



ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΤΟΜΕΑΣ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ

ΧΡΗΣΗ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΩΣ ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΗ ΠΗΓΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Μιχάλης Ι. Βαλάκας

Επίβλεψη : Αθηνά Στέγγου – Σαγιά
Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Αθήνα, 2007

Το εξώφυλλο παριστάνει τους διάφορους τομείς της τεχνολογικής, οικονομικής και κοινωνικής δραστηριότητας που αποτελούν τις προϋποθέσεις για την εναλλακτική παραγωγή ενέργειας με βάση το υδρογόνο. Οι τομείς αυτοί βρίσκονται σε αλληλένδετη εξάρτηση μεταξύ τους.

<u>Περιεχόμενα</u>	<u>Σελίδα</u>
<u>Περίληψη</u>	1
<u>Κεφάλαιο 1ο : ΕΙΣΑΓΩΓΗ</u>	
1.1) Τεχνολογία και ενέργεια, κοινωνία και αειφόρος ανάπτυξη	3
1.2) Συσχέτιση της ενεργειακής ανεξαρτησίας και της οικονομικής ανάπτυξης των κρατών	5
1.3) Παγκόσμιες κλιματικές αλλαγές από την καύση των ορυκτών καυσίμων	10
1.4) Τεχνολογία Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας (Τεχνολογία ΑΠΕ)	13
<u>Κεφάλαιο 2ο : ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ</u>	
2.1.) Γενικά για το υδρογόνο	17
2.2) Το υδρογόνο ως ενεργειακό καύσιμο	18
2.3) Φυσικές ιδιότητες του υδρογόνου	19
2.4) Χημικές ιδιότητες του υδρογόνου	22
2.5) Θερμοφυσικές ιδιότητες του υδρογόνου	23
2.6) Γενικές μέθοδοι παρασκευής του υδρογόνου και κυριότερες χρήσεις του σήμερα	29
2.7) Το υδρογόνο ως ενεργειακό καύσιμο - Οικονομία του υδρογόνου	32
2.8) Πλεονεκτήματα του υδρογόνου έναντι των συμβατικών πηγών ενέργειας	39
2.9) Μειονεκτήματα του υδρογόνου έναντι των συμβατικών πηγών ενέργειας	41
<u>Κεφάλαιο 3ο : ΕΜΠΟΡΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ – ΤΡΟΠΟΙ ΔΙΑΝΟΜΗΣ ΤΟΥ</u>	
3.1) Εισαγωγή	44
3.2.) Παραγωγή του υδρογόνου	44
3.2.1) Βασικότερες κατηγορίες εμπορικών μεθόδων παραγωγής του υδρογόνου	44
3.2.2.) Θερμοχημικές μέθοδοι παραγωγής του υδρογόνου	45
3.2.2.1) Παραγωγή του υδρογόνου από τα ορυκτά καύσιμα	45
3.2.2.2) Παραγωγή του υδρογόνου μέσω της αεριοποίησης ή της πυρόλυσης της βιομάζας	48
3.2.2.3) Παραγωγή του υδρογόνου από τα σουλφίδια του	48

3.2.2.4) Παραγωγή του υδρογόνου από την πυρηνική ενέργεια	49
3.2.3.) Ηλεκτρολυτικές μέθοδοι παραγωγής του υδρογόνου	50
3.2.3.1) Παραγωγή του υδρογόνου μέσω της ηλεκτρόλυσης του νερού	50
3.2.4.) Φωτολυτικές μέθοδοι παραγωγής υδρογόνου	53
3.2.4.1) Φωτοβιολογική μέθοδος παραγωγής του υδρογόνου	53
3.2.4.2) Φωτοηλεκτρόλυση	54
3.3.) Διανομή του υδρογόνου	57
3.3.1) Τρόποι διανομής του υδρογόνου- πλεονεκτήματα, Μειονεκτήματα των συστημάτων διανομής του	57

Κεφάλαιο 4ο : ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

4.1) Εισαγωγή στην αποθήκευση του υδρογόνου- Δυνατές μέθοδοι αποθήκευσής του υδρογόνου	63
4.2) Αποθήκευση του υδρογόνου σαν αέριο	64
4.3) Αποθήκευση του υδρογόνου σαν υγρό	67
4.4.) Αποθήκευση του υδρογόνου σε μέταλλα και σε κράματα μετάλλων	69
4.4.1) Εισαγωγή	69
4.4.2) Το σύστημα Pd-H (υδρίδιο του παλλαδίου)	70
4.4.3) Σχηματισμός μεταλλικών υδριδίων κατά την προσρόφηση του υδρογόνου μέσα σε «καθαρά» μέταλλα	74
4.4.4) Σύμπλοκα υδρίδια μετάλλων (ή υδρίδια των μεταλλικών κραμάτων)	77
4.4.5) Σταθερότητα των μεταλλικών υδριδίων (συμπλόκων και μη)	79
4.5.) Αποθήκευση του υδρογόνου σε «καθαρά» νανοκρυσταλλικά μέταλλα και σε νανοκρυσταλλικά μεταλλικά κράματα	80
4.5.1) Μετάβαση στην κλίμακα του νανομέτρου	80
4.5.2) Δομή των νανομεταλλικών υδριδίων	81
4.5.3) Επίδραση της κατάλυσης κατά την απορρόφηση του υδρογόνου σε «καθαρά» μέταλλα και σε μεταλλικά σύμπλοκα	86
4.5.4) Αποθήκευση του υδρογόνου σε μίγματα νανομεταλλικών υδριδίων	90
4.5.5) Συγκριτική παρουσίαση των διαφόρων νανομεταλλικών υδριδίων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την αποθήκευση του υδρογόνου	92
4.6.) Αποθήκευση του υδρογόνου σε νανοδομημένες ενώσεις του με τον άνθρακα	95

4.6.1) Κρυσταλλικές και νανοδομημένες μορφές του άνθρακα	95
4.6.2) Νανοσωλήνες του άνθρακα	96
4.6.3) Τεχνικές σύνθεσης των νανοσωλήνων του άνθρακα	98
4.6.4) Παρασκευή των νανοσωλήνων του άνθρακα με τη τεχνική της καταλυτικής χημικής απόθεσης από ατμό	99
4.6.5) Καθαρισμός των νανοσωλήνων άνθρακα που προκύπτουν μέσω της καταλυτικής χημικής απόθεσης από ατμό, από τις διάφορες προσμίξεις τους	101
4.6.6) Ηλεκτρονικές ιδιότητες των νανοσωλήνων άνθρακα	102
4.6.7) Μηχανικές και λοιπές ιδιότητες των νανοσωλήνων άνθρακα	103
4.6.8) Μηχανισμοί αποθήκευσης υδρογόνου σε νανοσωλήνες άνθρακα	104
4.6.9) Αποθήκευση του υδρογόνου σε νανοσωλήνες άνθρακα που περιέχουν και προσμίξεις αλκαλίων	107

Κεφάλαιο 5ο : ΚΥΨΕΛΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

5.1) Εισαγωγή στις κυψέλες καυσίμου υδρογόνου	109
5.2) Αρχή λειτουργίας κυψέλης καυσίμου	111
5.3.) Βασικοί τύποι κυψελών καυσίμου	116
5.3.1) Κυψέλη καυσίμου με μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (ή κυψέλη καυσίμου PEMFC)	117
5.3.2) Κυψέλη καυσίμου αλκαλίων (ή κυψέλη καυσίμου AFC)	118
5.3.3) Κυψέλη καυσίμου φωσφορικού οξέος (ή κυψέλη καυσίμου PAFC)	119
5.3.4) Κυψέλη καυσίμου τηγμένου ανθρακικού άλατος (ή κυψέλη καυσίμου MCFC)	120
5.3.5) Κυψέλη καυσίμου στερεού οξειδίου (ή κυψέλη καυσίμου SOFC)	121
5.4.) Απόδοση κυψελών καυσίμου	122
5.4.1) Θεωρητική προσέγγιση της απόδοσής τους	122
5.4.2) Πρακτική προσέγγιση της απόδοσής τους	125
5.5.) Οι αναμορφωτές των υδρογονούχων καυσίμων και οι κυψέλες καυσίμου υδρογόνου	129
5.5.1) Ο ρόλος των αναμορφωτών	129
5.5.2) Ενδόθερμη αναμόρφωση ατμού	131
5.5.3) Εξώθερμη μερική οξειδωση	134
5.5.4) Αυτοθερμική αναμόρφωση	135
5.5.5) Απομάκρυνση CO από το υδρογόνο	136

iv	5.6.) Υπολογισμός μέγιστης τάσης και μέγιστου ρυθμού παραγωγής θερμότητας μιας ιδανικής κυψέλης καυσίμου	137
	5.6.1) Υπολογισμός μέγιστης τάσης μιας «ιδανικής» κυψέλης καυσίμου	138
	5.6.2) Υπολογισμός μέγιστου ρυθμού παραγωγής θερμότητας μιας «ιδανικής» κυψέλης καυσίμου	139
	5.6.3) Στήλη κυψέλων καυσίμου	140
	5.6.4) Απεικόνιση της εσωτερικής λειτουργίας μιας κυψέλης καυσίμου μέσω της τεχνικής της σκέδασης της από νετρόνια	142

Κεφάλαιο 6ο : ΜΗΧΑΝΕΣ ΕΣΩΤΕΡΙΚΗΣ ΚΑΥΣΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ (ΜΕΚ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ)

6.1) Εισαγωγή	144
6.2) Καύση του υδρογόνου σε MEK	147
6.3) Το φαινόμενο "Backfire" στις MEK υδρογόνου	149
6.4) Συστήματα ψεκασμού καυσίμου των MEK υδρογόνου	151
6.5) Βαθμός απόδοσης των MEK υδρογόνου	153
6.6) Κυψέλες καυσίμου – MEK υδρογόνου – MEK ορυκτών καυσίμων	154
6.7) Πρακτικά παραδείγματα εφαρμογής της ενεργειακής τεχνολογίας του υδρογόνου	157

<u>Αναφορές</u>	164
------------------------	-----

Περίληψη

Κατά τα πρώιμα στάδια της ανθρώπινης ιστορίας η κάλυψη των ενεργειακών αναγκών του ανθρώπου γινόταν αποκλειστικά με την εκμετάλλευση της φυτικής και της ζωικής βιομάζας. Στα τέλη του 18ου αιώνα, με την ανακάλυψη της ατμομηχανής, αξιοποιήθηκε για πρώτη φορά η ενέργεια που προέρχονταν από τους φυσικούς ορυκτούς πόρους και συγκεκριμένα του γαιάνθρακα. Ο γαιάνθρακας αργότερα συμπληρώθηκε με τη χρήση του πετρελαίου και του φυσικού αερίου, υλικά τα οποία όλα χαρακτηρίζονταν από μεγάλη περιεκτικότητα σε άνθρακα.

Το CO₂, το οποίο παράγεται από την καύση των διαφόρων ορυκτών καυσίμων, είναι υπεύθυνο για την ένταση του φαινομένου που εμφανίζεται στην ατμόσφαιρα της γης, γνωστού και ως «**φαινομένου του θερμοκηπίου**», το οποίο έχει σαν αποτέλεσμα την παγκόσμια θέρμανση. Η παγκόσμια θέρμανση, με τη σειρά της, προκαλεί την απελευθέρωση μεγαλύτερων ποσοτήτων CO₂, διαλυμένων στα ωκεάνια ύδατα της Γης, αφού η διαλυτότητά του CO₂ μέσα στο νερό είναι αντιστρόφως ανάλογη της θερμοκρασίας του. Εκτός απ' αυτό, κατά τον τελευταίο αιώνα της ιστορίας έχει παρατηρηθεί μια δραματική αύξηση του παγκόσμιου πληθυσμού, κατά ένα παράγοντα ο οποίος κυμαίνεται περίπου στο 6, ενώ παράλληλα η ενεργειακή κατανάλωση του ανθρώπου σε παγκόσμιο επίπεδο έχει αυξηθεί δυσανάλογα με την αύξηση του πληθυσμού του κατά ένα παράγοντα της τάξης του 80. Έτσι υπολογίζεται ότι **σύντομα, η ζήτηση σε ορυκτά καύσιμα και ιδιαίτερα σε πετρέλαιο θα υπερκαλύψει την παγκόσμια προσφορά του γήινου υπεδάφους, με αποτέλεσμα η ανθρωπότητα να βρεθεί τότε μπροστά σε μία παγκόσμια ενεργειακή κρίση χωρίς προηγούμενο**. Αυτό σημαίνει, ότι θα πρέπει από τώρα οι ανθρώπινες κοινωνίες να αναζητήσουν μια εναλλακτική πηγή ενέργειας, η οποία θα είναι κατά το δυνατό ανανεώσιμη, μιας και τα συμβατικά ορυκτά καύσιμα που χρησιμοποιεί επί του παρόντος δεν είναι ανεξάντλητα.

Βλέπουμε ιστορικά μία πορεία των ανθρώπινων κοινωνιών, από την κατανάλωση ενεργειακών καυσίμων με υψηλή περιεκτικότητας σε άνθρακα, σε καύσιμα με χαμηλότερη περιεκτικότητα σε άνθρακα και με υψηλότερη περιεκτικότητα σε υδρογόνο, καθώς επίσης και από την κατανάλωση στερεών ενεργειακών καυσίμων στην κατανάλωση υγρών και στη συνέχεια αέριων. Βασιζόμενοι σ' αυτό το γεγονός οδηγούμαστε αυθόρμητα στο συμπέρασμα, ότι το υδρογόνο αποτελεί το επόμενο κύριο ενεργειακό καύσιμο της ανθρωπότητας, αντικαθιστώντας τον άνθρακα που χρησιμοποιείται σήμερα για την παραγωγή ενέργειας μέσα από τις διάφορες μορφές των ορυκτών καυσίμων. Στο ίδιο συμπέρασμα συνδράμει επίσης το γεγονός, ότι το υδρογόνο είναι από τη φύση του το

πιο άφθονο στοιχείο του πλανήτη και ότι το ενεργειακό περιεχόμενό του ανά μονάδα της μάζας του (0,33 kwh/kg) ισοδυναμεί με το ενεργειακό περιεχόμενο 3 περίπου kg πετρελαίου.

Με τον όρο "Οικονομία του υδρογόνου" ονομάζουμε την υποδομή που χρειάζεται να αναπτυχθεί προκειμένου να καλυφθούν οι ενεργειακές ανάγκες του ανθρώπου, η οποία θα είναι βασισμένη στο υδρογόνο και θα περικλείει τις έννοιες της παραγωγής, αποθήκευσης και χρήσης του.

Αν η μελλοντικής κλίμακας μαζική παραγωγή του υδρογόνου βασιστεί σε **ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (ΑΠΕ)**, οι διαδικασίες της οικονομίας του θα αποτελέσουν μια καθαρή από ρύπους, κυκλική διαδικασία, η οποία θα σχηματίζει τον λεγόμενο **ανανεώσιμο κύκλο του υδρογόνου**. Στις μέρες μας, το ζήτημα της ανάπτυξης της οικονομίας του υδρογόνου προσελκύει όλο και περισσότερη προσοχή, πείθοντας συνεχώς για την καταλληλότητα του υδρογόνου ως μελλοντικού φορέα ενέργειας της ανθρωπότητας. Αυτό είναι και αναμενόμενο, καθώς τις τελευταίες δεκαετίες το επίπεδο των εμπλεκόμενων επιστημών έχει ωριμάσει αρκετά γι' αυτόν το σκοπό, χωρίς όμως αυτό να σημαίνει πως δεν απαιτείται και περαιτέρω ανάπτυξη. Αντιθέτως μάλιστα, πολλά πρέπει να γίνουν ακόμη σε επιστημονικό και τεχνολογικό επίπεδο πριν οι τεχνολογίες του υδρογόνου θεωρηθούν πραγματικά ώριμες για την μαζική χρήση και αξιοποίησή τους. Εξίσου σημαντική είναι και η αποδοχή του υδρογόνου ως μελλοντικού φορέα ενέργειας από τον καθημερινό άνθρωπο, μια διαδικασία η οποία δεν είναι τόσο εύκολη, δεδομένου των αλλαγών που πρέπει να διαδραματιστούν στην καθημερινή του ζωή. Επιπλέον, ας μη ξεχνάμε, ότι το υδρογόνο δεν αποτελεί τη μοναδική εναλλακτική λύση έναντι των παγκόσμιων κλιματικών αλλαγών και των διαφόρων ορυκτών καυσίμων που τις εντείνουν, αλλά ότι αντίθετα υπάρχουν και αρκετές άλλες ΑΠΕ οι οποίες μπορούν να εφαρμοστούν παράλληλα και αποτελεσματικά μ' αυτό.

Σε κάθε περίπτωση πάντως, η **«Οικονομία του υδρογόνου»** είναι μία ιδέα η οποία, ακόμα κι αν δεν καταφέρει ποτέ να εφαρμοστεί πλήρως στην πράξη, θα έχει συντελέσει σε μεγάλο βαθμό στην ενίσχυση της στροφής της ανθρωπότητας προς μια νέα πιο αειφόρα κάλυψη των απαιτούμενων ενεργειακών της αναγκών και θα ωθήσει την παγκόσμια παραγωγή ενέργειας στην ανάπτυξη νέων τεχνολογιών που θα βασίζονται στις διάφορες ΑΠΕ.

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερος την υπεύθυνο της Διπλωματικής μου Εργασίας κα. Αθηνά Στέγγου – Σαγιά, Καθηγήτρια του τμήματος Μηχανολόγων Μηχανικών του ΕΜΠ, για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με ένα θέμα που παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον για μένα ως προς τη μελλοντική επαγγελματική μου αναζήτηση στον τομέα της επιστήμης μου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1ο: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1)Τεχνολογία και ενέργεια, κοινωνία και αειφόρος ανάπτυξη

Εδώ και μερικές χιλιάδες χρόνια, ο άνθρωπος έχει αναπτύξει τη μοναδική ικανότητα να δημιουργεί εργαλεία προκειμένου να ικανοποιήσει τις καθημερινές του ανάγκες σε υλικά και πνευματικά αγαθά. Η ικανότητά του αυτή, γνωστή και ως τεχνολογία, εξελίχτηκε στο διάβα των αιώνων σε σταθερό χαρακτηριστικό της οργανωμένης κοινωνίας του, διαδραματίζοντας ολοένα και μεγαλύτερη δυναμική στην εξέλιξη και διαμόρφωση του παγκόσμιου πολιτισμού του. Για τον σημερινό άνθρωπο, η μαζική χρήση της τεχνολογίας, σε όλους σχεδόν τους τομείς της καθημερινής του δραστηριότητας, αποτελεί πλέον την αναγκαία προϋπόθεση για την εξασφάλιση των απαραίτητων μέσων διαβίωσης, αλλά και για την ανάπτυξη του συνθέτου και πολυδιάστατου πλέγματος σχέσεων που έχει πλέον δημιουργήσει με τον συνάνθρωπό του σε πανανθρώπινο επίπεδο. Από την άλλη μεριά, η εντυπωσιακή ομολογουμένως ανάπτυξη της σύγχρονης τεχνολογικής του δραστηριότητας, έχει πλέον αρχίσει σταδιακά να επιφέρει σημαντικές επιπτώσεις στο φυσικό περιβάλλον του πλανήτη του, διαταράσσοντας την οικολογική ισορροπία αυτού και επιβαρύνοντας την ύπαρξη και διαβίωση των υπόλοιπων ζώντων οργανισμών πάνω σ' αυτόν.

Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η εκτεταμένη εξόρυξη των διαφόρων **ορυκτών πόρων** που υπάρχουν μέσα στο υπέδαφος της Γης από τον άνθρωπο, τους οποίους χρησιμοποιεί μαζικά με σκοπό την παραγωγή ενέργειας. Οι μεγάλες ποσότητες αυτών που καταναλώθηκαν και συνεχίζουν να καταναλώνονται ακόμα εδώ και ενάμιση περίπου αιώνα (από την αρχή της Βιομηχανικής επανάστασης) έχουν ήδη αρχίσει να έχουν ορατά αποτελέσματα στην οικολογική ισορροπία του πλανήτη και έχουν εντείνει, κυρίως μέσω της έκλυσης του CO₂ που προκύπτει κατά την καύση τους, το γνωστό και ως «**φαινόμενο του θερμοκηπίου**» στην ατμόσφαιρά του. Οι έντονες κλιματικές αλλαγές που προκύπτουν από την ενίσχυση του συγκεκριμένου φαινομένου, έχουν επηρεάσει σημαντικά αφενός το ίδιο το κλίμα του πλανήτη και αφετέρου την καθημερινή ζωή του σύγχρονου ανθρώπου, μιας και η τελευταία βασίζεται άμεσα στην ομαλή λειτουργία αυτού. Παρολαυτά είναι γεγονός, ότι τόσο κυρίως οι λεγόμενες σύγχρονες «αναπτυγμένες» χώρες του πλανήτη, όσο δευτερευόντως και οι «αναπτυσσόμενες» χώρες, συνεχώς αυξάνουν τα ποσοστά κατανάλωσής τους σε ορυκτά καύσιμα (ιδιαίτερα σε πετρέλαιο), με ρυθμούς οι οποίοι τείνουν να αυξάνουν εκθετικά σε συνάρτηση με τον χρόνο. Το γεγονός αυτό, όπως είναι προφανές, καθιστά επιτακτική την υιοθέτηση ορισμένων άμεσων μέτρων για τη ριζική μείωση των ποσοτήτων ορυκτών καυσίμων που χρησιμοποιούνται ενεργειακά σε

παγκόσμια κλίμακα και την συγκρότηση ενός **αιιφόρου** τρόπου ανάπτυξης του σύγχρονου τεχνολογικού πολιτισμού με το φυσικό περιβάλλον του πλανήτη.

Η **αιιφορία** (ή **αιιφόρος ανάπτυξη**) αποτελεί μια σχετικά καινούργια έννοια. Η υιοθέτησή της, σαν επίσημη επιστημονική και κοινωνικοοικονομική ορολογία, επιτεύχθηκε μόλις τα τελευταία είκοσι χρόνια. Αφορμή γι' αυτό αποτέλεσε η περιβαλλοντική έκθεση **Brutland** η οποία συντάχτηκε το 1987 από την **Παγκόσμια Επιτροπή για το Περιβάλλον και την Ανάπτυξη** υπό την αιγίδα του **Οργανισμού των Ηνωμένων Εθνών (ΟΗΕ)**. Η εν λόγω έκθεση προέκυψε σαν αποτέλεσμα των προβληματισμών που είχαν αρχίσει να αναπτύσσονται τότε, όσον αφορά το διαφαινόμενο πρόβλημα των γήινων κλιματικών αλλαγών εξαιτίας της μαζικής καύσης των ορυκτών καυσίμων. Ο ακριβής ορισμός που είχε δοθεί τότε σ' αυτήν είχε ως εξής:

«...Αιιφορία (ή αιιφόρος ανάπτυξη) είναι η ανάπτυξη εκείνη, η οποία ικανοποιεί τις ανάγκες του σήμερα, χωρίς να υποσκάπτει τη δυνατότητα των μελλοντικών γενεών να ικανοποιηθούν κι αυτές τις δικές τους ανάγκες» [1].

Στα χρόνια που ακολούθησαν την έκθεση Brutland πραγματοποιήθηκε μια νέα συνδιάσκεψη του ΟΗΕ, με θέμα το Περιβάλλον και την Ανάπτυξη, αυτή τη φορά στο Rio de Janeiro της Βραζιλίας (1992). Εκεί μελετήθηκε εκ νέου η έννοια της αιιφορίας με αποτέλεσμα να συνταχθεί και να ψηφιστεί η λεγόμενη «**Ατζέντα 21**», το πρώτο επίσημο κείμενο που υιοθετήθηκε ποτέ από διεθνή φορέα πάνω στο περιβαλλοντικό ζήτημα και την ανάπτυξη του σύγχρονου τεχνολογικού πολιτισμού. Ανάμεσα στα πιο σημαντικά της «Ατζέντας 21» ήταν και η διαπίστωση, ότι εκτός από τις διάφορες οικονομικοπολιτικές και κοινωνικές παραμέτρους που θα πρέπει να έχει η αιιφόρος ανάπτυξη και ο ίδιος ο άνθρωπος σαν μονάδα θα πρέπει να βρίσκεται στο επίκεντρο για ανάπτυξη και ευημερία. Αναγορεύθηκε δηλαδή ως βασικός στόχος της αιιφορίας και η ίδια η αξία της ανθρώπινης ζωής και αναγνωρίστηκε το δικαίωμα κάθε ανθρώπου να απολαμβάνει τις ίδιες δυνατότητες για εξέλιξη και ευημερία με κάθε συνάνθρωπό του. Σαν φυσικό περιβάλλον του ανθρώπου ορίστηκε ως εκ τούτου το σύνολο του φυσικού, κοινωνικού και πολιτιστικού κεφαλαίου που αφορούσε και περιέβαλε αυτόν και αναγνωρίστηκε επίσης η άρρηκτη σύνδεση που πρέπει να υπάρχει μεταξύ της επίτευξης της ειρήνης και της αιιφόρου ανάπτυξης των σύγχρονων κοινωνιών του.

Από την ψήφιση της «Ατζέντας 21» και μετά, η έννοια της αιιφορίας έχει αρχίσει να γίνεται, ολοένα και περισσότερο, πεδίο προβληματισμού και σχεδιασμού σε παγκόσμιο επίπεδο και να αποτελεί πρακτικό στόχο οικονομικής και κοινωνικής ανάπτυξης πολλών κοινωνιών. Αποτέλεσμα αυτού είναι, ότι όλο και περισσότερα κράτη, σε παγκόσμια κλίμακα,

έχουν αρχίσει σταδιακά να στρέφουν τις ενεργειακές τους οικονομίες προς την κατεύθυνση της αειφορίας, υιοθετώντας προς αυτούς μέτρα που έχουν σχέση με τη διαφύλαξη του περιβάλλοντος (π.χ. ανακύκλωση υλικών, χρήση των λεγόμενων «πράσινων» προϊόντων, αξιοποίηση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (ΑΠΕ) κ.λ.π.). Ταυτόχρονα, σε όλο σχεδόν τον κόσμο, πολυάριθμες περιβαλλοντικές οργανώσεις έχουν αρχίσει να ασχολούνται εντατικά με το ζήτημα της αειφορίας, συμβάλλοντας στην επίτευξη αυτής και πιέζοντας ενίοτε τις κυβερνήσεις τους προς αυτήν την κατεύθυνση.

Είναι φανερό, ότι προκειμένου ο σύγχρονος άνθρωπος να συνεχίσει να αναπτύσσει στο μέλλον τον τεχνολογικό του πολιτισμό, θα πρέπει να υιοθετήσει, σε παγκόσμια και μαζική κλίμακα, νέες τεχνολογίες παραγωγής ενέργειας, οι οποίες αφενός θα στηρίζουν τις μεγάλες ανάγκες του σε κατανάλωση αυτής, όπως έχουν διαμορφωθεί μέχρι σήμερα, και αφετέρου δεν θα επιβαρύνουν σημαντικά το φυσικό περιβάλλον του πλανήτη του μέσα στο οποίο διαβιώνει. Οι νέες αυτές τεχνολογίες είναι πλέον γνωστές ως **εναλλακτικές τεχνολογίες (alternative technologies)** και παρουσιάζουν το χαρακτηριστικό να συνδυάζουν τη μαζική παραγωγή ενέργειας με την ανανεωσιμότητα και την αειφορία. Θα πρέπει πάντως να τονίσουμε, ότι προκειμένου οι εναλλακτικές τεχνολογίες να βοηθήσουν ουσιαστικά στη λύση του περιβαλλοντικού ζητήματος, θα πρέπει η χρήση τους να εφαρμοστεί σε εκτεταμένη και πανανθρώπινη κλίμακα. Κι αυτό γιατί, όπως έχει διαπιστωθεί από επιστημονικές μελέτες, προκειμένου το φυσικό περιβάλλον της Γης να μπορέσει να επανέλθει στην φυσική ισορροπία που είχε πριν την εποχή των ορυκτών καυσίμων, θα πρέπει τα επίπεδα της μόλυνσής του (στο έδαφος, στην ατμόσφαιρα και στους υδάτινους πόρους του) να μειωθούν κατά ένα ποσοστό της τάξης του 95% περίπου [2].

1.2) Συσχέτιση της ενεργειακής ανεξαρτησίας και της οικονομικής ανάπτυξης των κρατών

Συνήθως, όταν μιλάμε για την ενέργεια, αναφέρουμε σαν σχετικούς με αυτή όρους, την «παραγωγή» και «κατανάλωσή» της. Στην πραγματικότητα όμως, η ενέργεια δεν δημιουργείται ούτε καταναλώνεται. Η ενέργεια απλά μετατρέπεται από τη μία μορφή στην άλλη και επομένως οι όροι «παραγωγή» και «κατανάλωση» μπορούν να χρησιμοποιηθούν μόνο κατά σύμβαση, προκειμένου να περιγράψουν τα διάφορα ενδιάμεσα στάδια από τα οποία διέρχεται κατά την μετατροπή αυτή. Η ενέργεια που χρησιμοποιεί ο άνθρωπος προερχόμενη απευθείας από τη φύση, πριν δηλαδή την μετατροπή σε οποιαδήποτε

εκμεταλλεύσιμη μορφή, περιγράφεται ως «πρωτογενής». Η «πρωτογενής» ενέργεια που χρησιμοποιεί σήμερα ο άνθρωπος προέρχεται κυρίως από τα ορυκτά καύσιμα του υπεδάφους της Γης και χρησιμοποιείται σε μηχανές για την παραγωγή ενέργειας (π.χ. στα θερμοηλεκτρικά εργοστάσια για την παραγωγή ηλεκτρισμού (γαιάνθρακας), στα μεταφορικά οχήματα για την παραγωγή κινητικής και δυναμικής ενέργειας (πετρέλαιο και παράγωγά του) κ.τ.λ.). Συνήθως, η «πρωτογενής» ενέργεια που περικλείεται στα διάφορα ορυκτά καύσιμα, είναι πολύ μεγαλύτερη από την τελικής εκμεταλλεύσιμη ενέργειας που παράγεται από αυτή στις διάφορες ενεργειακές μηχανές του ανθρώπου. Αυτό, γιατί κατά τη μετατροπή της, υπάρχουν πάντοτε σημαντικές απώλειες ισχύος, τόσο κατά την απαγωγή της από το εκάστοτε ορυκτό καύσιμο, όσο και κατά την διακίνησή της μέσα στο δίκτυο διανομής της στη συνέχεια. Χαρακτηριστικό παράδειγμα γι' αυτό, αποτελεί η ηλεκτρική ενέργεια που παράγεται μέσα σε ένα συμβατικό θερμοηλεκτρικό εργοστάσιο από την καύση του γαιάνθρακα και τη μετατροπή της αποθηκευμένης του χημικής ενέργειας σε ηλεκτρισμό. Όπως έχει διαπιστωθεί, η αποδοτικότητα παραγωγής σε ηλεκτρική ενέργεια ενός οποιουδήποτε θερμοηλεκτρικού εργοστασίου δεν υπερβαίνει συνήθως το 35% – 50%. Εκτός αυτού, η ηλεκτρική ενέργεια που παράγει σ' αυτό, στη συνέχεια, αναγκαστικά υφίσταται και άλλες απώλειες ισχύος, της τάξης περίπου του 10%, όταν διοχετεύεται στο δίκτυο διανομής της προς την κατανάλωση. Η περαιτέρω αυτή μείωση οφείλεται κυρίως σε απώλειες ισχύος, εξαιτίας απωλειών θερμότητας ή ηλεκτρομαγνητικού πεδίου (μέσα στα ηλεκτρικά καλώδια διανομής και τους πυλώνες υψηλής τάσης). Έτσι συγκεντρωτικά μπορούμε να πούμε, ότι από το αρχικό ποσό της πρωτογενούς χημικής ενέργειας του γαιάνθρακα που εκμεταλλεύεται ένα οποιοδήποτε θερμοηλεκτρικό εργοστάσιο, μόλις το $25 \div 40\%$ αυτής μετατρέπεται τελικά σε ωφέλιμη ηλεκτρική ενέργεια και διοχετεύεται προς τον καταναλωτή.

Το παραπάνω παράδειγμα, καταδεικνύει σε γενικότερο βαθμό την αδυναμία που αντιμετωπίζει σήμερα ο άνθρωπος να εκμεταλλευτεί ικανοποιητικά την πρωτογενή χημική ενέργεια που περικλείεται στα διάφορα ορυκτά καύσιμα, μιας και για το σύνολο αυτών ισχύει το ίδιο συμπέρασμα με αυτό του θερμοηλεκτρικού εργοστασίου και του γαιάνθρακα (χαμηλή ικανότητα εκμετάλλευσης της πρωτογενούς τους ενέργειας).

Αν και ο παγκόσμιος ρυθμός ζήτησης και κατανάλωσης σε ενέργεια κυμαίνεται από χώρα σε χώρα και από έτος σε έτος, εδώ και κάποιες δεκαετίες έχει διαπιστωθεί, ότι η μέση συνολική ζήτηση / κατανάλωσή αυτής σε παγκόσμια κλίμακα παρουσιάζει συνεχώς αυξητική τάση, η οποία κυμαίνεται κατά μέσο όρο σε ένα ποσοστό της τάξης του $1 \div 2\%$ ετησίως [2].

Η πρώτη ενεργειακή ύλη που χρησιμοποιήθηκε ποτέ μαζικά για την παραγωγή ενέργειας, ήταν ο **γαιάνθρακας** (ή αλλιώς **κάρβουνο – Βιομηχανική Επανάσταση, 1750** και μετά). Ο γαιάνθρακας αποτέλεσε την πηγή ενέργειας για πολυάριθμες ατμομηχανές οι οποίες κατασκευάστηκαν τότε και δευτερευόντως για τα πρώτα θερμοηλεκτρικά εργοστάσια που εμφανίστηκαν την ίδια περίοδο. Η κατανάλωσή του ήταν εξαιρετικά αυξημένη σε όλο τον 18ο αιώνα και μέχρι τα μέσα περίπου του 19ου, όταν στη συνέχεια εμφανίστηκαν οι πρώτες **μηχανές εσωτερικής καύσης (ΜΕΚ) υγρών καυσίμων (Jean-Josef Lenoir (1859), Nicolaus Otto (1864), Rudolf Diesel (1898))**. Έτσι στο προσκήνιο της ενεργειακής κατανάλωσης άρχισε σταδιακά να μπαίνει ένα άλλο ορυκτό καύσιμο, το **πετρέλαιο**.

Το πετρέλαιο ήταν ήδη γνωστό από την αρχαιότητα, ιστορικά όμως η πρώτη μαζική του εξόρυξη για ενεργειακούς σκοπούς έγινε στην Πενσιλβάνια των ΗΠΑ το 1859.

Από την εμφάνιση των πρώτων ΜΕΚ στα μέσα του 19ου αιώνα και μέχρι τα μέσα περίπου του 20ου αιώνα, το πετρέλαιο παρουσίασε συνεχή ανοδική τάση κατανάλωσης σε παγκόσμια κλίμακα, μέχρι που λίγο μετά τον 2ο Παγκόσμιο Πόλεμο, υπερκέρασε την κατανάλωση του γαιάνθρακα. Με συνεχώς αυξανόμενα ποσοστά, έφτασε το 1973 να αποτελεί το πρώτο καταναλισκόμενο ενεργειακό ορυκτό παγκοσμίως, με ποσοστό 48% περίπου. Την ίδια χρονιά, εμφανίστηκε και η πρώτη μεγάλη ενεργειακή κρίση που οφείλονταν σ' αυτό, η οποία έμελλε να μείνει στην Ιστορία σαν η **«παγκόσμια πετρελαϊκή κρίση του 1973»**. Η συγκεκριμένη κρίση προκλήθηκε από τον πόλεμο που διαδραματίστηκε τότε μεταξύ του κράτους του Ισραήλ και διαφόρων άλλων Αραβικών κρατών (πόλεμος του Yom Kippur) και είχε σαν αποτέλεσμα την επιβολή αυξημένων διεθνών τιμών στο πετρέλαιο από τον νεοσυσταθέντα τότε **Οργανισμό Πετρελαιοπαραγωγικών Εξαγωγικών Κρατών (ΟΠΕΚ)**, που αποτελούνταν ακόμη από Αραβικά πετρελαιοπαραγωγικά κράτη. Η επιβολή αυτή έγινε λόγω της μονομερούς υποστήριξης που επέδειξε τότε η Δύση προς το Ισραήλ κατά τον πόλεμο του Yom Kippur, και είχε σαν αποτέλεσμά τη δημιουργία μεγάλης οικονομικής κρίσης σε όλα σχεδόν τα κράτη του πλανήτη που εξαρτιόνταν ενεργειακά από το πετρέλαιο. Για πολλούς μήνες, η ομαλή διακίνηση του τελευταίου παρεμποδίστηκε σημαντικά, μέχρις ότου να υπογραφεί συμβιβαστική συμφωνία μεταξύ του Ισραήλ και των αραβικών κρατών του ΟΠΕΚ και να επανέλθουν οι διεθνείς πετρελαϊκές τιμές στα πρωταρχικά τους επίπεδα. Οι οικονομικές όμως επιπτώσεις του όλου συμβάντος στα κράτη που είχαν πληγεί παγκοσμίως από την άνοδο των διεθνών τιμών του πετρελαίου συνέχισαν να υπάρχουν για αρκετό καιρό μετά, μέχρις ότου να μπορέσουν να ομαλοποιηθούν κι αυτές πλήρως και να επανέλθουν. Όπως είναι φανερό, το μεγαλύτερο αντίκτυπο από την όλη κρίση το βίωσαν πρωταρχικά όλα

τα εκατομμύρια εκείνα των πολιτών που αντιμετώπισαν την σημαντική έλλειψη βασικών πρώτων υλών (τρόφιμα, ρούχα, καύσιμα κ.τ.λ.) λόγω της έλλειψης του πετρελαίου για αρκετούς μήνες. Τις επόμενες δεκαετίες, μια σειρά από γεγονότα, όπως η Ισλαμική επανάσταση στο Ιράν το 1979, ο πόλεμος Ιράκ – Ιράν την δεκαετία του 80', η εισβολή του Ιράκ στο Κουβέιτ το 1990 και η μετέπειτα εισβολή των Η.Π.Α. στο Ιράκ τον ίδιο χρόνο, οι δύο εισβολές των Η.Π.Α. στο Ιράκ το 1998 και το 2003 κ.τ.λ., έγιναν αφορμές για περαιτέρω μικρότερες πετρελαϊκές κρίσεις, με αποτέλεσμα οι διεθνείς τιμές του πετρελαίου επηρεαζόμενες και λόγω αυτού, διαχρονικά να παρουσιάζουν έντονες αυξομειώσεις (σημαντική επιρροή σ' αυτές είχε και η διακύμανση των επιπέδων ζήτησης και προσφοράς τους, καθώς και άλλα πολιτικά και κοινωνικοοικονομικά γεγονότα που συνέδραμαν σ' αυτό). Ωστόσο, η ασταθής κατάσταση των διεθνών τιμών του πετρελαίου είχε και ένα θετικό αποτέλεσμα το οποίο ήταν, ότι πολλά κράτη παγκοσμίως που εξαρτιόνταν από το πετρέλαιο συνειδητοποίησαν, την επιτακτική ανάγκη να απεξαρτητοποιήσουν τις ενεργειακές οικονομίες τους απ' αυτό, στρέφοντάς τις σε άλλες μορφές ενέργειας. Αυτό είχε σαν αποτέλεσμα, αρκετές νέες ενεργειακές τεχνολογίες να δημιουργηθούν παγκοσμίως, οι οποίες είχαν σαν βασικές τους πηγές είχαν τους φυσικούς ανανεώσιμους πόρους της Γης: (π.χ. τον άνεμο (αιολική ενέργεια), τον ήλιο (ηλιακή ενέργεια), τη φυσική θερμότητα του υπεδάφους της και των υπόγειων υδάτων της (γεωθερμία), κ.λ.π.) Όλες αυτές οι νέες τεχνολογίες, χαρακτηρίστηκαν συνολικά με τον όρο των **«εναλλακτικών τεχνολογιών»** ή των **«τεχνολογιών ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (τεχνολογίες Α.Π.Ε.)»**, μιας και κατά κύριο λόγο βασίζονταν σ' αυτές. Από την αρχή της εμφάνισής τους, οι τεχνολογίες ΑΠΕ, δέχθηκαν μεγάλη αποδοχή από την επιστημονική κοινότητα, μιας και σε αντίθεση με το πετρέλαιο και τα υπόλοιπα ορυκτά καύσιμα, παρουσίαζαν πολύ μεγαλύτερες προοπτικές βιωσιμότητας και εξέλιξης.

