό σημαίνει ότι μια σημαντική ποσότητα υδρογόνου μπορεί να αποθηκευτεί σε έναν δεδομένο όγκο και βάρος υλικού, καθιστώντας το μια σημαντική επιλογή για διάφορες εφαρμογές, όπως σε οχήματα που κινούνται με υδρογόνο, φορητές εφαρμογές ισχύος και στην αποθήκευση για ανανεώσιμες πηγές ενέργειας.

2.3.2 Βασικές παράμετροι

Οι πρώτες βασικές παράμετροι κατά τη σύγκριση διαφορετικών τεχνολογιών αποθήκευσης είναι συνήθως η βαρυμετρική χωρητικότητα αποθήκευσης και η ογκομετρική πυκνότητα ενέργειας. Για τα υδρίδια μετάλλων η βαρυμετρική ικανότητα προσδιορίζεται διαιρώντας τη μέγιστη απορροφημένη μάζα υδρογόνου με τη

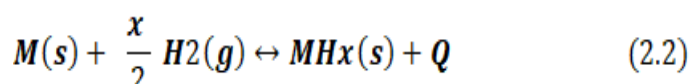
μάζα του υλικού υδριδίου εκφραζόμενη ως ποσοστό (wt %). Η ογκομετρική ενεργειακή πυκνότητα συνήθως ορίζεται χρησιμοποιώντας τον τύπο 2.1.[16]

$$VED = \frac{mH_2 * LHV [KWh]}{VMH [dm^3]} \quad (2.1)$$

Εδώ, mH_2 είναι η μέγιστη απορροφημένη μάζα υδρογόνου, LHV είναι η χαμηλότερη τιμή θερμότητας του υδρογόνου (ορίζεται ως η θερμότητα που εκλύεται κατά την καύση ενός καυσίμου, εδώ του υδρογόνου, θεωρώντας ότι η θερμότητα που καταναλώνεται για την εξάτμιση του παραγόμενου ύδατος δεν ανακτάται) και VMH είναι ο όγκος του υλικού υδριδίου.[16]

Τυπικά, τα απλά υδρίδια παρουσιάζουν βαρυμετρική ικανότητα αποθήκευσης που κυμαίνονται από 1 έως 2 wt.%, ενώ τα σύνθετα υδρίδια, όπως το $LiBH_4$, μπορούν να επιτύχουν σημαντικά υψηλότερες χωρητικότητες, με το $LiBH_4$ να έχει θεωρητικά βαρυμετρική ικανότητα 18,5 wt.%. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι σε επίπεδο συστήματος (δεξαμενής), τα μεταλλικά υδρίδια μπορεί να παρουσιάζουν αύξηση βάρους περίπου 50% και αύξηση όγκου 100%.[16]

Η συμπίεση υδρογόνου μέσω του σχηματισμού μεταλλικών υδριδίων χρησιμοποιεί την αναστρέψιμη θερμότητα που εκλύεται κατά τη χημική αλληλεπίδραση ενός μετάλλου, κράματος ή διμεταλλικής ένωσης για να σχηματιστεί η φάση του υδριδίου του μετάλλου.[15]



Η διαδικασία απορρόφησης (αντίδραση 2.2) περιλαμβάνει την εξώθερμη δημιουργία της φάσης του υδριδίου του μετάλλου MH_x , συνοδευόμενη από απελευθέρωση θερμότητας που συμβολίζεται ως Q και αντιπροσωπεύει την ενθαλπία υδρογόνωσης $|\Delta H|$. Αντίθετα, η αντιστροφή διαδικασία <<εκρόφισης>> οφείλεται στην ενδοθερμή αποσύνθεση του υδριδίου, που απαιτεί περίπου ισοδύναμη ποσότητα θερμότητας για την εξέλιξη της. Οι συνθήκες ισορροπίας για την αντίδραση (2.2) ορίζονται από την αλληλεπίδραση μεταξύ της πίεσης υδρογόνου (P), τη συγκέντρωση του υδρογόνου στο στερεό (C) και τη θερμοκρασία (T). Αυτή η αλληλεπίδραση, γνωστή ως διάγραμμα PCT, ξεχωρίζει ως χαρακτηριστικό γνώρισμα οποιουδήποτε συγκεκριμένου υλικού που σχηματίζει υδρίδιο, προσφέροντας πληροφορίες για τη θερμοδυναμική που διέπει την αλληλεπίδραση του με το αέριο υδρογόνο.[15]

Επίσης, για τον προσδιορισμό των περιοχών λειτουργίας πίεσης και θερμοκρασίας για διαφορετικά υδρίδια μετάλλου, χρησιμοποιούνται συνήθως ισόθερμες συμπίκνωσης-πίεσης ή διαγράμματα Van's Hoff. Οπού στην εξίσωση (2.3) το R είναι η παγκόσμια σταθερά των αερίων, T η θερμοκρασίας, P_0 είναι η πίεση αναφοράς και ΔH και ΔS είναι η ενθαλπία και η εντροπία της αντιδράσεως αντίστοιχα.[16]

$$\ln \frac{Peq}{P_0} = \frac{\Delta H}{R * T} + \frac{\Delta S}{R} \quad (2.3)$$

Οι συνθήκες λειτουργίας των μεταλλικών υδριδίων ποικίλουν. Τα ενδιάμεσα υδρίδια, τα οποία είναι χημικές ενώσεις που δεν ταιριάζουν απολυτά στις ιοντικές και ομοιοπολικές κατηγορίες και συχνά εμφανίζουν ιδιότητες που είναι μείγμα και των δυο, λειτουργούν συχνά κοντά σε συνθήκες περιβάλλοντος (0-100 °C) και (1-40 bar). Αντίθετα, τα στοιχειακά και σύνθετα υδρίδια λειτουργούν σε χαμηλές πιέσεις αλλά απαιτούν υψηλότερες θερμοκρασίες (100-400 °C). Ωστόσο, ένα μειονέκτημα των υδριδίων μετάλλων είναι η αργή κινητική των αντιδράσεων σύνθεσης και διάσπασης τους, που οδηγεί σε μεγάλους κύκλους χρόνου πλήρωσης και παραλαβής του υδρογόνου. Για την αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος απαιτούνται βελτιώσεις που επικεντρώνονται στην ενίσχυση του ιδιοτήτων του υλικού και τη μεταφορά θερμότητας, καθώς και στην αντιμετώπιση της ευαισθησίας του στις ακαθαρσίες. Οι ανησυχίες για την μακροπρόθεσμη

κυκλική σταθερότητα και την ασφάλεια, όπως η καύση παρουσία οξυγόνου και τοξικότητας, είναι ζωτικής σημασίας πτυχές που πρέπει να ληφθούν υπόψη σε εφαρμογές των υδριδίων μετάλλων.[16]

2.3.3 Μεταλλικά υδρίδια Mg, Al

Σημαντική ερευνά έχει διεξαχθεί για το μαγνήσιο και τα κράματα του για την αποθήκευση του υδρογόνου. Το μαγνήσιο συνδυάζει σημαντική χωρητικότητα υδρογόνου (7,6 wt %), καλή αναστρεψιμότητα της αντίδρασης (2.2), το πλεονέκτημα της ευρείας διαθεσιμότητας του και αξιόλογες λειτουργικές ιδιότητες, συμπεριλαμβανομένης της αντοχής στις υψηλές θερμοκρασίες, την απορρόφηση κραδασμών και της ανακύκλωσης του. Αυτά έχουν ως αποτέλεσμα το χαμηλό κόστος εγκατάστασης και λειτουργίας της αντίστοιχης τεχνολογίας. Ως υδρίδιο το MgH_2 διαθέτει την υψηλότερη ενεργειακή πυκνότητα (9 MJ/kgMg) μεταξύ όλων των υδριδίων που είναι καταλληλά για αποθήκευση υδρογόνου. Ο μηχανισμός αποθήκευσης υδρογόνου στο MgH_2 περιστρέφεται γύρω από την αμφίδρομη αντίδραση (2.4).



Η διαδικασία προσρόφησης υδρογόνου στο μαγνήσιο ξεκινάει με τα εξής βήματα: 1) φυσική προσρόφηση και διάσπαση του H_2 στην επιφάνεια του Mg, 2) την χημική απορρόφηση του H και τη διείσδυση στην επιφάνεια, 3) διάχυση του υδρογόνου εντός της στιβάδας υδριδίου και 4) την ανάπτυξη υδριδίου στις διεπιφάνειες μετάλλου/υδριδίου.[17]

Ωστόσο, το MgH_2 αντιμετωπίζει πρόκλησης ως μέσω αποθήκευσης υδρογόνου, όπως την υψηλή θερμοκρασία για απελευθέρωση υδρογόνου, αργή κινητική εκρόφησης και αυξημένη αντιδραστικότητα με το οξυγόνο του αέρα. Η έκθεση στο οξυγόνο μειώνει τους ρυθμούς απορρόφησης λόγω σχηματισμού ενός εξαιρετικά σταθερού στρώματος οξειδίου το οποίο δημιουργεί διακυμάνσεις στις τιμές της φαινόμενης ενέργειας ενεργοποίησης. Επίσης, η υψηλή θερμοδυναμική σταθερότητα του MgH_2 οφείλεται στη σχετικά υψηλή ενθαλπία της αντίδρασης σχηματισμού-διάσπασης του, που ισοδυναμεί με μια μεγάλη θερμοκρασία απελευθέρωσης υδρογόνου που φθάνει τους 300°C σε πίεση 1 bar H_2 . Η κινητική της απορρόφησης υδρογόνου από το Mg επηρεάζεται σημαντικά από δυο βασικούς παράγοντες, το αυξημένο ενεργειακό φραγμό διάσπασης του υδρογόνου στην επιφάνεια του Mg και τον μειωμένο συντελεστή διάχυσης του H μέσα από τη μάζα MgH_2 . Η αντίδραση αφυδρογόνωσης αντικατοπτρίζει το αντίστροφο της διαδικασίας απορρόφησης υδρογόνου, όπου μέσω της αντίδρασης (2.4) για το σπάσιμο του δεσμού Mg-H απαιτεί την υπέρβαση ενός τρομερού ενεργειακού φραγμού 3,35 eV. Κατά συνέπεια, ο αποφασιστικός παράγοντας που διέπει την αντίδραση απελευθέρωσης υδρογόνου του MgH_2 είναι η ρήξη του δεσμού Mg-H.[17]

Οι πρόσφατες ερευνητικές προσπάθειες επικεντρώθηκαν σε υδρίδια με βάση το Mg, με στόχο να μετριάσουν τη θερμοκρασία εκρόφησης και να επιταχύνουν τις αντιδράσεις αφυδρογόνωσης. Τεχνικές όπως η αλλαγή της δομής του υδριδίου μέσω της άλεσης με σφαίρα με αποσταθεροποιητικά στοιχεία και ενσωμάτωση καταλλήλου καταλύτη δείχνουν πολλά υποσχόμενα για την ενίσχυσή της κινητικής απορρόφησης/εκρόφησης.[17]

Από την άλλη μεριά, το υδρίδιο του αργιλίου, AlH_3 , έχει ως υδρίδιο αποθήκευσης υδρογόνου αξιοσημείωτη πυκνότητα 10,1 wt % και 149 gH₂/L, σε συνδυασμό με ήπιες θερμοκρασίες εκρόφησης 170 °C. Πάρα αυτά τα πλεονεκτήματα, η κυρία πρόκληση που σχετίζεται με τη χρήση του AlH_3 για αποθήκευση υδρογόνου έγκειται στην αργή κινητική των αντιδράσεων σύνθεσης-διάσπασης του, καθώς και στην έλλειψη αποτελεσματικών μεθόδων για την παρασκευή/αναγέννηση του AlH_3 από χρησιμοποιημένο αλουμίνιο. Η συμβατική προσέγγιση του απευθείας συνδυασμού παρθένου μεταλλικού αλουμινίου με αέριο υδρογόνο απαιτεί πιέσεις υδρογόνου που υπερβαίνουν το 2,5 GPa, καθιστώντας αυτή τη μέθοδο μη πρακτική υπό πραγματικές συνθήκες και καθιστώντας την μη αναστρέψιμη.[18]

Από τα παραπάνω, καταλαβαίνουμε ότι υπάρχουν αρκετές προκλήσεις, καθώς και τα δυο υδρίδια είναι σε ερευνά προσπαθώντας να ξεπεραστούν διάφοροι περιορισμοί, όπως οι υψηλές θερμοκρασίες που

απαιτούνται για την απελευθέρωση του H_2 και η αργή κινητική των αντιδράσεων σχηματισμού και διάσπασης του MgH_2 , και οι περιορισμοί που αφορούν την κινητική των αντιδράσεων σχηματισμού-διάσπασης και την διαδικασία αναγέννησης του AlH_3 . Η αντιμετώπιση αυτών των ζητημάτων είναι υψηλής σημασίας για την αξιοποίηση του πλήρους δυναμικού και των δυο υδριδίων.

2.3.4 Διαμεταλλικά υδρίδια

Όπως αναφέρθηκε προηγούμενος, μόνο ένας περιορισμένος αριθμός στοιχειακών μεταλλικών υδριδίων έχουν κατάλληλες ιδιότητες για αποθήκευση υδρογόνου. Η ιδέα πίσω από τη χρήση διαμεταλλικών υδριδίων έγκειται στη δημιουργία ενός κράματος $AxByH_2$ που αποτελείται από ένα στοιχείο A, το οποίο δεσμεύει ισχυρά το υδρογόνο και ένα στοιχείο B, το οποίο δεσμεύει ασθενώς το υδρογόνο. Οι προκύπτουσες ιδιότητες αποθήκευσης υδρογόνου αναμένεται να είναι μεταξύ εκείνων των επιμέρους στοιχείων A και B, επειδή οι διακυμάνσεις στη στοιχειακή φύση και την ποσότητα τους επιτρέπουν την προσαρμογή.[9] Το στοιχείο A είναι συνήθως σπάνια γαία ή μέταλλο μετάπτωσης και τείνει να σχηματίζει ένα σταθερό υδρίδιο. Το στοιχείο B, από την άλλη πλευρά, είναι συχνά ένα μέταλλο μετάπτωσης και δεν σχηματίζει σταθερά υδρίδια. Έχει βρεθεί ότι οι αναλογίες B:A 0.5, 1, 2, 5 σχηματίζουν υδρίδια με αναλογία υδρογόνου προς μέταλλο έως δυο.[19]

Στα υδρίδια τύπου AB_5 , τα οποία έχουν βάση τις σπάνιες γαίες, έχει γίνει εκτεταμένη ερευνά τις τελευταίες δεκαετίες με στόχο την αξιοποίηση τους για πρακτικές εφαρμογές. Τέτοια υδρίδια που παρασκευάστηκαν από εμπορικά κράματα παρουσιάζουν αναστρεψιμότητα και ταχεία κινητική απορρόφησης/εκρόφησης υδρογόνου σε θερμοκρασίες σχεδόν περιβάλλοντος με απλή διαδικασία ενεργοποίησης και μέτριες συνθήκες πίεσης-θερμοκρασίας για υδρογόνωση/αφυδρογόνωση. Ωστόσο, προκλήσεις όπως η υποβάθμιση της χωρητικότητας κατά τη διάρκεια διαδοχικών κύκλων, ωθήσαν την εισαγωγή τροποποιητικών στοιχείων για τη μείωση της διαστολής του όγκου και της πίεσης ισορροπίας.[20]

Κράματα του τύπου AB_2 παρουσιάζουν επίσης υψηλές δυνατότητες αποθήκευσης υδρογόνου. Συνήθως, αυτά τα κράματα υπάρχουν σε τρεις διαφορετικές κρυσταλλικές δομές: κυβικό C15, εξαγωνικό C14 και διπλό C36. Κράματα που περιέχουν Zr παρουσιάζουν σχετικά υψηλή χωρητικότητα, ταχύτερη κινητική, μεγαλύτερη διάρκεια ζωής και σχετικά χαμηλό κόστος σε σύγκριση με τα κράματα με βάση το $LaNi_5$. Ωστόσο, τα υδρίδια τους είναι πολύ σταθερά σε θερμοκρασία δωματίου και πιο ευαίσθητα σε ρύπους[19]

Τα κράματα τύπου AB είναι ελκυστικά υλικά για αποθήκευση υδρογόνου λόγω της ελαφριάς μοριακής μάζας τους και των υψηλών τιμών βαρυμετρικής χωρητικότητας τους. Τα κράματα TiFe είναι τα πιο γνωστά κράματα αυτής της κατηγορίας και συγκαταλέγονται στα καλύτερα υλικά αποθήκευσης μέχρι σήμερα. Η διμεταλλική ένωση TiFe είναι ένα από τα πιο πολλά υποσχόμενα κράματα αποθήκευσης, λόγω της σχετικά υψηλής θεωρητικής ικανότητας αποθήκευσης υδρογόνου (1.9 wt %) σε συνθήκες σχεδόν περιβάλλοντος. Επιπλέον, η οικονομική του αξία που βασίζεται στην αφθονία και το χαμηλό κόστος των συστατικών στοιχείων ενθαρρύνει εκτενείς έρευνες για το σύστημα TiFe.[60] Ωστόσο, υπάρχουν προκλήσεις όπως η κακή κινητική, η καθυστέρηση σχηματισμού των υδριδίων και η ευαισθησία στις ακαθαρσίες. Τέλος, σημαντικές προσπάθειες έχουν γίνει προς την κατεύθυνση της:

- ✓ χημικής τροποποίησης κραμάτων (π.χ, υποκατάσταση μέρους του Fe ή του Ti με κάποιο άλλο στοιχείο),
- ✓ μηχανικής τροποποίησης κραμάτων (οι διαδικασίες στρέψης υψηλής πίεσης (HPT) και Roll Groove έχουν διερευνηθεί, με το TiFe να παρουσιάζει βελτιωμένη ενεργοποίηση και να διατηρεί τις ικανότητες απορρόφησης/εκρόφησης υδρογόνου και μετά από παρατεταμένη έκθεση στο αέρα) και
- ✓ επιφανειακής τροποποίησης κραμάτων, για την ενίσχυση των ιδιοτήτων του συστήματος TiFe. [20]

2.3.5 Σύνθετα υδρίδια

Τα σύνθετα υδρίδια μετάλλων, που περιέχουν υδραργίλικα ανιόντα, βορουϊδρίδια και αμίδια, αντιπροσωπεύουν μια πολλά υποσχόμενη κατηγορία υλικών με σημαντικές δυνατότητες για προηγμένες

εφαρμογές αποθήκευσης υδρογόνου. Αυτές οι ενώσεις παρουσιάζουν υψηλές ικανότητες αποθήκευσης υδρογόνου και προσφέρουν πλεονεκτήματα, όπως αναστρέψιμη εκρόφιση και απορρόφιση υδρογόνου υπό ήπιες συνθήκες. Τα , συμπεριλαμβανομένων εκείνων με δεύτερο μέταλλο το νάτριο και το λίθιο έχουν τραβήξει την προσοχή για τις εντυπωσιακές τους δυνατότητες αποθήκευσης υδρογόνου, ενώ τα βοριοϋδρίδια όπως αυτό του νατρίου εμφανίζουν ευνοϊκή θερμοδυναμική για την απελευθέρωση υδρογόνου. Τα αμίδια, όπως αυτό του λιθίου συμβάλλουν στην ποικιλομορφία αυτής της κατηγορίας με της μοναδικές δομικές τους ιδιότητες.

Υδρίδια υδραργυλικών ανιόντων: Τα υδρίδια υδραργυλικών ανιόντων αποτελούνται από κατιόντα μετάλλων και ανιόντα $[\text{AlH}_4]^-$, $[\text{AlH}_6]^{3-}$. Η αναστρέψιμη αποθήκευση υδρογόνου που προκαλείται από καταλυτές όπως το Ti πάνω από το NaAlH_4 έχει βοηθήσει την ανάπτυξη της σχετικής ερευνάς. Διαφορά υδρίδια αυτού του τύπου όπως το LiAlH_4 (10.4 wt%), $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$ (9.3 wt%) και $\text{LiMg}(\text{AlH}_4)_3$ (9.7 wt%) έχουν μελετηθεί.[21] Γενικά, τα MAlH_4 (M= Li, Na, K, Mg κ.λ.π) απελευθερώνουν υδρογόνο με τα εξής βήματά:



Το NaAlH_4 είναι ένα από τα πιο πολλά υποσχόμενα υδρίδια αυτής της κατηγορίας καθώς διαθέτει εντυπωσιακές βαρυμετρικές και ογκομετρικές πυκνότητες υδρογόνου (7.4 wt% και 59 kg/m^3) σε συνδυασμό την μέτρια θερμότητα αντίδρασης και καλή σχέση κόστους- αποτελεσματικότητας. Ωστόσο, η πρακτική εφαρμογή του αντιμετωπίζει την πρόκληση της αργής κινητικής της αντίδρασης. Για να ξεπεραστεί αυτό το εμπόδιο, έχουν εισαχθεί στο NaAlH_4 διάφορα προσθετά και καταλυτές, όπως μέταλλα μετάπτωσης (Ti, Sc, Nb), μέταλλα σπάνιων γαιών (Ce, Sm) και υλικά με βάση τον άνθρακα. Οι μέθοδοι εισαγωγής περιλαμβάνουν τεχνικές υγρού εμποτισμού, άλεσης σε σφαιρόμυλο ή μεθόδους άμεσης σύνθεσης.[21]

Οι νάνο-περιορισμός του NaAlH_4 σε πορώδη υλικά, από την άλλη πλευρά, αποδείχθηκε ότι είναι ένας αποτελεσματικός τρόπος για την ενίσχυση των ιδιοτήτων αποθήκευσης υδρογόνου. Πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι το NaAlH_4 με μέγεθος σωματιδίων 2-10nm έχει ενέργεια ενεργοποίησης αφυδρογόνωσης 58 kJ/mol που είναι περίπου η μισή εκείνης του NaAlH_4 μεγάλου μεγέθους σωματιδίου 1-10mm. Επιπλέον, οι χημικές ιδιότητες της επιφάνειας του πορώδους υλικού επηρεάζουν τις ιδιότητες αποθήκευσης υδρογόνου του NaAlH_4 . Για παράδειγμα, η ύπαρξη ή μη κάποιου ετεροατόμου στη δομή πορώδους άνθρακα αλλάζει τις ιδιότητες εκρόφισης υδρογόνου από το εγκλωβισμένο στους πόρους του NaAlH_4 . Οι ενέργειες ενεργοποίησης αφυδρογόνωσης είναι 44 και 75 kJ/mol αντίστοιχα, για το NaAlH_4 που περιορίζεται σε νανοπόρους άνθρακα με/χωρίς άζωτο. Επίσης καταλυτικά προσθετά δημιουργούν συνέργειες με το NaAlH_4 , όπως για παράδειγμα, η δημιουργία εξαιρετικά λεπτών νανοκρυστάλλων TiO_2 ενσωματωμένων σε άνθρακα απελευθερώνει υδρογόνο στους 63°C επιτυγχάνοντας πλήρη υδρογόνωση στα 100 bar και 50°C . Επιπλέον, κρυσταλλικά νανοσωματίδια Ti (3-5nm) που υποστηρίζονται σε άμορφο άνθρακα επιδεικνύοντας αξιοσημείωτη καταλυτική δράση, επιτυγχάνουν πλήρη υδρογόνωση του υδριδίου μέσα σε 3 λεπτά στους 100°C και 120 bar υδρογόνου με υψηλή σταθερότητα ακόμη μετά και από 100 κύκλους.[21]

Βοριοϋδρίδια: Αυτά τα σύνθετα μεταλλικά υδρίδια, όπως το βοριοϋδρίδιο του λιθίου (LiBH_4), έχουν υψηλότερες θεωρητικές βαρυμετρικές ικανότητες αποθήκευσης υδρογόνου έως 18,5 wt%. Ωστόσο, τα υδρίδια αυτής της κατηγορίας κατά την αφυδρογόνωση τους παρουσιάζουν μια τάση για σχηματισμό πολύ σταθερών απλών υδριδίων, όπως το LiH , μειώνοντας την ωφέλιμη ικανότητα αποθήκευσης. Τα βοριοϋδρίδια τείνουν να δεσμεύουν υδρογόνο ισχυρότερα από εκείνα των υδραργυλικών ανιόντων, ένα παράδειγμα είναι το LiBH_4 για το οποίο η μέση ενθαλπία αφυδρογόνωσης είναι περίπου 75 kJ/mol . Ως εκ τούτου, απαιτούνται υψηλότερες θερμοκρασίες για την απελευθέρωση υδρογόνου, γενικά πάνω από 300°C . [9]

Μεταλλικά βοριοϋδρίδια είναι γνωστά για όλα τα μέταλλα των αλκαλίων και των αλκαλικών γαιών και για ολόκληρο το φάσμα των λανθανίδων με εξαίρεση τα ραδιενεργά στοιχεία. Επιπλέον, σχηματίζονται ευκολά δί- και τριμεταλλικά βοριοϋδρίδια, γεγονός που έχει οδηγήσει σε μια αξιοσημείωτη ποσότητα νέων υλικών την τελευταία δεκαετία. Κοινό σε αυτά είναι η υψηλή περιεκτικότητα σε υδρογόνο, ιδιαίτερα για τα ελαφριά μέταλλα και ως εκ τούτου, αυτά τα υλικά ερευνήθηκαν ιδιαίτερα για αποθήκευση υδρογόνου σε στερεά κατάσταση. Το ιδανικό υλικό αποθήκευσης υδρογόνου σε στερεά κατάσταση είναι το βοριοϋδρίδιο του αμμωνίου, NH_4BH_4 , το οποίο είναι ισολεκτρονικό προς το φυσικό αέριο. Αυτή η ένωση έχει εξαιρετικά υψηλή βαρυμετρική 24,5 wt% και ογκομετρική 157 gH/L πυκνότητα υδρογόνου. Οι τιμές αυτές είναι οι υψηλότερες μεταξύ των γνωστών ανόργανων υλικών. Συστηματικές μελέτες έχουν γίνει για υλικά που αποτελούνται από βοριοϋδρίδιο του αμμωνίου και βοριοϋδρίδιο μετάλλου και παραγώγων βοριοϋδρίδιου μετάλλου αμμωνίου, όπου αυτές οι ενώσεις παρουσιάζουν επίσης εξαιρετικά υψηλές πυκνότητες υδρογόνου. Ενώσεις υψηλής πυκνότητας υδρογόνου σχηματίζονται επίσης από βοριοϋδρίδια μετάλλων αμίνης, αλλά η αναστρεψιμότητα και η απελευθέρωση NH_3 έναντι του υδρογόνου είναι ένα σημαντικό ζήτημα.[22]

Γενικά τα μεταλλικά βοριοϋδρίδια έχουν κακή θερμοδυναμική και αργή κινητική κατά την επαναυδρογόνωση καθιστώντας τα ακατάλληλα για αποθήκευση υδρογόνου, σχηματίζοντας τα λεγόμενο σύνθετο αντιδραστικό υδρίδιο (RHC), όπου σχηματίζεται μια νέα αφυδρογόνωμενη κατάσταση. Οι πυκνότητες αποθήκευσης υδρογόνου των συστημάτων RHC είναι ο μέσος ορός των συστατικών, αλλά μπορεί να έχουν σημαντικά βελτιωμένες θερμοδυναμικές και κινητικές ιδιότητες, οι οποίες μπορούν να διευκολύνουν την αναστρέψιμη απελευθέρωση και πρόσληψη υδρογόνου. Η μεταβολή της ενθαλπίας για την απελευθέρωση υδρογόνου για τα μεμονωμένα συστατικά LiBH_4 , MgH_2 , είναι $\Delta H_{\text{dec}} = 68.9$ και 74.1 kJ/mol αντίστοιχα. Ωστόσο, η ενδοθερμή αφυδρογόνωση του συνθέτου υλικού $\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ περιλαμβάνει επίσης έναν εξώθερμο σχηματισμό MgB_2 , ο οποίος μειώνει τη συνολική ενθαλπία της αντίδρασης σε $\Delta H = 46$ kJ/mol. Η θερμοκρασία απελευθέρωσης υδρογόνου σε πίεση 1 bar είναι 165°C περίπου. Η επαναπορρόφηση υδρογόνου από το σύνθετο $\text{MgB}_2\text{-LiH}$ επιτυγχάνεται σε κάπως υψηλότερες θερμοκρασίες 300°C , περίπου, σε πίεση 50 bar, εξαιτίας κινητικών περιορισμών, που πάντως είναι σημαντικά βελτιωμένη σε σύγκριση με την επαναυδρογόνωση των επιμέρους συστατικών. [22]

Αμίδια: Τα συστήματα με βάση το αμίδιο αποτελούνται επίσης από μείγματα δυο ενώσεων ένα αμίδιο μετάλλου $[\text{M}][\text{NH}_2]_x$, το M συνήθως είναι Li, Mg, Na, και ένα μεταλλικό υδρίδιο ζωτικής σημασίας, καθώς το αμίδιο διαφορετικά θα απελευθέρωση αμμωνία πάρα υδρογόνο κατά τη θερμόλυση του. [10] Ωστόσο, κατά τη διάρκεια μελετών αλληλεπίδρασης μεταξύ αμίδιου του λιθίου και υδρίδιου του λιθίου βρέθηκε ότι η θερμοτητα αντίδρασης (ΔH) της αφυδρογόνωσης του $\text{LiNH}_2\text{-LiH}$ είναι περίπου 45kJ/mol, μικρότερη από αυτή της αποσύνθεσης LiNH_2 . Το υδρογόνο στο LiNH_2 είναι μερικώς θετικά φορτισμένο, αλλά το υδρογόνο στο LiH είναι αρνητικά φορτισμένο. Έτσι, ερευνητές έχουν προτείνει ότι η αλληλεπίδραση του $\text{LiNH}_2\text{-LiH}$ πιθανός οδηγείται από την οξειδοαναγωγή του H^+ στο αμίδιο και το H^- του υδρίδιου προς H_2 , το οποίο είναι γνωστό ως συντονισμένος μηχανισμός αντίδρασης δυο μορίων η πολλαπλών μορίων $\text{H}^+ + \text{H}^- = \text{H}_2$ ($H = -17,37$ eV). [23]

Παρόμοιος μηχανισμός προτείνεται για τα συστήματα Li-Mg-N-H και Li-Ca-N-H , όπου η αντικατάσταση του LiH με το MgH_2 μειώνει την ενθαλπία της αντίδρασης αφυδρογόνωσης από 51 kJ/mol σε 34 kJ/mol. Οι ιδιότητες αφυδρογόνωσης και επαναυδρογόνωσης του μίγματος $\text{LiNH}_2\text{-MgH}_2$, κυρίως η υψηλή θερμοκρασία που απαιτείται για την αφυδρογόνωση, μπορούν να βελτιωθούν περαιτέρω μέσω της ενσωμάτωσης μικρών ποσοτήτων διάφορων προσθέτων, όπως άλλα υδρίδια αλκαλιμετάλλων, υδροξειδία αλκαλιμετάλλων, βοριοϋδρίδια ή αλογονίδια λιθίου. Τέλος, η συμπίεση $2\text{LiNH}_2\text{-MgH}_2$ σε σφαιρίδια μπορεί να επιτύχει ογκομετρικές πυκνότητες αποθήκευσης υδρογόνου 54 kg/m^3 . [23]

Ωστόσο, στα σύνθετα μεταλλικά υδρίδια, εξακολουθούν να υπάρχουν προκλήσεις στη βελτιστοποίηση της θερμοδυναμικής και της κινητικής των διαδικασιών πρόσληψης και απελευθέρωσης υδρογόνου. Η κατανόηση και η αντιμετώπιση θεμάτων που σχετίζονται με την σταθερότητα, αναστρεψιμότητα και τις θερμοκρασίες αφυδρογόνωσης είναι υψηλής σημασίας για πρακτικές εφαρμογές. Η συνεχιζόμενη ερευνα

επικεντρώνεται στην ανάπτυξη νέων καταλυτών και στην προσαρμογή της σύνθεσης αυτών των υλικών για τη βελτίωση της απόδοσης τους. Η αναζήτηση για αποτελεσματικές, οικονομικές, αποδοτικές και φιλικές προς το περιβάλλον λύσεις αποθήκευσης υδρογόνου υπογραμμίζει τη σημασία της προσθήκης της κατανόησης μας για τα σύνθετα υδρίδια μετάλλων, ανοίγοντας το δρόμο για την ενσωμάτωση στο εξελισσόμενο τοπίο των τεχνολογιών καθαρής ενέργειας.

2.3.6 Χημικά υδρίδια

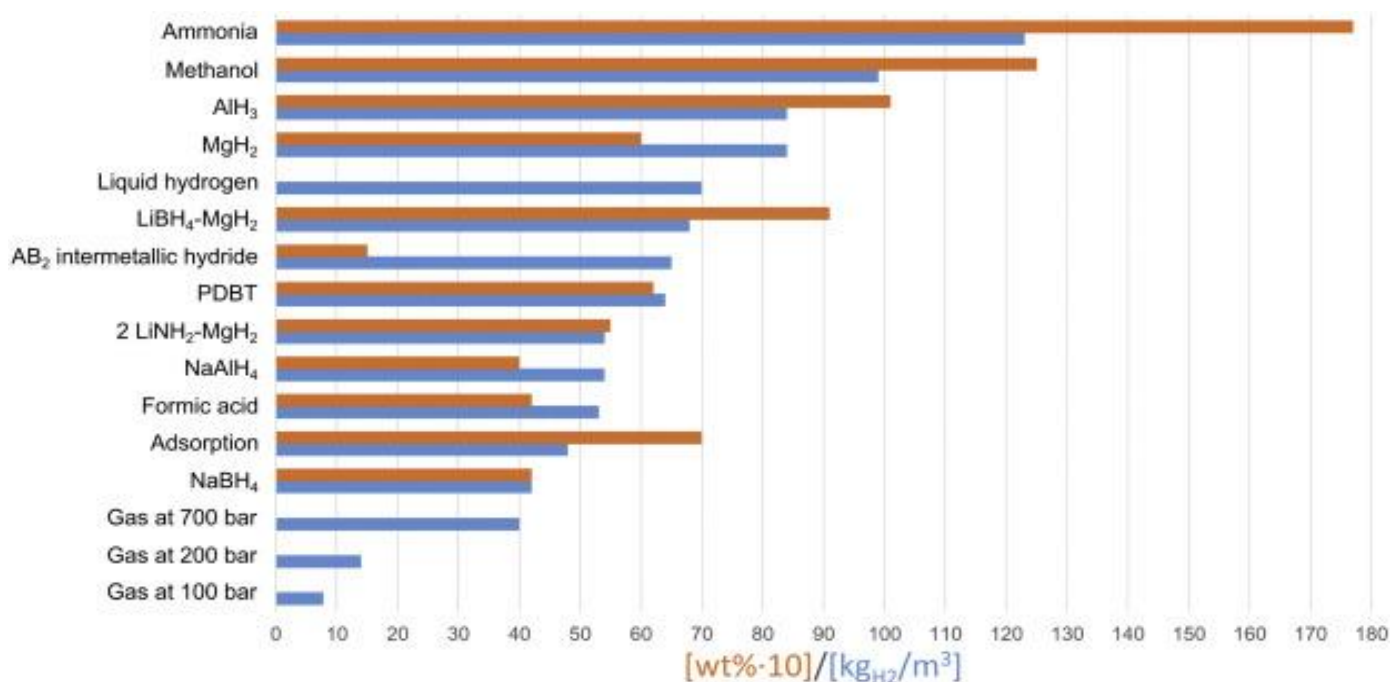
Τα χημικά υδρίδια αντιπροσωπεύουν πολλά υποσχόμενους τρόπους αποθήκευσης και μεταφοράς υδρογόνου. Σε αυτά περιλαμβάνονται:

- ✓ Η μεθανόλη, μια απλή αλκοόλη μπορεί να δεσμεύει χημικά το υδρογόνο και να το αποδίδει μέσω διαδικασιών αναμόρφωσης,
- ✓ το μυρμηκικό οξύ, ένα άλλο υγρό υδρίδιο προσφέρει υψηλή πυκνότητα υδρογόνου,
- ✓ τα LOHCs που είναι οργανικές ενώσεις ικανές να αποθηκεύσουν και να απελευθερώσουν αναστρέψιμα υδρογόνο, με οφέλη όπως η συμβατότητα με την υπάρχουσα υποδομή και
- ✓ η αμμωνία, μια καθιερωμένη βιομηχανικά χημική ουσία, που μπορεί να απορροφήσει και να απελευθερώσει υδρογόνο κάτω από ήπιες συνθήκες, καθιστώντας τη βιώσιμο υποψήφιο για την αποθήκευση και διανομή υδρογόνου μεγάλης κλίμακας.

Δεδομένου ότι τα χημικά υδρίδια αποτελούνται από ελαφρύτερα στοιχεία, τα χαρακτηριστικά τους δεν είναι παρόμοια με τα υδρίδια μετάλλων. Ίσως η κυρία διαφορά είναι ότι τα χημικά υδρίδια υπάρχουν συνήθως σε υγρή μορφή σε κανονικές συνθήκες. Αυτό απλοποιεί περαιτέρω τη μεταφορά και την αποθήκευση τους καθώς και τη μεταφορά μάζας και θερμότητας μέσω διεργασιών αφυδρογόνωσης και υδρογόνωσης.[27] Τα υγρά οργανικά μόρια που διαθέτουν συζευγμένους π-δεσμούς προσφέρουν ένα μέσο αναστρέψιμης αποθήκευσης υδρογόνου. Μέσω της υδρογόνωσης, αυτά τα μόρια μπορούν να κορέσουν τους π-δεσμούς τους με υδρογόνο και στη συνέχεια να υποστούν αφυδρογόνωση με μια αναστρέψιμη διαδικασία.[28]

Μεθανόλη: Η μεθανόλη θεωρείται ως η απλούστερη αλκοόλη που έχει βαρυμετρική και ογκομετρική ικανότητα αποθήκευσης υδρογόνου 12.5% wt και 100 kg/m³ αντίστοιχα. Η παραγωγή μεθανόλης από ανανεώσιμες πηγές μπορεί να γίνει με υδρογόνωση διοξειδίου του άνθρακα ή από διαφορετικούς πόρους βιομάζας. Η παραλαβή του υδρογόνου από μεθανόλη μπορεί να επιτευχθεί με διάφορες μεθόδους, συμπεριλαμβανομένης της αναμόρφωσης με ατμό, της μερικής οξειδωσης ή της θερμόλυσης. Το ξεχωριστό πλεονέκτημα της αναμόρφωσης με ατμό είναι η ικανότητα της να απελευθερώνει 3 mol υδρογόνου ανά 1mol μεθανόλης. [27]

Μυρμηκικό οξύ: Το μυρμηκικό οξύ έχει τη χαμηλότερη ογκομετρική και βαρυμετρική ικανότητα αποθήκευσης υδρογόνου μεταξύ των προαναφερθέντων χημικών υδρίδιων 53 kg/m³ και 4.4% wt, αντίστοιχα. Το πλεονέκτημα του μυρμηκικού οξέος ως μέσο αποθήκευσης υδρογόνου έναντι της μεθανόλης και της αμμωνίας είναι ότι μπορεί να αφυδρογώνωθεί σε θερμοκρασία δωματίου. Η σχετικά εύκολη αποσύνθεση του μυρμηκικού οξέος είναι ο κύριος λόγος για τον οποίο αυτό το μέσο είναι εντυπωσιακό για αποθήκευση υδρογόνου. Ωστόσο, ο κρίσιμος περιορισμός είναι ότι το μυρμηκικό οξύ μπορεί να αποσυντεθεί σε CO αντί για CO₂ και υδρογόνο κατά τη θέρμανση ανάλογα με τον τύπο του καταλυτή. Οι ομογενείς καταλυτές έχουν θετική επίδραση στη μείωση του CO κατά την αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος. Επιπλέον, η αντίδραση αποσύνθεσης μυρμηκικού οξέος επιτρέπει θερμοδυναμικά την απελευθέρωση υδρογόνου με υψηλή πίεση, περίπου 1200 bar, με χαμηλή περιεκτικότητα σε CO περίπου 6 ppm. Η απελευθέρωση υδρογόνου υψηλής πίεσης είναι μια πολύ ιδιαίτερη πτυχή για το μυρμηκικό οξύ, μεταξύ άλλων χημικών υδρίδιων. Από την άλλη πλευρά, η διαδικασία αφυδρογόνωσης περιλαμβάνει επίσης το σχηματισμό CO₂ σε υψηλή πίεση.[27]



Σχήμα 2.4 Παρουσιάζεται η ογκομετρική (μπλε) και η βαρυμετρική (πορτοκαλί) πυκνότητες αποθήκευσης υδρογόνου από διάφορες μεθόδους αποθήκευσης [29]

LOHCs: Οι φορείς υγρού οργανικού υδρογόνου LOHCs είναι ένα άλλο σύνολο υλικών των χημικών υδρίδιων. Είναι γνωστά για την αναστρεψιμότητα τους στην υδρογόνωση και την αφυδρογόνωση καθώς και την υγρή τους φάση τόσο σε υδρογονωμένη όσο και σε αφυδρογονωμένη μορφή. Παρόλο που το μυρμηκικό οξύ και η μεθανόλη είναι οργανικά υγρά, όμως τα προϊόντα τους από την διαδικασία αφυδρογόνωσης είναι μόνο αέρια. Το N-αιθυλοκαρβαζόλιο και το δωδεκαϋδρο-N-εθυλοκαρβαζόλιο (NEC-DNEC), το μεθυλοκυκλοεξάνιο και το τολουόλιο (MCH-TOL) και το διβενζυλοτουλουόλιο και το υπερυδροδιβενζυλοτουλουόλιο (DBT-PDBT) είναι το πιο καλά διερευνημένα LOHC. Οι βαρυμετρικές πυκνότητες αποθήκευσης υδρογόνου είναι 6.1 % wt για το MCH-TOL, 6.2% wt για το DBT-PDBT και 5.8% wt για το NEC-DNEC, ενώ οι ογκομετρικές πυκνότητες αποθήκευσης υδρογόνου είναι 47kg/m³ για το MCH-TOL 64 kg/m³ για το DBT-PDBT και 54 kg/m³ για το NEC-DNEC.[68] Τέλος, αρκετοί καταλυτές συμπεριλαμβανομένων μετάλλων της ομάδας Pt, Ni, Ni/Cu και Ni/Pt έχουν μελετηθεί για την αφυδρογόνωση. Οι μελέτες αυτές έδειξαν ότι η απόδοση των καταλυτών είναι συνάρτηση πολλαπλών παραγόντων, όπως η σύνθεση τους, το είδος του υποστρώματος και οι συνθήκες αντίδρασης. [28]

Αμμωνία: Ωστόσο, για την πραγματοποίηση αποτελεσματικής μεταφοράς υδρογόνου σε μεγάλες αποστάσεις και κλίμακα, η χρήση αμμωνίας ως φορέας υδρογόνου έχει προσελκύσει μεγάλη προσοχή για τα πλεονεκτήματά της, καθώς, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.4, η υψηλή ογκομετρική πυκνότητα ενέργειας 108 kgH₂/m³ στα 8.6 bar και 20°C και η βαρυμετρική ενεργειακή πυκνότητα 17.8 wt %, παρέχει την μονή λύση φορέα χημικής ενέργειας χωρίς άνθρακα. Πολλές χώρες έχουν αναγνωρίσει την αμμωνία ως φορέα υδρογόνου και επενδύουν σε προγράμματα ερευνάς και ανάπτυξης για τεχνολογίες αμμωνίας. [29]

Κεφάλαιο 3

Παραγωγή και αποθήκευση Αμμωνίας

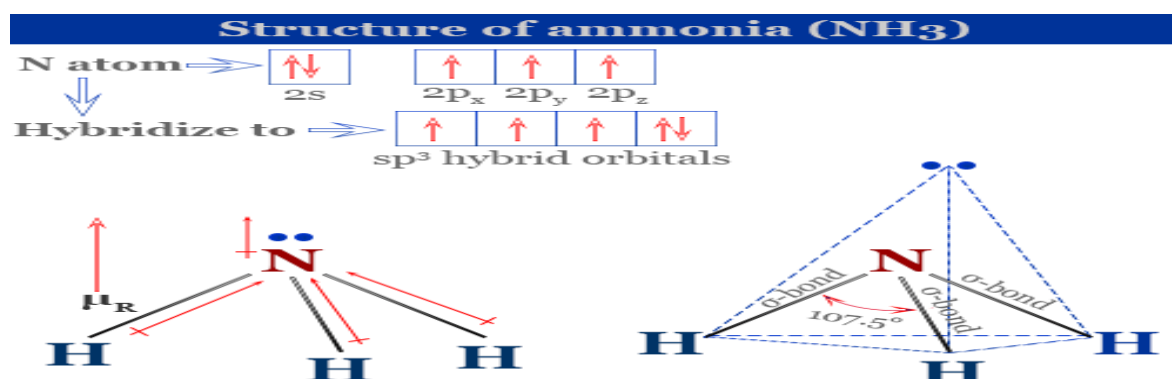
Η αμμωνία, που χρησιμεύει ως φορέας υδρογόνου, υπόσχεται πολλά ως μελλοντικό καύσιμο λόγω της εξαιρετικής πυκνότητας υδρογόνου, της υπάρχουσας υποδομής από τη χρήση της στην παραγωγή λιπασμάτων, της παγκόσμιας διαθεσιμότητας, της σταθερότητας και τη σχετικά υψηλής ενεργειακής της πυκνότητας. Η ικανότητα της να αποθηκεύει σημαντική ποσότητα υδρογόνου σε συγκεκριμένο χώρο τη καθιστά ιδιαίτερα ελκυστική για διάφορες εφαρμογές μεταφοράς. Η καλά εδραιωμένη υποδομή αμμωνίας προσφέρει ένα σημαντικό πλεονέκτημα, απαιτώντας ελάχιστες προσαρμογές για την ενσωμάτωση στην μεταφορά του υδρογόνου. Ωστόσο, πρέπει να αντιμετωπιστούν προκλήσεις όπως η ενεργοβόρα παραδοσιακή διαδικασία παραγωγής Haber-Bosch και η πιθανές εκπομπές άνθρακα από την παράγωγή αμμωνίας με βάση τα ορυκτά καύσιμα. Επιπλέον, οι απώλειες απόδοσης κατά τη μετατροπή αμμωνίας σε υδρογόνο, η εγγενής τοξικότητα της και η αναγκαιότητα προσαρμογής της υπάρχουσας υποδομής παραμένουν σημαντικά ζητήματα. Ωστόσο, οι συνεχιζόμενες εξελίξεις στην παράγωγή πράσινης αμμωνίας, οι τεχνολογίες δέσμευσης και η ερευνά ως μια εύελικτη και βιώσιμη λύση για αποθήκευση και μεταφορά υδρογόνου την καθιστούν ως μια σημαντική λύση ως καύσιμο. Αυτή η πρόοδος είναι ιδιαίτερα ελπιδοφόρα για τομείς όπου η αποδοτική ενεργειακή πυκνότητα και οι πρακτικές λύσεις μεταφοράς είναι πρωταρχικής σημασίας, καθιστώντας την αμμωνία βασικό παράγοντα στη μετάβαση προς συστήματα καθαρής ενέργειας.

3.1 Φυσικές ιδιότητες

Το 1909, μέσω της διαδικασίας Harber-Bosh αναπτύχθηκε η παραγωγή της αμμωνίας με αντίδραση N_2 και H_2 σε υψηλή πίεση, 20-40 MPa, και θερμοκρασία 673-873 K, αντίστοιχα, χρησιμοποιώντας καταλυτές με βάση το σίδηρο. Η αμμωνία συντίθεται από την ακόλουθη εξίσωση 3.1. [30]



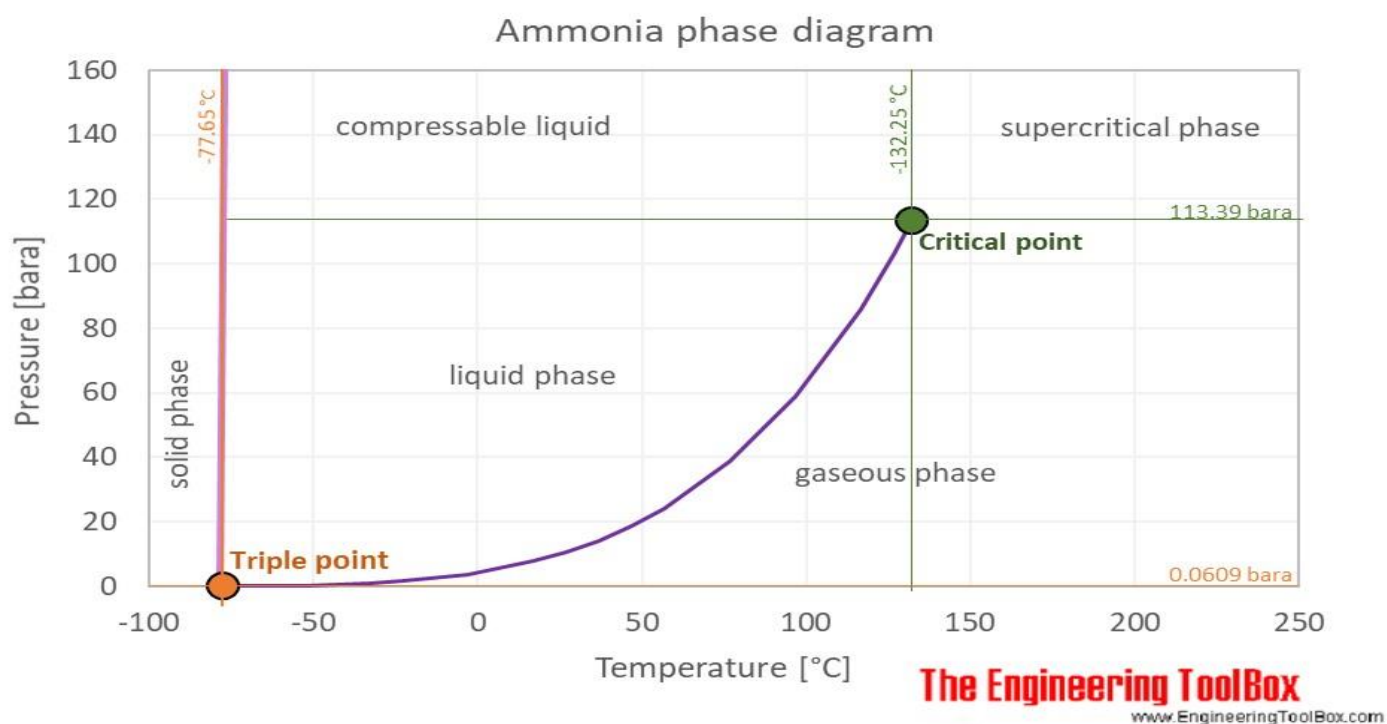
Αυτή η ένωση χαρακτηρίζεται από το άζωτο με αριθμό σθένους -3, παρουσιάζει συναρπαστικές οπτικές ιδιότητες σε διάφορες περιοχές του φάσματος. Ενώ είναι διαφανής στην ορατή και σχεδόν διαφανής στην υπεριώδη περιοχή, η απορρόφηση της στην υπέρυθη περιοχή εκτείνεται σε μια ζώνη από 750 έως 1250 cm^{-1} , 1400 έως 1800 cm^{-1} και 3200 έως 3500 cm^{-1} . Η μοριακή δομή της αμμωνίας, όπως απεικονίζεται στο σχήμα 3.1 παρουσιάζει το άζωτο με ένα ελεύθερο ζεύγος ηλεκτρονίων και τρία συζευγμένα ηλεκτρόνια στη στοιβάδα σθένους του. Αυτή η διαμόρφωση επιτρέπει χωρητικότητα αποθήκευσης υδρογόνου 17.8% wt. Στην υβριδική της κατάσταση sp^3 , η αμμωνία σχηματίζει μια τετράεδρη συστοιχία μέσω ομοιοπολικών δεσμών με το υδρογόνο, χρησιμοποιώντας τρία υβριδικά τροχιακά. Η ύπαρξη του ελεύθερου ζεύγους ηλεκτρονίων οδηγεί σε γωνίες δεσμών H-N-H 107,5°. [30]



Σχήμα 3.1 Μοριακή δομή της αμμωνίας

Μια ενδιαφέρουσα πτυχή της αμμωνίας είναι το αυξημένο δυναμικό αποθήκευσης υδρογόνου που διαθέτει. Αυτό οφείλεται στα φυσικά χαρακτηριστικά της. Το σχήμα 3.2 απεικονίζει την πίεση που απαιτείται για την υγροποίηση της αμμωνίας σε διάφορες θερμοκρασίες, μέσω της καμπύλης ισορροπίας ατμού-υγρού. Υπό συμπίεση, η αμμωνία μεταβαίνει σε υγρή κατάσταση στους 19.85 °C και 8,6 bar και σημείο βρασμού αμμωνίας -33,15 °C και 1bar και πίεση ατμού στους 24.85 °C και 10 bar, όπου η αμμωνία μπορεί να αποθηκευτεί σε δοχείο που λειτουργούν σε σχετικά χαμηλές πιέσεις. Κάτω από 100 bar, καθιστώντας την μια ελκυστική επιλογή για αποθήκευση υδρογόνου.[30]

Η αμμωνία έχει σημαντική περιεκτικότητα σε υδρογόνο 17,8% wt που την καθιστά μια ελκυστική επιλογή για αποθήκευση υδρογόνου σε υγρή μορφή, που κυμαίνεται από 10,7-12,7 kgH₂/100L, ξεπερνώντας αυτή του υγρού υδρογόνου κατά 1,5-2,5 φορές. Η αμμωνία προσφέρει ανώτερες βαρυμετρικές και ογκομετρικές πυκνότητες υδρογόνου, ξεχωρίζοντας ως κορυφαία επιλογή αποθήκευσης υδρογόνου. Με ενθαλπία εξάτμισης μεταξύ 20-23 kJ/molNH₃, η αμμωνία μπορεί να εξατμιστεί σε θερμοκρασία δωματίου, απαιτώντας θεωρητική ενέργεια 30,6 kJ/molH₂ για την αποσύνθεση της για να απελευθερώσει υδρογόνο σύμφωνα με την εξ. 3.2, που αντιστοιχεί περίπου στο 10% της ενέργειας καύσης του υδρογόνου 286kJ/molH₂. [30]



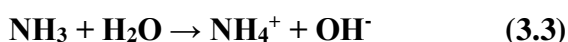
Σχήμα 3.2 Διάγραμμα φάσεων της αμμωνίας

3.1.2 Χημικές ιδιότητες

Όπως προαναφέρθηκε, το άτομο του αζώτου της αμμωνίας έχει ένα ελεύθερο ζεύγος ηλεκτρονίων, που οδηγεί σε μια τριγωνική μοριακή γεωμετρική πυραμίδα. Αυτό το ζεύγος κάνει την αμμωνία βασική (κατά Lewis), δίνοντας ευκολία τα ηλεκτρόνια τις σε χημικές αντιδράσεις οξέος-βάσεως. Οι δεσμοί εντός της αμμωνίας είναι πολικοί ομοιοπολικοί, με το άζωτο να είναι πιο ηλεκτροαρνητικό από το υδρογόνο. Ως

αποτέλεσμα το άτομο του αζώτου να φέρει μερικό αρνητικό φορτίο, ενώ τα άτομα υδρογόνου φέρουν μερικώς θετικά φορτία. Αυτή η πολικότητα εκφράζεται σε πολλές από τις χημικές ιδιότητες της ένωσης.[31]

Μια από τις πιο γνωστές ιδιότητες της αμμωνίας είναι η βασική της φύση. Σε υδατικά διαλύματα, δρα ως αδύναμη βάση, αντιδρώντας με μόρια του νερού για να σχηματίσει ιόντα αμμωνία NH_4^+ και ιόντα υδροξειδίου OH^- :

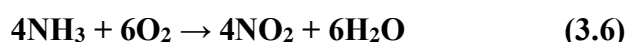
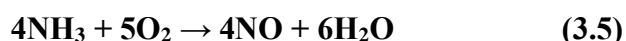


Αυτή η αντίδραση ισορροπίας (3.3) καταδεικνύει τη βασικότητα της αμμωνίας, καθώς δέχεται ένα πρωτόνιο (H^+) από το νερό για να σχηματίσει το ιόν αμμωνίου και το ιόν υδροξειδίου. Η παρουσία του ιόντος υδροξειδίου καθιστά το υδατικό διάλυμα αμμωνίας αλκαλικό, με pH μεγαλύτερο του 7. Οι βασικές ιδιότητες της αμμωνίας την καθιστούν χρήσιμο αντιδραστήριο σε διάφορες χημικές αντιδράσεις. Για παράδειγμα, μπορεί να εξουδετερώσει τα οξέα για να σχηματίσει άλατα αμμωνίου [32], όπως το βοριϋδρίδιο αμμωνίου.

Επίσης, η αμμωνία συμμετέχει σε αντιδράσεις οξειδοαναγωγής, όπου μπορεί να δράσει τόσο ως οξειδωτικός όσο και ως αναγωγικός παράγοντας ανάλογα με τις συνθήκες της αντίδρασης. Παρουσία οξυγόνου και καταλυτή, η αμμωνία μπορεί να υποστεί καύση για να παράγει άζωτο και υδρατμούς:



Η αντίδραση 3.4 είναι εξώθερμη και χρησιμοποιείται συχνά στην παραγωγή αερίου αζώτου για διάφορες βιομηχανικούς σκοπούς. Επιπλέον, η αμμωνία μπορεί να οξειδωθεί για να σχηματίσει οξείδια του αζώτου, όπως μονοξείδιο του NO και διοξείδιο του αζώτου NO_2 , παρουσία καταλυτή:[33]



Τέλος, η ικανότητα της αμμωνίας να σχηματίζει σύμπλοκα με διαφορά μεταλλικά ιόντα είναι μια άλλη σημαντική πτυχή των χημικών της ιδιοτήτων. Αυτά τα σύμπλοκα, γνωστά ως σύμπλοκα μετάλλου-αμμωνίας, σχηματίζονται όταν τα μόρια αμμωνίας συντονίζονται με ιόντα μετάλλου για να δημιουργήσουν ένα συμπλόκο με ένα κεντρικό άτομο μετάλλου που περιβάλλεται από μόρια αμμωνίας. [34]

3.2 Παραγωγή αμμωνίας

Η διαδικασία παραγωγής αμμωνίας περιλαμβάνει μια αντίδραση μεταξύ ενός μείγματος υδρογόνου και αζώτου πάνω από έναν καταλυτή σιδηρού με την σημερινή σύνθεση να μοιάζει πολύ με την αρχική, σε υψηλές θερμοκρασίες που κυμαίνονται από 400 έως 600 °C και πιέσεις άνω των 200-300 bar. Το μη μετατρεπόμενο τμήμα του αερίου σύνθεσης της ανακυκλώνεται και το προϊόν αμμωνίας διαχωρίζεται υπό υψηλή πίεση. Προς τα τέλη της δεκαετίας του 1990, εισήχθη ένας νέος καταλυτής με βάση το ρουθίνιο, ο οποίος επέτρεψε ελαφρώς μειωμένη πίεση σύνθεση και χρησιμοποιήθηκε σε μερικές εγκατάστασης μεγάλης κλίμακας.[35]

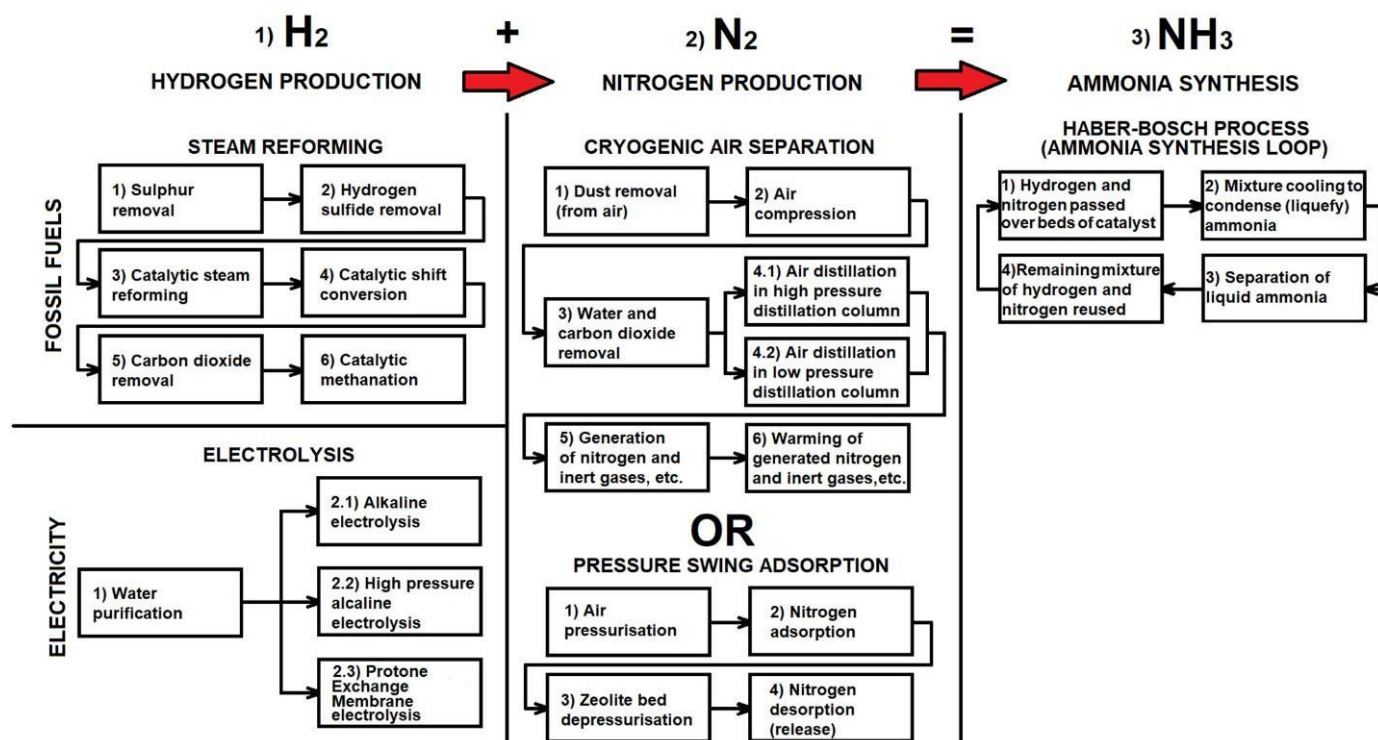
Σήμερα, οι παραλλαγές στις τεχνικές διεργασίες αμμωνίας επικεντρώνονται κυρίως στην παρασκευή και τον καθαρισμό του αερίου σύνθεσης της αμμωνίας ώστε να είναι έτοιμο για μεταφορά ή αποθήκευση. Από τη άλλη πλευρά, αέριο πλούσιο σε οξυγόνο, ως υποπροϊόν από την παραγωγή N_2 χρησιμοποιείται ως αντιδραστήριο για καύση του αερίου καθαρισμού του προϊόντος, που περιέχει NH_3 , H_2 και Ar. Η παραγομένη θερμότητα από την καύση του αερίου καθαρισμού χρησιμοποιείται για την παραγωγή ενέργειας μέσω συστήματος συνδυασμένου κύκλου. Επιπλέον, η παραγόμενη ηλεκτρική ενέργεια καταναλώνεται εν μέρει εσωτερικά για το σύστημα, ενώ η πλεονάζουσα ηλεκτρική ενέργεια μπορεί να πουληθεί στο ηλεκτρικό δίκτυο και να φέρει προσθετά έσοδα. [35]

Επί του παρόντος, η σύνθεση αμμωνίας βασίζεται κυρίως στη διαδικασία Haber-Bosch, στις ηλεκτροχημικές μεθόδους και στους αντιδραστήρες μεμβράνης. Ωστόσο, η ηλεκτροχημικές διεργασία και ο

αντιδραστήρας μεμβράνης, πάρα τις δυνατότητες τους για μείωση των ενεργειακών απαιτήσεων, βρίσκονται ακόμα σε στάδιο ανάπτυξης για πρακτικές εφαρμογές. Η διαδικασία Haber-Bosch απαιτεί N_2 και H_2 ως πρώτες ύλες για την μετατροπή της NH_3 . Το N_2 λαμβάνεται μέσω του διαχωρισμού του αέρα, ενώ το H_2 μπορεί προέρχεται κυρίως από αναμόρφωση του μεθανίου και από τη ηλεκτρόλυση του νερού. Οι συνθήκες υψηλής πίεσης και υψηλής θερμοκρασίας έχουν ως αποτέλεσμα μια σημαντική απαίτηση μεγάλων ποσών ενέργειας κατά την σύνθεση NH_3 . Επιπλέον, η παραγωγή N_2 είναι ενεργοβόρα, μειώνοντας περαιτέρω τη συνολική ενεργειακή απόδοση της μετατροπής του H_2 σε NH_3 . Κατά συνέπεια, έχει διεξαχθεί έρευνα για την εντατικοποίηση της διαδικασίας και την ενίσχυση της ενεργειακής απόδοσης.[36]

3.2.1 Haber-Bosch

Στο σχήμα 3.3 απεικονίζεται η διεργασία Haber-Bosch. Αυτή η διεργασία περιλαμβάνει συνδυασμό αέριων αζώτου και υδρογόνου παρουσία καταλυτή σιδηρού. Το άζωτο προέρχεται συχνά από τον αέρα, που περιέχει κατά περίπου 78% άζωτο, και το υδρογόνο λαμβάνεται κυρίως από την αναμόρφωση του φυσικού αερίου ή την ηλεκτρόλυση του νερού. Τις αντίστοιχες τεχνολογίες τις έχουμε παρουσίαση και ανάπτυξη στο πρώτο κεφάλαιο. Η σύνθεση αμμωνίας θεωρείται πράσινη η μπλε ανάλογα με την πηγή υδρογόνου που χρησιμοποιείται. Η πράσινη αμμωνία αναφέρεται στην αμμωνία που παράγεται με χρήση ανανεώσιμων πηγών ανεργίας για την παραγωγή του υδρογόνου. Από την άλλη πλευρά, η μπλε αμμωνία παράγεται από το υδρογόνο που παράγεται μέσω της αναμόρφωσης μεθανίου με ατμό (SMR), που συνδυάζεται με την τεχνολογία δέσμευσης και αποθήκευσης άνθρακα (CCS). Ο διαχωρισμός του αζώτου από τον αέρα γίνεται συνήθως μέσω μιας διαδικασίας που ονομάζεται κλασματική απόσταξη, όπου ο αέρας ψύχεται και υγροποιείται για να διαχωριστούν τα συστατικά με βάση τα σημεία βρασμού τους. Μόλις απομονωθεί το άζωτο, συνδυάζεται με υδρογόνο στον αντιδραστήρα σύνθεσης αμμωνίας. Ο ίδιος ο αντιδραστήρας είναι ένα δοχείο υψηλής πίεσης, όπου το άζωτο και το υδρογόνο έρχονται σε επαφή με τον καταλυτή σιδηρού.