Εδώ και περίπου δύο δεκαετίες έχει αρχίσει παγκοσμίως να γίνεται πλέον φανερό, ότι η κύρια πηγή ενέργειας που χρησιμοποιεί ο ανθρώπινος πολιτισμός τον τελευταίο αιώνα, δηλαδή κυρίως το πετρέλαιο και δευτερευόντως τα υπόλοιπα ορυκτά καύσιμα, έρχεται σε ολοένα και μεγαλύτερη σύγκρουση με τον σύγχρονο τρόπο εξέλιξης αυτού. Κι αυτό γιατί, εκτός των σημαντικών επιπτώσεων που προκαλεί η καύση των διαφόρων ορυκτών καυσίμων στο περιβάλλον, έχει διαπιστωθεί, ότι, ιδιαίτερα όσον αφορά το πετρέλαιο, η εκτεταμένη εξόρυξή του από το υπέδαφος της Γης, έχει αρχίσει να λιγοστεύει εμφανώς τα ακόμη υπάρχοντα αποθέματά του σ' αυτό, έτσι ώστε να μπορούμε πλέον να μιλάμε για άμεση εξάντλησή του στο κοντινές μέλλον. Σύμφωνα με μετρήσεις που έχουν γίνει από διάφορους οργανισμούς που ασχολούνται με την εξόρυξη και παραγωγή ενέργειας μέσω πετρελαίου, το πετρέλαιο

προβλέπεται να τροφοδοτήσει επαρκώς την ανθρωπότητα για ακόμη 40 περίπου χρόνια, δηλαδή μέχρι το 2050. Να σημειωθεί, ότι στις συγκεκριμένες μετρήσεις έχουν συνυπολογιστεί και οι πιθανές μελλοντικές ανακαλύψεις που θα γίνουν σε νέα μη αξιοποιημένα κοιτάσματά του σε διάφορα μέρη του πλανήτη, τα οποία θα μπορέσουν να εξορυχτούν και να αξιοποιηθούν για την παραγωγή ενέργειας οικονομικά [3].

Το χρονικό όριο των 40 ετών έχει την σημασία, ότι πέρα από αυτό, το πετρέλαιο που θα υπάρχει ακόμη στο υπέδαφος της Γης, αναγκαστικά θα πρέπει να εξορυχτεί από πολύ μεγαλύτερα βάθη, τα οποία θα έχουν ως εκ τούτου δυσκολότερη πρόσβαση, με αποτέλεσμα η εξόρυξή του απ' αυτά να παρουσιάσει μεγαλύτερες τεχνικές δυσκολίες απ' ότι σήμερα. Αυτό όμως προφανώς θα έχει σαν αναπόφευκτη συνέπεια την κατακόρυφη αύξηση του κόστους άντλησής του από τα συγκεκριμένα βάθη, με αποτέλεσμα η μαζική παραγωγή του να γίνει ασύμφορη και να μειωθεί ή να εγκαταλειφτεί σε μεγάλη κλίμακα. Αυτό με τη σειρά του, θα επηρεάσει το επίπεδο των διεθνών τιμών εμπορίας του, αυξάνοντάς τις κατακόρυφα, με αποτέλεσμα η λειτουργία της ενεργειακής οικονομίας σε παγκόσμια κλίμακα να επηρεαστεί σημαντικά, στην περίπτωση που αυτή εξαρτάται ακόμη από τη χρήση του.

Παρά το δυσμενές αυτό μέλλον που παρουσιάζει το πετρέλαιο σαν ενεργειακό ορυκτό, η παγκόσμια κατανάλωσή του σήμερα συνεχίζει να αυξάνει από χρονιά σε χρονιά, έχοντας μάλιστα φτάσει σε πραγματικά υπέρογκες τιμές. Αποκαλυπτικά προς αυτού είναι τα στοιχεία που δημοσιεύονται κάθε χρονιά από διάφορους διεθνείς ενεργειακούς οργανισμούς, όσον αφορά την ενεργειακή του κατανάλωσή σε παγκόσμια κλίμακα. Όπως προκύπτει από τα συγκεκριμένα στοιχεία, τις μεγαλύτερες καταναλώσεις πετρελαίου ετησίως εμφανίζουν κατά κύριο λόγο τα αναπτυγμένα κράτη και κατά δευτερεύον μόνο τα αναπτυσσόμενα, με τις ΗΠΑ να κατέχουν με διαφορά την πρώτη θέση σ' αυτό. Έτσι, για παράδειγμα, από τα **83,7** περίπου **εκατομμύρια βαρέλια αργού πετρελαίου** που καταναλώθηκαν σε παγκόσμια κλίμακα **το 2006**, τα περισσότερα χρησιμοποιήθηκαν κατά φθίνουσα σειρά από τα παρακάτω κυρίως κράτη: **ΗΠΑ: 20,66 εκατομ. βαρέλια (25%), Κίνα: 6,59 εκατομ. βαρέλια (8%), Ιαπωνία: 5,41 εκατομ. βαρέλια (7%), Ρωσία: 2,66 εκατομ. βαρέλια (3%), Γερμανία: 2,60 εκατομ. βαρέλια (3%), Ινδία: 2,59 εκατομ. βαρέλια (3%), Καναδάς: 2,26 εκατομ. βαρέλια (3%) κ.τ.λ..** Να αναφερθεί επίσης, ότι η παγκόσμια ετήσια κατανάλωση σε αργό πετρέλαιο **το 2004** ήταν περίπου **83 εκατομμύρια βαρέλια**, δηλαδή από το 2004 έως το 2006 παρουσίασε μία αύξηση της τάξης του **0,8 %**, δηλαδή μέσα σε μόλις δύο χρόνια (!) [4].

Θα πρέπει επίσης να αναφέρουμε, ότι εκτός από την ενεργειακή του κατανάλωση, το πετρέλαιο χρησιμοποιείται σήμερα και για διάφορους

άλλους σκοπούς, οι οποίοι αφορούν κυρίως την παραγωγή συνθέτων υλικών του, όπως συνθετικών υφασμάτων του, πλαστικών και ελαστικών του, χημικών λιπασμάτων του κ.λπ.. Το γεγονός αυτό ενισχύει ακόμα περισσότερο την εξάρτηση του ανθρώπου και των κοινωνιών στις οποίες ζει από τη χρήση του σε παγκόσμια κλίμακα.

1.3) Παγκόσμιες κλιματικές αλλαγές από την καύση των ορυκτών καυσίμων

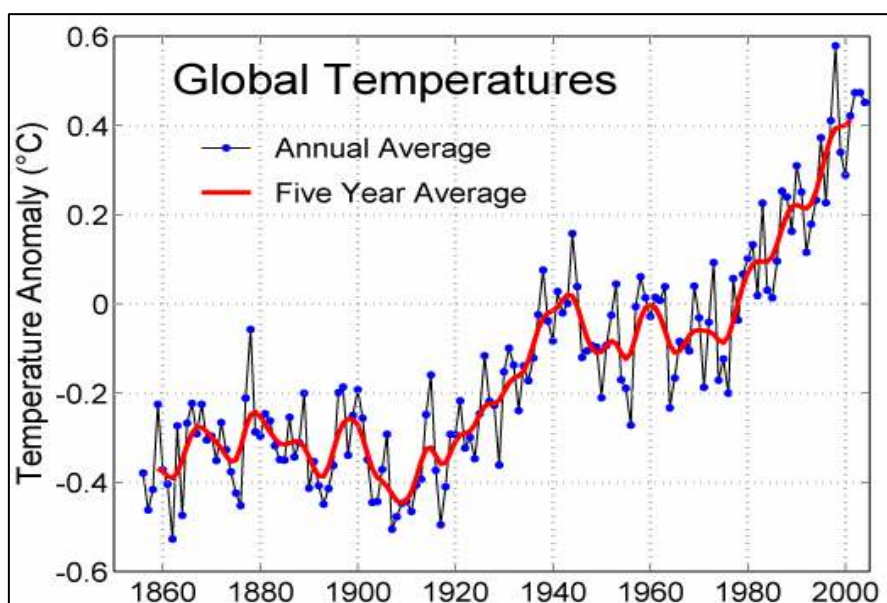
Η ενέργεια που παράγεται από τα διάφορα ορυκτά καύσιμα, παράγεται από την καύση του άνθρακα που περιέχουν αυτά με το οξυγόνο που περιέχεται στον ατμοσφαιρικό αέρα. Από τη διεργασία αυτή παράγεται θερμότητα, καθώς και διάφορες, αέριες κυρίως, χημικές ενώσεις όπως π.χ. το CO_2 , τα N_2O_x και τα S_xO_2 . Οι χημικές αυτές ενώσεις παράγονται σε ανάλογη σύσταση με τη σύσταση των κύριων στοιχείων τους (C, N και S αντίστοιχα) στην αρχική μάζα του ορυκτού καυσίμου από το οποίο προήλθαν. Από τα διάφορα χημικά στοιχεία που περιέχουν τα ορυκτά καύσιμα, ο C υπάρχει σε μεγαλύτερη αναλογία στη μάζα τους. Επομένως, το CO_2 που παράγεται κατά την καύση τους, παράγεται κι αυτό σε μεγαλύτερη αναλογία από τα υπόλοιπα καυσαερίά τους (N_2O_x , S_xO_2 κ.λ.π.). Το CO_2 όμως (και δευτερευόντως τα υπόλοιπα καυσαερίά τους), αποτελούν σήμερα τα κύρια αέρια που είναι υπεύθυνα για την εντατικοποίηση του γνωστού «**φαινομένου του θερμοκηπίου**» στην ατμόσφαιρα της Γης. Το συγκεκριμένο φαινόμενο υπό κανονικές συνθήκες, δηλαδή χωρίς τη μαζική παρέμβαση του ανθρώπου, αποτελεί ένα άκρως φυσιολογικό και χρήσιμο φαινόμενο που έχει δημιουργηθεί στην ατμόσφαιρα του πλανήτη εδώ και δισεκατομμύρια χρόνια. Λόγω αυτού, τα διάφορα αέρια της ατμόσφαιρας που βρίσκονται εγκλωβισμένα στο εσωτερικό της εξαιτίας της βαρυτικής έλξης, επιτρέπουν στη Γη να εμφανίζει μια ισορροπημένη και ομαλή ανταλλαγή θερμότητας με το διάστημα. Η θερμότητα αυτή προέρχεται από τις ακτίνες του Ηλίου που προσπίπτουν πάνω στην επιφάνειά της και την θερμαίνουν και στη συνέχεια εκπέμπονται εν μέρει από αυτή με τη μορφή θερμότητας πάλι πίσω προς το διάστημα. Η θερμότητα αυτή, που στην ουσία αποτελεί ένα είδος θερμικής ακτινοβολίας, φτάνοντας στην ατμόσφαιρα «φιλτράρεται» από ένα μίγμα αερίων το οποίο την εμποδίζει να εκλυθεί μαζικά προς το διάστημα (η διαδικασία αυτή πραγματοποιείται κυρίως από το CO_2 και δευτερευόντως από τα υπόλοιπα αέρια που αποτελούν το μίγμα). Έτσι στον πλανήτη μας εδώ και εκατομμύρια χρόνια έχει δημιουργηθεί ένα εύκρατο σχετικά κλίμα, το οποίο έχει επιτρέψει την εμφάνιση και εξέλιξη των διαφόρων μορφών ζωής πάνω σ' αυτόν. Με άλλα λόγια, η γήινη ατμόσφαιρα και τα διάφορα αέρια που την αποτελούν, έχει λειτουργήσει

σαν ένα τεράστιο «θερμοκήπιο» ζωής γι' αυτόν, εξ ου και η ονομασία του «φαινομένου του θερμοκηπίου» που περιγράφηκε προηγουμένως. Όταν όμως ο άνθρωπος, καταναλώνοντας μαζικά τα διάφορα ορυκτά καύσιμα και εκπέμποντας μέσω της καύσης τους τα καυσαέρια τους προς την ατμόσφαιρα, αυξάνει τις συγκεντρώσεις του τεραστίου αυτού «θερμοκηπίου» σε αέρια (κυρίως όπως είπαμε σε CO₂), τότε δημιουργούνται πολλαπλές αλυσιδωτές αντιδράσεις στο εσωτερικό του, οι οποίες έχουν δημιουργούν διάφορες ανωμαλίες στην ομαλή λειτουργία του. Το κυριότερο από αυτά τα φαινόμενα είναι η **υπερθέρμανση του πλανήτη**, η οποία επέρχεται από την αυξημένη κατακράτηση θερμότητας μέσα στην ατμόσφαιρα αυτού, εξαιτίας της απότομης αύξησης των επιπέδων συγκέντρωσης CO₂ σ' αυτή. Η υπερθέρμανση, μαζί και με τις υπόλοιπες μεταβολές που συμβαίνουν στην ατμόσφαιρα της Γης, έχουν σαν αποτέλεσμα να εμφανίζονται διάφορα «αφύσικα» μετεωρολογικά φαινόμενα στο εσωτερικό της, τα οποία δεν θα είχαν παρατηρηθεί αλλιώς (π.χ. έντονες ξηρασίες και βροχοπτώσεις ανάλογα με το γεωγραφικό πλάτος, εκτεταμένες περίοδοι υψηλών θερμοκρασιών ή πολικά ψύχη σε εύκρατες προηγουμένως περιοχές, καταστροφικοί τυφώνες κ.λ.π.). Τα φαινόμενα αυτά με τη σειρά τους αλλάζουν απότομα τα μικροκλίματα των διαφόρων περιοχών της, με αποτέλεσμα οι άνθρωποι και τα διάφορα άλλα έμβια όντα που ζουν μέσα σ' αυτά να παρεμποδίζονται ή και να απειλούνται ως προς την συνέχιση της ύπαρξής τους (π.χ. μέσω της μείωσης του υδροφόρου ορίζοντα, της «ερημοποίηση» του εδάφους, την καταστροφή των γεωργικών εκτάσεων και των βιοτόπων κ.λ.π.).

Η υπερθέρμανση της Γης, εξαιτίας της μαζικής καύσης των ορυκτών καυσίμων, έχει στις μέρες μας ήδη εμφανείς και μετρήσιμες επιπτώσεις. Από μελέτες της **Διακυβερνητικής Επιτροπής για την Αλλαγή του Κλίματος (Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC)** που έχουν γίνει στην περιοχή της Ανταρκτικής έχει διαπιστωθεί, ότι με εξαίρεση τις μικρές παραλλαγές στη γήινη τροχιά και του ηλιακού κύκλου δραστηριότητας, οι διάφορες κλιματικές αλλαγές της Γης τα τελευταία 50 χρόνια, οφείλονται κατά κύριο λόγο στα εκπεμπόμενα από τον άνθρωπο αέρια του «φαινομένου του θερμοκηπίου». Σύμφωνα με την IPCC, από τα τέλη του 19ου αιώνα και μετά, η μέση παγκόσμια θερμοκρασία έχει αυξηθεί κατά $0,2 \div 0,6$ °C, με το μεγαλύτερο μέρος της αύξησης αυτής (0,5 °C) να σημειώνεται μετά το 1950. Η χρονική περίοδος 1950 – σήμερα συμπίπτει απόλυτα με την κατακόρυφη αύξηση χρήσης των ορυκτών καυσίμων από τον άνθρωπο και της μαζικής εκπομπής των καυσαερίων αυτών προς τη γήινη ατμόσφαιρα. Η IPCC υποστηρίζει επίσης, ότι ακόμα και αν τα επόμενα 100 χρόνια δεν λάβει χώρα περαιτέρω αλλαγή της γήινης ατμοσφαιρικής σύνθεσης μέσω της ανθρώπινης παρέμβασης, η Γη θα θερμανθεί επιπλέον κατά ένα μέσο ποσό της τάξης των 0,4 έως 0,7 °C, εξαιτίας της μεγάλης περιόδου που θα

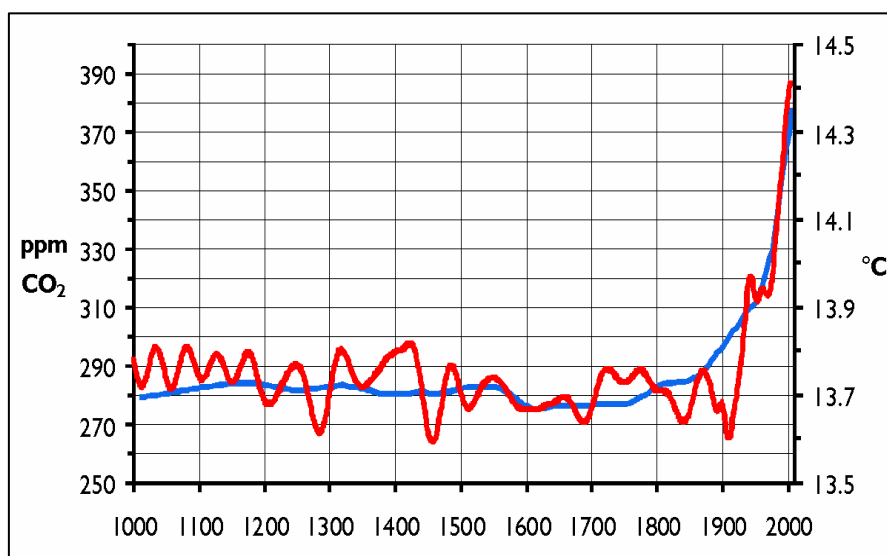
μεσολαβήσει έως ότου οι ωκεανοί της να μπορέσουν κι αυτοί να αποβάλλουν επαρκώς την αποθηκευμένη πλεονάζουσα θερμότητά τους [5].

Στο παρακάτω σχήμα 1.1 απεικονίζεται το διάγραμμα της μέσης μεταβολής της παγκόσμιας θερμοκρασίας της Γης από το 1860 μέχρι σήμερα, δηλαδή από την αρχή της εκβιομηχάνισης των ανθρώπινων κοινωνιών έως σήμερα, όπως έχει προκύψει από τις μελέτες της IPCC:



Σχήμα 1.1: Διάγραμμα μεταβολής της μέσης θερμοκρασίας της γης τα τελευταία 150 χρόνια [5].

Επίσης, στο παρακάτω σχήμα 1.2 απεικονίζεται το διάγραμμα μεταβολής των μέσων επιπέδων συγκέντρωσης του CO₂ στη γήινη ατμόσφαιρα τα τελευταία 1000 χρόνια (μπλε καμπύλη, άξονας τιμών αριστερά) σε συνάρτηση με τη διακύμανση της μέσης θερμοκρασίας αυτής (κόκκινη γραμμή, άξονας τιμών δεξιά) κατά το ίδιο χρονικό διάστημα:



Σχήμα 1.2: Διάγραμμα μεταβολής των επιπέδων συγκέντρωσης του CO₂ στην ατμόσφαιρα της Γης σε συνάρτηση με τη μεταβολή της μέσης θερμοκρασίας αυτής [5].

Όπως προκύπτει από τα παραπάνω σχήματα 1.1 και 1.2, η έντονη αύξηση της μέσης θερμοκρασίας της Γης τα τελευταία 50 χρόνια συμβαδίζει με την μαζική αύξηση της εκπομπής του CO₂, λόγω της καύσης των ορυκτών καυσίμων από τον άνθρωπο.

Να αναφερθεί, ότι η διαφαινόμενη άμεση απειλή από την παγκόσμια υπερθέρμανση τα αμέσως επόμενα χρόνια, αφορά πρωτίστως τις αλλαγές που θα συμβούν στη Γη εξαιτίας της βαθμιαίας ανόδου του επιπέδου των θαλασσών της, από τους πάγους που λιώνουν κυρίως στους δύο Πόλους της και της θερμικής διαστολής που παρατηρείται στα ωκεάνια ύδατά της. Τα αποτελέσματα απ' αυτό αναμένεται να είναι δραματικά, μιας και ως γνωστόν, ένα μεγάλο μέρος του παγκόσμιου πληθυσμού διαβιώνει σήμερα σε διάφορες παράκτιες περιοχές της. Οι κάτοικοι των περιοχών αυτών, αναμένεται στο μέλλον να αντιμετωπίσουν σημαντική επίπτωση στην καθημερινή τους ζωή, μιας και είναι πολύ πιθανό να έρθουν αντιμέτωποι με συνεχή «ακραία» καιρικά φαινόμενα όπως π.χ. πλημμύρες και τυφώνες, τα οποία θα προκαλέσουν την καταστροφή των τόπων διαβίωσής τους, προξενώντας μεγάλες οικονομικές ζημιές. Από την άλλη μεριά, σε μακροπρόθεσμη κλίμακα, η υπερθέρμανση του πλανήτη λόγω της έντασης του «φαινομένου του θερμοκηπίου» από τον άνθρωπο, αναμένεται να επηρεάσει σχεδόν συνολικά όλο τον παγκόσμιο πληθυσμό, μιας και είναι σχεδόν βέβαιη η μαζικής κλίμακας «ερημοποίηση» των περισσότερων εύκρατων περιοχών του, η μείωση της αγροτικής παραγωγής και των αποθεμάτων του νερού, η εξάπλωση της πείνας και των ασθενειών, η όλο και πιο συχνή δημιουργία «ακραίων» καιρικών φαινομένων η μείωση της παγκόσμιας βιοποικιλότητας κ.λ.π. [3].

1.4) Τεχνολογία Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας (Τεχνολογία ΑΠΕ)

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

πυρηνικής ενέργειας, μιας και τα αδιέξοδα που προκύπτουν από την εκτεταμένη χρησιμοποίηση αυτής είναι ως γνωστόν πολλά (π.χ. χρησιμοποίησή της για μη ειρηνικούς σκοπούς, ενδεχόμενα πυρηνικά ατυχήματα, μη ύπαρξη ολοκληρωμένου σχεδίου ασφαλούς και μακροπρόθεσμης διαχείρισης των πυρηνικών αποβλήτων της κ.λπ.). Το πλεονέκτημα που προκύπτει από την χρησιμοποίηση των ΑΠΕ έναντι της πυρηνικής ενέργειας ενισχύεται εξάλλου και από την άποψη, ότι προκειμένου να προσπαθήσει μελλοντικά η ανθρωπότητα να δημιουργήσει πολλούς «μικρούς τεχνητούς ήλιους» πάνω στη γη, με τη μορφή των πυρηνικών αντιδραστήρων, είναι πιο ασφαλές και πιο σίγουρο να εδραιώσει και να αναπτύξει την τεχνολογία των ΑΠΕ, η οποία είναι περισσότερο ήπια απ' ότι η πυρηνική ενέργεια και βασίζεται εξάλλου και η ίδια στη μετατροπή της ενέργειας του Ηλίου σε εκμεταλλεύσιμη ενέργεια για τον άνθρωπο.

Θα πρέπει πάντως να τονίσουμε, ότι κάθε τεχνολογία ΑΠΕ στην πράξη, προκαλεί λιγότερο ή περισσότερο, ορισμένες μικρές αρνητικές συνέπειες στο φυσικό περιβάλλον. Κι αυτό γιατί οι διάφορες διαδικασίες μετατροπής της ενέργειας που παράγει, υφίστανται σε κάποιο βαθμό και κάποιες μη αναστρέψιμες μεταβολές. Ωστόσο αυτές οι μεταβολές είναι προφανώς πολύ μικρότερες από αυτές που προκαλούν στο περιβάλλον οι συμβατικές τεχνολογίες των μη ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, με αποτέλεσμα η μαζική χρήση των ΑΠΕ συνολικά να καθίσταται πολύ λιγότερο επιζήμια σε σχέση μ' αυτές.

Συνήθως, μια σειρά από περιβαλλοντικά κριτήρια / κατευθυντήριες γραμμές χρησιμοποιούνται προκειμένου να καθορίσουν πότε μια οποιαδήποτε νέα τεχνολογία μπορεί να θεωρηθεί σημαντική ως προς τις προοπτικές της αειφορίας της. Τα κριτήρια αυτά είναι τα εξής [3]:

- Η αποφυγή της χρήσης, κατά την εφαρμογή της, καυσίμων που εξαντλούνται εύκολα ή σχετικά εύκολα.
- Η βελτίωση της ενεργειακής αποδοτικότητάς της, στην περίπτωση που βασίζεται σε ορυκτά καύσιμα, δηλαδή η αύξηση της εκμετάλλευσης του ενεργειακού περιεχομένου των ορυκτών καυσίμων που χρησιμοποιεί σε σχέση με τις προγενέστερες τεχνολογίες της, αλλά αυτό μόνο με το σκεπτικό, ότι η χρήση της θα αποτελέσει ένα προσωρινό μέτρο το οποίο δεν θα ισχύει όταν θα αντικατασταθεί από μία νέα τεχνολογία πραγματικών ΑΠΕ.
- Η βελτίωση της αποδοτικότητας των ενεργειακών συστημάτων μετατροπής της πρωτογενούς ενέργειας που χρησιμοποιεί, η οποία θα πρέπει οπωσδήποτε να είναι υψηλή.

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

Είναι γνωστό, ότι οι περισσότερες μή ανανεώσιμες πηγές ενέργειας που χρησιμοποιούνται σήμερα προέρχονται, άμεσα ή έμμεσα, από την ενέργεια του Ηλίου. Τα ορυκτά καύσιμα για παράδειγμα, τα οποία ως γνωστόν αποτελούν σήμερα την «κινητήρια» δύναμη της σύγχρονης παγκόσμιας ενεργειακής οικονομίας, δεν είναι τίποτε άλλο παρά η αποθηκευμένη ποσότητα της ενέργειας του Ηλίου η οποία δεσμεύτηκε κάποια στιγμή από διάφορους φυτικούς και ζωικούς οργανισμούς και οι οποίοι στη συνέχεια, κάτω από ειδικές συνθήκες και με την πάροδο πολλών εκατομμυρίων ετών, μετατράπηκαν τελικά σε διάφορες μορφές

ορυκτών καυσίμων. Επειδή όμως οι ποσότητες των διαφόρων ορυκτών καυσίμων της Γης απαιτούν τόσο μεγάλα χρονικά διαστήματα προκειμένου να σχηματιστούν, μόλις τα αποθέματά τους που βρίσκονται στο υπέδαφός της υπερκαταναλωθούν από τον άνθρωπο, δεν προλαβαίνουν να αντικατασταθούν άμεσα από άλλα νέα αποθέματα προκειμένου να εξυπηρετήσουν τις επόμενες ανθρώπινες γενεές, με αποτέλεσμα στην ουσία να χάνονται για πάντα.

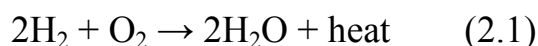
Αντιθέτως, οι διάφορες μορφές ΑΠΕ βασίζονται σε συνεχείς ενεργειακές εισροές από τον Ήλιο, οι οποίες έχουν σαν αποτέλεσμα να δημιουργούνται ανεξάντλητα αποθέματα ανανεώσιμων πηγών ενέργειάς τους, τα οποία με τη σειρά τους μπορούν να εκμεταλλευτούν σε πιο μακροπρόθεσμη κλίμακα από τον άνθρωπο. Τα τεράστια αυτά αποθέματα υπάρχουν στις διάφορες μορφές ΑΠΕ, είτε στην πρωτογενή τους μορφή, δηλαδή σαν «καθαρή» ηλιακή ενέργεια, είτε σε δευτερογενείς μορφές ενέργειας μέσα στα διάφορα φυσικά υλικά του πλανήτη (π.χ. στον αέρα με τη μορφή της αιολικής ενέργειας, στο υπέδαφος της γης με τη μορφή των ζεστών υδάτων και πετρωμάτων της (γεωθερμία), στους υδάτινους όγκους των θαλασσών, των ποταμών και των λιμνών με τη μορφή της κινητικής ενέργειας των κυμάτων ή της δυναμικής ενέργειας των υδάτινων ροών, στους φυτικούς και στους ζωικούς οργανισμούς με τη μορφή της βιομάζας κ.τ.λ.). Στις διάφορες μορφές ΑΠΕ που δημιουργούνται κατά την αποθήκευση της ηλιακής ενέργειας μέσα στη μάζα των διαφόρων φυσικών υλικών του πλανήτη, ανήκει και η χημική ενέργεια που βρίσκεται αποθηκευμένη στο φυσικό στοιχείο **υδρογόνο (H_2)**, του αφθονότερου στοιχείου του σύμπαντος. ***Οι μέθοδοι με τις οποίες ο άνθρωπος θα μπορέσει μελλοντικά να παράγει μαζικά ενέργεια από το στοιχείο αυτό καθώς και οι διάφορες ενεργειακές τεχνολογίες που θα τον βοηθήσουν σ' αυτό, αποτελούν και το κύριο θέμα της παρούσας Διπλωματικής εργασίας.***

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2ο: ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

2.1) Γενικά για το υδρογόνο

Το υδρογόνο αποτελεί το 90% της συνολικής μάζας του σύμπαντος και είναι το ελαφρύτερο στοιχείο που υπάρχει στη φύση. Σε καθαρή μορφή (αέρια) στο περιβάλλον της γης σπάνια συναντάται, αλλά δεσμευμένο, υπάρχει σχεδόν σε όλα τα ορυκτά της. Το υδρογόνο απαντιέται και σε πολλές σημαντικές δομικές οργανικές ενώσεις των έμβιων όντων της γης, μεταξύ αυτών των οργανικών ενώσεων στην κερατίνη, στα ένζυμα που συντελούν στη πέψη και στα μόρια του DNA. Επίσης, υπάρχει άφθονο και στις διάφορες τροφές που καταναλώνει ο άνθρωπος, υπό τη μορφή των λιπών, των πρωτεϊνών και των υδρογονανθράκων. Λόγω του μικρού του βάρους, δεν αποτελεί περισσότερο από το 1% της συνολικής μάζας της γης. Καθώς το υδρογόνο συντήκεται, παράγονται διάφορα βαρύτερα στοιχεία από αυτό, με σημαντικότερο μεταξύ αυτών το Ήλιο (He). Η συγκεκριμένη διαδικασία της σύντηξης του υδρογόνου παράγει την ενέργεια που εκλύουν τα άστρα μέσα στο σύμπαν, ενώ βάσει αυτής πιστεύεται ότι δημιουργήθηκε αρχικά και το ίδιο το σύμπαν [6].

Σε συνήθη θερμοκρασία περιβάλλοντος, το υδρογόνο βρίσκεται πάντα σε αέρια φάση, στην οποία σαν υλικό είναι **άχρωμο, άοσμο, και εύφλεκτο**. Όταν καίγεται με το οξυγόνο του ατμοσφαιρικού αέρα (ή και με το «καθαρό» οξυγόνο), το υδρογόνο σχηματίζει νερό και παράγει θερμότητα σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



Η ονομασία του, οφείλεται στον Γάλλο χημικό **Antoine Lavoisier** και προέρχεται από τη σύμπτυξη δύο αρχαιοελληνικών λέξεων: «ύδωρ» και «γίγνομαι». Ως ξεχωριστό χημικό στοιχείο αναγνωρίστηκε για πρώτη φορά από τον Άγγλο χημικό **Henry Cavendish** το 1766.

Το υδρογόνο κατέχει την πρώτη θέση στον περιοδικό πίνακα των χημικών στοιχείων και το άτομό του συμβολίζεται με το λατινικό γράμμα **H**. Κάθε άτομό του αποτελείται από ένα πρωτόνιο και από ένα ηλεκτρόνιο, ενώ κατά την ένωση δύο διαφορετικών ατόμων του παράγεται ένα μόριο υδρογόνου με μοριακό τύπο: **H₂ (H – H)**. Το υδρογόνο μπορεί να συνδυαστεί χημικά με σχεδόν οποιοδήποτε άλλο χημικό στοιχείο και έτσι δίνει τις περισσότερες χημικές ενώσεις από οποιοδήποτε άλλο του περιοδικού πίνακα. Στις σημαντικότερες από τις ενώσεις του συγκαταλέγονται το νερό, οι ενώσεις του με τον άνθρακα (οργανικές ενώσεις) και οι διάφοροι φυσικοί υδρογονάνθρακες όπως το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο.

2.2)Το υδρογόνο ως ενεργειακό καύσιμο

Το υδρογόνο χρησιμοποιείται σαν βιομηχανικό καύσιμο εδώ και αρκετές δεκαετίες. Τεράστιες ποσότητες υδρογόνου καταναλώνονται κάθε χρόνο παγκοσμίως γι' αυτόν τον σκοπό και μάλιστα με τάση που αυξάνει από χρονιά σε χρονιά (ενδεικτικά, το 2003 καταναλώθηκαν παγκοσμίως περίπου 41,09 εκατομμύρια τόνοι υδρογόνου, ενώ το 2004 η ποσότητα αυτή ανήλθε στα 50 εκατομμύρια τόνους) [7]. Από την άλλη μεριά, η χρήση του υδρογόνου σαν ενεργειακό καύσιμο είναι προς το παρόν περιορισμένη.

Από την συνολική ποσότητα του υδρογόνου που παράγεται κάθε χρονιά σε παγκόσμια κλίμακα, η βιομηχανία της αμμωνίας καταναλώνει περίπου το 50% αυτής, ενώ τα διυλιστήρια του πετρελαίου το 37%. Το υπόλοιπο 13%, καταναλώνεται σε διάφορους άλλους βιομηχανικούς τομείς, μεταξύ των οποίων το μεγαλύτερο ποσοστό σε κατανάλωση κατέχει η βιομηχανία των τροφίμων (π.χ. χρησιμοποίηση υδρογόνου για υδρογόνωση των ελαίων). Σήμερα, υπάρχουν αρκετές μέθοδοι με τις οποίες μπορεί να παραχθεί οικονομικά και σε μαζικές ποσότητες (εμπορικές μέθοδοι παραγωγής του υδρογόνου). Οι κυριότερες από αυτές είναι οι εξής [8]:

- η αναμόρφωση των υδρογονανθράκων με ατμό, μεταξύ αυτών κυρίως του φυσικού αερίου.
- η μερική οξείδωση (ή αεριοποίηση) των βαρέων υδρογονανθράκων ή του γαιάνθρακα.
- η ηλεκτρόλυση του νερού.

Όπως έχουμε ήδη αναφέρει, οι κυριότερες διατάξεις με τις οποίες παράγεται ενέργεια από το υδρογόνο είναι οι **κυψέλες καυσίμου**. Το υδρογόνο όμως, μπορεί να παράγει ενέργεια και μέσω της καύσης του με τον ατμοσφαιρικό αέρα μέσα σε **ΜΕΚ**, όπως σε καταλυτικούς καυστήρες, σε λέβητες αερίου, σε αεροστρόβιλους και σε κινητήρες εσωτερικής καύσης. Η καύση του υδρογόνου με τον ατμοσφαιρικό αέρα παράγει σαν κύριο συστατικό το νερό, αλλά λόγω των υψηλών θερμοκρασιών που επικρατούν κατά την διαδικασία αυτή, στη πράξη παράγονται επίσης και ορισμένες ποσότητες από οξείδια του αζώτου.

Το υδρογόνο που παράγεται μέσω της χρησιμοποίησης της τεχνολογίας των διαφόρων ΑΠΕ (ιδιαίτερα της ηλιακής και της αιολικής ενέργειας) θεωρείται ως ιδανικό, γιατί προκαλεί πολύ λιγότερες επιπτώσεις στο περιβάλλον σε σχέση με τις υπόλοιπες μεθόδους παραγωγής του. Η μόνη έκλυση ρύπων που εμφανίζεται στην περίπτωση αυτή, προκύπτει κατά τις

διαδικασίες κατασκευής, μεταφοράς και εγκατάστασης των διαφόρων ΑΠΕ που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή του και δευτερευόντως κατά τη διαδικασία μεταφοράς του προς την κατανάλωση.

Γενικά, το υδρογόνο σαν καύσιμο δεν συμβάλλει σχεδόν καθόλου στην επιβάρυνση του παγκόσμιου κλίματος και οι ρύποι που παράγονται κατά την ενεργειακή του εκμετάλλευση είναι μηδαμινοί σε σχέση με αυτούς που παράγονται κατά την καύση των ορυκτών καυσίμων. Εικάζεται, ότι στις επόμενες δεκαετίες θα αρχίσει να καταλαμβάνει ολοένα και σημαντικότερο μερίδιο στην παγκόσμια ενεργειακής αγορά και ότι στο απώτερο μέλλον θα αντικαταστήσει ένα μεγάλο μέρος της υπάρχουσας υποδομής σε παραγωγή, διανομή και κατανάλωση ενέργειας που βασίζεται σήμερα κατά πλείστον στα ορυκτά καύσιμα. Βραχυπρόθεσμα, η ενεργειακή χρήση του υδρογόνου προβλέπεται ότι θα αυξηθεί στη βιομηχανία και στον οικιακό τομέα, προκειμένου να διευκολυνθεί εκεί η παραγωγή και η αποθήκευση της ενέργειας, ενώ στη συνέχεια οι εφαρμογές του προβλέπεται ότι θα επεκταθούν και στον τομέα των μεταφορών (αυτοκίνητα, λεωφορεία κ.τ.λ.). Η μετάβαση όμως, από το υπάρχον σύστημα παραγωγής και διανομής της ενέργειας που επί σειράς δεκαετιών βασίζεται κατά κύριο λόγο στα ορυκτά καύσιμα, σε ένα νέο το οποίο θα έχει σαν κύριο μέσο του το υδρογόνο, απαιτεί χρόνο και γενναία και δαπανηρά βήματα από κυβερνήσεις και παραγωγούς της ενέργειας σε όλη την υφήλιο.

2.3)Φυσικές ιδιότητες του υδρογόνου

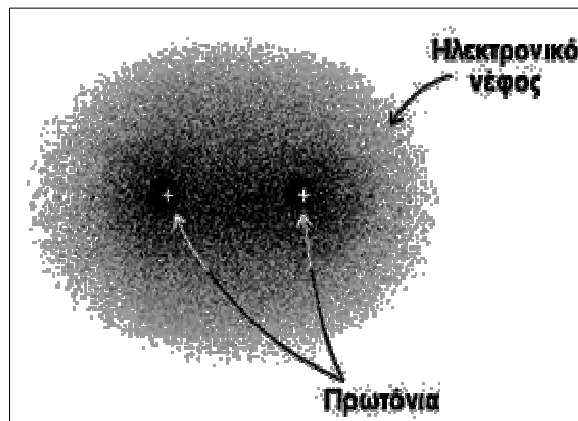
Όπως συμβαίνει με τα μόρια των περισσοτέρων αερίων, το μόριο του αέριου υδρογόνου είναι όπως έχουμε πει διατομικό. Υπό ίδιες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, το υδρογόνο σαν αέριο είναι πολύ ελαφρύτερο από τον ατμοσφαιρικό αέρα. Συγκεκριμένα, σε **κανονικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας (Κ.Σ.)**, δηλαδή πίεση 1 atm (101.325 kPa) και θερμοκρασία 0 °C (273.15 K), το υδρογόνο έχει πυκνότητα 0.0899 kgm⁻³, δηλαδή περίπου δέκα φορές μικρότερη από αυτήν του αέρα. Για τον λόγο αυτό και σε συνδυασμό με την πολύ μικρή μάζα του μορίου του, το υδρογόνο διαφεύγει πολύ εύκολα από το βαρυτικό πεδίο της γης και έτσι βρίσκεται σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις στην ατμόσφαιρα αυτής. Με εξαίρεση το αέριο He, το αέριο υδρογόνο έχει το χαμηλότερο σημείο βρασμού (20 βαθμοί K σε P = 1atm) και το χαμηλότερο σημείο πήξεως (14 βαθμοί K στην ίδια P) από όλα τα υπόλοιπα αέρια.