Σχήμα 3.3 Απεικονίζεται τα στάδια και τεχνολογίες για την παραγωγή αμμωνίας [37].

3.2.2 Παραγωγή αζώτου

Η παραγωγή αζώτου είναι μια διαδικασία που προηγείται της παραγωγής αμμωνίας όπου διεξάγεται μέσω της κρυογονικής απόσταξης ή μέσω της προσρόφησης υπό πίεσης PSA (Pressure Swing Adsorption). Αν και οι δυο μέθοδοι επιτρέπουν την επιτυχή παραγωγή N_2 , η κρυογονική μέθοδος διαχωρισμού του αέρα είναι η πιο δημοφιλής για βιομηχανική κλίμακα παραγωγή της αμμωνίας.[38]

Χρησιμοποιώντας τις διαφορετικές θερμοκρασίες βρασμού των αέριων, η κρυογονική μέθοδο αντιπροσωπεύει την διαδικασία της εκλεκτικής απόσταξης των απαιτούμενων στοιχείων όπως το άζωτο από τον αέρα που ψύχεται μέχρι να γίνει υγρός. Ο διαχωρισμός του αέρα ξεκινάει με την απομάκρυνση της σκόνης και στη συνέχεια στη συμπίεση του για να διευκολυνθεί η βελτίωση της απόδοσης. Στη συνέχεια, τα μοριακά κοσκινά αφαιρούν το νερό και το διοξείδιο του άνθρακα. Ο επεξεργασμένος αέρας διέρχεται από έναν ανάλλακτη θερμότητας και ψύχεται έτσι ώστε να μπορεί να αποταχθεί είτε σε αποστακτική στήλη υψηλής πίεσης είτε σε αποστακτική στήλη χαμηλής πίεσης. Μέσω αυτής της διαδικασίας, το άζωτο διαχωρίζεται από τα υπόλοιπα αέρια που υπάρχουν στο μείγμα όπως αργό και οξυγόνο, καθώς το σημείο βρασμού του αζώτου είναι $-195,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ όπου βρίσκεται κάτω από αυτό του οξυγόνου $-183\text{ }^{\circ}\text{C}$ και του αργού $-185,8\text{ }^{\circ}\text{C}$.[38]

Σε αντίθεση με τον κρυογονικό διαχωρισμό του αέρα, η προσρόφηση αιώρησης πίεσης βασίζεται σε διαφορετικό τρόπο λειτουργίας. Η προσρόφηση αναφέρεται στη φυσική διαδικασία κάτω την οποία μόρια από μια ρευστή φάση έλκονται στην επιφάνεια ενός στερεού. Τα προσροφητικά στερεά είναι συνήθως με μεγάλη επιφάνεια ανά μονάδα μάζας, επιτρέποντας τον διαχωρισμό διαφορετικών μορίων με βάση τις αλληλεπιδράσεις με την επιφάνεια του προσροφητή. Τα προσροφητικά υλικά μπορεί να είναι σε σφαιρίδια ή μονολιθικές δομές κυψέλης για να ελαχιστοποιούν την πτώση του συστήματος. Το ρευστό διέρχεται μέσω μιας κλίνης του προσροφητή, όπου τα ελαφρύτερα συστατικά διαπερνούν την στήλη πιο γρήγορα από τα βαρύτερα. Για να επιτευχθεί ο διαχωρισμός, η τροφοδοσία διακόπτεται πριν διαρρεύσουν τα βαρύτερα συστατικά όπου προσροφητής αναγεννάτε εκτοφώντας τα βαρύτερα μόρια.[39]. Τα στάδια αυτής της διαδικασίας περιγράφονται στο σχήμα 3.3. Έτσι, αυτή η διαδικασία ξεκινά με συμπίεση αέρα σε μια κλίνη ζεόλιθου που λαμβάνει χώρα η προσρόφηση του αζώτου στο ζεόλιθο. Στη συνέχεια μειώνοντας την πίεση στην ίδια την κλίνη ζεόλιθου εκροφάται το διαχωριζόμενο άζωτο. Αν και η διαδικασία περιέχει λιγότερες φάσεις από τον συμβατικό κρυογονικό διαχωρισμό αέρα, η βιομηχανική της κλιμάκωση είναι επί του παρόντος περιορισμένη. Καθώς καμία τεχνική παράγωγης αζώτου δεν απαιτεί συγκεκριμένα ορυκτά καύσιμα ως πρώτη ύλη, η απαιτούμενη θερμοκρασία και πίεση μπορούν ενδεχομένως να δημιουργηθούν και να διατηρηθούν από την ηλεκτρική ενέργεια. Πράγματι, καθώς το άζωτο παράγεται από τον αέρα, η ενέργεια από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας θα μπορούσε να αντικαταστήσει τους υδρογονάνθρακες και έτσι να καταστήσει τη διαδικασία πιο φιλική προς το περιβάλλον.[37]

Άλλες μέθοδοι παραγωγής αζώτου που δυνητικά προσφέρουν υψηλά επίπεδα απόδοσης βρίσκονται ακόμη στο στάδιο ανάπτυξης και επομένως δεν εφαρμόζονται βιομηχανικά. Για παράδειγμα, η ανάπτυξη λύσεων όπως μεμβράνες μεταφοράς ιόντων και διαχωρισμός αέρα μέσω προσρόφησης, χημικών ουσιών και μεμβράνης με βάση πολυμερή θα κλιμακωθεί μόνο στο μέλλον. Ταυτόχρονα, και οι δυο ήδη διαθέσιμες τεχνικές δηλαδή ο κρυογονικός διαχωρισμός αέρα και η προσρόφηση αιώρησης πίεσης μπορούν δυνητικά να λειτουργούν με ηλεκτρική ενέργεια και έτσι θα μπορούσαν να ενσωματωθούν στον πράσινο κύκλο παραγωγής αμμωνίας. Αν και καταναλώνει περισσότερη ενέργεια, ο κρυογονικός διαχωρισμός αέρα μπορεί να επιτρέψει μεγαλύτερη κλίμακα παραγωγής αζώτου και επόμενος είναι δυνητικά πιο κατάλληλος για μεγάλες εγκαταστάσεις παραγωγής. Από την άλλη πλευρά, η λιγότερη περιπλοκή και προσφέροντας πιο ταπεινά επίπεδα παραγωγής αζώτου με χαμηλότερη απόδοση, η προσρόφηση αιώρησης πίεσης φαίνεται να είναι μια τεχνολογία κατάλληλη για την προσφορά μικρής κλίμακας παραγωγής αζώτου.[37]

3.2.3 Σύνθεση αμμωνίας

Η χημική διεργασία πραγματοποιείται συνήθως σε πιέσεις πάνω από 100 bar και σε θερμοκρασίες 400-500 °C, καθώς τα αέρια του υδρογόνου και του αζώτου διέρχονται από κλίνες καταλυτή, με ψύξη κάθε διόδου για την διατήρηση μιας ικανοποιητικής σταθεράς ισορροπίας. Σε κάθε πέρασμα συμβαίνει περίπου 15% μετατροπή, αλλά τυχόν αέρια που δεν αντέδρασαν ανακυκλώνονται και τελικά επιτυγχάνονται συνολική μετατροπή κατά 97%.[44] Ο μηχανισμός περιλαμβάνει τη διασπαστική προσρόφηση του N_2 και την σταδιακή αναγωγή των επιφανειακών νιτριδίων από το διασπαστικά ροφημένο H_2 σχηματίζοντας ενδιάμεσα επιφανειακά NH_x είδη, που μετατρέπονται τελικά σε αμμωνία, η οποία στη συνέχεια εκροφάται από την επιφάνεια του καταλυτή. Η θερμοδυναμική ισορροπία της αντίδρασης σύνθεσης της αμμωνίας δεν είναι ευνοϊκή για θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 200 °C, καθώς η αντίδραση είναι εξώθερμη. Από την άλλη μεριά η κινητική της διεργασίας απαιτεί θερμοκρασία γύρω στους 400-500 °C. Για να επιτευχθεί επαρκής δραστηριότητα εφαρμόζονται μοριακές αναλογίες υδρογόνου προς αζώτου είναι 2:1 έως 3:1 και περιεκτικότητα σε αδρανές αέριο (αργό) που κυμαίνεται από 0 έως 15 mol%.[45]

Η διαδικασία της διεργασίας σύνθεσης αμμωνίας Haber-Bosch περιλαμβάνει διάφορες μονάδες, όπως οι μονάδες ανάμειξης και συμπίεσης, ένα σύστημα αντιδραστήρα σύνθεσης, μια σειρά από αναλλάκτες θερμότητας και ψύκτες, έναν διαχωριστή, ένα σύστημα ανακύκλωσης και μια μονάδα αποθήκευσης. Ο σχεδιασμός του συστήματος αντιδραστήρα σύνθεσης αμμωνίας παρουσιάζει μια σημαντική πρόκληση λόγω των απαιτήσεων του αντιδραστήρα. Χρειάζεται υψηλή θερμοκρασία εισόδου για να επιτευχθεί γρήγορος ρυθμός αντίδρασης διατηρώντας παράλληλα χαμηλή θερμοκρασία εξόδου για την βέλτιστη μετατροπή ισορροπίας. Η επίτευξη υψηλής μετατροπής πάρα τους περιορισμούς ισορροπίας γίνεται με την χρήση πολλαπλών κλινών καταλυτή σε μια σειρά, με το πιο αποδοτικό και οικονομικό να θεωρείται το σύστημα τριών κλινών που φαίνεται στο σχήμα 3.4.[40]

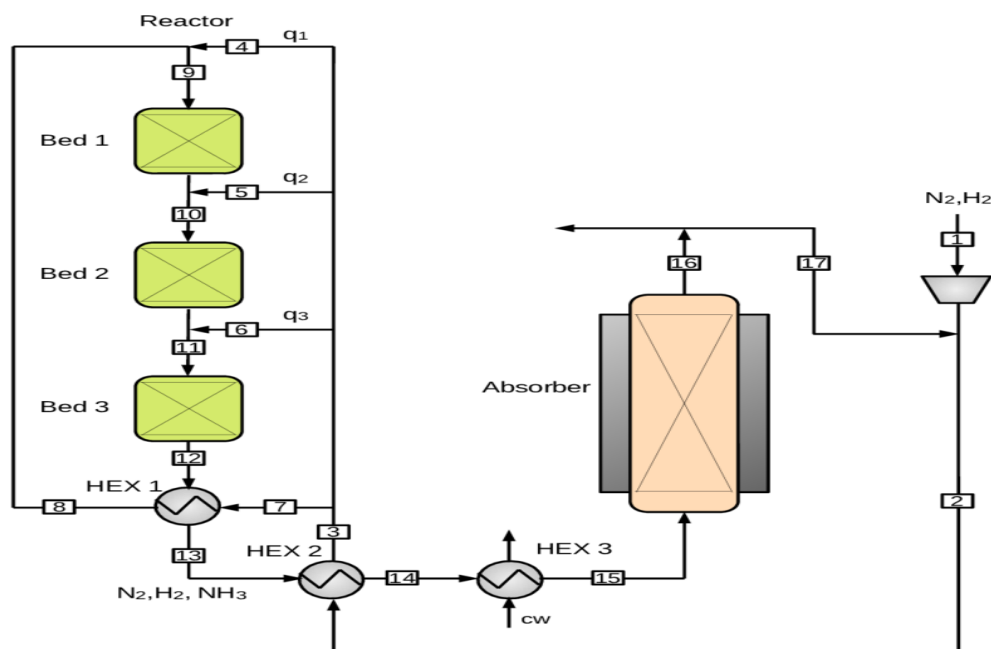
Οι λειτουργικές παράμετροι που αναφέρονται παραπάνω για την σύνθεση της αμμωνίας μπορεί να ποικίλλουν ευρέως. Ωστόσο, οι μεγάλης κλίμακας μονάδες παραγωγής Haber-Bosch έχουν περιορισμούς σχεδιασμού και λειτουργίας που προκύπτουν από την ανάγκη για αυτοθερμική λειτουργία, τους τύπους καταλυτών και την περιεκτικότητα της τροφοδοσίας. Επιπλέον, λόγω του σχετικά χαμηλού ρυθμού μετατροπής, τα αντιδρώντα που δεν αντέδρασαν πρέπει να διαχωριστούν και να ανακυκλωθούν. Ως αποτέλεσμα, ο ρυθμός ροής των ανακυκλωμένων αντιδραστήρων (φορτίου ανακύκλωσης) είναι αρκετές φορές υψηλότερο από τον ρυθμό ροής της τροφοδοσίας.[40]

Το αδρανές αέριο που χρησιμοποιείται είναι το αργό, που λαμβάνεται από την μονάδα διαχωρισμού του αέρα, μαζί με το N_2 , καθώς χρησιμοποιείται ως αντιδραστήριο. Στο σύστημα του αντιδραστήρα σύνθεσης αμμωνίας, οι συνθήκες θερμοκρασίας στην είσοδο και την έξοδο ελέγχονται με την ανταλλαγή θερμότητας μεταξύ των ρευμάτων εξόδου και εισόδου. Η θερμότητα που ανάγεται από την αντίδραση είναι επαρκής για την διατήρηση της θερμοκρασίας του συστήματος του αντιδραστήρα επιτρέποντας την αυτόθερμη λειτουργία. Ωστόσο, η ανεπαρκής θέρμανση του ρεύματος, εισόδου μπορεί να οδηγήσει σε πτώση του ρυθμού αντίδρασης, με αποτέλεσμα χαμηλότερη θερμοκρασία εξόδου, περαιτέρω μείωση θερμοκρασίας εισόδου και τελικά διακοπή της αντίδρασης.[40]

Οι λειτουργικές παράμετροι που αναφέρονται παραπάνω για την σύνθεση της αμμωνίας μπορεί να ποικίλλουν ευρέως. Ωστόσο, οι μεγάλης κλίμακας μονάδες παραγωγής Haber-Bosch έχουν περιορισμούς σχεδιασμού και λειτουργίας που προκύπτουν από την ανάγκη για αυτοθερμική λειτουργία, τους τύπους καταλυτών και την περιεκτικότητα της τροφοδοσίας. Επιπλέον, λόγω του σχετικά χαμηλού ρυθμού μετατροπής, τα αντιδρώντα που δεν αντέδρασαν πρέπει να διαχωριστούν και να ανακυκλωθούν. Ως αποτέλεσμα, ο ρυθμός ροής των ανακυκλωμένων αντιδραστήρων (φορτίου ανακύκλωσης) είναι αρκετές φορές υψηλότερο από τον ρυθμό ροής της τροφοδοσίας.[40]

Το αδρανές αέριο που χρησιμοποιείται είναι το αργό, που λαμβάνεται από την μονάδα διαχωρισμού του αέρα, μαζί με το N_2 , καθώς χρησιμοποιείται ως αντιδραστήριο. Στο σύστημα του αντιδραστήρα σύνθεσης αμμωνίας, οι συνθήκες θερμοκρασίας στην είσοδο και την έξοδο ελέγχονται με την ανταλλαγή θερμότητας

μεταξύ των ρευμάτων εξόδου και εισόδου. Η θερμότητα που ανάγεται από την αντίδραση είναι επαρκής για την διατήρηση της θερμοκρασίας του συστήματος του αντιδραστήρα επιτρέποντας την αυτόθερμη λειτουργία. Ωστόσο, η ανεπαρκής θέρμανση του ρεύματος, εισόδου μπορεί να οδηγήσει σε πτώση του ρυθμού αντίδρασης, με αποτέλεσμα χαμηλότερη θερμοκρασία εξόδου, περαιτέρω μείωση θερμοκρασίας εισόδου και τελικά διακοπή της αντίδρασης.[40]



Σχήμα 3.4 Αντιδραστήρας τριών κλινών

Οι λειτουργικές παράμετροι που αναφέρονται παραπάνω για την σύνθεση της αμμωνίας μπορεί να ποικίλλουν ευρέως. Ωστόσο, οι μεγάλης κλίμακας μονάδες παραγωγής Haber-Bosch έχουν περιορισμούς σχεδιασμού και λειτουργίας που προκύπτουν από την ανάγκη για αυτοθερμική λειτουργία, τους τύπους καταλυτών και την περιεκτικότητα της τροφοδοσίας. Επιπλέον, λόγω του σχετικά χαμηλού ρυθμού μετατροπής, τα αντιδρώντα που δεν αντέδρασαν πρέπει να διαχωριστούν και να ανακυκλωθούν. Ως αποτέλεσμα, ο ρυθμός ροής των ανακυκλωμένων αντιδραστήρων (φορτίου ανακύκλωσης) είναι αρκετές φορές υψηλότερο από τον ρυθμό ροής της τροφοδοσίας.[40]

Το αδρανές αέριο που χρησιμοποιείται είναι το αργό, που λαμβάνεται από την μονάδα διαχωρισμού του αέρα, μαζί με το N_2 , καθώς χρησιμοποιείται ως αντιδραστήριο. Στο σύστημα του αντιδραστήρα σύνθεσης αμμωνίας, οι συνθήκες θερμοκρασίας στην είσοδο και την έξοδο ελέγχονται με την ανταλλαγή θερμότητας μεταξύ των ρευμάτων εξόδου και εισόδου. Η θερμότητα που ανάγεται από την αντίδραση είναι επαρκής για την διατήρηση της θερμοκρασίας του συστήματος του αντιδραστήρα επιτρέποντας την αυτόθερμη λειτουργία. Ωστόσο, η ανεπαρκής θέρμανση του ρεύματος, εισόδου μπορεί να οδηγήσει σε πτώση του ρυθμού αντίδρασης, με αποτέλεσμα χαμηλότερη θερμοκρασία εξόδου, περαιτέρω μείωση θερμοκρασίας εισόδου και τελικά διακοπή της αντίδρασης.[40]

Αντιδραστήρες: Οι αντιδραστήρες που χρησιμοποιούνται κατηγοριοποιούνται σε τρεις κατηγορίες με βάση τα επίπεδα πίεσης και τις διάφορες θερμοκρασίες τους. Οι αντιδραστήρες χαμηλής πίεσης (LP), που λειτουργούν εντός του εύρους πίεσης από 1 έως 10MPa και θερμοκρασιών μεταξύ 350 και 450 °C, ενσωματώνουν μια προσέγγιση που βασίζεται στην ισορροπία στην παράγωγή αμμωνίας. Αυτή η κατηγορία αντιδραστήρων, επιτυγχάνει μια ισορροπία μεταξύ απόδοσης και ενεργειακής απόδοσης. Οι μέτριες συνθήκες του επιτρέπουν τον σχηματισμό αμμωνίας χωρίς τις μεγάλες ενεργειακές απαιτήσεις που σχετίζονται με συστήματα υψηλότερης πίεσης. Ερευνά των Clauvin και Buffet (1997) υπογραμμίζει τη

σημασία των αντιδραστήρων LP για την επίτευξη αποδοτικών διαδικασιών παραγωγής, ειδικά για εργασίες μικρής κλίμακας.[41]

Οι αντιδραστήρες μέσης πίεσης (MP) προσφέρουν μια λύση, που λειτουργεί εντός του εύρους πίεσης από 10 έως 100 MPa και θερμοκρασιών μεταξύ 300-450 °C. Αυτή η κατηγορία αντιδραστήρων βελτιστοποιεί την αντιστάθμιση μεταξύ του ρυθμού αντίδρασης και της ισορροπίας, παρουσιάζοντας μια ελκυστική επιλογή για τις βιομηχανίες που επιδιώκουν να βελτιώσουν την απόδοση αμμωνίας χωρίς περιορισμούς στην ενεργειακή απόδοση. Οι Schulz και Kreuter (1978) αποδεικνύουν τους αντιδραστήρες MP, τονίζοντας τον ρόλο τους σε εγκαταστάσεις παραγωγής μεγάλης κλίμακας όπου η ισορροπία μεταξύ λειτουργικού κόστους και βέλτιστων ρυθμών παραγωγής είναι ζωτικής σημασίας. Η ευελιξία των αντιδραστήρων MP επιτρέπει προσαρμογές στις συνθήκες αντίδρασης, καλύπτοντας τις ειδικές ανάγκες διαφορετικών περιβαλλόντων παραγωγής.[42]

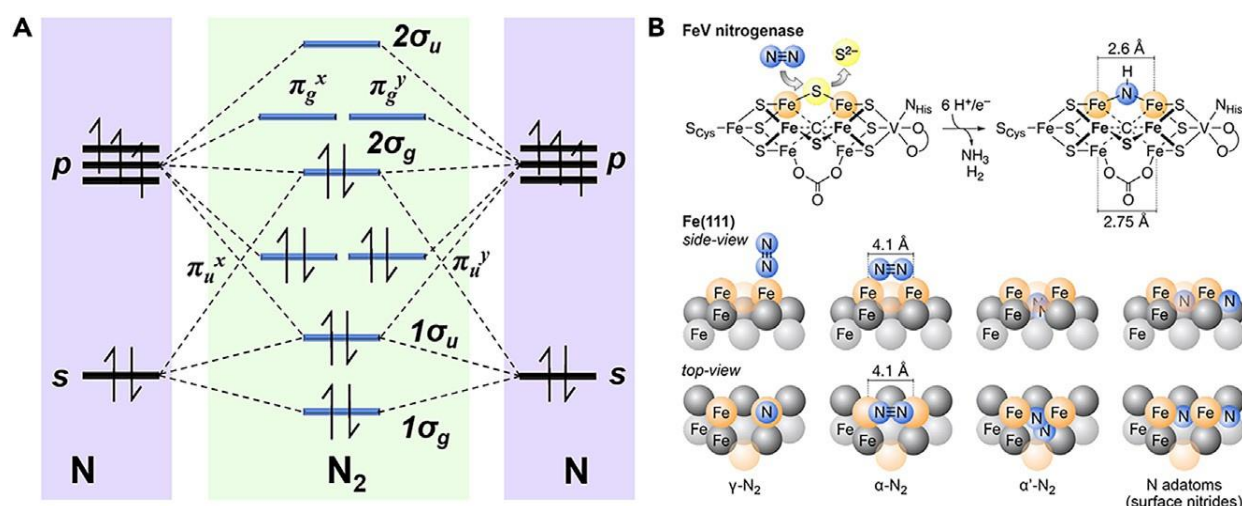
Τέλος, οι αντιδραστήρες υψηλής πίεσης (HP), με πιέσεις που υπερβαίνουν το 100 MPa και θερμοκρασίες που κυμαίνονται από 400-550 °C. Αυτή η κατηγορία αντιδραστήρων αποτελεί απόδειξη των δυνατοτήτων της χημικής μηχανικής, προσφέροντας μεγάλα ποσοστά μετατροπής σε βάρος της αυξημένης λειτουργικής πολυπλοκότητας. Οι υψηλές θερμοκρασίες απαιτούν στιβαρά υλικά ικανά να αντέχουν στις σκληρές συνθήκες μέσα στο δοχείο του αντιδραστήρα. Ενώ, οι ενεργειακές απαιτήσεις για τους αντιδραστήρες HP είναι σημαντικές, η ικανότητα τους να ωθούν την ισορροπία προς των σχηματισμό αμμωνίας εξασφαλίζει μέγιστη απόδοση σε μονάδες παραγωγής μεγάλου όγκου. Η εξέλιξη των κατηγοριών αντιδραστήρων αντικατοπτρίζει τις προσπάθειες για βελτίωση της ισορροπίας μεταξύ ενεργειακής απόδοσης και λειτουργικής σκοπιμότητας. Η κάθε μια προσφέρει μια ξεχωριστή προσέγγιση για να εξισορροπήσει τις αποδόσεις σε διαφορετικές κλίμακες παραγωγής.[43]

3.2.4 Θερμοδυναμική και κινητική της NRR

Ένα μόριο N_2 αποτελείται από δυο άτομα αζώτου που συνδέονται με έναν εξαιρετικά ισχυρό τριπλό δεσμό. Κάθε άτομο αζώτου φιλοξενεί ένα ζεύγος ηλεκτρονίων στο τροχιακό 2s, που περιστρέφονται σε αντίθετες κατευθύνσεις, μαζί με τρία μονήρη ηλεκτρόνια κατανομημένα στο τροχιακό 2p, που περιστρέφονται στην ίδια κατεύθυνση. Ο υβριδισμός των ατομικών τροχιακών s-p έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό τεσσάρων δεσμικών μοριακών τροχιακών (δυο σ και δυο π τροχιακά) και τεσσάρων αντιδεσμικών τροχιακών (δυο σ^* και δυο π^* τροχιακά). Τα κοινά ηλεκτρόνια στα τροχιακά π και 2σ δημιουργούν τον δεσμό $N \equiv N$ (όπως απεικονίζεται στο σχήμα 3.5A). Από θερμοδυναμική άποψη, η NRR είναι εφικτή καθώς χαρακτηρίζεται από μια συνολικά αρνητική ελεύθερη ενέργεια Gibbs. Ωστόσο, η ενεργοποίηση του N_2 υπό συνθήκες περιβάλλοντος αποτελεί σημαντική πρόκληση λόγω πολλών παραγόντων: 1) ενεργειακό χάσμα μεταξύ του υψηλότερου κατειλημμένου τροχιακού και του χαμηλότερου μη κατειλημμένου μοριακού τροχιακού του N_2 (10,82 eV), 2) η υψηλή ενθαλπία που απαιτείται για την αρχική προσθήκη ενός ατόμου H για να σχηματιστεί N_2H^+ πριν τη ρήξη του δεσμού N-N, 3) η αξιοσημείωτη σταθερότητα και αδράνεια του N_2 που χαρακτηρίζεται από υψηλή ενέργεια διάσπασης (945 kJ/mol) και ενέργεια διασπάσεις πρώτου δεσμού (410 kJ/mol), μη πολικότητα και υψηλή ενέργεια τριπλής κατάστασης (6,17 eV) και 4) την αρνητική του συγγένεια ηλεκτρονίων (-1,9 eV), τη χαμηλή συγγένια πρωτονίων (5,12 eV) και το υψηλό δυναμικό ιοντισμού (15,85eV).[57]

Ένας καλός καταλυτής διαθέτει ενεργά κέντρα που διευκολύνουν τη μεταφορά ηλεκτρονίων και βρίσκονται κοντά σε θέσεις παροχής πρωτονίων. Ωστόσο, είναι απίθανο η ηλεκτροχημική αναγωγή του N_2 να περιορίζεται κινητικά από τη συγκέντρωση πρωτονίων στον ηλεκτρολύτη, ένα σενάριο που θα συνέβαινε εάν η μεταφορά μάζας των πρωτονίων αποτύχει να ταιριάζει με τον ρυθμό NRR, φτάνοντας στο μέγιστο για ένα συγκεκριμένο σύστημα. Σε μια ηλεκτροχημική διεργασία, η δραστηριότητα τείνει να αυξάνεται εκθετικά με την υπέρταση. Ωστόσο, αυτό δεν ισχύει για την NRR. Αντίθετα, η απόδοση αρχικά αυξάνεται με την υπέρταση εντός μικρών περιοχών, αλλά μειώνεται σε σχετικά μεγαλύτερες τιμές υπέρτασης.[57]

Η μείωση του ρυθμού NRR θα μπορούσε να αποδοθεί σε δυο ενδεχόμενα: 1) τον περιορισμό της διάχυσης μάζας και 2) στα λιγότερα διαθέσιμα μόρια *N_2 για περαιτέρω υδρογόνωση, ιδιαίτερα επειδή τα βήματα μεταφοράς ηλεκτρονίων και πρωτονίων στα μόρια *N_2 επιτυγχάνονται σε υψηλότερες αναγωγικές τάσεις. Αυτό το φαινόμενο πιθανότατα σχετίζεται με το ανταγωνιστική αντίδραση HER, όπου εμφανίζεται υψηλότερη επιφανειακή κάλυψη *H σε μεγαλύτερη υπέρταση, ενώ ο ρυθμός προσρόφησης N_2 παραμένει ανεξάρτητος από το δυναμικό. Η μείωση της επιφανειακής κάλυψης του *N_2 προκύπτει λόγω της κατάληψης ενεργών θέσεων από *H , οδηγώντας έτσι στη μείωση της δραστηριότητας για την αντίδραση NRR.[57]



Σχήμα 3.5 Απλοποιημένο μοριακό τροχιακό του N_2 και οι τρόποι δέσμευσης του Α) Διάγραμμα του μοριακού τροχιακού Β) προτεινόμενη θέση ενεργοποίησης N_2 σε FeV nitrogenase και επιφάνειες Fe (111) [57]

Οι ετερογενείς καταλυτές μπορούν να διασπάσουν το δεσμό N-N χωρίς την προσθήκη ενός ζεύγους πρωτονίων και ηλεκτρονίων ($H^+ + e^-$). Μια θεωρητική μελέτη για την NRR πάνω από την επιφάνεια του Ru έδειξε ότι η αντίδραση περιλαμβάνει διαφορά στάδια διάσπασης δεσμών N-N που καθορίζουν τη δραστηριότητα. Για παράδειγμα, τα προσροφημένα ενδιάμεσα είδη *NNH_2 , *NHNH_2 και *NH_2NH_2 μπορούν να διασπαστούν σε $^*N + ^*NH_2$, $^*NH + ^*NH_2$ και $^*NH_2 + ^*NH_2$, αντίστοιχα, με χαμηλή ενέργεια ενεργοποίησης (0,20~0,52 eV). Επίσης, in situ μελέτες με φασματοσκοπία IR της NRR σε λεπτή μεμβράνη Ru έδειξαν το σχηματισμό N_2H_2 (διαζίνης) ως ενδιάμεσο προϊόν. όπου η N_2H_2 μπορεί να αποσυντεθεί ή να πρωτονιωθεί περαιτέρω σε αμμωνία. Αυτό σημαίνει ότι η εξέταση όλων αυτών των σταδίων έχει μεγάλη σημασία για την κατανόηση και βελτίωση της καταλυτικής σύνθεσης της αμμωνίας. [57]

Από την άλλη, ο μηχανισμός αντίδρασης της NRR στα νιτρίδια μετάλλων μετάπτωσης είναι διαφορετικός από την NRR σε επιφάνειες καθαρών ή κραμάτων μετάλλων μεταπτώσεως, καθώς οι επιφάνειες του νιτρίδιου μετάλλου μετάπτωσης καλύπτονται ήδη από άτομα αζώτου (νιτρίδια). Στα νιτρίδια μετάλλων μετάπτωσης, όχι μόνο το αέριο τροφοδοσίας N_2 αλλά και το άζωτο της επιφάνειας μπορεί να αναχθεί σε αμμωνία. Έτσι, τα νιτρίδια μετάλλων μετάπτωσης θα μπορούσαν να παρέχουν άτομα επιφανειακού αζώτου ως αντιδρώντα στη NRR και να ακολουθείται ένας μηχανισμός Mars-van Krevelen. Σε αυτόν το μηχανισμό, το επιφανειακό άζωτο και όχι το αέριο N_2 της τροφοδοσίας ανάγεται αρχικά σε αμμωνία αφήνοντας μια κενή θέση στην επιφάνεια του νιτρίδιου. Στη συνέχεια το αέριο N_2 της τροφοδοσίας αναγεννά την επιφάνεια καλύπτοντας την κενή θέση αζώτου, το οποίο μπορεί να αναχθεί περαιτέρω σε αμμωνία.[57]

3.2.5 Καταλυτές

Η σύνθεση της αμμωνίας βασίζεται σε μεγάλο βαθμό στην καταλυτική αλληλεπίδραση μεταξύ του αζώτου και υδρογόνου στην επιφάνεια του καταλυτή. Σε αντίθεση με τη φυσιορόφηση, όπου τα μόρια προσκαλούνται απλώς στην επιφάνεια, αυτή η διαδικασία περιλαμβάνει χημειορόφηση, σχηματίζοντας

χημικούς δεσμούς μεταξύ των αντιδρώντων και του καταλυτή.[44] Οι προτεινόμενοι μηχανισμοί αντίδρασης για την καταλυόμενη αντίδραση αζώτου και υδρογόνου για σχηματισμό αμμωνίας είναι οι εξής:

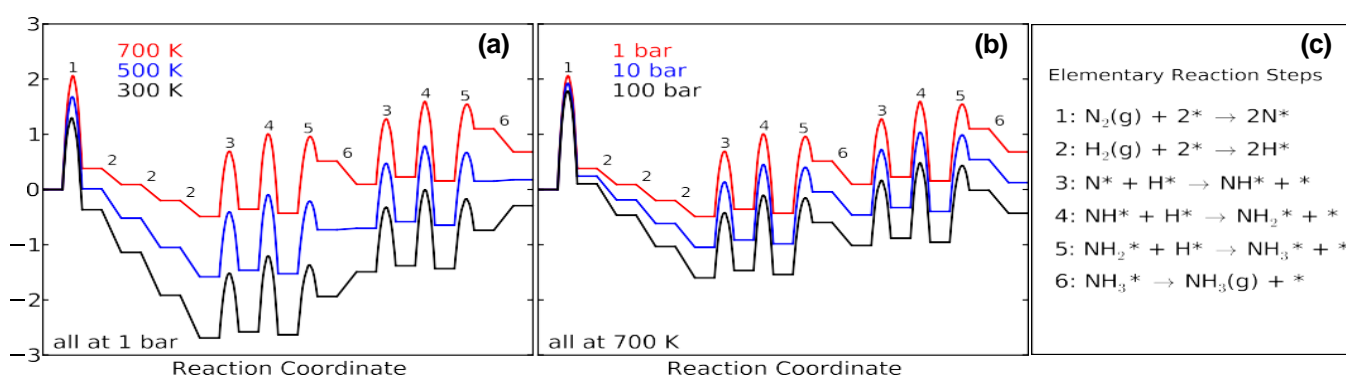


Η επιλογή του καταλυτή για τη σύνθεση αμμωνίας εξαρτάται από μια σειρά παραγόντων, συμπεριλαμβανομένων των ειδικών απαιτήσεων της παραγωγικής διαδικασίας. Στη διεργασία Haber-Bosch οι καταλυτές σιδηρού αποτελούν τον κορμό αυτής της βιομηχανίας. Οι καταλυτές σιδηρού χρησιμοποιούνται με την μορφή οξειδίων σιδηρού ή σιδηρού αναμειγμένου με άλλα υλικά όπως το κάλιο (K) και καίσιο (Cs). Ο ρόλος του ενισχυτή είναι να αυξήσει την επιφάνεια του καταλυτή και να βελτιώσει τη δραστηριότητα του. Από την άλλη, οι καταλυτές με βάση το ρουθίνιο (Ru) ή το κοβάλτιο (Co) προσφέρουν υψηλότερη δραστηριότητα και εκλεκτικότητα, οδηγώντας σε βέλτιστες απόδοσης στη διαδικασία της σύνθεσης αμμωνίας. Ως ενισχυτές χρησιμοποιούνται και αλκαλιμέταλλα τα οποία λειτουργούν ως ηλεκτρονικοί προωθητές. Η ενίσχυση των αλκάλιων συνήθως θεωρείται ότι εκφράζεται μέσω <<μεταφοράς ηλεκτρονίων>> από το αλκάλιο στην επιφάνεια του Fe ή του Ru. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, τη μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης για τη διάσπαση αζώτου. Ταυτόχρονα, όλα τα είδη NH_x, συμπεριλαμβανομένων των προσροφημένων μορίων NH₃, υφίστανται αποσταθεροποίηση δημιουργώντας περισσότερες κενές θέσεις στην ενεργή επιφάνεια και ενισχύοντας έτσι την καταλυτική δραστηριότητα.[46] Το TOF παραμένει περιορισμένο λόγω της σχέσης Bronsted-Evans-Polanyi (BEP). Αυτή η σχέση ορίζει ότι η ενέργεια ενεργοποίησης διάσπασης του N₂ και οι ενέργειες εκρόφησης του NH_x κλιμακώνονται γραμμικά με την ενέργεια προσρόφησης του ατόμου N. Μια ισχυρότερη προσρόφηση του ατόμου υποδηλώνει χαμηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης της διάσπασης N₂ αλλά υψηλότερες ενέργειες εκρόφησης NH_x, όπως παρατηρείται στις μεταλλικές επιφάνειες Re, Mo, και Fe. Αντίθετα, η ασθενέστερη προσρόφηση του ατόμου N υποδηλώνει υψηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης της διάσπασης N₂ αλλά χαμηλότερη ενέργειες εκρόφησης των NH_x, όπως συμβαίνει σε μεταλλικές επιφάνειες Pd, Co και Ni. Ως εκ τούτου, ένας αποτελεσματικός καταλυτής μετάλλων για τη σύνθεση αμμωνίας πρέπει να διαθέτει μέτρια ατομική ενέργεια προσρόφησης.[44]

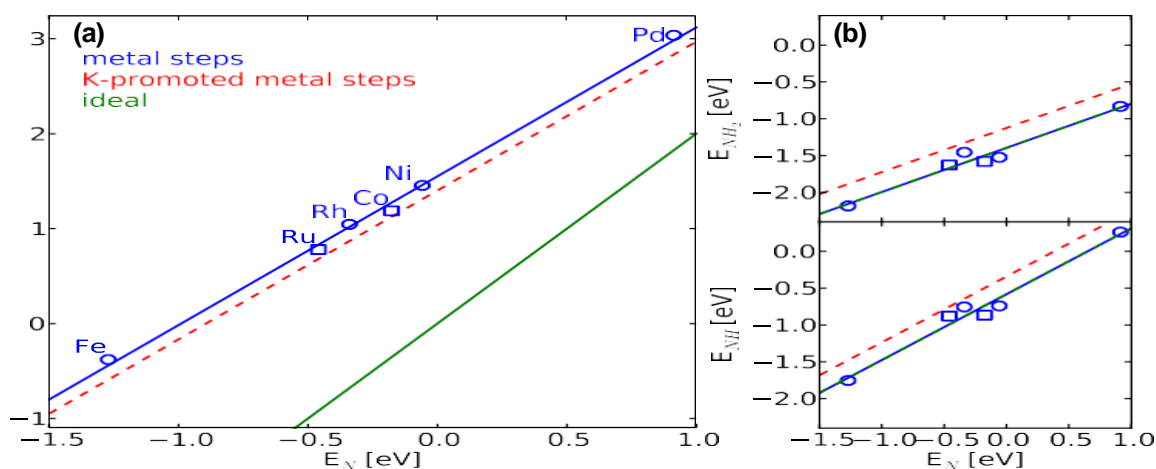
Το 1979 προτάθηκε από τον Temkin, ότι η προσρόφηση του αζώτου είναι το βήμα που καθορίζει το ρυθμό της αντίδρασης. Σε αυτόν τον καταλυτικό κύκλο, η συνολική εξωθερμικότητα προκύπτει κυρίως από την προσρόφηση των αντιδρώντων, ιδιαίτερα του αζώτου. Στο πρώτο βήμα περιλαμβάνει την προσρόφηση αζώτου ενώ το δεύτερο περιλαμβάνει έναν συνδυασμό βημάτων που περιλαμβάνει προσρόφηση υδρογόνου, επιφανειακές υδρογονώσεις και εκρόφηση αμμωνίας, τα οποία φτάνουν σε μια κατάσταση ισορροπίας. Η κοινή ερμηνεία για αυτές τις αντιδράσεις περιστρέφεται γύρω από την αρχή Sabatier, η οποία υποστηρίζει ότι ένα προσροφημένο χημικό είδος επιτυγχάνει τη βέλτιστη σταθερότητα του όταν είναι προσροφημένο πολύ ισχυρά. Τότε όμως δεν μπορεί να συμμετάσχει σε περαιτέρω αντιδράσεις. Για να συμβεί αυτό το είδος δεν πρέπει να είναι ούτε πολύ σταθερό ούτε πρέπει να είναι πολύ ασταθές. Στο πλαίσιο της κατάλυσης αερίου-στερεού, ένα επιφανειακό ενδιάμεσο γίνεται πιο σταθερό καθώς η θερμότητα προσρόφησης αυξάνεται υποδηλώνοντας μια ισχυρότερη πρόσδεση στην επιφάνεια. Η αρχή Sabatier μιλά για μια ιδανική κατάσταση δέσμευσης που ισοδυναμεί με μια βέλτιστη / ενδιάμεση θερμότητα προσρόφησης.[58]

Εκτός από την κινητική, η κατανόηση της θερμοδυναμικής ισορροπίας της διαδικασίας σύνθεσης αμμωνίας είναι ζωτικής σημασίας για την αξιολόγηση της δυνητικής μέγιστης απόδοσης αμμωνίας ενός καταλυτή σε συγκεκριμένες συνθήκες. Αυτά τα δεδομένα βοηθούν στον προσδιορισμό των συνθηκών υπό τις οποίες μπορεί να επιτευχθεί η υψηλότερη θεωρητική απόδοση αμμωνίας. Ως εκ τούτου, οι πρωταρχικός στόχος οποιουδήποτε καταλυτή σύνθεσης αμμωνίας θα πρέπει να είναι η επίτευξη της μέγιστης απόδοσης του σε χαμηλότερες θερμοκρασίες για την ενίσχυση της συνολικής αντίδρασης που περιορίζεται από την θερμοδυναμική ισορροπία. [44]

Αρχικά, σε τυπική θερμοκρασία 300K και πίεση 1bar, η συνολική διαδικασία δείχνει ευνοϊκή, ωστόσο τα ενδιάμεσα όπως το προσροφημένο N, NH και NH₂ συνδέονται τόσο ισχυρά στην επιφάνεια που καταλαμβάνουν όλες της διαθέσιμες θέσεις αντίδρασης, καθιστώντας τη διαδικασία στάσιμη. Η αύξηση της θερμοκρασίας στους 700K αντιμετωπίζει αυτό το ζήτημα σε κάποιο βαθμό ελευθερώνοντας επιφανειακές θέσεις για την αντίδραση. Όμως αυτή η αύξηση της θερμοκρασίας εισάγει μια νέα πρόκληση αυξάνοντας την ενέργεια της διαδικασίας. Για να επανέλθει η αντίδραση στην αρχική της φύση, είναι απαραίτητη μια σημαντική αύξηση της πίεσης, όπως απεικονίζεται στο σχήμα 3.6.[47]



Σχήμα 3.6 Παρουσιάζεται διάγραμμα ελεύθερης ενέργειας για την σύνθεση αμμωνίας σε μια κλιμακωτή επιφάνεια Ru α) σε διαφορετικές θερμοκρασίες και σταθερή πίεση αντιδραστήριου 1 bar β) σε διαφορετικές πίεσης αντιδραστήριου σε σταθερή θερμοκρασία 700K. Οι αριθμοί α) και β) αναφέρονται στα στοιχειώδη στάδια αντίδρασης που φαίνονται στο γ) [47]



Σχήμα 3.7 Παρουσιάζεται η ενέργειες μεταβατικής κατάστασης E_{N-N} για τη διάσπαση N_2 ως συνάρτηση της ενέργειας προσρόφησης σε επιφάνειες μετάλλων μετάπτωσης που είναι ενεργά για σύνθεση αμμωνίας. Η κόκκινη γραμμή απεικονίζει την προσθήκη καλίου και η πράσινη γραμμή αντιπροσωπεύει τη χαμηλότερη δυνατή ενέργεια

μεταβατικής κατάστασης που δίνεται από την ενέργεια αντίδρασης για διάσπαση β) σχέσεις κλιμακώσεις ενέργειας προσρόφησης για τα προσροφημένα ενδιάμεσα, NH και NH_2 [47]

Όμως, η αναζήτηση για έναν τέτοιο ιδανικό καταλυτή αντιμετωπίζει μια ουσιαστική πρόκληση, όπως φαίνεται στο σχήμα 3.7. Για της ενεργές θέσεις, που συνήθως βρίσκονται σε βαθμιδωτές μεταλλικές επιφάνειες, υπάρχει μια γραμμική σχέση κλιμακώσεις ενέργειας μεταξύ της ενεργειακής μεταβατικής κατάστασης $E_{\text{N-N}}$ και της ενέργειας δέσμευσης N στην επιφάνεια E_{N} . Αυτή η εγγενής σχέση απαγορεύει την ανεξάρτητη παραλλαγή των $E_{\text{N-N}}$ και E_{N} , καθιστώντας αδύνατη τη χωριστή ρύθμιση αυτών των παραμέτρων. Επομένως, οι πιο αποτελεσματική καταλυτές επιτυγχάνουν μια βέλτιστη ισορροπία μεταξύ αυτών των ενεργειών. [47]

Ωστόσο, όπως αναφέρθηκε προηγούμενος, ο ρυθμός αντίδρασης σε χαμηλότερες θερμοκρασίες γίνεται πολύ αργός για να παράγει πρακτικά αμμωνία, πάρα το υψηλό όριο ισορροπίας που φτάνει σχεδόν 100% της μετατροπής. Οι περισσότεροι σύγχρονοι καταλυτές σύνθεσης αμμωνίας που χρησιμοποιούνται επιτυγχάνουν ρυθμούς μετατροπής περίπου 10-15% ενώ λειτουργούν εντός της περιοχής 400-450 °C και σε πιέσεις άνω των 100 atm. [44] Επομένως, είναι προφανές ότι εάν μπορούσαν να συντεθούν καταλυτές που θα αύξαναν τον ρυθμό της αντίδρασης σε χαμηλότερες θερμοκρασίες από τις παραπάνω, η μετατροπή της αντίδρασης της σύνθεσης αμμωνίας ανά πέρασμα θα αυξανόταν εκθετικά. Επομένως, η δραστηριότητα του καταλυτή παίζει κεντρικό ρολό.

Οι καταλυτές σιδηρού χωρίζονται σε δυο κυρίες κατηγορίες, τους καταλυτές τηγμένου σιδηρού και τους στηριγμένους μεταλλικούς καταλυτές. Οι καταλυτές τηγμένου σιδηρού, παράγονται από τρία οξείδια του σιδήρου, όπως ο αιματίτης Fe_2O_3 , ο μαγνητίτης Fe_3O_4 και ο βουσίτης Fe_{1-x}O , και είναι από τους ευρύτερα χρησιμοποιούμενους στη σύνθεση αμμωνίας. Σε βιομηχανικές εφαρμογές, αυτοί οι καταλυτές σιδηρού συχνά ενισχύονται με προσθετά όπως K_2O , BaO και Al_2O_3 . Από την άλλη πλευρά, οι υποστηριζόμενοι μεταλλικοί καταλυτές αποτελούνται από μεταλλικά καταλυτικά υλικά, συνήθως ρουθίνιο ή κοβάλτιο και εναποτίθενται σε φορέα ενεργού άνθρακα ή οξειδίου μετάλλου. Το ποσοστό βάρους του μεταλλικού καταλυτή κυμαίνεται από 2-10%. [44]

Καταλυτής	Χρονιά	Εφευρέτης	Τύπος καταλυτή	Χημική σύσταση
Fe_3O_4 -based catalyst	1913	BASF, Germany	S6-10, KM	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO}$
Fe_{1-x}O -based catalyst	1986	Zhejiang Univ, of Technol., China	A301, ZA-5	$\text{Fe}_{1-x}\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO}$
Ru-based catalyst	1992	UK-BP, Japan	KAAP	Ru-Ba-K/AC

Πίνακας 3.1 Καταλυτές σύνθεσης αμμωνίας [48]

Ο μαγνητίτης έχει μια σιδηρομαγνητική φύση με κρυσταλλική δομή ανεστραμμένου σπινελίου. Μέσα σε αυτή τη δομή, τα ιόντα Fe^{2+} και Fe^{3+} καταλαμβάνουν ενδιάμεσες θέσεις ενώ τα ανιόντα οξυγόνου σχηματίζουν ένα fcc πλέγμα. Μεταξύ των διάφορων διαμορφώσεων του σιδηρού, η κρυσταλλική δομή fcc έχει ιδιαίτερη σημασία, καθώς οι διαφορετικοί προσανατολισμοί της επιφάνειας του έχουν τον κεντρικό ρολό στην προσρόφηση του αζώτου και του υδρογόνου. Οι καταλυτές σιδηρού υιοθετούν συχνά μια κρυσταλλικοί δομή fcc, που χαρακτηρίζεται από μια κλειστή διάταξη ατόμων. Αυτή η δομή προσφέρει πολλά πλεονεκτήματα για τον καταλυτή συμπεριλαμβανομένου της μεγάλης επιφάνειας, της δομικής σταθερότητας και την παρουσία διάφορων ενεργών θέσεων για την προσρόφηση και αντίδραση. Η αποτελεσματικότητα των καταλυτών με βάση το σίδηρο είναι στενά συνδεδεμένη με τις κρυσταλλικές επιφάνειες του σιδηρού, όπως (111) η οποία παρουσιάζει την υψηλότερο ρυθμό σύνθεσης αμμωνίας, ακολουθούμενη από την (211), με την (100) και την (110) να παρουσιάζουν χαμηλότερη δραστηριότητα. [45]

Η κατανόηση της κινητικής της αντίδρασης σύνθεσης αμμωνίας σε επιφάνειες σιδηρού fcc είναι ζωτικής σημασίας για την βελτιστοποίηση της καταλυτικής απόδοσης. Η (100) επιφάνεια του σιδηρού fcc χαρακτηρίζεται από επίπεδες δομές, που προσφέρουν άφθονο χώρο για την προσρόφηση μορίων. Μελέτες του M. Grunze et al [49], έχουν δείξει ότι αυτός ο προσανατολισμός της επιφάνειας συχνά χρησιμεύει ως κυρία θέση για την προσρόφηση των μορίων N_2 στα αρχικά στάδια της αντίδρασης σύνθεσης αμμωνίας. Η διασπαστική προσρόφηση των μορίων στην (100) επιφάνεια έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό ατόμων αζώτου, τα οποία στη συνέχεια αλληλοεπιδρούν με άτομα υδρογόνου για να δώσουν αμμωνία. Επιπλέον η (100) επιφάνεια παρουσιάζει μέτριες ενέργειες δέσμησης τόσο για το N_2 όσο και για το H_2 , επιτυγχάνοντας μια ισορροπία μεταξύ ισχυρής προσρόφησης για να επιτρέψει την εκρόφηση της αμμωνίας.[49] Η επιφάνεια (110) του σιδηρού χαρακτηρίζεται από δομές που μοιάζουν με βαθμίδες, οι οποίες χρησιμεύουν ως ενεργά κέντρα για καταλυτικές αντιδράσεις. Στην επιφάνεια (110), τα μόρια αζώτου προσροφούνται στα άκρα των βαθμίδων, όπου οι θέσεις διαφέρουν από αυτές της (100). Αυτή η διαμόρφωση προάγει την ενεργοποίηση του N_2 και H_2 οδηγώντας στο σχηματισμό δραστικών ειδών αζώτου που είναι ζωτικής σημασίας για τα επόμενα στάδια.[50]

Η κινητική της σύνθεσης αμμωνίας σε καταλυτές σιδηρού επηρεάζεται από τις επιφανειακές ενέργειες και τις δυνάμεις δέσμησης των προσροφημένων ειδών. Οι ενέργειες δέσμησης των N^* και H^* σε διαφορετικές επιφάνειες συμβάλουν στην κινητικότητα και την δραστηριότητα τους, επηρεάζοντας έτσι τους συνολικούς ρυθμούς αντίδρασης. Για παράδειγμα, η επιφάνεια (111), με την υψηλή πυκνότητα των ενεργών θέσεων και τις σχετικά χαμηλές τιμές ενέργειας ενεργοποίησης, προάγει ταχύτερους ρυθμούς σύνθεσης αμμωνίας σε σύγκριση με τις επιφάνειες (100) και (110). Αυτό οφείλεται στις ευνοϊκές τιμές ενέργειας ρόφησης των δραστικών ειδών στην επιφάνεια (111), διευκολύνοντας την ταχεία αντίδραση και εκρόφηση τους. [51]

Η επιφάνεια (111) του σιδηρού παίζει σημαντικό ρόλο στον καταλυτικό μηχανισμό της σύνθεσης αμμωνίας. Μελέτες από τους Somarjai, et al [51] έχουν επισημάνει την υψηλή καταλυτική δραστηριότητα αυτής της επιφάνειας, που αποδίδεται στις μοναδικές ηλεκτρονικές και γεωμετρικές ιδιότητες της. Σε αυτή πραγματοποιείται διασπαστική προσρόφηση με σχετικά χαμηλές ενέργειες ενεργοποίησης. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό ειδών αζώτου και υδρογόνου που αντιδρούν ευκολά για σχηματίσουν μόρια αμμωνίας. Επιπλέον, αυτή η επιφάνεια σιδηρού παρουσιάζει υψηλή πυκνότητα ενεργών θέσεων λόγω της πυκνής ατομικής τους διάταξης, αναδεικνυόμενη σε έναν προτιμώμενο προσανατολισμό επιφάνειας για αποτελεσματική σύνθεση αμμωνίας.[51]

Από τη άλλη πλευρά, η καταλυτική δραστηριότητα εξαρτάται έντονα από τον λόγο Fe^{2+} προς Fe^{3+} στο αρχικό οξείδιο του σιδήρου, για λόγους από 0,5 έως 1 η καταλυτική δραστηριότητα έχει μια σταθερή πτώση. Ωστόσο, η δραστηριότητα του καταλυτή σιδηρού αυξάνεται με τον λόγο Fe^{2+}/Fe^{3+} , όταν αυτός υπερβαίνει το 1. Καθώς αυτός ο λόγος πλησιάζει το 3,33, αρχίζει να σχηματίζεται μέσα στον πρόδρομο του καταλυτή βουσίτης ($Fe_{1-x}O$), επιδεικνύοντας σημαντικά υψηλότερη δραστηριότητα σε σύγκριση με τους συμβατικούς καταλυτές που παράγονται από μαγνητίτη. Με περαιτέρω αύξηση του λόγου Fe^{2+}/Fe^{3+} στο 5, το πρόδρομο οξείδιο του καταλυτή μεταβαίνει πλήρως σε μια δομή βουσίτης, φτάνοντας στο μέγιστο επίπεδο δραστηριότητας.[54] Ο καταλυτής από βουσίτη διαθέτει εξαιρετικά χαρακτηριστικά για τη σύνθεση αμμωνίας, όπως σημαντικά υψηλή δραστηριότητα, αυξημένη αναγωγικότητα, χαμηλή θερμοκρασία ενεργοποίησης, υψηλή μηχανική αντοχή και προσαρμοστικότητα σε ένα ευρύ φάσμα αναλογιών H_2/N_2 . [48]

Η προσθήκη οξειδίων, όπως του αργιλίου και του καλίου, στον καταλυτή σιδηρού μπορεί να αλλάξει σημαντικά την κινητική της σύνθεσης αμμωνίας και να επηρεάσει τις ενέργειες προσρόφησης των N_2 και H_2 , καθώς και την κατανομή των ενεργών θέσεων στην επιφάνεια του καταλυτή.[52] Επιπλέον, οι τροποποιήσεις του καταλυτή, όπως η εισαγωγή νανοδομών ή η δημιουργία κράματος με άλλα μέταλλα, μπορούν να βελτιώσουν τις ιδιότητες της επιφάνειας και την κινητική της αντίδρασης. Μελέτες από τους Hensen, et al [53] έδειξαν ότι η κατάλληλη νανοδομή του καταλυτή σιδηρού ενισχύει την προσβασιμότητα των αντιδρώντων στις ενεργές θέσεις, βελτιώνοντας έτσι το ρυθμό της αντίδρασης και την εκλεκτικότητα.

Ορισμένοι ερευνητές προτείνουν ότι η εισαγωγή αλκαλιμετάλλων θα ελαχιστοποιούσε τα λεγόμενα επιβραδυντικά είδη ($\text{N}=\text{NH}$, $-\text{NH}_2$) από την επιφάνεια. Οι επιφάνειες των καταλυτών Fe είναι επικαλυμμένες με ενδιάμεσα επιφανειακά είδη NH_x , τα οποία βρίσκονται σε ισορροπία με την παραγόμενη αμμωνία και το αντιδρών υδρογόνο. Κατά συνέπεια, η προσθήκη αλκαλίου θα μπορούσε δυνητικά να προκαλέσει σημαντική αλλαγή στις επιφανειακές ιδιότητες του καταλυτή, επηρεάζοντας τη σχετική συγκέντρωσή των ειδών που προσρόφηθηκαν στην επιφάνεια ($-\text{NH}_3$, $-\text{NH}_2$, $=\text{N}$ και N). Οι DFT υπολογισμοί έδειξαν μια αλληλεπίδραση μεταξύ των επιφανειών Fe και των οξειδίων των αλκαλιμετάλλων (Cs_2O , K_2O). Οι πιο σταθερές διαμορφώσεις ήταν εκείνες στις οποίες πάνω στις επιφάνειες του Fe σχηματίζονται δύο ατομικές στοιβάδες, μια ατόμων οξυγόνου και πάνω σε αυτή μια στοιβάδα ατόμων Cs ή K. Το K το οποίο είναι μικρότερο σε μέγεθος σε σύγκριση με το Cs οδήγησε σε καλύτερη καταλυτική απόδοση, καθώς επιτρέπει μεγαλύτερο αριθμό διαθέσιμων θέσεων Fe για την προσρόφηση του αζώτου. Τα επιφανειακά άτομα Fe, κοντά στα οξυγόνα, εμφάνισαν ένα ελαφρώς θετικό φορτίο. Αντίθετα, το Cs και K στις επιφάνειες του Fe εμφάνισαν ένα ελαφρύ αρνητικό φορτίο. Από τα παραπάνω προκύπτει ότι, η γεωμετρική διάταξη των ατόμων, η αλληλεπίδραση των φορτίων και η σταθερότητα των δομών καθορίζουν τη συμπεριφορά των καταλυτών σιδήρου.[55]

Οι Ziquan Chen et al, δημιούργησαν έναν καταλυτή FeN_2 όπου σταθεροποιήθηκε σε ένα πλέγμα γραφενίου, πετυχαίνοντας έναν καταλυτή ικανό να συνθέτει αμμωνία σε θερμοκρασίες κάτω από 200 °C ειδικά ύστερα από τροποποίηση με κάλιο. Το γραφένιο βοήθησε στην ενίσχυση της σταθερότητας όσο και της καταλυτικής δραστηριότητας. Συγκεκριμένα, η σύνθεση της αμμωνίας ακολουθήσε ένα μηχανισμό υδρογόνωσης από το σχηματισμό ενδιάμεσων όπως το N_2H_2^* και N_2H_3^* . Η προσθήκη του καλίου μείωσε περαιτέρω τους φραγμούς υδρογόνωσης του N_2^* επιταχύνοντας έτσι το ρυθμό αντιδράσεις.[59]

Τέλος, οι Jim Qian et al [56], αντικατέστησαν στην επιφάνεια Fe(111) άτομα σιδήρου με κοβάλτιο Co 25%, επιτυγχάνοντας μια αξιοσημείωτη επιτάχυνση στους ρυθμούς σύνθεσης της αμμωνίας, με συντελεστή ενίσχυσης 2,3.

3.2.6 Καταλυτές ρουθηνίου

Ενώ οι καταλυτές σιδήρου επικρατούν στη βιομηχανία, οι ερευνητές συνεχίζουν να εξερευνούν εναλλακτικά υλικά με στόχο τη βελτίωση της απόδοσης και τη βιωσιμότητας. Μεταξύ αυτών, οι καταλυτές με βάση το ρουθίνιο έχουν δείξει πολλά υποσχόμενα αποτελέσματα. Το ρουθίνιο, με τις μοναδικές καταλυτικές του ιδιότητες, καθώς παρουσιάζει υψηλότερη καταλυτική δραστηριότητα σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και πίεσης, όπου βασίζεται στην υψηλή εγγενή δράση για την ενεργοποίηση του αζώτου. Επίσης οι καταλυτές Ru είναι πιο ανθεκτικοί σε δηλητηριάσεις και απενεργοποιήσεις σε σύγκριση με τους καταλυτές σιδήρου.

Βιομηχανικά οι καταλυτές Ru που έχουν ως υπόστρωμα γραφίτη υψηλής ειδικής επιφάνειας (HSAG) έχουν χρησιμοποιηθεί στην προηγμένη διαδικασία σύνθεσης αμμωνίας KBR (KAAP) από το 1992. Ωστόσο, μια σημαντική πρόκληση με τα υποστρώματα άνθρακα είναι η τάση τους να αντιδρούν με το υδρογόνο, σχηματίζοντας μεθάνιο υπό συνθήκες σύνθεσης αμμωνίας. Αυτή η ανεπιθύμητη διαδικασία υποβαθμίζει σταδιακά το υπόστρωμα άνθρακα, περιορίζοντας τελικά τη διάρκεια ζωής των καταλυτών Ru/C. Ως εκ τούτου, για τους καταλυτές ρουθηνίου παραμένει κρίσιμη η αναζήτηση κατάλληλων οξειδικών υποστρωμάτων. Διαφορά οξείδια μετάλλων, συμπεριλαμβανομένου των MgO , Al_2O_3 , Co_3O_4 , εξαργγλικό βάριο, ζεόλιθοι, ηλεκτρίδιο μαγνητίτη ($[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}:(4\text{e}^-)$) Pr_2O_3 , και CeO_2 , έχουν προταθεί ως πιθανά υποστρώματα για τους καταλυτές σύνθεσης αμμωνίας με δραστική φάση το Ru. Μεταξύ αυτών, η μαγνήσια, το εξαργγλικό βάριο, το Pr_2O_3 και το ηλεκτρίδιο έχουν αναδειχθεί ως πολλά υποσχόμενα υποψήφια υποστρώματα για καταλυτές Ru λόγω της ικανότητας τους να ενισχύουν ηλεκτρονικά ή/και δομικά τη δραστικότητα των νανοσωματιδίων Ru στη σύνθεση αμμωνίας. Ωστόσο, η υψηλή αντιδραστικότητα του MgO και του ηλεκτρίδιου στο H_2O έχει εμποδίσει την ευρεία βιομηχανική εφαρμογή τους. [60]

Στην κινητική της σύνθεσης αμμωνίας, το στάδιο που καθορίζει το ρυθμό είναι η διάσπαση των μορίων N_2 στην επιφάνεια των κρυσταλλιτών Ru. Αυτός ο ρυθμός διάσπασης επηρεάζεται σημαντικά από την μορφολογία (μέγεθος και σχήμα) και την ηλεκτρονική κατάσταση των κρυσταλλιτών του Ru, που μπορεί να τροποποιηθούν με κατάλληλη επιλογή υποστρώματος (φορέα) ή ενισχυτών.[60] Οι Camila Fernandez et al [61], έδειξαν ότι το μέγεθος των νανοσωματιδίων του ρουθηνίου παίζει σημαντικό ρόλο στην εκλεκτικότητα της σύνθεσης αμμωνίας, με μικρότερα σωματίδια να ευνοούν το επιθυμητό προϊόν. Ωστόσο, η παρουσία ειδών υδρογόνου, όπως ατομικού υδρογόνου και υδρογόνου στην επιφάνεια του καταλυτή, επηρεάζει την προσρόφηση και ενεργοποίηση του αζώτου. Αυτή η περιπλοκή αλληλεπίδραση μεταξύ ειδών αζώτου και υδρογόνου στις επιφάνειες ρουθηνίου υπαγορεύει τη συνολική κινητική αντίδρασης. Επίσης, η αλληλεπίδραση των ειδών υδρογόνου με την επιφάνεια του καταλυτή ρουθηνίου παίζει σημαντικό ρόλο στην κινητική της σύνθεσης αμμωνίας. Οι Li et al, διερευνήσαν των ρόλο των καταλυτών ρουθηνίου τροποποιημένου με υδρογόνο χρησιμοποιώντας υπολογισμούς DFT. Βρήκαν ότι τα άτομα υδρογόνου στην επιφάνεια του καταλυτή διευκολύνουν την ενεργοποίηση μορίων αζώτου εξασθενώντας τον δεσμό N-N.[62] Αυτή η υποβοηθούμενη από το υδρογόνο διαδικασία διάσπασης N_2 υπογραμμίζει τη συνέργεια μεταξύ υδρογόνου και ρουθηνίου για την προώθηση της συνολικής κινητικής της αντίδρασης.

Έρευνες έχουν αποκάλυψη ότι επίπεδοι κρυσταλλίτες Ru που αναπτύσσονται επιταξιακά σε στρωματοποιημένα υποστρώματα παρουσιάζουν ανώτερη απόδοση λόγω της αφθονίας των θέσεων B5 στις επιφάνειες τους.[106] Οι Logadottir & Norskov [62] διερευνήσαν τις θεωρητές πτυχές της διάσπασης και της διάχυσης του αζώτου σε επιφάνειες Ru (0001). Βρήκαν ότι οι θέσεις ταράτσας, σκαλοπατιών και στροφών στην επιφάνεια του Ru εμφανίζουν διαφορετικές ενέργειες προσρόφησης για τα είδη N_2 και N^* . Επίσης, οι Li et al [63] συγκρίναν την κινητική του σχηματισμού αμμωνίας σε διαφορετικές επιφάνειες κρυστάλλων Ru, όπως Ru(0001) και Ru(1010) και βρήκαν ότι τα ενεργειακά φράγματα για βασικά βήματα, όπως η διάσπαση N_2 και η διάχυση N^* , ποικίλουν ανάλογα με τον προσανατολισμό της επιφάνειας. Αυτό υπογραμμίζει τη σημασία της μορφολογίας του καταλυτή στη βελτιστοποίηση της κινητικής της αντίδρασης.

Τα συνεργιστικά αποτελέσματα στους καταλυτές ρουθηνίου ενισχύουν περαιτέρω την αποτελεσματικότητα τους στη σύνθεση αμμωνίας. Η συνεργιστική σύζευξη του ρουθηνίου με ενώσεις αλκαλίων, αλκαλικών γαιών ή ηλεκτρίδια προσφέρει ηλεκτρόνια στο μεταλλικό Ru με αποτέλεσμα τη μείωση του δυναμικού ιοντισμού του Ru. Αυτό διευκολύνει τις μεταφορές ηλεκτρονίων από το μέταλλο στα αντιδραστικά τροχιακά του ατόμου N, μειώνοντας έτσι την ενέργεια ενεργοποίησης για τη διασπαστική προσρόφηση των μορίων N_2 . Ως εκ τούτου, ένα ιδανικό υπόστρωμα για καταλυτές Ru θα πρέπει να είναι ικανό να τροποποιεί το σχήμα και το μέγεθος των κρυσταλλιτών Ru για να εξασφαλίσει την παρουσία άφθονων θέσεων B5 στις επιφάνειες τους, καθώς και να έχει την ικανότητα να δίνει ηλεκτρόνια σε μεταλλικά άτομα Ru.[60] Επιπλέον, η χρήση του ρουθηνίου σε συνδυασμό με άλλα μέταλλα, όπως το κοβάλτιο ή το νικέλιο, έχει δείξει συνεργιστικά αποτελέσματα. Οι Suraj Gupta et al [65], αναφέρθηκαν σε διμεταλλικούς καταλυτές ρουθηνίου-κοβάλτιου, υπογραμμίζοντας την ανώτερη καταλυτική τους απόδοση που αποδίδεται σε ηλεκτρονικές αλληλεπίδρασης μεταξύ δυο μετάλλων.[65] Όλα τα παραπάνω προσφέρουν μοναδικά θερμοδυναμικά πλεονεκτήματα λόγω της ικανότητας τους να διευκολύνουν τον σχηματισμό ατόμων αζώτου μειώνοντας τους ενεργειακούς φραγμούς. Επιπλέον, η θερμοδυναμική σταθερότητα των ενεργών φάσεων με βάση το ρουθίνιο, όπως τα νιτρίδια και τα καρβίδια του ρουθηνίου, συμβάλλει στη διατήρηση της καταλυτικής δραστηριότητας για εκτεταμένες περιόδους αντίδρασης. Αυτή η σταθερότητα προκύπτει από την ευνοϊκή ελεύθερη ενέργεια Gibbs σχηματισμού για αυτές τις φάσεις υπό τυπικές συνθήκες σύνθεσης.[66]

3.2.7 Διεργασία Haber-Bosch βασισμένη σε ανανεώσιμες πηγές ενέργειας

Η διεργασία Haber- Bosch μπορεί να βασιστεί σε ανανεώσιμες πηγές πρώτων υλών. Αυτό αφορά κυρίως τη χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (ΑΠΕ) για την παραγωγή υδρογόνου (H_2). Η προέλευση του αζώτου που είναι ένα κρίσιμο συστατικό, αξιοποιεί αποδεδειγμένες τεχνολογίες όπως η προσρόφηση αιώρησης

πίεσης (PSA), ο διαχωρισμός μεμβράνης ή ο κρυογονικός διαχωρισμός, που επιλέγονται με βάση την κλίμακα παραγωγής και την απαιτούμενη καθαρότητα. Στο πλαίσιο της ηλεκτρόλυσης νερού ξεχωρίζουν, όπως έχουμε παρουσιάσει και στο πρώτο κεφάλαιο, τρεις ευρέως χρησιμοποιούμενες τεχνολογίες ηλεκτρόλυσης: εκείνες που βασίζονται σε αλκαλικούς ηλεκτρολύτες (AE), σε ηλεκτρολύτες μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEME) και σε ηλεκτρολύτες στερεού οξειδίου (SOE). Επί του παρόντος, οι AE και οι PEME είναι εμπορικά προσβάσιμες τεχνολογίες ενώ η τεχνολογία του SOE βρίσκεται ακόμη στο στάδιο ανάπτυξης, ωστόσο η νέα τεχνολογία SOE υψηλής θερμοκρασίας διαθέτει αξιοσημείωτη ενεργειακή απόδοση και μπορεί να αξιοποιήσει την απορριπτόμενη θερμότητα από τα εργοστάσια παραγωγής H-B. Για παράδειγμα, η Haldor Topsoe αναπτύσσει κυψέλες SOE σχεδιασμένες για λειτουργία σε υψηλές θερμοκρασίες, εξασφαλίζοντας ενεργειακή απόδοση που υπερβαίνει το 70% στην παραγωγή αμμωνίας. Η πρόταση για εξαγωγή του N₂ απευθείας από τον αέρα στην κάθοδο της κυψέλης εξαλείφει την ανάγκη για μονάδα διαχωρισμού αέρα, μειώνοντας έτσι την κατανάλωση ενέργειας σε σύγκριση με τη διαδικασία H-B που εξαρτάται από το μεθάνιο.[67]

Ενώ η εμπορική σκοπιμότητα των διεργασιών H-B που βασίζεται σε ΑΠΕ φαίνεται πολλά υποσχόμενη, απαιτούνται συνέχεις προσπάθειες για την ενίσχυση της ενεργειακής απόδοσης, ιδιαίτερα στο πλαίσιο της ηλεκτρόλυσης για παραγωγή H₂, με στόχο την καθιέρωση αποτελεσματικής και οικονομικά βιώσιμης παραγωγής υδρογόνου για την σύνθεση πράσινης αμμωνίας. Επιπλέον, υπάρχει επιτακτική ανάγκη να ενισχυθεί η αξιοπιστία της παροχής ΑΠΕ, δίνοντας έμφαση σε έργα επίδειξης μικρής κλίμακας ως μέσο για την απόκτηση πολύτιμων γνώσεων μέσω πρακτικής εφαρμογής. Πέρα από τις προαναφερθείσες πρακτικές που στοχεύουν στη βελτιστοποίηση της θερμοδυναμικά περιορισμένης αντίδρασης σύνθεσης αμμωνίας, είναι αξιοσημείωτο να εμβαθύνουμε στην πρόοδο της αναδυομένης σύνθεσης φωτοθερμικής αμμωνίας. Πρόσφατα, η φωτοθερμική κατάλυση Haber-Bosch εμφανίστηκε ως εναλλακτική λύση στην παραδοσιακή θερμική κατάλυση για την διευκόλυνση των θερμοδυναμικά δυσμενών αντιδράσεων. Αυτή αξιοποιεί την ικανότητα των νανοϋλικών (που διαθέτουν κινητούς φορείς ηλεκτρονίων) να παράγουν θερμότητα κατά την έκθεση στο φως. Η θερμοκαταλυτική σύνθεση αμμωνίας H-B ευνοείται θερμοδυναμικά σε χαμηλότερες θερμοκρασίες αλλά έχει αργή κινητική. Καθώς η θερμοκρασία της αντίδρασης αυξάνει (περίπου 350 °C έως 500 °C), η θερμοδυναμική ισορροπία περιορίζεται (με ταχύτερες κινητικές), παρουσιάζοντας ένα δίλημμα θερμοκρασίας που επηρεάζει τόσο τη θερμοδυναμική όσο και την κινητική και στη συνέχεια επηρεάζει την παραγωγή αμμωνίας. Οι ερευνητές έχουν αντιμετωπίσει αυτήν την πρόκληση περιορίζοντας χωρικά την ενεργοποίηση των μορίων N₂ (το βήμα καθορισμού του ρυθμού) σε ένα τοπικό καθεστώς υψηλής θερμοκρασίας και την υδρογόνωση του ατομικού N σε χαμηλή θερμοκρασία. Αυτή η προσέγγιση ενισχύει σημαντικά τον ρυθμό σύνθεσης αμμωνίας σε σύγκριση με τις παραδοσιακές θερμικές διεργασίες.[67]

Το νανοδομημένο Ru και ο Fe εμφανίζουν ένα φαινόμενο εντοπισμένου επιφανειακού συντονισμού πλασμονίου (LSPR), ικανό να συγκεντρώνει τη διάχυτη ηλιακή ροή για να δημιουργήσει τοπικές θερμοκρασίες έως και 600 °C, επαρκείς για την ενεργοποίηση του τριπλού δεσμού N-N που είναι απαραίτητη για την σύνθεση αμμωνίας. Χρησιμοποιώντας αυτήν την ιδιότητα, ο Mao et al., 2018 χρησιμοποίησαν έναν καταλυτή Ru ενισχυμένο με K και υποστηριζόμενο σε TiO_{2-x}H_x (K/Ru/TiO_{2-x}H_x), που εμφάνιζε άφθονες τοπικές καταστάσεις ηλεκτρονίων ώστε να παράγει αμμωνία μέσω ακτινοβόλησης με ηλιακό φως, εξαλείφοντας την ανάγκη για εξωτερική θέρμανση. Ο καταλυτής απορροφά το ηλιακό φως σε όλο το φάσμα υπεριώδους-ορατού-εγγύς υπέρυθρου (UV-vis-NIR), μετατρέποντας ένα μέρος του σε θερμική ενέργεια που απαιτείται για την σύνθεση αμμωνίας.[68] Ωστόσο, αναμφισβήτητα, η φωτοθερμική τεχνολογία με ηλιακή ενέργεια παρουσιάζει μια βιώσιμη επιλογή για την διευκόλυνση της διάσπασης των δεσμών N-N και της επακόλουθης παραγωγής αμμωνίας στις επιφάνειες των νανοδομημένων πλασμονικών καταλυτών.[67] Παρόλα που είναι ακόμη ανερχόμενη στη σύνθεση αμμωνίας, η φωτοθερμική διαδικασία που βασίζεται στον ήλιο απαιτεί περαιτέρω ερευνά και ανάπτυξη.

3.3 Ηλεκτροχημική παραγωγή NH_3

Όπως αναφέραμε η παραγωγή αμμωνίας βασίζεται στην διαδικασία Haber-Bosch, η οποία είναι ενεργοβόρα, συμβάλλοντας στις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου. Ωστόσο, μια εναλλακτική μέθοδος είναι η ηλεκτροχημική σύνθεση αμμωνίας. Αυτή είναι μια πολλά υποσχόμενη, ουδέτερη ως προς τον άνθρακα μέθοδος που χρησιμοποιεί ανανεώσιμη ηλεκτρική ενέργεια για να διασπάσει τους τριπλούς δεσμούς του N_2 . Όμως, εξαιτίας της εξαιρετικής θερμοδυναμικής σταθερότητας του N_2 , απαιτείται σημαντική εισροή ενέργειας για την ενεργοποίηση της διαδικασίας. Σημαντικό ρόλο έχουν οι ηλεκτροκαταλύτες, καθώς έχουν καθοριστικό ρόλο στην ενίσχυση της ενεργειακής απόδοσης, του ρυθμού μετατροπής και της ανθεκτικότητας αυτής της πράσινης σύνθεσης αμμωνίας.

3.3.1 Ηλεκτροχημική σύνθεση NH_3

Η ηλεκτροχημική σύνθεση αμμωνίας μέσω της ανάγωγης του N_2 παρουσιάζει πολλά πλεονεκτήματα όπως: 1) δυνητικά ανώτερη ενεργειακή απόδοση σε σύγκριση με την διαδικασία Haber-Bosch, 2) περιβαλλοντική συμβατότητα, καθώς συνδυάζεται με ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, 3) εξάλειψη των ορυκτών καυσίμων ως πηγές H_2 , 4) έλεγχο της αντίδρασης μέσω προσαρμογής εξωτερικών παραμέτρων, που ευνοεί της μικρής κλίμακας λειτουργίες και 5) επεκτασιμότητα με επιτόπια παραγωγή NH_3 . [57]

Η ηλεκτροχημική αντίδραση ανάγωγης του N_2 (NRR) για την δημιουργία NH_3 διεξήχθη κυρίως σε υψηλές θερμοκρασίες ($>500^\circ\text{C}$) χρησιμοποιώντας στέρεους ηλεκτρολύτες αγωγής πρωτονίων. Ωστόσο, αυτή η μέθοδος υψηλής θερμοκρασίας αντιμετώπισε προκλήσεις χαμηλής ηλεκτρονικής και/ή ιοντικής αγωγιμότητας του ηλεκτρολύτη. Για να καταστεί δυνατή η σύνθεση NH_3 σε χαμηλότερες θερμοκρασίες ($100\text{-}500^\circ\text{C}$), έγιναν προσπάθειες με τηγμένους ηλεκτρολύτες που έχουν υψηλότερη αγωγιμότητα ιόντων. Ωστόσο, οι λειτουργίες σε τέτοιες ενδιάμεσες θερμοκρασίες απαιτούν συχνά δυναμικό υψηλότερο από το θερμοδυναμικά υπολογιζόμενο, μειώνοντας έτσι την ενεργειακή απόδοση σε υψηλές πυκνότητες ρεύματος. [57]

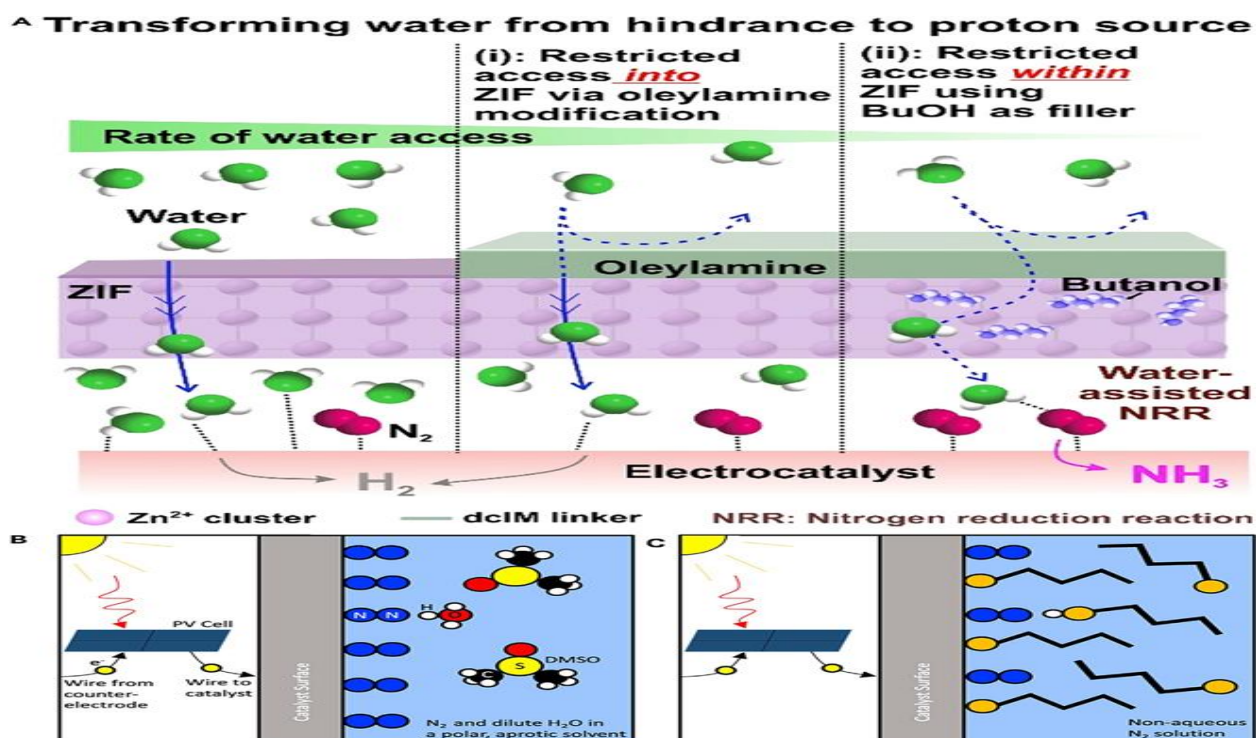
Αυτή η διαδικασία σύνθεσης σε χαμηλότερη θερμοκρασία μειώνει σημαντικά το κόστος εξοπλισμού και λειτουργίας, ενώ ενισχύει τη σταθερότητα της αμμωνίας για αποκεντρωμένη ανάπτυξη. Ωστόσο, η δέσμευση και η ενεργοποίηση του N_2 υπό συνθήκες περιβάλλοντος παραμένουν τρομερές προκλήσεις λόγω της υψηλής θερμοδυναμικής σταθερότητας και της κινητικής του αδράνειας. Τόσο ομογενείς (όπως ένζυμα νιτρογενεσής και μοριακοί καταλύτες) όσο και ετερογενείς καταλύτες έχουν χρησιμοποιηθεί για την επιτάχυνση αυτής της αντίδρασης ανάγωγης. Ενώ η ομογενής κατάλυση επιτυγχάνει υψηλούς ρυθμούς (TOF), αυτά τα συστήματα συχνά έχουν υψηλό κόστος, τοξικότητα, κακή σταθερότητα και πολύπλοκα στάδια μετά τον διαχωρισμό. Αντίθετα η ετερογενής κατάλυση υπόσχεται περισσότερες βιομηχανικές εφαρμογές. Ωστόσο, πάρα την πρόσφατη ανάπτυξη ετερογενών ηλεκτροκαταλυτών, εξακολουθούν να αντιμετωπίζουν σημαντικά εμπόδια i) χαμηλή φαρανταϊκή απόδοση συνήθως κάτω από 15% λόγω σημαντικής παραγωγής υδρογόνου (HER - Hydrogen Evolution Reaction) ii) χαμηλή ενεργειακή απόδοση iii) υποτονική κινητική που οδηγεί σε μικρή πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής και iv) απενεργοποίηση ηλεκτροδίων σε λιγότερο από 100 hours, περιορίζοντας την πρακτική χρήση και την εμπορευματοποίηση. Κατά συνέπεια, οι εντατικές ερευνητικές προσπάθειες στοχεύουν τώρα στο σχεδιασμό και την ανάπτυξη προηγμένων ηλεκτροκαταλυτών για τη μείωση του ενεργειακού κόστους, τον ανταγωνισμό με την διαδικασία Haber-Bosch και την επίτευξη υψηλότερων πυκνοτήτων ρεύματος για την ελαχιστοποίηση των δαπανών. [57]

3.3.2 Ηλεκτροχημική ανάγωγή N_2

Η διαδικασία ηλεκτροχημικής ανάγωγης του N_2 συμβαίνει στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου και ηλεκτρολύτη, απαιτώντας την μεταφορά πρωτονίων από τον ηλεκτρολύτη, ηλεκτρονίων από το ηλεκτρόδιο (που ενεργεί

ως καταλύτης) και καθορισμένες θέσεις στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου για την προσρόφηση και ενεργοποίηση N_2 . Ο αντίστοιχος μηχανισμός αποτελείται από 3 βήματα i) διάχυση και χημική προσρόφηση μορίων N_2 και πρωτονίων στην επιφάνεια της καθόδου ii) η ενεργοποίηση του N_2 σε συνδυασμό με την προσθήκη ατόμου υδρογόνου σε μια αναγωγική διαδικασία iii) την επακόλουθη αναδιάταξη και εκρόφηση της NH_3 , ή άλλων πιθανών προϊόντων, όπως η υδραζίνη N_2H_4 και η διαζίνη N_2H_2 . Η παρουσία οξυγόνου στο καθοδικό τμήμα έχει επιζήμια επίδραση στη αντίδραση ανάγωγης του αζώτου (NRR), οδηγώντας σε αυξημένη διαφορά δυναμικού. Επιπλέον, η διαδικασία της υδατικής ηλεκτροκαταλυτικής NRR αντιμετωπίζει την πρόκληση της ταυτόχρονης παραγωγής υδρογόνου. Η παραγωγή μοριακού υδρογόνου όχι μόνο μειώνει την εκλεκτικότητα προς το σχηματισμό NH_3 , αλλά μειώνει επίσης τη συνολική απόδοση, ιδιαίτερα επειδή η διαδικασία της (HER) παρουσιάζει σημαντικά ταχύτερη εγγενή κινητική από τη NRR σε όλα τα μέταλλα. Επιπλέον, η HER τείνει να αφανίζεται σε πιο θετικό δυναμικό σε σύγκριση με τη σύνθεση NH_3 . Επιπλέον, ο ρυθμός παραγωγής υδρογόνου έχει παρατηρηθεί ότι ακολουθεί μια εξάρτηση πρώτης τάξης από της συγκεντρώσεις ηλεκτρονίων και πρωτονίων, ενώ ο ρυθμός παραγωγής NH_3 είναι ανεξάρτητος από αυτές τις συγκεντρώσεις. Ως εκ τούτου, για να ενισχυθεί η απόδοση της NRR, θα πρέπει να ρυθμιστούν κατάλληλα η διαθεσιμότητα και η δραστηριότητα των πρωτονίων στην ηλεκτροχημική διεπιφάνεια, οι ιδιότητες των ηλεκτροδίων, οι συνθήκες αντίδρασης και η φύση του ηλεκτρολύτη ώστε να ελαχιστοποιηθεί η ανεπιθύμητη αντίδραση HER.[57]

Οι μέθοδοι για την μείωση του σχηματισμού υδρογόνου (HER) είναι: 1) Επιλογή ηλεκτρολυτών με μειωμένη δραστηριότητα δοτή πρωτονίων, 2) ενσωμάτωση διαλυτών συμπλόκων για την ενίσχυση του σχηματισμού δεσμών N-H 3) βελτιστοποίηση των συνθηκών της αντίδρασης, όπως pH, εφαρμοζόμενο δυναμικό και διαμόρφωση αντιδραστήρα, 4) σύνδεση με ιοντα Li^+ για την αποσύνδεση της προσρόφησης του N_2 και της παραγωγής της NH_3 , 5) μηχανική της επιφάνειας των ηλεκτροδίου και της διεπαφής του με τον ηλεκτρολύτη για τον έλεγχο της υδροφοβικότητας (Σχήμα 3.8Α), 6) ρύθμιση των ηλεκτροκαταλυτών για την προώθηση της προσρόφησης και της δέσμευσης του αζώτου αντί των πρωτονίων. Τα σχήματα 3.8B και 3.8Γ δείχνουν διάφορες προσέγγισης, όπως τη χρήση απρωτικών διαλυτών για την μείωση της μεταφοράς πρωτονίων θερμοδυναμικά και τη δημιουργία απρωτικών, υδρόφοβων προστατευτικών στρωμάτων για τη κινητική αναστολή της μεταφοράς πρωτονίων. [57] Μια άλλη πρόκληση στο NRR έγκειται στην εξαιρετικά χαμηλή διαλυτότητα του N_2 σε υδατικούς ηλεκτρολύτες λόγω της μη πολικής φύσης του, του ισχυρού τριπλού δεσμού και της χαμηλής πόλωσης, περιορίζοντας σημαντικά τη διαθεσιμότητα του N_2 για την αντίδραση. Για να αντιμετωπιστεί αυτό, μπορούν να χρησιμοποιηθούν διάφορες στρατηγικές, όπως: 1) λειτουργία σε χαμηλότερες θερμοκρασίες για μείωση της σταθερά Henry, 2) αύξηση της πίεσης αερίου τροφοδοσίας N_2 , 3) χρήση μη υδατικών ηλεκτρολυτών όπως απρωτικά ιοντικά υγρά και 4) σχεδιασμός υδρόφοβων μεσοπορωδών δομών με υψηλή απορροφητικότητα αερίου που ευνοούν την προσρόφηση του N_2 ενώ εξασθενούν τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ νερού και της επιφάνειας των ηλεκτροδίων. Ωστόσο, η μείωση της θερμοκρασίας της αντίδρασης μπορεί να εμποδίσει σημαντικά τη διάχυση N_2 και να αύξηση της πίεσης λειτουργίας προσθέτει πολυπλοκότητα και κόστος στη διαδικασία. Η βελτίωση της απόδοσης της αντίδρασης NRR μπορεί να επιτευχθεί με την σύζευξη ηλεκτρολυτών με υψηλή πυκνότητα θέσεων προσρόφησης N_2 . Αντίστροφα, οι προκλήσεις που θέτει η χαμηλή διαλυτότητα και η αργή μεταφορά N_2 μπορούν να αντιμετωπιστούν μέσω του σχεδιασμού και της χρήσης ηλεκτροδίων διάχυσης αέριων για την δημιουργία στενής επαφής μεταξύ αέριων, ηλεκτρολύτη και καταλύτη.[57]



Σχήμα 3.8 [57] Μέθοδοι για την βελτίωση της εκλεκτικότητας της ηλεκτροχημικής σύνθεσης Α) Μετατροπή νερού σε πηγή πρωτονίων NRR με τροποποίηση της επιφάνειας με ολεϊλαμίνη και προσθήκη βουτανόλης Koh et al. [69] Β) Περιορισμός του ρυθμού μεταφοράς πρωτονίων με μείωση της συγκέντρωσης πρωτονίων στο διάλυμα Γ) Περιορισμός του ρυθμού μεταφοράς πρωτονίων αυξάνοντας το φράγμα για την μεταφορά πρωτονίων στην επιφάνεια Singh et al [70]

3.3.3 Ηλεκτρόλυση N_2 για σύνθεση αμμωνίας

Η άμεση ηλεκτρόλυση N_2 , γνωστή και ως ηλεκτροχημική αναγωγή N_2 , αποτελεί μια ελκυστική μέθοδο για τη σύνθεση NH_3 λόγω της λειτουργίας της σε συνθήκες σχεδόν περιβάλλοντος χρησιμοποιώντας άμεσα N_2 και H_2O . Τυπικά, σε μια διάταξη ηλεκτρόλυσης N_2 , το αέριο N_2 εισάγεται στον θάλαμο της καθόδου, όπου υφίσταται αναγωγή για να σχηματίσει NH_3 , ενώ στην άνοδο, το νερό οξειδώνεται για να παράγει αέριο O_2 (Σχήμα 3.10α). Για ελαχιστοποίηση των υπερτάσεων και στα δυο ηλεκτρόδια, χρησιμοποιείται ένας καταλυτής ανάγωγης N_2 στην κάθοδο, ενώ ένας καταλυτής έκλυσης O_2 στην άνοδο. Διαφορά υλικά, συμπεριλαμβανομένων των μετάλλων, των νιτρίδιων μετάλλων μεταπτώσεως και του άνθρακα που προέρχεται από μεταλλο-οργανικά πλαίσια, έχουν δείξει πολύ καλή εκλεκτικότητα για την παραγωγή NH_3 . Είναι σημαντικό να υπολογιστεί το ισοζύγιο μάζας για το άζωτο, όταν χρησιμοποιούνται καταλυτές που περιέχουν N στην ηλεκτρόλυση N_2 για να προσδιοριστεί με ακρίβεια ο ρυθμός παραγωγής της NH_3 . Αυτός συχνά επιβεβαιώνεται χρησιμοποιώντας το ισότοπο $^{15}N_2$ ως πρώτη ύλη για τον εντοπισμό της πηγής N στην παραγόμενη NH_3 . [71]

Ωστόσο, παρά τις προόδους, το ενεργειακό κόστος της παραγωγής NH_3 μέσω ηλεκτρόλυσης N_2 παραμένει πρόκληση, που εκτιμάται ότι είναι 5,3 MJ ανά mole NH_3 σε βέλτιστες συνθήκες. Ο πρωταρχικός παράγοντας που συμβάλει σε αυτήν την κακή ενεργειακή απόδοση είναι η αναποτελεσματικότητα του καταλυτή ανάγωγης του N_2 . Πρόσφατες μελέτες έχουν προτείνει ότι μεταξύ της ενέργειας δέσμευσης ατομικού αζώτου και του φραγμού ενεργοποίησης για τη διάσπαση του τριπλού δεσμού N-N για να σχηματίσει το ενδιάμεσο $*N_2H$ χωρίς να δεσμεύει υπερβολικά τα ενδιάμεσα NH_x , γεγονός που εμποδίζει τους αποτελεσματικούς καταλυτικούς κύκλους εργασιών. Κατά συνέπεια, η εξάρτηση αποκλειστικά από τη νανοδομή ή το κράμα είναι απίθανο να δώσει έναν αποτελεσματικό μεταλλικό καταλυτή για την ηλεκτροχημική αναγωγή του N_2 υπό συνθήκες περιβάλλοντος. [71]

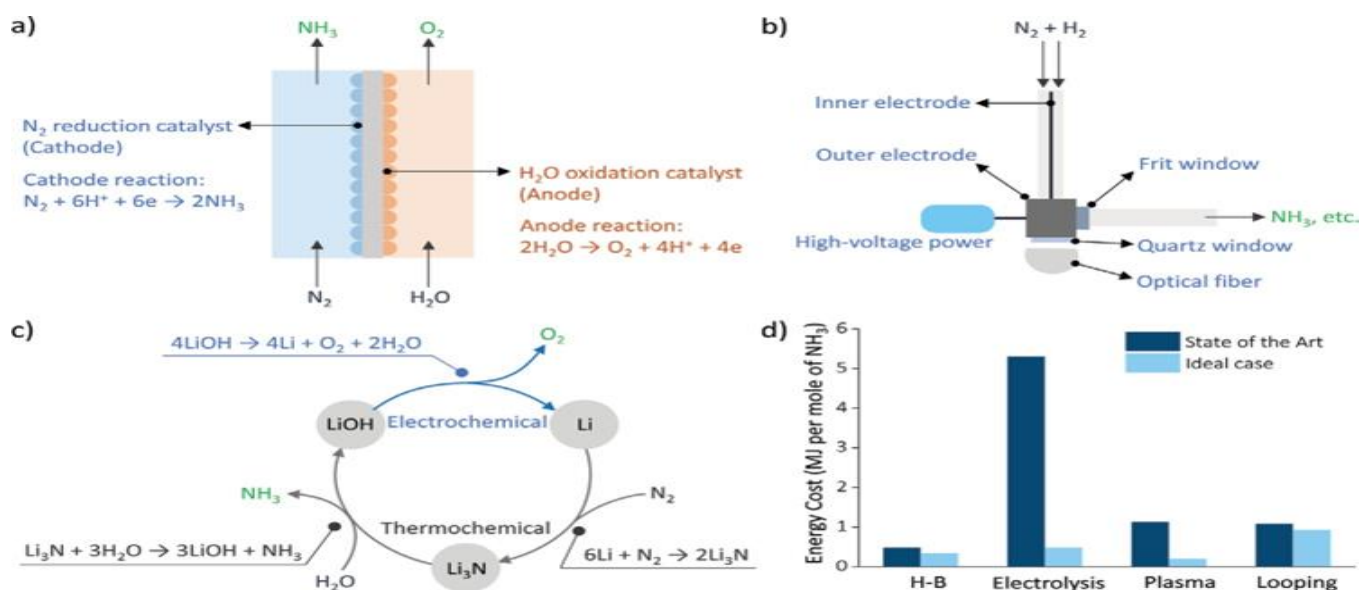
3.3.4 Σύνθεση αμμωνίας με πλάσμα

Η τεχνολογία πλάσματος ξεχωρίζει ως ένα ισχυρό μέσο για την ενεργοποίηση σχετικά σταθερών μορίων όπως το N_2 , μετατρέποντας τα σε πιο δραστικά είδη που προετοιμάζονται για επακόλουθες αντιδράσεις. Τα είδη του πλάσματος κατηγοριοποιούνται σε θερμικούς και μη θερμικούς τύπους με βάση τη θερμοκρασία των ηλεκτρονίων και των ιόντων/μορίων που παράγουν. Το θερμικό πλάσμα, που απαιτεί σημαντική εισροή ενέργειας, θερμαίνει τόσο τα ηλεκτρόνια όσο και τα ιόντα/μόρια σε υψηλές θερμοκρασίες. Αντίθετα, το μη θερμικό πλάσμα παράγει ηλεκτρόνια και ιόντα/μόρια χωρίς θερμική ισορροπία, με τα περισσότερα ιόντα/μόρια να παραμένουν σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Ως αποτέλεσμα, το μη θερμικό πλάσμα προσφέρει μια σχετικά πιο ενεργειακά αποδοτική λύση, καθώς και οικονομικά βιώσιμη μέθοδο για την καταλυτική μετατροπή του N_2 σε αμμωνία (Σχήμα 3.9b).[71] Ο συνδυασμός πλάσματος και καταλυτών ενισχύει περαιτέρω την καταλυτική δραστηριότητα. Το πλάσμα δημιουργεί ενεργές θέσεις στην επιφάνεια του καταλυτή, ενισχύοντας σημαντικά την αποτελεσματικότητα του στη διευκόλυνση της σύνθεσης αμμωνίας. Όταν το πλάσμα και ο καταλυτής λειτουργούν παράλληλα, το αποτέλεσμα συχνά οδηγεί σε σημαντικά υψηλότερες αποδόσεις αμμωνίας.[72]

Οι ερευνητές διεξήγαγαν δοκιμές με διάφορους μεταλλικούς καταλύτες, παρατηρώντας δραστηριότητα με την σειρά $Co > Ni-Ru > Pt > Fe$. Αυτή η τάση δείχνει ότι η παρουσία των καταλυτών μπορεί να ενισχύσει σημαντικά τη διαδικασία σύνθεσης αμμωνίας που ενεργοποιείται από το πλάσμα. Όσον αφορά τις μετρήσεις απόδοσης, το ενεργειακό κόστος που σχετίζεται με τη διαδικασία μη θερμικού πλάσματος ήταν περίπου 1,1 MJ αν mole παραγομένης NH_3 . Αν και αυτό το κόστος υπερβαίνει προς το παρόν αυτό της διαδικασίας Haber-Bosch, οι συνεχιζόμενες εξελίξεις έχουν τη δυνατότητα να γεφυρώσουν αυτό το χάσμα, καθιστώντας την προσέγγιση μη θερμικού πλάσματος τόσο αποτελεσματική όσο και η Haber-Bosch.[71]

3.3.5 Ηλεκτρο-θερμοχημική σύνθεση αμμωνίας

Για να αντιμετωπιστεί η πρόκληση της ενεργοποίησης αδρανών μορίων, μια μέθοδος υβριδικού ηλεκτροχημικού βρόχου (HETL), που συνδυάζει ηλεκτροχημικά και θερμοχημικά βήματα, έχει αναδειχθεί ως βιώσιμη λύση για να ξεπεραστούν οι περιορισμοί των καθαρών ηλεκτροχημικών διεργασιών, όπως αναγωγή N_2 σε NH_3 . Μεταξύ των μετάλλων, το λίθιο (Li) ξεχωρίζει για την ικανότητα να αντιδρά με το N_2 σε συνθήκες περιβάλλοντος, καθιστώντας το έναν πολλά υποσχόμενο υποψήφιο για εκλεκτική ενεργοποίηση του N_2 . Η διαδικασία ξεκινά με ένα ηλεκτροχημικό βήμα που στοχεύει στην παραγωγή μεταλλικού Li από υδροξείδιο του λιθίου ($LiOH$) μέσα σε μια ηλεκτροχημική κυψέλη λιωμένου άλατος που λειτουργεί σε περιοχή θερμοκρασίας αντίδρασης 600-700K. Το προκύπτον μεταλλικό Li αλληλοεπιδρά με το N_2 για να δώσει νιτρίδιο του λιθίου (Li_3N), το οποίο στη συνέχεια υφίσταται αντίδραση με H_2O για να δώσει NH_3 , ενώ αναγεννάται το $LiOH$ για να ολοκληρώσει τον θερμο-χημικό κύκλο που φαίνεται στο σχήμα 3.10 c. Επιτυγχάνοντας σχεδόν ποσοτικές αποδόσεις σε όλα τα θερμοχημικά στάδια, η διαδικασία πέτυχε μια εντυπωσιακή φαρανταϊκή απόδοση NH_3 , 88,5%, ξεπερνώντας σημαντικά αυτή της τρέχουσας διαδικασίας ηλεκτρόλυσης N_2 . Επιπλέον, η διαδικασία ηλεκτρόλυσης $LiOH$ έφτασε σε μια αξιοσημείωτη πυκνότητα ρεύματος που υπερβαίνει τα $500 mA cm^{-2}$, αντιπροσωπεύοντας μια βελτίωση περίπου δυο τάξεων μεγέθους σε σύγκριση με την τρέχουσα διαδικασία ηλεκτρόλυσης N_2 . Ωστόσο, λόγω της ηλεκτροαναγωγής του Li^+ σε μεταλλικό Li που απαιτεί δυναμικό κυψέλης άνω των 3,1 V, το συνολικό ενεργειακό κόστος μέσω της HETL εκτιμάται ότι είναι περίπου 1,08 MJ ανά mole NH_3 . Κάτω από βέλτιστες συνθήκες, η διαδικασία βρόχου με τη μεσολάβηση λιθίου εμφανίζει ένα κόστος 0,93 MJ ανά mole NH_3 , υποδεικνύοντας έναν σχετικά περιορισμένο χώρο για περαιτέρω βελτίωση όπως απεικονίζεται στο σχήμα 3.10 d. Αυτό επισημαίνει τη δυνατότητα και την αποτελεσματικότητα της μεθόδου HETL στη σύνθεση αμμωνίας, αξιοποιώντας τις μοναδικές ιδιότητες του λιθίου για την επίτευξη αξιοσημείωτων εξελίξεων στην απόδοση παραγωγής NH_3 και στην φαρανταϊκή απόδοση.[71]



Σχήμα 3.9 Παρουσιάζονται οι τρεις μέθοδοι σύνθεσης ηλεκτροχημικής αμμωνίας a) ηλεκτρόλυση N_2 , b) υποβοηθούμενη από πλάσμα σύνθεση NH_3 c) κύκλος ηλεκτρο-θερμοχημικής σύνθεσης NH_3 d) μια σύγκριση του ενεργειακού κόστους κάθε μεθόδου καθώς και το ενεργειακό κόστος της διαδικασίας Haber-Bosch.[71]

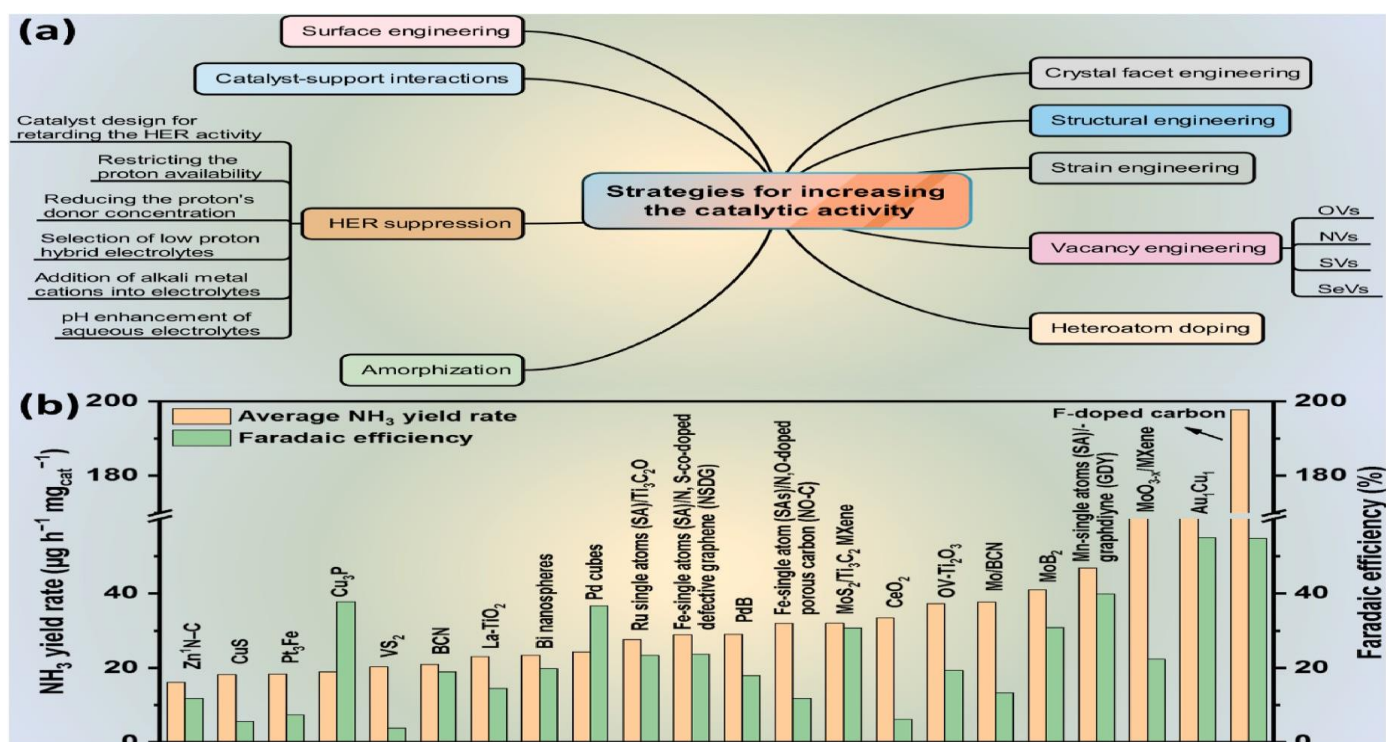
3.3.6 Ενίσχυση της ηλεκτροκαταλυτικής απόδοσης

Τα κυρία προβλήματα για την ηλεκτροχημική αναγωγή του N_2 σε αμμωνία βρίσκονται στη χαμηλή δραστηριότητα και εκλεκτικότητα του ηλεκτροκαταλυτών. Σε χαμηλότερες τάσεις ρεύματος είναι εφικτή η επίτευξη υψηλότερης φαρανταϊκής απόδοσης, αλλά αυτό μπορεί να οδηγήσει σε ανεπαρκείς ρυθμούς απόδοσης NH_3 . Αντίθετα, η αύξηση της τάσης ρεύματος συχνά οδηγεί σε μειωμένη φαρανταϊκή απόδοση, καθώς η επιφάνεια του ηλεκτροκαταλύτη διατίθεται κυρίως για παραγωγή H_2 (HER), με αποτέλεσμα να μειώνονται οι διαθέσιμες ενεργές θέσεις για ηλεκτροκαταλυτική αναγωγή του N_2 . [73]

Τα δυο κύρια κριτήρια που περιγράφουν την απόδοση των ηλεκτροκαταλυτών για την NRR είναι η φαρανταϊκή απόδοση και το ποσοστό αποδόσεις της αμμωνίας. Μια σύγκριση των δυο αυτών αποδόσεων σε πρόσφατες μελέτες σε καταλύτες NRR παρουσιάζονται στο σχήμα 3.10. Οι ερευνητές προσπαθούν να αναπτύξουν αποτελεσματικούς ηλεκτροκαταλύτες με βάση τα μέταλλα μετάπτωσης. Έτσι, έχουν καθιερωθεί αρκετά αποτελεσματικοί τρόποι για την ρύθμιση των χημικών και φυσικών χαρακτηριστικών των υλικών για την ενίσχυση της καταλυτικής απόδοσης NRR. Διαφορετικές συνθετικές προσεγγίσεις, όπως (προσέγγιση αναγωγής με εμφύσηση, τεχνικές *in situ* σύνθεσης, ηλεκτροαπόθεση, κ.λπ.) χρησιμοποιήθηκαν για την ανάπτυξη του καταλυτικού υλικού στην επιφάνεια της καθόδου για την μείωση της αντίστασης διεπαφής κατά τη διάρκεια της NRR. Τα καταλυτικά υλικά έχουν συνδυαστεί με αγωγικά υλικά (όπως νανοσωλήνες άνθρακα, γραφένιο και ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου) για να διευκολυνθεί η μεταφορά φορτίου κατά τις ηλεκτροκαταλυτικές αντιδράσεις. Ατέλειες, όπως (μορφολογικά κενά, άμορφο, ντόπινγκ, κ.λπ.) έχουν προκληθεί για την βελτίωση της εγγενούς δραστηριότητας, ενώ η μορφολογία και η μικρό/νανοδομή των καταλυτικών υλικών έχουν ρυθμιστεί με ακρίβεια για να προκαλέσουν άφθονες ενεργές θέσεις για την προσρόφηση N_2 και την επακόλουθη αναγωγή του για την ενίσχυση της συνολικής απόδοσης της αντίδρασης. Οι ενεργές θέσεις είναι περιοχές στην επιφάνεια ενός καταλύτη των οποίων η διαμόρφωση επιτρέπει την προσρόφηση συγκεκριμένων αντιδραστηρίων, τα οποία υφίστανται περαιτέρω κατάλυση. Η σημασία των ενεργών θέσεων πηγάζει από την ικανότητα τους να επιταχύνουν και να ελέγχουν αποτελεσματικά την εκλεκτικότητα του προϊόντος. Οι ενεργές θέσεις μπορεί να αποτελούνται από ένα άτομο ή ένα σύμπλεγμα πολλών ατόμων. Έρευνες της επιστήμης των επιφανειών έχουν αποκαλύψει ότι τα άτομα, τα βήματα, οι συγκεκριμένες κρυσταλλικές όψεις και άλλες μορφές εντοπισμένων ατομικών δομών (τοπικές θέσεις, όπως άτομα γωνιών και/ ή ακμές) χρησιμεύουν ως ενεργές θέσεις στην ετερογενή κατάλυση. [73]

Η ενίσχυση της ηλεκτροκαταλυτικής απόδοσης για την αναγωγή του αζώτου μπορεί να βασιστεί σε διάφορες τεχνικές. Η τροποποίηση της επιφάνειας και της μορφολογίας του καταλύτη αποτελεί μια από τις κύριες μεθόδους βελτίωσης της απόδοσης. Αυτή επιτυγχάνεται με τη χρήση διαφορετικών επιφανειακών επεξεργασιών και επιστρώσεων για την ενίσχυση της καταλυτικής δραστηριότητας. [73]

Η δομή του καταλύτη παίζει κρίσιμο ρόλο στην ενίσχυση της εγγενούς δραστηριότητας. Οι δομικές ατέλειες στην επιφάνεια του καταλύτη βελτιώνουν την δραστηριότητα και την εκλεκτικότητα του. Παράδειγμα, το ZrS_2 το οποίο περιέχει κενές θέσεις, εμφανίζει βελτιωμένη απόδοση παραγωγής NH_3 αλλά και φαρανταϊκή. Επίσης, η προσθήκη ετεροατόμων στον καταλύτη αποτελεί μια άλλη προσέγγιση. Η ενσωμάτωση ατόμων όπως N, S και B δημιουργεί νέες ηλεκτρονικές δομές αυξάνοντας την πυκνότητα φορτίου. Οι καταλύτες MoS_2 με Fe και V εμφανίζουν ενισχυμένη προσρόφηση και ενεργοποίηση του N_2 . Επιπλέον, η μηχανική παραμόρφωση του κρυσταλλικού πλέγματος του καταλύτη είναι μια βιώσιμη τεχνική για την κατασκευή νανοδομών με τεταμένες διεπαφές που ενισχύουν την καταλυτική δραστηριότητα. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η βελτίωση του ηλεκτροκαταλύτη που βασίζεται σε MoS_2 μέσω προσθήκης F. Η προσθήκη του ηλεκτραρνητικού F προκαλεί συμπίεση των αποστάσεων των επιπέδων (002) στον καταλύτη MoS_2 -F και αυτό προκαλεί αποτελεσματική παρεμπόδιση της μη επιθυμητής αντίδρασης HER. Τα άμορφα καταλυτικά υλικά είναι πολύ αποτελεσματικά για την αντίδραση NRR λόγω των άφθονων ατελειών τους. Η χρήση άμορφων καταλυτικών υλικών, όπως το MoS_3 και το φιλμ WC έχει δείξει αποτελεσματική απόδοση NRR. Οι αλληλεπιδράσεις καταλύτη-υποστρώματος επηρεάζουν σημαντικά την καταλυτική απόδοση. Έτσι, η κατάλληλη τροποποίηση αυτών των αλληλεπιδράσεων μπορεί να ρυθμίσει τη συνολική καταλυτική δραστηριότητα. επίσης, οι καταλύτες απλού ατόμου (SAC) και οι καταλύτες διπλού ατόμου, όπως τα μεμονωμένα άτομα Ru σε γραφενίο με πρόσμιξη αζώτου ενισχύουν την απόδοση NRR. Τέλος, η κρυσταλλικότητα, έχει αποδειχθεί καθοριστική. Για παράδειγμα, οι νανοκρυστάλλοι Au με συγκεκριμένες όψεις, όπως και SnO_2 , έχουν παρουσιάσει υψηλότερη απόδοση τόσο NH_3 όσο και φαρανταϊκή. Αυτές οι συνδυαστικές τεχνικές αντιπροσωπεύουν ένα ολοκληρωμένο πλαίσιο για την κατασκευή και σχεδίαση αποτελεσματικότερων καταλυτών για την αναγωγή αζώτου σε αμμωνία. [73]



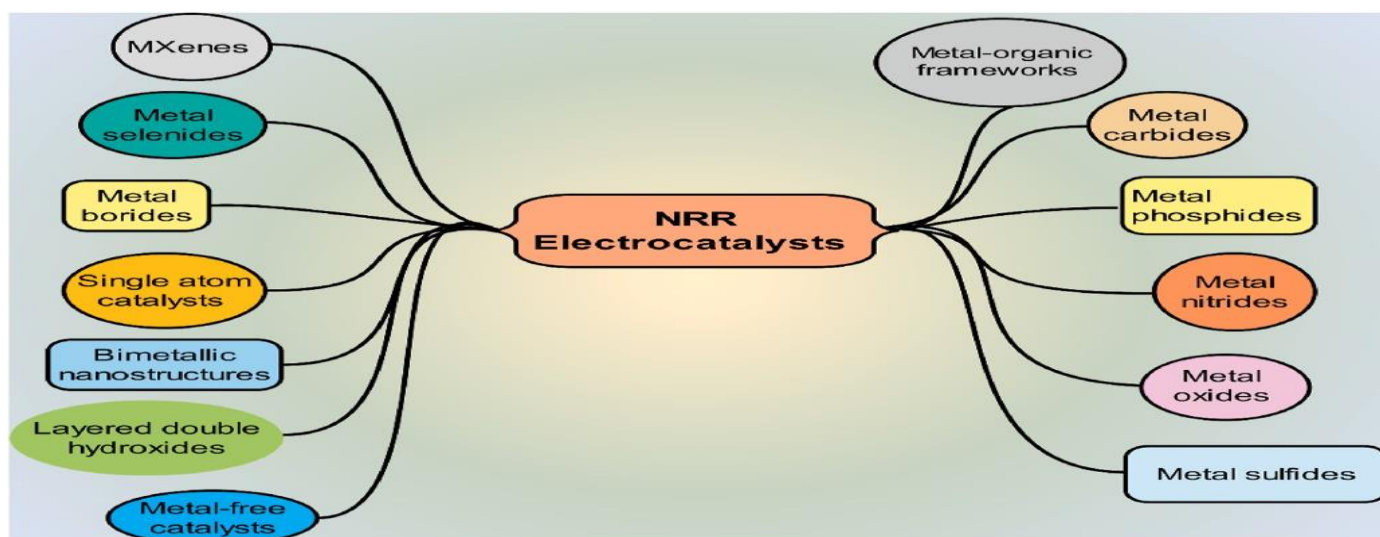
Σχέδιο 3.10 α) Μέθοδοι για αύξηση της καταλυτικής δραστηριότητας κατά την ηλεκτροκαταλυτική NRR. Αντίδραση παραγωγής υδρογόνου (HER), οι κενές θέσεις οξυγόνου (OV), οι κενές θέσεις αζώτου (NV), κενές θέσεις θείου (SV)

και οι κενές θέσεις σεληνίου (SeV), β) σύγκριση της φαρανταϊκής απόδοσης και της απόδοσης σε NH_3 με τη χρήση προσφάτως αναφερθέντων ηλεκτροκαταλυτών NRR [73]

3.3.7 Ηλεκτροκαταλύτες NRR

Ευγενή μέταλλα: Τα υλικά με βάση τα ευγενή μέταλλα έχουν κερδίσει την προσοχή ως εξαιρετικοί ηλεκτροκαταλύτες για διάφορες ηλεκτροχημικές αντιδράσεις όπως η αντίδραση παραγωγής υδρογόνου (HER), η αντίδραση παραγωγής οξυγόνου (OER) και η αντίδραση ανάγωγης οξυγόνου (ORR). Αυτό οφείλεται στην πολύ καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα τους, στην υψηλή πυκνότητα των επιφανειακών ατόμων τους που εμφανίζουν έλλειψη υποκαταστατών και την κατάλληλη προσρόφηση των αντιδρώντων. Πρόσφατα αυτά τα υλικά έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως στην ηλεκτροκαταλυτική σύνθεση της αμμωνίας σε συνθήκες περιβάλλοντος. Για παράδειγμα, τα νανოსωματίδια Ru που αναπτύσσονται σε χαρτί από ανθρακονήματα έχουν χρησιμοποιηθεί ως ηλεκτροκαταλύτες της αντίδρασης αναγωγής του αζώτου (NRR), επιτυγχάνοντας υψηλή φαρανταϊκή απόδοση Faradaic 5,4% στα 10mV έναντι του αναστρέψιμου ηλεκτροδίου υδρογόνου (RHE). Η ικανότητα ενεργοποίησης της NRR σε δυναμικά κοντά σε εκείνο του RHE μπορεί να βελτιώσει τη φαρανταϊκή απόδοση για την NRR και να κάνει το υδρογόνο (H_2) βιώσιμο υποπροϊόν. Οι υπολογισμοί DFT έδειξαν ότι το χαμηλό δυναμικό για την κατάλυση NRR οφείλεται στην άμεση προσρόφηση N_2 στις ακμές των εξαγωνικών νανοςωματιδίων (hcp) Ru (001) και στην επακόλουθη αυθόρμητη υδρογόνωση του προσροφημένου N_2 , που οδηγεί σε διάσπαση N-N ακολουθώντας έναν ηλεκτροχημικά προωθούμενο μηχανισμό διάσπασης.[74]

Ομοίως, τα νανοςωματίδια παλλαδίου (Pd) που στηρίζονται σε άνθρακα Pd/C έχουν διερευνηθεί για την ηλεκτροκαταλυτική αναγωγή του N_2 σε NH_3 , παρουσιάζοντας ρυθμό απόδοσης NH_3 $4,5 \mu\text{g h}^{-1} \text{mg}^{-1}$ και φαρανταϊκή απόδοση 8,2% σε 0,1 V έναντι του RHE σε ηλεκτρολύτη ρυθμιστικού διαλύματος φωσφορικών (PBS). Τα πειράματα ελέγχου έδειξαν ότι το Pd ήταν πιο ενεργό για την NRR σε σύγκριση με τα νανοςωματίδια χρυσού (Au) και πλατίνας (Pt) με παρόμοια μεγέθη. Αυτό αποδίδεται στην ικανότητα του Pd να απορροφά άτομα H στο πλέγμα του και να σχηματίζει $\alpha\text{-PdH}$, γεγονός που μειώνει το φράγμα ελεύθερης ενέργειας υδρογόνωσης του N_2 . [74]

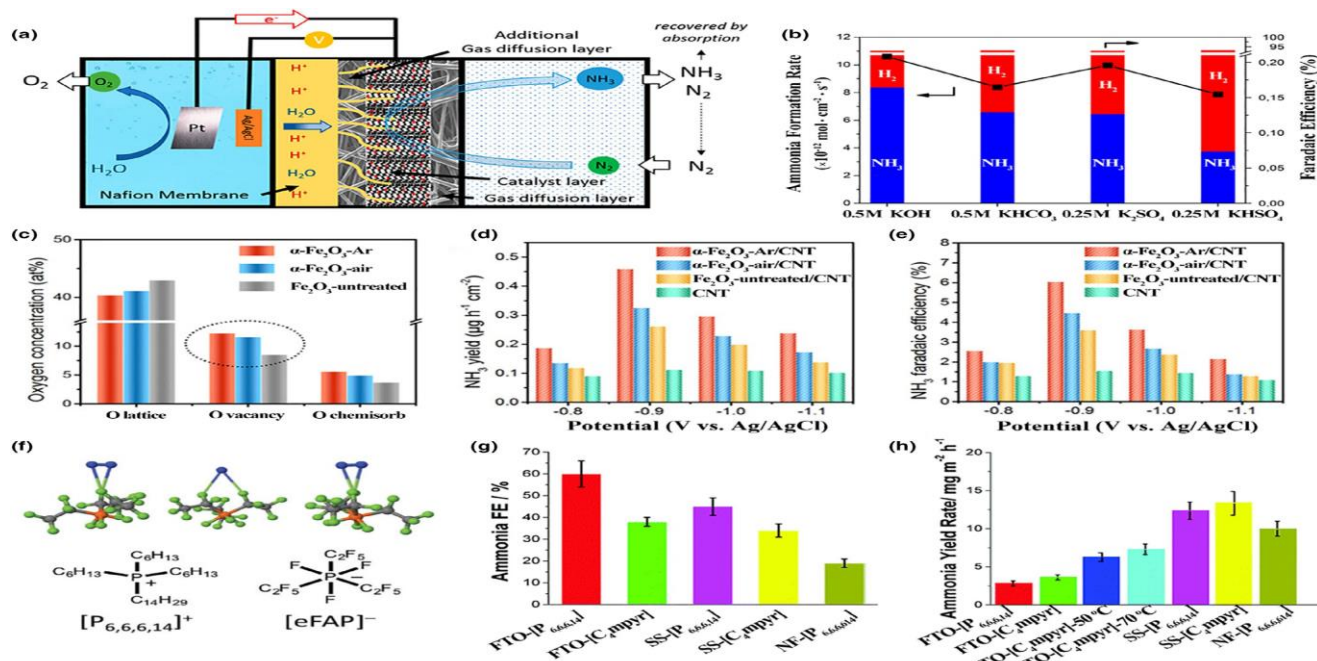


Σχήμα 3.11 Ηλεκτοκαταλύτες για ανάγωση N_2 σε NH_3 υπό συνθήκες περιβάλλοντος [73]

Μη ευγενή μέταλλα: Τα υλικά που βασίζονται σε μη ευγενή μέταλλα, ιδιαίτερα τα μέταλλα μετάπτωσης, κερδίζουν την προσοχή ως εναλλακτικοί ηλεκτροκαταλύτες για αντιδράσεις NRR λόγω του χαμηλού κόστους τους, της αφθονίας και της επιθυμητής καταλυτικής τους δράσης. Διάφορες κατηγορίες υλικών με βάση τα μέταλλα μεταπτώσεως, συμπεριλαμβανομένων οξειδίων, χαλκογενιδίων, νιτριδίων, καρβιδίων,

φωσφιδίων και των συνθέτων υλικών τους, έχουν αποδειχθεί πολλά υποσχόμενοι ως αποτελεσματικοί ηλεκτροκαταλύτες για την NRR υπό συνθήκες περιβάλλοντος. Τα οξειδία μετάλλων μεταπτώσεως, ιδιαίτερα οξειδία με βάση τον σίδηρο, Fe, έχουν μελετηθεί εκτενώς για τις ηλεκτροκαταλυτικές τους ιδιότητες στην NRR. Το α -Fe₂O₃, που είναι η πιο θερμοδυναμικά σταθερή μορφή οξειδίων του σιδήρου, έχει μελετηθεί για την απόδοση του σε NRR. Οι υπολογισμοί DFT έχουν χρησιμοποιηθεί για τη διερεύνηση του ηλεκτροχημικού σχηματισμού μορίων NH₃ σε επιφάνειες αιματίτη που τερματίζονται με διαμορφώσεις απλού σιδήρου ή διπλού σιδήρου, δείχνοντας ότι η αναγωγή του N₂ ακολουθεί μια συγκεκριμένη πορεία. Για να βελτιώσουν την απόδοση της NRR χρησιμοποίησαν ως φορείς νανοσωλήνες άνθρακα, CNT, όπου οι ερευνητές βελτιστοποίησαν τους ηλεκτροκαταλύτες Fe₂O₃/CNT. Περαιτέρω βελτιώσεις στην απόδοση της NRR των νανοδομημένων καταλυτών με βάση τον Fe έχουν διερευνηθεί με την εισαγωγή περισσότερων κενών θέσεων οξυγόνου στην επιφάνεια του αιματίτη. Οι επιδράσεις της συγκέντρωσης του πλεγματικού οξυγόνου στην ηλεκτροκαταλυτική δραστηριότητα του α -Fe₂O₃ που παρασκευάστηκε κάτω από διαφορετικές μερικές πιέσεις οξυγόνου έδειξε ότι η τροποποίηση της δομής της επιφάνειας του αιματίτη με περισσότερες κενές θέσεις οξυγόνου διευκόλυνε την προσρόφηση και ενεργοποίηση του N₂, δημιουργώντας πιο ενεργές θέσεις για την μετατροπή του N₂ σε NH₃. [74]

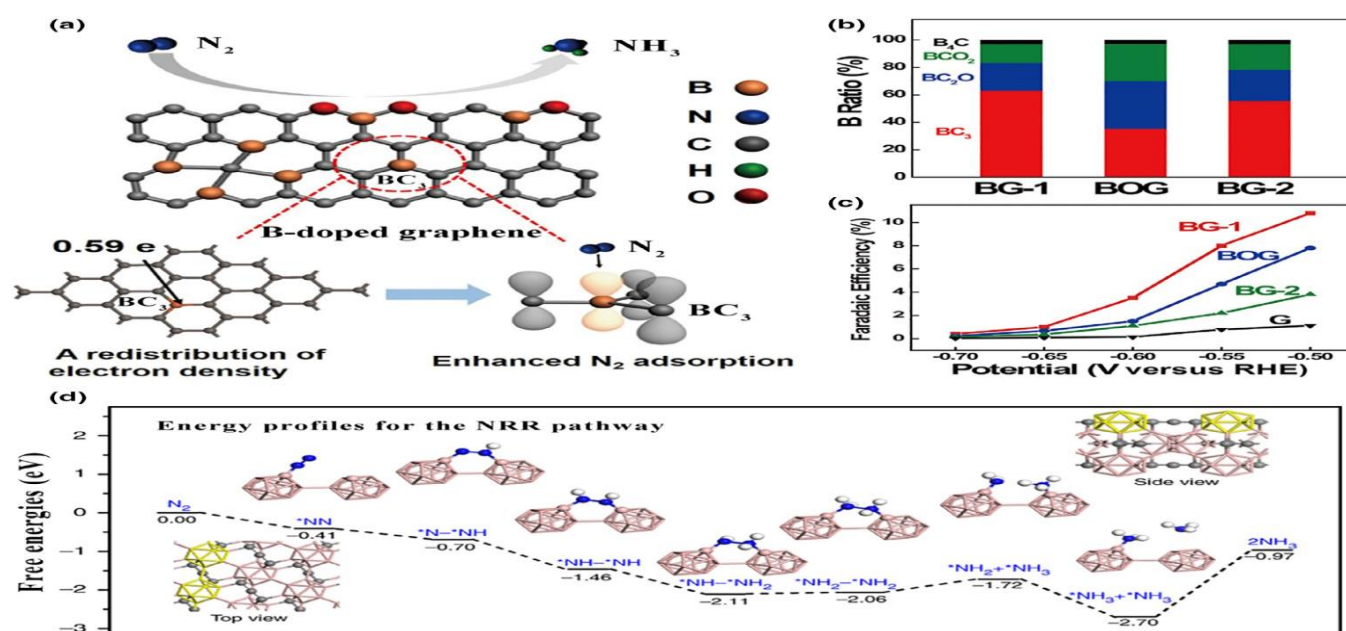
Υλικά με βάση τα νιτρίδια των μετάλλων μετάπτωσης: Τα νιτρίδια μετάλλων μετάπτωσης (TMN) έχουν δείξει πολλά υποσχόμενα ως ηλεκτροκαταλύτες για την αναγωγή του αζώτου σε αμμωνία. Σε σύγκριση με τους καταλύτες καθαρού μετάλλου, τα νιτρίδια μετάλλων πιστεύεται ότι είναι πιο ενεργά προς την αντίδραση αναγωγής του αζώτου (NRR) παρά προς την αντίδραση παραγωγής υδρογόνου (HER). Έχει προταθεί ένας μηχανισμός Mars-Van Krevelen για την ηλεκτροαναγωγή αζώτου σε αμμωνία σε επιφάνειες νιτρίδιων των μετάλλων μετάπτωσης. Σύμφωνα αυτόν τον μηχανισμό, ένα επιφανειακό άτομο N του TMN μπορεί να αναχθεί σε NH₃ και η κενή θέση N που δημιουργείται αναπληρώνεται από μόρια N₂ για να διατηρηθεί ο καταλυτικός κύκλος. Οι υπολογισμοί DFT έχουν χρησιμοποιηθεί για την σύγκριση της καταλυτικής δραστηριότητας και σταθερότητας διάφορων TMN, με τα ZrN, NbN, CrN και VN στις (100) επιφάνειες να αναγνωρίζονται ως πολλά υποσχόμενοι σε μικρότερες υπέρτασης περίπου -0,5 έως -0,8 V. [74]



Σχήμα 3.12 [74] Σχήμα σχεδιασμού κυψελών για ηλεκτροχημική σύνθεση αμμωνίας σε Fe₂O₃/CNT β) ρυθμός σχηματισμού σύνθεσης αμμωνίας και φαρανταϊκή απόδοση του καταλύτη 30% Fe₂O₃/CNT σε διαφορετικούς ηλεκτρολύτες. [78] γ) σύγκριση της συγκέντρωσης τριών διαφορετικών ειδών οξυγόνου σε δείγματα α -Fe₂O₃

επεξεργασμένου σε ατμόσφαιρα Ar, α-Fe₂O₃ επεξεργασμένου σε ατμόσφαιρα αέρα και Fe₂O₃ χωρίς επεξεργασία δ) ρυθμός απόδοσης NH₃ και ε) Φαρανταϊκή απόδοση διαφορετικών καταλυτών σε διαφορετικά εφαρμοσμένα δυναμικά [78] στ) δομές ιοντικών υγρών και η αλληλεπίδραση τους με το N₂ ζ) Φαρανταϊκή απόδοση (FE) και η) ρυθμός απόδοσης NH₃ καταλυτή σιδηρού που εναποτίθεται σε διαφορά ηλεκτρόδια (γυαλί από οξείδιο κασσίτερου με πρόσμιξη φθορίου (FTO), αφρός νικελίου (NF) και ύφασμα από ανοξείδωτο χάλυβα (SS)) [77]

Υλικά με βάση τα καρβίδια των μετάλλων μετάπτωσης: Τα καρβίδια μετάλλων μετάπτωσης, ιδιαίτερα τα MXenes (δισδιάστατα στρώματα καρβιδίων μετάλλων μεταπτώσεως), έχουν δείξει πολλά υποσχόμενα για τη δέσμευση και τη αναγωγή του N₂. Τα MXenes επάγουν τη χημική προσρόφηση του N₂, προάγοντας την καταλυτική μετατροπή σε NH₃. Οι ερευνητές DFT έχουν προτείνει ότι τα V₃C₂ και Nb₃C₂ από τις σειρές d2, d3 και d4 MXenes θα μπορούσαν να επιτύχουν χαμηλές υψηλές τάσης 0,64 V και 0,90 V λόγω του μειωμένου φραγμού ενεργοποίησης. Μελέτες σε ηλεκτροκαταλύτη NRR από καρβίδιο του μολυβδαινίου (MoC) έδειξαν ότι η αναγωγή του αζώτου στην επιφάνεια (111) του MoC θα μπορούσε να προχωρήσει σε μικρά αρνητικά δυναμικά -0,3 V. Η εισαγωγή κενών θέσεων άνθρακα θα μπορούσε να καταστείλει την HER και να ενισχύσει την καταλυτική δραστηριότητα για την NRR.[74]



Σχήμα 3.13 [74] α) Σχηματική απεικόνιση της NRR πάνω από γραφενίο ντοπαρισμένο με B. β) Ποσοστά διαφορετικών διαμορφώσεων του B σε τρία δείγματα γραφενίου με πρόσμιξη B. γ) Οι τιμές φαρανταϊκής απόδοσης του BG-1 (συντίθεται με θερμική αναγωγή H₃BO₃ και οξειδίου του γραφενίου με αναλογία μάζας 5:1 σε ατμόσφαιρα H₂/Ar), BOG (συντίθεται με θερμική αναγωγή H₃BO₃ και οξειδίου του γραφενίου με αναλογία μάζας 5:1 σε ατμόσφαιρα Ar), BG-2 (συντίθεται με θερμική αναγωγή H₃BO₃ και οξειδίου του γραφενίου με αναλογία μάζας 1:10) και G (χωρίς γραφένιο) σε διαφορετικά εφαρμοζόμενα δυναμικά [75] δ) Η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας όπως υπολογίστηκε με τη συναρτησιακή θεωρία πυκνότητας (DFT) κατά την αναγωγή του N₂ σε NH₃ στην επιφάνεια του καρβιδίου του βορίου (B₄C) (110) [76]

Επίσης, οι καταλυτές απλού ατόμου που περιέχουν απομονωμένα άτομα μετάλλου διεσπαρμένα σε διάφορα υποστρώματα έχουν αναδειχθεί ως πολλά υποσχόμενοι ηλεκτροκαταλύτες λόγω των ομοιόμορφων καταλυτικών ενεργών κέντρων τους και της μέγιστης αξιοποίησης των ατόμων του δραστικού μετάλλου. Αυτοί οι καταλυτές έχουν παρουσιάσει ενισχυμένη δραστηριότητα, σταθερότητα και εκλεκτικότητα για διάφορες ηλεκτροχημικές εφαρμογές. Από την άλλη, τα υλικά χωρίς μέταλλα έχουν κερδίσει σημαντικό ενδιαφέρον ως υποσχόμενες εναλλακτικές λύσεις για τους καταλυτές με βάση το μέταλλο λόγω της οικονομικής βιωσιμότητας, της φιλικότητας προς το περιβάλλον, της μη διαβρωτικής φύσης και των

μοναδικών φυσικοχημικών ιδιοτήτων τους. Μεταξύ αυτών των υλικών, τα υλικά με βάση τον άνθρακα έχουν αναδειχθεί ως αποδοτικοί ηλεκτρολύτες, προσφέροντας ανώτερη δραστικότητα και σταθερότητα που αποδίδεται στην εξαιρετική ηλεκτρική αγωγιμότητα και τη μεγάλη ειδική επιφάνεια τους. Επιπλέον, η καταλυτική δραστικότητα των υλικών με βάση τον άνθρακα μπορεί να ενισχυθεί μέσω του ντόπινγκ με ετεροάτομα, το οποίο ρυθμίζει την ηλεκτρονική δομή και δημιουργεί περισσότερες ατέλειες στην επιφάνεια τους, όπως για παράδειγμα, το γραφένιο με βόριο (BC_3) και τα νανοφύλλα καρβιδίου βορίου (B_4C).[74]

3.3.8 Ηλεκτρολύτες

Οι ηλεκτρολύτες διαδραματίζουν διπλό ρόλο ως πηγή υδρογόνου και ως μέσο για τη σύλληψη του N_2 ενώ διευκολύνουν τη μεταφορά πρωτονίων και ενδιάμεσων. Η βελτιστοποίηση της μηχανικής των ηλεκτρολυτών μπορεί να μειώσει σημαντικά την ιοντική αντίσταση στον ηλεκτροχημικό αντιδραστήρα, έναν κρίσιμο παράγοντα για τη διατήρηση της ενεργειακής απόδοσης, ειδικά σε υψηλότερα ρεύματα. Παρόμοια με πολλές άλλες ηλεκτροχημικές αντιδράσεις, η δραστικότητα πρωτονίων, τα χαρακτηριστικά δοτή, η σταθερά διάστασης οξέος και η αγωγιμότητα ιόντων των ηλεκτρολυτών επηρεάζουν την ενέργεια ενεργοποίησης και τους ρυθμούς αντίδρασης της NRR. Ωστόσο, είναι απαραίτητες περαιτέρω ολοκληρωμένες πειραματικές και θεωρητικές μελέτες για την κατανόηση του ρόλου των ηλεκτρολυτών στην ηλεκτροκαταλυτική διεργασία παραγωγής αμμωνίας.[57]

Υπάρχουν γενικά έξι ταξινομήσεις ηλεκτρολυτών, οι οποίες περιλαμβάνουν:

- Υγροί ηλεκτρολύτες: Περιλαμβάνουν υδατικά διαλύματα, οργανικούς διαλύτες και ιοντικά υγρά που λειτουργούν σε θερμοκρασίες μικρότερες των $50\text{ }^\circ\text{C}$.
- Ηλεκτρολύτες τετηγμένου άλατος: Παράδειγμα περιλαμβάνουν τηγμένα μίγματα όπως $0,5\text{ NaOH}/0,5\text{ KOH}$, λιωμένο LiOH και ευτηκτικούς συνδυασμούς LiCl , KCl και CsCl με Li_3N , που λειτουργούν εντός της περιοχής από $200\text{ }^\circ\text{C}$ έως $500\text{ }^\circ\text{C}$.
- Ηλεκτρολύτες πολυμερικής μεμβράνης: Αυτή η κατηγορία περιλαμβάνει μεμβράνες όπως Nafion N117 και 102, καθώς και μεμβράνες σουλφονωμένης πολυσουλφόνης, που λειτουργούν μεταξύ θερμοκρασίας δωματίου και $80\text{ }^\circ\text{C}$.
- Σύνθετοι ηλεκτρολύτες μεμβράνης: Συνδυασμοί ανθρακικών Na , K και Li αναμειγμένων με LiAlO_2 , που λειτουργούν τυπικά στους $400\text{ }^\circ\text{C}$.
- Ηλεκτρολύτες μεμβράνης αγωγοί O_2 : Αυτοί αποτελούνται από ντοπαρισμένα οξείδια, όπως ZrO_2 , Bi_2O_3 , CeO_2 , LaGaO_3 , BaSrO_3 , SrCeO_3 και $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, που γενικά λειτουργούν στους $650\text{ }^\circ\text{C}$.
- Κεραμικά/ Στερεοί ηλεκτρολύτες που άγουν ανόργανα πρωτόνια: Παραδείγματα περιλαμβάνουν Sr-cerate με προσμείξη Yb , $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_3$, $\text{BaCe}_{0.9}\text{Sm}_{0.103} + \text{BaCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.1}\text{Sm}_{0.103}$ σύμπλοκα περοβσκίτη, $\text{Gd-doped Ce}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_2$ (όπου $\text{M}=\text{La}, \text{Y}, \text{Gd}, \text{Sm}$), $\text{Ba}_3(\text{Ca}_{1.18}\text{Nb}_{1.82})\text{O}_9$, $\text{Ba}_3\text{CaZr}_{0.5}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_9$, $\text{Ba}_3\text{Ca}_{0.9}\text{Nb}_{1.82}\text{O}_9$, $\text{La}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{ZrO}_{6.95}$, $\text{Ca}_2\text{-doped}$ (όπου $\text{M}=\text{Ce}, \text{Zr}$), $\text{La}_{1.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Ce}_2\text{O}_7$ και $\text{SrZr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_3$ που λειτουργούν εντός της περιοχής θερμοκρασιών από 450 έως $750\text{ }^\circ\text{C}$.