Όταν η θερμοκρασία του αέριου υδρογόνου κατεβεί κάτω από τους 20,268 βαθμούς K σε Κ.Σ. πίεσης (δηλαδή σε P = 1atm), αυτό αρχίζει να υγροποιείται, περνώντας σταδιακά από την αέρια στην υγρή του φάση. Η πρώτη ποσότητα υγρού υδρογόνου που παρασκευάστηκε ποτέ από τον

άνθρωπο, οφείλεται στον Άγγλο χημικό **Sir James Dewar**, ο οποίος την παρήγαγε το **1898**. Το υγρό υδρογόνο σε μικρές ποσότητες είναι άχρωμο, αλλά όταν μελετάται σε λεπτά δείγματα παίρνει ένα ανοιχτό μπλε. Με συνεχή μείωση της θερμοκρασίας του σε Κ.Σ. πίεσης ($P = 1 \text{ atm}$), το υγρό υδρογόνο τελικά στερεοποιείται στους 14,025 βαθμούς Κ. Το στερεό υδρογόνο σαν υλικό, είναι κι αυτό άχρωμο όπως και το υγρό υδρογόνο. Στη φύση, το υδρογόνο συναντιέται με τρία διαφορετικά ισότοπα ατόμου του μορίου του. Το ισότοπο που αποτελεί το 99,98% της συνολικής του ποσότητας σ' αυτήν, ονομάζεται **πρώτιο (^1H)** και αποτελείται από ένα πρωτόνιο και από ένα ηλεκτρόνιο. Σε ποσοστό 0,02% συναντούμε επίσης στη φύση ένα δεύτερο ισότοπο του υδρογόνου, το **δευτέριο (^2H ή ^2D)**, το οποίο αποτελείται από ένα πρωτόνιο, ένα νετρόνιο και ένα ηλεκτρόνιο. Το δευτέριο χρησιμοποιείται σήμερα στις περισσότερες από τις εργαστηριακές εφαρμογές του υδρογόνου. Το τρίτο, κατά φθίνουσα σειρά ποσότητας, αέριο ισότοπο του υδρογόνου στη φύση, είναι το λεγόμενο **τρίτιο (^3H ή ^3T)**, το οποίο αποτελείται από ένα πρωτόνιο, δύο νετρόνια και ένα ηλεκτρόνιο. Το τρίτιο βρίσκεται σε αναλογία στη φύση με τα υπόλοιπα άτομα του υδρογόνου σε έναν συντελεστή της τάξης των 1/10000 άτομα υδρογόνου και είναι ραδιενεργό, με χρόνο ημίσειας ζωής που προσεγγίζει τα 12,4 χρόνια περίπου. Μέχρι σήμερα, εκτός των τριών παραπάνω ισοτόπων που αναφέρθηκαν προηγουμένως, έχει γίνει δυνατό να παραχθούν σε εργαστηριακή κλίμακα μερικά άλλα ισότοπα του υδρογόνου, τα οποία περιλαμβάνουν μέχρι και 6 νετρόνια στον πυρήνα του ατόμου τους [9].

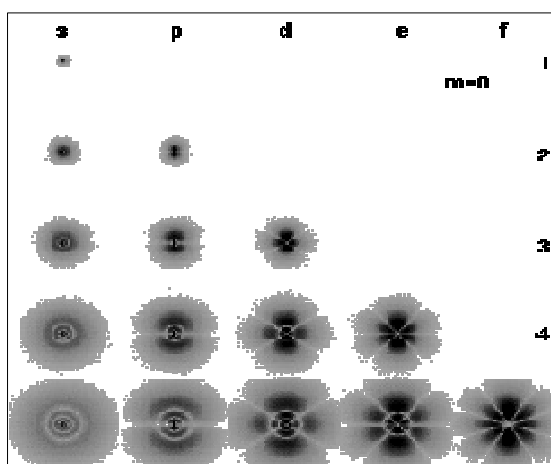
Κατά τη κβαντομηχανική προσέγγιση του μορίου του υδρογόνου (του ^1H του), τα πρωτόνια των δύο ατόμων του, περιβάλλονται από ένα ηλεκτρονικό νέφος 2 ηλεκτρονίων. Η πυκνότητα πιθανότητας του ηλεκτρονικού αυτού νέφους είναι αυξημένη στον χώρο μεταξύ των πρωτονίων των ατόμων του, έτσι ώστε το κάθε ένα από τα άτομα του μορίου του να «θωρακίζεται» από το ομόσημο φορτίο του απέναντι ατόμου του. Η συγκεκριμένη κατάσταση των ατόμων του μορίου του υδρογόνου περιγράφεται ικανοποιητικά μέσω μιας άρτιας κυματοσυνάρτησης (δηλαδή μέσω μιας συμμετρικής συνάρτησης), η αποδίδει την χωρική κατανομή των ηλεκτρονίων των ατόμων του μέσα στο μόριό του. Η συνολική όμως κατανομή των ηλεκτρονίων του μορίου του (δηλαδή το γινόμενο της χωρικής κατανομής τους και της κατανομής τους λόγω των σπιν τους), αναγκαστικά περιγράφεται από μία αντισυμμετρική κυματοσυνάρτηση κατανομής, σύμφωνα και με την **αρχή του Pauli**. Έτσι, η κυματοσυνάρτηση κατανομής η οποία περιγράφει την κατανομή των σπιν των ηλεκτρονίων μέσα στο μόριο του υδρογόνου, θα πρέπει αναγκαστικά κι αυτή να είναι αντισυμμετρική, δηλαδή τα σπιν των ηλεκτρονίων μέσα στο μόριο του υδρογόνου είναι μεταξύ τους αντιπαράλληλα. Στο παρακάτω σχήμα 2.3, φαίνεται η

σχηματική αναπαράσταση του ηλεκτρονικού νέφους γύρω από το μόριο του υδρογόνου. Με έντονο χρώμα γκρι χρώμα απεικονίζεται η αυξημένη πυκνότητα του νέφους των ηλεκτρονίων στον χώρο μεταξύ των δύο ατόμων που αποτελούν το μόριο του υδρογόνου:



Σχήμα 2.1 : Ηλεκτρονικό νέφος γύρω από το μόριο του υδρογόνου. Οι πιο σκούρες περιοχές της εικόνας παριστάνουν μεγαλύτερη ηλεκτρονική πιθανότητα [9].

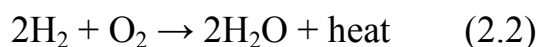
Επίσης, στο παρακάτω σχήμα 2.4, παριστάνεται η πυκνότητα των ηλεκτρονίων του καθενός από τα άτομα του μορίου του υδρογόνου, σε συνάρτηση με την μεταβολή των τιμών του κύριου κβαντικού αριθμού n και του δευτερεύον κβαντικού αριθμού l . Ο μαγνητικός κβαντικός αριθμός m_l και ο κβαντικός αριθμός του spin m_s λαμβάνονται ίσοι με μηδέν:



Σχήμα 2.2 : Ηλεκτρονική πυκνότητα ατόμου υδρογόνου για διάφορες τιμές κβαντικών αριθμών n και l ($m_l = m_s = 0$) [9].

2.4)Χημικές ιδιότητες του υδρογόνου

Το γεγονός ότι, όπως έχουμε αναφέρει παραπάνω, το υδρογόνο σε ελεύθερη αέρια κατάσταση δεν αντιδρά συνήθως με άλλα στοιχεία ή χημικές ενώσεις, οφείλεται κυρίως στην σταθερότητα του χημικού δεσμού μεταξύ των ατόμων των μορίων του, ο οποίος είναι τόσο σταθερός, ώστε να μην επιτρέπει στα μόρια αυτού να διασπαστούν και να αντιδράσουν σαν μεμονωμένα άτομα. Από την άλλη μεριά, όταν το μοριακό υδρογόνο θερμαίνεται πάνω από φλόγα, αντιδρά σε συνθήκες περιβάλλοντος βίαια με το οξυγόνο του ατμοσφαιρικού αέρα και δίνει σαν παράγωγα νερό και θερμότητα σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



Από την αντίδραση αυτή, η οποία προφανώς αποτελεί μία αντίδραση οξείδωσης του υδρογόνου με το ατμοσφαιρικό οξυγόνο, παράγεται, όπως είπαμε, ταυτόχρονα με το νερό και θερμότητα (εξώθερμη αντίδραση). Η θερμότητα αυτή ισούται περίπου με **285.83kJ / mol παραγόμενου H₂O**.

Οι δεσμοί που σχηματίζουν τα άτομα μέσα στο μόριο του υδρογόνου είναι ομοιοπολικής φύσης και χαρακτηρίζονται, όπως είπαμε, από μεγάλη σταθερότητα. Το ίδιο, όσον αφορά την ομοιοπολική τους φύση, ισχύει και για τους δεσμούς που σχηματίζονται μεταξύ των ατόμων του υδρογόνου και μεταξύ των ατόμων άλλων στοιχείων μέσα στις διάφορες χημικές ενώσεις. Κάτι τέτοιο συμβαίνει για παράδειγμα μεταξύ των ατόμων του μορίου του H₂O, στο οποίο τα δύο άτομα H που περιέχει ενώνονται με το ένα και μοναδικό άτομο του O μέσω ομοιοπολικών δεσμών (H–O–H). Επίσης το ίδιο παρατηρούμε και στο μόριο του μεθανίου (CH₄) που σχηματίζεται κατά την ένωση του υδρογόνου με τον άνθρακα, στο οποίο τα τέσσερα άτομα του H σχηματίζουν 4 ομοιοπολικούς δεσμούς με το μοναδικό άτομο του C. Ως προς την σταθερότητά τους, οι ομοιοπολικοί δεσμοί που σχηματίζουν τα άτομα του υδρογόνου με τα άτομα άλλων στοιχείων μέσα στις διάφορες χημικές ενώσεις, δεν είναι πάντοτε πολύ ισχυροί και γι' αυτό συχνά διασπώνται σχετικά εύκολα. Κάτι τέτοιο παρατηρείται κατά κανόνα στην περίπτωση των ομοιοπολικών δεσμών που σχηματίζονται μεταξύ του υδρογόνου και διαφόρων άλλων ατόμων μέσα στα μόρια των οξέων. Έτσι, για παράδειγμα, στο μόριο του μεθανικού οξέως (CH₃COOH), το υδρογόνο σχηματίζει εξαιρετικά ασταθείς ομοιοπολικούς δεσμούς με τα άτομα του C και του O, με αποτέλεσμα όταν το μεθανικό οξύ διαλυθεί στο νερό, να διασπάται εύκολα σε αρνητικά και θετικά ιόντα (CH₃COO⁻ και H⁺). Να αναφερθεί τέλος, ότι το υδρογόνο σε ορισμένες περιπτώσεις μπορεί να σχηματίσει και δεσμούς ιοντικής φύσης με ορισμένα στοιχεία, κάτι που

συμβαίνει για παράδειγμα κατά την αντίδρασή του με το χλώριο και τον σχηματισμό του HCl .

Μια τρίτη κατηγορία δεσμών που μπορεί να σχηματίσει το υδρογόνο με άτομα άλλων χημικών στοιχείων και η οποία συναντιέται μόνο σ' αυτό, είναι οι λεγόμενοι **δεσμοί υδρογόνου (hydrogen bonds)**. Τα διάφορα άλλα χημικά στοιχεία με τα οποία το υδρογόνο μπορεί να σχηματίσει αυτούς τους δεσμούς υδρογόνου είναι τα: O , S , N , F και Cl. Η ενέργεια του συγκεκριμένου δεσμού είναι σχετικά μικρή. Δεσμοί υδρογόνου σχηματίζονται επίσης και μεταξύ των διαφορετικών μορίων των χημικών ενώσεων που περιέχουν στο μόριό τους το υδρογόνο και κάποιο από τα παραπάνω στοιχεία. Χαρακτηριστικότερο γι' αυτό παράδειγμα, αποτελούν τα μόρια του H₂O σε χαμηλές θερμοκρασίες, τα οποία υπό τις συνθήκες αυτές ενώνονται μεταξύ τους μέσω δεσμών υδρογόνου σε συμπλέγματα μορίων H₂O. Ο δεσμός του υδρογόνου, σαν χημικός δεσμός, κατά το μεγαλύτερο του μέρος οφείλεται σε δυνάμεις **Van Der Waals**, ενώ κατά ένα μικρότερο ποσοστό έχουμε και συμμετοχή δυνάμεων καθαρά χημικού δεσμού [10].

Να αναφερθεί τέλος, ότι στις χημικές ιδιότητες του υδρογόνου ανήκει και το γεγονός, ότι όταν αυτό βρεθεί κάτω το από πολύ μεγάλη πίεση ($1,5 \cdot 10^6 \text{ atm}$) και θερμοκρασία ($3000^\circ\text{C} \div 5000^\circ\text{C}$), μπορεί να συμπεριφερθεί σαν μέταλλο, αντανακλώντας το φως και γινόμενος αγωγός του ηλεκτρικού ρεύματος.

2.5)Θερμοφυσικές ιδιότητες του υδρογόνου

Οι ιδιότητες της ύλης που συνδέονται με τη μετάδοση της θερμότητας, συνήθως χαρακτηρίζονται σαν **θερμοφυσικές ιδιότητες**. Αυτές διακρίνονται σε δύο κατηγορίες: τις **θερμοδυναμικές ιδιότητες** και τις **ιδιότητες μεταφοράς**.

Στην πρώτη κατηγορία συγκαταλέγονται ιδιότητες όπως η **ειδική θερμοχωρητικότητα** και η **πυκνότητα**, ενώ στη δεύτερη κατηγορία ιδιότητες όπως ο **συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας k**, που σχετίζεται άμεσα με την αγωγή θερμότητας και η **κινηματική συνεκτικότητα ν** που σχετίζεται με τη συναγωγή της θερμότητας.

Κάθε υλικό (απλό ή σύνθετο), χαρακτηρίζεται από διάφορες θερμοφυσικές φάσεις στο εσωτερικό της μάζας του. Γενικά, ως **(θερμοφυσική) φάση**, ορίζεται η ομογενής περιοχή της μάζας ενός υλικού, η οποία διαφέρει σε δομή ή σύσταση από κάποια άλλη γειτονική της περιοχή μέσα στη μάζα του. Σε κάθε σταθερό υλικό, κάτω από κατάλληλες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας και ανάλογα με τη μέθοδο που έχει ακολουθηθεί για την παρασκευή του, μπορούν να σχηματιστούν περισσότερες από μία ομογενείς περιοχές της μάζα του,

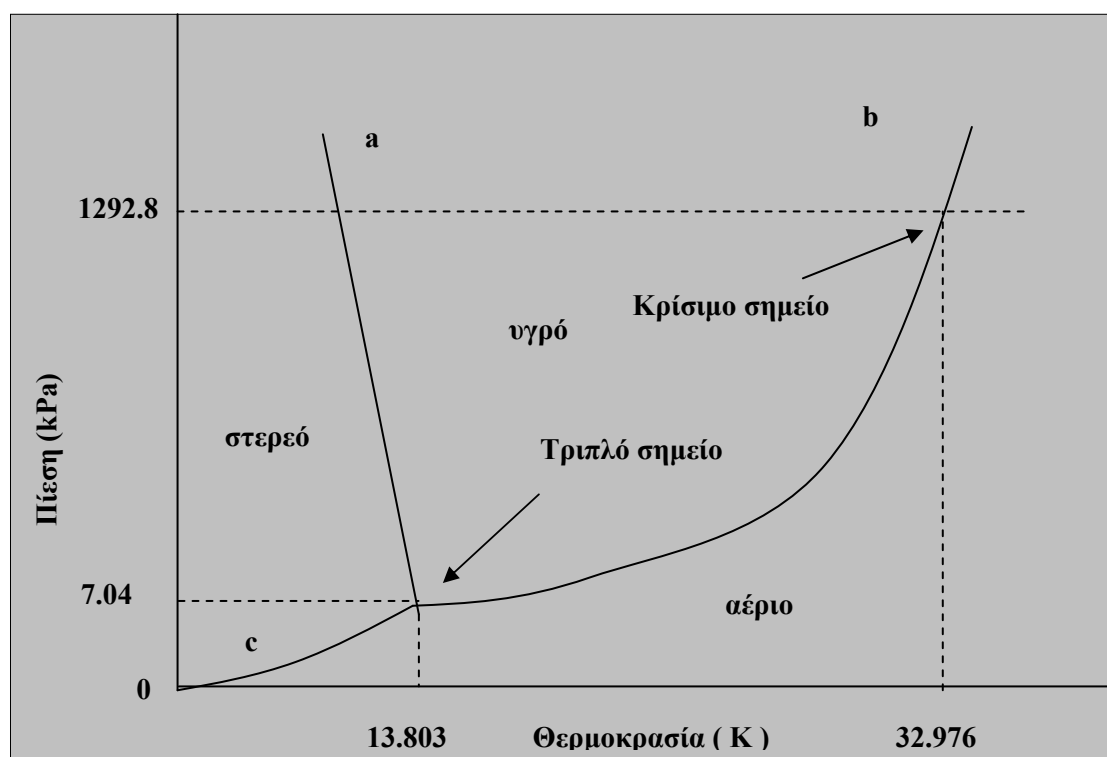
δηλαδή περισσότερες από μία φάσεις του. Οι διαφορετικές αυτές φάσεις βρίσκονται πάντα σε ισορροπία μεταξύ τους, χωρίς να παρατηρούνται κάποιες αλλαγές στη σύστασή τους σε συνάρτηση με το χρόνο, δηλαδή αποτελούν καταστάσεις μακροσκοπικής σταθερότητας του υλικού.

Η ισορροπία των διαφόρων θερμοφυσικών φάσεων στο εσωτερικό της μάζας ενός σταθερού υλικού περιγράφεται από τον **νόμο του Gibbs**, ο οποίος αποδίδεται μαθηματικά με την παρακάτω ισότητα:

$$F = C - P + 2 \quad (2.3)$$

Όπως προκύπτει από την παραπάνω ισότητα, οι βαθμοί ελευθερίας F ενός οποιουδήποτε διαλύματος που αποτελείται από ένα ή περισσότερα διαφορετικά υλικά σε ισορροπία διαφορετικών φάσεων μεταξύ τους, είναι συνάρτηση του αριθμού C των υλικών αυτών και του αριθμού των φάσεών τους P μέσα στο συγκεκριμένο διάλυμα.

Αναφερόμενοι τώρα στο υδρογόνο μπορούμε να πούμε, ότι ανάλογα με τις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας στις οποίες βρίσκεται, μπορεί να υπάρξει σε τρεις διαφορετικές φάσεις (υγρή, αέρια και στερεή). Οι φάσεις αυτές μπορούν να εμφανιστούν και ταυτόχρονα στη μάζα του σε θερμοδυναμική ισορροπία μεταξύ τους, ανάλογα πάλι με τις συνθήκες της πίεσης και της θερμοκρασίας. Στο παρακάτω σχήμα 2.5, απεικονίζεται προσεγγιστικά το διάγραμμα σχηματισμού των διαφόρων φάσεων που μπορούν να υπάρξουν σε θερμοδυναμική ισορροπία μεταξύ τους μέσα στη μάζα μιας ορισμένης ποσότητας υδρογόνου, όταν η πίεση και η θερμοκρασία αυτού μεταβάλλονται:



Σχήμα 2.3: Διάγραμμα πίεσης, θερμοκρασίας και διαφορετικών θερμοφυσικών φάσεων σε ισορροπία για το υδρογόνο [11].

Όπως παρατηρούμε από το παραπάνω διάγραμμα, τόσο η στερεά όσο και η υγρή και η αέρια φάση του υδρογόνου χαρακτηρίζονται από συγκεκριμένες περιοχές πίεσης και θερμοκρασίας πάνω στο διάγραμμα. Οι τρεις αυτές φάσεις οριοθετούνται από τρεις αντίστοιχες καμπύλες (τις a, b και c στο σχήμα), οι οποίες παριστάνουν η καθεμία τους ισόογκη μεταβολή. Πάνω σε κάθε μία από αυτές τις καμπύλες, το υδρογόνο συνυπάρχει σαν «διάλυμα» δύο φάσεών του, οι οποίες χαρακτηρίζουν και τις περιοχές εκτός της εκάστοτε καμπύλης. Η συγκεκριμένη κατάσταση παραμένει αμετάβλητη σε όλο το μήκος κάθε καμπύλης. Στις περιοχές που βρίσκονται εκτός των τριών καμπυλών του παραπάνω διαγράμματος, το υδρογόνο χαρακτηρίζεται από μία και μοναδική φάση (μονοφασικές περιοχές του διαγράμματος) και μόνο σε ένα και μοναδικό σημείο του διαγράμματος, στο οποίο οι τρεις καμπύλες συναντιούνται μεταξύ τους, μπορεί να συνυπάρξει και με τις τρεις διαφορετικές του φάσεις. Οι τρεις διαφορετικές καμπύλες μεταβολής που οριοθετούν τις τρεις μονοφασικές περιοχές του υδρογόνου στο παραπάνω διάγραμμα έχουν την εξής ονομασία:

1. Καμπύλη a: Ονομάζεται **καμπύλη τήξης** και το υδρογόνο βρίσκεται πάνω σ' αυτή με την μορφή διφασικού διαλύματος στερεής και υγρής φάσης.