Η πλειονότητα των ηλεκτροκαταλυτικών ερευνών για την NRR έχουν διεξαχθεί χρησιμοποιώντας υγρούς ηλεκτρολύτες. Ωστόσο, οι πρόσφατες εξελίξεις στη χρήση άλλων τύπων ηλεκτρολυτών είναι πολύ ελπιδοφόρες.. [57]

3.3.9 Παραγωγή αμμωνίας μέσω φωτοκατάλυσης

Η παραγωγή φωτοκαταλυτικής αμμωνίας, μια πρωτοποριακή διεργασία που λαμβάνει χώρα σε χαμηλές θερμοκρασίες και πιέσεις με χρήση νερού και αέρα, έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον των επιστημόνων. Αυτή η μέθοδος, γνωστή για την ασφάλεια, την οικονομική προσιτότητα και την χρήση για την ενεργοποίηση της από αφθονεί φωτεινή ενέργεια, οδήγησε σε ένα κύμα ερευνάς για καινοτόμους καταλυτές.

Η διεργασία της φωτοκαταλυτικής παραγωγής της αμμωνίας βασίζεται στη χρήση φωτονίων μέσω φωτοκαταλυτικών μηχανισμών για την ενεργοποίηση του N_2 και την μετατροπή του σε NH_3 . Στην ουσία, τα ηλεκτρόνια που τίθενται σε κίνηση από τον καταλύτη, μπαίνουν στη ζώνη αγωγιμότητας, αφήνοντας πίσω τους κενά στη ζώνη σθένους. Μερικά από αυτά κενά και τα ηλεκτρόνια ανασυνδυάζονται, ενώ αλλά μεταναστεύουν στην καταλυτική επιφάνεια, ξεκινώντας ουσιαστικές αντιδράσεις οξειδοαναγωγής. Ως αποτέλεσμα, το H_2O υφίσταται οξείδωση σε O_2 λόγω αυτών των κενών, ενώ το N_2 υφίσταται αναγωγή σε NH_3 μέσω της συνεργασίας πρωτονίων που προέρχονται από το νερό και ηλεκτρονίων που προκαλούνται από την ακτινοβολία.[79]



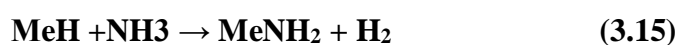
Μεταξύ των καταλυτών, που έχουν μελετηθεί γι' αυτή τη διεργασία ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχουν προκαλέσει οι φωτοκαταλύτες με βάση το διοξείδιο του τιτάνιου λόγω της απόδοσης και της ενισχυμένης σταθερότητας τους αλλά και του χαμηλού κόστους τους. Σε πρόσφατες μελέτες, ο ρόλος των κενών θέσεων οξυγόνου στην επιφάνεια του TiO_2 στη διαδικασία φωτοκαταλυτικής ενεργοποίησης του N_2 έχει εξεταστεί προσεκτικά. Αυτές οι κενές θέσεις, σχετίζονται με είδη Ti^{3+} που δρα ως δοτής ηλεκτρονίων, διευκολύνοντας τη διάσπαση του τριπλού δεσμού N-N. Περαιτέρω έρευνες εξέτασαν την ενσωμάτωση διάφορων ειδών μετάλλου ως προσμίξεις στους καταλυτές TiO_2 , δίνοντας μικτά αποτελέσματα. Τα άτομα μετάλλων μεταπτώσεως, όταν εισήχθησαν στο TiO_2 , ενίσχυσαν τον διαχωρισμό των ηλεκτρονίων και των οπών. Από την άλλη, τα ευγενή μέταλλα, όταν ενσωματώθηκαν σε επιφάνειες TiO_2 , παρουσίασαν διάφορους βαθμούς φωτοδραστικότητας, με την παρακάτω σειρά $Ru > Rh > Pd > Pt$ όπου είναι στενά συνδεδεμένη με την ισχύ του δεσμού τους με το υδρογόνο. [79] Αυτή η μέθοδος σύνθεσης αμμωνίας υπόσχεται να αλλάξει το τοπίο, προσφέροντας πιο πράσινες και πιο βιώσιμες διαδικασίες σε σύγκριση με τις παραδοσιακές μεθόδους, όπως η Haber-Bosch.

3.4 Αποθήκευση αμμωνίας

Τα πλεονεκτήματα της αμμωνίας, ειδικά σε σύγκριση με άλλες μεθόδους αποθήκευσης υδρογόνου, περιλαμβάνουν το καλά εδραιωμένο δίκτυο διανομής της, τη μέθοδο χειρισμού και τους κανονισμούς που καλύπτουν την αποθήκευση και τη μεταφορά της. Η αμμωνία έχει υψηλότερη θερμοκρασία αυτόματης ανάφλεξης ($650^\circ C$) σε σύγκριση με το υδρογόνο ($520^\circ C$), το μεθάνιο ($630^\circ C$) και το προπάνιο ($450^\circ C$). Γεγονός που οδηγεί στην εξαιρετική ασφάλεια της. Η αμμωνία είναι αέριο υπό ατμοσφαιρικές συνθήκες. Η μεταφορά αμμωνίας σε υγρή μορφή πραγματοποιείται γενικά λόγω της σημαντικά υψηλότερης πυκνότητας της. Η μεταφορά μπορεί να γίνει μέσω αγωγών, βυτιοφόρων. Στην περίπτωση των δεξαμενόπλοιων, η αμμωνία ψύχεται γενικά σε θερμοκρασία περίπου $-33^\circ C$, επιτρέποντας τη χρήση δοχείων χωρίς πίεση. Για την αποθήκευση της αμμωνίας σε υγρή κατάσταση, η οποία είναι αρκετά παρόμοια με αυτή του προπάνιου, βασικά υιοθετούνται δυο μέθοδοι. Η πρώτη μέθοδος είναι να αυξηθεί η πίεση της διατηρώντας τη θερμοκρασία στο επίπεδο του περιβάλλοντος, όπως $0,99\text{ MPa}$ στους $25^\circ C$. Η δεύτερη μέθοδος είναι η μείωση της θερμοκρασίας διατηρώντας την πίεση στο ατμοσφαιρικό επίπεδο. Σε αυτή την περίπτωση, η αμμωνία ψύχεται στους $-33,4^\circ C$ σε ατμοσφαιρική πίεση. Αυτή η ηπία κατάσταση απαιτεί μια ελαφριά και χαμηλού κόστους δεξαμενή, διατηρώντας την ογκομετρική της πυκνότητα. Η υποδομή που χρησιμοποιείται για αποθήκευση του προπάνιου μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για την αποθήκευση υγρής αμμωνίας.[80]

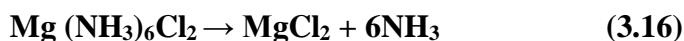
Ωστόσο, προκειμένου να βελτιωθούν τα θέματα ασφάλειας κατά την αποθήκευση και τη μεταφορά, έχουν χρησιμοποιηθεί μια ποικιλία στερεών και υγρών ροφητών, συμπεριλαμβανομένων αλογονιδίων μετάλλων, ζεόλιθων, υλικών άνθρακα, βοροϋδριδίων και άλλων υλικών. Αυτοί οι προσρόφητες θα πρέπει να παρουσιάζουν υψηλή χωρητικότητα αποθήκευσης NH_3 , αναστρεψιμότητα, κινητική γρήγορης προσρόφησης/εκρόφησης, σταθερότητα, χαμηλό κόστος και περιβαλλοντική συμβατότητα. Τα αλογονίδια μετάλλων ξεχωρίζουν λόγω του χαμηλού κόστους τους, των υψηλών χωρητικοτήτων, των διαφορετικών συνθέσεων και των προσαρμόσιμων δομών τους.[81]

Υδρίδια μετάλλων: Τα υδρίδια μετάλλων, που ανήκουν στις ομάδες I-IV του περιοδικού πίνακα, μπορούν να αντιδράσουν ευκολά με την αμμωνία για να σχηματίσουν μια σειρά από νιτρίδια και αμίδια/ιμίδια. Αυτά τα αμίδια αλκαλίων έχουν χρησιμοποιηθεί σε διάφορες βιομηχανικές και συνθετικές εφαρμογές οργανικής χημείας. Πρόσφατες έρευνες επικεντρώνονται στη χρήση μεταλλικών υδριδίων σε συστήματα όπως το MeH ($\text{Me}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Mg}$ και Ca) για την παραγωγή υδρογόνου από αμμωνία σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος, όπως φαίνεται στην αντίδραση 3.15:[82]

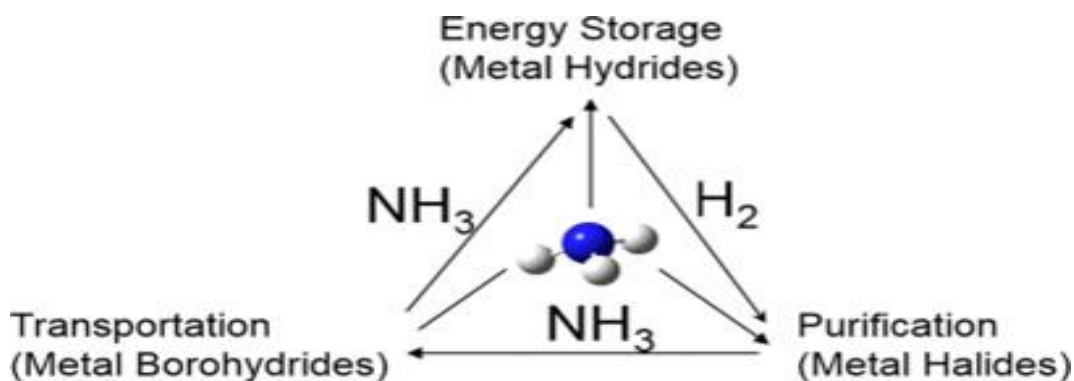


Οι ιδιότητες αυτών των μεταλλικών υδριδίων επηρεάζονται από τη φύση του δεσμού μεταξύ του μεταλλικού κατιόντος και του ιόντος αμιδίου. Για παράδειγμα, το LiNH_2 σχηματίζει το ιόν αμιδίου $[\text{NH}_2]^-$, το οποίο στη συνέχεια συνδέεται με το ιόν Li μέσω ιοντικού δεσμού. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα μια χαμηλή ενθαλπία σχηματισμού σε σύγκριση με τα υδρίδια που σχηματίζονται μέσω ιοντικών δεσμών, όπως το LiH . Η αποσύνθεση του LiNH_2 συμβαίνει σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες για να σχηματιστεί Li_3N . [82]

Επίσης, μια μέθοδος αποθήκευσης της αμμωνίας σε στερεά μορφή είναι ο σχηματισμός συμπλοκών της με αλογονίδια μετάλλων ($\text{M}(\text{NH}_3)_n\text{X}_m$), όπως το $\text{Mg}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$. Στην περίπτωση του $\text{Mg}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$, η αντίδραση απελευθέρωσης της αμμωνίας συμβαίνει ως εξής:[80]



Τα αλογονίδια μετάλλων έχουν διερευνηθεί ως αποτελεσματικά μέσα για την απομάκρυνση της αμμωνίας από μείγματα αέριων, καθαρίζοντας έτσι την ατμόσφαιρα και μειώνοντας τους κινδύνους που σχετίζονται με την τοξικότητα και τη διάβρωση της αμμωνίας. Αυτά τα υλικά μπορούν να απορροφήσουν σημαντικές ποσότητες αμμωνίας για να σχηματίσουν τα προαναφερθέντα σύμπλοκα, με ογκομετρικές πυκνότητες υδρογόνου συγκρίσιμες με αυτές της υγρής αμμωνίας.[81] Τα χαρακτηριστικά απορρόφησης NH_3 από το MgCl_2 έχουν τραβήξει την προσοχή λόγω της εντυπωσιακής ικανότητας αποθήκευσης NH_3 που φθάνει το 52%. Είναι ενδιαφέρον ότι τα άλας του συμπλόκου εξα-αμίνης σχηματίζεται απευθείας στους 293K μέσω της αντίδρασης MgCl_2 και NH_3 , χωρίς το ενδιάμεσο σχηματισμό συμπλόκων αλάτων μόνο- και δι- αμίνης, όπως $[\text{Mg}(\text{NH}_3)\text{Cl}_2]$, $[\text{Mg}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$. Αυτό δείχνει ότι υπάρχει ένα σημαντικό φράγμα ενεργοποίησης για τον σχηματισμό συμπλόκων αλάτων αμίνης με χαμηλό αριθμό ένταξης.[83]



Σχήμα 3.14 Χρήση μεταλλικών υδριδίων για την αποθήκευση της αμμωνίας [82]

Αυτές οι μεταλλικές αμίνες έχουν μεγάλη βαρυμετρική πυκνότητα υδρογόνου περίπου 10 wt %. Ένα άλλο πλεονέκτημα της χρήσης μεταλλικών αμινών για την αποθήκευση αμμωνίας είναι ότι η φαινόμενη τοξικότητα τους είναι πολύ χαμηλή, είναι συγκρίσιμη με εκείνες της βενζίνης και της μεθανόλης. Για παράδειγμα, το $\text{Mg}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ έχει φαινόμενη τοξικότητα (AT), όπως αυτή μετράται με δείκτη το αντίστροφο του IDLH (Immediately Dangerous to Life and Health: το βαθμό κατά τον οποίο ένα υγιές άτομο μπορεί να εκτεθεί για 30 λεπτά χωρίς να υποστεί μόνιμες βλάβες στην υγεία του) 4,65 που είναι πολύ χαμηλότερη από εκείνες του υδατικού διαλύματος 35 % κ.β. NH_3 (AT=4133) ή της υγρής NH_3 (AT=27000). Η αμμωνία από τις μεταλλικές αμίνες μπορεί να απελευθερωθεί μέσω της διαδικασίας εκρόφησης. Η εκρόφηση της από το $\text{Ca}(\text{NH}_3)_8\text{Cl}_2$ μπορεί να πραγματοποιηθεί σε σχετικά χαμηλή θερμοκρασία περίπου 60°C, οδηγώντας σε υψηλή πίεση ατμών αμμωνίας 0,7 bar σε θερμοκρασία δωματίου.[80]

Όπως φαίνεται στο σχήμα 3.14, στο εγγύς μέλλον υπάρχουν καλές προοπτικές για την αποθήκευση, μεταφορά και χρήση της NH_3 με τη χρήση στερεών υλικών.

Βοροϋδρίδια μετάλλων: Τα βοροϋδρίδια μετάλλων, όπως τα LiBH_4 , $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ και $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$, είναι γνωστά για την υψηλή του ικανότητα αποθήκευσης υδρογόνου. Ωστόσο, οι υψηλές θερμοκρασίες απελευθέρωσης υδρογόνου και τα πιθανά τοξικά υποπροϊόντα τους έχουν περιορίσει τις πρακτικές εφαρμογές τους. Για να αντιμετωπιστούν αυτές οι προκλήσεις, η ερευνά έχει επικεντρωθεί στο σχηματισμό συμπλόκων αμίνης αυτών των μεταλλικών βοροϋδρίδιων, τα οποία μπορούν να απορροφήσουν αποτελεσματικά την αμμωνία. Οι αντιδράσεις για τον σχηματισμό συμπλοκών αμίνης περιλαμβάνουν την αντίδραση μεταλλικών βοροϋδρίδιων με αμμωνία.[82]



Υλικά με βάση το πρωτόνιο: Αυτά τα υλικά συμπεριλαμβανομένου του H^+ , αντιδρούν με το μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων της NH_3 τόσο στην ατμόσφαιρα όσο και στο νερό, οδηγώντας στο σχηματισμό ιόντων αμμωνίου ακόμη και σε θερμοκρασία δωματίου. Αυτά τα υλικά μπορούν να δημιουργήσουν NH_4^+ μέσω της αντίδρασης:



Το Μ αντιπροσωπεύει ουσίες, όπως NH_4SO_4 , $\text{Zr}(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})$. Η απορρόφηση της αμμωνίας σε αυτά τα υλικά είναι μια εξώθερμη αντίδραση. Η τυπική μεταβολή της ενθαλπίας ΔH_0 για υλικά που βασίζονται σε πρωτόνια είναι -109 kJ/mol NH_3 . Οι απόλυτες τιμές του ΔH_0 είναι σημαντικά υψηλότερες σε σύγκριση με εκείνης των αλογονιδίων μετάλλων και των βοροϋδρίδιων μετάλλων. Το H^+ του NH_4HSO_4 , αντιδρά με το μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων της NH_3 σχηματίζει έναν δεσμό ένταξης..[83]

Πορώδη υλικά: Υλικά με μεγάλη επιφάνεια και πορώδη δομή υπόσχονται σημαντικά για την αποθήκευση NH_3 . Για ένα υλικό όπως ο ζεόλιθος 13X, οι τυπικές μεταβολές της ενθαλπίας απορρόφησης της NH_3 κυμαίνονται από -30 ως -49 kJ/mol NH_3 , που βρίσκονται πολύ κοντά στις τιμές που προσδιορίζονται για τα $\text{Li}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}$, $\text{Ca}(\text{NH}_3)_8\text{Cl}_2$, $\text{Mn}(\text{NH}_3)_8\text{Cl}_2$, $\text{Sr}(\text{NH}_3)_8\text{Cl}_2$, $\text{Ba}(\text{NH}_3)_8\text{Cl}_2$, $\text{Li}(\text{NH}_3)_2\text{BH}_4$, $\text{Na}(\text{NH}_3)_2\text{BH}_4$ και $\text{Ca}(\text{NH}_3)_2(\text{BH}_4)_2$. Η NH_3 μπορεί να προσροφήσει αποτελεσματικό σε ζεόλιθους μέσω ηλεκτροστατικής έλξης. Επίσης, τα ομοιοπολικά οργανικά πλαίσια (COFs) αντιπροσωπεύουν πορώδη κρυσταλλικά υλικά κατασκευασμένα από ελαφρά στοιχεία που συνδέονται με ισχυρούς ομοιοπολικούς δεσμούς. Μεταξύ αυτών, το COF-10 παρουσιάζει ικανότητα πρόσληψης (15 mmol/g, 298 K, 0,1 Mpa).[83]

Νερό: Τέλος, άλλη μια μέθοδος αποθήκευσης αμμωνίας είναι μέσω διάλυσης σε νερό. Το νερό εμφανίζει υψηλές πυκνότητες αποθήκευσης NH_3 32 wt% και 28 Kg/100 L. Η μεγάλη διαλυτότητα της αμμωνίας στο νερό οφείλεται στο γεγονός ότι τα υδρογόνα του νερού είναι ελαφρώς θετικά φορτισμένα ($\text{H}^{\delta+}$), ενώ το άζωτο της αμμωνίας ελαφρώς αρνητικά ($\text{N}^{\delta-}$) με αποτέλεσμα το σχηματισμό δεσμών υδρογόνου μεταξύ των δύο μορίων. Είναι ευρέως γνωστό ότι σε βιομηχανικές εγκαταστάσεις χρησιμοποιούνται μεγάλες ποσότητες νερού για την απορρόφηση της αμμωνίας ώστε να μειωθεί η διαρροή της στην ατμόσφαιρα. Πάντως, η

διαλυτότητα της NH_3 στο H_2O μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας ενώ η συγκέντρωση των ατμών της σε ισορροπία με το υδατικό της διάλυμα είναι γραμμική συνάρτηση της συγκέντρωσης της στην υδατική φάση. [83]

Κεφάλαιο 4

Διάσπαση αμμωνίας και παραγωγή υδρογόνου

Σε αυτό το κεφάλαιο θα προσπαθήσουμε να εμβαθύνουμε στην διαδικασία διάσπασης της αμμωνίας, μια βασική μέθοδο για την παραγωγή υδρογόνου. Η διάσπαση της αμμωνίας σε άζωτο και υδρογόνο είναι μια σημαντική διεργασία για την παραγωγή βιώσιμης ενέργειας. Αυτή η διεργασία μπορεί να εκτελεστεί τόσο σε μεγάλη κλίμακα όσο και σε τοπική μικρή κλίμακα. Στις μεγάλης κλίμακας εγκαταστάσεις, αξιοποιούνται κατάλληλοι καταλυτές για την επιτάχυνση της ενδόθερμης αντίδρασης διάσπασης. Αυτοί οι καταλυτές, συχνά αποτελούνται από μέταλλα μετάπτωσης, όπως το νικέλιο, ρουθίνιο ή ενώσεις με βάση τον σίδηρο. Η επιλογή του καταλυτή είναι μεγάλης σημασίας, καθώς επηρεάζει την αποτελεσματικότητα της διεργασίας και τη συνολική οικονομική αποδοτικότητα. Αντίθετα, οι μικρής κλίμακας εγκαταστάσεις προσφέρουν μια αποκεντρωμένη, ευέλικτη προσέγγιση για την διάσπαση της αμμωνίας, καλύπτοντας λειτουργίες μικρότερης κλίμακας και εξειδικευμένες εφαρμογές. Ανεξάρτητα από την κλίμακα, η αποτελεσματικότητα της διάσπασης της αμμωνίας εξαρτάται από την περιτλοκή αλληλεπίδραση μεταξύ των ιδιοτήτων του καταλυτή, των συνθήκων αντίδρασης και των εισροών ενέργειας.

4.1 Μέθοδοι διάσπασης της αμμωνίας

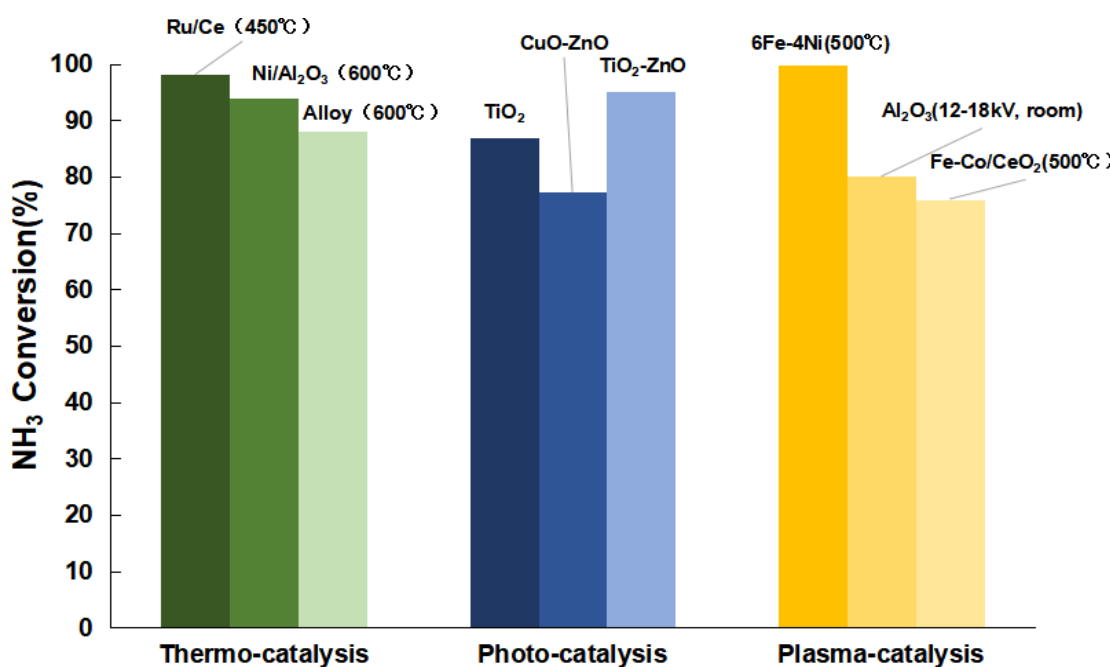
Οι μέθοδοι διάσπασης της αμμωνίας και απομάκρυνσης της παραμένουσας αμμωνίας από το παραγόμενο αέριο μίγμα είναι κρίσιμες για την χρησιμοποίηση της ως φορέα υδρογόνου σε κυψέλες καυσίμου. Οι θεωρητικές τιμές μετατροπής της NH_3 σε κατάσταση ισορροπίας, υπολογίζονται ότι είναι μεταξύ 99,74% και 99,84% σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται από 773 έως 823 K και πίεση 0,1 Mpa. Αυτό σημαίνει ότι στο παραγόμενο μίγμα αερίων παραμένουν 1300-800 ppm NH_3 . Η συγκέντρωση αυτή θα πρέπει να μειωθεί σε μικρότερη από 0,1 ppm, προκειμένου το προαναφερθέν μίγμα να είναι κατάλληλο για να χρησιμοποιηθεί ως τροφοδοσία σε κελί καυσίμου. Διάφοροι καταλυτές, όπως το Ru, Fe, Ni, Co και αμίδιο του νατρίου (NaNH_2) έχουν ερευνηθεί για τη διάσπαση της αμμωνίας, με αναφορές καταλυτών που βασίζονται σε Ru να επιτυγχάνουν μετατροπή έως και 99,8%, κοντά στην τιμή χημικής ισορροπίας.[84]

Η διάσπαση της αμμωνίας αποτελεί βασικό βήμα στη διαδικασία αξιοποίησης της ως φορέα υδρογόνου. Ωστόσο, η πρόοδος αυτή των τεχνολογιών δεν είναι ομοιόμορφη.[86] Τα κυρία εμπόδια στη χρήση NH_3 ως φορέα H_2 έγκειται στη διασφάλιση ότι τόσο η αποθήκευση της NH_3 όσο και ο επακόλουθος διαχωρισμός του προκύπτοντός H_2 είναι ενεργειακά αποδοτική.[85] Αν και οι δυνατότητες παραγωγής υδρογόνου και αμμωνίας καλύπτουν επαρκώς τη ζήτηση, η υπάρχουσα τεχνολογία διάσπασης της αμμωνίας αποτυγχάνει να διευκολύνει τη μαζική παραγωγή υδρογόνου με την απαιτούμενη καθαρότητα, με συνέπεια η διάσπαση της αμμωνίας να αναδύεται ως πιθανό εμπόδιο στην αλυσίδα εφοδιασμού του υδρογόνου, ωστόσο τα τελευταία χρονιά, η πρωτοποριακή ερευνά έχει προτείνει νέες πολλά υποσχόμενες μεθόδους και υλικά για τη δέσμευση της αμμωνίας.[86]

Στο πλαίσιο αυτό, έχουν προκύψει διάφορες μέθοδοι για την παραγωγή καθαρού H_2 , συμπεριλαμβανομένης της θερμοκαταλυτικής, της φωτοκαταλυτικής, της καταλυτικής με χρήση πλάσματος και της ηλεκτροκαταλυτικής διάσπασης της NH_3 . Το σχήμα 4.1 απεικονίζονται τα πλεονεκτήματα και οι προκλήσεις/μειονεκτήματα κάθε μεθόδου. Η κατανόηση αυτών των μεθόδων είναι υψηλής σημασίας για την αξιολόγηση των σημερινών δυνατοτήτων των τεχνολογιών μετατροπής NH_3 σε H_2 . Το σχήμα 4.2 συγκρίνει την αποτελεσματικότητα διαφορετικών τεχνικών προσεγγίσεων για την διάσπαση της αμμωνίας, λαμβάνοντας υπόψη διαφορετικές συνθήκες για την διευκόλυνση μια συνολικής αξιολόγησης.[86]

Ammonia Decomposition				
Technical targets: ✓ Clean production process ✓ Efficient and low-cost catalyst ✓ Reactors for safe production that can be applied on a large scale				
Methods	Thermocatalytic decomposition	Photocatalytic decomposition	Electrocatalytic decomposition	Non-Thermal Plasma-catalytic decomposition
Advantages	High conversion rate; Simple process; Technology mature.	Clean reaction process, no contamination; High conversion rate; Mild operating conditions; The catalyst is recyclable.	Less energy is consumed than hydrolysis to produce hydrogen; Mild operating conditions; More potential application prospects.	Quickly create high-temperature reaction conditions; The catalyst has higher dispersibility; Improve the internal energy of reactant molecules and accelerate the reaction; Strong synergy with the catalyst; The catalyst heating rate is high.
Challenges	Too high a temperature causes the catalyst to coke and reduce efficiency; Starting time can not meet the requirements of the engine; Time delay, inefficiency; High demand for external heating and high reaction cost.	The performance of the photocatalyst is too weak; The photocatalyst has the limitations of complex synthesis process, low surface area, insufficient activity, low stability and high band gap.	Slow speed and limited practical use; Poor performance associated with highly utilized precious metal loads; Expensive electrocatalysts; The use of monometallic catalysts is unstable.	The energy produced by the plasma is too much to consume; Relatively high heat loss due to conduction leads to low energy efficiency; Low catalyst target selectivity.
R&D focus	Construction of morphologically or nanostructure-controllable heterophane catalysts; Look for highly efficient, inexpensive, stable and reactive catalysts; Research and development of catalyst carriers with high dispersion and good stability; Introduce good catalyst additives.	Photocatalyst activity, stability and excellent selectivity; Fabrication of new Z-scheme heterostructures to minimize nitrogen oxide formation; Increase H ₂ production to control decomposition products; Development and utilization of semiconductor-based catalysts.	Good catalytic activity, good selectivity and long-term stability; Low-cost and efficient electrocatalyst; Design nano-catalysts that uniquely modify surface chemistry, electronic structure, electroactive sites, and conductivity.	A new type of reactor combined with a catalyst; The choice of catalyst with high efficiency, low cost, high selectivity and high stability; Optimization and design of reactor types.

Πίνακας 4.1 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα από διάφορες μεθόδους αποσύνθεσης της αμμωνίας [86]

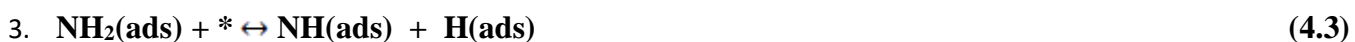


Σχήμα 4.1 Σύγκριση διάφορων τεχνικών μεθόδων αποσύνθεσης αμμωνίας. [86]

4.2 Θερμοκαταλυτική μέθοδος διάσπασης

Η θερμική διάσπαση ή η καταλυτική πυρόλυση είναι η πιο κοινή τεχνική που χρησιμοποιείται για την παραγωγή υδρογόνου από αμμωνία. Μπορεί να πραγματοποιηθεί με ή χωρίς την παρουσία καταλυτή, καθώς η παρουσία του καταλυτή επιτρέπει την μείωση της θερμοκρασίας που απαιτείται για την διάσπαση.[87] Η απαίτηση για υψηλή θερμοκρασία αποδίδεται στους ισχυρούς δεσμούς υδρογόνου που αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων της αμμωνίας, οι οποίοι απαιτούν σημαντική ενέργεια για τη διάσπαση τους. [86] Επομένως, η διάσπαση της αμμωνίας για την παραγωγή υδρογόνου χωρίς καταλυτή δεν είναι ενεργειακά πρακτική, καθώς η απαίτηση για υψηλές θερμοκρασίες οδηγεί σε μεγάλη κατανάλωση ενέργειας ενώ παρουσιάζει χαμηλό ρυθμό αντίδρασης. Για την αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος, έχουν μελετηθεί διάφοροι καταλυτές ώστε να επιτευχθεί ταχύτερη κινητική της διάσπασης της αμμωνίας.

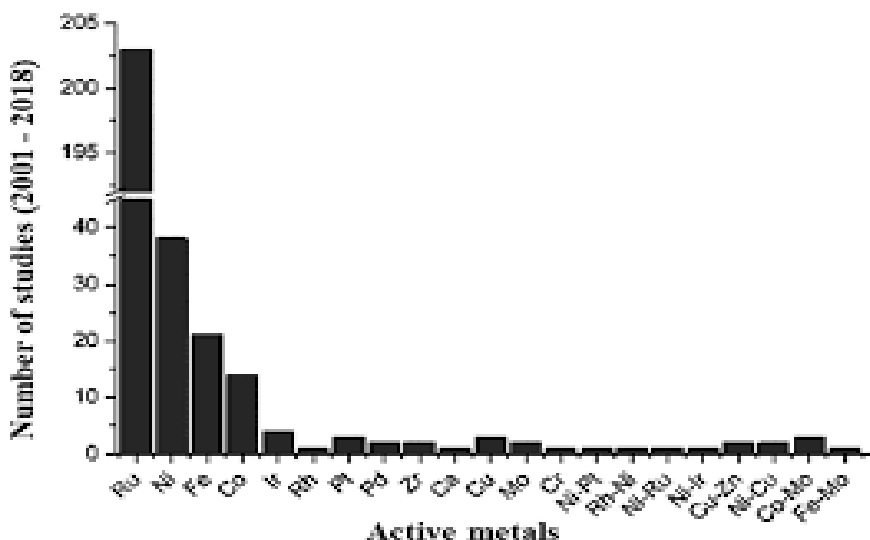
Η καταλυτική διάσπαση της αμμωνίας περιλαμβάνει σειρά βημάτων όπου τα μόρια αμμωνίας προσροφούνται στις ενεργές θέσεις του καταλυτή, συμμετέχοντας σε μια σειρά αντιδράσεων, συμπεριλαμβανομένης της αφυδρογόνωσης και της ανασυνδυαστικής εκρόφησης. Η διάσπαση της NH_3 είναι γνωστή ως ενδόθερμη αντίδραση. Αυτή η διαδικασία συμβαίνει σε διαφορετικά στάδια. Αρχικά, η μοριακή προσρόφηση της NH_3 δημιουργεί NH_3^* στις ενεργές θέσεις των μεταλλικών καταλυτών.[86] Στη συνέχεια, η προσροφημένη αμμωνία υφίσταται σταδιακή αφυδρογόνωση στην επιφάνεια του ενεργού μετάλλου που ακολουθείται από ανασυνδυασμό δυο ατόμων N(ad) και δυο H(ad) για να σχηματιστεί N_2 και H_2 , ακολουθούμενα από εκρόφηση.[88]



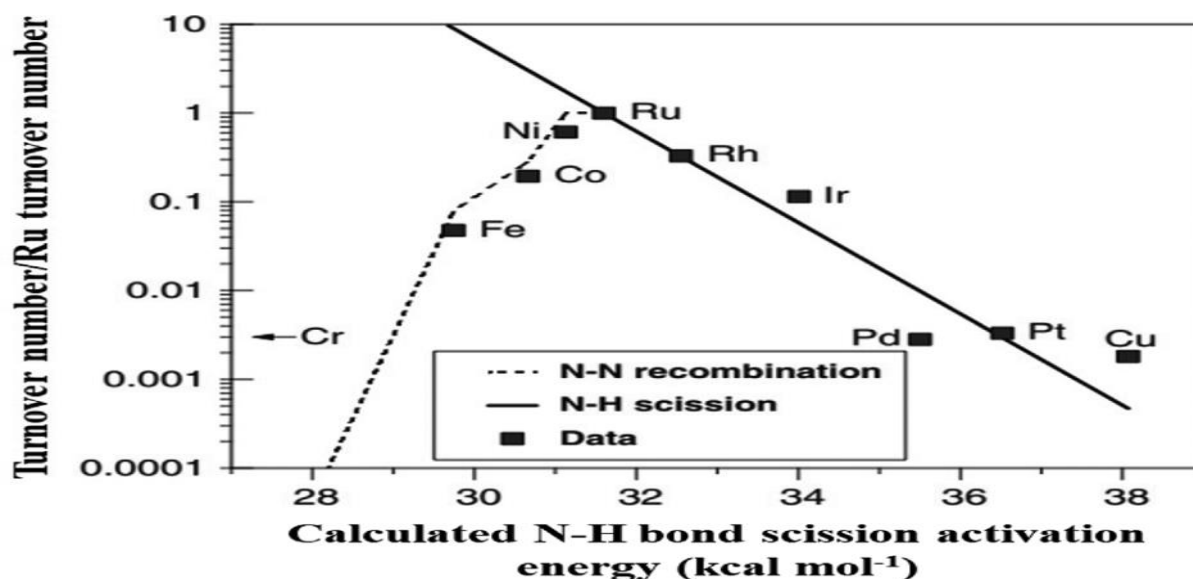
Το βήμα με τον πιο αργό ρυθμό μεταξύ των προαναφερθέντων έξι βημάτων αναφέρεται ως το βήμα περιορισμού του ρυθμού. Η κινητική της αποσύνθεσης της αμμωνίας ποικίλλει ανάλογα με τον καταλυτή που χρησιμοποιείται, με τον μηχανισμό αντίδρασης να επηρεάζεται από την σύνθεση, την μικροδομή και τις συνθήκες αντίδρασης του καταλυτή. Για παράδειγμα, η εκρόφηση αζώτου προσδιορίζεται ως το στάδιο περιορισμού του ρυθμού για τους καταλυτές Fe και Ni, ενώ για τα Rh, Pd και Pt, η διάσπαση των δεσμών N-H θεωρείται το στάδιο περιορισμού του ρυθμού.[90] Η ενέργεια ρόφησης του αζώτου στην επιφάνεια του δραστικού μετάλλου καθορίζει και την ταχύτητα της διάσπασης της NH_3 . Η ενέργεια αυτή θα πρέπει να είναι αρκετά υψηλή ώστε να συμβεί η αφυδρογόνωση των NH_x ειδών αλλά και αρκετά χαμηλή ώστε να επιτρέπει την εκρόφηση του N_2 (Αρχή του Le Chatelier). Όσον αφορά τη σύγκριση διαφορετικών ενεργών μετάλλων, το σχήμα 4.2 δείχνει τον αριθμό των σχετικών άρθρων που έχουν δημοσιευθεί τα τελευταία χρόνια (περίοδος 2001-2018) αναδεικνύοντας ότι οι καταλύτες με δραστικό μέταλλο το Ru παρουσιάζουν το μεγαλύτερο επιστημονικό ενδιαφέρον.

Στο σχήμα 4.3 φαίνεται η συσχέτιση μεταξύ του ρυθμού διάσπασης της αμμωνίας σε διάφορα μέταλλα και του σχετικού ρυθμού διάσπασης του δεσμού N-H και του ανασυνδυασμού N-N όπως εκτιμάται από τη σχέση Blowers-Masel. Αυτό το σχήμα παρέχει μια ακόμη εξήγηση της υψηλής δραστικότητας των καταλυτών Ru για την αντίδραση διάσπασης της NH_3 . Στους σχετικούς υπολογισμούς ως στάδιο ελέγχου του ρυθμού έχει θεωρηθεί είτε η διάσπαση του πρώτου δεσμού N-H του μορίου της NH_3 είτε η εκρόφηση των ανασυνδυασμένων ατόμων N(ads) . Η διάσπαση του πρώτου δεσμού N-H του μορίου NH_3 απαιτεί την

υψηλότερη ενέργεια, οπότε εάν η ενέργεια διάσπασης του πρώτου δεσμού N-H του μορίου NH_3 είναι υψηλότερη από την ενέργεια εκρόφησης των ανασυνδυασμένων ατόμων N(ads), η διάσπαση του πρώτου δεσμού N-H είναι το στάδιο ελέγχου του ρυθμού, στην αντίθετη περίπτωση, αν δηλαδή απαιτείται υψηλότερη ενέργεια για την εκρόφηση των ατόμων του N αυτή θα είναι το στάδιο ελέγχου του ρυθμού.[88]



Σχήμα 4.2 Συλλογή ενεργών μετάλλων που μελετήθηκαν στην βιβλιογραφία διάσπασης της NH_3 από το 2001 έως το 2018 [88]



Σχήμα 4.3 Συσχέτιση μεταξύ του ρυθμού διάσπασης της NH_3 σε διάφορα μέταλλα και του σχετικού ρυθμού διάσπασης του δεσμού N-H και του ανασυνδυασμού N-N, όπως εκτιμώνται από τη συσχέτιση Blowers-Masel.[88]

Οι καταλύτες αποσύνθεσης της NH_3 περιλαμβάνουν ευγενή μέταλλα, μη ευγενή μέταλλα, καρβίδια και νιτρίδια, διμεταλλικούς και πολυμεταλλικούς καταλύτες, αμίδια και ιμίδια μετάλλων.[89] Οι Ganley et al [90], υπέθεσαν διαφορετικά βήματα καθορισμού του ρυθμού ανάλογα με το μέταλλο που χρησιμοποιείται στον καταλύτη. Έτσι, με βάση κάποια από τα μοντέλα τους προέβλεψαν ιδιαίτερα υψηλή δραστηριότητα για καταλύτες με τελλούριο, σελήνιο και μόλυβδο. Με βάση άλλα μοντέλα προέβλεψαν υψηλή δραστηριότητα για το κοβάλτιο και το νικέλιο ή για το παλλάδιο.[146] Ωστόσο, το ρουθένιο παρουσιάζει την υψηλότερη καταλυτική δραστηριότητα στην αποσύνθεση της NH_3 , αλλά οι προκλήσεις κόστους και

εμπορευματοποίησης περιορίζουν την ευρεία χρήση του. Επί του παρόντος, οι εμπορικοί καταλυτές για την διάσπαση της αμμωνίας αποτελούνται κυρίως από νικέλιο, με υπόστρωμα την αλουμίνη, λόγω των εξαιρετικών μηχανικών ιδιοτήτων, της θερμικής σταθερότητας και της οικονομικής του προσιτότητας. [89]

Τα τελευταία χρονιά, σημαντικές προσπάθειες έχουν γίνει στη μελέτη της κινητικής της διάσπασης αμμωνίας χρησιμοποιώντας ποικίλες καταλυτικές συνθέσεις για να αποσαφηνιστεί η έκφραση του ρυθμού αντίδρασης ώστε να γίνει κατανοητός ο μηχανισμός. Αρχικά, η διάσπαση της αμμωνίας θεωρούνταν ως αντίδραση πρώτης τάξης ή συνδυασμός κινητικής μηδενικής και πρώτης τάξης ανάλογα με τη θερμοκρασία. Πρόσφατες έρευνες έχουν αποκαλύψει ότι η αντίδραση επηρεάζεται από την παρουσία H_2 , υποδηλώνοντας μια εξάρτηση τόσο από τις συγκεντρώσεις αμμωνίας όσο και από τις συγκεντρώσεις υδρογόνου. Διαφορά μοντέλα, όπως αυτό τον Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson, το μοντέλο Temkin-Pyzhev και το μοντέλο Tamagu, έχουν χρησιμοποιηθεί για την περιγραφή του ρυθμού αντίδρασης.[91]

Πολυάριθμες μελέτες δείχνουν ότι η διάσπαση της αμμωνίας παρεμποδίζεται από την μερική πίεση του υδρογόνου, ιδιαίτερα σε χαμηλές θερμοκρασίες. Σε χαμηλές θερμοκρασίες και υψηλές μερικές πιέσεις υδρογόνου, ο ρυθμός διάσπασης της NH_3 περιγράφεται χρησιμοποιώντας το “μοντέλο Temkin-Pyzhev”[89]:

$$R_{NH_3} = k_1 \left[\left(\frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3} \right)^\beta - \frac{P_{N_2}}{k_{eq}^2} \left(\frac{P_{H_2}^3}{P_{NH_3}^2} \right)^{1-\beta} \right] \quad (4.8)$$

Όπου k_1 συμβολίζει τη σταθερά του ρυθμού. Το P_{NH_3} , P_{H_2} και P_{N_2} είναι οι μερικές πιέσεις (Pa) των NH_3 , H_2 και N_2 , αντίστοιχα, το β είναι η σταθερά προσαρμογής στο κινητικό μοντέλο Temkin-Pyzhev. Το k_{eq} είναι πολύ υψηλό και η αντιστροφή αντίδραση μπορεί να αγνοηθεί. Επόμενος, η εξίσωση, μπορεί γραφτεί ως [89]:

$$R_{NH_3} = k_1 \left(\frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3} \right)^\beta \quad (4.9)$$

$$k_1 = k_0 \exp \left(\frac{-E_a}{RT} \right) \quad (4.10)$$

Όπου το k_0 υποδηλώνει τον προεκθετικό παράγοντα. Το E_a υποδηλώνει την ενέργεια ενεργοποίησης ($J \text{ kmol}^{-1}$). Το R υποδηλώνει την παγκόσμια σταθερά των αερίων ($8,3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$). Το K_{eq} μπορεί να λυθεί με βάση την ακόλουθη εξίσωση[90]:

$$\log \left(\frac{1}{K_{eq}} \right) = \frac{2250.322}{T} - 0,8534 - 1.5104 \times \log T - 15.8987 \times 10^{-5} T + 14.8961 \times 10^{-8} T^2 \quad (4.11)$$

Σε χαμηλές μερικές πιέσεις H_2 και υψηλές θερμοκρασίες, ο ρυθμός αντίδρασης καθορίζεται μόνο από την μερική πίεση NH_3 ενώ δεν επηρεάζεται από την μερική πίεση H_2 . Αυτό το μοντέλο είναι γνωστό ως μοντέλο <<Tamura>> με της ακόλουθες εξισώσεις [89]:

$$R_{NH_3} = \frac{k_1 K P_{NH_3}}{1 + K P_{NH_3}} \quad (4.12)$$

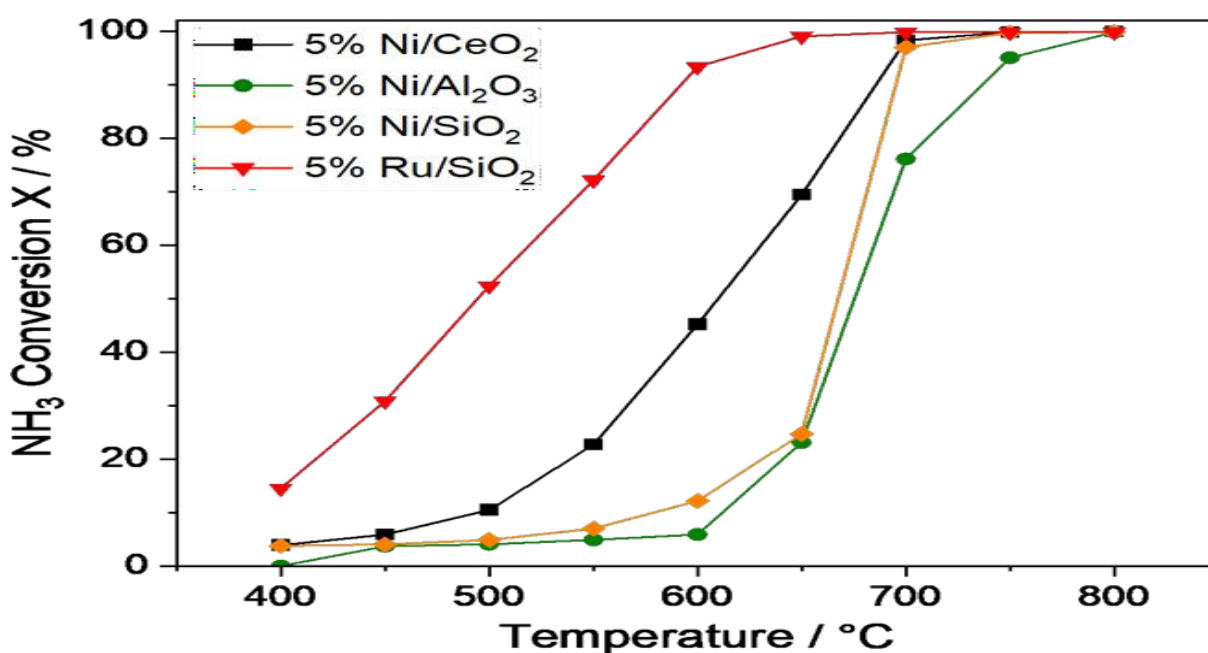
$$R_{NH_3} = \frac{k_1 K P_{NH_3}^2}{1 + K P_{NH_3}^2} \quad (4.13)$$

όπου K είναι η σταθερά ισορροπίας προσρόφησης.[89]

4.2.1 Καταλύτες

Όπως αναφέραμε, οι εμπορική καταλύτες που χρησιμοποιούνται για την θερμοκαταλυτική διάσπαση της αμμωνίας είναι αυτοί που αποτελούνται από νικέλιο ως ενεργή φάση που στηρίζεται σε αλουμίνα εξαιτίας της μηχανικής αντοχής και της θερμικής του σταθερότητας. Ενώ το ρουθίνιο παρουσιάζει την υψηλότερη καταλυτική δραστηριότητα, το κόστος του δημιουργεί πρόβλημα για την ευρεία χρήση του. Κατά συνέπεια, υπάρχει μια συντονισμένη προσπάθεια για την ανάπτυξη εναλλακτικών λύσεων χαμηλού κόστους με συγκρίσιμη αποτελεσματικότητα.[87] Ως επακολουθώ, η ερευνά σε καταλύτες μη ευγενών μετάλλων για την διάσπαση της αμμωνίας έχει συγκέντρωση σημαντική προσοχή για πιθανές βιομηχανικές εφαρμογές. Αξιοποιώντας τη γνώση των καταλυτικών ιδιοτήτων του σιδηρού στη σύνθεση αμμωνίας, έχει σημειωθεί πρόοδος στην ανάπτυξη καταλυτών διάσπασης με βάση το σίδηρο. Πάρα το γεγονός ότι επιδεικνύουν σχετικά καλή καταλυτική δραστηριότητα και είναι πιο οικονομικοί σε σύγκριση με τους καταλύτες με βάση το Ru, οι καταλύτες με βάση το σίδηρο είναι γνωστό ότι απενεργοποιούνται σε αρκετά υψηλές θερμοκρασίες αντίδρασης λόγω του σχηματισμού νιτριδίων. Πάντως, έχουν γίνει αξιοσημείωτες πρόοδοι και έχει διαπιστωθεί ότι τα συστήματα καταλυτών με βάση τον σίδηρο, ιδιαίτερα εκείνα που έχουν ως υπόστρωμα (φορέα) τον άνθρακα, παρουσιάζουν μεγάλη δραστηριότητα. Ωστόσο, απαιτούνται σχετικά υψηλότερες θερμοκρασίες αντίδρασης για την επίτευξη επαρκούς μετατροπής αμμωνίας σε σύγκριση με το Ru. [92]

Η αποτελεσματικότητα των καταλυτών διάσπασης της αμμωνίας δεν βασίζεται μόνο στην ενεργό φάση αλλά και στο υπόστρωμα και τους ενισχυτές. Γενικά, η δραστηριότητα του καταλυτή ενισχύεται από τους φορείς με μεγάλη επιφάνεια, που ευνοούν υψηλή διασπορά και μικρό μέγεθος μεταλλικών σωματιδίων, και την παρουσία δοτών ηλεκτρονίων, όπως είναι τα K, Cs και Ba. Ο φορέας όχι μόνο σταθεροποιεί το μέγεθος και τη μορφολογία των σωματιδίων του μετάλλου αλλά αυξάνει επίσης την έκθεση των ενεργών θέσεων και μπορεί να επηρεάσει την ηλεκτρονική δομή των υποστηριζόμενων μετάλλων. Συγκεκριμένα, η βασικότητα του καταλυτή ενισχύει την καταλυτική δραστηριότητα και την ικανότητα σχηματισμού δεσμών με άτομα αζώτου σε μια δεδομένη ενέργεια. Ενώ ορισμένα στοιχεία, όπως το Mg, Al ή το Ce, εξυπηρετούν και τους τρεις ρόλους, τα ευγενή μέταλλα λειτουργούν συνηθώς μόνο ως ενεργή φάση και τα μέταλλα των αλκαλίων λειτουργούν κυρίως ως ενισχυτές.[87]



Σχήμα 4.4 Μετατροπή αμμωνίας για καταλύτες νικελίου σε διαφορετικούς φορείς (Ru/SiO₂ έως αναφορά) [93]

Οι Tobias Weissenberger, et al (2024) μελέτησαν 4 διαφορετικούς καταλύτες (Ni/CeO_2 , $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$, Ni/SiO_2 και Ru/SiO_2), όπου η επιλογή του υποστρώματος αποδείχθηκε καθοριστική. Για να δοθεί ένα σημείο αναφοράς, επιλέχθηκε ένας καταλυτής ρουθηνίου που υποστηρίζεται σε οξείδιο του πυριτίου. Όπως φαίνεται στο σχήμα 4.4, σε σύγκριση με τον υποστηριζόμενο από πυρίτιο καταλυτή ρουθηνίου, οι καταλύτες με βάση το νικέλιο εμφάνισαν χαμηλότερη δραστηριότητα, ιδιαίτερα σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Ωστόσο, σε υψηλότερες θερμοκρασίες αντιδραστήρα, οι ρυθμοί μετατροπής της αμμωνίας αυξήθηκαν, με τους καταλύτες με βάση το νικέλιο να φτάσουν τελικά σε παρομοίους ρυθμούς μετατροπής με τον καταλυτή με βάση το ρουθίνιο. Όμως, ο βαθμός μετατροπής της αμμωνίας διέφερε σημαντικά μεταξύ των καταλυτών νικελίου που υποστηρίζονταν σε διαφορετικά υλικά. Ο υποστηριζόμενος από αλουμίνα καταλυτής παρουσίασε τον χαμηλότερο ρυθμό μετατροπής της αμμωνίας, ενώ ο υποστηριζόμενος από πυρίτιο καταλυτής παρουσίασε παρομοίους χαμηλούς ρυθμούς μετατροπής, ιδιαίτερα σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Μόνο σε θερμοκρασίες 700°C και άνω, ο καταλυτής με φορέα την σιλικά ξεπέρασε τον καταλυτή με φορέα την αλουμίνα. Αντίθετα, ο καταλυτής νικελίου με φορέα οξειδίου του δημητρίου έδειξε αξιοσημείωτα υψηλότερη δραστηριότητα, ειδικά σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Για παράδειγμα, στους 650°C , οι υποστηριζόμενοι από την σιλικά και αλουμίνα καταλυτές νικελίου πέτυχαν περίπου 20% μετατροπή αμμωνίας, ενώ ο υποστηριζόμενος από οξείδιο του δημητρίου έφτασε στο 70% μετατροπής αμμωνίας. Γενικά, στα διαφορά υποστρώματα, η σειρά δραστηριότητας παρατηρήθηκε ως $\text{CeO}_2 > \text{SiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3$. [93]

Οι Lucentini, et al (2019) παρατήρησε ότι οι καταλύτες Ni/CeO_2 και Ru/CeO_2 παρουσίασαν μεγαλύτερη δραστηριότητα στην διάσπαση της αμμωνίας από τους αντίστοιχους με φορέα την αλουμίνα. Επιπλέον, σημείωσαν τις υψηλότερες τιμές διάσπασης για καταλυτές νικελίου που υποστηρίζονται από δημητρία. [91] Το CeO_2 χρησιμοποιείται συνήθως ως φορέας ή ενισχυτής για καταλυτές διάσπασης αμμωνίας λόγω της αφθονίας των κενών θέσεων οξυγόνου. Έρευνες έχουν αποδείξει ότι το CeO_2 επηρεάζει την αγωγιμότητα του Ni , τις κενές θέσεις οξυγόνου στην επιφάνεια, τη βασικότητα και την αλληλεπίδραση νικελίου-φορέα. Έτσι μέσω ενός δότη ηλεκτρονίων στα σωματίδια του νικελίου μπορεί να μειωθεί η ενέργεια του δεσμού νικελίου - αζώτου και έτσι να ενισχυθεί η δραστηριότητα τα αποσύνθεσης της αμμωνίας. [93]

Οι Yin et al, εξέτασαν διαφορετικούς φορείς, όπως το MgO , TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 καθώς και νανοσωλήνες άνθρακα CNTs και την επίδραση που έχουν στη δραστηριότητα του Ru για την διάσπαση της αμμωνίας. Η σειρά δραστηριότητας με βάση τη μετατροπή της NH_3 βρέθηκε ως εξής: $\text{Ru/CNTs} > \text{Ru/MgO} > \text{Ru/TiO}_2 \approx \text{Ru/Al}_2\text{O}_3 \approx \text{Ru/ZrO}_2 > \text{Ru/AC}$, αποδεικνύοντας ότι ο καταλυτής με υπόστρωμα CNT είναι ο πιο ενεργός. Επίσης, η τροποποίηση με KOH έδειξαν μια αύξηση της μετατροπής της NH_3 σε H_2 σε καταλυτές RuK/CNTs όπου ήταν αρκετά υψηλή σε σχέση με τους Ru/CNT . [94]

Οι Hill και Torrente-Murciano, κατάφεραν να αποδείξουν ότι οι χρήσιμες Cs ως ενισχυτή σε καταλυτές Ru/CNT διευκολύναν την παραγωγή υδρογόνου από την αμμωνία σε χαμηλές θερμοκρασίες που συνδέεται με μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης. Αυτή η μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης οφείλεται στην μεταφορά ηλεκτρονίων, δηλαδή την ηλεκτρονική τροποποίηση του Ru , η οποία διευκόλυνε την εκρόφιση του N_2 . Η μεταφορά ηλεκτρονίων πιστοποιείται από την αλλαγή στη θερμοκρασία αναγωγής του ρουθηνίου με την αύξηση της ποσότητας του καυσίμου που συνεπάγεται στην ηλεκτρονική τροποποίηση και τον δυο στοιχείων κατά την επαφή. Ωστόσο, η ικανότητα του ρουθηνίου να διασπά το υδρογόνο επιτρέπει επίσης την αναγωγή και του καυσίμου κατά την άμεση επαφή, σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Τέλος, η υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα των CNT διευκολύνει την ηλεκτρονική τροποποίηση του ρουθηνίου από το καίσιο, οδηγώντας στην ενίσχυση της δραστηριότητας. [95]

Οι Kaname Okura et al, εξέτασαν τη προσθήκη σπάνιων γαιών σε καταλυτές $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$, όπου η σειρά αποτελεσματικότητας ήταν ως εξής: $\text{La} > \text{Nd} > \text{Pr} > \text{Y} > \text{Sm} > \text{Gd} > \text{Eu} > \text{Ce}$. Ο πιο δραστήριος καταλυτής ήταν εκείνος που είχε τροποποιηθεί με La καθώς εμφάνισε 92% μετατροπή αμμωνίας στους 550°C . Η βελτίωση της καταλυτικής δραστηριότητας με την προσθήκη των στοιχείων σπάνιων γαιών αποδόθηκε κυρίως στην μεταβολή των φυσικοχημικών ιδιοτήτων της δραστηρικής φάσης. [98] Επίσης, η διερεύνηση συστημάτων διμεταλλικών καταλυτών, συμπεριλαμβανομένων συνδυασμών όπως Fe-Ni , Fe-Co , Co-Ni και Co-Mo , παράλληλα με συστήματα ευγενών μετάλλων όπως Fe-Ru , Ni-Ru και Ni-Pt , έχει δείξει πολλά υποσχόμενη

ενίσχυση της καταλυτικής δραστηριότητας. Η ασθενέστερη αλληλεπίδραση μετάλλου-N που παρατηρήθηκε για τον χαλκό ώθησε στην ανάπτυξη καταλυτών διάσπασης της αμμωνίας με βάση το χαλκό ($\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) που παρουσίασαν αυξημένη δραστηριότητα. Η δραστηριότητα τους βελτιώθηκε περαιτέρω με τροποποίηση με Zn. Συνολικά, αυτά τα ευρήματα υπογραμμίζουν την δυσκολία του συσχετισμού μεμονωμένων φυσικοχημικών χαρακτηριστικών του καταλύτη με τη δραστηριότητα του και τονίζουν τον κεντρικό ρόλο της αλληλεπίδρασης μεταξύ των συνθήκων αντίδρασης και των δομικών χαρακτηριστικών του καταλύτη.[92]

Στη διαδικασία ανάπτυξης καταλυτών για τη θερμοκαταλυτική διάσπαση της NH_3 , θα πρέπει να ελέγχονται αρκετές παράμετροι. Το μέγεθος των σωματιδίων της ενεργής φάσης αποδείχθηκε ότι είναι υψίστης σημασίας καθώς η διάσπαση της αμμωνίας φαίνεται να είναι μια αντίδραση ευαίσθητη στην επιφανειακή δομή (structure sensitive reaction). Η προσεκτική επιλογή των υλικών που χρησιμοποιούνται ως φορείς και των τροποποιητών, όπως τα είδη που είναι δοτές ηλεκτρονίων (π.χ. αλκάλια), οδηγούν σε αυξημένη απόδοση κατά την διάσπαση της αμμωνίας αυξάνοντας την πυκνότητα ηλεκτρονίων στη μεταλλική δραστηριότητα. Η αγωγιμότητα των φορέων είναι μια άλλη παράμετρος που μπορεί να συμβάλει στη συστηματική χημική τροποποίηση. Επιπλέον, ο τρόπος επεξεργασίας / ενεργοποίησης αυτών των καταλυτών είναι μια σημαντική παράμετρος. Όλα αυτά τα χαρακτηριστικά βοηθούν στη βελτιστοποίηση των προσροφητικών ιδιοτήτων των υποψήφιων καταλυτών υλικών, ιδιαίτερα των Ru, Ni, Cu, Fe και Co, για την αμμωνία και την εκρόφιση των προϊόντων διάσπασης της, $\text{H}(\text{ads})$ και $\text{N}(\text{ads})$ ώστε να ξεπεραστούν οι περιορισμοί του ρυθμού. Αυτή η προσέγγιση θα μπορούσε να φέρει επανάσταση στη συστηματική προσέγγιση για ανάπτυξη καταλυτών στο μέλλον. Από την άλλη πλευρά, πιο ασυνήθιστα καταλυτικά συστήματα που βασίζονται σε αμίδια/ιμίδια μετάλλων και καρβίδια/νιτρίδια μετάλλων βρέθηκαν πρόσφατα ότι είναι ιδιαίτερα δραστικά για την διάσπαση της αμμωνίας, αναδεικνύοντας την πιθανότητα χρήσης τους ως νέων καταλυτών. [92]

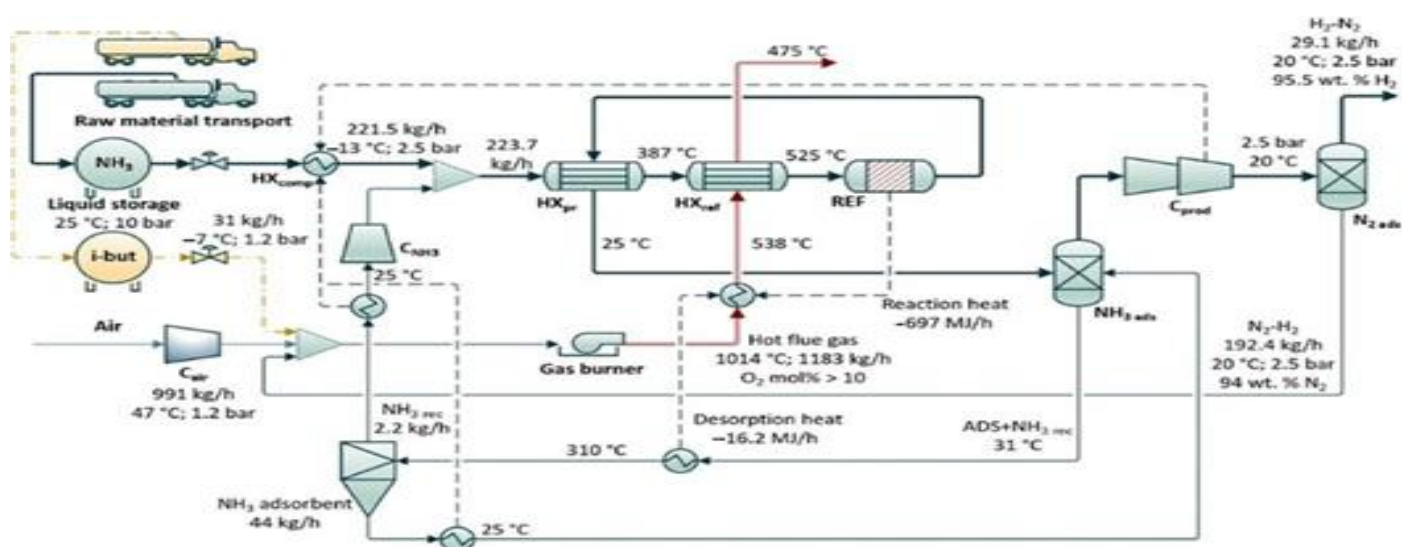
Τέλος, η κυμαινόμενη και εποχιακή φύση της παραγωγής και της προμήθειας ηλεκτρικής ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη στη βελτιστοποίηση και ανάπτυξη καταλυτών υλικών και κινητικών μελετών. Λαμβάνοντας υπόψη ότι η αμμωνία θα χρησιμεύει ως μέσο αποθήκευσης υδρογόνου, σε περιόδους υπερβολικής παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, δεν θα χρησιμοποιείται η διάσπαση της αμμωνίας και αντ' αυτής θα εκτελείται η σύνθεση αμμωνίας. Κατά τη διάρκεια περιόδων χαμηλής παροχής ηλεκτρικής ενέργειας, η θερμοκαταλυτική διάσπαση της αμμωνίας θα μπορούσε να απελευθερώνει υδρογόνο για πιθανή παραγωγή ενέργειας. Αυτό σημαίνει ότι στο μέλλον θα πρέπει να γίνει περισσότερη ερευνά για καταλυτές που μπορούν να αντέξουν σε δυναμικά μεταβαλλόμενες συνθήκες, όπως η λειτουργία σε διαφορετικές συνθήκες αντίδρασης (φορτία, θερμοκρασίες και πιέσεις) που εμφανίζονται στην εκκίνηση και τη διακοπή λειτουργίας του αντιδραστήρα. Επιπλέον, η διάσπαση της αμμωνίας διερευνάται συνήθως σε πιέσεις περιβάλλοντος για την ελαχιστοποίηση των θερμοδυναμικών περιορισμών. Έχει όμως φανεί ότι οι υψηλότερες πιέσεις αντίδρασης θα μπορούσαν να αυξήσουν τη βιομηχανική απαίτηση για παραγωγή συμπιεσμένου υδρογόνου χωρίς CO_x σε σημαντικά αυξημένους ρυθμούς. Έτσι, σε συνδυασμό με μεμβράνες διαχωρισμού υδρογόνου, η αποσύνθεση αμμωνίας υψηλής πίεσης θα μπορούσε να ανοίξει το δρόμο για μια υποδομή υδρογόνου που προέρχεται από την αμμωνία στο μέλλον.[92]

4.2.2 Διεργασίες διάσπασης της αμμωνίας για παραγωγή υδρογόνου

Όπως αναφέραμε πιο πάνω, η θερμοκαταλυτική διάσπαση της αμμωνίας είναι μια διαδικασία παραγωγής υδρογόνου παρουσία κατάλληλου καταλύτη που λαμβάνει χώρα σε υψηλές θερμοκρασίες και σχετικά χαμηλή πίεση. Οι θερμικές αντιδράσεις διάσπασης της αμμωνίας ξεκινούν σε θερμοκρασίες υψηλότερες από 773 K χωρίς να χρειάζονται καταλύτη, ενώ το μεγαλύτερο μέρος της καταλυτικής διάσπασης συμβαίνει παρουσία καταλύτη σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από 698 K, με υψηλότερη απόδοση περίπου 98-99%. Το γενικό διάγραμμα ροής της διεργασίας σε κλίμακες μεταξύ 10 KW και 100 MW που φαίνεται στο σχήμα 4.5 περιλαμβάνει τα ισοζύγια θερμότητας και μάζας του συστήματος. Η διαδικασία ξεκινά με την απελευθέρωση καθαρής αμμωνίας από την αποθηκευμένη υγρή αμμωνία με παροχή 221,5 kg/h (σε κλίμακα 500 KW) μέσω μιας βαλβίδας τροφοδοσίας (10-2,5 bar). Αρχικά προθερμαίνεται στον εναλλάκτη θερμότητας (HXpr) από το θερμό αέριο εξόδου του αντιδραστήρα και στη συνέχεια η θερμοκρασία του

αυξάνεται στους 525 °C με καύση στον καυστήρα (XPref) του αναμορφωτή. Το αέριο εξόδου διαχωρίζεται στη συνέχεια υπό πίεση με προσρόφηση αιώρησης πίεσης για την παραγωγή καθαρού υδρογόνου που τελικά παραλαμβάνεται στους 20 °C.[97]

Διάφορες τεχνολογίες αντιδραστήρα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την αντίδραση αποσύνθεσης αμμωνίας, όπως μικροκυμάτων, καταλυτικός, πλάσματος, μεμβράνης, πολλαπλών σταδίων, συνεχούς λειτουργίας σωληνοειδείς και σταθερής κλίνης, ασυνεχούς λειτουργίας και ρέουσας κλίνης. Η καταλυτική απόδοση ενός αντιδραστήρα σχετίζεται με τον τύπο και το μέγεθος του, τη μερική πίεση, την πτώση πίεσης και τις συνθήκες λειτουργίας, όπως ο ρυθμός ροής τροφοδοσίας της αμμωνίας, η μεταβολή της θερμοκρασίας στον αντιδραστήρα και ο ρυθμός απομάκρυνσης του προϊόντος. Γενικά, εκτός από τον τύπο του αντιδραστήρα, ο ρυθμός ροής της αμμωνίας, η μερική πίεση, οι διαστάσεις του αντιδραστήρα, η πτώση πίεσης, η θερμοκρασία διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στη ρύθμιση της συνολικής απόδοσης του καταλυτή και των συνθηκών λειτουργίας. Οι αντιδραστήρες που χρησιμοποιούνται σε θερμικές διεργασίες εκτός από την ανάπτυξη καταλυτικών υλικών απαιτούν επιπλέον έναν εναλλάκτη θερμότητας υψηλής θερμοκρασίας. Η ανάπτυξη της τεχνολογίας του αντιδραστήρα για την διάσπαση της αμμωνίας μπορεί να βελτιώσει την κινητική της αντίδρασης βελτιστοποιώντας το σχεδιασμό του αντιδραστήρα και τις σχετικές συνθήκες, πέραν της χρήσης κατάλληλων καταλυτών για την υπέρβαση των περιορισμών μεταφοράς θερμότητας και μάζας. Οι διάφορες στη μετατροπή μπορεί να επιτευχθούν παρουσία διαφόρων καταλυτών εξαρτώνται από της συνθήκες ροής αερίου, τις μεθόδους παρασκευής τους και τους τύπους των πρόδρομων υλικών που χρησιμοποιήθηκαν.[97]



Σχήμα 4.5 Σχηματικό διάγραμμα ροής διεργασίας της μετατροπής της αμμωνίας σε υδρογόνο και του διαχωρισμού και του καθαρισμού για το μοντέλο προσομοίωσης σε κλίμακα 500 kW με έξοδο υδρογόνο. Σημείωση: HXcomp= ψυγείο συμπιεστή, HXpr= προθερμαντήρας, HXref= αναμορφωτής, C= συμπιεστής, ads= προσροφητής. [97]

4.2.3 Αντιδραστήρες

Για την παραγωγή υδρογόνου, είναι επιθυμητό να χρησιμοποιηθούν συμπαγείς αναμορφωτές αμμωνίας για να έχουμε ένα ελαφρύ σύστημα και να ελέγχουμε εύκολα την εισερχόμενη ισχύ και τη θερμοκρασία σε όλη τη διαδικασία. Ως εκ τούτου, είναι απαραίτητο να αναπτυχθούν καινοτόμοι αντιδραστήρες για υψηλότερη απόδοση και αποτελεσματικότερη παραγωγή υδρογόνου. Μια μεγάλη ποικιλία αντιδραστήρων έχει αναπτυχθεί για την αποτελεσματική ακινητοποίηση στερεών καταλυτών, όπως συμβατικοί αντιδραστήρες σταθερής και ρευστοποιημένης κλίνης ή, πιο πρόσφατα, χρησιμοποιώντας μονολιθικούς αντιδραστήρες, αντιδραστήρες μεμβράνης και μικρό αντιδραστήρες. [98] Οι συμβατικοί όπως οι αντιδραστήρες σταθερής κλίνης ενίσχυσαν τη μετατροπή αυξάνοντας τη θερμοκρασία τροφοδοσίας στο εύρος των 600–900 C. Ωστόσο, οι αντιδραστήρες σταθερής κλίνης, ως οι πιο συνηθισμένοι αντιδραστήρες καταλυτικής

αναμόρφωσης για την παραγωγή υδρογόνου, αντιμετωπίζουν προβλήματα, όπως η κακή συμπεριφορά μεταφοράς θερμότητας και μάζας, η σημαντική μεταβολή θερμοκρασίας από την είσοδο ως την έξοδο και η πυροσυσσωμάτωση του καταλύτη.[97] Νέες κατηγορίες αντιδραστήρων, όπως αντιδραστήρες μικρό-καναλιών και μεμβρανών, έχουν δείξει πολλά υποσχόμενες επιδόσεις στην παραγωγή υδρογόνου για εφαρμογές κυψελών καυσίμου. Οι μικρό αντιδραστήρες είναι συμπαγείς σε μέγεθος και έχουν υψηλή απόδοση λόγω του υψηλού βαθμού ανάμειξης και των μικρών διαδρομών διάχυσης που οδηγούν σε υψηλότερους ρυθμούς μεταφοράς μάζας και θερμότητας.[98]

Επιπλέον, για να σχεδιαστούν αποτελεσματικοί αντιδραστήρες απαιτείται η διερεύνηση της κινητικής της αντίδρασης αερίου-στερεού (π.χ. διάσπαση αμμωνίας), γι' αυτό η συνολική διεργασία θα πρέπει να λειτουργεί σε συνθήκες κινητικού ελέγχου με αμελητέα αντίσταση μεταφοράς μάζας. Οι κινητικές πληροφορίες είναι επίσης απαραίτητες για την επιλογή του καλύτερου καταλύτη και τη συγκριτική μελέτη διαφορετικών καταλυτικών αντιδραστήρων με διαφορετικές διαμορφώσεις. Ωστόσο, οι αξιόπιστες κινητικές παράμετροι είναι δύσκολο να μετρηθούν σε συμβατικούς αντιδραστήρες. Από την άλλη πλευρά, οι μικρό αντιδραστήρες είναι εξαιρετικές πλατφόρμες για την παρακολούθηση της επίδρασης της δυναμικής των ρευστών και της μεταφοράς μάζας στους κινητικούς ρυθμούς λόγω της απλής γεωμετρίας και μικρής κλίμακα.[98]

Οι μονολιθικοί αντιδραστήρες για την διάσπαση της αμμωνίας για παραγωγή υδρογόνου είναι δομές που αποτελούνται από κανάλια (ίσια, κυματιστά ή πτυχωτά) μέσα σε ένα τμήμα υλικού, το οποίο μπορεί να είναι αδρανές ή καταλυτικό. Οι αδρανείς μονόλιθοι έχουν τοιχώματα καναλιού που είναι επικαλυμμένα ή εμποτισμένα με καταλύτη, σχηματίζοντας έναν μονολιθικό αντιδραστήρα. Το σχήμα μπορεί να είναι η κηρήθρα, οι διάφορες παραλλαγές όπως διασυνδεδεμένες ίνες. Τα πλεονεκτήματα τους είναι η μικρή πτώση πιέσεις, η υψηλή γεωμετρική επιφάνεια, η στιβαρότητα, η αντοχή και χαμηλό βάρος. Τα κανάλια έχουν μέγεθος μικροσκοπικής κλίμακας, παρέχοντας οφέλη παρόμοια με εκείνα των αντιδραστήρων μικροκαναλιών. Επιστήμονες καταφέραν να πέτυχουν 99% διάσπαση της αμμωνίας χρησιμοποιώντας κεραμικό μικρό αντιδραστήρα με μονόλιθο αποτελούμενο από καρβίδιο του πυριτίου SiC και ενεργή φάση Ru αποτελούμενος από διασυνδεδεμένους μικρό πόρους (0,75-7,2 mm), όπου απέδωσαν υψηλότερες μετατροπές λόγω του αυξημένου χρόνου παραμονής της ροής.[99]

Οι Lu et al (2006), ανέπτυξαν έναν αντιδραστήρα από μικρό ίνες συνθέτης κλίνης όπου η δομή του καταλύτη αποτελούταν από διασυνδεδεμένες ίνες νικελίου, καταφέροντας μετατροπή 99% στους 600 °C σε όγκο κλίνης 0,5 cm, διατηρώντας την απόδοση σταθερή για 100 ώρες.[100] Από την άλλη μεριά, οι Liu et al (2007), ανέπτυξαν μια χημικά τροποποιημένη εκδοχή του καταλύτη από μικρό ίνες ενισχύοντας τις ίνες Ni με Al₂O₃ και CeO₂. Αυτός ο αντιδραστήρας πέτυχε μετατροπή 99,4% στους 650 °C.[101] Οι Wang et al (2009), ανέπτυξαν έναν αντιδραστήρα μικρής κλίμακας πυρόλυσης της αμμωνίας που ο καταλύτης του αποτελούνταν από μικρό ίνεςNi/Al₂O₃ ενισχυμένες με CeO₂ και επέτυχαν μετατροπή 99,9% και παραγωγή υδρογόνου σε μια διάρκεια 300 ωρών.[103] Οι Plane et al (2010), κατασκεύασαν έναν κυψελοειδή μονολιθικό αντιδραστήρα χρησιμοποιώντας έναν μονόλιθο κορδιερίτη επικαλυμμένο με καταλύτη Ni/Al₂O₃, ο οποίος πέτυχε πλήρη μετατροπή της αμμωνίας σε 600 °C.[103] Από τα παραπάνω προκύπτει ότι οι μονολιθικοί αντιδραστήρες, κυρίως εκείνοι με μικρο-ίνες, παρουσιάζουν μεγάλη αποτελεσματικότητα στην παραγωγή υδρογόνου μέσω της διάσπασης της αμμωνίας. Προσφέροντας υψηλότερους ρυθμούς μετατροπής, χαμηλότερες πτώσεις πίεσης και είναι κατάλληλοι για φορητές εφαρμογές. Όμως, προκλήσεις όπως η θερμική διαχείριση και η βελτιστοποίηση της καταλυτικής απόδοσης πρέπει να αντιμετωπιστούν για την πρακτική εφαρμογή τους.[99]

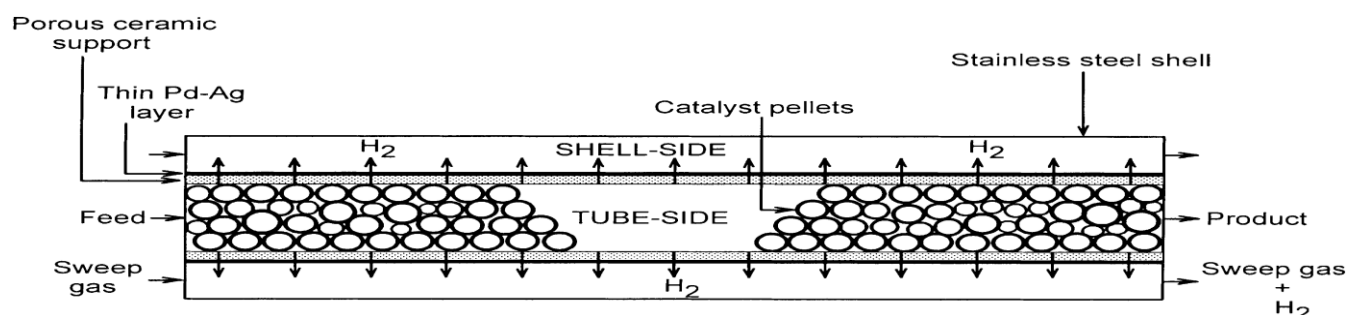
Την τελευταία δεκαετία οι καταλυτικοί αντιδραστήρες μεμβράνης, όπως αυτός που φαίνεται στο Σχήμα 4.7, έχουν λάβει αυξανόμενη προσοχή ως πολύ λειτουργικοί αντιδραστήρες. Η απόδοση ενός συμβατικού αντιδραστήρα μπορεί να βελτιωθεί με την προσθήκη ενός συστήματος μεμβράνης, το οποίο οδηγεί στην επίτευξη μιας μετατροπής πέρα από τους θερμοδυναμικούς περιορισμούς. Η εφαρμογή κενού στη διαπερατή πλευρά της μεμβράνης οδηγεί σε υψηλότερη ανάκτηση υδρογόνου και την ενισχυμένη μετατροπή αμμωνίας σε σύγκριση με τη μετατροπή θερμοδυναμικής ισορροπίας. Υπάρχουν διάφοροι τύποι

μεμβρανών (Σχήμα 4.8), όπως οι μικρό πορώδεις κεραμικές, οι κρυσταλλικές και οι άμορφες και οι μεμβράνες περοβσκίτη. Οι παράγοντες που επηρεάζουν τον διαχωρισμό που επιτυγχάνεται με κάποια μεμβράνη περιλαμβάνουν το υλικό της μεμβράνης, τη στεγανότητα και τη διάταξη της. Στην περίπτωση μεταλλικών μεμβρανών, το υδρογόνο που προσροφάτε στην επιφάνεια διασπάται σε δυο άτομα υδρογόνου που μπορούν να διαχυθούν μέσω του μεταλλικού πλέγματος.[97]

Μερικά ελκυστικά χαρακτηριστικά των αντιδραστήρων μεμβράνης είναι: ο συνδυασμός αντίδρασης και διαχωρισμού προϊόντων σε μία μονάδα, η μετατόπιση της ισορροπίας προς τα προϊόντα, οι ευνοϊκές επιδράσεις στη μετατροπή και την εκλεκτικότητα, ο έλεγχος της κατανομής των αντιδρώντων και το χαμηλό κόστος. Παρά τα σημαντικά πλεονεκτήματα των καταλυτικών αντιδραστήρων μεμβράνης, ακόμη δεν είναι πλήρως κατανοητός ο τρόπος λειτουργίας τους και η σχετική τεχνολογία περιορίζεται σε ορισμένα είδη αντιδράσεων και δεν χρησιμοποιείται εμπορικά. Οι M.E.E Abashar et al, κατάφεραν να μοντελοποιήσουν αντιδραστήρες μεμβράνης με καταλύτη $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ στους οποίους πρόσθεσαν ένα δεύτερο καταλύτη $\text{Ni}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ κατάλληλο για αντιδράσεις μεθανοποίησης, ώστε να απομακρύνουν μέρος του παραγόμενου υδρογόνου και να επιτύχουν πολύ υψηλότερο ρυθμό διάσπασης της αμμωνίας από εκείνους που ελήφθησαν από καταλυτικούς αντιδραστήρες σταθερής κλίνης. [104]

Όπως αναφέρθηκε, οι αντιδραστήρες μεμβράνης έχουν προταθεί για να ξεπεραστούν τα όρια που επιβάλλονται από τη χημική ισορροπία. , Για τη μετατόπιση αυτής της ισορροπίας έχουν δοκιμαστεί διαφορετικά υλικά μεμβράνης . Η απομάκρυνση του υδρογόνου μέσω συγκεκριμένων μεμβρανών, στην πραγματικότητα, μετατοπίζει την αντίδραση προς τα προϊόντα, οδηγώντας σε αύξηση της παραγωγής H_2 . Μεταξύ των υλικών που δοκιμάστηκαν για μεμβράνες, το παλλάδιο έχει αποδειχθεί ότι βελτιώνει πολύ τη μεταφορά υδρογόνου μέσα και έξω από τα πυρίμαχα μέταλλα. Επιπλέον, οι εκλεκτικές μεμβράνες H_2 που περιέχουν παλλάδιο επιτρέπουν τη λήψη εξαιρετικά καθαρού υδρογόνου το οποίο είναι άμεσα διαθέσιμο για χρήση.[105]

Από την άλλη μεριά, η απόδοση των καταλυτικών αντιδραστήρων σταθερής κλίνης έχει βελτιωθεί σημαντικά με την εισαγωγή διλειτουργικών καταλυτών που τοποθετούνται κατάλληλα στον αντιδραστήρα (είτε αναμεμειγμένοι είτε σε στρώματα. Ο σκοπός αυτών των καταλυτών και των ανάλογων χωροθετήσεων στους αντιδραστήρες μεμβράνης είναι να εισαγάγουν δευτερεύουσες αντιδράσεις προκειμένου να βελτιωθεί η απόδοση της πρωτογενούς (κύριας) αντίδρασης μέσω ενός μηχανισμού «απομάκρυνσης προϊόντος», δηλαδή προσθέτοντας έναν άλλο παράγοντα που θα βοηθήσει στη μετατόπιση της θερμοδυναμικής ισορροπίας. Οι υπερβολικές θερμοκρασίες είναι γνωστό ότι έχουν καταστροφικές επιπτώσεις στον καταλύτη και στη μηχανική και χημική σταθερότητα των μεμβρανών και των αντιδραστήρων, καθώς επίσης, το κόστος λειτουργίας ενέργειας είναι υψηλό σε υψηλές θερμοκρασίες.[104]



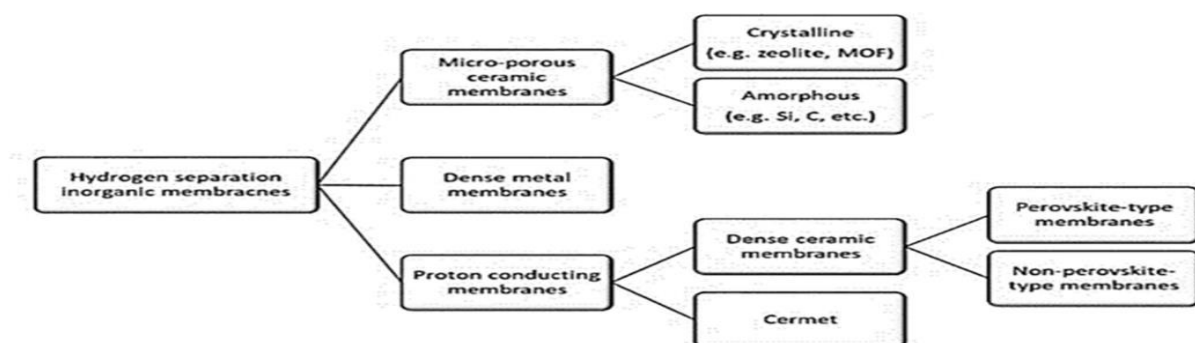
Σχήμα 4.6 Αντιδραστήρας συντρέχουσας καταλυτικής μεμβράνης [104]

Ο M.E.E Abashar, προσπάθησε να συγκρίνει έναν αντιδραστήρα μονής σταθερής κλίνης (FBR) και έναν αντιδραστήρα μεμβράνης μονής σταθερής κλίνης (FBMR) δείχνοντας ότι ο FBMR είναι ανώτερος από τον FBR και δίνει 60,48% μετατροπή αμμωνίας υψηλότερη από τον FBR. Ωστόσο, η μετατροπή της αμμωνίας στην έξοδο του FBMR ήταν μόλις 20,91% . Η αποτελεσματικότητα του FBMR περιορίζεται από την κινητική σε χαμηλές θερμοκρασίες. Τα αριθμητικά αποτελέσματα έδειξαν ότι ένας αντίστοιχος αντιδραστήρας τεσσάρων κλινών (MSFBMR) μπορεί να επιτύχει 100% μετατροπή αμμωνίας. Επίσης,

διαπιστώθηκε ότι η μεμβράνη παίζει τον πρωταρχικό ρόλο στη μετατόπιση της θερμοδυναμικής ισορροπίας. Αυτά τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η διαμόρφωση πολλαπλών κλινών έχει μια πολλά υποσχόμενη δυνατότητα να εφαρμοστεί με επιτυχία επιτόπου για εξαιρετικά καθαρή παραγωγή υδρογόνου.[106]

Μονάδες αντιδραστήρων που περιέχουν κοίλες ίνες, HFC, ως υπόστρωμα, έχουν ως αποτέλεσμα την βελτιώσει της αποτελεσματικότητας της καταλυτικής διαδικασίας λόγω ενός συνδυασμού παραγόντων: i) ομοιόμορφη κατανομή του καταλύτη στο υπόστρωμα, ii) στενότερη κατανομή χρόνου παραμονής, αποφεύγοντας ζητήματα που παρουσιάζονται από αντιδραστήρες σταθερής κλίνης (δηλαδή ανακυκλοφορία) και iii) ελαχιστοποιούν τους εσωτερικούς και εξωτερικούς περιορισμούς διάχυσης, με αποτέλεσμα βελτιωμένη κινητική αντίδρασης. Οι αντιδραστήρες HFC προσφέρουν το πλεονέκτημα μιας σημαντικά χαμηλότερης πτώσης πίεσης σε σύγκριση με τους αντιδραστήρες σταθερής κλίνης. Επιπλέον, σε συγκρίσιμη πτώση πίεσης, το HFC παρουσιάζει μικρότερο μέγεθος από τους παραδοσιακούς μονόλιθους. Επιπλέον, οι αντιδραστήρες με HFC έχουν μικρότερο όγκο και λιγότερο καταλύτη σε σύγκριση με ένα παραδοσιακό αντιδραστήρα σταθερής κλίνης. [105]

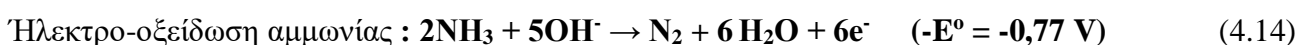
Η τεχνολογία των μικροαντιδράσεων (MRT) είναι ένα σχετικά νέο πεδίο που ξεκίνησε στις αρχές της δεκαετίας του 1990. Η MRT προσαρμόστηκε από την τεχνολογία μικρό ηλεκτρομηχανικών συστημάτων (MEMS) που χρησιμοποιεί εξαιρετικά συμπαγείς εναλλάκτες θερμότητας μικρό-καναλιών για την ψύξη ηλεκτρονικών διατάξεων που λειτουργούν με μεγάλες ροές θερμότητας. Η MRT αποτελείται από αντιδραστήρες που έχουν χαρακτηριστικά μήκη στην περιοχή κάτω του χιλιοστού. Η μικρή κλίμακα μήκους αυξάνει σημαντικά την αναλογία επιφάνειας προς όγκο και προκύπτουν αρκετά επακόλουθα πλεονεκτήματα που περιλαμβάνουν, αλλά δεν περιορίζονται σε, βελτιωμένους ρυθμούς μεταφοράς θερμότητας και μάζας. Συγκεκριμένα, οι συντελεστές μεταφοράς θερμότητας στους μικρό αντιδραστήρες έχουν αναφερθεί ότι είναι 50 ως και 100 φορές μεγαλύτεροι από τους συμβατικούς αντιδραστήρες σταθερής κλίνης. Οι συμβατικοί αντιδραστήρες σταθερής κλίνης έχουν εγγενώς χαρακτηριστικά μεγέθους και βάρους που υπερβαίνουν κατά πολύ τις καθορισμένες απαιτήσεις. Το συμπέρασμα είναι ότι υπάρχουν μεγάλες διαβαθμίσεις θερμοκρασίας εντός του αντιδραστήρα και η έκταση της ενδόθερμης αντίδρασης διάσπασης της NH_3 μειώνεται. Ωστόσο, η τεχνολογία των μικροαντιδραστήρων μπορεί να εξαλείψει τις διαβαθμίσεις της θερμοκρασίας (ψυχρά ή θερμά σημεία) λόγω των υψηλών συντελεστών μεταφοράς θερμότητας που καθίστανται δυνατοί από μικρές διαδρομές διάχυσης. Η γενική στάση του συσχετισμού υψηλών θερμοκρασιών λειτουργίας με μεγάλους αντιδραστήρες δεν ισχύει στο πλαίσιο της MRT. Ωστόσο, η χρήση μικρό αντιδραστήρων είναι ευεργετική σε μια κατηγορία αντιδράσεων, συγκεκριμένα, γρήγορες καταλυτικές αντιδράσεις που καταναλώνουν ή δημιουργούν μεγάλη θερμότητα αντίδρασης. Η καταλληλότητα των μικρό αντιδραστήρων για γρήγορες αντιδράσεις οφείλεται στο μικρό μέγεθος του καναλιού, το οποίο επιτρέπει σύντομους χρόνους παραμονής της τάξης των χιλιοστών του δευτερολέπτου. Όσον αφορά τη θερμότητα της αντίδρασης, η ενδόθερμη διάσπαση της NH_3 συμβαίνει σε υψηλές θερμοκρασίες για να επιτευχθεί υψηλή μετατροπή με γρήγορη κινητική, υποδεικνύοντας ισχυρούς περιορισμούς μεταφοράς θερμότητας. Σε έναν μικρό αντιδραστήρα, η αντίσταση μεταφοράς θερμότητας ελαχιστοποιείται και η συνολική απόδοση του αντιδραστήρα υπαγορεύεται από την εγγενή χημική κινητική και όχι από τη μεταφορά θερμότητας ή μάζας. Η MRT είναι επομένως μια κατάλληλη υποψήφια τεχνολογία για τη διερεύνηση της αποσύνθεσης NH_3 . [99]



Σχήμα 4.7 Είδη μεμβρανών που βασίζονται σε υλικά με διαφορετικές ιδιότητες[97]

4.2.4 Ηλεκτροχημική διάσπαση της αμμωνίας για παραγωγή υδρογόνου

Μια άλλη μέθοδος για την διάσπαση της αμμωνίας και την παραγωγή υδρογόνου είναι η ηλεκτρόλυση. Αυτή η μέθοδος είναι μια ανταλλακτική τεχνολογία διάσπασης της NH_3 , η οποία λαμβάνει χώρα σύμφωνα με τις ακόλουθες αντιδράσεις:[108]



Στην άνοδο, η NH_3 ηλεκτροοξειδώνεται, ενώ η αλκαλική αναγωγή του νερού συμβαίνει στην κάθοδο. Το συνολικό δυναμικό των ηλεκτροχημικών στοιχείων, που είναι ουσιαστικά η ενέργεια που απαιτείται για τη συνολική ηλεκτρόλυση της NH_3 είναι 0,06 V. Έτσι, η ηλεκτρόλυση της αμμωνίας απαιτεί 95% λιγότερη ενέργεια από την ηλεκτρόλυση νερού, για την οποία η τάση του στοιχείου είναι 1,223 V. Επίσης, η ηλεκτρόλυση της NH_3 απαιτεί συνθήκες περιβάλλοντος (θερμοκρασίας και πίεσης) σε αντίθεση με την ενδόθερμη αποσύνθεση της NH_3 . Αυτό την καθιστά ιδιαίτερα ελκυστική ως μέθοδο για την παραγωγή H_2 , από άποψη θερμικής απόδοσης. Επιπλέον, το H_2 που παράγεται από μια ηλεκτρολυτική κυψέλη NH_3 (AEC) μπορεί να χρησιμοποιηθεί απευθείας σε μια κυψέλη καυσίμου PEM χωρίς καθαρισμό. Παρά τα πλεονεκτήματα, λίγες μελέτες έχουν εξετάσει αυτή την μέθοδο. [108]

Ωστόσο, προβλήματα όπως η μεγάλη διαφορά δυναμικού οξείδωσης της NH_3 προκαλεί αργή κινητική στην άνοδο. Αυτό έχει ως συνέπεια, την απενεργοποίηση του καταλύτη του ηλεκτροδίου σε υψηλές πυκνότητες ρεύματος, γεγονός που εξακολουθεί να είναι μια δύσκολη πρόκληση για να ξεπεραστεί. Επομένως, η τρέχουσα έρευνα και ανάπτυξη εστιάζεται στη βελτίωση της αντοχής του καταλύτη ήλεκτρο-οξείδωσης της NH_3 και στη βελτίωση της αργής κινητικής στην άνοδο. Επίσης, η έρευνα στρέφεται σιγά-σιγά στην ανάπτυξη ηλεκτρολυτών για την αντιμετώπιση αυτών των προβλημάτων. Η συνεχής εργασία για την ανάπτυξη καταλύτη ηλεκτροδίων έδειξε ότι οι συνδυασμοί Pt και Ir ελαχιστοποίησαν τις υψηλές πυκνότητες ρεύματος της ήλεκτρο-οξείδωσης της NH_3 , με αποτέλεσμα τη μείωση της κατανάλωσης ισχύος κατά την ηλεκτρόλυση. [99]

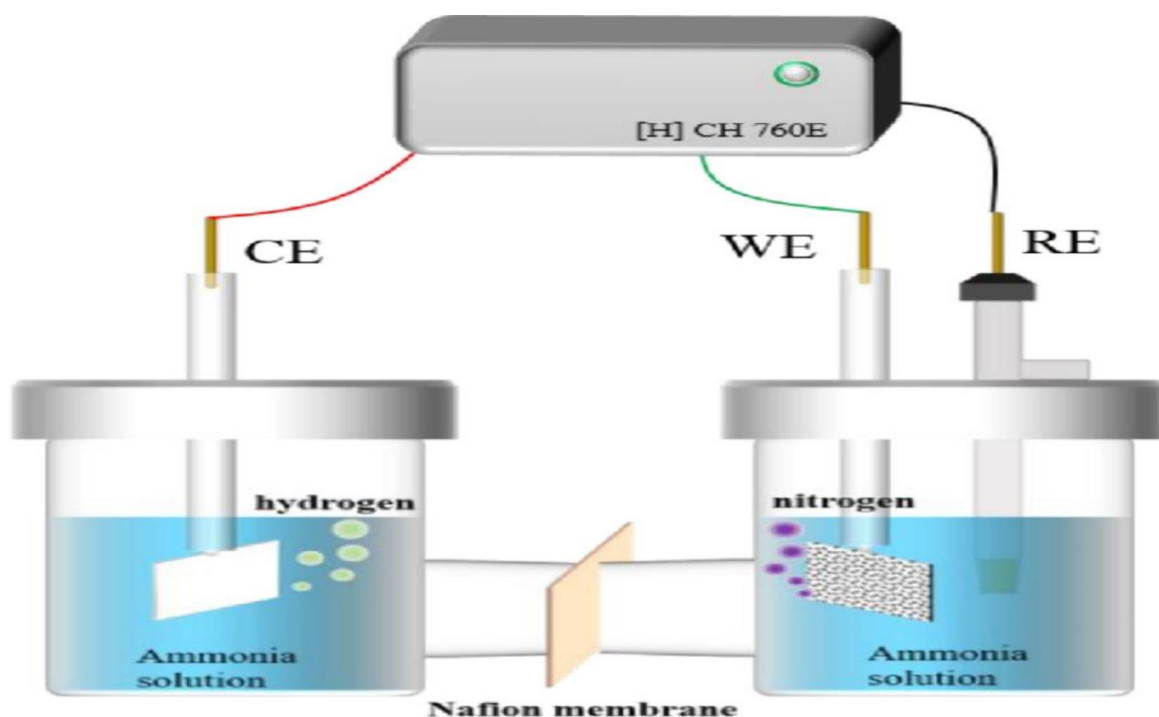
Οι Bryan K. Boggs και Gerardine G. Botte (2003), σχεδίασαν και κατασκεύασαν μια κυψέλη ηλεκτρόλυσης αμμωνίας (AEC), με ηλεκτρόδια από ανθρακο-νήματα σε μορφή χαρτιού (CFP) που στηρίζονταν σε ένα φύλλο τιτάνιου και έφεραν επικάλυψη με καταλύτη (Pt-Ir), για την ηλεκτρόλυση ενός διαλύματος αμμωνίας. Ο συνδυασμός Pt και Ir ελαχιστοποίησε την υπέρταση της ήλεκτρο-οξείδωσης με αποτέλεσμα τη μείωση της κατανάλωσης ισχύος σε σύγκριση με άλλα μέταλλα όπως το Ru, Rh, Ni. [109]

Οι Kan Jiang et al (2021), χρησιμοποίησαν έναν διμεταλλικό καταλύτη μείγματος νιτρίδιων νικελίου-κοβάλτιου που παρασκευάστηκε σε ατμόσφαιρα αμμωνίας σε υψηλές θερμοκρασίες. Αυτός ο καταλύτης στηριγμένος σε αφρό νικελίου έδειξε βέλτιστη ηλεκτροχημική απόδοση για την αντίδραση παραγωγής υδρογόνου (HER) σε ένα σύστημα αμμωνίας, όπως αυτό που φαίνεται στο σχήμα 4.9. Ηλεκτροχημικές

δοκιμές έδειξαν ότι το ηλεκτρόδιο που περιείχε μονοδιάστατες βελόνες νιτρίδιου νικελίου-κοβαλτίου παρέχει αυξημένη επιφάνεια και ενεργές θέσεις, με αποτέλεσμα ένα δυναμικό έναρξης έκλυσης υδρογόνου κοντά στο μηδέν. Η υπέρταση ήταν 74 mV στα 10 mA/cm² και 138 mV στα 100 mA/cm², με κλίση Tafel 67 mV/dec. Επιπλέον, ο καταλύτης επέδειξε εξαιρετική μακροπρόθεσμη σταθερότητα, με ελαφρά μόνο μείωση του ρυθμού παραγωγής υδρογόνου μετά από 10 ώρες μετρήσεων. Επιπλέον, το δυναμικό για ηλεκτρόλυση αμμωνίας ήταν 0,71 V στα 100 mA/cm² σε ένα σύστημα δύο ηλεκτροδίων.[108]

Ο σχηματισμός μιας δομής με συστοιχίες μονοδιάστατων νάνο-ινών υψηλής πυκνότητας διευκολύνει την εύκολη πρόσβαση των ιόντων του ηλεκτρολύτη στις εσωτερικές ενεργές θέσεις του υλικού του ηλεκτροδίου, ενισχύοντας την καταλυτική δραστηριότητα. Το εξαιρετικά ηλεκτραρνητικό στοιχείο του αζώτου προσροφά ηλεκτρόνια στο εξωτερικό στρώμα του ατομικού τροχιακού με χαμηλή ηλεκτραρνητικότητα γύρω από τα άτομα αζώτου αφού προστεθεί στο κράμα NiCo, μειώνοντας τον δεσμό προσρόφησης μεταξύ του κράματος και των ατόμων υδρογόνου στο διάλυμα. Αυτό το φαινόμενο ντόπινγκ αζώτου στα μεταλλικά νιτρίδια διευκολύνει επίσης το στάδιο ηλεκτροχημικής εκρόφησης κατά την HER, προάγοντας την ηλεκτροχημική δραστηριότητα. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η δομή των μονοδιάστατων νάνο-ινών υψηλής πυκνότητας αντιστοιχεί σε υψηλή ηλεκτροχημική επιφάνεια και καλύτερη ηλεκτροκαταλυτική απόδοση. Παρά τη μείωση της τραχύτητας της δομής των νάνο-ινών λόγω της νιτρίδωσης σε υψηλή θερμοκρασία, το ντόπινγκ αζώτου εισήγαγε πιο ενεργές θέσεις. Συνοπτικά, όλα τα αποτελέσματα αποκαλύπτουν ότι το NiCo₂N είναι ένας αποτελεσματικός ηλεκτροκαταλύτης με ανώτερη μεταφορά φορτίου για την HER σε αλκαλικά συστήματα αμμωνίας. Ένα ελαφρύ ράγισμα που προκαλείται από την επεξεργασία με NH₃ σε υψηλή θερμοκρασία στα υδροξείδια NiCo είχε ελάχιστη επίδραση στην ηλεκτροχημική απόδοση.[108]

Οι Ramasamy Palaniappan και Gerardine G. Botte 2013, χρησιμοποίησαν ως πολυμερικό ηλεκτρολύτη μια γέλη (gel) που παρασκεύασαν από το άλας του καλίου με πολυακρυλικό οξύ (PAA-K). Αυτό αύξησε το δυναμικό έναρξης της αντίδρασης ηλεκτροοξειδωσης της αμμωνίας στην άνοδο, ενώ μείωσε εκείνο της αντίδρασης έκλυσης υδρογόνου στην κάθοδο. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα ένα μεγαλύτερο δυναμικό λειτουργείας για την ηλεκτρόλυση της αμμωνίας ενώ ταυτόχρονα βελτίωσε την απόδοση της παραγωγής υδρογόνου..[110]



Σχήμα 4.8 Ηλεκτρολυτική κυψέλη για ηλεκτρόλυση αμμωνίας [108]

Οι L.Zhou, και Y.F.Cheng 2008, διερευνήσαν διάφορες συνθήκες λειτουργίας και ηλεκτροχημικές παραμέτρους. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η οξείδωση της αμμωνίας σε ένα ηλεκτρόδιο Pt ελέγχεται κυρίως από την μεταφορά μάζας αμμωνίας στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Όμως η προσρόφηση και η εκρόφηση των ενδιάμεσων έχουν μεγάλη σημασία τόσο για την οξείδωση της αμμωνίας όσο και για την έκλυση υδρογόνου. Οι ερευνητές απέδειξαν ότι καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση KOH, η πυκνότητα ρεύματος οξείδωσης της αμμωνίας αυξάνεται σταθερά. Η αυξημένη αλκαλικότητα μειώνει την υπέρταση οξειδώσεως της αμμωνίας, μετατοπίζοντας το δυναμικό ηλεκτροοξειδώσεως αμμωνίας σε πιο αρνητικές τιμές. Είναι σαφές ότι το δυναμικό οξείδωσης της αμμωνίας μειώνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης ιόντων υδροξειδίου, δηλαδή την αλκαλικότητα του διαλύματος. Αντίστροφα, μια υψηλότερη συγκέντρωση KOH μειώνει την πυκνότητα του καθοδικού ρεύματος για την έκλυση υδρογόνου. Η αυξημένη αλκαλικότητα του διαλύματος μειώνει τη διαθεσιμότητα των ιόντων υδρογόνου που είναι απαραίτητη για την έκλυση υδρογόνου, οδηγώντας σε χαμηλότερη πυκνότητα ρεύματος ανάγωγης. Επομένως, υπάρχει μια βέλτιστη συγκέντρωση αμμωνίας και συγκέντρωση KOH για τη μεγιστοποίηση της οξείδωσης αμμωνίας και της έκλυσης υδρογόνου ταυτόχρονα. [111]

Επίσης, μελέτησαν την επίδραση της θερμοκρασίας και διαπίστωσαν ότι η αυξημένη θερμοκρασία επιταχύνει την οξείδωση της αμμωνίας. Αυτό μπορεί να αποδοθεί είτε στην επιταχυνόμενη διάχυση αμμωνίας στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου (φαινόμενο μεταφοράς μάζας) είτε στις ταχείες αντιδράσεις ηλεκτροοξειδώσεως (φαινόμενο ενεργοποίησης). Τέλος, μελέτησαν την επίδραση της ταχύτητας περιστροφής του ηλεκτροδίου στην απόδοση της διεργασίας και την βρήκαν ελαφρώς αρνητική.[111]

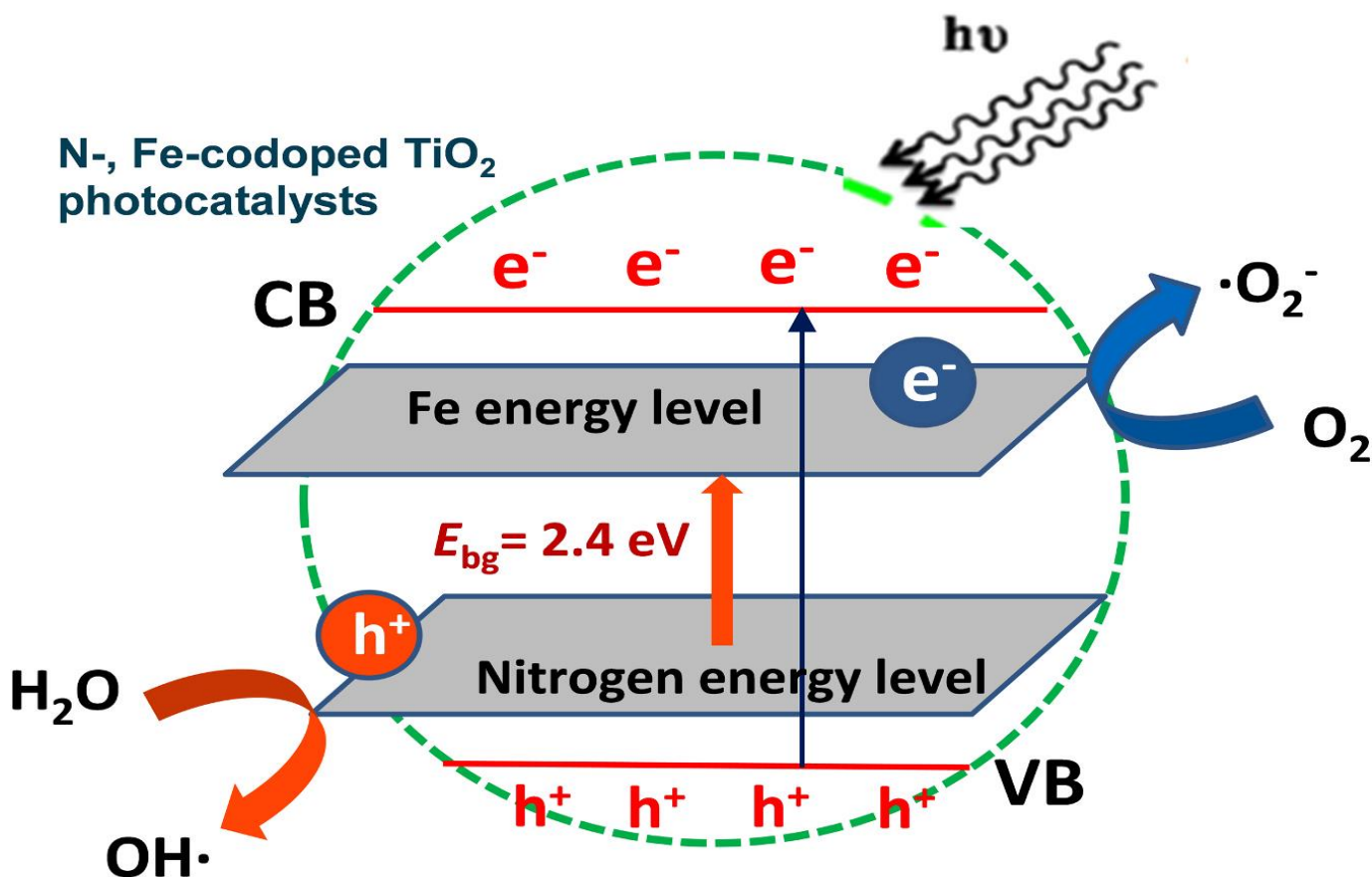
4.2.5 Φωτοκαταλυτική διάσπαση της αμμωνίας για παραγωγή υδρογόνου

Η τεχνολογία της φωτοδιάσπασης της αμμωνίας μπορεί να αξιοποιήσει διάφορες πηγές ενέργειας, όπως δέσμες ηλεκτρονίων, δέσμες ιόντων, πλάσμα, μικροκύματα, ραδιοσυχνότητες (RF) και ηλιακή ενέργεια για την διάσπαση της αμμωνίας με τη βοήθεια κατάλληλου φωτοκαταλύτη σε έναν αντιδραστήρα, επιτυγχάνοντας υψηλή απόδοση υδρογόνου (H_2 mol /g-cat) με υψηλό ποσοστό μετατροπής. Τα συστήματα μικροκυμάτων και ραδιοσυχνότητας, μαζί με τις τεχνολογίες υπεριώδους (UV) ακτινοβολίας, μπορούν να παρέχουν την απαραίτητη ενέργεια για τη λήψη υδρογόνου από την διάσπαση της αμμωνίας σε φωτοκαταλύτη σε θερμοκρασία δωματίου. Οι πρόσφατες εξελίξεις στους φωτοκαταλύτες, συμπεριλαμβανομένων των νανοδομών, του C_3N_4 , του γραφενίου και άλλων υλικών με βάση τον άνθρακα, καθώς και των υβριδικών καταλυτών με μέταλλα υψηλότερου έργου εξόδου, έχουν βελτιώσει την απόδοση της φωτοκαταλυτικής διάσπασης της αμμωνίας. Αξιοσημείωτα παραδείγματα είναι οι καταλύτες που βασίζονται σε ZnO και TiO_2 , όπως Pt/M-TiO_2 και Pt/Fe-TiO_2 . Η φωτοκαταλυτική διαδικασία διενεργείται σε θερμοκρασία δωματίου και ατμοσφαιρική πίεση χρησιμοποιώντας μόνο καθαρή και ανεξάντλητη ενέργεια.[112] [97]

Το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2) είναι ένα σημαντικό ημιαγωγικό υλικό που χρησιμοποιείται σε διάφορες εφαρμογές, ωστόσο, η απόδοση της παραγωγής υδρογόνου με χρήση TiO_2 περιορίζεται από το μεγάλο ενεργειακό του χάσμα (3,2 eV), το οποίο του επιτρέπει να αξιοποιεί μόνο την περιοχή UV της ηλιακής ακτινοβολίας. Η τελευταία αντιπροσωπεύει μόνο το 4% της εισερχόμενης ηλιακής ενέργειας. Αυτός ο περιορισμός καθιστά τη συνολική διαδικασία μη πρακτική. Επομένως, η μετατόπιση της οπτικής απόκρισης από την υπεριώδη ακτινοβολία στην ορατή περιοχή μπορεί να βελτιώσει σημαντικά τις φωτοκαταλυτικές αποδόσεις των υλικών του TiO_2 . Το ντόπινγκ του TiO_2 με άλλα χαμηλού κόστους μέταλλα μετάπτωσης που διαθέτουν 3d ηλεκτρόνια, όπως το Fe και το Cr, μπορεί να επεκτείνει την απορρόφησή του φωτός στο ορατό φάσμα και να βελτιώσει την απόδοση του διαχωρισμού των ηλεκτρονίων και των οπών. Λόγω αυτών των δύο πρωταρχικών λόγων, το TiO_2 τροποποιημένο με αυτά τα μέταλλα μπορεί να επιδείξει υψηλότερη φωτοκαταλυτική δράση για την παραγωγή H_2 σε σύγκριση με το μη τροποποιημένο TiO_2 . Αξίζει να σημειωθεί ότι το TiO_2 τροποποιημένο με Fe επιδεικνύει υψηλότερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα από το TiO_2 που έχει τροποποιηθεί με άλλα 3d μέταλλα μετάπτωσης.[112]

Οι Sang-Chui Sung et al (2022), παρασκεύασαν φωτοκαταλύτες TiO_2 (N/Fe- TiO_2). Αυτοί οι φωτοκαταλύτες διατήρησαν ένα κρυσταλλικό σχήμα και μέγεθος παρόμοιο με τον ανατάση TiO_2 , αλλά η επιφάνεια τους

ήταν ντοπαρισμένη με ιόντα μετάλλου. Τα ιόντα αζώτου και σιδηρού μείωσαν αποτελεσματικά το ενεργειακό χάσμα ζώνης μειώνοντας το κενό μεταξύ της ζώνης αγωγιμότητας (CB) και της ζώνης σθένους (VB) του TiO_2 , όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.11. Στην αντίδραση διάσπασης της αμμωνίας σε υδατικό διάλυμα που ακτινοβολείται με ακτινοβολία πλάσματος υγρής φάσης (liquid phase plasma-LPP), ο φωτοκαταλύτης έδειξε τον υψηλότερο ρυθμό παραγωγής υδρογόνου, παράγοντας περίπου 133 L/h υδρογόνου. Αυτός ο ρυθμός παραγωγής υδρογόνου ήταν σημαντικά υψηλότερος από αυτούς που έχουν επιτευχθεί με τη διαδικασία ηλεκτρόλυσης της αμμωνίας.[113]



Σχήμα 4.9 Τροποποιημένη δομή ζώνης ενός καταλύτη TiO_2 τροποποιημένου με N και Fe [1153]

Οι Hayato Yuzara et al (2012), διερευνήσαν για την διάσπαση της αμμωνίας έναν φωτοκαταλύτη, ο οποίος αποτελούνταν από διοξείδιο του τιτάνιου και πλατίνα. Οι οπές που δημιουργούνται στο TiO_2 οξειδώνουν την αμμωνία, σχηματίζοντας μια ριζά αμιδίου ($\cdot\text{NH}_2$) και ένα πρωτόνιο. Οι ρίζες αμιδίου παράγουν υδραζίνη (N_2H_2), η οποία μπορεί περαιτέρω να διασπαστεί για να σχηματίσει άζωτο και υδρογόνο. Το φωτοπαραγωγόμενο ηλεκτρόνιο μετακινείται σε νανοσωματίδια της πλατίνας μέσω της ζώνης αγωγιμότητας του οξειδίου του τιτάνιου και ανάγει το πρωτόνιο για την παραγωγή υδρογόνου. Με τον τρόπο αυτό φαίνεται ότι η πλατίνα δρα ως ένας αποτελεσματικός ενισχυτής στο μηχανισμό της διάσπασης της αμμωνίας. Επίσης, σε αυτό το φωτοκαταλυτικό σύστημα τα μόρια του νερού είναι απαραίτητα για την συνεχή πρόοδο της αντίδρασης, καθώς εμποδίζουν τη συσσώρευση του ανενεργού υποπροϊόντος, του ιόντος αμμωνίου (NH_4^+), στην επιφάνεια του TiO_2 . [114]

Οι ερευνητές τόνισαν ότι η κρυσταλλική φάση, το μέγεθος των κρυσταλλιτών και η ποσότητα των ενεργών θέσεων του οξειδίου του τιτάνιου είναι βασικοί παράγοντες που ελέγχουν τη δραστηριότητα για τη συγκεκριμένη αντίδραση. Ο συνδυασμός της πλατίνας με ανατάση με υψηλή ειδική επιφάνεια παρέχει σημαντική δραστική επιφάνεια και τα νανοσωματίδια της πλατίνας με μεγάλο έργο εξόδου συμβάλλουν στον αποτελεσματικό διαχωρισμό των σχηματιζόμενων ηλεκτρονίων και οπών. Οι ενδιάμεσες ενώσεις που

σχηματίζονται κατά την αντίδραση διάσπασης τόσο της NH_3 όσο και του (NH_4^+) που βρίσκονται σε ισορροπία σύμφωνα με την αντίδραση 4.16 πρέπει να θεωρούνται ως πιθανά δραστικά είδη.[114]



Ο ρυθμός αντίδρασης της φωτοκαταλυτικής διάσπασης της NH_3 είναι σημαντικά υψηλότερος από ότι του NH_4^+ , καθώς το NH_4^+ είναι ανενεργό για την οξείδωση από τις ρίζες υδροξυλίου ($\cdot\text{OH}$). Κατά την ακτινοβολήση, η συγκέντρωση των ιόντων Ti^{3+} αυξάνεται αποδεικνύοντας ότι τα παραγόμενα ηλεκτρόνια συλλαμβάνονται από τα ιόντα Ti^{4+} στην ζώνη αγωγιμότητας, όπως φαίνεται στην αντίδραση 4.17.[113]



Πάντως, ο υπερβολικός σχηματισμός Ti^{3+} μπορεί να οδηγήσει στην απελευθέρωση πλεγματικού οξυγόνου. Επίσης, παρατηρήθηκαν επιφανειακές ρίζες αμιδίου ($\cdot\text{NH}_2$) υποδηλώνοντας ότι είναι το κύριο ενεργό είδος που παράγεται από την αμμωνία μέσω της αντίδρασης της με τις οπές ή τις επιφανειακές ρίζες υδροξυλίου.[114]



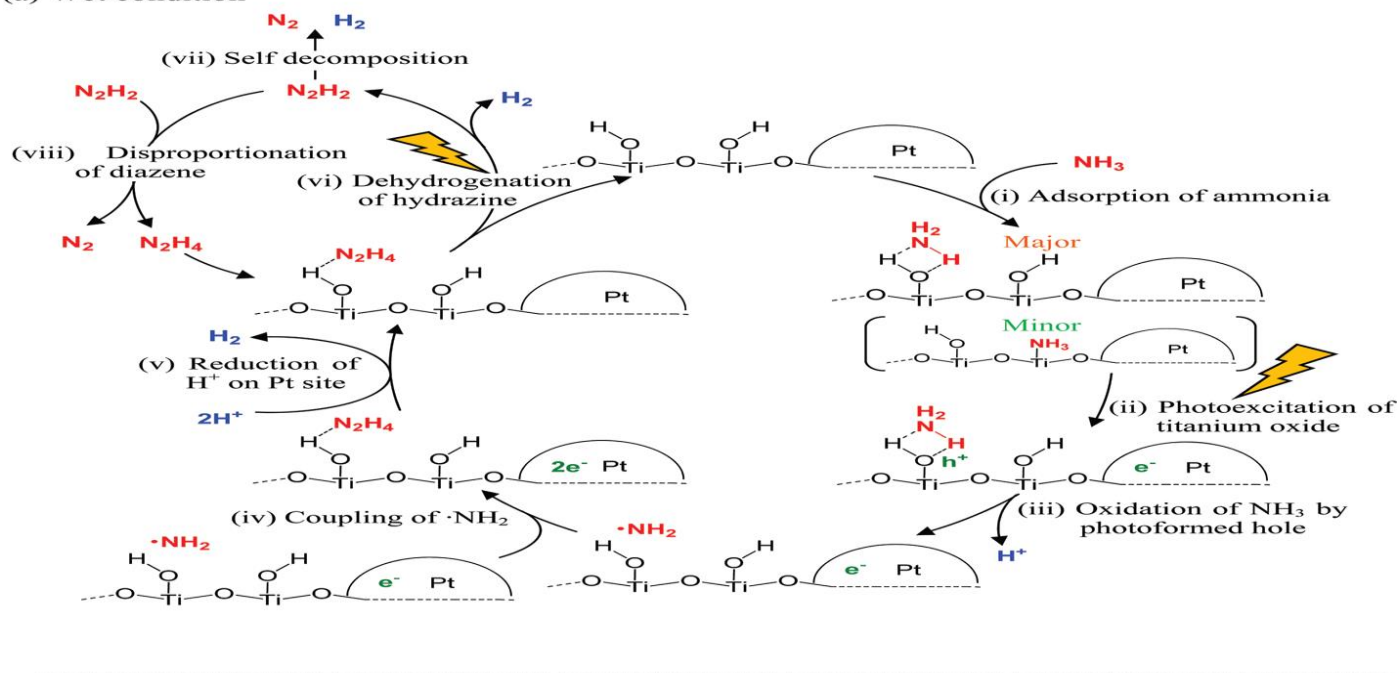
Ωστόσο, το Ti^{3+} σε καταλυτή με πλατίνα αυξάνεται ελάχιστα, υποδηλώνοντας ότι τα νανοσωματίδια πλατίνας συλλαμβάνουν τα παραγόμενα ηλεκτρόνια από την ζώνη αγωγιμότητας, περιορίζοντας έτσι την αναγωγή του Ti^{4+} . [114]



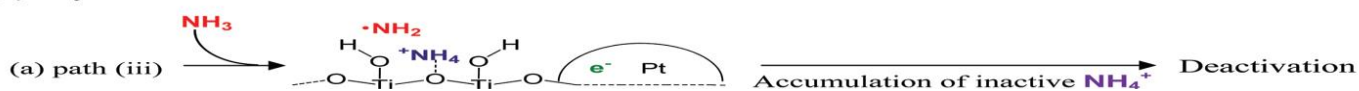
Από την άλλη το νερό επιταχύνει την αποσύνθεση της αμμωνίας, αλλά δρα ως διαλυτής, ενισχύοντας την κινητική των σχηματισμένων ιόντων αμμωνίου και πρωτονίων, διευκολύνοντας τη μεταφορά τους σε θέσεις της πλατίνας για αναγωγή.[114]

Σύμφωνα με το μηχανισμό διάσπασης της αμμωνίας που παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.10, η αμμωνία παρουσία νερού προσροφάται στις υδροξυλομάδες ή στις όξινες θέσεις Lewis του οξειδίου του τιτανίου σχήμα 4.10α, i), με το πρώτο να είναι το κύριο αντιδραστικό είδος υπό αυτές τις συνθήκες. Ενώ η αμμωνία που προσροφάται στο κατιόν Ti μπορεί να ενεργοποιηθεί από το ορατό φως μέσω της μεταφοράς ηλεκτρονίων από το άζωτο στο τιτάνιο, αυτή η συμβολή είναι μικρή. Το οξείδιο του τιτανίου φωτο-διεγείρεται από την υπεριώδη ακτινοβολία, παράγοντας οπές και διεγερμένα ηλεκτρόνια. Οι οπές μεταναστεύουν στα επιφανειακά άτομα οξυγόνου μέσω της ζώνης σθένους και τα ηλεκτρόνια μετακινούνται σε θέσεις νανοσωματιδίων πλατίνας μέσω της ζώνης αγωγιμότητας (ii). Οι φωτοσχηματισμένες οπές οξειδώνουν το προσροφημένο NH_3 , δημιουργώντας ρίζες αμιδίου ($\cdot\text{NH}_2$) και πρωτόνια (iii). Οι ρίζες αμιδίου σχηματίζουν υδραζίνη (iv). Τα πρωτόνια μεταφέρονται με νερό από την επιφάνεια του οξειδίου του τιτανίου σε θέσεις νανοσωματιδίων πλατίνας, όπου ανάγονται από τα φωτοσχηματισμένα ηλεκτρόνια για την παραγωγή υδρογόνου (v). Η υδραζίνη διασπάται σε διαζένιο και υδρογόνο κυρίως μέσω της φωτοκατάλυσης και εν μέρει μέσω της κατάλυσης (vi). Το διαζένιο περαιτέρω αποσυντίθεται σε υδρογόνο και άζωτο (vii), ή μέσω σιαμοριακής ανταλλαγής σε άζωτο και υδραζίνη (viii). [114]