2. Καμπύλη b: Ονομάζεται **καμπύλη εξάτμισης** και το υδρογόνο βρίσκεται πάνω σ' αυτή με την μορφή διφασικού διαλύματος αέριας και υγρής φάσης.

3. Καμπύλη c: Ονομάζεται **καμπύλη εξάχνωσης** και το υδρογόνο βρίσκεται πάνω σ' αυτή με τη μορφή διφασικού διαλύματος στερεής και αέριας φάσης.

Στο ένα και μοναδικό σημείο στο οποίο οι παραπάνω καμπύλες συναντιούνται μεταξύ τους, το υδρογόνο, όπως είπαμε, υπάρχει σαν διάλυμα και των τριών του φάσεων, δηλαδή της αέριας της στερεής και της υγρής του φάσης. Το μοναδικό αυτό σημείο ονομάζεται και **τριπλό σημείο** και χαρακτηρίζεται από θερμοκρασία $T = 13.803 \text{ K}$ και πίεση $P = 7.04 \text{ kPa}$, όπως απεικονίζεται και στο παραπάνω διάγραμμα. Στο τριπλό σημείο, οι τρεις διαφορετικές φάσεις του υδρογόνου βρίσκονται σε ισορροπία μεταξύ τους (οπότε στον νόμο του Gibbs θα έχουμε $P=3$), ενώ το όλο διάλυμά τους αποτελείται προφανώς από μια και μοναδική συνιστώσα (από το μοναδικό δομικό συστατικό του, δηλαδή το υδρογόνο), άρα $C=1$. Επομένως από τον νόμο των φάσεων του Gibbs θα έχουμε ότι:

$$F = C - P + 2 \Rightarrow F = 1 - 3 + 2 \Rightarrow F = 0 \quad (2.4)$$

Συμπεραίνουμε δηλαδή, ότι στο τριπλό σημείο, οι βαθμοί ελευθερίας του τριφασικού διαλύματος του υδρογόνου είναι ίσοι με 0. Επομένως στο σημείο αυτό, καμιά από τις μεταβλητές (πίεση ή θερμοκρασία) του τριφασικού του διαλύματος δεν μπορεί να μεταβληθεί ανεξάρτητα η μία από την άλλη, έτσι ώστε οι τρεις φάσεις του να συνεχίσουν να συνυπάρχουν σε ισορροπία μεταξύ τους. Αυτό σημαίνει, ότι στη μάζα μιας οποιασδήποτε ποσότητας υδρογόνου δεν μπορεί να υπάρξει κάποια θερμοδυναμική κατάσταση, πέραν του τριπλού σημείου, στην οποία το υδρογόνο να συνυπάρξει σαν διάλυμα και των τριών του θερμοφυσικών φάσεων.

Ένα άλλο σημαντικό σημείο που χαρακτηρίζει το διάγραμμα πίεσης, θερμοκρασίας και μεταβολής των φάσεων του υδρογόνου που απεικονίζεται στο παραπάνω σχήμα 2.3, είναι και το λεγόμενο **κρίσιμο σημείο**. Το κρίσιμο σημείο αντιπροσωπεύει για το υδρογόνο τη χαμηλότερη τιμή πίεσης και θερμοκρασίας στην οποία μπορούν να συνυπάρξουν σε ισορροπία μεταξύ τους δύο συγκεκριμένες φάσεις του: η υγρή του και η αέρια του φάση. Το συγκεκριμένο σημείο έχει σαν θερμοδυναμικές τιμές: Θερμοκρασία: $T = 32.976 \text{ K}$ και Πίεση: $P = 1292.8 \text{ kPa}$.

Για υψηλότερες τιμές πίεσης και θερμοκρασίας από αυτές που επικρατούν στο κρίσιμο σημείο του υδρογόνου, η αλλαγή φάσης στο εσωτερικό της μάζας του δεν μπορεί να γίνει πλέον διακριτή, οπότε μιλάμε για την περιοχή του όπου αυτό υπάρχει σαν «καθαρό ρευστό» (υγρό ή αέριο, ανάλογα με τις τιμές της πίεσης και της θερμοκρασίας που επικρατούν στη μάζα του).

Με το κρίσιμο σημείο ολοκληρώνεται η εξέταση του διαγράμματος πίεσης, θερμοκρασίας και μεταβολής των φάσεων του υδρογόνου. Στην συνέχεια θα ακολουθήσουν τέσσερις πίνακες με τα σημαντικότερα μεγέθη που χαρακτηρίζουν την θερμοφυσική συμπεριφορά του υδρογόνου, ξεκινώντας από τις τιμές τους για **κανονικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας (Κ.Σ.Π.Θ.: $P = 101.325 \text{ kPa}$ ή 14.7 psia και $T = 273.15 \text{ K}$ ή $-160.426 \text{ }^\circ\text{F}$)** και συνεχίζοντας ισόογκα, μειώνοντας διαδοχικά τις τιμές της πίεσης και της θερμοκρασίας, μέχρι το τριπλό σημείο του υδρογόνου, δηλαδή μέχρι το σημείο στο οποίο υφίσταται σαν τριφασικό διάλυμα (αέριο, υγρό και στερεό).

Στους παρακάτω πίνακες, οι μονάδες των μεγεθών είναι υπολογισμένες σε δύο συστήματα μέτρησης: στο **Διεθνές Σύστημα Μονάδων (Systeme Internationale, S.I.)** και στο **Αγγλοσαξονικό Σύστημα Μονάδων**. Τα στοιχεία των πινάκων προέρχονται από τους Κανονισμούς Ασφαλείας για το υδρογόνο και τα συστήματα του υδρογόνου που πιστοποιήθηκαν από τη NASA για το έτος 2005[12]:

ΚΑΝΟΝΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΠΙΕΣΗΣ ΚΑΙ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ (Θερμοκρασία 273.15 K ή -160.426 °F και Πίεση 101.325 kPa ή 14.7 psia)		
Ιδιότητες	Ευρωπαϊκές μονάδες μέτρησης	Αγγλοσαξονικές μονάδες μέτρησης
Πυκνότητα αέριου H ₂ , ρ σε Κ.Σ.Π.Θ.	83.764 g/m ³	0.00523 lbm/ft ³
Πυκνότητα αέρα σε Κ.Σ.Π.Θ. (προς σύγκριση)	1,198 g/m ³	0.0749 lbm/ft ³
Ειδική θερμότητα υπό σταθερή πίεση, C _p	14.89 kJ/kg·K	3.559 Btu/lbm·°R
Συντελεστής ενεργότητας, γ = C _p /C _v	1.383	1.383
Ενθαλπία, H	4097.7 kJ/kg	1762.8 Btu/lbm
Εσωτερική ενέργεια, U	2888.0 kJ/kg	1242.5 Btu/lbm
Εντροπία, S	64.44 kJ/kg·K	15.40 Btu/lbm·°R
Ταχύτητα του ήχου, ω (αδιαβατικά)	1294 m/s	4246 ft/s
Ιξώδες, η	8.81 μPa·s	0.00881 centipoise
Θερμική αγωγιμότητα, k	19.14 mW/m·K	0.111 Btu/ft·h·°R
Βαθμός διαμοριακού δυναμικού, ε	1.00026	
Παράγοντας συμπίεστικότητας, Z	1.0006	
Συντελεστής διάθλασης, IR	1.00012	

Πίνακας 2.1

ΚΡΙΣΙΜΟ ΣΗΜΕΙΟ		
Ιδιότητες	Ευρωπαϊκές μονάδες μέτρησης	Αγγλοσαξονικές μονάδες μέτρησης
Θερμοκρασία, T	32.976 K	-400.6 °F
Πίεση, P	1,292.8 kPa	187.5 psia
Πυκνότητα, ρ	31.43 kg/m ³	1.96 lbm/ft ³
Ειδική θερμότητα κορεσμού, C _σ	Πολύ μεγάλη	
Ειδική θερμότητα υπό σταθερή πίεση, C _p	Πολύ μεγάλη	
Συντελεστής ενεργότητας, γ = C _p /C _v	Μεγάλη	
Ενθαλπία, H	38.49 kJ/kg	16.56 Btu/lbm
Εσωτερική ενέργεια, U	2.83 kJ/kg	1.22 Btu/lbm
Εντροπία, S	17.6 kJ/kg·K	4.20 Btu/lbm·°R
Ταχύτητα του ήχου, ω (αδιαβατικά)	350 m/s	1148 ft/s
Ιξώδες, η	3.5 μPa·s	0.0035 centipoise
Θερμική αγωγιμότητα, k	Σχεδόν άπειρη	
Βαθμός διαμοριακού δυναμικού, ε	1.098	
Παράγοντας συμπίεστικότητας, Z	0.3025	

Πίνακας 2.2

ΚΑΝΟΝΙΚΟ ΣΗΜΕΙΟ ΒΡΑΣΜΟΥ		
Ιδιότητες	Ευρωπαϊκές μονάδες μέτρησης	Αγγλοσαξονικές μονάδες μέτρησης
Κανονική θερμοκρασία βρασμού, T	20.268 K	-423.2 °F
Πίεση, P	101.3 kPa	14.696 psia
Πυκνότητα, ρ		
αέριος φάσης H ₂	1.338 kg/m ³	0.0835 lbm/ft ³
υγρής φάσης H ₂	70.78 kg/m ³	4.42 lbm/ft ³
Θερμότητα αεριοποίησης	445.6 kJ/kg	191.7 Btu/lbm
Ειδική θερμότητα κορεσμού, C _σ		
αέριος φάσης H ₂	-16.51 kJ/kg·K	-3.95 Btu/lbm·°R
υγρής φάσης H ₂	9.38 kJ/kg·K	2.24 Btu/lbm·°R
Ειδική θερμότητα υπό σταθερή πίεση, C _p		
αέριος φάσης H ₂	12.15 kJ/kg·K	2.904 Btu/lbm·°R
υγρής φάσης H ₂	9.688 kJ/kg·K	2.315 Btu/lbm·°R
Συντελεστής ενεργότητας γ = C _p /C _v		
αέριος φάσης H ₂	1.869	
υγρής φάσης H ₂	1.688	
Ενθαλπία, H		
αέριος φάσης H ₂	189.3 kJ/kg	81.5 Btu/lbm
υγρής φάσης H ₂	-256.3 kJ/kg	-110.2 Btu/lbm
Εσωτερική ενέργεια, U		
αέριος φάσης H ₂	113.6 kJ/kg	48.87 Btu/lbm
υγρής φάσης H ₂	-257.7 kJ/kg	-110.9 Btu/lbm
Εντροπία, S		
αέριος φάσης H ₂	29.97 kJ/kg·K	7.162 Btu/lbm·°R
υγρής φάσης H ₂	7.976 kJ/kg·K	1.906 Btu/lbm·°R
Ταχύτητα του ήχου, ω (αδιαβατικά)		
αέριος φάσης H ₂	355 m/s	1165 ft/s
υγρής φάσης H ₂	1093 m/s	3586 ft/s
Ιξώδες, η		
αέριος φάσης H ₂	1.1 μPa·s	0.0011 centipoise
υγρής φάσης H ₂	13.2 μPa·s	0.0132 centipoise
Θερμική αγωγιμότητα, k		
αέριος φάσης H ₂	1.69 mW/m·K	0.00977 Btu/ft·h·°R
υγρής φάσης H ₂	9.9 mW/m·K	0.0572 Btu/ft·h·°R
Βαθμός διαμοριακού δυναμικού, ε		
αέριος φάσης H ₂	1.0040	
υγρής φάσης H ₂	1.230	
Παράγοντας συμπίεστικότητας, Z		
αέριος φάσης H ₂	0.9061	
υγρής φάσης H ₂	0.01712	
Συντελεστής διάθλασης, IR	1.110	

Πίνακας 2.3

ΤΡΙΠΛΟ ΣΗΜΕΙΟ ΣΥΝΥΠΑΡΞΕΩΣ ΑΕΡΙΑΣ, ΥΓΡΗΣ ΚΑΙ ΣΤΕΡΕΗΣ ΦΑΣΗΣ		
Ιδιότητες	Ευρωπαϊκές μονάδες μέτρησης	Αγγλοσαξονικές μονάδες μέτρησης
Θερμοκρασία, T	13.803 K	-434.8 °F
Πίεση, P	7.04 kPa	1.02 psia
Πυκνότητα, ρ		
αέριος φάσης H ₂	0.1258 kg/m ³	0.00784 lbm/ft ³

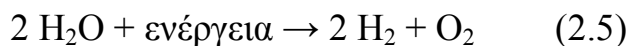
υγρής φάσης H ₂	77.03 kg/m ³	4.81 lbm/ft ³
στερεής φάσης H ₂	86.50 kg/m ³	5.40 lbm/ft ³
Θερμότητα τήξης	58.29 kJ/kg	25.08 Btu/lbm
Θερμότητα αεριοποίησης	449.17 kJ/kg	193.2 Btu/lbm
Θερμότητα στερεοποίησης	507.39 kJ/kg	218.3 Btu/lbm
Ειδική θερμότητα κορεσμού, C_σ		
αέριος φάσης H ₂	-23.28 kJ/kg·K	-5.57 Btu/lbm·°R
υγρής φάσης H ₂	6.87 kJ/kg·K	1.64 Btu/lbm·°R
στερεής φάσης H ₂	2.84 kJ/kg·K	0.679 Btu/lbm·°R
Ειδική θερμότητα υπό σταθερή πίεση, C_p		
αέριος φάσης H ₂	10.52 kJ/kg·K	2.513 Btu/lbm·°R
υγρής φάσης H ₂	6.513 kJ/kg·K	1.557 Btu/lbm·°R
Ενθαλπία, H		
αέριος φάσης H ₂	140.3 kJ/kg	60.4 Btu/lbm
υγρής φάσης H ₂	-308.9 kJ/kg	-132.9 Btu/lbm
στερεής φάσης H ₂	-367.2 kJ/kg	-158.0 Btu/lbm
Εσωτερική ενέργεια, U		
αέριος φάσης H ₂	84.23 kJ/kg	36.24 Btu/lbm
υγρής φάσης H ₂	-309.0 kJ/kg	-132.9 Btu/lbm
στερεής φάσης H ₂	-367.3 kJ/kg	-158.0 Btu/lbm
Εντροπία, S		
αέριος φάσης H ₂	37.52 kJ/kg·K	8.967 Btu/lbm·°R
υγρής φάσης H ₂	20.16 kJ/kg·K	1.186 Btu/lbm·°R
στερεής φάσης H ₂	0.739 kJ/kg·K	0.177 Btu/lbm·°R
Ταχύτητα του ήχου, ω (αδιαβατικά)		
αέριος φάσης H ₂	305 m/s	1001 ft/s
υγρής φάσης H ₂	1273 m/s	4177 ft/s
Ιξώδες, η		
αέριος φάσης H ₂	0.74 μPa·s	0.00074 centipoise
υγρής φάσης H ₂	26.0 μPa·s	0.026 centipoise
Θερμική αγωγιμότητα, k		
αέριος φάσης H ₂	1.24 μW/m·K	0.00717 Btu/ft·h·°R
υγρής φάσης H ₂	7.3 μW/m·K	0.0422 Btu/ft·h·°R
στερεής φάσης H ₂	90 μW/m·K	0.52 Btu/ft·h·°R
Βαθμός διαμοριακού δυναμικού, ε		
αέριος φάσης H ₂	1.00038	
υγρής φάσης H ₂	1.252	
στερεής φάσης H ₂	1.286	
Παράγοντας συμπίεστότητας, Z		
αέριος φάσης H ₂	0.9850	
υγρής φάσης H ₂	0.001606	

Πίνακας 2.4

2.6) Γενικές μέθοδοι παρασκευής του υδρογόνου και κυριότερες χρήσεις του σήμερα

Το γεγονός, ότι το υδρογόνο σε ελεύθερη μορφή, απαντιέται μέσα στην ατμόσφαιρα της γης μόνο σε ελάχιστες ποσότητες, γεγονός που οφείλεται όπως έχουμε αναφέρει στην πολύ μικρή πυκνότητα της αέριος του κατάστασης, θέτει το πρόβλημα της παρασκευής του με διάφορες μεθόδους με τεχνητό τρόπο. Οι μέθοδοι με τις οποίες αυτό μπορεί να

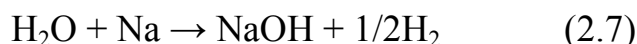
παρασκευαστεί είναι πολλές και οι περισσότερες από αυτές περιέχουν τη διαδικασία της υδρόλυσης στην εξέλιξή τους. Κατά τη συγκεκριμένη διαδικασία, το υδρογόνο παρασκευάζεται μέσω της διάσπασης των μορίων του νερού σε υδρογόνο και οξυγόνο σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



Μερικές από τις γνωστότερες διαδικασίες τεχνικές μεθόδους παρασκευής του υδρογόνου σήμερα, είναι και οι παρακάτω [6]:

- Από το φυσικό αέριο ή το φωταέριο, με κλασματική διαπίδυση.

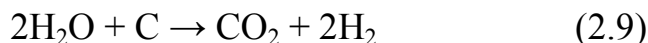
- Με την επίδραση του νερού «εν ψυχρώ» σε νάτριο:



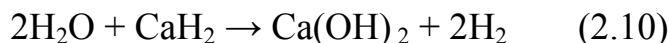
- Με την επίδραση υπέρθερμων υδρατμών σε διάπυρο σίδηρο:



- Με την επίδραση υπέρθερμων υδρατμών σε διάπυρο άνθρακα:



- Με την επίδραση νερού σε υδρίδιο του ασβεστίου:



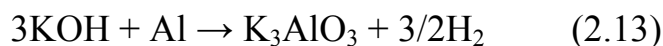
- Με την ηλεκτρόλυση του νερού:



- Από τα οξέα, με αντικατάσταση του H από άτομα κάποιου μετάλλου:



- Από τις βάσεις με την επίδραση άλλων επαμφοτεριζόντων στοιχείων:



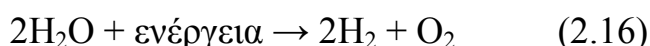
- Με πυρόλυση του μεθανίου:



- Με επίδραση του νερού στο μεθάνιο παρουσία νικελίου ως καταλύτη:



- Με υδρόλυση του νερού στους 5000°C:



Θα πρέπει να τονιστεί, ότι από τις παραπάνω μεθόδους παρασκευής του υδρογόνου, μόνο ορισμένες από αυτές μπορούν να χαρακτηριστούν σαν «εμπορικά» αξιοποιήσιμες μεθόδους παρασκευής του. Κι αυτό γιατί, όπως εξάλλου ισχύει και για τα περισσότερα υλικά, προκειμένου να χρησιμοποιηθεί μια οποιαδήποτε μέθοδος παρασκευής στο εμπόριο, θα πρέπει αυτή να χαρακτηρίζεται από προσβάσιμες απαιτήσεις στις αναγκαίες ποσότητες του βασικού υλικού της, στο κόστος πραγματοποίησής της και στην απαιτούμενη ενέργεια που χρειάζεται για την εφαρμογής της. Για το λόγο αυτό, από τις παραπάνω μεθόδους παρασκευής του υδρογόνου, μόνο κάποιες από αυτές μπορούν να χαρακτηριστούν ως «εμπορικά» αξιοποιήσιμες και να χρησιμοποιηθούν μαζικά για την παραγωγή αυτού. Ενδεικτικά, οι διάφορες «εμπορικές» μέθοδοι παρασκευής του υδρογόνου, χωρίζονται σε 3 βασικές κατηγορίες: τις **θερμοχημικές**, τις **ηλεκτρολυτικές** και τις **φωτολυτικές**. Περισσότερα όμως πάνω σ' αυτό το θέμα θα πούμε και στο επόμενο Κεφάλαιο 3. Στην συνέχεια θα αναφέρουμε κάποιες από τις σημαντικότερες χρήσεις του υδρογόνου στις μέρες μας [13]:

- Το υδρογόνο χρησιμοποιείται σε μεγάλες ποσότητες από τη χημική βιομηχανία για την παρασκευή αμμωνίας, μεθανίου και μεθανόλης και σε μικρότερες για την παρασκευή των διαφόρων βενζινών και του μυρμηγκικού οξέως. Οι προηγούμενες ουσίες, χρησιμοποιούνται στη συνέχεια για την παρασκευή διαφόρων άλλων παραγώγων ουσιών, όπως για παράδειγμα λιπασμάτων, εκρηκτικών, αντιψυκτικών κ.τ.λ..
- Το υδρογόνο χρησιμοποιείται ευρύτατα στην τεχνολογία των τροφίμων για την παρασκευή διαφόρων υδρογονανθράκων.
- Η επιστήμη της φυσικής αξιοποιεί το υδρογόνο για τη μελέτη των στοιχειωδών σωματιδίων.