(a) Wet condition



(b) Dry condition



Σχήμα 4.10 Προτεινόμενη κύρια διαδρομή αντίδρασης της φωτοκαταλυτικής διάσπασης της αμμωνίας σε οξείδιο τιτανίου φορτισμένο με πλατίνα παρουσία νερού (α) και ελλείψει νερού (β). [114]

4.3 Κεντρικές και τοπικές μονάδες διάσπασης αμμωνίας

Οι μέθοδοι που περιγράψαμε για την διάσπαση της αμμωνίας μπορούν να διαχωριστούν σε εκείνες που εφαρμόζονται σε κεντρικές μονάδες και εκείνες που είναι κατάλληλες για τοπικές μονάδες καθεμιά με τα πλεονέκτημα και τις προκλήσεις της. Η διάσπαση σε κεντρικές μονάδες, δηλαδή μεγάλης κλίμακας, διεξάγεται σε μονάδες που περιλαμβάνουν βιομηχανικές εγκαταστάσεις, όπως καταλυτικούς αντιδραστήρες υψηλής θερμοκρασίας και αξιοποιούν οικονομίες κλίμακας για την επίτευξη μεγάλων ποσοστών μετατροπής και οικονομικής αποδοτικότητας. Αντίθετα, η διάσπαση σε τοπική κλίμακα επικεντρώνεται σε μικρότερα, αποκεντρωμένα συστήματα, τα οποία είναι προσαρμοσμένα για τοπικές και συγκεκριμένες εφαρμογές, όπως παραδείγματος χάριν, η επιτόπια παραγωγή υδρογόνου για κυψέλες καυσίμου. Αυτά τα συστήματα χρησιμοποιούν συχνά μικρούς φορητούς αντιδραστήρες ή συμπαγείς καταλυτικούς μετατροπείς. Οι κεντρικές μονάδες επωφελούνται από την βέλτιστη χρήση πόρων και το χαμηλότερο κόστος ανά μονάδα, ενώ η μικρής κλίμακας τοπικές μονάδες διάσπασης προσφέρουν ευελιξία, μειωμένο κόστος μεταφοράς και τη δυνατότητα παροχής υδρογόνου σε τοποθεσίες εκτός δικτιού.[115]

Σε ένα κεντρικό σενάριο, η αμμωνία μεταφέρεται σε μια μεγάλη μονάδα πυρόλυσης, όπου παράγεται υδρογόνο και στη συνέχεια διανέμεται στους τελικούς χρήστες. Αυτή η προσέγγιση επωφελείται από οικονομίες κλίμακας, με τους αντιδραστήρες να λειτουργούν συνεχώς σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις, μεγιστοποιώντας την απόδοση και τον αυτοματισμό. Είναι κατάλληλο για εφαρμογές όπως η παροχή αερίου για οικιακή θέρμανση και μαγείρεμα, καθώς και για την παροχή υδρογόνου σε πρατήρια καυσίμων για περαιτέρω καθαρισμό για οχήματα κυψελών καυσίμου. Ωστόσο, απαιτεί σημαντικές επενδύσεις σε υποδομές και μπορεί να είναι λιγότερο ευέλικτο στην αντιμετώπιση των ποικίλων τοπικών απαιτήσεων. Αντίθετα, μια τοπική προσέγγιση περιλαμβάνει τη μεταφορά αμμωνίας στο σημείο χρήσης και την διάσπαση της επί τόπου για την παραγωγή υδρογόνου. Αυτή η μέθοδος είναι ιδανική για απομακρυσμένες ή

αποκεντρωμένες τοποθεσίες, προσφέροντας μεγαλύτερη ευελιξία και χαμηλότερο αρχικό κόστος, αποφεύγοντας την ανάγκη για εκτεταμένα δίκτυα αγωγών. Τα τοπικά συστήματα μπορούν να παρέχουν υδρογόνο υψηλής καθαρότητας για οχήματα κυψελών καυσίμου ή υδρογόνο χαμηλότερης ποιότητας για βιομηχανικές εφαρμογές. Η κύρια πρόκληση έγκειται στη διασφάλιση της αποτελεσματικότητας και της ασφάλειας των μονάδων μικρής κλίμακας και στην ενσωμάτωσή τους στην υπάρχουσα υποδομή. [115]

Μια σημαντική πρόκληση στις σύγχρονες εφαρμογές πυρόλυσης αμμωνίας είναι η χρήση του ρεύματος αποβλήτων για τη μεγιστοποίηση της αποδοτικότητας της διαδικασίας. Η προσρόφηση αιώρησης πίεσης, μια μεγάλης κλίμακας διαδικασία διαχωρισμού, μπορεί να επιτύχει 60–90% ανάκτηση υδρογόνου για χρήση στο δίκτυο, με αποτέλεσμα ένα ρεύμα αποβλήτων με 23–55 mol% υδρογόνο. Η χρήση αυτής της ενέργειας εντός της διαδικασίας είναι επιθυμητή, όπως η χρήση της ως άμεσης πηγής ενέργειας για τον αντιδραστήρα ενδόθερμης πυρόλυσης. Η υψηλή περιεκτικότητα σε άζωτο στο καύσιμο παρουσιάζει προκλήσεις για το σχεδιασμό του καυστήρα και τη μεταφορά θερμότητας και οι εκπομπές NOx πρέπει να ελαχιστοποιηθούν με τη χρήση συστημάτων ελέγχου.[115]

Ιστορικά, οι αντιδραστήρες διάσπασης αμμωνίας μεγάλης κλίμακας τροφοδοτούνταν με φυσικό αέριο, ενώ οι μικρότερης κλίμακας χρησιμοποιούσαν ηλεκτρική θέρμανση. Καθώς η πυρόλυση αμμωνίας αναπτύσσεται για τη μεταφορά μπλε ή πράσινου υδρογόνου, οι αντιδραστήρες μεγάλης κλίμακας θα χρειαστούν πηγές καυσίμου χαμηλών εκπομπών. Αν και η ανάπτυξη μεγαλύτερων ηλεκτρικών αντιδραστήρων βρίσκεται σε εξέλιξη, καμία τέτοια μονάδα δεν λειτουργεί επί του παρόντος. Λόγω των ομοιοτήτων στις καταλυτικές και ενδόθερμες αντιδράσεις με αναμορφωτές ατμού-μεθανίου, οι μονάδες πυρόλυσης αμμωνίας μεγάλης κλίμακας μπορεί να μοιάζουν με πρωτογενείς αναμορφωτές που χρησιμοποιούνται σε μονάδες παραγωγής αμμωνίας και μεθανόλης. Ενώ μια κεντρική μονάδα πυρόλυσης αμμωνίας μπορεί να μοιάζει με κύριο αναμορφωτή, οι απαιτήσεις καυσίμου διαφέρουν. Υπάρχουν τέσσερις κύριες πηγές καυσίμου που πρέπει να ληφθούν υπόψη: η αμμωνία, το υδρογόνο, η ροή των απορριμμάτων αερίου διαχωρισμού και η ηλεκτρική ενέργεια. Το έλλειμμα σε ενέργεια από την καύση του ρεύματος αποβλήτων μπορεί να συμπληρωθεί με αμμωνία, υδρογόνο ή ένα μείγμα αυτών των αερίων. Για τη μεγιστοποίηση της ενεργειακής απόδοσης, προτιμάται η καθαρή αμμωνία αναμεμειγμένη με το ρεύμα των απαερίων, καθώς η προσθήκη υδρογόνου μειώνει τόσο την ανάκτηση υδρογόνου όσο και την αποδοτικότητα της διαδικασίας. Ανάλογα με τη σύνθεση του ρεύματος καυσίμου, η προσθήκη υδρογόνου μπορεί να είναι απαραίτητη για τη βελτίωση των ιδιοτήτων της φλόγας, καθώς η καθαρή αμμωνία καίγεται με χαμηλή σταθερότητα και ταχύτητα στη φλόγα.[115]

Η χρήση ηλεκτρικής πυρόλυσης είναι χρήσιμη, καθώς επιτρέπει σε όλη την αμμωνία να μετατρέπεται στο προϊόν χωρίς να καταναλώνεται υδρογόνο ως καύσιμο, μεγιστοποιώντας την ανάκτηση υδρογόνου. Η σκοπιμότητα ενός τέτοιου συστήματος εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το κόστος και τη διαθεσιμότητα της πράσινης ηλεκτρικής ενέργειας. Οι αντιδραστήρες αμμωνίας είναι πιθανό να βρίσκονται εκεί όπου οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας είναι λιγότερο διαθέσιμες, κάτι που θα μπορούσε να είναι περιοριστικός παράγοντας. Οι ηλεκτρικά θερμαινόμενοι αντιδραστήρες είναι πιθανό να είναι μια βιώσιμη λύση για μικρότερα, τοπικά συστήματα πυρόλυσης, όπου η χρήση θερμαντήρα με καύση θα επηρεάσει αρνητικά την απόδοση και την ασφάλεια. Αυτά τα τοπικά συστήματα προβλέπεται να παρέχουν υδρογόνο ποιότητας κυψελών καυσίμου για απομακρυσμένες κοινότητες ή ανάγκες μεταφοράς και θα μπορούσαν να βρίσκονται σε κατοικημένες περιοχές. Αν και οι πλήρως ηλεκτρικά θερμαινόμενες μονάδες πυρόλυσης δεν μπορούν να χρησιμοποιήσουν το ρεύμα των καυσαερίων για να τροφοδοτήσουν την αντίδραση πυρόλυσης, η ενέργεια θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας για την ευρύτερη περιοχή.[115]

Σε πρατήρια καυσίμων, η προσρόφηση αιώρησης πίεσης (PSA) είναι λιγότερο ελκυστική λόγω των υψηλών ενεργειακών απαιτήσεων για την παραγωγή υδρογόνου υψηλής καθαρότητας. Μια τεχνοοικονομική ανάλυση ενός σεναρίου PSA για αποκεντρωμένες τοποθεσίες αποκάλυψε ότι έχει ως αποτέλεσμα μη βιώσιμο κόστος και περιόδους απόσβεσης. Ο καθαρισμός του υδρογόνου από ένα ρεύμα αερίου που έχει διασπαστεί από την αμμωνία είναι δύσκολος λόγω της υψηλής περιεκτικότητας σε άζωτο. Το υδρογόνο πρέπει να διαχωριστεί από ένα αραιό ρεύμα και να αφαιρεθούν οι ακαθαρσίες για να πληρούνται οι

απαιτούμενες προδιαγραφές. Έχουν προταθεί διεργασίες πολλαπλών σταδίων για την τήρηση των προτύπων των κυψελών καυσίμου PEM, όπως η χρήση απορροφητικού για την απομάκρυνση της αμμωνίας αμέσως μετά την πυρόλυση, που ακολουθείται από ένα δεύτερο στάδιο για την αφαίρεση άλλων αερίων. Η διασφάλιση ότι αυτά τα βήματα είναι συμβατά και οικονομικά αποδοτικά εντός των περιορισμών ενός τοπικού σχεδιασμού παραμένει πρόκληση.[115]

Η ηλεκτροχημική συμπίεση θα μπορούσε ενδεχομένως να συνδυάσει καθαρισμό και συμπίεση. Αυτές οι συσκευές αποτελούνται από μια άνοδο, μια κάθοδο και μια μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων. Το αέριο υδρογόνο διασπάται στην άνοδο σε πρωτόνια και ηλεκτρόνια. Τα ηλεκτρόνια ταξιδεύουν μέσω ενός εξωτερικού κυκλώματος, παρέχοντας την κινητήρια δύναμη για τα πρωτόνια να διαχέονται μέσω της μεμβράνης έναντι μιας βαθμίδας πίεσης και να ανασυνδυάζονται με τα ηλεκτρόνια στην κάθοδο. Αν και τα τρέχοντα επίπεδα καθαρισμού που επιτυγχάνονται με αυτή τη μέθοδο είναι ανεπαρκή για εφαρμογές κυψελών καυσίμου, θα μπορούσε να είναι μέρος μιας λύσης καθαρισμού πολλαπλών σταδίων. Η επίτευξη των απαιτήσεων υψηλής πίεσης για εφαρμογές ηλεκτρικών οχημάτων κυψελών καυσίμου (FCEV) (έως 1000 bar) είναι μια σημαντική πρόκληση. Η ηλεκτροχημική συμπίεση έχει αποδείξει την ικανότητα συμπίεσης του υδρογόνου στα 1028 bar σε ένα μόνο στάδιο σε εργαστηριακή κλίμακα, δείχνοντας πρόοδο σε αυτόν τον τομέα. Αυτό θα επέτρεπε τη δημιουργία πυρόλυσης αμμωνίας σε χαμηλότερες πιέσεις, ευνοώντας την ισορροπία πριν από τον καθαρισμό και τη συμπίεση του ρεύματος υδρογόνου στις απαιτούμενες προδιαγραφές.[114]

Κεφάλαιο 5

Παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας μέσω των κυψελών καυσίμου

Σε αυτό το κεφάλαιο θα παρουσιάσουμε την άμεση ή έμμεση χρήση της αμμωνίας στις κυψέλες καυσίμου όπου προσφέρει μια λύση για καθαρή ενέργεια, αξιοποιώντας την υψηλότερη ενεργειακή πυκνότητα και την ευκολότερη αποθήκευση της αμμωνίας σε σύγκριση με το υδρογόνο. Οι διάφοροι τύποι κυψελών καυσίμου, συμπεριλαμβανομένων κυψελών καυσίμου στερεού οξειδίου (SOFC), κυψελών καυσίμου με μεμβράνη πολυμερούς ηλεκτρολύτη (PEMFC) και αλκαλικών κυψελών καυσίμου (AFCs), παρουσιάζουν μοναδικά πλεονεκτήματα και προκλήσεις κατά τη χρήση αμμωνίας. Οι SOFC ξεχωρίζουν λόγω των υψηλών θερμοκρασιών λειτουργίας τους, οι οποίες επιτρέπουν την εσωτερική πυρόλυση της αμμωνίας, εξαλείφοντας την ανάγκη για εξωτερικές, ενεργοβόρες διαδικασίες καθαρισμού. Αυτό καθιστά τις SOFC εξαιρετικά αποδοτικές και ανθεκτικές, αν και οι υψηλές θερμοκρασίες τους μπορεί να οδηγήσουν σε μεγαλύτερους χρόνους εκκίνησης και υποβάθμιση του υλικού. Οι PEMFC, ενώ προσφέρουν ταχύτερη εκκίνηση και λειτουργούν σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, απαιτούν καθαρισμό από την αμμωνία για την πρόληψη δηλητηρίασης του καταλύτη, μειώνοντας έτσι την αποτελεσματικότητα και την πρακτικότητά τους. Οι AFC αντιμετωπίζουν επίσης προκλήσεις με την αμμωνία, κυρίως λόγω της ευαισθησίας των ηλεκτρολυτών τους σε μόλυνση, που απαιτούν πολύπλοκες διαδικασίες καθαρισμού. Παρά αυτά τα μειονεκτήματα, η άμεση χρήση της αμμωνίας σε κυψέλες καυσίμου έχει σημαντικές δυνατότητες για ένα βιώσιμο ενεργειακό μέλλον, αξιοποιώντας τα πλεονεκτήματα αποθήκευσης και μεταφοράς της ενώ αντιμετωπίζει τις συγκεκριμένες τεχνικές προκλήσεις που σχετίζονται με κάθε τύπο κυψελών καυσίμου.

5.1 Χρήση αμμωνίας σε κυψέλες καυσίμου

Η αμμωνία μπορεί να διασπαστεί σε υδρογόνο για την χρήση σε κυψέλες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης ηλεκτρολυτών (PEM) ή να μετατραπεί απευθείας σε ηλεκτρική ενέργεια μέσω μιας σειράς τεχνολογιών, όπως κινητήρες εσωτερικής καύσης, αεριοστρόβιλοι και διάφοροι τύποι κυψελών καυσίμου, συμπεριλαμβανομένων των αλκαλικών κυψελών καυσίμου (AFC) και κυψέλες καυσίμου στερεού οξειδίου (SOFC). Κάθε μία από αυτές τις τεχνολογίες έχει μοναδικά πλεονεκτήματα και προκλήσεις. Οι κινητήρες εσωτερικής καύσης και οι αεριοστρόβιλοι, ενώ μπορούν να χρησιμοποιούν απευθείας αμμωνία, είναι λιγότερο αποδοτικοί και παράγουν εκπομπές οξειδίων του αζώτου (NO_x). Αντίθετα, οι κυψέλες καυσίμου προσφέρουν αρκετά ευδιάκριτα πλεονεκτήματα: επιτυγχάνουν υψηλότερες αποδόσεις που δεν περιορίζονται από τον κύκλο Carnot, παράγουν καθαρή ενέργεια χωρίς εκπομπές NO_x , διατηρούν την απόδοση τους ανεξάρτητα από την κλίμακα της εγκατάστασης και έχουν σπονδυλωτή σχεδίαση. Μεταξύ των κυψελών καυσίμου, οι SOFC είναι ιδιαίτερα υποσχόμενα συστήματα λόγω της υψηλότερης απόδοσης συνδυασμένης θερμότητας και ισχύος. Οι SOFC μπορούν να διασπάσουν εσωτερικά την αμμωνία σε υψηλές θερμοκρασίες, απλοποιώντας τη διαδικασία και βελτιώνοντας την απόδοση, αν και αντιμετωπίζουν προκλήσεις που σχετίζονται με την υποβάθμιση του υλικού και τους μεγάλους χρόνους εκκίνησης. Οι κυψέλες καυσίμου PEM απαιτούν εκτεταμένο καθαρισμό για να αποφευχθεί η δηλητηρίαση του καταλύτη από τη αμμωνία, καθώς μειώνει την απόδοση τους. Στις AFC μπορούν ομοίως να μολυνθούν οι ηλεκτρολύτες τους, και απαιτούν πολύπλοκες διαδικασίες καθαρισμού.[118] Παρά αυτά τα μειονεκτήματα, έρευνες που χρησιμοποιούν αμμωνία, η οποία σπάει θερμικά μέσα σε μια κυψέλη καυσίμου υψηλής θερμοκρασίας για την παραγωγή υδρογόνου και αζώτου στην άνοδο, έδειξαν ότι η μέγιστη ισχύς που μπορεί να επιτευχθεί από την αμμωνία είναι περίπου $0,33 \text{ MJ/mol NH}_3$. Ωστόσο, όταν η ισχύς υπολογίζεται με βάση το υδρογόνο που παράγεται από πυρόλυση αμμωνίας, η μέγιστη τιμή είναι $0,22 \text{ MJ/mol H}_2$, παρόμοια με άλλα συμβατικά καύσιμα, όπως το μεθάνιο, το n-οκτάνιο και η μεθανόλη. Κατά συνέπεια, η αμμωνία μπορεί να χρησιμοποιηθεί άμεσα για τη δημιουργία του απαραίτητου υδρογόνου για την παραγωγή ενέργειας στις κυψέλες καυσίμου, καθώς σπάει στην άνοδο εντός της κυψέλης, εξαλείφοντας την ανάγκη για ξεχωριστό αναμορφωτή αμμωνίας.[122] Έτσι, η δυνατότητα για χρήση της αμμωνίας σε κυψέλες καυσίμου παραμένει σημαντική, αξιοποιώντας τα πλεονεκτήματα της αμμωνίας ως μελλοντικό καύσιμο.

5.1.1 SOFC κυψέλες καυσίμου

Οι SOFC λειτουργούν σε υψηλές θερμοκρασίες, επιτρέποντας τη διάσπαση της αμμωνίας στον θάλαμο ανόδου, είτε μέσω έμμεσης είτε άμεσης λειτουργίας πυρόλυσης. Η έμμεση πυρόλυση περιλαμβάνει την διάσπαση της αμμωνίας σε έναν αντιδραστήρα που είναι σε επαφή με την κυψέλη καυσίμου παρέχοντας τη δυνατότητα για αποτελεσματική μεταφορά θερμότητας μεταξύ των δύο μονάδων. Η άμεση πυρόλυση, από την άλλη πλευρά, ενσωματώνει την ενδόθερμη διάσπαση της αμμωνίας και τις εξώθερμες ηλεκτροχημικές αντιδράσεις εντός του θαλάμου ανόδου, ενισχύοντας την απλότητα του σχεδιασμού και τη θερμοδυναμική απόδοση. Αυτή η διαδικασία απαιτεί ένα πολυ-λειτουργικό ηλεκτρόδιο που μπορεί να καταλύσει αποτελεσματικά τόσο την διάσπαση της αμμωνίας όσο και την ηλεκτροχημική αντίδραση.[116] Στο σχήμα 5.1 μπορείτε να δείτε διάφορες διατάξεις που βασίζονται σε SOFCs για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας με καύσιμο την NH_3 . Στα εμπορικά συστήματα SOFC, η άνοδος βασίζεται στο νικέλιο, έναν εξαιρετικό καταλύτη για την αντίδραση πυρόλυσης αμμωνίας. Κατά συνέπεια, η αμμωνία που διασπάται, δημιουργεί ένα κατάλληλο μείγμα για τη λειτουργία της κυψέλης. Αυτή η ενδόθερμη αντίδραση βοηθά στη διατήρηση χαμηλότερης θερμοκρασίας των κυψελών σε σύγκριση με το καθαρό υδρογόνο. Αυτό είναι ευεργετικό σε επίπεδο συστήματος επειδή οι ενδόθερμες αντιδράσεις απορροφούν μέρος της θερμότητας που παράγεται, η οποία διαφορετικά θα έπρεπε να απομακρυνθεί με το ρεύμα αέρα της καθόδου. Ως αποτέλεσμα, το ρεύμα αέρα μπορεί να θερμανθεί και να συμπιεστεί με λιγότερες απώλειες ενεργειακής απόδοσης και η μειωμένη θερμοκρασία κυψέλης επιτρέπει μικρότερο ρυθμό ροής αέρα και χαμηλότερη κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας στον ανεμιστήρα.[117]

Ένα άμεσο σύστημα SOFC με καύσιμο την NH_3 μπορεί να κατασκευαστεί χωρίς την ανάγκη ξεχωριστού αντιδραστήρα για την πυρόλυση της NH_3 . Ωστόσο, η σταθερότητα παραμένει ως ανησυχία για αυτό το σύστημα. Ερευνητές έδειξαν ότι η απόδοση ενός συστήματος SOFC με άμεση πυρόλυση της NH_3 παρέμεινε σταθερή υπό συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος για 24 ώρες στους 600°C και 700°C . Σε αυτά τα συστήματα, η διάσπαση της NH_3 προχωρά πάνω από καταλύτες, μια ενδόθερμη διαδικασία με ενθαλπία $\Delta H = 46 \text{ kJ/mol}$ στους 25°C . Μέρος της θερμότητας που παράγεται στο SOFC μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε αυτή τη διαδικασία. Ωστόσο, ανέφεραν επίσης μερική νιτριδοποίηση του νικελίου σε ατμόσφαιρα NH_3 , προκαλώντας σημαντικές μορφολογικές αλλαγές στην επιφάνεια του Ni. Αυτό σημαίνει ότι τέτοια συστήματα, αντιπροσωπεύουν μια σημαντική πρόοδο στην αναζήτηση βιώσιμων και καθαρών ενεργειακών λύσεων, όμως απαιτείται περαιτέρω διερεύνηση, όπως η μακροπρόθεσμη δοκιμή σταθερότητας των άμεσων SOFC που τροφοδοτούνται με NH_3 . [116][120]

Οι SOFCs μπορούν να ταξινομηθούν περαιτέρω με βάση τον τύπο του ηλεκτρολύτη τους: SOFCs που άγουν ιόντα οξυγόνου (O-SOFCs) και SOFCs που άγουν πρωτόνια (H-SOFCs). Στα συστήματα O-SOFC, το υδρογόνο από την διάσπαση της αμμωνίας αντιδρά με ιόντα οξυγόνου στην άνοδο, παράγοντας νερό. Η άμεση ήλεκτρο-οξειδωση της αμμωνίας μπορεί επίσης να συμβεί εντός της ανόδου. Στα συστήματα H-SOFCs, το υδρογόνο που παράγεται από την αμμωνία οξειδώνεται σε πρωτόνια στην άνοδο, τα οποία στη συνέχεια κινούνται μέσω του ηλεκτρολύτη για να αντιδράσουν με το οξυγόνο στην κάθοδο, παράγοντας επίσης νερό. Κάθε τύπος SOFC έχει ξεχωριστά χαρακτηριστικά και πλεονεκτήματα, καθιστώντας τα κατάλληλα για διάφορες εφαρμογές από κλίμακες κιλοβάτ έως μεγαβάτ.[116]

Αντιδράσεις O-SOFCs

Άνοδος:

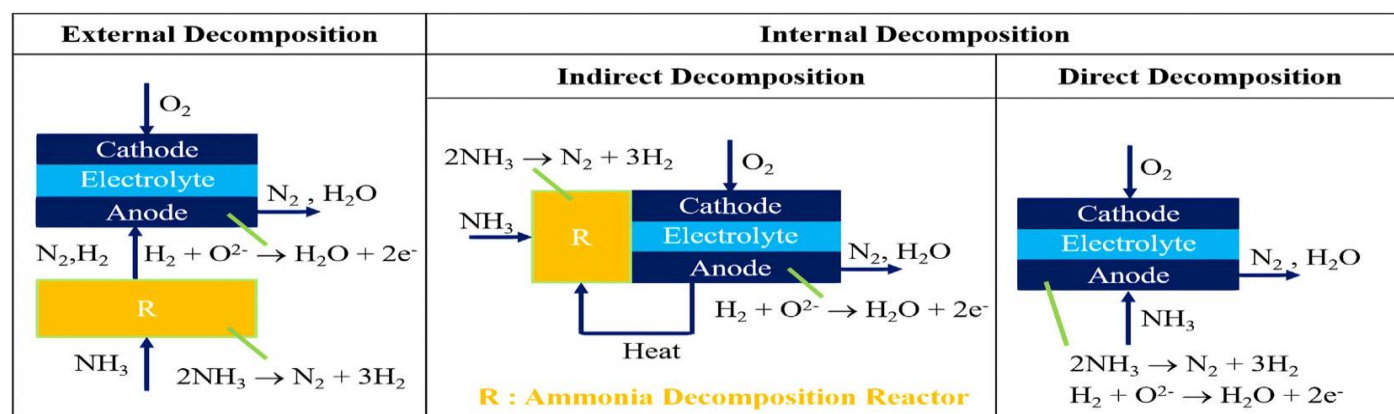
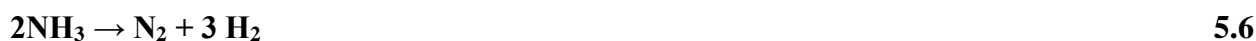


Κάθοδος :



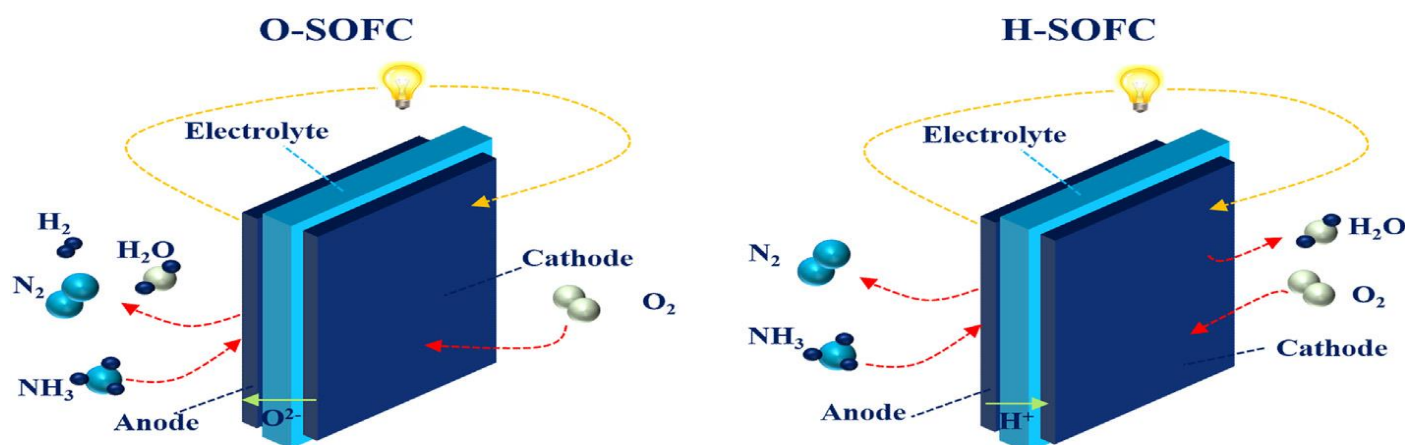
Αντιδράσεις H-SOFCs

Άνοδος:



Σχήμα 5.1 Τρόπος λειτουργίας κυψελών καυσίμου στερεού οξειδίου με καύσιμο την αμμωνία.[116]

Οι κυψέλες καυσίμου στερεού οξειδίου (SOFCs) που βασίζονται σε ηλεκτρολύτες αγωγούς ανιόντων οξυγόνου λειτουργούν με βάση την αρχή της μεταφοράς ιόντων O^{2-} μέσω του ηλεκτρολύτη. Όπως φαίνεται στο σχήμα 5.2, σε αυτό το σύστημα, καθαρό αέριο οξυγόνο ή αέρας τροφοδοτείται στην πλευρά της καθόδου της κυψέλης καυσίμου. Στη διεπιφάνεια μεταξύ της καθόδου και του ηλεκτρολύτη, το αέριο οξυγόνο ανάγεται σε ιόντα οξυγόνου. Στη συνέχεια αυτά τα ιόντα περνούν μέσα από τον ηλεκτρολύτη και εμπλέκονται σε ηλεκτροχημική αντίδραση με υδρογόνο στη διεπιφάνεια ανόδου-ηλεκτρολύτη, παράγοντας υδρατμούς.[118]



Σχήμα 5.2 Σχηματική αναπαράσταση κυψελών καυσίμου στερεού οξειδίου αγωγού ιόντων οξυγόνου (O-SOFC) και κυψελών καυσίμου στερεού οξειδίου αγωγού πρωτονίων (H-SOFC).[116]

Το υδρογόνο που απαιτείται για αυτή την αντίδραση παράγεται από τη θερμική διάσπαση του καυσίμου αμμωνίας. Η αμμωνία τροφοδοτείται στην κυψέλη καυσίμου στην πλευρά της ανόδου, όπου υφίσταται θερμική διάσπαση παρουσία καταλύτη, παράγοντας αέριο υδρογόνο. Αυτό το υδρογόνο διαχέεται στη διεπιφάνεια ανόδου-ηλεκτρολύτη, όπου αντιδρά ηλεκτροχημικά με τα ιόντα οξυγόνου για να σχηματίσει υδρατμούς. Ο προκύπτοντας υδρατμός, το αέριο άζωτο, η αμμωνία που δεν αντέδρασε και το υδρογόνο που δεν καταναλώθηκε εγκαταλείπουν την κυψέλη καυσίμου. Το άζωτο που παράγεται κατά τη θερμική διάσπαση της αμμωνίας αραιώνει τη συγκέντρωση του υδρογόνου, η οποία με τη σειρά της μειώνει το μέγιστο δυναμικό της κυψέλης καυσίμου.[118]

Σε κυψέλες καυσίμου στερεού οξειδίου που βασίζονται σε ηλεκτρολύτες που άγουν πρωτόνια (SOFC-H) και τροφοδοτούνται με αμμωνία, το καύσιμο αμμωνίας διασπάται σε άζωτο και υδρογόνο. Το υδρογόνο που παράγεται οξειδώνεται σε πρωτόνια (H^+) παρουσία καταλύτη. Αυτά τα ιόντα H^+ ταξιδεύουν στη συνέχεια μέσω του ηλεκτρολύτη που άγει τα πρωτόνια στη διεπιφάνεια καθόδου-ηλεκτρολύτη, όπου αντιδρούν με το οξυγόνο για να σχηματίσουν υδρατμούς. Οι υδρατμοί και τυχόν οξυγόνο που δεν αντέδρασε εξέρχονται από την κυψέλη καυσίμου από την πλευρά της καθόδου. Εν τω μεταξύ, η αμμωνία που δεν αντέδρασε, το αέριο άζωτο και η ποσότητα υδρογόνου που δεν αντέδρασε εγκαταλείπουν την κυψέλη καυσίμου από την πλευρά της ανόδου. Σε αντίθεση με το SOFC-O, το SOFC-H που τροφοδοτείται με αμμωνία αποφεύγει το σχηματισμό οξειδίων του αζώτου.[118]

Η συμβατική κυψέλη καυσίμου στερεού οξειδίου (SOFC) χρησιμοποιεί έναν ηλεκτρολύτη στερεού οξειδίου, μια κάθοδο περοβσκίτη και κεραμικά υλικά στην άνοδο για την ηλεκτροχημική οξείδωση του υδρογόνου και την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Η τροφοδοσία ενός SOFC με αμμωνία απαιτεί τροποποιήσεις στην τυπική διαμόρφωση ανόδου-ηλεκτρολύτη-καθόδου. Μια προσέγγιση είναι η σύνδεση ενός αναμορφωτή είτε εντός είτε εκτός του θαλάμου της κυψέλης καυσίμου, κάτι που συνεπάγεται πρόσθετο κόστος και ενέργεια για τη θερμική διάσπαση της αμμωνίας πρώτα. Μια άλλη μέθοδος περιλαμβάνει την τροποποίηση του υλικού της ανόδου για να εξυπηρετεί διπλό σκοπό ή την εναπόθεση ενός στρώματος πυρόλυσης που κατασκευάζεται από έναν καταλύτη διάσπασης της αμμωνίας απευθείας στην πλευρά της ανόδου. Η διάσπαση της αμμωνίας ενοείται θερμοδυναμικά και κινητικά σε θερμοκρασίες άνω των 700°C , καθιστώντας την ένα αποτελεσματικό άμεσο καύσιμο για SOFC. Αυτή η απόδοση προκύπτει από δύο παράγοντες: η θερμοδυναμική σύνθεση ισορροπίας της αμμωνίας είναι τόσο χαμηλή όσο $0,03\%$ στους 650°C και η ενδόθερμη αντίδραση αποσύνθεσης αμμωνίας μπορεί εύκολα να συνδυαστεί με την εξώθερμη αντίδραση οξείδωσης του υδρογόνου. Ωστόσο, μια πρόκληση με αυτήν την προσέγγιση είναι η αναντιστοιχία του συντελεστή θερμικής διαστολής μεταξύ του στρώματος του καταλύτη, το οποίο είναι κυρίως μεταλλικό, και των άλλων στοιχείων της κυψέλης. Αυτή η αναντιστοιχία μπορεί να οδηγήσει σε ζητήματα όπως ρωγμές ή αποκόλληση των στρωμάτων. [119]

Διάφορα μέταλλα έχουν μελετηθεί ως καταλύτες για την διάσπαση της NH_3 , με το ρουθίνιο να είναι ιδιαίτερα ενεργό αλλά η χρήση του περιορίζεται από τη διαθεσιμότητα και το κόστος του. Οι καταλύτες Ni, ιδιαίτερα αυτοί που στηρίζονται σε οξείδια σπάνιων γαιών, όπως το Y_2O_3 , έχουν δείξει υψηλή δραστηριότητα για την διάσπαση της NH_3 . Η απόδοση των καταλυτών Ni/ Y_2O_3 μπορεί να βελτιωθεί περαιτέρω με την προσθήκη Sr ή Ba, τα οποία παρέχουν ισχυρές βασικές ιδιότητες και βελτιώνουν την αλληλεπίδραση με το Ni. Η δραστηριότητα αυξάνεται, επίσης, σε συστήματα που συνδυάζεται η αυτοθερμική πυρόλυσης της NH_3 και μια SOFC. Η οξείδωση και η διάσπαση της NH_3 συμβαίνουν ταυτόχρονα πάνω στους καταλύτες. Η οξείδωση της NH_3 , μια εξώθερμη διεργασία με ενθαλπία $\Delta H = -317 \text{ kJ/mol}$ στους 25°C , επιτρέπει τη γρήγορη εκκίνηση της πυρόλυσης και/ή της SOFC. Τα ευγενή μέταλλα, όπως ο Pt, το Pd, το Ru και το Rh, είναι ιδιαίτερα ενεργά για την οξείδωση του NH_3 , ενώ τα οξείδια μετάλλων μεταπτώσεως, όπως τα MnO_2 , Co_3O_4 , Fe_2O_3 , CuO , MoO_3 και V_2O_5 , προσφέρουν υψηλότερη εκλεκτικότητα σε N_2 , παρά τη χαμηλότερη δραστηριότητα τους. Πρόσφατες μελέτες, έχουν δείξει ότι τα σύνθετα οξείδια Co-Ce-Zr παρουσιάζουν υψηλές αποδόσεις υδρογόνου για αυτοθερμική πυρόλυση NH_3 . [120]

Ερευνητές έχουν επικεντρωθεί στη βελτίωση της απόδοσης των κυψελών καυσίμου με βάση την αμμωνία χρησιμοποιώντας διάφορα υλικά και διαμορφώσεις φιλμ για να αυξήσουν το ρεύμα και να μειώσουν τους

ρυθμούς υποβάθμισης. Οι Ahmed Fathi Salem Molouk et al, διερεύνησαν την απόδοση κυψελών καυσίμου στερεού οξειδίου (SOFCs) με Ni στηριγμένο σε ζirkονία σταθεροποιημένη με ύττρια (Ni-YSZ) και κεραμικές ανόδους δημητρίου με πρόσμειξη Ni-gadolinia (Ni-GDC), που τροφοδοτούνται είτε με H_2 είτε με NH_3 εστιάζοντας στην καταλυτική δραστηριότητα για την διάσπαση της αμμωνίας. Το κεραμομεταλλικό υλικό Ni-GDC παρουσιάζει υψηλότερη καταλυτική δράση για την διάσπαση της αμμωνίας σε σύγκριση με το Ni-YSZ. Η καταλυτική δραστηριότητα για την διάσπαση της αμμωνίας επηρεάστηκε από την μικροδομή και τη μέθοδο παρασκευής του κεραμομεταλλικού με βάση το Ni. Πάντως, διαπιστώθηκε ότι η απόδοση των SOFC που τροφοδοτούνται απευθείας από NH_3 βελτιώνεται με τη χρήση ανόδου Ni-GDC. Επιπλέον, παρατηρήθηκαν περαιτέρω βελτιώσεις στην απόδοση των κυψελών και την καταλυτική δραστηριότητα για την διάσπαση της αμμωνίας, όταν χρησιμοποιούνται άνοδοι Ni-GDC που συντίθενται με τη μέθοδο καύσης μείγματος πρόδρομων νιτρικών αλάτων και γλυκίνης. Αυτά τα ευρήματα υποδεικνύουν ότι η υψηλή απόδοση των ανόδων Ni-GDC σε SOFC άμεσης διάσπασης NH_3 οφείλεται στη μεικτή ιοντική-ηλεκτρονική αγωγιμότητα και την υψηλή καταλυτική τους δράση για την διάσπαση της αμμωνίας.[121]

Οι Limin Liu et al, αναπτύξαν έναν ηλεκτρολύτη λεπτής μεμβράνης ζirkονίας (SSZ) σταθεροποιημένης με σκάνδια και ένα λειτουργικό στρώμα ανόδου Ni-SSZ για την επίτευξη υψηλής ισχύος, ώστε για να βελτιωθεί η απόδοση των κυψελών σε υψηλότερες θερμοκρασίες, η άνοδος τροποποιήθηκε με σίδηρο μέσω εμποτισμού με τηγμένο άλας του. Η απόδοση εξόδου της κυψέλης έδειξε μέγιστες πυκνότητες ισχύος περίπου 292, 462, 741 και 1204 mW/cm² στους 650, 700, 750 και 800°C με υδρογόνο, αντίστοιχα, και περίπου 266, 451, 654 και 10 mW/cm² στις ίδιες θερμοκρασίες με αμμωνία. Σε άνοδο που είχε τροποποιηθεί με σίδηρο, οι μέγιστες πυκνότητες ισχύος με χρήση υδρογόνου ήταν 286, 449, 720 και 1175 mW/cm² στους 650, 700, 750 και 800°C, αντίστοιχα. Όταν χρησιμοποιήθηκε αμμωνία, οι μέγιστες πυκνότητες ισχύος ήταν 279, 455, 735 και 1150 mW/cm² στις ίδιες θερμοκρασίες. Σημειωτέων, μεγαλύτερες πυκνότητες ισχύος ήταν επιτεύξιμες με αμμωνία παρά με υδρογόνο. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η εισαγωγή σιδήρου στην άνοδο βελτίωσε την απόδοση των κυψελών. Οι κυψέλες καυσίμου που διαθέτουν κεραμομεταλλική άνοδο σιδήρου/νικελίου είναι υποσχόμενοι υποψήφιοι για κυψέλες καυσίμου άμεσης διάσπασης αμμωνίας λόγω της υψηλής δραστηριότητας του νικελίου προς την αμμωνία και των εξαιρετικά λεπτών στρωμάτων ηλεκτρολυτών που μπορούν να επιτευχθούν.[123] Οι Zhag Limin et al, κατασκεύασαν μια σωληνοειδή κυψέλη καυσίμου στερεού οξειδίου που διέθετε μια άνοδο με Ni στηριγμένο σε πυκνή λεπτή μεμβράνη ζirkονίας (YSZ) σταθεροποιημένης με 8% ύττρια (YSZ). Η απόδοση της SOFC που λειτουργεί με αμμωνία συγκρίθηκε με εκείνη που λειτουργεί με υδρογόνο. Στους 800°C, οι μέγιστες πυκνότητες ισχύος ήταν 202 mW/cm² με υδρογόνο και 200 mW/cm² με αμμωνία υποδηλώνοντας ότι η αμμωνία μπορεί να είναι ένα ελκυστικό εναλλακτικό καύσιμο.[124]

Οι Michihiro Hashinokucki et al, κατασκεύασαν μια άνοδο αποτελούμενη από Ni-Mo/SDC (SDC: Sm-doped CeO₂) για κυψέλες καυσίμου στερεού οξειδίου (SOFCs) που λειτουργούν με αμμωνία στο εύρος θερμοκρασίας των 973–1173 K. Βρέθηκε ότι η προσθήκη Mo ενίσχυσε σημαντικά την καταλυτική δραστηριότητα για την αναμόρφωση της NH_3 , βελτιώνοντας έτσι την απόδοση των κυψελών. Η άνοδος Ni-Mo/SDC με περίπου 3 % περιεκτικότητα σε άτομα Mo εμφάνισε την υψηλότερη καταλυτική δραστηριότητα για την αναμόρφωση της NH_3 . [125]

Οι Qianli Ma et al, κατασκεύασαν μια SOFC που περιλάμβανε μια άνοδο στηριγμένη σε ηλεκτρολύτη λεπτής μεμβράνης ζirkονίας (YSZ) σταθεροποιημένο με ύττρια (YSZ), που δοκιμάστηκε σε θερμοκρασίες από 650 έως 850°C. Οι μέγιστες πυκνότητες ισχύος που επιτεύχθηκαν ήταν 299 mW/cm² στους 750°C και 526 mW/cm² στους 850°C, ελαφρώς χαμηλότερες από αυτές που λαμβάνονται με καύσιμο υδρογόνου. Η ανάλυση των τάσεων ανοιχτού κυκλώματος του στοιχείου (OCVs) έδειξε ότι η οξείδωση της αμμωνίας εντός της SOFC λαμβάνει χώρα σε δύο στάδια. Τα φάσματα σύνθετης αντίστασης αποκάλυψαν ότι ενώ το στοιχείο που τροφοδοτείται από αμμωνία είχε τις ίδιες αντιστάσεις ηλεκτρολυτών, όπως όταν τροφοδοτούνταν από υδρογόνο, εμφάνιζε ελαφρώς υψηλότερες αντιστάσεις πόλωσης στη διεπιφάνεια. Επιπλέον, η απόδοση της κυψέλης σε θερμοκρασίες κάτω των 750°C προσδιορίστηκε κυρίως από αυτές τις διεπιφανειακές αντιστάσεις.[126] Οι N. Maffei et al, παρασκεύασαν έναν ηλεκτρολύτη αποτελούμενο από οξείδια βαρίου και δημητρίου που ήταν διπλά ντοπαρισμένο με γαδολίνιο και προμήθιο και μια σειρά

κεραμομεταλλικών ανόδων οξειδίων βαρίου-δημητρίου ντοπαρισμένων με ευρώπιο στις οποίες προσέθεσαν διάφορα ποσοστά Ni. Οι κεραμομεταλλικές άνοδοι επέδειξαν ανώτερη καταλυτική δράση σε σύγκριση με τους καταλύτες πλατίνας. Τα δεδομένα έντασης – τάσης (I–V) και πυκνότητας ισχύος έδειξαν ότι η κυψέλη καυσίμου άμεσης πυρόλυσης αμμωνίας μπορούσε να λειτουργήσει σε θερμοκρασίες έως και 450°C. Είναι αξιοσημείωτο ότι η κυψέλη καυσίμου διατήρησε σταθερή απόδοση για περισσότερες από 500 ώρες χρησιμοποιώντας αμμωνία ως καύσιμο, χωρίς να παρατηρηθεί σημαντική φθορά.[127] Επίσης, οι Kui Xie παρασκεύασαν έναν ηλεκτρολύτη με σύσταση $\text{BaCe}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCNO) που διαμορφώθηκε σε ένα λεπτό στρώμα από το οποίο κατασκεύασαν μια άνοδο NiO-BCNO και ως κάθοδο χρησιμοποίησαν $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSCO) και δοκίμασαν την αποτελεσματικότητα της SOFC με NH_3 και H_2 ως καύσιμα, και στατικό αέρα ως οξειδωτικό. Η κυψέλη εμφάνισε υψηλή τάση ανοιχτού κυκλώματος (OCV) 0,951 V, χαμηλή πόλωση ηλεκτροδίων και υψηλή πυκνότητα ισχύος 335 mW/cm² και 315 mW/cm² για καύσιμα H_2 και NH_3 , αντίστοιχα.[128]

Εδώ θα πρέπει να τονίσουμε ότι οι τεχνικές για την κατασκευή λεπτών μεμβρανών, όπως στρωμάτων πυκνού ηλεκτρολύτη και νανο-πορωδών ενεργών ηλεκτροδίων, είναι ζωτικής σημασίας για την ανάπτυξη κυψελών καυσίμου τόσο για τις SOFC-O όσο και για τις SOFC-H. Αυτές οι τεχνικές εμπίπτουν σε δύο κύριες κατηγορίες: προηγμένη επεξεργασία κεραμικών και εναπόθεση κάποιας φάσης με τη μορφή των ατμών της. Οι τεχνικές εναπόθεσης ατμών, συμπεριλαμβανομένων των φυσικών και χημικών μεθόδων, λειτουργούν σε ατομικό και μοριακό επίπεδο, επιτρέποντας τη δημιουργία πολύπλοκων διαμορφώσεων και εξαιρετικά λεπτών μεμβρανών, μερικές φορές πάχους μόλις λίγων μm ή ακόμη και υπο-μm. Η χημική εναπόθεση ατμών (CVD) προσφέρει πολλά πλεονεκτήματα σε σχέση με τις μεθόδους φυσικής εναπόθεσης ατμών (PVD), όπως η αφαίρεση με λείζερ, συμπεριλαμβανομένου του χαμηλότερου κόστους και της ευκολότερης επεκτασιμότητας. Διάφορες νέες μέθοδοι CVD που χαρακτηρίζονται από ιδιαίτερους τρόπους παροχής πρόδρομων ουσιών, διαδικασίες μεταφοράς μάζας και χαμηλότερες θερμοκρασίες εναπόθεσης έχουν αναπτυχθεί για λεπτές μεμβράνες που σχετίζονται με τις SOFC. [129]

Οι Guangyao Merg et al, δημιούργησαν μια κυψέλη καυσίμου στερεού οξειδίου (SOFC) με βάση μια άνοδο στηριγμένου νικελίου χρησιμοποιώντας έναν ηλεκτρολύτη $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (SDC) πάχους 10 μm και μια κάθοδο $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF). Η απόδοση της κυψέλης αξιολογήθηκε χρησιμοποιώντας υδρογόνο και αέρια αμμωνία, που προήλθε από εξάτμιση υγροποιημένης αμμωνίας, ως καύσιμο. Όταν η κυψέλη τροφοδοτούνταν με υδρογόνο, οι μέγιστες πυκνότητες ισχύος που επιτεύχθηκαν ήταν 1872, 1357 και 748 mW/cm² στους 650, 600 και 550 °C, αντίστοιχα. Αντίθετα, χρησιμοποιώντας αμμωνία ως καύσιμο, οι μέγιστες πυκνότητες ισχύος ήταν 1190, 434 και 167 mW/cm² στις ίδιες θερμοκρασίες. Οι χαμηλότερες πυκνότητες ισχύος που παρατηρήθηκαν με την αμμωνία, ειδικά σε χαμηλότερες θερμοκρασίες λειτουργίας, οφείλονταν πιθανώς στο ότι η πραγματική θερμοκρασία ήταν χαμηλότερη από την ένδειξη του θερμοστοιχείου λόγω της ενδόθερμης αντίδρασης αποσύνθεσης αμμωνίας, καθώς και ενός σχετικά μεγάλου ρυθμού ροής αμμωνίας.[130] Όλες οι ενδείξεις υποδηλώνουν ότι είναι εφικτή η τροφοδοσία SOFC με αμμωνία. Η πιο πολλά υποσχόμενη εγκατάσταση περιλαμβάνει μια άνοδο με βάση το νικέλιο, αν και εξακολουθεί να υπάρχει συζήτηση μεταξύ της χρήσης ηλεκτρολυτών που βασίζονται σε πρωτόνια και ιόντα οξυγόνου. Ο ηλεκτρολύτης YSZ φαίνεται να είναι το πιο πρακτικό υλικό βραχυπρόθεσμα. Ο κίνδυνος παραγωγής NO παραμένει μη επιβεβαιωμένος στη βιβλιογραφία, καθώς η αμμωνία συνήθως υφίσταται μια διαδικασία οξείδωσης δύο σταδίων.[131]

Οι G. Cinti et al, έδειξαν επίσης ότι καθώς μειώνεται η θερμοκρασία λειτουργίας, η αντίδραση πυρόλυσης μετατοπίζεται από το εξωτερικό της κυψέλης στην ενεργή περιοχή της, καταδεικνύοντας τη δυνατότητα για εσωτερική ψύξη της κυψέλης σε θερμοκρασίες λειτουργίας κάτω από 800 °C. Επιπλέον, η αντίδραση παράγει ένα μείγμα αερίων με μεγαλύτερο όγκο και μεγαλύτερη θερμοχωρητικότητα από μια ισοδύναμη ροή υδρογόνου, παρέχοντας επιπλέον ψύξη για το στοιχείο. Για να αξιολογηθεί το δυναμικό αυτής της ιδέας, διεξήχθη μια δοκιμή στους 800 °C με μειωμένη ροή αμμωνίας, επιτυγχάνοντας μέγιστη απόδοση 30%. Αυτό το αποτέλεσμα είναι σημαντικό, δεδομένου ότι η ανοιχτή διάταξη δεν βελτιστοποιεί τη χρήση καυσίμου για υψηλή απόδοση.[131]

Ορισμένες μελέτες ανέπτυξαν θερμο-ηλεκτροχημικές αναλύσεις χρησιμοποιώντας μοντέλα Computational Fluid Dynamics (CFD) δύο διαστάσεων για την αξιολόγηση της απόδοσης των SOFC που τροφοδοτούνται με αμμωνία. Αυτές οι μελέτες εξέτασαν τις αντιδράσεις, τη μεταφορά θερμότητας και μάζας, διαπιστώνοντας ότι η διάσπαση της αμμωνίας αυξάνεται σημαντικά σε θερμοκρασίες πάνω από 970 K, επηρεάζοντας την ηλεκτρική απόδοση της κυψέλης καυσίμου. Επιπλέον, οι θερμοκρασίες εισόδου επηρέασαν την απόδοση της συσκευής, με τις υψηλότερες θερμοκρασίες να μειώνουν το δυναμικό Nernst του ηλεκτρολύτη. Ενώ οι υψηλότερες θερμοκρασίες εισόδου είναι επιθυμητές για μεγαλύτερη ηλεκτρική απόδοση, τα αποτελέσματα δείχνουν ότι απαιτείται προσεκτική εξέταση για τον προσδιορισμό της βέλτιστης θερμοκρασίας εισόδου. Οι προσομοιώσεις πρότειναν ότι η μείωση του δυναμικού λειτουργίας θα μπορούσε να αυξήσει σημαντικά τη χρήση του καυσίμου μειώνοντας τις αρνητικές διαβαθμίσεις της θερμοκρασίας και ότι η μείωση της ταχύτητας του αερίου εισόδου είναι αποτελεσματική για την ελαχιστοποίηση των διαβαθμίσεων της θερμοκρασίας που προκαλούνται από μειωμένη διάσπαση της αμμωνίας.[132]

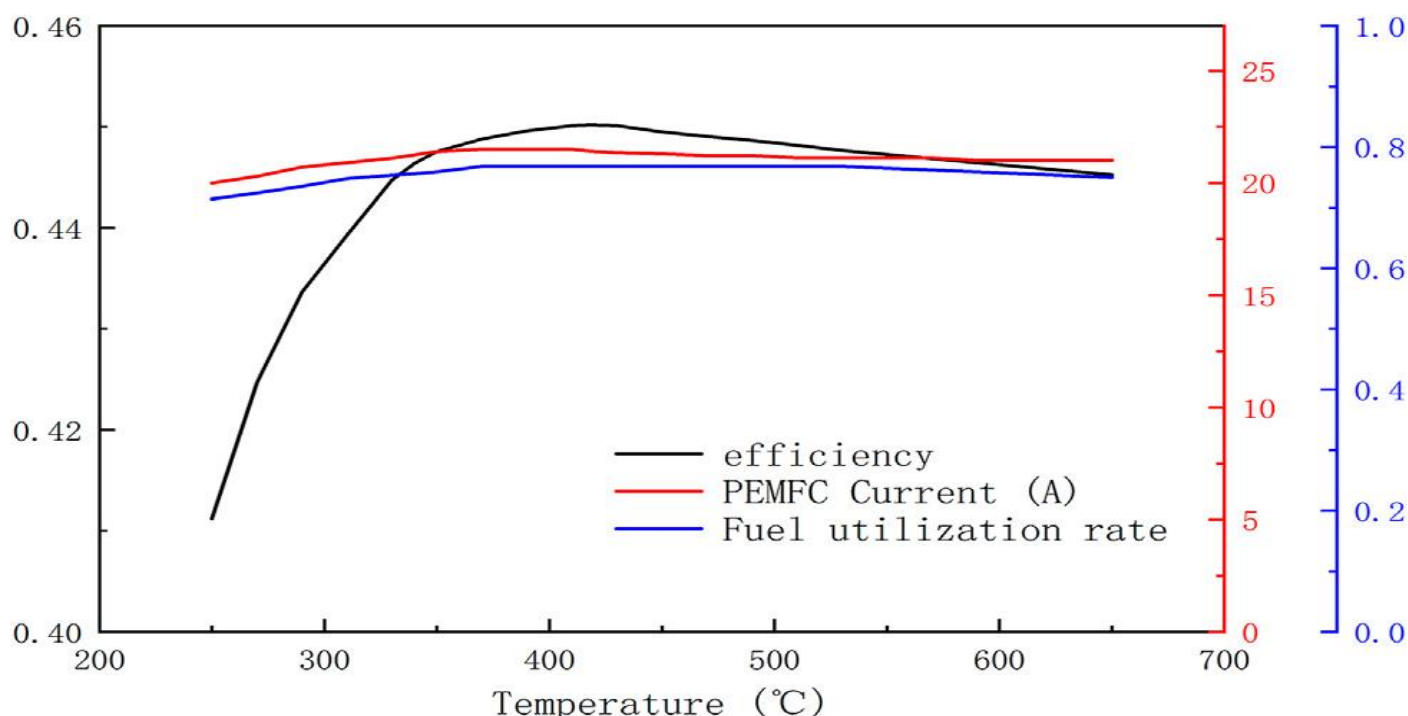
5.2 PEMFC

Οι κυψέλες καυσίμου με μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων (PEM), ικανές να παράγουν ισχύ μικρής κλίμακας (~5 kW), έχουν προσελκύσει όλο και περισσότερο την προσοχή την τελευταία δεκαετία.[122] Ωστόσο, για εφαρμογές κυψελών καυσίμου όπως είναι οι PEMFC, η αμμωνία πρέπει να διασπαστεί σχεδόν πλήρως (>99,5%) σε σχεδόν ατμοσφαιρική πίεση. Αυτό απαιτεί υψηλές θερμοκρασίες τόσο για τη θερμοδυναμική απόδοση όσο και για την κινητική σκοπιμότητα. Ωστόσο, μια PEMFC που μπορεί να χρησιμοποιήσει απευθείας το αέριο διάσπασης της αμμωνίας θα μπορούσε να απλοποιήσει το σύστημα καυσίμου. Δυστυχώς, αρχικά πειράματα έχουν δείξει ότι η ενεργειακή απόδοση τέτοιων κυψελών είναι μόνο 34–36%, που είναι σημαντικά χαμηλότερη από ό,τι αναμενόταν. [132]

Σε μια PEMFC, η αμμωνία ιδανικά θα οξειδωθεί απευθείας στην άνοδο, παράγοντας άζωτο, πρωτόνια και ηλεκτρόνια. Τα πρωτόνια περνούν μέσα από τη μεμβράνη που είναι αγωγός πρωτονίων (συνήθως Nafion ή παρόμοιο υλικό), ενώ τα ηλεκτρόνια ταξιδεύουν μέσω ενός εξωτερικού κυκλώματος, παρέχοντας ηλεκτρική ενέργεια, πριν ανασυνδυαστούν με τα πρωτόνια και το οξυγόνο στην κάθοδο για να παράξουν νερό. Υλικά όπως η ένωση NH_3BH_3 (αμμωνία-βοράνιο) προτείνονται συνεχώς ως βιώσιμες επιλογές για την παροχή υδρογόνου μέσω διάσπασης της αμμωνίας στις κυψέλες καυσίμου. Έχουν αναπτυχθεί και πατενταρισθεί πολυάριθμες τεχνικές διάσπασης της αμμωνίας, όπως μικρό-αντιδραστήρες με συστοιχίες καταλυτικών πλακών, αντιδραστήρες με μεμβράνη σταθερής κλίνης πολλαπλών σταδίων (MSFBMR) και μικρό-αναμορφωτές που χρησιμοποιούν συμβατικά καύσιμα για βελτιωμένη μεταφορά θερμότητας για τη διάσπαση της αμμωνίας σε υδρογόνο. Τα ιμίδια ελαφρών μετάλλων, όπως το ιμίδιο του λιθίου (Li_2NH), έχουν επιδείξει αποτελεσματικότητα στη σχεδόν πλήρη διάσπαση της αμμωνίας σε υδρογόνο, επιτρέποντας την ανάπτυξη πρωτοτύπων ικανών να λειτουργούν μεταξύ 773 και 863 K [122]. Ωστόσο, Η αμμωνία τείνει να δηλητηριάζει τους καταλύτες με βάση την πλατίνα που χρησιμοποιούνται συνήθως στα PEMFC, μειώνοντας σημαντικά τη δραστηριότητά τους.[132] Τα ιόντα αμμωνίου (NH_4^+), το προϊόν αντίδρασης της αμμωνίας με πρωτόνια καταλαμβάνουν θέσεις φορτίου στην PEM προκαλώντας μείωση της αγωγιμότητας των πρωτονίων. Ακόμη και οι χαμηλές συγκεντρώσεις αμμωνίας (της τάξεως του 1 ppm) μπορούν να εμποδίσουν σημαντικά την απόδοση του καταλύτη.[122]

Οι Jian Feng Zhao et al, τόνισαν ότι θερμοκρασία διάσπασης της αμμωνίας και το ρεύμα της PEMFC είναι κρίσιμες παράμετροι λειτουργίας που επηρεάζουν σημαντικά την απόδοση του συστήματος, όπως φαίνεται στο σχήμα 5.4. Η απόδοση μειώνεται απότομα σε χαμηλές θερμοκρασίες. Σε χαμηλά ρεύματα, το υπολειμματικό υδρογόνο στην άνοδο είναι αρκετό για την παροχή ενέργειας στον αντιδραστήρα διάσπασης της αμμωνίας, εξαλείφοντας την ανάγκη για συμπληρωματική καύση αμμωνίας. Ως εκ τούτου, το καύσιμο που τροφοδοτείται στην PEMFC παραμένει άφθονο, διατηρώντας το ρεύμα λειτουργίας της εντός του διαστήματος ωμικής πώλωσης. Κατά συνέπεια, η ισχύς εξόδου της PEMFC παραμένει σταθερή σε διαφορετικές θερμοκρασίες διάσπασης της αμμωνίας. Καθώς το ρεύμα της PEMFC αυξάνεται,

εμφανίζονται διακριτές συμπεριφορές και στα δύο άκρα της θερμοκρασίας. Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες διάσπασης, ο ρυθμός διάσπασης της αμμωνίας μειώνεται σημαντικά, οδηγώντας σε αύξηση της υπολειμματικής αδιάσπαστης αμμωνίας. Αυτό μειώνει το συνολικό καύσιμο που εισέρχεται στην PEMFC, ωθώντας το ρεύμα στην περιοχή συγκέντρωσης πόλωσης και προκαλώντας μια αξιοσημείωτη πτώση στην ισχύ εξόδου. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες, απαιτείται περισσότερη συμπληρωματική καύση αμμωνίας λόγω της αυξημένης θερμοκρασίας που απαιτείται για τον αντιδραστήρα. Παρά τους υψηλούς ρυθμούς διάσπασης της αμμωνίας, το καύσιμο στην PEMFC παραμένει επαρκές, με το ρεύμα λειτουργίας PEMFC στην περιοχή ωμικής πόλωσης, που οδηγεί σε σταδιακή μείωση της απόδοσης λόγω πρόσθετων απαιτήσεων καυσίμου. Το σχήμα 5.3 δείχνει τη μέγιστη απόδοση του συστήματος σε διάφορες θερμοκρασίες αντίδρασης, μαζί με τους αντίστοιχους ρυθμούς χρήσης καυσίμου και τις τιμές του ρεύματος λειτουργίας. Η κατανάλωση καυσίμου και το ρεύμα λειτουργίας παρουσιάζουν ελάχιστες διακυμάνσεις, με ρεύματα που κυμαίνονται από 20–21 A και ρυθμούς χρήσης καυσίμου μεταξύ 0,72 και 0,77. Η καμπύλη απόδοσης δείχνει ότι αν και η απόδοση του συστήματος ποικίλλει σημαντικά σε χαμηλές θερμοκρασίες αντίδρασης, σταθεροποιείται πέρα από τους 340°C. Η υψηλότερη απόδοση επιτυγχάνεται στους 418°C (45,02%), ενώ στους 650°C είναι ελαφρώς χαμηλότερη (44,53%), μια μείωση μόλις 0,5%.[132]



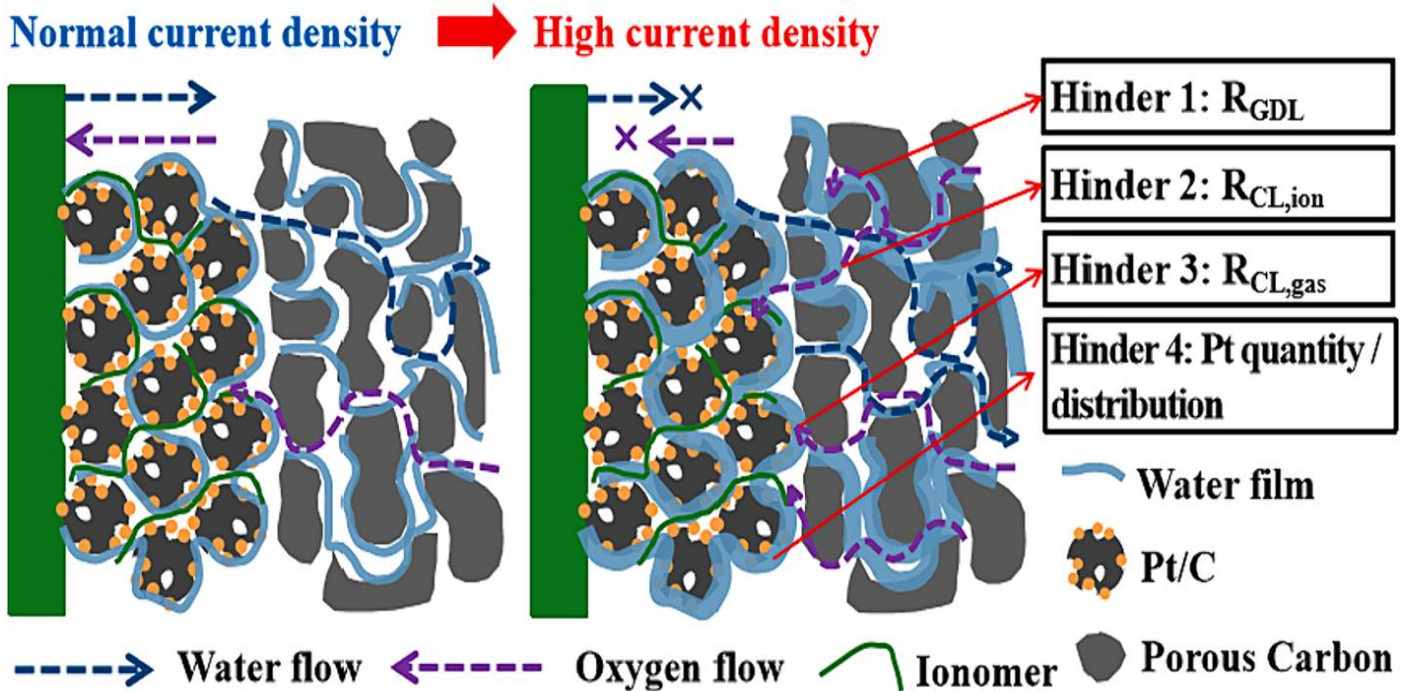
Σχήμα 5.3 Η μέγιστη απόδοση του συστήματος σε διαφορετικές θερμοκρασίες αντίδρασης και ο αντίστοιχος ρυθμός χρήσης καυσίμου, τιμή ρεύματος εργασίας.[132]