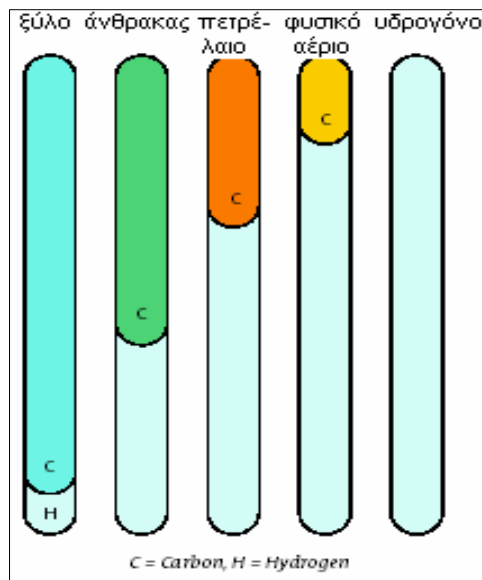
και

- Με τη μορφή υγρού, το υδρογόνο εφαρμόζεται στη μελέτη της υπεραγωγιμότητας των υλικών.

2.7) Το υδρογόνο ως ενεργειακό καύσιμο - Οικονομία του υδρογόνου

Όπως έχουμε ήδη αναφέρει, το υδρογόνο έχει μία σημαντική ιδιότητα που μπορεί να χρησιμοποιηθεί με ωφέλιμο τρόπο: Μπορεί να αποτελέσει πρώτη ύλη, δηλαδή «καύσιμο», για την παραγωγή ενέργειας.

Όπως έχει αποδείξει η ιστορία, ο άνθρωπος κατά την διάρκεια της εξέλιξής του, έχει χρησιμοποιήσει διάφορες πηγές ενέργειας οι οποίες περιείχαν αφενός σαν βασικό συστατικό τους τον άνθρακα, αλλά αφετέρου σε ολόένα και μικρότερες περιεκτικότητες στο εσωτερικό τους. Από τον ξυλάνθρακα (ξύλο) για παράδειγμα που αποτέλεσε την κύρια πηγή ενέργειας της ανθρωπότητας στην Αρχαιότητα, στον γαιάνθρακα κατά την διάρκεια της Βιομηχανικής Επανάστασης και στο πετρέλαιο κατά την Σύγχρονη Εποχή, ο άνθρωπος χρησιμοποίησε τον άνθρακα σαν βασικό μέσο παραγωγής της αναγκαίας του ενέργειας, με τη μορφή των διαφόρων φυσικών πηγών του που του ήταν κάθε φορά περισσότερο εύκολα προσβάσιμες σ' αυτόν. Επιπλέον, η εξέλιξη και ανάπτυξη των τεχνολογικών του εφευρέσεων, τον οδήγησαν να αναζητεί συνεχώς νέες πηγές άνθρακα, οι οποίες, όπως είπαμε, περιείχαν όλο και λιγότερο αυτόν σαν βασικό συστατικό στη μάζα τους. Ποτέ όμως, οποιοδήποτε καύσιμο που χρησιμοποιήθηκε από τον άνθρωπο για την μαζική παραγωγή ενέργειας του δεν περιείχε στη μάζα του μηδενικές ποσότητες από άνθρακα και αυτό συνεχίζεται έως τις μέρες μας με τη μαζική χρησιμοποίηση των διαφόρων ορυκτών καυσίμων (π.χ. πετρέλαιο, φυσικό αέριο, γαιάνθρακας) από τον σύγχρονο πολιτισμό για την παραγωγή ενέργειας. Το υδρογόνο, απ' αυτή τη σκοπιά, αποτελεί πράγματι μια τομή για την ιστορική εξέλιξη της ενεργειακής παραγωγής από τον άνθρωπο, μιας και είναι ουσιαστικά το πρώτο καύσιμο που δεν βασίζεται καθόλου στον άνθρακα [14]. Στο παρακάτω σχήμα, απεικονίζεται ποσοτικά η διαφορετική σύσταση σε περιεκτικότητα σε άνθρακα, των κυριότερων ορυκτών καυσίμων που έχουν χρησιμοποιηθεί ιστορικά από τα αρχαία χρόνια μέχρι σήμερα από τον άνθρωπο, καθώς επίσης και η διαφοροποίηση του υδρογόνου έναντι αυτών, σαν πιθανό μελλοντικό καύσιμο μαζικής παραγωγής ενέργειας:



Σχήμα 2.4: Περιεκτικότητες καυσίμων σε άνθρακα και υδρογόνο [14].

Εκτός από την μηδενική του περιεκτικότητα σε άνθρακα, ένα εξίσου σημαντικό χαρακτηριστικό που παρουσιάζει το υδρογόνο σαν καύσιμο, είναι ότι μπορεί να προσφέρει πολύ μεγαλύτερα ποσά ενέργειας από τα αντίστοιχα ποσά των διαφόρων ορυκτών καυσίμων, τα οποία είναι ικανά να τροφοδοτήσουν τις περισσότερες από τις καθημερινές ανάγκες του ανθρώπου, ξεκινώντας από την ηλεκτροδότηση των σπιτιών και των πόλεων του, την κίνηση των μεταφορικών του μέσων και την ικανοποίηση των μικρότερων καθημερινών του αναγκών (π.χ. οικιακές εργασίες, θέρμανση χώρων κ.τ.λ.) [2].

Χαρακτηριστικό παράδειγμα ηλεκτρομηχανολογικής / χημικής διάταξης παραγωγής ενέργειας από το υδρογόνο, αποτελούν οι λεγόμενες **κυψέλες καυσίμου του (fuel cells)**, οι οποίες χρησιμοποιούν την αντίδραση σύντηξής του με το «καθαρό» οξυγόνο (ή με το οξυγόνο του ατμοσφαιρικού αέρα) και μέσω ηλεκτρόλυσης **παράγουν ηλεκτρική ενέργεια ή θερμότητα**. Μια δεύτερη κατηγορία, θερμοχημικών κυρίως, διατάξεων παραγωγής ενέργειας από το υδρογόνο, αποτελούν οι **μηχανές εσωτερικής καύσης αυτού (MEK υδρογόνου)**, οι οποίες, όσον αφορά την κατασκευή τους, δεν παρουσιάζουν κάποια ιδιαίτερη διαφοροποίηση από τις συμβατικές μηχανές εσωτερικής καύσης των ορυκτών καυσίμων. Όπως και στις κυψέλες καυσίμου, στις MEK υδρογόνου η πρωταρχική μορφή ενέργειας που παράγεται από αυτές είναι είτε ο ηλεκτρισμός είτε η θερμότητα, οι οποίες στη συνέχεια μετατρέπονται σε άλλες δευτερεύουσες μορφές ενέργειας ανάλογα με τις ανάγκες του χρήστη.

Το υδρογόνο μπορεί να βοηθήσει σημαντικά στις ενεργειακές ανάγκες της ανθρωπότητας στο μέλλον, μιας και οι δυνατότητες που υπάρχουν από αυτό για την μαζική παραγωγή ενέργειας είναι πολύ μεγάλες και μάλιστα μέσου ανανεώσιμου τρόπου. Η χρήση του υδρογόνου σαν

ενεργειακό μέσο μπορεί να συνδυαστεί με την εφαρμογή των περισσότερων από τις υπόλοιπες ΑΠΕ (π.χ. ηλιακή και αιολική ενέργεια, υδροηλεκτρισμός κ.λπ.), μέσω των οποίων μπορεί να εξασφαλιστεί η επαρκής ποσότητα παραγωγής του, η οποία επιτυγχάνεται κατά βάση μέσω της παραγωγής του από το νερό (ηλεκτρόλυση), του οποίου και αποτελεί βασικό συστατικό. Ο τρόπος αυτός παραγωγής του υδρογόνου παρουσιάζει ιδιαίτερα ευοίωνες προοπτικές για το μέλλον, μιας και ως γνωστόν, το νερό αποτελεί το πλουσιότερο στοιχείο του πλανήτη μας και υπάρχει άφθονο στα περισσότερα μέρη της γης (είτε σαν συστατικό των ποταμών και των λιμνών, είτε πολύ περισσότερο σαν συστατικό των ωκεανών). Προς το παρόν πάντως, η κύρια μέθοδος παραγωγής του υδρογόνου πραγματοποιείται μέσω της **θερμοχημικής επεξεργασίας του φυσικού αερίου**, μιας και αποτελεί τον οικονομικότερο τρόπο γι' αυτό [15].

Το υδρογόνο, εκτός από υλικό παραγωγής ενέργειας, αποτελεί και ιδανική ανανεώσιμη πηγή ενέργειας (ΑΠΕ), μιας και η ένωσή του στη πράξη με το ατμοσφαιρικό οξυγόνο με σκοπό την παραγωγή ενέργειας, είτε μέσω της ηλεκτρόλυσης είτε μέσω της καύσης του, δημιουργεί ως κύρια υποπαράγωγα της το νερό και τη θερμότητα και δευτερευόντως ορισμένα άλλα αέρια (κυρίως οξείδια του αζώτου), τα οποία όμως βρίσκονται σε πολύ μικρές ποσότητες ώστε να μην επηρεάζουν σημαντικά το περιβάλλον τους. Έτσι το υδρογόνο, μπορεί στο μέλλον να αποτελέσει την κύρια εναλλακτική λύση για την μαζική παραγωγή ενέργειας έναντι των ορυκτών καυσίμων, μιας και αυτή βασίζεται σήμερα κυρίως στην χρησιμοποίηση αυτών (μέσω της καύσης τους). Η πιθανή όμως υιοθέτησή του υδρογόνου ως βασικού ενεργειακού μέσου στο μέλλον, προϋποθέτει και την ριζική μεταστροφή της παγκόσμιας ενεργειακής οικονομίας σε έναν καινούργιο και διαφορετικό τρόπο λειτουργίας της, ο οποίος θα βασίζεται κατά κύριο λόγο σ' αυτό και στις διάφορες τεχνολογίες του. Η νέα αυτή μορφή, χαρακτηρίζεται σήμερα από τους επιστήμονες που ασχολούνται με την τεχνολογία του σαν παγκόσμια **«Οικονομία του υδρογόνου»**. Μεταξύ των άλλων, οι διάφοροι σχεδιασμοί που γίνονται σήμερα όσον αφορά την πιθανή υιοθέτηση της «Οικονομίας του υδρογόνου» στο μέλλον, αφορούν τη μετατόπιση του παρόντος ενεργειακού ενδιαφέροντος της ανθρωπότητας από τα διάφορα δίκτυα μεταφοράς του ηλεκτρισμού και των ορυκτών καυσίμων της, στα καινούργια δίκτυα μαζικής μεταφοράς υδρογόνου είτε σε υγρή είτε σε αέρια μορφή, μέσα από μεγάλους αγωγούς ή μεταφερόμενο πάνω σε δεξαμενές πλοίων (που ήδη υπάρχει).

Το μελλοντικό δίκτυο διανομής του υδρογόνου που προβλέπεται να εφαρμοστεί στο μέλλον, παρουσιάζει ορισμένα θετικά σημεία έναντι του παρόντος δικτύου διανομής της ηλεκτρικής ενέργειας που χρησιμοποιείται σήμερα (δευτερευόντως έναντι του δικτύου διανομής

του πετρελαίου και του φυσικού αερίου), τα οποία μπορούν να συνοψιστούν ως εξής: Η διανομή του υδρογόνου (σε αέρια κυρίως μορφή), θεωρείται πολύ πιο αποδοτική από την διανομή του ηλεκτρισμού μέσω μετασχηματιστών και καλωδίων, ενώ το αέριο υδρογόνο μπορεί επίσης να αποθηκευτεί πιο εύκολα και πιο αποδοτικά από την ηλεκτρική ενέργεια. Υπάρχουν πάντως και ορισμένα μειονεκτήματα, όσον αφορά τη διανομή του υδρογόνου σε αέρια ή υγρή κατάσταση, τα οποία αφορούν κυρίως την δυσκολία κατά την αποθήκευση και διανομή του σε κλειστούς χώρους, λόγω της δυνατότητάς του για εύκολη ανάφλεξη σ' αυτούς. Ένα δεύτερο, μικρότερης σημασίας μειονέκτημα, αφορά το γεγονός, ότι το υδρογόνο σε συνθήκες συνθήκες περιβάλλοντος σαν αέριο είναι άχρωμο και άοσμο, με αποτέλεσμα να είναι εύκολη η διαφυγή του από τα δίκτυα μεταφοράς του προς το περιβάλλον, χωρίς αυτό να γίνει άμεσα αντιληπτό. Το συγκεκριμένο όμως μειονέκτημα μπορεί να λυθεί σχεδόν ουσιαστικά, χρησιμοποιώντας τον τεχνητό χρωματισμό του ή την προσδώση σ' αυτό τεχνητής οσμής, όπως εφαρμόζεται και κατά την διανομή του φυσικού αερίου.

Θα πρέπει επίσης να τονίσουμε, ότι οι νέες τεχνικές μέθοδοι αποθήκευσης του υδρογόνου που έχουν αρχίσει να εξελίσσονται τα τελευταία χρόνια, κυρίως μέσω της αποθήκευσης του μέσα σε στερεά υλικά (π.χ. μεταλλικά υδρίδια και στερεές ενώσεις του με τον άνθρακα) έχουν επίσης αρχίσει να επιφέρουν πολλές λύσεις στο εξίσου σημαντικό, σε σχέση με την διανομή του, πρόβλημα της αποθήκευσής του, με αποτέλεσμα η νέα γενιά τεχνολογιών του στα επόμενα από τώρα χρόνια να μπορεί να βασίζεται σε ασφαλή και αποτελεσματική του αποθήκευση. Ο σχεδιασμός της μελλοντικής «οικονομίας του υδρογόνου», συνδυάζεται σήμερα κυρίως με την ιδέα της **αποκεντρωμένης και τοπικής ενεργειακής μετατροπής του υδρογόνου (local hydrogen generation)**, η οποία μπορεί να ενταχθεί σε κάθε ενεργειακό σύστημα μιας οποιασδήποτε χώρας (ανεξάρτητα από την έκτασή της και τον πληθυσμό της). Κατά την ενεργειακή αυτή μετατροπή, η τοπικά παραγόμενη πλεονάζουσα ενέργεια υδρογόνου από διάφορες ΑΠΕ, π.χ. βιομάζα, Φ/Β κύτταρα, μικρούς υδροστρόβιλους, Α/Γ κ.ά. σε οικίες, αιολικά πάρκα, εγκαταστάσεις ΑΠΕ τοπικών αυτοδιοικήσεων κ.λπ., προβλέπεται ότι θα διοχετεύεται έναντι αμοιβής ή μέσω ανταλλαγής μέσα στο εθνικό δίκτυο της κάθε χώρας. Με τον τρόπο αυτό, θα αποφεύγονται οι διάφορες απώλειες ισχύος που υπάρχουν σήμερα στο εθνικό δίκτυο διανομής ηλεκτρικού ρεύματος αυτών, που ως γνωστόν λειτουργεί κατά πλείστον με «κεντροποιημένο» τρόπο, δηλαδή μέσω παραγωγής και διανομής του ηλεκτρικού ρεύματος από μεγάλους ηλεκτροπαραγωγικούς σταθμούς. Σε αντίθεση δηλαδή με το «κεντροποιημένο» σύστημα παραγωγής και διανομής του ηλεκτρικού ρεύματος που ισχύει σήμερα, το μελλοντικό «αποκεντρωμένο»

ενεργειακό σύστημα του υδρογόνου θα χαρακτηρίζεται σε μεγάλο ποσοστό από την **ενσωματωμένη ενεργειακή μετατροπή αυτού (embedded hydrogen generation)**, δηλαδή την τοπικά ασκούμενη μετατροπή του υδρογόνου σε ενέργεια από τοπικούς σταθμούς παραγωγής του. Το «αποκεντρωμένο» αυτό σύστημα παραγωγής και διανομής του υδρογόνου, εκτός από την αποφυγή απωλειών σε εθνικό επίπεδο, παρουσιάζει το πλεονέκτημα ότι αποτελεί και ένα νέο «καθαρό» σύστημα παραγωγής ενέργειας, το οποίο αξιοποιεί και διάφορες άλλες μορφές ΑΠΕ εκτός από το υδρογόνο.

Για να έχουμε μια εικόνα για τον τρόπο λειτουργίας του αποκεντρωμένου συστήματος διανομής του υδρογόνου, θα αναφέρουμε τα στάδια από τα οποία αυτό αποτελείται, ξεκινώντας από το στάδιο της παραγωγής του μέσω κυρίως διαφόρων ΑΠΕ, μέχρι το στάδιο της κατανάλωσης της ενέργειάς του από τον τελικό αποδέκτη του (τον άνθρωπο) [16]:

1. Το πρώτο στάδιο, περιλαμβάνει την παραγωγή του υδρογόνου, μέσω κατάλληλων τεχνικών, χρησιμοποιώντας γι' αυτό σαν πρώτες ύλες κυρίως το νερό (μέσω της ηλεκτρόλυσης ή της υδρόλυσής του) ή εναλλακτικά τα ορυκτά καύσιμα και εφαρμόζοντας τις διάφορες άλλες τεχνολογίες ΑΠΕ για την παραγωγή του (π.χ. ηλιακή ή αιολική ενέργεια).
2. Το δεύτερο στάδιο, περιλαμβάνει την αποθήκευση του παραχθέντος υδρογόνου του πρώτου σταδίου, με τη βοήθεια διαφόρων φυσικών ή χημικών διεργασιών αποθήκευσής του (π.χ. αποθήκευσή του σε στερεά υλικά).
3. Το τρίτο και τελευταίο στάδιο του «αποκεντρωμένου» συστήματος παραγωγής και διανομής του υδρογόνου, περιλαμβάνει την μετατροπή της εσωτερικής χημικής ενέργειας του υδρογόνου, αρχικά σε ηλεκτρισμό ή θερμότητα και στη συνέχεια σε οποιαδήποτε άλλη μορφή ενέργειας, στο σημείο όπου γίνεται η κατανάλωσή του.

Οι ενεργειακές απαιτήσεις του μέλλοντος μπορούν πράγματι να καλυφθούν από την μαζική χρησιμοποίηση του υδρογόνου ως φορέα ενέργειας, μιας και το υδρογόνο, εκτός από την δυνατότητα που έχει να παράγει σχεδόν «καθαρή» ενέργεια στη πράξη, αποτελεί, όπως έχουμε αναφέρει και το πιο συμφέρον, από άποψη ενεργειακών δυνατοτήτων, καύσιμο σε σχέση με όλα τα ενεργειακά καύσιμα που χρησιμοποιούνται σήμερα. Το γεγονός αυτό απεικονίζεται έκδηλα στον παρακάτω **πίνακα 2.1**, στον οποίο γίνεται μια σύγκριση μεταξύ της παραγωγικής ικανότητας του υδρογόνου σε ενέργεια και της παραγωγικής ικανότητας

των κυριοτέρων σημερινών ενεργειακών καυσίμων που χρησιμοποιούνται από τον άνθρωπο [17],[18]:

Καύσιμο	Υδρογόνο	Φυσικό αέριο	LPG (προπάνιο)	Πετρέλαιο (αργό)	Μεθανόλη	Βενζίνη	Μπαταρίες Μολύβδου
Ενεργειακή πυκνότητα ανά μονάδα βάρους (kwh/kg)*	33.3	13.9	12.9	12.1	5.6	12.7	0.03
Ενεργειακή πυκνότητα ανά μονάδα όγκου (kwh/Lt)	0.53	2.6	7.5	10.8	4.4	8.7	0.09

Σχήμα 2.5 :Συγκριτικά στοιχεία ενεργειακής πυκνότητας μεταξύ του υδρογόνου και των κυριοτέρων από τα σημερινά ενεργειακά καύσιμα.

*το βάρος κάθε καυσίμου αποτελεί το καθαρό βάρος αυτού, χωρίς τον συμψηφισμό κάποιου άλλου βάρους που προστίθεται στο συνολικό του βάρος (π.χ. βάρος εξοπλισμού για την αποθήκευσή του κ.τ.λ.).