Μια άλλη πολλά υποσχόμενη τεχνολογία κυψελών καυσίμου είναι η κυψέλη καυσίμου PEM υψηλής θερμοκρασίας (HT-PEMFC). Σε μια HT-PEMFC, η παραδοσιακή μεμβράνη Nafion που χρησιμοποιείται σε κυψέλες καυσίμου PEM χαμηλής θερμοκρασίας αντικαθίσταται από μια μεμβράνη πολυβενζιμιδαζόλης (PBI) με πρόσμιξη φωσφορικού οξέος, η οποία λειτουργεί στην περιοχή θερμοκρασίας 120–200°C. Πειραματικά στοιχεία δείχνουν ότι στις κυψέλες καυσίμου φωσφορικού οξέος (PAFC), η αμμωνία μπορεί να αντιδράσει με τον ηλεκτρολύτη για να σχηματίσει $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$, οδηγώντας σε πιο αργή αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου (ORR) στην κάθοδο. Δεδομένου ότι τα HT-PEMFC χρησιμοποιούν τυπικά ηλεκτρολύτες μεμβράνης με βάση το PBI με πρόσμιξη φωσφορικού οξέος, αναμένονται παρόμοιοι μηχανισμοί αποδόμησης παρουσία αμμωνίας. Οι υψηλότερες θερμοκρασίες λειτουργίας αυξάνουν την ανοχή σε ακαθαρσίες, όπως το CO, το οποίο μπορεί να είναι ανεκτή έως και 3% σε σύγκριση με λίγα μόνο ppm σε κυψέλες καυσίμου PEM χαμηλής θερμοκρασίας. Η ανάπτυξη της τεχνολογίας HT-PEMFC, σε συνδυασμό με το έντονο ενδιαφέρον για τη χρήση της αμμωνίας ως καυσίμου, ανοίγει τη δυνατότητα για την ανάπτυξη συστημάτων κυψελών καυσίμου HT-PEM που τροφοδοτούνται με αμμωνία. [133]

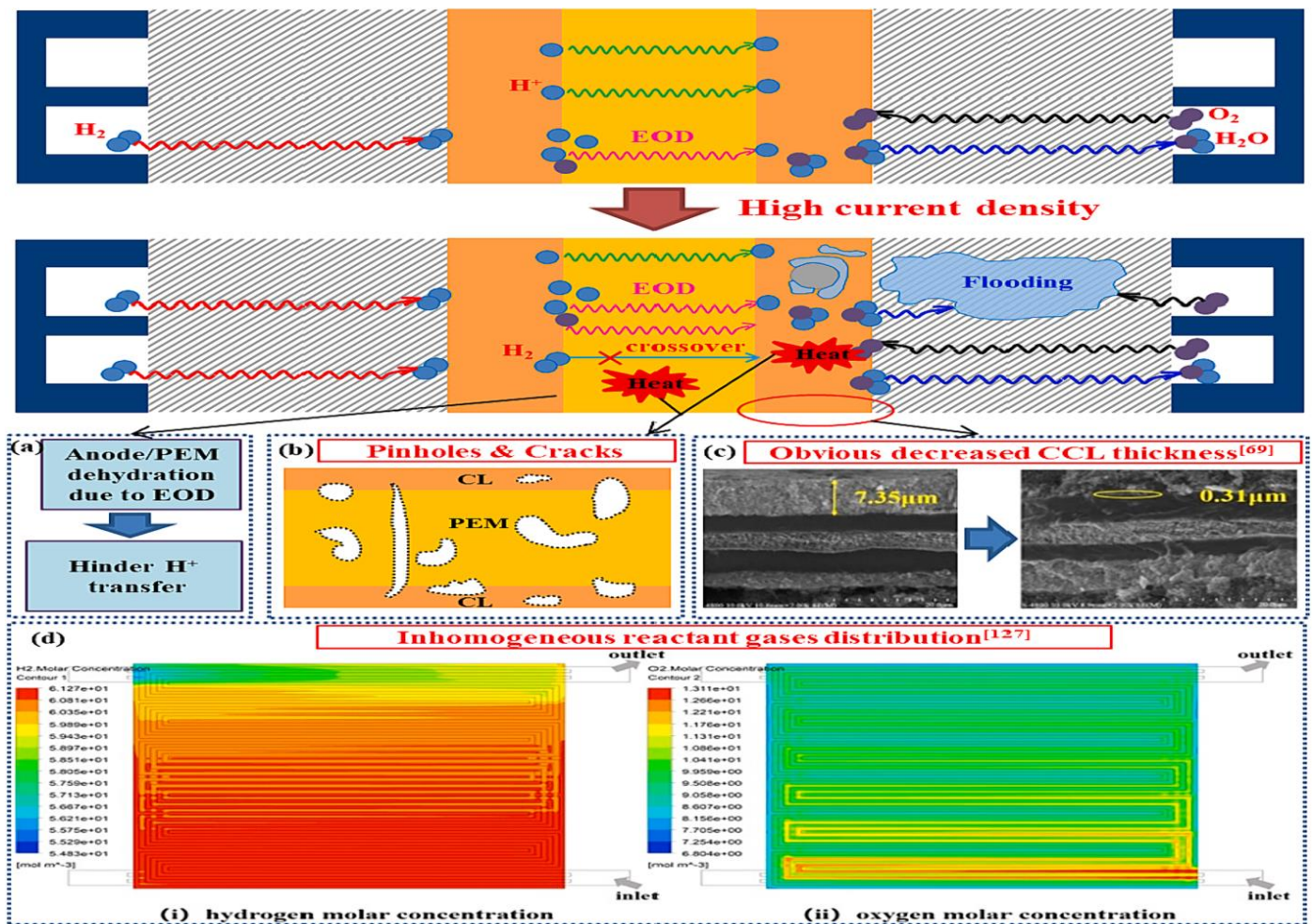
5.2.1 Κυψέλες καυσίμου υψηλής θερμοκρασίας HT-PEMFC

Η λειτουργία των PEMFC σε υψηλή πυκνότητα ρεύματος (HCD) παρουσιάζει πολλές προκλήσεις. Καθώς αυξάνεται η πυκνότητα του ρεύματος, η διαφορά τάσης αυξάνεται σημαντικά, οδηγώντας σε σημαντικό περιορισμό της απόδοσης. Αυτή η υποβάθμιση της απόδοσης εξηγείται από τη συμπεριφορά σύνθετης αντίστασης των PEMFC. Η απώλεια τάσης οφείλεται κυρίως σε απώλεια λόγω ωμικής αντίστασης, σε μείωση της συγκέντρωσης των αντιδρώντων τόσο στην κάθοδο όσο και στην άνοδο και στη μείωση της δραστηριότητας. Μεταξύ αυτών, οι ωμικές απώλειες και οι απώλειες δραστηριότητας είναι οι κύριοι παράγοντες σε χαμηλές και μεσαίες πυκνότητες ρεύματος, ενώ η απώλεια συγκέντρωσης γίνεται ο κυρίαρχος παράγοντας σε HCD. Η σημαντική μείωση της απόδοσης σε HCD λόγω της μείωσης της συγκέντρωσης προκύπτει κυρίως από περιορισμούς στη μεταφορά μάζας για πρωτόνια, νερό και οξυγόνο. Αυτό απαιτεί βελτιωμένες στρατηγικές διαχείρισης του αερίου, του νερού και της θερμότητας, μαζί με βελτιώσεις στη δραστηριότητα του καταλύτη ώστε να μετριαστεί η μείωση της συγκέντρωσης. Τα περισσότερα προβλήματα εμφανίζονται κυρίως στην κάθοδο, επηρεάζοντας αρνητικά την απόδοση χρήσης του υδρογόνου στην άνοδο λόγω της ανεπαρκούς παροχής οξυγόνου και των περιορισμένων θέσεων αντίδρασης. Αυτό υπογραμμίζει την ανάγκη βελτίωσης της απόδοσης υψηλής πυκνότητας ρεύματος από την άποψη της απόδοσης. Επιπλέον, η λειτουργία συστοιχιών PEMFC υπό συνθήκες HCD εντείνει αυτές τις προκλήσεις, ειδικά όσον αφορά τη διαχείριση του αερίου, της θερμότητας και του νερού. Ως εκ τούτου, είναι ζωτικής σημασίας να πραγματοποιηθεί ένας συνολικός ανασχεδιασμός των PEMFC, ο οποίος θα συμπεριλάβει νέα υλικά, το δομικό σχεδιασμό και προηγμένες στρατηγικές ελέγχου, ώστε να βελτιωθεί η απόδοση και η σταθερότητα τους υπό συνθήκες υψηλής πυκνότητα ρεύματος.[134]

Η λειτουργία PEMFC σε υψηλή πυκνότητα ρεύματος (HCD) αυξάνει σημαντικά τη ζήτηση οξυγόνου λόγω της ταχείας αύξησης των ρυθμών ηλεκτροχημικών αντιδράσεων. Αυτό δημιουργεί προκλήσεις στη μεταφορά μάζας οξυγόνου εντός της στοιβάδας διάχυσης αερίου (GDL) και του στρώματος του καταλύτη (CL) των συμβατικών δομών PEMFC, ιδιαίτερα στην αποτελεσματική παροχή οξυγόνου στα όρια της τριπλής φάσης (TPBs). Ένα σημαντικό ζήτημα είναι η αυξημένη αντίσταση στη μεταφορά οξυγόνου εντός της καθόδου. Αυτή είναι σημαντικά υψηλότερη από εκείνη της μεταφοράς υδρογόνου στην άνοδο, τόσο με όσο και χωρίς μικροπορώδες στρώμα (MPL). Αρκετές μελέτες έχουν δείξει ότι ο πρωταρχικός παράγοντας που επηρεάζει την αντίσταση μεταφοράς οξυγόνου είναι η διάλυση του οξυγόνου στη διεπιφάνεια ιονομερούς-καταλύτη, γνωστή ως $R_{CL,ion}$, η αυξημένη περιεκτικότητα σε Nafion πυκνώνει το ιονομέρες, διαταράσσοντας σημαντικά τη μεταφορά οξυγόνου. Η αντίσταση του φιλμ του ιοντομερούς εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, συμπεριλαμβανομένων των διαφορετικών διαμορφώσεων του συνδυασμού ηλεκτροδίου-μεμβράνης (MEA) και των πειραματικών συνθηκών. Η μειωμένη θερμοκρασία, η υγρασία και το ποσοστό του Pt βρέθηκε ότι ενισχύουν τον ρόλο της $R_{CL,ion}$ στη μείωση της αποτελεσματικής δραστηρικής επιφάνειας του οξυγόνου στη διεπιφάνεια Pt/ιονομερούς. Ωστόσο, το πάχος της καταλυτικής στοιβάδας (CL) έχει μια σχετικά περιορισμένη επίδραση στην αντίσταση μεταφοράς οξυγόνου. Πρόσθετοι παράγοντες που επηρεάζουν τη μεταφορά οξυγόνου έχουν διερευνηθεί σε διάφορες μελέτες, εστιάζοντας κυρίως στο περιεχόμενο και την κατανομή του καταλύτη. Μια κοινή άποψη είναι ότι η αντίσταση μεταφοράς οξυγόνου αυξάνεται καθώς η περιεκτικότητα σε Pt μειώνεται κάτω από ορισμένα επίπεδα. Αυτό οφείλεται στην αυξημένη παρεμπόδιση μεταφοράς μάζας οξυγόνου από μειωμένη περιεκτικότητα σε Pt, που οδηγεί σε εκτεταμένη διαδρομή μεταφοράς οξυγόνου, ειδικά στην κάθοδο. Επιπλέον, η κατανομή του καταλύτη επηρεάζει σημαντικά τη μεταφορά οξυγόνου, κυρίως όσον αφορά τη διασπορά Pt και την επιφάνεια. Η βέλτιστη διασπορά σωματιδίων Pt είναι ζωτικής σημασίας, αποφεύγοντας τόσο την υπερβολική συσσώματωση όσο και τη διασπορά. Η υπερβολική διασπορά Pt στη CL έχει ως αποτέλεσμα ένα παχύτερο φιλμ νερού μεταξύ της επιφάνειας του Pt και του ιοντομερούς, εμποδίζοντας τη διάχυση οξυγόνου στην επιφάνεια του Pt. Η υποβάθμιση της απόδοσης είναι ιδιαίτερα αισθητή υπό συνθήκες HCD. Αντίθετα, η υπερβολική συσσώματωση Pt στην CL επηρεάζει αρνητικά τη μεταφορά οξυγόνου λόγω της μειωμένης επιφάνειας αντίδρασης, αν και το αποτέλεσμα είναι λιγότερο σημαντικό. Οι παραπάνω αντιστάσεις στη μεταφορά του οξυγόνου στην κάθοδο μιας PEMFC φαίνονται στο σχήμα 5.4[134]



Σχήμα 5.4 Αντιστάσεις μεταφοράς οξυγόνου υπό συνθήκες HCD.[134]



Σχήμα 5.5 Αντιστάσεις στη μεταφορά πρωτονίων υπό συνθήκες HCD.[134]

Μια άλλη κρίσιμη πτυχή των PEMFC που λειτουργούν υπό συνθήκες υψηλής πυκνότητας ρεύματος (HCD) είναι η αυξημένη ζήτηση για αγωγιμότητα πρωτονίων λόγω των επιταχυνόμενων ηλεκτροχημικών αντιδράσεων. Η αγωγιμότητα των πρωτονίων, που είναι περίπου 0,15 S/cm, αντιμετωπίζει σημαντικότερους περιορισμούς μεταφοράς εντός της μεμβράνης και της στοιβάδας του καταλύτη (CL) σε σύγκριση με τη μεταφορά ηλεκτρονίων, η οποία έχει αγωγιμότητα έως και 100 S/cm. Αυτός είναι ένας βασικός παράγοντας που συμβάλλει στην υποβάθμιση της απόδοσης υπό συνθήκες HCD. Αντίθετα, οι περιορισμοί αγωγιμότητας πρωτονίων εντός της CL προκύπτουν κυρίως από την σύνθετη αντίσταση που προκαλείται από την τυχαία στοιβάξη του ιονομερούς και των σωματιδίων του καταλύτη, που αποδίδονται σε περιορισμούς της διαδικασίας παραγωγής. Η τυχαία κατανομή του ιονομερούς μπορεί να εγκλωβίσει υπερβολικά τα σωματίδια του καταλύτη και αυτά που δεν βρίσκονται στην περιοχή TPB δεν συμβάλλουν στη μεταφορά πρωτονίων, επηρεάζοντας τόσο τη μεταφορά των πρωτονίων όσο και του νερού. Επιπλέον, η διαδικασία παραγωγής των ηλεκτροδίων (τυχαίος ψεκασμός) οδηγεί στο σχηματισμό λαβυρινθωδών και συνεπώς μακρύτερων διαδρομών μεταφοράς πρωτονίων. Ως εκ τούτου, η επίτευξη μιας τακτοποιημένης εσωτερικής δομής μέσω της βελτιστοποίησης της διαδικασίας παραγωγής και της δομής της CL είναι επιτακτική. Επιπλέον, η αφυδάτωση τόσο στην άνοδο όσο και στη μεμβράνη περιορίζει σημαντικά τη μεταφορά πρωτονίων όπως φαίνεται στο σχήμα 5.5 α).[134]

5.2.2 Σύγκριση υψηλής και χαμηλής θερμοκρασίας PEMFC, υλικά και λειτουργία

Μια HT-PEMFC περιλαμβάνει ένα ηλεκτρόδιο διάχυσης αερίου (GDE) το οποίο έχει ένα στρώμα διάχυσης αερίου (GDL) που αποτελείται από ένα μακροπορώδες υπόστρωμα, συνήθως κατασκευασμένο από ύφασμα ή χαρτί άνθρακα, συχνά σε συνδυασμό με ένα μικροπορώδες στρώμα (MPL). Το MPL τυπικά περιέχει PTFE για ενίσχυση της υδροφοβικότητας, παρόμοια με τα LT-PEMFCs, και περιλαμβάνει επίσης ένα στρώμα καταλύτη. Παρά αυτές τις ομοιότητες, τα GDE των HT-PEMFC έχουν διακριτές διαφορές σε σύγκριση με εκείνα των LT-PEMFC. Για παράδειγμα, στις HT-PEMFC, το MPL έχει την πρόσθετη λειτουργία της προώθησης της ανακατανομής φωσφορικού οξέος (PA) στο στρώμα του καταλύτη και της αποτροπής της έκπλυσης του PA μέσα στο GDL. Η μειωμένη παρουσία υγρού νερού σε υψηλότερες θερμοκρασίες καθιστά τα μέσα διάχυσης λιγότερο ευαίσθητα στη μορφολογία των ηλεκτροδίων. Οι βέλτιστες τιμές πορώδους για HT-PEMFC είναι γενικά χαμηλότερες, κυμαινόμενα από 25-45%, σε σύγκριση με 60-90% για την τεχνολογία χαμηλής θερμοκρασίας. Τα πάχη του GDL είναι παρόμοια (200-400 μm), αν και η μοντελοποίηση δείχνει ότι οι HT-PEMFC μπορεί να χρησιμοποιούν λεπτότερα GDL.[135]

Μεμβράνη: Η μεμβράνη αντιπροσωπεύει την πιο σημαντική διαφορά μεταξύ LT-PEMFC και HT-PEMFC. Οι LT-PEMFC χρησιμοποιούν συνήθως μεμβράνες υπερφθοροσουλφονικού οξέος (PFSA). Αυτές οι μεμβράνες διαθέτουν άκρως υδρόφοβες κύριες αλυσίδες και υδρόφιλες σουλφονικές ομάδες στο άκρο των πλευρικών τους αλυσίδων. Για να διατηρηθεί η υψηλή ιοντική αγωγιμότητα και ανθεκτικότητα, αυτές οι μεμβράνες πρέπει να ενυδατώνονται, κάτι που απαιτεί πολύπλοκες στρατηγικές ύγρανσης. Οι υψηλότερες θερμοκρασίες μειώνουν σημαντικά την αγωγιμότητα πρωτονίων στις μεμβράνες PFSA, επομένως απαιτούνται διαφορετικές μεμβράνες για άνυδρες συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας.[135]

Οι μεμβράνες PFSA έχουν τροποποιηθεί για να λειτουργούν σε θερμοκρασίες έως και 120°C ενώ χρησιμοποιούν ακόμα νερό ως αγωγό πρωτονίων. Η προσθήκη ανόργανων οξειδίων όπως τα οξείδιο του γραφενίου, SiO₂, TiO₂ και ZrO₂ βελτιώνει την κατακράτηση νερού και την απόδοση σε υψηλότερες θερμοκρασίες και χαμηλότερη σχετική υγρασία. Επιπλέον, πολυμερή σουλφονωμένων υδρογονανθράκων έχουν διερευνηθεί για HT-PEMFC. Αυτά τα πολυμερή προσφέρουν καλύτερες μηχανικές και θερμικές ιδιότητες και αυξημένη πρόσληψη νερού, αλλά υποφέρουν από προβλήματα όπως η αποκόλληση του στρώματος του καταλύτη και η λέπτυνση της μεμβράνης λόγω αφυδάτωσης σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας. Τόσο οι μεμβράνες PFSA όσο και οι σουλφονωμένοι υδρογονάνθρακες εξακολουθούν να απαιτούν ύγρανση και υγρό νερό, διατηρώντας την πολυπλοκότητα του συστήματος.[135]

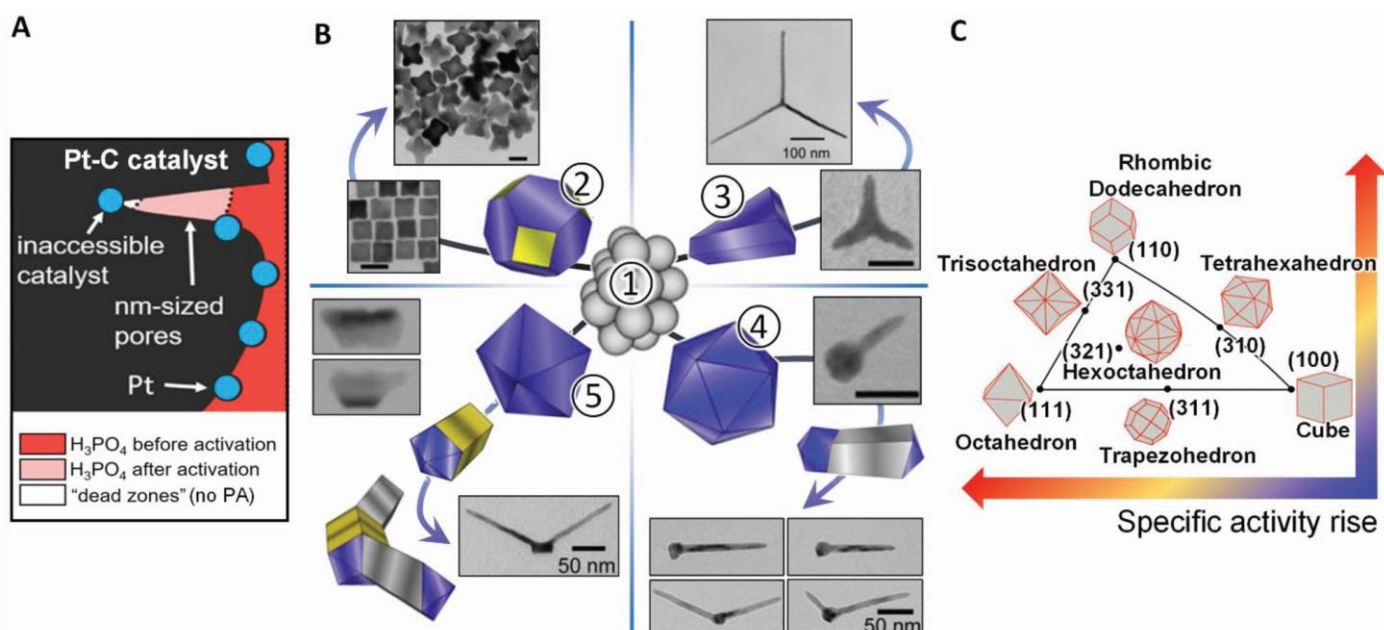
Η πιο κοινή μεμβράνη για HT-PEMFCs είναι αυτή που έχει ως βάση το πολυβενζιμιδαζόλιο-PBI τροποποιημένο με φωσφορικό οξύ (PA). Το PA χρησιμεύει ως αγωγός πρωτονίων λόγω της υψηλής αγωγιμότητας του πρωτονίου υπό άνυδρες συνθήκες, της χαμηλής διαπερατότητας αερίων και της καλής θερμικής και χημικής σταθερότητας. Η αύξηση του ποσοστού του PA ενισχύει την αγωγιμότητα των πρωτονίων αλλά μειώνει τη μηχανική αντοχή και την ευκαμψία της μεμβράνης. Οι μηχανισμοί αγωγιμότητας πρωτονίων εξαρτώνται από την περιεκτικότητα σε νερό, τη θερμοκρασία και τα επίπεδα της συγκέντρωσης του οξέος, επηρεάζοντας τις οδούς αγωγιμότητας μέσω της δομικής διάχυσης (πήδηση πρωτονίων ή μηχανισμός Grotthuss) και της διάχυσης μέσω των H_3O^+ και H_2PO_4^- . Παρά τα πλεονεκτήματά τους, οι μεμβράνες PBI αντιμετωπίζουν προβλήματα όπως η έκπλυση του οξέος, η μειωμένη μηχανική αντοχή λόγω της τροποποίησης και η μειωμένη αγωγιμότητα πρωτονίων σε υψηλές θερμοκρασίες και χαμηλή περιεκτικότητα σε νερό. Η βελτιστοποίηση της τροποποίησης με το PA είναι ζωτικής σημασίας για τη μεγιστοποίηση της απόδοσης, διατηρώντας παράλληλα τη μηχανική αντοχή και την ελαχιστοποίηση της απώλειας οξέος. Έχουν γίνει πρόοδοι με σύνθετες μεμβράνες που βασίζονται σε PBI μέσω διασύνδεσης, μεμβρανών τριών στρωμάτων και προσθήκης ανόργανων πληρωτικών, ετεροπολυοξέων (HPAs), νανοσωλήνων άνθρακα και μέταλλο-οργανικών πλαισίων (MOFs).[135]

Οι μεμβράνες συντονισμένου ζεύγους ιόντων, ιδιαίτερα τα πολυμερή με τεταρτοταγές αμμώνιο (QAPs), προσφέρουν μια πολλά υποσχόμενη εναλλακτική λύση στο PA-PBI. Τα είδη τεταρτοταγούς αμμωνίου επιτρέπουν ισχυρές αλληλεπιδράσεις μεταξύ κατιόντων αμμωνίου και διφωσφορικών ανιόντων, διατηρώντας το PA αποτελεσματικά σε χαμηλότερες θερμοκρασίες ($<140^\circ\text{C}$), μέτρια υγραση και υψηλότερες θερμοκρασίες ($>200^\circ\text{C}$). Αυτές οι μεμβράνες επιτρέπουν λειτουργία σε ένα ευρύτερο θερμοκρασιακό παράθυρο. Οι μεμβράνες τεταρτοταγούς διφωσφορικού αμμωνίου (QAPOH) σε συνδυασμό με φωσφονωμένα ιονομερή έχουν επιδείξει υψηλή απόδοση ισχύος σε θερμοκρασίες $80\text{--}240^\circ\text{C}$ και εξαιρετική ανθεκτικότητα σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες έως και 40°C . Επιπλέον, μια εγγενώς μικροπορώδης πολυμερής μεμβράνη βάσης Tröger έχει δείξει λειτουργική ικανότητα μεταξύ -20°C και 200°C , με εξαιρετική διατήρηση της απόδοσης μετά την εκκίνηση/σβήσιμο στους 15°C και -20°C . [135]

Καταλύτες: Ένα από τα κύρια κίνητρα για τη χρήση των HT-PEMFC είναι η ταχύτερη κινητική αντίδρασης σε υψηλότερες θερμοκρασίες λειτουργίας, επιτρέποντας τη χρήση εναλλακτικών καταλυτών έναντι του Pt. Παρά τα πιθανά οφέλη κόστους, οι καταλύτες που βασίζονται σε Pt στηριγμένο σε άνθρακα παραμένουν οι πιο χρησιμοποιούμενοι στις HT-PEMFC, όπως και στις LT-PEMFC. Τα τυπικά φορτία Pt σε HT-PEMFC είναι περίπου $1,0 \text{ mg cm}^{-2}$ λόγω της μικρότερης αξιοποίησης του Pt, της βραδύτερης μεταφοράς οξυγόνου και της υποτονικής κινητικής ORR παρουσία του PA. Οι καταλύτες κράματος Pt, ιδιαίτερα το κράμα PtCo, έχουν ερευνηθεί για τη μείωση του κόστους και τη βελτίωση της απόδοσης, καθώς η θερμική επεξεργασία και η πλύση με οξύ αυξάνουν την τραχύτητα της επιφάνειας. Ωστόσο, η σταθερότητα αυτών των κραμάτων είναι αμφίβολη, επειδή το Ni και το Co είναι επιρρεπή στο σχηματισμό οξειδίων και υδροξειδίων που διαλύονται και απομακρύνονται από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Απαιτείται επίσης περαιτέρω έρευνα για την κατανόηση της επίδρασης των κραμάτων Pt στην προσρόφηση φωσφορικών αλάτων.[135]

Τα υποστρώματα των καταλυτών των HT-PEMFC είναι συνήθως ανθρακούχα, παρόμοια με εκείνα που χρησιμοποιούνται στις LT-PEMFC. Οι υψηλότερες θερμοκρασίες λειτουργίας των HT-PEMFC αυξάνουν τους ρυθμούς ανάπτυξης των σωματιδίων του Pt και τη διάβρωση του άνθρακα, θέτοντας μεγαλύτερες προκλήσεις όσον αφορά στο στρώμα του καταλύτη. Μελέτες που χρησιμοποιούν γραφένιο και πολυφλουκούς νανοσωλήνες άνθρακα ως καταλυτικά υποστρώματα έχουν δείξει βελτιωμένη σταθερότητα και πυκνότητα ισχύος, αν και τα συμβατικά υποστρώματα άνθρακα εξακολουθούν να προσφέρουν υψηλότερες ηλεκτροχημικά ενεργές επιφάνειες.[137] Οι νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs) είναι ελκυστικά υποστρώματα λόγω της εξαιρετικής ηλεκτρικής αγωγιμότητας, της μηχανικής αντοχής και της χημικής σταθερότητας τους. Οι CNTs, που φέρουν λειτουργικές ομάδες, βελτιώνουν την αγκύρωση των νανοσωματιδίων του καταλύτη και αποτρέπουν τη συσσωμάτωσή τους. Αυτό είναι ζωτικής σημασίας για την επιτυχή ακινητοποίηση των νανοσωματιδίων του καταλύτη. Τεχνικές όπως η ενεργοποίηση οξυ και η ενεργοποίηση με υδροξειδίου του καλίου (KOH) σε υψηλή θερμοκρασία ενισχύουν τις ιδιότητες

αγκύρωσης των CNTs. Μελέτες για υποστρώματα που βασίζονται σε CNTs δείχνουν βελτιωμένη απόδοση και ανθεκτικότητα των νανοσωματιδίων του Pt σε HT-PEMFC σε σύγκριση με εμπορικά υποστρώματα άνθρακα. Τα υλικά με βάση το γραφένιο, συμπεριλαμβανομένου του οξειδίου του γραφενίου (GO) και του ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου (rGO), είναι πολλά υποσχόμενα υποστρώματα καταλύτη λόγω της εξαιρετικής ηλεκτρικής αγωγιμότητας, της μεγάλης επιφάνειας, της θερμικής αγωγιμότητας, της μηχανικής αντοχής και της χημικής σταθερότητάς τους. Τα νανοσωματίδια Pt που στηρίζονται σε γραφένιο έχουν δείξει ανώτερη απόδοση και ανθεκτικότητα σε HT-PEMFC σε σύγκριση με τα παραδοσιακά υποστρώματα άνθρακα.[136]



Σχήμα 5.6 Α) Ενεργοποίηση καταλύτη Pt-C μέσω ανακατανομής PA στη CL. Τα μη προσβάσιμα από το PA νανοσωματίδια Pt δεν δημιουργούν τα «όρια τριπλής φάσης» και είναι ανενεργά για την αντίδραση. Β) Εικόνες μικροσκοπίας και σχήματα νανοσωματιδίων Pt διαφορετικού σχήματος, που δείχνουν: (1) υπο-κρίσιμους πυρήνες Pt, (2) μονοκρυσταλλικό κυβοκτάεδρο, (3) τριγωνική πλάκα με μονό δίδυμο επίπεδο, (4) εικοσάεδρο και (5) δεκάεδρο. Γ) Σχήματα νανο-κρυστάλλων Pt που χρησιμοποιούνται ως καταλύτες υψηλής δραστηριότητας για PEMFC.[136]

Τα υποστρώματα των καταλυτών των HT-PEMFC είναι συνήθως ανθρακούχα, παρόμοια με εκείνα που χρησιμοποιούνται στις LT-PEMFC. Οι υψηλότερες θερμοκρασίες λειτουργίας των HT-PEMFC αυξάνουν τους ρυθμούς ανάπτυξης των σωματιδίων του Pt και τη διάβρωση του άνθρακα, θέτοντας μεγαλύτερες προκλήσεις όσον αφορά στο στρώμα του καταλύτη. Μελέτες που χρησιμοποιούν γραφένιο και πολυφλουικούς νανοσωλήνες άνθρακα ως καταλυτικά υποστρώματα έχουν δείξει βελτιωμένη σταθερότητα και πυκνότητα ισχύος, αν και τα συμβατικά υποστρώματα άνθρακα εξακολουθούν να προσφέρουν υψηλότερες ηλεκτροχημικά ενεργές επιφάνειες.[187] Οι νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs) είναι ελκυστικά υποστρώματα λόγω της εξαιρετικής ηλεκτρικής αγωγιμότητας, της μηχανικής αντοχής και της χημικής σταθερότητάς τους. Οι CNTs, που φέρουν λειτουργικές ομάδες, βελτιώνουν την αγκύρωση των νανοσωματιδίων του καταλύτη και αποτρέπουν τη συσσωμάτωσή τους. Αυτό είναι ζωτικής σημασίας για την επιτυχή ακινητοποίηση των νανοσωματιδίων του καταλύτη. Τεχνικές όπως η ενεργοποίηση οξυ και η ενεργοποίηση με υδροξείδιο του καλίου (KOH) σε υψηλή θερμοκρασία ενισχύουν τις ιδιότητες αγκύρωσης των CNTs. Μελέτες για υποστρώματα που βασίζονται σε CNTs δείχνουν βελτιωμένη απόδοση και ανθεκτικότητα των νανοσωματιδίων του Pt σε HT-PEMFC σε σύγκριση με εμπορικά υποστρώματα άνθρακα. Τα υλικά με βάση το γραφένιο, συμπεριλαμβανομένου του οξειδίου του γραφενίου (GO) και του ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου (rGO), είναι πολλά υποσχόμενα υποστρώματα καταλύτη λόγω της εξαιρετικής ηλεκτρικής αγωγιμότητας, της μεγάλης επιφάνειας, της θερμικής αγωγιμότητας, της μηχανικής

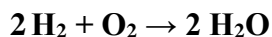
αντοχής και της χημικής σταθερότητάς τους. Τα νανοσωματίδια Pt που στηρίζονται σε γραφένιο έχουν δείξει ανώτερη απόδοση και ανθεκτικότητα σε HT-PEMFC σε σύγκριση με τα παραδοσιακά υποστρώματα άνθρακα.[136]

Ενώ τα υλικά του καταλύτη και υποστρώματος του στις HT-PEMFC είναι παρόμοια με εκείνα των LT-PEMFC, τα συνδεδετικά υλικά μπορεί να διαφέρουν σημαντικά. Στις LT-PEMFC χρησιμοποιούν στο στρώμα του καταλύτη συνήθως ως συνδεδετικό ένα ιονομερές PFSA παρόμοιο με τον ηλεκτρολύτη, που απαιτεί ενυδάτωση για να είναι αγωγός πρωτονίων, και προσθέτουν PTFE για τη βελτίωση της διαχείρισης του νερού. Στις HT-PEMFC, το PTFE είναι το πιο κοινό συνδεδετικό υλικό λόγω της υδροφοβικότητας και της θερμικής του σταθερότητας. Το PTFE είναι ένα μονωτικό υλικό και απαιτεί ένα αγωγίμο υλικό πρωτονίων, το οποίο συνήθως ενεργοποιείται από την παρουσία PA από τη μεμβράνη κατά την κατασκευή του MEA ή τη συναρμολόγηση συστάδας κυψελών ή μέσω απευθείας εναπόθεσης στο στρώμα καταλύτη. Η βελτιστοποίηση του PA στο στρώμα του καταλύτη είναι ζωτικής σημασίας, καθώς πάρα πολύ PA μπορεί να πλημμυρίσει το ηλεκτρόδιο και να εμποδίσει τη μεταφορά οξυγόνου, ενώ η μη ομοιόμορφη κατανομή μειώνει τη χρήση του καταλύτη. Η μικροδομή του καταλύτη θα πρέπει να ελαχιστοποιεί το πλάτος της ρωγμής για να αποτρέψει τη διείσδυση του PA στη GDL και να έχει μια αρκετά πορώδη δομή που να επιτρέπει στο PA να ενεργοποιεί το στρώμα του καταλύτη. Η βελτιστοποίηση του PTFE είναι επίσης σημαντική καθώς το υπερβολικό PTFE μπορεί να πλημμυρίσει τα στρώματα του καταλύτη και να μειώσει την αγωγιμότητα της μεμβράνης, εμποδίζοντας τις οδούς αντίδρασης και μειώνοντας την απόδοση. Θεωρητικές μελέτες υποδεικνύουν ότι μια συνολική περιεκτικότητα σε συνδεδετικό υλικό 25 % κ.β. που αποτελείται από ίσες αναλογίες Nafion και PTFE παρέχει την καλύτερη προστασία από δηλητηρίαση στο Pt. Το PA-PBI έχει επίσης χρησιμοποιηθεί ως συνδεδετικό υλικό, με την κατάλληλη ισορροπία που απαιτείται για την αποφυγή μπλοκαρίσματος και την εξασφάλιση επαρκούς ιοντικής αγωγιμότητας. Τα φωσφονωμένα πολυμερή δείχνουν πολλά υποσχόμενα ως ιοντομερή συνδεδετικά, προσφέροντας μειωμένη απώλεια οξέος παρουσία νερού και μετριάζοντας τη δηλητηρίαση από φωσφορικά άλατα και τις πλημμύρες από PA. Αυτά τα ιονομερή έχουν δείξει εξαιρετική απόδοση και ανθεκτικότητα, αν και χρειάζονται ακόμα βελτιώσεις σε συνθήκες υψηλής τάσης, δυναμικούς κύκλους κίνησης και μερική ύγρανση, μαζί με δυνατότητα κλιμάκωσης σε στοιβάδες πλήρους μεγέθους.[135]

Τριμεταλλικά κράματα καταλυτών: Διάφορες μελέτες έχουν εστιάσει το ενδιαφέρον τους σε καταλύτες που αποτελούνται από τρία μέταλλα. Τριμεταλλικά κράματα PtRuM (M = Fe, Co, Ni, Rh, Ir) παρουσιάζουν καλύτερη ανοχή στο CO και υψηλότερη καταλυτική δράση για την αντίδραση οξειδωσης μεθανόλης (MOR) από το καθαρό Pt ή PtRu. Το μολυβδαίνιο (Mo) είναι ιδιαίτερα αξιοσημείωτο λόγω του χαμηλού δυναμικού έναρξης για την MOR, της καλής ανοχής του CO και της ικανότητάς του να συμμετέχει στο ORR σε μια κάθοδο κυψελών καυσίμου. Μελέτες σε τριμερείς καταλύτες PtRuMo έδειξαν ότι αυτά τα κράματα είναι πιο ενεργά στην οξείδωση του CO και της μεθανόλης από τους δυαδικούς καταλύτες, χάρη στη συνεργιστική δράση μεταξύ των τριών μετάλλων. Έρευνες σε τριμερείς καταλύτες PtNiCu με διάφορες συνθέσεις για ORR, διαπίστωσαν ότι οι καταλύτες PtNiCu εμφάνισαν 5,5 φορές υψηλότερη ειδική δραστηριότητα από τον καθαρό Pt. Επιπλέον, οι καταλύτες PtNiCu έδειξαν σημαντική αντίσταση στην προσρόφηση φωσφορικών και υψηλότερη δραστηριότητα για την ORR παρουσία PA. Επίσης, ερευνητές ανέπτυξαν νανοκρυστάλλους Pt-Ir με ελεγχόμενες επιφάνειες σε φύλλο παλαδίου (Pd), δείχνοντας ότι αυτοί οι νανοκρυστάλλοι, με μέσο όρο 1,6 ατομικών στρωμάτων κράματος PtIr στην επιφάνεια, αύξησαν σημαντικά τη δραστηριότητα ανά μονάδα μάζας Pt και την ανθεκτικότητα για ORR σε σύγκριση με τους εμπορικούς καταλύτες Pt. Ο Fe, ως τρίτο στοιχείο του κράματος, μπορεί να εξασθενήσει την προσρόφηση του CO στην επιφάνεια του Pt λόγω της δημιουργίας μεικτών τροχιακών, μειώνοντας την μεταφορά ηλεκτρονικής πυκνότητας από Pt σε CO. Τα συστήματα PtFe μπορούν να σταθεροποιηθούν με ένα τρίτο στοιχείο, ενισχύοντας τη δραστηριότητα ανά μονάδα μάζας και την αναστολή της δηλητηρίασης από CO. Τριμερείς καταλύτες που αποτελούνται από Pt, Ru και Co, όπως ένας τριμεταλλικός καταλύτης C-PtRuCo, έχουν δείξει ανθεκτικότητα έναντι των ακαθαρσιών CO στα ρεύματα του H₂. Τα κράματα PtRuNi έχουν επίσης δείξει υψηλές ανοχές δηλητηρίασης και καταλυτικές ικανότητες. Η εισαγωγή φθηνότερων στοιχείων, όπως Mo ή Cu, στους οκταεδρικούς νανοκρυστάλλους PtNi μπορεί να βελτιώσει περαιτέρω την αντοχή και την απόδοση τους.[136]

5.2.3 Αρχές λειτουργίας των HT-PEMFC

Οι κυψέλες καυσίμου με μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων υψηλής θερμοκρασίας (HT-PEMFCs) λειτουργούν παρόμοια με τους PEMFC χαμηλής θερμοκρασίας (LT-PEMFCs), αλλά παράγουν νερό σε αέρια κατάσταση λόγω υψηλότερων θερμοκρασιών λειτουργίας. Η βασική ηλεκτροχημική αντίδραση είναι:



5.9

Οι υψηλότερες θερμοκρασίες λειτουργίας μειώνουν την ελεύθερη ενέργεια Gibbs, με αποτέλεσμα χαμηλότερη αναστρέψιμη τάση (1,18 V στους 360 K και 1,15 V στους 440 K). Αυτή η ελάχιστη μείωση τάσης οφείλεται στη μικρότερη αλλαγή εντροπίας κατά το σχηματισμό ενός αερίου σε σύγκριση με ένα υγρό. Οι HT-PEMFC λειτουργούν συνήθως μεταξύ 120-200 °C, με τη συγκεκριμένη θερμοκρασία να εξαρτάται από τον τύπο της μεμβράνης και τη μέθοδο αγωγής πρωτονίων (ένυδρο ή άνυδρο). Τα εξαρτώμενα από το νερό HT-PEMFC λειτουργούν γενικά μέχρι τους 120 °C, ενώ τα συστήματα με βάση το φωσφορικό οξύ (PA) λειτουργούν μεταξύ 140–180 °C. Η βέλτιστη θερμοκρασία εξισορροπεί την απόδοση των κυττάρων και τον ρυθμό αποδόμησης.[135]

Αγωγή πρωτονίων: Οι HT-PEMFC χρησιμοποιούν κυρίως το PA ως αγωγό πρωτονίων, συχνά σε συνδυασμό με ένα πολυμερές πολυβενζιμιδαζόλης (PBI). Η αλυσίδα PBI περιέχει δύο άτομα αζώτου ανά επαναλαμβανόμενη μονάδα ικανά να παγιδεύουν δυο μόρια PA. Τα επιπλέον μόρια PA θεωρούνται ως «ελεύθερο οξύ». Οι μηχανισμοί αγωγής πρωτονίων στις κυψέλες καυσίμου PA-PBI ποικίλλουν ανάλογα με το επίπεδο του ντόπινγκ και την περιεκτικότητα σε νερό, συμπεριλαμβανομένων: Μεταπήδηση πρωτονίων από θέσεις N-H σε ανιόντα PA (H_2PO_4^-), σημαντική σε χαμηλά επίπεδα ντόπινγκ. Μεταπήδηση πρωτονίου από ένα ανιόν PA σε άλλο, παρουσία ελεύθερου οξέος, ενισχύοντας την αγωγιμότητα. Μεταπήδηση πρωτονίων μέσω μορίων νερού, ταυτόχρονα με τον δεύτερο μηχανισμό. Άμεση μεταπήδηση πρωτονίων μεταξύ θέσεων αζώτου των αλυσίδων του PBI, που γίνεται σημαντική μόνο για PBI χωρίς πρόσμιξη. Η υψηλή αγωγιμότητα πρωτονίων του PA προέρχεται από την καταστροφή του δικτύου δεσμών υδρογόνου, η οποία διευκολύνει την ταχεία διάχυση των πρωτονίων. Η αύξηση της περιεκτικότητας σε νερό ενισχύει την αγωγιμότητα μέσω μηχανισμών μεταφοράς οξονίων (H_3O^+) και H_2PO_4^- , αν και οδηγεί επίσης σε απώλεια PA.[135]

Συναρμολόγηση και ενεργοποίηση: Οι HT-PEMFC συναρμολογούνται ώστε να σχηματίζεται μια δομή τύπου σάντουιτς της μεμβράνης μεταξύ επικαλυμμένων με καταλύτη υποστρωμάτων (CCS) ή μεμβρανών επικαλυμμένων με καταλύτη (CCM) με συμπίεση εν θερμώ. Οι τυπικές συνθήκες θερμής συμπίεσης κυμαίνονται από 130–200 °C, με πιέσεις 2–10 N/mm² και διάρκεια 0,5–10 λεπτά. Αυτή η διαδικασία μπορεί να παρακαμφθεί καθώς τα όρια της τριφασικής περιοχής σχηματίζονται με το υγρό PA κατά τη συναρμολόγηση και τη θέρμανση, αλλά αυτό μπορεί να αυξήσει τον κίνδυνο αποκόλλησης. Η ενεργοποίηση των HT-PEMFC περιλαμβάνει την ανακατανομή του PA από τον ηλεκτρολύτη για τη βελτιστοποίηση της διεπαφής μεταξύ του υποστρώματος άνθρακα, των θέσεων καταλύτη και της μεμβράνης. Η γαλβανοστατική ενεργοποίηση, που εκτελείται σε χαμηλές πυκνότητες ρεύματος (0,2 A/cm²) σε διάστημα 24 έως 100 ωρών, είναι πιο αποτελεσματική, σε αντίθεση με τις μικρότερης διάρκειας και την κυκλική μεταβολή του δυναμικού που χρησιμοποιούνται στις LT-PEMFC. Οι HT-PEMFC έχουν συνήθως μεγαλύτερους χρόνους εκκίνησης από τις LT-PEMFC λόγω υψηλότερων θερμοκρασιών λειτουργίας. Η χρήση θερμότητας από την ηλεκτροχημική αντίδραση επιταχύνει την εκκίνηση, αλλά κινδυνεύει να σχηματιστεί νερό κάτω από το σημείο βρασμού, το οποίο μπορεί να επηρεάσει την απώλεια PA. Η έρευνα επικεντρώνεται στη βελτιστοποίηση του χρόνου εκκίνησης και της ενεργειακής απόδοσης, ελαχιστοποιώντας παράλληλα την υποβάθμιση της απόδοσης.[135]

Μηχανισμοί αποδόμησης: Οι HT-PEMFC μοιράζονται τις διαδικασίες αποικοδόμησης με τις LT-PEMFC αλλά σε υψηλότερους ρυθμούς λόγω αυξημένων θερμοκρασιών. Αυτές περιλαμβάνουν διάβρωση του άνθρακα, διάλυση του Pt, ζημιά στο στρώμα του καταλύτη κατά την εκκίνηση, χημικές προσβολές στη μεμβράνη και λέπτυνση της μεμβράνης. Οι HT-PEMFC είναι επίσης επιρρεπείς σε μηχανισμούς αποικοδόμησης ειδικούς για το PA, όπως η μετανάστευση οξέος και η έκπλυση, ιδιαίτερα υπό συνθήκες

υψηλής περιεκτικότητας σε νερό ή θερμοκρασίας. Η μετανάστευση της PA από την κάθοδο στην άνοδο, η έκπλυση της PA με νερό στην κάθοδο και η εξάτμιση της PA σε υψηλές θερμοκρασίες είναι αξιοσημείωτες οδοί αποικοδόμησης. Η υπερβολική συμπίεση κατά τη συναρμολόγηση μπορεί επίσης να οδηγήσει σε σημαντική απώλεια οξέος. Οι στρατηγικές μετριασμού περιλαμβάνουν τη βελτιστοποίηση των συνθηκών θερμής συμπίεσης και το σχεδιασμό στρωμάτων καταλύτη και μικροπορωδών στρωμάτων (MPLs) για την ελαχιστοποίηση της συνδεσιμότητας των πιθανών ρωγμών. Η προσρόφηση φωσφορικών στον καταλύτη Pt, ανάλογα με τη θερμοκρασία και το δυναμικό, αναστέλλει περαιτέρω την απόδοση εμποδίζοντας τις θέσεις αντίδρασης. Οι HT-PEMFC που χρησιμοποιούν φωσφονωμένα πολυμερή μπορεί να αντιμετωπίσουν μειωμένη αγωγιμότητα λόγω του σχηματισμού ανυδρίτη φωσφορικού οξέος, ο οποίος μπορεί να μετριαστεί με το σχεδιασμό πολυμερών με ομάδες υδροξυλίου χαμηλής αντιδραστικότητας.[135]

Οι HT-PEMFC προσφέρουν πλεονεκτήματα στις λειτουργίες σε υψηλές θερμοκρασίες και στην ανοχή σε CO, καθιστώντας τις κατάλληλες για άμεση χρήση καυσίμου με αναμόρφωση. Ωστόσο, η αντιμετώπιση των συγκεκριμένων μηχανισμών υποβάθμισης και η βελτιστοποίηση των διαδικασιών συναρμολόγησης, ενεργοποίησης και εκκίνησης είναι ζωτικής σημασίας για τη βελτίωση της απόδοσης και της μακροζωίας τους.

5.3 Αλκαλικές κυψέλες καυσίμου (AFC), (AMFC), (AEMFC)

Η πρώτη AFC αμμωνίας αναπτύχθηκε το 1960, χρησιμοποιώντας έναν ηλεκτρολύτη KOH που λειτουργεί μεταξύ 50 και 200°C. Αυτές οι κυψέλες παράγουν ισχύ μέσω της μεταφοράς ιόντων OH⁻ σε διάλυμα KOH. Πρόοδος έχει επίσης σημειωθεί με τους ηλεκτρολύτες τετηγμένου υδροξειδίου. Παρά τα πολλά υποσχόμενα αποτελέσματα, τα προβλήματα ανθεκτικότητας παραμένουν λόγω της αντίδρασης του CO₂ με τον ηλεκτρολύτη, σχηματίζοντας ανθρακικά άλατα που υποβαθμίζουν την απόδοση των κυψελών. Οι κυψέλες καυσίμου αλκαλικής μεμβράνης (AMFC) λειτουργούν παρόμοια με τους AFC, μεταφέροντας ιόντα OH⁻ μέσω μιας μεμβράνης ηλεκτρολύτη στους 50-120°C. Οι AMFC χρησιμοποιούν απευθείας αμμωνία, παράγοντας άζωτο και νερό χωρίς να απαιτούνται υψηλές θερμοκρασίες. Αυτή η προσέγγιση ενισχύει τους ρυθμούς αντίδρασης και μειώνει την εξάρτηση από ακριβά υλικά όπως η πλατίνα, καθιστώντας τις AMFC ανταγωνιστική εναλλακτική λύση έναντι των κυψελών καυσίμου με μεμβράνη ηλεκτρολυτών πρωτονίων (PEMFCs). [137]

Στην πλευρά της ανόδου, το υγροποιημένο υδρογόνο τροφοδοτείται στο κανάλι ροής της ανόδου και μεταφέρεται μέσω του στρώματος διάχυσης αερίου ανόδου (GDL) στο στρώμα καταλύτη ανόδου (CL). Εδώ, το υδρογόνο αντιδρά με ιόντα υδροξειδίου για να παράγει νερό και ηλεκτρόνια. Η ανοδική αντίδραση είναι η εξής:[139]



Στην πλευρά της καθόδου, το υγροποιημένο οξυγόνο που παρέχεται από το κανάλι ροής της καθόδου μεταφέρεται μέσω του στρώματος διάχυσης αερίου καθόδου (GDL) στο στρώμα καταλύτη καθόδου (CL). Παρουσία νερού, το οξυγόνο ανάγεται για να παραχθούν ιόντα υδροξειδίου. Η καθοδική αντίδραση είναι:[139]



Επομένως, η συνολική αντίδραση, συνδυάζοντας το HOR από την εξ. (5.10) και η αντίδραση αναγωγής οξυγόνου (ORR) από την Εξ. (5.11), εκφράζεται ως εξής: [139]



Επίσης, οι αντιδράσεις στην άνοδο και κάθοδο όταν χρησιμοποιείται απευθείας αμμωνία:





5.15

5.3.1 Ηλεκτρολύτες για AMFC που τροφοδοτούνται με αμμωνία

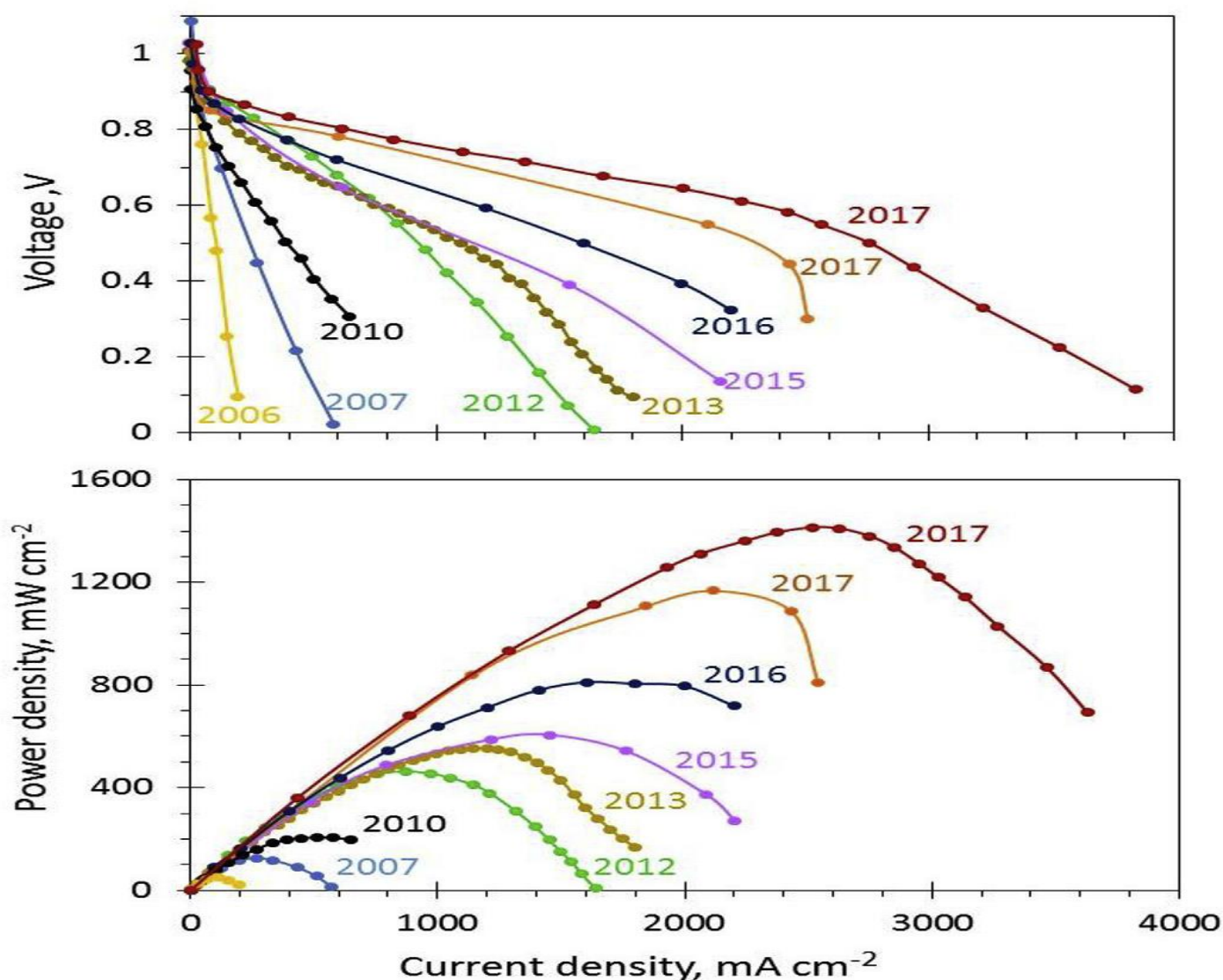
Ο ηλεκτρολύτης σε κυψέλες καυσίμου αλκαλικής μεμβράνης που τροφοδοτούνται με αμμωνία (AMFCs) πρέπει να μεταφέρει αποτελεσματικά ιόντα OH^- από την κάθοδο στην άνοδο, όπου αντιδρούν με την αμμωνία. Δεδομένης της χαμηλής αγωγιμότητας των ιόντων υδροξειδίου, είναι απαραίτητη μια μεμβράνη με υψηλή αγωγιμότητα ιόντων OH^- . Οι αλκαλικές μεμβράνες, ωστόσο, είναι ευαίσθητες στο CO_2 που περιέχεται στον αέρα, το οποίο αντιδρά με OH^- για να σχηματίσει ιόντα CO_3^{2-} , μειώνοντας σημαντικά τη συνολική αγωγιμότητα και απόδοση. Η καλή χημική σταθερότητα του ηλεκτρολύτη είναι ζωτικής σημασίας για τη μακροζωία των AMFC. Συχνά, καθαρό O_2 ή αέρας χωρίς CO_2 χρησιμοποιείται στην κάθοδο για να αποφευχθεί ο σχηματισμός ιόντων CO_3^{2-} . Οι ιδανικοί ηλεκτρολύτες για AMFC θα πρέπει να παρουσιάζουν υψηλή χημική σταθερότητα, στιβαρές μηχανικές ιδιότητες και ελάχιστη διόγκωση εξαιτίας του νερού. Οι πρόσφατες εξελίξεις έχουν βελτιώσει την πυκνότητα ισχύος και την ανθεκτικότητα των AEM αναπτύσσοντας μεμβράνες με υψηλότερη αγωγιμότητα και σταθερότητα σε υψηλές θερμοκρασίες. Η έρευνα επικεντρώνεται στη σύνθεση AEM με αλκαλική σταθερότητα στους 80°C ή υψηλότερα, που είναι συνήθως σχεδιασμένες έτσι ώστε να αποτελούνται από έναν πολυμερικό σκελετό και ένα αγωγίμο τμήμα ιόντων. Ωστόσο, η αυξημένη θερμοκρασία οδηγεί επίσης σε υψηλότερη πρόσληψη νερού, η οποία χρειάζεται προσοχή.[137] Τόσο οι PEMFC όσο και οι AEMFC παράγουν νερό ως παραπροϊόν. Ωστόσο, σε αντίθεση με την τεχνολογία PEMFC, σε μια AEMFC, το νερό παράγεται στην άνοδο (διπλάσια ποσότητα σε σύγκριση με ένα PEMFC, ανά ηλεκτρόνιο), ενώ είναι επίσης ένα αντιδραστήριο στην κάθοδο.[138] Το πάχος του ηλεκτρολύτη στις AMFC είναι ένας άλλος κρίσιμος παράγοντας, καθώς οι λεπτότερες μεμβράνες μειώνουν τις ωμικές απώλειες και ενισχύουν την απόδοση μειώνοντας τις αποστάσεις διάχυσης. Ωστόσο, η υπερβολική αραίωση μπορεί να προκαλέσει διαφυγή καυσίμου και πλημμύρα της καθόδου, μειώνοντας την τάση ανοιχτού κυκλώματος (OCV) και τη συνολική απόδοση. Η εξισορρόπηση του πάχους με τη μηχανική στιβαρότητα είναι απαραίτητη για τη βελτιστοποίηση της απόδοσης μιας AMFC. [137]

Η ιοντική αγωγιμότητα στις AEM είναι μια βασική παράμετρος στις κυψέλες καυσίμου με μεμβράνη ανταλλαγής αλκαλικών ανιόντων (AAEMFCs), που επηρεάζεται από τη συγκέντρωση και την κινητικότητα των ανιόντων OH^- . Η υψηλή αγωγιμότητα ανιόντων ενισχύει την πυκνότητα ισχύος και μειώνει τις απώλειες ισχύος/ωμικής ενέργειας. Ωστόσο, οι AEM γενικά παρουσιάζουν χαμηλότερη ιοντική αγωγιμότητα σε σύγκριση με τις μεμβράνες ανταλλαγής πρωτονίων (PEMs), κυρίως λόγω της χαμηλότερης κινητικότητας των ιόντων υδροξειδίου σε σύγκριση με τα πρωτόνια. Η έρευνα συνεχίζεται για την ανάπτυξη νέων χημικών πολυμερών που αυξάνουν την αγωγιμότητα των ανιόντων με τροποποίηση του πολυμερικού σκελετού και των λειτουργικών ομάδων.[140]

Ο Dario R. Dekel 2018, στα δυο παρακάτω σχήματα παρουσιάζει μια χρονολογική πρόοδο στην απόδοση των κυψελών που απεικονίζεται στο Σχήμα 5.7 και όπως φαίνεται είναι αξιοσημείωτη. Σε μόλις μια δεκαετία, οι αναφερόμενες επιδόσεις του AEMFC έχουν βελτιωθεί σημαντικά. Για παράδειγμα, οι πυκνότητες ρεύματος στα 0,8 V αυξήθηκαν από 40-70 mA/cm^2 σε δημοσιεύσεις έως το 2007, σε 450-620 mA/cm^2 το 2016-2017. Ομοίως, οι περιοριστικές πυκνότητες ρεύματος και οι πυκνότητες μέγιστης ισχύος αυξήθηκαν από 60 - 220 mA/cm^2 και 20-120 mW/cm^2 σε πάνω από 2500 mA/cm^2 και 1000 mW/cm^2 , αντίστοιχα, την ίδια περίοδο. [138]

Αυτή η αξιοσημείωτη βελτίωση της απόδοσης οφείλεται κυρίως στη συνεχιζόμενη ανάπτυξη των AEM με υψηλότερη αγωγιμότητα ανιόντων. Το Σχήμα 5.8 απεικονίζει αυτήν την πρόοδο, παρουσιάζοντας μια περίληψη των τιμών αγωγιμότητας των AEM που αναφέρθηκαν. Είναι προφανές ότι οι εξελίξεις στα αγωγίμα πολυμερή για ανιόντα και τις μεμβράνες έχουν οδηγήσει σε σημαντική αύξηση της αγωγιμότητας των OH^- , πλησιάζοντας τώρα τα επίπεδα αγωγιμότητας H^+ που παρατηρούνται σε ισοδύναμες PEM χαμηλού pH.[138]

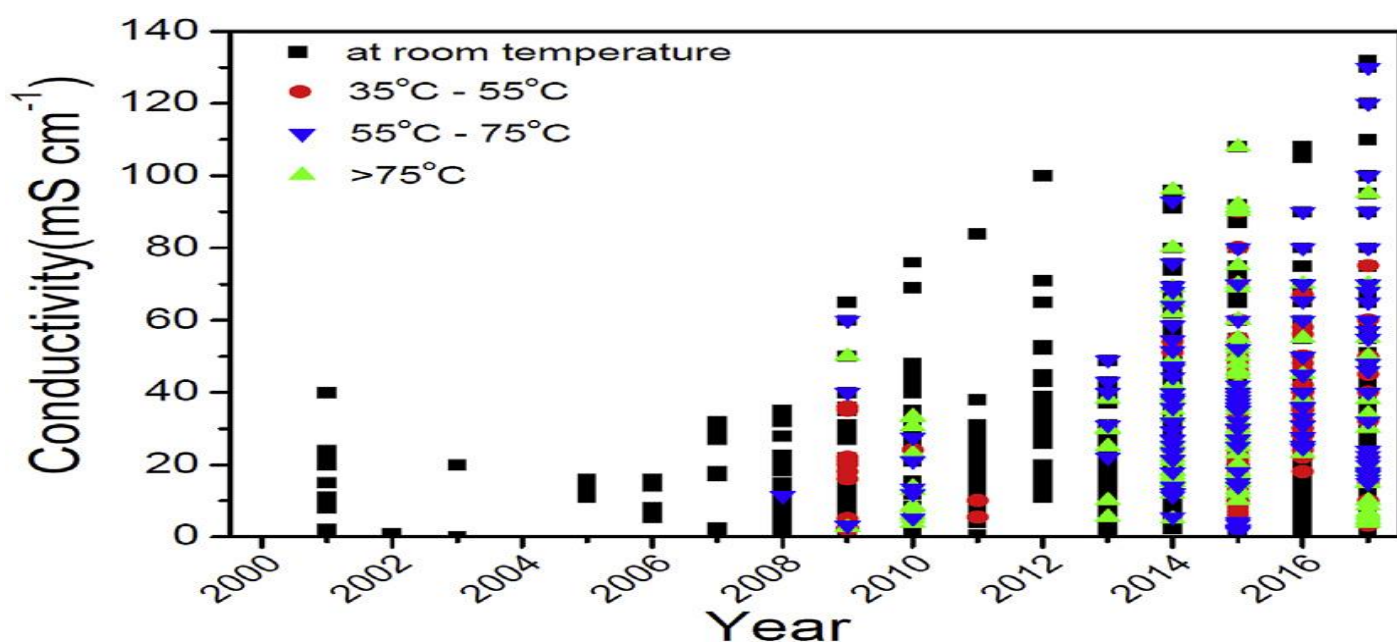
Η συνήθης στρατηγική υλοποίησης μιας αγωγίμης δομής ανιόντων περιλαμβάνει το σχεδιασμό μιας υδρόφοβης πλευρικής αλυσίδας στην αρχική δομή της μεμβράνης, όπου το κατιόν (συνήθως τεταρτοταγές αμμώνιο, $-NR_3^+$) είναι στενά συνδεδεμένο με το σκελετό του πολυμερούς και το ανιόν (OH^-) έχει αποσπαστεί στην υδατική φάση. Η μεμβράνη άγει τα ανιόντα με βάση τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των υδρόφιλων θετικά φορτισμένων λειτουργικών ομάδων και των αρνητικά φορτισμένων ανιόντων OH^- . Όταν τα ενυδατωμένα ιόντα και τα περιβάλλοντα μόρια νερού (ιονικά σμήνη) διασκορπίζονται σε μια υδρόφοβη μήτρα, η ιοντική μεταφορά παρεμποδίζεται από τα περιβάλλοντα υδρόφοβα τοιχώματα. Ωστόσο, μικρά ιοντικά κανάλια μπορούν να σχηματιστούν μέσω της δυναμικής συναρμολόγησης ιοντικών συστάδων. Η αύξηση του περιεχομένου των υδρόφobων δομών συσσωματώνει αυτές τις ιοντικές συστάδες, δημιουργώντας μεγαλύτερες συστάδες που διευκολύνουν το σχηματισμό διασυνδεδεμένων ιοντικών καναλιών.[140]



Σχήμα 5.7 Επιλεγμένες καμπύλες απόδοσης H_2 -AEMFC που αναφέρονται στη βιβλιογραφία από το 2000.[138]

Διάφορα συνθετικά πολυμερή έχουν προταθεί ως AEM, τα οποία υποβάλλονται σε επεξεργασία με μεθόδους όπως η μέθοδος πάστας, ο πολυμερισμός κατά συστάδες, ο συμπολυμερισμός, η άμεση χύτευση διαλύματος, η τεχνική sol-gel, ο εμβολιασμός, ο πολυμερισμός πλάσματος και η μέθοδος πλήρωσης πόρων. Αυτά τα πολυμερή περιλαμβάνουν πολυφαινυλενοξειδίο (PPO), πολυ(αιθεροκετόνη) (PEKK),

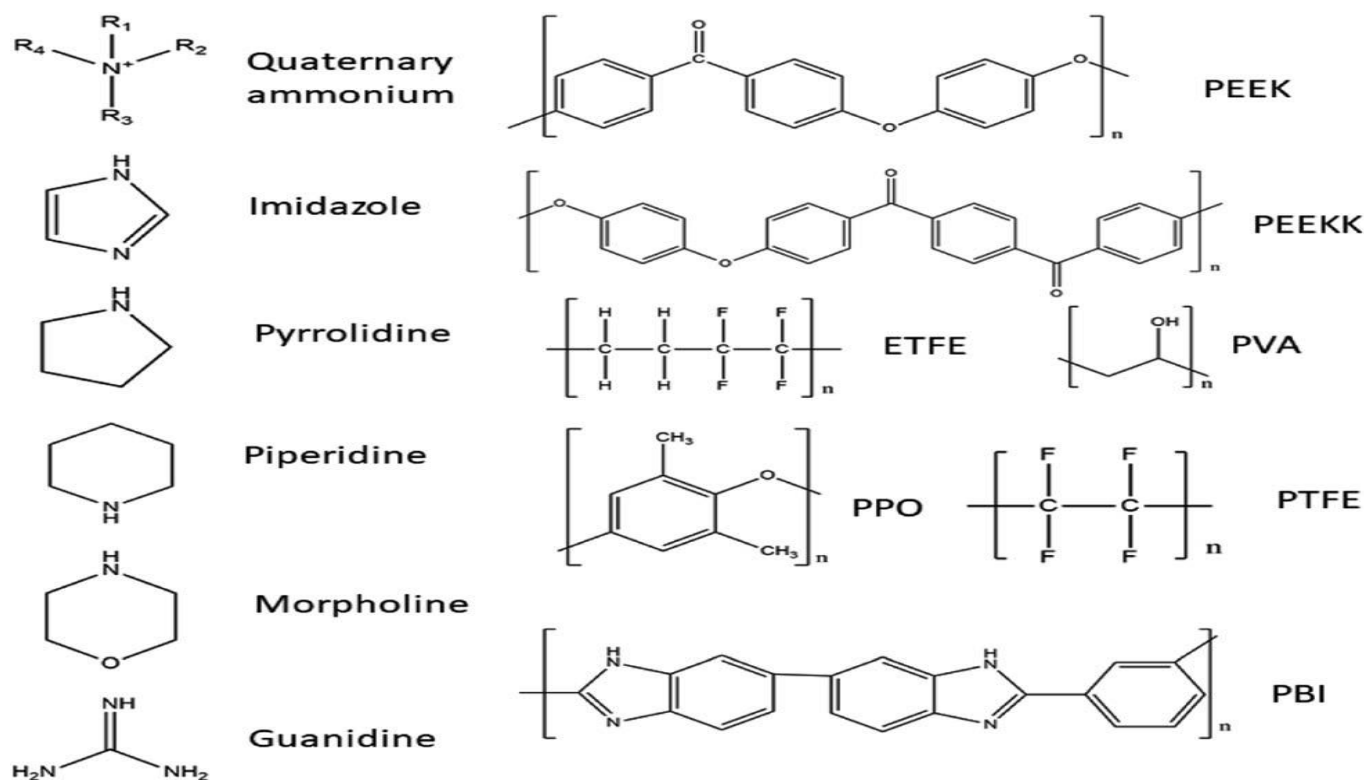
πολυ(αιθεροκετόνη κετόνη) (PEEKK), αιθυλενο τετραφθοροαιθυλένιο (ETFE), πολυβινυλική αλκοόλη (PVA), πολυαιθυλενοϊμίνη (BPEI), πολυτετραφθοροαιθυλένιο (PTFE), πολυβενζιμιδαζόλη (PBI), πολυ(ολεφίνες) και στυρόλιο. Αυτά τα υλικά στη συνέχεια ενεργοποιούνται με διάφορα αντιδραστήρια για τη δημιουργία θετικά φορτισμένων AEM. Η κύρια προσέγγιση για την ενίσχυση της αλκαλικής σταθερότητας έχει επικεντρωθεί σε μεμονωμένα κατιόντα, με ορισμένες μελέτες να διερευνούν πολλαπλά κατιόντα AEM. Ο σχεδιασμός πολυμερών AEM τύπου πλευρικής αλυσίδας πολλαπλών κατιόντων έχει δείξει πολλά υποσχόμενη βελτίωση της αγωγιμότητας των ιόντων και της αλκαλικής σταθερότητας. Μελέτες έχουν δείξει ότι οι AEM πολλαπλών κατιόντων εμφανίζουν υψηλότερη ιοντική αγωγιμότητα και χαμηλότερη πρόσληψη νερού λόγω του διαχωρισμού φάσης των υδρόφοβων περιοχών και των μεγαλύτερων ιοντικών συστάδων. Επιπλέον, το μήκος των αλκυλικών διαχωριστών στην πλευρική αλυσίδα μπορεί να επηρεάσει την αγωγιμότητα των ιόντων και την αλκαλική σταθερότητα.[140]



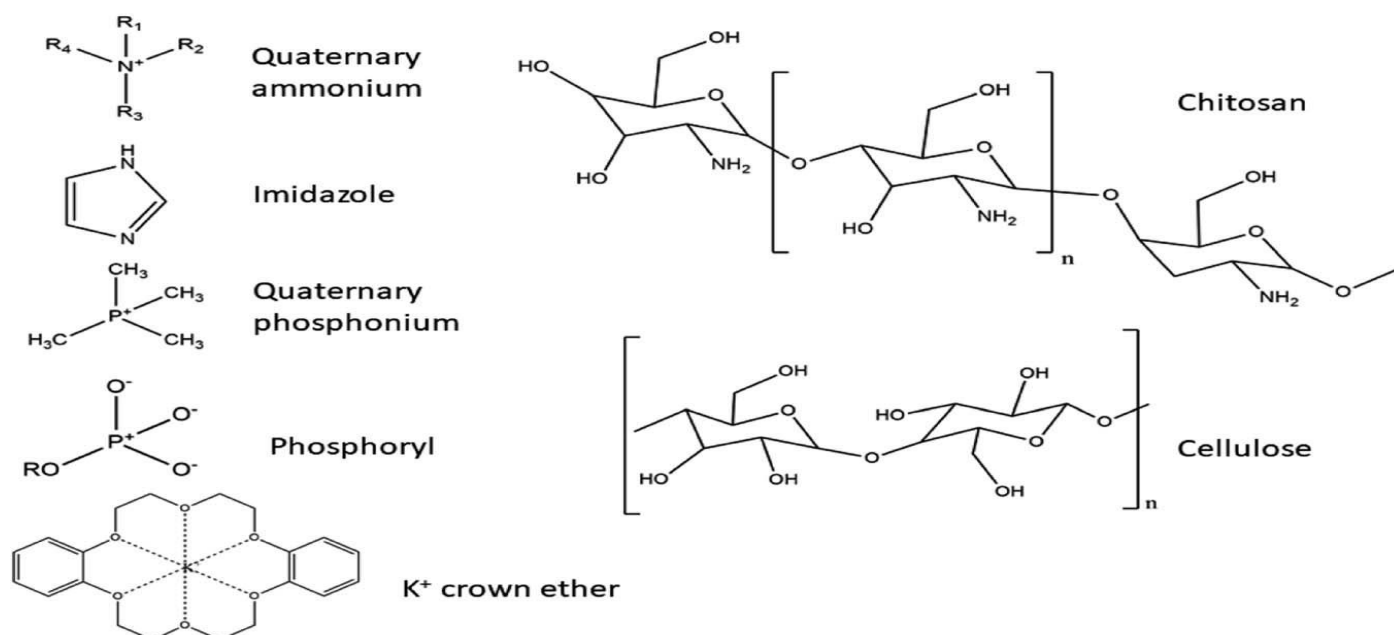
Σχήμα 5.8 Οι αγωγιμότητες ανιόντων που έχουν δημοσιευτεί από το 2000-2016 για AEM [138]

Ωστόσο, τα συνθετικά πολυμερή AEM είναι συχνά πολύπλοκα και χρονοβόρα στην παραγωγή τους, καθώς και μη φιλικά προς το περιβάλλον. Έτσι, υπάρχει ένα αυξανόμενο ενδιαφέρον για βιο-ανανεώσιμα, μη τοξικά και φιλικά προς το περιβάλλον υλικά. Τα πολλά υποσχόμενα φυσικά προερχόμενα υλικά περιλαμβάνουν χιτοζάνη (CS), νανοϊνώδη κυτταρίνη (CNF) και νανοκρυσταλλική κυτταρίνη (CNC). Η χιτίνη είναι ένας φυσικός πολυσακχαρίτης που βρίσκεται στους εξωσκελετούς των καρκινοειδών και στα κυτταρικά τοιχώματα των μυκήτων. Είναι το δεύτερο πιο άφθονο φυσικό πολυμερές μετά την κυτταρίνη. Η χιτίνη τυπικά εκχυλίζεται από μαλακόστρακα χρησιμοποιώντας επεξεργασία με οξύ για τη διάλυση του ανθρακικού ασβεστίου, ακολουθούμενη από αλκαλική εκχύλιση για τη διάλυση πρωτεϊνών. Ο βαθμός αποακετυλίωσης διακρίνει τη χιτίνη από τη CS, με τη CS να είναι ένα παράγωγο της χιτίνης που έχει αποακετυλιωθεί σε τουλάχιστον 70%. Η CS είναι ένα κατιονικό πολυμερές με ομάδες $-NH_2$ που είναι θετικά φορτισμένες σε όξινα μέσα. Σχηματίζει εύκολα φιλμ και έχει υψηλή χημική και μηχανική σταθερότητα. Παρά τα πλεονεκτήματα αυτά, η CS-AEM υστερούν επί του παρόντος σε σχέση με τις συνθετικές AEM όσον αφορά την ιοντική αγωγιμότητα και τις μηχανικές ιδιότητες. Η νανοκυτταρίνη είναι ένα φυσικό, βιοδιασπώμενο και βιο-ανανεώσιμο υλικό με χαμηλό βάρος, χαμηλή πυκνότητα, εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες και δυνατότητα απόκτησης λειτουργικών ομάδων λόγω των πολλών ομάδων OH του Σχήμα 5.10. Οι τύποι νανοκυτταρίνης περιλαμβάνουν νανοκρυσταλλική κυτταρίνη (CNC), νανοϊνώδη κυτταρίνη (CNF) και βακτηριακή κυτταρίνη (BC), το καθένα που χαρακτηρίζεται από διαφορετική

μορφολογία, μέγεθος σωματιδίων και κρυσταλλικότητα. Η CNF αποτελείται από μακρά ινίδια με διαμέτρους μεταξύ 1-100 nm και μήκη 500-2000 nm, που διαθέτουν υψηλές επιφάνειες και εναλλάσσουν κρυσταλλικές και άμορφες περιοχές. Η BC, που παράγεται από διάφορα μη παθογόνα βακτηριακά στελέχη, έχει εξαιρετικά υψηλή κρυσταλλικότητα, υψηλό βαθμό πολυμερισμού, μεγάλη επιφάνεια και αξιοσημείωτες μηχανικές ιδιότητες όσον αφορά την ευκαμψία και την αντοχή σε εφελκυσμό.[140]



Σχήμα 5.9 Λειτουργικές ομάδες και συνθετικοί σκελετοί για AEM.[140]

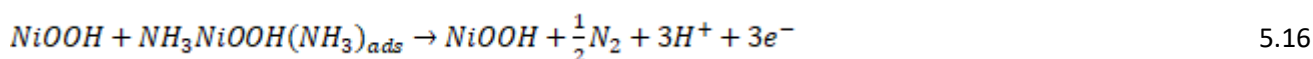


Σχήμα 5.10 Λειτουργικές ομάδες χιτοζάνης (CS) και κυτταρίνης [140]

5.3.2 Επιλογή ηλεκτροκαταλυτών ανόδου και καθόδου για AMFC που τροφοδοτούνται με αμμωνία

Η επιλογή ενός καταλύτη για την άνοδο μιας AMFC είναι κρίσιμη επειδή η οξείδωση της αμμωνίας είναι ιδιαίτερα αργή. Μια θεμελιώδης κατανόηση του μηχανισμού της αντίδρασης ηλεκτροοξείδωσης της αμμωνίας (AOR), όπως περιγράφεται στην εξίσωση (5.13), είναι ζωτικής σημασίας για το σχεδιασμό ενός τέτοιου καταλύτη. Ευγενή μέταλλα, όπως ο Pt, το Pd και το Ir παρουσιάζουν περιορισμούς λόγω της ισχυρής προσρόφησης του αζώτου σ' αυτά. Για μέταλλα που συνδέονται ακόμη πιο ισχυρά με το άζωτο από ότι ο Pt, η δημιουργία δεσμού αζώτου-αζώτου γίνεται ακόμη πιο δύσκολη, οδηγώντας σε αδράνεια παρά το χαμηλότερο δυναμικό έναρξης σε ορισμένες περιπτώσεις. Αντίθετα, μέταλλα, όπως ο Cu, ο Ag και ο Au, τα οποία συνδέονται πιο ασθενώς με το άζωτο από το Pt, παρουσίασαν επίσης αδράνεια για την παραγωγή αζώτου. Αν και ο Cu θεωρητικά επιδεικνύει υψηλή δραστηριότητα προς το AOR, η ασθενής σύνδεσή του με το άζωτο μειώνει την πρακτική του δραστηριότητα. Ως εκ τούτου, ένας βέλτιστος καταλύτης θα πρέπει να έχει ιδιότητες δέσμευσης μεταξύ αυτών του Pt, που συνδέεται πολύ ισχυρά, και του Cu, που συνδέεται πολύ ασθενώς. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι εκτός από την επιλογή υλικού, η δομή του καταλύτη και η εξάρτηση από τη θερμοκρασία επηρεάζουν σημαντικά τους ρυθμούς οξείδωσης της αμμωνίας και την εκλεκτικότητα.[137]

Τα υλικά που δείχνουν πολλά υποσχόμενα για AOR μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις ομάδες: α) υλικά με βάση το Pt, β) υλικά με βάση το Ni και γ) άλλους καταλύτες χωρίς Pt. Καταλύτες από Pt ή υλικά με βάση το Pt είναι οι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενοι και καθιερωμένοι καταλύτες AOR, οι οποίοι έχουν τεκμηριωθεί εκτενώς λόγω της αποτελεσματικότητάς τους. Ωστόσο, το υψηλό κόστος, η σπανιότητα και η αστάθεια του Pt απαιτούν την ανάπτυξη καταλυτών χωρίς Pt για μια πιο οικονομική διεργασία AOR. Τα υλικά με βάση το Ni είναι πολλά υποσχόμενοι καταλύτες, επειδή είναι πιο προσιτά και παρουσιάζουν σημαντική δραστηριότητα. Θεωρητικοί υπολογισμοί (DFT) προβλέπουν ότι το Ni έχει ευνοϊκό δυναμικό έναρξης της AOR 0,33 V έναντι RHE. Ωστόσο, η κινητική της σύνδεσης αζώτου-αζώτου, που οδηγεί στο σχηματισμό ενός είδους που μοιάζει με υδραζίνη, παρεμποδίζεται από ένα υψηλό ενεργειακό φράγμα 1,39 eV λόγω της ισχυρής προσρόφησης του αζώτου. Παρά το γεγονός ότι το καθαρό Ni παρουσιάζει χαμηλή δραστηριότητα, η κατεργασία του με αλκαλικά μέσα μπορεί να το ενεργοποιήσει σχηματίζοντας ένα προστατευτικό στρώμα $\text{Ni}(\text{OH})_2$, το οποίο μπορεί να μετατραπεί σε NiOOH μέσω μιας αντίδρασης οξειδοαναγωγής. Το NiOOH είναι συχνά υπεύθυνο για την οξείδωση της αμμωνίας και η δραστηριότητά του είναι καλά τεκμηριωμένη. Ένας μηχανισμός άμεσης μεταφοράς ηλεκτρονίων από την αμμωνία στο NiOOH έχει προταθεί, όπως φαίνεται στην εξίσωση (5.16), αν και ένας μηχανισμός έμμεσης μεταφοράς ηλεκτρονίων είναι επίσης δυνατός, όπου η αμμωνία οξειδώνεται και το NiOOH ανάγεται σε $\text{Ni}(\text{OH})_2$. [137]



Οι καταλύτες AOR με βάση το Ni αντιμετωπίζουν συχνά προκλήσεις, όπως η διάβρωση, η οποία μπορεί να μειώσει τη συνολική απόδοση. Επιπλέον, το δυναμικό στο οποίο εμφανίζεται η AOR στο ηλεκτρόδιο $\text{Ni}/\text{Ni}(\text{OH})_2$ τείνει να επικαλύπτεται με το δυναμικό οξειδοαναγωγής $\text{Ni}(\text{II})/\text{Ni}(\text{III})$. Η χρήση κραμάτων Ni είναι μια λύση για τη βελτιστοποίηση της δομής των νανοσωματιδίων του Ni. Η εισαγωγή ενός μετάλλου με υψηλή δραστηριότητα για AOR αλλά ασθενή χημική ρόφηση του αζώτου, σε συνδυασμό με ένα μέταλλο με χαμηλή δραστηριότητα αλλά ισχυρή χημική ρόφηση αζώτου, μπορεί να δημιουργήσει ένα συνεργιστικό αποτέλεσμα. Υλικά με βάση το Ni, όπως τα κράματα NiCu , έχουν επιδείξει αυξημένη δραστηριότητα για AOR με μειωμένα δυναμικά έναρξης και αυξημένες πυκνότητες ρεύματος. Ο Cu είναι ένα εξαιρετικό στοιχείο τροποποίησης ηλεκτροδίων που βασίζονται στο Ni των λόγω της συνεργιστικής αλληλεπίδρασης μεταξύ Ni και Cu, δημιουργώντας κράματα τα οποία εμφανίζουν διαφορετικές δέσμευσης αζώτου. Αυτός ο συνδυασμός έχει βρεθεί ότι ενισχύει την πυκνότητα ρεύματος AOR και αντιστέκεται στην ηλεκτροδιάλυση λόγω αυξημένων επιφανειακών δραστικών θέσεων. [189] Εκτός από τα κράματα μετάλλων και τα παράγωγά τους, τα οξείδια περοβσκίτη, όπως το $\text{Sr}_x\text{La}_{1-x}\text{Mn}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ παρουσιάζουν καλή καταλυτική δράση προς την ηλεκτροοξείδωση της αμμωνίας. Για παράδειγμα, το $\text{Sr}_{0.3}\text{La}_{0.7}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$ σε μια πλάκα Ti δείχνει την υψηλότερη δραστηριότητα. Ομοίως, το $\text{SrFe}_{0.3}\text{Ni}_{0.7}\text{O}_{2.85}$ παρουσίασε επίσης καλή δραστηριότητα λόγω των πολυσθενών στοιχείων μετάπτωσης στις θέσεις B.

Σε σύγκριση με την άνοδο, η αναζήτηση για υλικά καθόδου για χρήση σε AMFC δεν είναι τόσο πιεστική καθώς έχουν ήδη καθιερωθεί πολλοί καταλύτες ORR υπό αλκαλικές συνθήκες. Αυτοί οι καταλύτες μπορούν να χρησιμοποιηθούν και ως ηλεκτροκαταλύτες καθόδου σε AMFC που τροφοδοτούνται με αμμωνία, καθώς παρουσιάζουν καλή δραστηριότητα για την ORR υπό αλκαλικές συνθήκες. Οι σχετικές μελέτες αναφέρουν διάφορες κατηγορίες καταλυτών για ORR υπό αλκαλικές συνθήκες, συμπεριλαμβανομένων μετάλλων, κραμάτων και οξειδίων.[137] Σε αυτές περιλαμβάνονται, υλικά από οξείδια βασικών μετάλλων (MnO_x , μικτά οξείδια, σπινέλια), μεικτά υλικά M–N–Cs (με μέταλλα όπως Fe, Co, Mn), ο Ag και υλικά με βάση το Ni. Ορισμένοι καταλύτες, όπως ο Fe–N–C που παράγονται με πυρόλυση εμφανίζουν δραστηριότητα για ORR σε αλκαλικό περιβάλλον συγκρίσιμη ή ακόμη και υψηλότερη εκείνη που εμφανίζουν καταλύτες με βάση το Pt. Ένα διπλά ντοπαρισμένο (με B και N) νανοϋλικό Cu–N/B–C έχει αναπτυχθεί ως καταλύτης ORR, επιδεικνύοντας ανώτερη σταθερότητα και υψηλότερη ανοχή σε σύγκριση με τους καταλύτες Pt/C, καθιστώντας το κατάλληλο για χρήση σε AEMFC.[140]

Η μικροδομή και οι μέθοδοι κατασκευής των ηλεκτροδίων, μαζί με τις αντιστάσεις μεταφοράς και την ηλεκτροχημική κινητική τους, είναι κρίσιμες για τη βελτίωση της απόδοσης των κυψελών. Τα σύγχρονα στρώματα ηλεκτροκαταλύτη AEMFC είναι συνήθως σύνθετα υλικά ιοντομερούς αγωγού ανιόντων και καταλύτες ευγενών ή μη ευγενών μετάλλων, που συνήθως στηρίζονται σε άνθρακα. Ένα ιδανικό υλικό για καταλυτικό υπόστρωμα θα πρέπει να έχει επιφανειακές λειτουργικές ομάδες που ενισχύουν την αλληλεπίδραση καταλύτη-υποστρώματος, μια μεσοπορώδη δομή για την αύξηση της τριφασικής περιοχής, ηλεκτροχημική σταθερότητα, υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, υψηλή ειδική επιφάνεια και αντίσταση στη διάβρωση. Η χρήση υποστρωμάτων με βάση τον άνθρακα με διάφορες δομικές και μορφολογικές ιδιότητες βελτιώνει τη σταθερότητα και την ηλεκτροκαταλυτική δραστηριότητα του καταλύτη. Τα υποστρώματα άνθρακα με μεσοπορώδη δομή διευκολύνουν τη μεταφορά μάζας και την ηλεκτρονική αγωγιμότητα στο στρώμα του καταλύτη. Τα κοινά υλικά άνθρακα που χρησιμοποιούνται ως υποστρώματα ηλεκτροδίων για AEM περιλαμβάνουν χαρτί από άνθρακα, ύφασμα άνθρακα, νανοϊνες άνθρακα, διατεταγμένους μεσοπορώδεις άνθρακες, αερο-πηκτώματα άνθρακα, νανοκέρατα άνθρακα, νανοπηκτώματα άνθρακα, νανოსωλήνες άνθρακα, νανοςωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων, γραφίτη και γραφένιο. Το ανθρακούχο χαρτί και το ανθρακονημάτινο ύφασμα χρησιμοποιούνται ευρέως για το χαμηλό τους κόστος και την υψηλή ηλεκτρονική αγωγιμότητα, αν και δεν ενισχύουν την καταλυτική δραστηριότητα. Τα τελευταία χρόνια, νέα καταλυτικά υποστρώματα, όπως πρωτονιωμένα νανοςύνθετα καρβίδια βολφραμίου επικαλυμμένα με πολυανιλίνη, γραφένιο με πρόσμιξη αζώτου, ξηροπήκτωμα θειωμένου άνθρακα και μεσοπορώδεις δομημένες κοίλες σφαίρες γραφίτοποιημένου άνθρακα έχουν διερευνηθεί ως υποστρώματα για το Pt. Διάφορα οξείδια μετάλλων έχουν επίσης μελετηθεί ως πιθανά καταλυτικά υποστρώματα. Η αντικατάσταση του άνθρακα με παραδοσιακά οξείδια μετάλλων είναι δύσκολη λόγω των μονωτικών ιδιοτήτων τους σε θερμοκρασίες κάτω των 200°C. Ωστόσο, στοιχειομετρικά οξείδια μετάλλων όπως η τιτανία σε ανηγμένη οξειδωτική κατάσταση, οξείδια μετάλλων που περιέχουν διάφορες προσμίξεις (π.χ. με πρόσμιξη TiO_2 και SnO_2), οξείδια μετάλλων με νανοδομή (όπως νανοςωλήνες TiO_2 και νανοράβδοι WO_3), καθώς και το οξείδιο ιριδίου και το καρβίδιο του πυριτίου, έχουν προταθεί ως ηλεκτρικά αγωγά καταλυτικά υποστρώματα με υψηλή αντοχή στη διάβρωση.[140]

Συμπεράσματα

Το υδρογόνο διαδραματίζει κεντρικό ρολό στην ενεργειακή μετάβαση προσφέροντας λύσεις για την απομάκρυνση των υδρογονανθράκων, παρέχοντας δυνατότητες αποθήκευσης ενέργειας και εξισορρόπησης δικτύου, ενσωματώνοντας ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και χρησιμεύοντας ως καθαρή πρώτη ύλη για τις βιομηχανικές διεργασίες. Έτσι, καθώς η οικονομία του υδρογόνου αναπτύσσεται, μπορεί να συμβάλλει στη μείωση του αποτυπώματος του άνθρακα στον ενεργειακό τομέα.

Ωστόσο, το υδρογόνο παρουσιάζει αρκετές προκλήσεις που σχετίζονται με την αποθήκευση του, κυρίως λόγω των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων του. Το υδρογόνο είναι αέριο σε τυπική θερμοκρασία και πίεση με εξαιρετικά χαμηλή πυκνότητα, αυτό σημαίνει για να αποθηκευτεί μια σημαντική ποσότητα υδρογόνου, πρέπει να υγροποιηθεί σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες, γεγονός το οποίο παρουσιάζει πολύ σημαντικές προκλήσεις, όπως μεγάλες απαιτήσεις συμπίεσης, απαίτηση χαμηλής θερμοκρασίας, ώστε να ψυχθεί ως υγρό σε κρυογονικής θερμοκρασίες κάτω από τους $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$. Κάτι τέτοιο είναι αρκετά ενεργοβόρο. Έτσι, η χαμηλή ογκομετρική πυκνότητα σε σύγκριση με άλλους φορείς υδρογόνου, απαιτεί μεγαλύτερους όγκους αποθήκευσης κάτι που αποτελεί περιορισμό για εφαρμογές όπως η μεταφορά.

Η αμμωνία, από την άλλη πλευρά προσφέρει ορισμένα πλεονεκτήματα ως εναλλακτικό μέσω αποθήκευσης υδρογόνου. Η ογκομετρική πυκνότητα της αμμωνίας είναι μεγαλύτερη σε σύγκριση με το συμπιεσμένο ή υγροποιημένο υδρογόνο. Η αμμωνία μπορεί να υγροποιηθεί σε σχετικά μέτριες πιέσεις περίπου 10 bar ή θερμοκρασίες περίπου $-33,34\text{ }^{\circ}\text{C}$, οι οποίες είναι πολύ πιο εύκολο να επιτευχθούν και να διατηρηθούν σε σύγκριση με τις κρυογονικές συνθήκες που απαιτούνται για το υγρό υδρογόνο. Υπάρχει ήδη η αναγκαία υποδομή για τη παραγωγή, την αποθήκευση και τη μεταφορά της, καθώς γίνεται ευρεία χρήση της αμμωνίας, ιδιαίτερα στον αγροτικό τομέα ως λίπασμα. Η υποδομή αυτή με ελάχιστες τροποποιήσεις μπορεί να αξιοποιηθεί για αποθήκευση και μεταφορά υδρογόνου,. Πράγματι, οι δεξαμενές αποθήκευσης της αμμωνίας, οι αγωγοί και τα πλοία μεταφοράς είναι καλά εδραιωμένες υποδομές και λιγότερο δαπανηρές.

Επίσης, η χαμηλότερη ευφλεκτότητα είναι ένα από τα πλεονεκτήματα της αμμωνίας που αν και είναι τοξική είναι λιγότερο εύφλεκτη από το υδρογόνο. Από την άλλη πλευρά, η αμμωνία είναι ένας φορέας υδρογόνου που δεν περιέχει άνθρακα στην σύνθεση της. Επομένως, όταν διασπαστεί απελευθερώνει μόνο άζωτο και υδρογόνο, χωρίς εκπομπές άνθρακα επιτυγχάνοντας τους στόχους για μια οικονομία υδρογόνου χωρίς αποτύπωμα άνθρακα. Αυτοί οι παράγοντες καθιστούν την αμμωνία πιο αποδοτική επιλογή για αποθήκευση υδρογόνου, ειδικά σε εφαρμογές μεγάλης κλίμακας.

Η αμμωνία συντίθεται μέσω αντίδρασης αζώτου (N_2) από τον αέρα και υδρογόνου (H_2). Οι πιο καθιερωμένες μέθοδοι είναι η διεργασία Haber- Bosch, η ηλεκτροχημική σύνθεση, η σύνθεση αμμωνίας με πλάσμα, η ήλεκτρο-θερμοχημική σύνθεση και η φωτοκαταλυτική σύνθεση. Προς το παρόν, η σύνθεση της αμμωνίας βασίζεται κυρίως στη διαδικασία Haber- Bosch και στις ηλεκτροχημικές διεργασίες. Παρά τις δυνατότητες για μείωση των ενεργειακών απαιτήσεων, που προσφέρουν οι υπόλοιπες διεργασίες, αυτές βρίσκονται ακόμα σε στάδιο ανάπτυξης για πρακτικές εφαρμογές. Από την άλλη, οι συνθήκες υψηλής πίεσης και υψηλής θερμοκρασίας για την Haber- Bosch έχουν ως αποτέλεσμα σημαντικές απαιτήσεις μεγάλων ποσών ενέργειας κατά τη σύνθεση, καθιστώντας την ως μια δαπανηρή μέθοδο. Επίσης, δεδομένου ότι το υδρογόνο που χρησιμοποιείται στη διαδικασία προέρχεται κυρίως από το φυσικό αέριο, παράγεται σημαντική ποσότητα διοξειδίου του άνθρακα, συμβάλλοντας στις εκπομπές των αερίων του θερμοκηπίου.

Ωστόσο, η μετατόπιση της πηγής υδρογόνου από τα ορυκτά καύσιμα σε ανανεώσιμες μεθόδους, όπως η ηλεκτρόλυση του νερού που τροφοδοτείται με ηλεκτρικό ρεύμα από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας μπορεί να μειώσει το αποτύπωμα άνθρακα της παραγωγής αμμωνίας. Από την άλλη μεριά, η ερευνά για καινούργιους καταλυτές όπως το ρουθίνιο, το οποίο είναι πιο ενεργός καταλυτής από το σίδηρο μπορεί να καταλύσει την αντίδραση σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και πιέσεις, μειώνοντας ενδεχόμενος την κατανάλωση ενέργειας, καθώς έχει υψηλότερους ρυθμούς σύνθεσης αμμωνίας οδηγώντας σε υψηλότερη

απόδοση. Ωστόσο, είναι ακριβότερο σαν μέταλλο καθιστώντας το οικονομικά λιγότερο εφικτό για μεγάλες κλίμακας βιομηχανική χρήση.

Οι ερευνητές διερευνούν τη χρήση καταλυτών σιδηρού με διαφορετικούς ενισχυτές, όπως στοιχεία σπάνιων γαιών (δημήτριο, λανθάνιο), για να ενισχύσουν τη δραστηριότητα των παραδοσιακών καταλυτών σιδηρού. Ως εκ τούτου, η ερευνά για οικονομικά αποδοτικές εναλλακτικές λύσεις, όπως τα νιτρίδια μετάλλων και οι καταλυτές (SAC) ενός ατόμου, συνεχίζεται για να βρεθεί μια ισορροπία μεταξύ απόδοσης, κόστους και βιωσιμότητας.

Η μεταφορά της αμμωνίας μπορεί να γίνει μέσω αγωγών και βυτιοφόρων. Για την αποθήκευση της αμμωνίας σε υγρή κατάσταση η πρώτη μέθοδος είναι η αύξηση της πίεσης διατηρώντας τη θερμοκρασία σε επίπεδο περιβάλλοντος. Η δεύτερη μέθοδος είναι η μείωση της θερμοκρασίας διατηρώντας την πίεση στο ατμοσφαιρικό επίπεδο. Ωστόσο, προκειμένου να βελτιωθούν τα θέματα ασφάλειας κατά την αποθήκευση και τη μεταφορά, έχουν διερευνηθεί και χρησιμοποιηθεί μια ποικιλία στέρεων και υγρών ροφητών, συμπεριλαμβανομένων των αλογονιδίων μετάλλων, ζεόλιθων, υλικών άνθρακα, και βοροϋδριδίων. Αυτοί οι προσρόφητες θα πρέπει να παρουσιάζουν υψηλή χωρητικότητα αποθήκευσης αμμωνίας, αναστρεψιμότητα, κινητική γρήγορης προσρόφησης/εκρόφησης, σταθερότητα και χαμηλό κόστος. Τα αλογονίδια μετάλλων ξεχωρίζουν λόγω του χαμηλού κόστους των υψηλών χωρητικοτήτων και διαφορετικών συνθέσεων.

Η διάσπαση της αμμωνίας προσφέρει μια πολλά υποσχόμενη μέθοδο για την παραγωγή υδρογόνου, ειδικά ως φορέας υδρογόνου. Ωστόσο, προκλήσεις όπως οι υψηλές ενεργειακές απαιτήσεις της σύνθεσης της, η εξάρτηση της διάσπασης από τον καταλυτή, η οικονομική βιωσιμότητα της αξιοποίησης της πρέπει να αντιμετωπιστούν ώστε να καταστεί μια από τις κυρίες μεθόδους παραγωγής υδρογόνου. Η αποτελεσματική διάσπαση της αμμωνίας απαιτεί τη χρήση καταλυτών κυρίως Ni και Ru. Αυτοί είναι οικονομικά μη προσιτοί, κυρίως οι καταλυτές ρουθηνίου. Επίσης, με την πάροδο του χρόνου μπορεί να υποβαθμιστούν από την απενεργοποίηση λόγω ακαθαρσιών ή από πυρο-συσσωμάτωση σε υψηλές θερμοκρασίες.

Η βελτίωση των μειονεκτημάτων περιλαμβάνει την αντιμετώπιση των προκλήσεων που σχετίζονται με την ενεργειακή απόδοση και τη δημιουργία νέων καταλυτών. Η ερευνά για πιο ενεργούς και εκλεκτικούς καταλυτές μπορεί να μειώσει τη θερμοκρασία που απαιτείται για τη διάσπαση της αμμωνίας. Για παράδειγμα, η χρήση καταλυτών όπως το ρουθίνιο σε προηγμένα υποστρώματα, όπως τα ηλεκτρίδια, μπορεί να ενισχύσει τη δραστηριότητα σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.

Επίσης, η διερεύνηση διμεταλλικών καταλυτών όπως Ru-Fe, Ni-Ce που συνδυάζουν τις αντοχές διαφορετικών μετάλλων μπορεί να βελτιώσει την καταλυτική απόδοση, μειώνοντας την ενέργεια που απαιτείται για την διάσπαση της αμμωνίας. Καταλυτές με ενισχυμένη αντίσταση στην απενεργοποίηση μέσω καλύτερης αντίστασης στην πυροσυσσωμάτωση και μείωσης της ευαισθησίας στις ακαθαρσίες μπορεί να παρατείνουν τη διάρκεια ζωής τους και να μειώσουν το λειτουργικό κόστος. Η αύξηση της επιφάνειας των καταλυτών μέσω νανοδομών ή πορωδών υλικών μπορεί να ενισχύσει την καταλυτική δραστηριότητα και να μειώσει τον απαιτούμενο φορτίο καταλυτή, καθιστώντας τη διαδικασία πιο οικονομική. Από την άλλη μεριά, ο σχεδιασμός αντιδραστήρων που ενισχύουν τη μεταφορά μάζας και θερμότητας, όπως οι μικρό-αντιδραστήρες ή οι αντιδραστήρες ρευστοποιημένης κλίνης, μπορεί να βελτιώσει την απόδοση μετατροπής και να μειώσει την παρουσία αμμωνίας που δεν αντέδρασε στο ρεύμα υδρογόνου.

Μια πολλά υποσχόμενη τεχνολογία για την διάσπαση της αμμωνίας είναι η ηλεκτροχημική διαδικασία, ιδιαίτερα στο πλαίσιο της βιώσιμης και αποκεντρωμένης παραγωγής υδρογόνου. Σε αντίθεση με την παραδοσιακή θερμική διάσπαση, οι ηλεκτροχημικές διεργασίες, μπορούν να λειτουργούν σε πολύ χαμηλότερες θερμοκρασίες, συχνά κοντά σε συνθήκες περιβάλλοντος. Αυτό μειώνει σημαντικά την κατανάλωση ενέργειας. Η διαδικασία χρησιμοποιεί άμεση ηλεκτρική ενέργεια, η οποία μπορεί να προέρχεται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Αν και πολλά υποσχόμενη, η ηλεκτροχημική διαδικασία βρίσκεται ακόμη στο στάδιο ανάπτυξης και βελτιστοποίησης για τη βελτίωση της αποτελεσματικότητας, της ανθεκτικότητας και της οικονομικότητας για ευρεία υιοθέτηση.

Στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας μέσω κυψελών καυσίμου, η αμμωνία μπορεί να διασπαστεί σε υδρογόνο για την χρήση σε κυψέλες καυσίμου όπως οι πολυμερικής μεμβράνης PEM, η αλκαλικών κυψελών καυσίμου AFC και κυψελών καυσίμου στερεού οξειδίου SOFC.

Αν και η αμμωνία μπορεί να χρησιμοποιηθεί απευθείας σε ορισμένους τύπους κυψελών καυσίμου, αυτή είναι μια καινούργια τεχνολογία με συνεχή ερευνά και ανάπτυξη. Μια από αυτές είναι οι κυψέλες καυσίμου στερεού οξειδίου SOFC που μπορούν να χρησιμοποιήσουν άμεσα την αμμωνία ως καύσιμο. Η υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας 600-1000 °C, όπου η αμμωνία μπορεί να διασπαστεί μέσα στο ίδιο το στοιχείο, επιτρέπει στο υδρογόνο να χρησιμοποιηθεί στην ηλεκτροχημική αντίδραση για την παραγωγή ηλεκτρισμού. Η εσωτερική αναμόρφωση της αμμωνίας σε SOFC είναι ευεργετική επειδή απλοποιεί το σύστημα εξαλείφοντας την ανάγκη για εξωτερική πυρόλυση αμμωνίας. Αντίθετα, οι AFC λειτουργούν σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και μπορούν επίσης να χρησιμοποιήσουν απευθείας αμμωνία. Ωστόσο, η αμμωνία μπορεί να προκαλέσει πρόβλημα σε αυτούς τους τύπους κυψελών καυσίμου όπως η υποβάθμιση των ηλεκτρολυτών, επομένως απαιτείται προσεκτική διαχείριση και σχεδιασμός του συστήματος.

Ενώ υπάρχουν προκλήσεις, συμπεριλαμβανομένης της ανάγκης για αποτελεσματική πυρόλυση αμμωνίας και διαχείριση της υποβάθμισης του καταλυτή, η συνεχιζόμενη ερευνά και οι τεχνολογικές εξελίξεις καθιστούν αυτήν την επιλογή πιο βιώσιμη. Η ικανότητα χρήσης αμμωνίας απευθείας στις κυψέλες καυσίμου θα μπορούσε να προσφέρει έναν βιώσιμο και αποτελεσματικό τρόπο παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, ιδιαίτερα όταν η αμμωνία παράγεται από ανανεώσιμες πηγές.

Τέλος, διαπιστώνουμε ότι η αμμωνία μπορεί να προσφέρει άμεσες λύσεις σε ζητήματα αποθήκευσης και μεταφοράς, η σύνθεση της μπορεί να βελτιωθεί και να γίνει πιο αποδοτική και να μειώσει την παραγωγή αέριων του θερμοκήπιού με την χρήση ΑΠΕ και νέων βελτιωμένων καταλυτών. Ωστόσο, προβλήματα βλέπουμε να υπάρχουν στις μεθόδους διάσπασης της αμμωνία καθώς δεν είναι ενεργειακά και οικονομικά αποδοτική. Οι κυψέλες καυσίμου από την άλλη δίνουν λύσης για την απευθείας χρήση της αμμωνίας σε αυτές όπου θα μπορούσαν να βοηθήσουν σε αποκεντρωμένες εφαρμογές και ακόμα στον τομέα της μεταφοράς καθώς μεγάλα φορτηγά, τρένα και τάνκερ τα όποια μεταφέρουν αμμωνία θα μπορούσαν να λειτουργούν με αυτή ως καύσιμο. Φαίνεται ότι η αμμωνία τα επόμενα χρόνια θα μπορέσει να έχει έναν πρωταγωνιστικό ρόλο στην ενεργειακή αλλαγή σε πιο πράσινες και φιλικές τεχνολογίες για τον άνθρωπο και το περιβάλλον.

Βιβλιογραφία :

- [1] aeclinic.org
- [2] M.Hermesmann, T.E Muller, 2022. “Green, Turquoise, Blue or Green. Environmentally Friendly Hydrogen Production in Transforming Energy Systems”. Progress in energy combustion and science 90, 100996
- [3] Net Zero by 2050. A Roadmap for the Global Energy Sector. International Energy Agency. May 2021
- [4] Jiwen, Incer- Valverde, Amina Korayem, Georgeo Tsatsaronis, Tatiana Morosuk. 2023.“Colors of Hydrogen: Definitions and Carbon Intensity”. J. Ene. Con. Manag. 291, 117294
- [5] A. Ajanonic, M. Sayer, R.Haus, 2022. “The economics and Environmental Benignity of different Colors of Hydrogen”. I. J. Hyd. Ene. 47, 54, 24136-24154
- [6] Hydrogeneurope.eu
- [7] Jad Diab et al, 2022. “Why turquoise hydrogen will be a game changer for the energy transition”. I. J. Hyd. Ene. 47, 61, 25831-25848
- [8] Nationalgrid.com
- [9] Yang-Huan Zhang, et al, 2015. “Development and application of hydrogen storage”. J. Iron. Steel. Res. 22, 757,770
- [10] Joakim Andersson, et al, 2019. “Large-scale storage of hydrogen”. I. J. Hyd. Ene. 44, 23, 11901-11919
- [11] M. Hosseini, et al, 2012. “Thermodynamic analysis of filling compressed gaseous hydrogen storage tanks”. I. J. Hyd. Ene. 37, 6, 5063-5071
- [12] Muhammad Aziz, et al, 2021 “Liquid hydrogen: A review on liquefaction, storage, transportation and safety”. J. Energ. 14, 18, 5917
- [13] Andreas Zuttel, et al, 2004. “Hydrogen storage methods”. Naturwissenschaften 91, 157-172
- [14] Xinan Qiu, et al, 2021, “Research progress of cryogenic materials for storage and transportation of liquid hydrogen”. J. Metals, 11, 7, 1101
- [15] Claudio Corgnale, et al, 2021, “Book: Advances in sustainable energy. Chapter 6 Thermal hydrogen compression based on metal hydride materials”. Advanced in sustainable energy, 171-191
- [16] Nejc Klopčič, et al, 2023 “A review of metal hydride materials for hydrogen storage”, J. Energ. storage, 72-108456
- [17] Mengchen Song, et al, 2023 “Recent advances of magnesium hydride as an energy storage material”, J. mater. Sc. Tech., 149, 99-111
- [18] Lei Wang, et al, 2018 “Formulation of aluminum hydride (AlH_3) via the decomposition of organo-aluminum and hydrogen storage properties”. I. J. Hyd. Ene. 43, 34, 16745-16757
- [19] Andril Lys, et al, 2020 “Enhancing the hydrogen storage properties of AxBx intermetallic compounds by partial substitution: A short review”. J. Hydrogen, 1(1), 38-63
- [20] Yuchen Liu, et al, 2021. “Intermetallic compounds synthesized by mechanical alloying for solid-state hydrogen storage: A Review”. J. Energ. 14, 18, 5758
- [21] Teng He, et al, 2019. “Complex hydride for energy storage, conversion and utilization”, J. Adv. Mater., 31, 50, 1902757

- [22] Jakob B. Grindersiev, et al, 2022 “New perspectives of functional metal borohydrides”, J. Al. Comp. 896, 1603014
- [23] Xiaoyue Zhang, et al, 2022 “Light-weight solid state hydrogen storage materials characterized by neutron scattering”. J. Al. Comp, 899, 163254
- [24] David E. Jaramillo, et al, 2021 “Ambient-temperature hydrogen storage via vanadium (II)- dihydrogen complexation in a metal organic framework”, J. Am. Chem. Society, 143, 16, 6248-6256
- [25] Yan Hang Hu, et al, 2010. “Hydrogen storage in material-organic frameworks”, Adv. Mater., 22, E117–E130
- [26] Daejin Kim, et al, 2011 “Pillared covalent organic frameworks with balanced volumetric and gravimetric hydrogen uptake”, J. Phys. Chem., 116, 1, 1479–1484
- [27] A.G. Olab, et al, 2021 “Large-v scale hydrogen production and storage technologies current status and future directions”. J. Hyd. Ene. 46, 45, 23498-23528
- [28] Zainul Abidin, et al, 2021 “Large-scale stationary hydrogen storage via liquid organic hydrogen carriers” J. Sci. 24, 9 102966
- [29] Nan Ma, et al, 2024 “Large scale of green hydrogen storage: Opportunities and Challenges”. I. J. Hyd. Ene. 50, 379-396
- [30] Ken -Ichi Aika, Hideaki Kobayashi, 2023. “CO₂ free ammonia as energy carrier”. Springer Nature Singapore [72] Tro Nivaldo J. 2019. “Chemistry: A Molecular Approach” Pearson; 5th edition
- [31] Tro Nivaldo J. 2017. “Chemistry: A Molecular Approach” Person Education
- [32] McMurry John. 2015. “Organic Chemistry”. Cengage Learning
- [33] Housecroft Catherine E, Alan G. Sharpe. 2012. “Inorganic Chemistry”, 4th Edition, Pearson, Harlow.
- [34] Shriver Duward F. et al. 2014. “inorganic Chemistry”. MacMillian Higher Education
- [35] John Humphreys, et al. 2021. “Development and recent progress on ammonia synthesis catalysts for Haber-Bosch process”, Adv. Energy Sustainability Res. 2, 2000043
- [36] Muhammad Aziz, et al. 2017. “Combined nitrogen production ammonia synthesis, and power generation for efficient hydrogen storage”. J. Ene. Proc. 143, 674-679
- [37] Aliaksei Patonia, et al. 2020. “Ammonia as a storage solution for future decarbonized energy systems”. Oxford Institute for Energy Studies No42
- [38] Archisman Ray, 2015. “Cryogenic separation of atmospheric air in a typical air separation unit (ASU) using Hampson-Linde cycle”. (IJETR), 3, 12
- [39] Carlos A. Grande, 2012. “Advances in pressure swing adsorption for gas separation” SIRD Chem. Eng. 1, 982934
- [40] Izzat Iqbal Cheema, et al. 2018. “Operating envelope of Haber-Bosch Process design for power to ammonia” J. RSC. Adv. 61, 34926-34936

- [41] Yves Clauvin, Jean-Claude Buffet. 1997. “Recent advances in ammonia synthesis catalysts and related technology” Catal. Today, 263-273
- [42] Karl Schulz’s, Gernand Kreuter. 1978. “Medium pressure ammonia synthesis” Chem. I. Ed. Eng, 279-288
- [43] Paul H Emmett, Edward Teller. 1946. The high-pressure synthesis of ammonia in the presence of catalyst”. J.Am. Chem. Soc.17-23
- [44] John Humphreys, et al. 2020. “Development and recent progress on ammonia synthesis catalysts for Haber-Bosch process”. Adv. Energy Sustainability Res. 2, 20200043
- [45] Lu Wang, et al. 2018. “Green ammonia forwards the solar ammonia refinery”. J. Joule, 2, 6, 1055-1074
- [46] Walid Al Maksoud, et al, 2021. “Active and stable Fe-based catalyst, Mechanism, and key role of alkali promoters in ammonia synthesis”. J. Cat. 394, 353-365
- [47] Aleksandra Vojvodic, et al. 2014. “Exploring the limits: A low pressure, low temperature Haber-Bosch Process”. J.C. P. Lett. 598, 108-112
- [48] Huazhang Liu, et al. 2014. “Ammonia synthesis catalysts 100 years: Practice, enlightenment and challenge”. Chin. J. Catal. 35, 10, 1619-1640
- [49] M. Grunze et al. 1978. “Interaction of ammonia with Fe (111) and Fe (100) surfaces”. J. Appl. Surf. Sc. 1, 2, 241-265
- [50] Armstrong, N.R., & Barteau, M.A. 1998. Hydrogen adsorption on iron single crystal surfaces: A temperature-programmed desorption study”. J. Phys. Chem, 102, 13, 2276-2287
- [51] Somorjai, G.A., et al, 2003. “Surface Chemistry: Molecular and heterogeneous catalysis”. Proc. National Academy Sc. 100,18, 10103-10105
- [52] Niemantsverdriet, J.W., et al. 2011. “The effect of potassium on the adsorption and activation of N₂ on iron surfaces: An infrared reflection-absorption spectroscopy study”. J. Phys. Chem. C, 115, 44, 21718-21726
- [53] Hensen, E.J., et al (2017). “Nanostructured iron catalysts for ammonia synthesis: A density functional theory study” J. Catal. 345, 210-220
- [54] Huazhang Liu, Wenfeng Han. 2017. “Wustite-based catalyst for ammonia synthesis: structure, property and performance”. Catal. Tod. 297, 276-291
- [55] Walid Al Maksoud, et al. 2021. “Active and stable Fe-based catalyst, mechanism and key role of alkali promoters in ammonia synthesis”. J. Catal. 394, 353-365
- [56] Jin Qian, et al. 2019. “Effect of Co doping on mechanism and kinetics of ammonia synthesis on Fe (111) surface” J. Catal. 370, 364-371
- [57] Huidong Shen, et al. 2021. “Electrochemical ammonia synthesis: Mechanistic understanding and catalyst design”. Chem 7, 1708-1754
- [58] Shinichi Ichikawa. 1990. “Volcano-shaped curves in heterogeneous catalysis”. Chem. En. Sc. 45, 529-535

- [59] Ziquan Chen et al, 2023. “Iron- single sites confined by graphene lattice for ammonia synthesis under mild conditions”. ACS Catalysis, 13, 21, 14385-14394
- [60] Minxuan Chen. 2018. “Ammonia synthesis over Cs-or Ba promoted ruthenium catalyst supported on strontium niobate”. J. Ap. Cat. A: General, 554, 1-9
- [61] Camila Fernandez et al, 2014. “Effect of the size and distribution of support Ru nanoparticles on their activity in ammonia synthesis under mild reaction condition”. J. Appl. Cat. A: General 474, 194-202
- [62] A. Logabottir, J.K Norskov, 2003. “Ammonia synthesis over a Ru (0001) surface studied by density functional calculations”. J. Catal. 220, 2, 273-279
- [63] Li, H., Li. X, et al. 2019. “Hydrogen-modified ruthenium catalysts for efficient ammonia synthesis: A DFT study” J. Ap. Sur. Sc., 487, 1105-1112
- [64] Minxuan Chen. 2018. “Ammonia synthesis over Cs-or Ba promoted ruthenium catalyst supported on strontium niobate”. J. Appl. Catal. A: General, 554, 1-9
- [65] Suraj Gupta, et al. 2023. “A review of cobalt-based catalysts for sustainable energy and environmental applications”. J. Appl. Catal. A: General. 661, 119254
- [66] Wei. D, et al. 2020. “Thermodynamic stability of ruthenium-based nitrides and carbides for ammonia synthesis: A first- principles study”. J. En. Ch. 45, 129-138
- [67] Opeyemi A. Ojelade, et al. 2023. “Green ammonia production technologies: A review of practical progress”. J. Env. Man. 342, 118348
- [68] Chengliang Mao, et al. 2018. “Energy-confined solar thermal ammonia synthesis with K/Ru/TiO_{2-x}H_x”. Appl. Catal. B: Environ. 224, 612-620
- [69] Koh, C.S.L, et al. 2020. “Turning water from a hindrance to the promoter of preferential electrochemical nitrogen reduction”. Chem. Master. 32, 1674-1683
- [70] Singh, A.R., et al. 2017. “Electrochemical ammonia synthesis-the selectivity challenges. ACS Catal.7, 706-709
- [71] Feng Jiao, Bingjun Xu, 2019. “Electrochemical ammonia synthesis and ammonia fuel cells”. Adv. Mater. 13, 1805173
- [72] Muhammad Heika Hasan, et al. 2021. “A Comprehensive review on the recent development of ammonia as a renewable energy carrier”. J. En. 14, 3732
- [73] Muhammad Asim Mushtaq, et al. 2023. “Recent developments in heterogeneous electrocatalysts for ambient nitrogen reduction to ammonia activity, challenges and future perspectives”. J. Ren. Sus. En. Rev. 176 ,113197
- [74] Yuchi Wan, et al. 2019. “Heterogeneous electrocatalysts design for nitrogen reduction reaction under ambient conditions”, Mater. Tod. 27, 70-90
- [75] Xiaomin Yu, et al. 2018. “Boron -doped graphene for electrocatalytic N₂ reduction”, J. Joule volume 2, 8, 1610-1622

- [76] Weibin Qiu, et al. 2018. “High-performance artificial nitrogen fixation at ambient conditions using metal-free electrocatalyst”. *Nat. Com.* 9, 3485
- [77] Fengling Zhou, et al. 2017. “Electro-synthesis of ammonia from nitrogen at ambient temperature and pressure in ionic liquids”. *Energy Environ. Sci.* 17, 2516-2520
- [78] Shiming Chen, et al. 2017. “Room-temperature electrocatalytic synthesis of NH₃ from H₂O and N₂ in a gas-liquid-solid three-phase reactor”. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 5, 8, 7393-7400
- [79] Muhammad Heika Hasan, et al. 2021. “A Comprehensive review on the recent development of ammonia as a renewable energy carrier”. *J. En.* 14, 13, 3732
- [80] Muhammad Aziz, et al. 2020. “Ammonia as effective Hydrogen Storage: A review on production, storage and utilization”. *J. En.*, 13, 12, 3062
- [81] Fei Chang, et al. 2021. “Emerging materials and methods toward ammonia-based energy storage and conversion”. *Adv. Mater.* 33, 50, 2005721
- [82] Tengfei Zhang, et al. 2018. “Review on ammonia absorption materials: Metal hydrides, Halides, and Borohydrides”. *J. Appl. Energy Mater.* 1, 2, 232-242
- [83] Yoshitsugu Kojima, Masakuni Yamaguchi. 2020. “Ammonia storage materials for nitrogen recycling hydrogen and energy carriers”. *J. Hyd. Ene.* 45, 16, 10233-10246
- [84] Hiroki Miyaoka, et al. 2018. “Highly purified hydrogen production from ammonia for PEM fuel cell”. *I. J. Hyd Ene.* 43, 13, 14486-14492
- [85] Krystina E. Lamb, et al. 2019. “Ammonia for hydrogen storage: A review of catalytic ammonia decomposition and hydrogen separation and purification”. *I. J. Hyd. Ene.* 44, 5, 3580-3593
- [86] Xiangyong Huang, et al. 2023. “Recent progress of hydrogen production from ammonia decomposition: Technical roadmap and catalytic mechanism”. *J. Molecules* 28, 5245
- [87] Ilaria Lucentini, et al. 2021. “Review of decomposition of ammonia to generate hydrogen”. *Ind. Eng Chem. Res.*, 60, 51, 18560-18611
- [88] Thien An Le, et al. 2020. “A review on the recent developments of ruthenium and nickel catalysts for CO_x-free H₂ generation by ammonia decomposition”. *J. Chem. Eng.* 38, 6, 1087-1103
- [89] Rui Ao, et al. 2023. “A review on numerical simulation of hydrogen production from ammonia decomposition”. *J. Energ.* 16, 2, 1-24
- [90] J.C. Ganley et al, 2004. “A priori catalytic correlations: the difficult case of hydrogen production from ammonia”. *J. Catal. Lett.* 96, 117-122
- [91] Ilaria Lucentini, et al. 2021. “Catalytic ammonia decomposition over Ni-Ru supported on CeO₂ for hydrogen production: Effect of metal loading and kinetic analysis”. *J. App. Catal. B: Environmental* 286, 119896
- [92] Stefan Peters, et al. 2023. “Thermocatalytic ammonia decomposition-status and current research demands for a carbon-free hydrogen fuel technology”. *ChemCatChem*, 15, e202201185
- [93] Tobias Weissenberger, et al. 2024. “Catalyst coatings for ammonia decomposition in microchannels at high temperature and elevated pressure for use in decentralized and mobile hydrogen generation”. *J. Catal.* 14, 2, 104

- [94] Shuang Feng Yin, et al. 2004. "Investigation of the catalysis of CO_x-free hydrogen generation from ammonia". J. Catal. 224, 2, 384-396
- [95] Alfred K. Hill, Laura Torrente-Murciano. 2015. "Low temperature H₂ production from ammonia using ruthenium-based catalysts: Synergetic effect of promoter and support". J. App Catal. B: Environmental 172-173, 129-135
- [96] Kaname Okura et al, 2015. "Promotion effect of rare-earth elements on the catalytic decomposition of ammonia over Ni/Al₂O₃ catalyst". J. App. Catal. A: General 505, 77-85
- [97] Hossein Ali Yousefi Rizi, Donghoon Shin. 2022. "Green hydrogen production technologies from ammonia cracking". J. Energ. 15, 21, 8246
- [98] Hasam Makeli et al, "Kinetic assessment of H₂ production from NH₃ decomposition over CoCeAlO catalyst in a microreactor: Experiments and CFD modelling" Chem. Eng. J. 411, 128595
- [99] Steven Chiuta et al, 2013. "Reactor technology options for distributed hydrogen generation via ammonia decomposition: A review" Int. J. Hyd. Ene. 38, 35, 14968-14991
- [100] Yong Lu, et al. 2006. "Novel microfibrinous composite bed reactor: high efficiency H₂ production from NH₃ with potential for portable fuel cell power supplies". J. Lab. Chip. 7, 133-140
- [101] Ye Liu, et al. 2007. "Monolithic microfibrinous nickel catalyst co-modified with ceria and alumina for miniature hydrogen production via ammonia decomposition". J. App catal. A: General 328, 1, 77-82
- [102] Miaomiao Wang et al, 2009. "Miniature NH₃ cracker based on micro fibrous entrapped Ni-CeO₂/Al₂O₃ catalyst monolith for portable fuel cell power supplies" I. J. Hyd. En.e 34, 4, 1710-1716
- [103] Carlos Plana et al, 2010. "Ni on alumina-coated cordierite monoliths for in situ generation of CO-free H₂ from ammonia". J. Catal. 275, 22, 228-235
- [104] M.E.E Abashar et al, 2002. "Investigation of low temperature decomposition of ammonia using spatially patterned catalytic membrane reactors". App. Catal. A: General 236, 1-2 35-53
- [105] Emanuele Rizzuto et al, 2014. "Characterization of ammonia decomposition process by means of a multifunctional catalytic membrane reactor". I. J. Hyd. Ene. 39, 22, 11403-11410
- [106] M.E.E Abashar, 2018. "Ultra-clean hydrogen production by ammonia decomposition". J. Kin. S. Un. Eng. Sc.30, 2-11
- [107] S. Mazzone et al, 2021. "Ammonia cracking hollow fibre converter for on-board hydrogen production". I. J. Hyd. Ene. 46, 76, 37697-37704
- [108] Kun Jiang, et al. 2022. "Nickel-cobalt nitride nanoneedle supported on nickel foam as an efficient electrocatalyst for hydrogen generation from ammonia electrolysis" Electrochim. Acta 403, 139700
- [109] Bryan K. Boggs, Gerardine G. Botte, 2009. "On-board hydrogen storage and production: An application of ammonia electrolysis" J. Pow. Sour. 192, 2, 573-581
- [110] Ramasamy Palaniappan, Gerardine G. Botte. 2013. "Efficacy of potassium poly(acrylate) gel electrolyte as a substitute to aqueous electrolytes for alkaline ammonia electrolysis". Electrochim. Acta 88, 772-781
- [111] L. Zhou, Y.F Cheng. 2008. "Catalytic electrolysis of ammonia on platinum in alkaline solution for hydrogen generation". Int. J. Hyd. Ene. 33, 21, 5897-5904
- [112] Kazutaka Obata et al, 2014. "Photocatalytic decomposition of NH₃ over TiO₂ catalysts doped with Fe". Appl. Catal. B: Environ. 160-161, 200-203

- [113] Sang-Chul Jung et al, 2022. “Photocatalytic hydrogen production using liquid phase plasma- from ammonia water over metal ion-doped TiO₂ photocatalysts”. J. Catal. Tod. 397-399, 165-172
- [114] Hayato Yuzawa et al, 2012. “Reaction mechanism of ammonia decomposition to nitrogen and hydrogen over metal loaded titanium oxide photocatalyst”. J. Phys. Chem. C 116, 4126-4136
- [115] Julie Ashcroft, Helen Goddin, 2022. “Centralized and localized hydrogen generation by ammonia decomposition”. Johnson Matthey Technol. Rev. 66, 4, 375-385
- [116] Shambhu Singh Rathore et al, 2021. “Direct ammonia solid-oxide fuels cells: A review of progress and prospects”. I. J. Hyd. Ene. 46, 71, 35365-35384
- [117] G. Cinti et al, 2016. “SOFC operating with ammonia: stack test and system analysis”. I. J. Hyd. Ene. 41, 31, 13583-13590
- [118] Osamah Siddiqui et al, 2018. “A review and comparative assessment of direct ammonia fuel cells”. J. Ther. Sc. Eng. Prog. 5, 568-578
- [119] Ali Muqaddas Mendi et al, 2023. “Progress and prospects in direct ammonia solid oxide fuels cells. Russ. Chem. Rev 92, 11
- [120] T. Okanishi et al, 2017. “Comparative study of ammonia fueled solid oxide fuel cell systems” J. Fuel cells 17, 3, 383-390.
- [121] Ahmed Fathi Salem Molouk et al, 2016. “Comparative study on ammonia oxidation over Ni-based cermet anodes for solid oxide fuel cells”. J. Pow. Sour. 305, 72-79
- [122] A. Valera-Medina, 2018. “Ammonia for power” J. Prog. Ener. Combust. Sci. 69, 63-102
- [123] Limin Liu et al, 2012. “Improved performance of ammonia fueled solid oxide fuel cell with SSZ thin film electrolyte and Ni-SSZ anode functional layer”. I. J. Hyd. Ene. 37, 14, 10857-10865
- [124] Zhang Limin et al, 2007. “A direct ammonia tubular solid oxide fuel cell”. Chin. J. catal. 28, 9, 749-751
- [125] Michihiro Hashinokucki et al, 2016. “Enhancement of anode activity at Ni/Sm- doped CeO₂ cement anodes by Mo addition in NH₃- fueled solid oxide fuel cells” J. Sol. St. Ion. 285, 222-226
- [126] Qianli Ma et al, 2007. “A high-performance ammonia-fueled SOFC based on a YSZ thin-film electrolyte.” J. Pow. Sour. 164, 1, 86-89.
- [127] N. Maffei et al, 2007. “A high-performance direct ammonia fuel cell using a mixed ionic and electronic conducting anode” J. Pow. Sour. 175, 1, 221-225.
- [128] Kui Xie et al, 2007. “An ammonia fuelled SOFC with a BaCe_{0.9}Nd_{0.1}O_{3-δ} thin electrolyte prepared with suspension spray” J. Pow. Sour. 170, 1, 38-41.
- [129] Guangyao Meng et al, 2007. “Ceramic membrane fuel cells based on solid proton electrolytes” J. Sol. St. Ion. 178, 697-703.
- [130] Guangyao Meng et al, 2007. “Comparative study on the performance of a SDC-based SOFC fueled by ammonia and hydrogen” J. Pow. Sour. 173, 1, 189-193
- [131] G. Cinti et al, 2013. “Experimental analysis of SOFC fueled by ammonia”. J. Fu. Ce. 14, 2, 221-230
- [132] Jian Feng Zhao et al, 2022. “Simulation and study of PEMFC system direct fueled by ammonia decomposition gas”. Front. Energy Res. 10, 819939.

- [133] Giovanni Cinti et al, 2020. “System design and modelling of high temperature PEM fuel cell operated with ammonia as a fuel”. J. Energ. 13, 18, 4689
- [134] Fengyang Ca. et al, 2024. “Proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) operation in high current density (HDC): problem progress and perspective”. J. Ene. Con. Man. 307, 118348
- [135] Adam Zuccon et al, 2024. “Challenges and opportunities for characterization of high- temperature polymer electrolyte membrane fuel cells: a review”. J. Mater. Chem. A 12, 8014
- [136] Nedjerjko Serelj et al, 2023. “Catalyst development for high-temperature polymer electrolyte membrane fuel cell (HT-PEMFC) applications”. J. Adv. Mater. 35, 40 2302207
- [137] Georgina Jeerk et al, 2021. “Recent progress in ammonia fuel cell and their potential applications”. J. Mater. Chem. A, 9, 727-752.
- [138] Dario R. Dekel, 2018. “Review of cell performance in anion exchange membrane fuel cells”. J. Pow. Sour. 375, 158-169
- [139] Z.F Pan et al, 2018. “Advances and challenges in alkaline anion exchange membrane fuel cells”. J. Prog. Energy. Com. Sc. 60, 141-175
- [140] Maša Hren et al, 2021. “Alkaline membrane fuel cells: anion exchange membranes and fuels”. J. Sustain. Ene. Fu., 5, 604–637