Όπως παρατηρούμε από τον παραπάνω πίνακα, το υδρογόνο παρουσιάζει την μεγαλύτερη ενεργειακή πυκνότητα ανά μονάδα βάρους του (33.3 kwh/kg) σε σχέση με αυτή των υπολοίπων (ορυκτών ή μη) ενεργειακών καυσίμων που χρησιμοποιούνται σήμερα. Από την άλλη μεριά όμως, παρουσιάζει και την μικρότερη ενεργειακή πυκνότητα ανά μονάδα όγκου του (0.53 kwh/Lt) σε σχέση με αυτά, γεγονός που οφείλεται στην εξαιρετικά μικρή του αέρια πυκνότητα υπό συνθήκες περιβάλλοντος. Αυτό, όπως θα δούμε και στη συνέχεια, αποτελεί σήμερα το κυριότερο εμπόδιο στην ανάπτυξη της τεχνολογίας του, κυρίως στον τομέα της ασφαλούς και αποτελεσματικής αποθήκευσής του. Όπως όμως έχουμε αναφέρει, τα τελευταία χρόνια γίνονται προσπάθειες να επιλυθεί και το πρόβλημα αυτό, μέσω κυρίως της ανάπτυξης των τεχνικών μεθόδων αποθήκευσής του σε διάφορα υλικά. Τα αποτελέσματα από αυτές τις προσπάθειες έχουν ήδη αρχίσει σιγά – σιγά να γίνονται ορατά.

Ένας επιστημονικός τομέας του οποίου η εφαρμογή αποτελεί το βασικό κλειδί για την ανάπτυξη της τεχνολογίας του υδρογόνου, είναι η επιστήμη **νανομέτρου** (ή η **νανοεπιστήμη**). Αυτό, διότι πολλά υλικά προοριζόμενα για την αποθήκευσή του στη μάζα τους ή και για την κατασκευή βασικών μερών διατάξεων παραγωγής ενέργειάς του (π.χ. μεμβρανών και ηλεκτροδίων από κυψέλες καυσίμου του), βελτιώνουν ριζικά τις επιδόσεις τους, όταν αποκτήσουν νανοκρυσταλλική. Ο λόγος γι' αυτό είναι, ότι όταν τα συγκεκριμένα αυτά υλικά, όταν αντιδρούν στην διάσταση του nm, παρουσιάζουν κάποιες ξεχωριστές ιδιότητες που συντελούν σημαντικά στην απόσπαση ενέργειας από το υδρογόνο. Οι ξεχωριστές αυτές ιδιότητες, προέρχονται κυρίως από τις μεγάλες

επιφάνειες που έχουν οι θεμελιώδη λίθοι τους (κόκκοι), όταν αυτοί βρίσκονται δομημένοι στη διάσταση του nm.

Εξετάζοντας, από την άλλη μεριά, τη χρησιμοποίηση του υδρογόνου σαν μαζικού φορέα ενέργειας σε μακροσκοπική κλίμακα, η μαζική του εφαρμογή, από ενεργειακή και περιβαλλοντική σκοπιά, προφανώς αποτελεί μια εξαιρετικά ελπιδοφόρα λύση για το μέλλον, όσον αφορά το ενεργειακό και περιβαλλοντικό πρόβλημα που σήμερα αντιμετωπίζει η ανθρωπότητα. Ωστόσο, δεν θα πρέπει να ξεχνάμε, ότι η τεχνολογία αξιοποίησης του υδρογόνου σαν ενεργειακό καύσιμο αποτελεί μια σχετικά καινούργια επιστήμη, η οποία μόλις τις τελευταίες δύο δεκαετίες έχει αρχίσει να κάνει τα πρώτα δυναμικά της βήματα. Επομένως, είναι φυσιολογικό να υπάρχουν ακόμα πολλοί τομείς στους οποίους αυτή θα πρέπει να εξελιχτεί περαιτέρω, πριν η μαζική της χρησιμοποίηση εφαρμοστεί και στην πράξη. Υπάρχουν δηλαδή ακόμη αρκετά τεχνολογικά ζητήματα τα οποία πρέπει πρώτα να ξεπεραστούν, πριν το υδρογόνο μπορέσει να αποτελέσει μια αξιόπιστη εναλλακτική λύση έναντι των διαφόρων ορυκτών καυσίμων που κατά πλείστον χρησιμοποιούνται σήμερα για τη μαζική παραγωγή ενέργειας. Ένας σημαντικός τομέας στον οποίο η ενέργεια του υδρογόνου θα πρέπει να κάνει ακόμα αρκετά βήματα, είναι ο τομέας της μαζικής παραγωγής των διαφόρων ενεργειακών τεχνολογιών της σε οικονομική κλίμακα, η οποία προς το παρόν δεν έχει ακόμα επιτευχθεί. Υπάρχουν αρκετά αίτια που συντελούνε σ' αυτό, μεταξύ των οποίων προφανώς βρίσκεται και η κατασκευή μηχανών της οι οποίες θα αποτελούνται από φθηνά και προσβάσιμα υλικά. Η βασικότερη όμως αιτία που συντελεί στην καθυστέρηση της ανάπτυξής της, είναι η κατασκευή ενός μαζικού δικτύου διανομής της ενέργειάς του υδρογόνου, η οποία κατά κύριο λόγο οφείλεται στην υποσκέλιση αυτής από τη χρησιμοποίηση των ορυκτών καυσίμων σαν βασικά μέσα παραγωγής ενέργειας. Ωστόσο, σε διάφορες χώρες ανά το κόσμο έχουν ήδη γίνει βήματα προς αυτή τη κατεύθυνση, κυρίως μέσω της χρησιμοποίησης του υδρογόνου σε διάφορα μεταφορικά μέσα [19]:



Σχήμα 2.6: Αστικό επιβατικό λεωφορείο με κυψέλες καυσίμου υδρογόνου (τέθηκε για πρώτη φορά σε κυκλοφορία το 2006 στην πόλη του Αμβούργου στη Γερμανία).

2.8)Πλεονεκτήματα του υδρογόνου έναντι των συμβατικών πηγών ενέργειας

Στη συνέχεια θα αναφέρουμε συνοπτικά τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζει το υδρογόνο σαν μέσο παραγωγής ενέργειας, έναντι των συμβατικών ορυκτών καυσίμων που χρησιμοποιούνται σήμερα για το σκοπό αυτό [20]:

- Σε σχέση με οποιοδήποτε συμβατικό καύσιμο, το υδρογόνο παρουσιάζει όπως έχουμε πει την μεγαλύτερη ικανότητα παραγωγής ενέργειας ανά μονάδα βάρους του, η οποία ισούται περίπου με 120.7 kJ/kg. Η ενέργεια αυτή, είναι τρεις φορές μεγαλύτερη περίπου από την ενέργεια 1 kg συμβατικής βενζίνης.
- Κατά την καύση του (ή κατά την ηλεκτρόλυσή του μέσα σε κυψέλες καυσίμου), το υδρογόνο παράγει ελάχιστους ρύπους, οι οποίοι είναι πολύ λιγότεροι από αυτούς που παράγονται κατά την καύση των ορυκτών καυσίμων. Όσο περισσότερο «καθαρή» είναι η ποσότητα του υδρογόνου που καίγεται με το οξυγόνο, τόσο λιγότεροι ρύποι εκλύονται κατά την καύση αυτή. Παρουσία «καθαρού» οξυγόνου, η καύση του «καθαρού» υδρογόνου παράγει μόνο νερό και θερμότητα, ενώ όταν το συμμετέχον οξυγόνο αντιδρά σαν «ατμοσφαιρικό» παράγονται και ορισμένα οξειδία του αζώτου (λόγω της παρουσίας του αζώτου στον ατμοσφαιρικό αέρα). Οι ποσότητες όμως αυτές είναι πολύ μικρές για να επηρεάσουν σημαντικά την ατμόσφαιρα της γης, ακόμα και για μαζικής κλίμακας κατανάλωση του υδρογόνου.

- Όπως αναφέραμε πριν, η καύση (ή η ηλεκτρόλυση) του υδρογόνου με τον ατμοσφαιρικό αέρα παράγει σαν κύριο προϊόν της το νερό. Οι ποσότητες όμως αυτού, όπως και οι αντίστοιχες ποσότητες των οξειδίων του αζώτου, είναι πολύ μικρές, ακόμα και για μαζική κατανάλωση του υδρογόνου, ώστε να επηρεάσουν σημαντικά το γήινο περιβάλλον. Εξάλλου, η πλεονάζουσα ποσότητα του νερού που παράγεται κατά την ένωση του υδρογόνου με το οξυγόνο μέσα σε ενεργειακές διατάξεις, μπορεί να χρησιμοποιηθεί στη συνέχεια για περαιτέρω σκοπούς (π.χ. άρδευση γης, υδροδότηση πόλεων από σταθερές διατάξεις παραγωγής ενέργειας υδρογόνου). Εκτός από αυτό, όπως έχουμε ήδη αναφέρει, μια δυνατή μέθοδος παραγωγής του υδρογόνου είναι και η παραγωγή του μέσω της ηλεκτρόλυσης του νερού, οπότε οι παραπάνω ποσότητες νερού που παράγονται από τη χρήση του μπορούν να ξαναχρησιμοποιηθούν για την εκ νέου παραγωγή του, βάζοντας έτσι το παραγόμενο από αυτό νερό σε έναν ημιανανεώσιμο κύκλο ζωής. Η διαδικασία αυτή αναμένεται να εφαρμοστεί στη πράξη στα επόμενα χρόνια, με την αντίστοιχη ανάπτυξη των εναλλακτικών τεχνολογιών παραγωγής του μέσω ηλεκτρόλυσης (π.χ. χρήση ηλιακής ή αιολικής ενέργειας).
- Το υδρογόνο είναι το ίδιο ακίνδυνο, από πλευράς αυθόρμητης ανάφλεξης, σε σχέση με τα υπόλοιπα συμβατικά ορυκτά καύσιμα που χρησιμοποιούνται σήμερα (π.χ. βενζίνη, πετρέλαιο, φυσικό αέριο κ.τ.λ.). Μάλιστα, κατά την απουσία ατμοσφαιρικού αέρα και υπό συνθήκες συνθήκες περιβάλλοντος ($T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ και $P = 1\text{ atm}$), το υδρογόνο είναι λιγότερο εύφλεκτο από αυτά τα καύσιμα, έχοντας για θερμοκρασία αυθόρμητης ανάφλεξης του τους 585°C (αντίστοιχη θερμοκρασία αυθόρμητης ανάφλεξης της βενζίνης, απουσία ατμοσφαιρικού αέρα: $230\text{ }^{\circ}\text{C} \div 480\text{ }^{\circ}\text{C}$).
- Μπορεί να συμβάλει σταδιακά στη μείωση του ρυθμού κατανάλωσης των ορυκτών καυσίμων, επιφέροντας έτσι σημαντικές ωφέλειες στον περιβαλλοντικό, ενεργειακό αλλά και οικονομικό τομέα, μέσω της δημιουργίας νέων θέσεων εργασίας για τον τελευταίο. Αν και σε πολλές περιπτώσεις τα διάφορα ορυκτά καύσιμα χρησιμοποιούνται και τα ίδια σαν πρώτες ύλες για την παρασκευή του υδρογόνου, το ενεργειακό και περιβαλλοντικό όφελος που προκύπτει από τη χρησιμοποίηση του υδρογόνου ως φορέα ενέργειας είναι μεγαλύτερο από το αντίστοιχο των ορυκτών καυσίμων. Όπως έχουμε αναφέρει, **η πιο αποδοτική και συμφέρουσα οικονομικά μέθοδος παρασκευής του υδρογόνου αυτή τη στιγμή, βασίζεται στην αναμόρφωση του φυσικού αερίου.** Το φυσικό αέριο είναι ένα ορυκτό, το οποίο είναι

αρκετά φθινό, πολύ αποδοτικό και υπάρχει ακόμα σε μεγάλες διαθέσιμες ποσότητες στη φύση. Βεβαίως η χρησιμοποίησή του δεν σημαίνει ότι δεν θα πρέπει να γίνει **αξιοποίηση των διαφορών ΑΠΕ** για την παραγωγή του υδρογόνου, οι οποίες μάλιστα μελλοντικά θα πρέπει και να το αντικαταστήσουν σ' αυτήν τη λειτουργία. Η χρησιμοποίησή του πάντως, αποτελεί ένα καλό προσωρινό μέτρο για την παραγωγή υδρογόνου με περιβαλλοντικά φιλικούς τρόπους, μέχρις ότου η μαζική χρησιμοποίηση των διαφορών ΑΠΕ γι' αυτόν τον σκοπό γίνει πραγματικότητα.

- Τέλος, το υδρογόνο μπορεί να παρασκευαστεί με πολυάριθμες μεθόδους και σε οποιοδήποτε μέρος της γης και επομένως μπορεί να βοηθήσει πολλά κράτη που είναι «φτωχά» σε διαθέσιμα κοιτάσματα ορυκτών καυσίμων να αναπτύξουν τα δικά τους αυτόνομα και ολοκληρωμένα ενεργειακά συστήματα. Μέσου αυτού τα συγκεκριμένα κράτη, που ως γνωστόν είναι τα πολυπληθέστερα πάνω στον πλανήτη, θα μπορέσουν να αναπτύξουν τις δικές τους αυτόνομες ενεργειακές οικονομίες, ξεφεύγοντας από τον φαύλο κύκλο της ενεργειακής τους εξάρτησης από άλλα κράτη – προμηθευτές τους σε ορυκτά καύσιμα. Να αναφερθεί επίσης, ότι στα πλαίσια της ενεργειακής ανεξαρτησίας που προσφέρει το υδρογόνο ως καύσιμο ανήκει και η υψηλή αυτονομία και αυτοδιαχείριση που προσφέρει όταν καταναλώνεται στα πλαίσια ενός ενεργειακού συστήματος, η οποία συντελεί στο να προφυλάσσεται ικανοποιητικά το σύστημα αυτό όταν στο δίκτυό του συμβούν διάφορες καταστροφές λόγω δυσμενών γεγονότων (π.χ. πυρκαγιές, πλημμύρες, σεισμοί κ.τ.λ.), αφού η διακοπή της λειτουργίας μερικών τμημάτων του δεν έχει οπωσδήποτε σαν αποτέλεσμα την καθολική του κατάρρευση, μιας και τα διάφορα τμήματα που το αποτελούν είναι, λίγο ή περισσότερο ανεξάρτητα το ένα με το άλλο.

2.9)Μειονεκτήματα του υδρογόνου έναντι των συμβατικών πηγών ενέργειας

Όσων αφορά τώρα τα μειονεκτήματα του υδρογόνου έναντι των υπολοίπων συμβατικών πηγών ενέργειας, τα περισσότερα από αυτά έχουν να κάνουν με την σχετικά πρόσφατη στροφή της έρευνας προς την αξιοποίηση του υδρογόνου ως καύσιμο, με αποτέλεσμα να μην έχουν ακόμα εξελιχθεί οι κατάλληλες τεχνικές, ώστε να είναι ικανό να αξιοποιηθεί σε μαζική κλίμακα στη πράξη. Συνοπτικά, τα μειονεκτήματα αυτά έχουν ως εξής [21]:

- Το μεγαλύτερο πρόβλημα που αντιμετωπίζει σήμερα το υδρογόνο σαν καύσιμο, αλλά και γενικότερα σαν βιομηχανικό προϊόν, είναι αυτό της αποτελεσματικής και ασφαλούς αποθήκευσής του. Δεδομένου ότι το υδρογόνο είναι ένα στοιχείο που σε αέρια κατάσταση είναι πολύ ελαφρύ, η συμπίεση μεγάλης ποσότητάς του σε πολύ μικρού μεγέθους δεξαμενές είναι ακόμα αρκετά δύσκολη, εξαιτίας των υψηλών πιέσεων που χρειάζονται γι' αυτό (ή αντίστοιχα εξαιτίας των πολύ χαμηλών θερμοκρασιών που χρειάζονται για την αποθήκευσή του σαν υγρό). Εκτός από αυτό, οι ακραίες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας που απαιτούνται για την αέρια ή την υγρή του αποθήκευση, συνεπάγονται και την κατανάλωση μεγάλων ποσοτήτων ενέργειας για την επίτευξή τους, με αποτέλεσμα η αέρια ή η υγρή αποθήκευση του υδρογόνου να είναι αρκετά δαπανηρή σαν μέθοδος αποθήκευσής του. Για τον λόγο αυτό και η έρευνα που γίνεται σήμερα πάνω στην αποθήκευση του υδρογόνου έχει στραφεί προς νέες τεχνικές μεθόδους, οι οποίες αφενός έχουν σαν πεδίο αναφοράς τους την αποθήκευσή του σε νανοδομημένα υλικά (αύξηση της ποσότητας αποθήκευσής του) και στην δέσμευσή του από στερεά υλικά τα οποία το αποθηκεύουν στη μάζα τους με τη μορφή «στερεού» (προσροφημένο ή απορροφημένο μεταξύ των στερεών τους μορίων). Η «στερεή» αποθήκευση του υδρογόνου στα συγκεκριμένα υλικά, έχει σαν αποτέλεσμα να μειώνονται δραματικά οι ακραίες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας που απαιτούνται κατά την αποθήκευσή του σαν υγρό ή σαν αέριο.
- Ένα άλλο σημαντικό πρόβλημα που αντιμετωπίζει το υδρογόνο σαν καύσιμο παραγωγής ενέργειας είναι και το γεγονός, ότι το παγκόσμιο δίκτυο διανομής του προς το παρόν δεν υφίσταται, με αποτέλεσμα να μην μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε μαζική κλίμακα και από όλες τις χώρες του κόσμου. Επιπλέον, λόγω της ανυπαρξίας του δικτύου διανομής του, το κόστος ανεφοδιασμού του υδρογόνου σε παγκόσμια κλίμακα παραμένει ακόμα υψηλό, μιας και οι διάφορες τεχνολογίες παραγωγής του μέσω ΑΠΕ δεν έχουν εξελιχθεί ακόμα σε ικανοποιητικό βαθμό. Το γεγονός όμως αυτό αναμένεται να αλλάξει στο μέλλον, όσο η κατανάλωσή του σαν καύσιμο θα αρχίσει να αυξάνεται και όσο η παραγωγή του από ΑΠΕ θα γίνεται όλο και περισσότερο φθηνότερη.
- Ένα τελευταίο πρόβλημα που αντιμετωπίζει σήμερα το υδρογόνο σαν καύσιμο μαζικής παραγωγής ενέργειας, είναι και το αυξημένο κόστος των διαφόρων ενεργειακών διατάξεων που χρησιμοποιούνται για την αξιοποίησή του σαν καύσιμο (των κυψελών καυσίμου και των MEK υδρογόνου). Η τεχνολογία των διατάξεων αυτών, προς το παρόν, δε

μπορεί ακόμα να θεωρηθεί ολοκληρωτικά αξιόπιστη, μιας και κατά την εφαρμογή τους παρουσιάζονται ορισμένα τεχνικά και οικονομικής φύσης προβλήματα που δεν καθιστούν ικανή τη μαζική χρησιμοποίησή τους. Για παράδειγμα, διάφορες κυψέλες καυσίμου υδρογόνου (π.χ. κυψέλες καυσίμου για οικιακή ή μεταφορική χρήση), εμφανίζουν ακόμα αρκετά προβλήματα μη ανοχής σε «μή καθαρά» υδρογονούχα καύσιμα, δηλαδή σε υδρογονούχα καύσιμα που δεν περιέχουν το υδρογόνο σε μεγάλες περιεκτικότητες (ως γνωστόν οι κυψέλες αυτές μπορούν να λειτουργήσουν και με «μη καθαρό» υδρογόνο π.χ. μεθανόλη, αιθανόλη κ.τ.λ.). Αυτό με τη σειρά του αυξάνει το κόστος χρήσης τους, λόγω της ανάγκης παραγωγής «καθαρού» υδρογόνου για μέγιστη αποδοτική λειτουργία τους, με αποτέλεσμα οι συγκεκριμένες κυψέλες καυσίμου να μην είναι ακόμα αρκετά ανταγωνιστικές σε σχέση με τις αντίστοιχες συμβατικές διατάξεις ορυκτών καυσίμων που χρησιμοποιούνται σήμερα για την παραγωγή ενέργειας και να μην χρησιμοποιούνται ακόμα ευρέως. Επιπλέον, ένα ακόμα «αδύνατο» σημείο των κυψελών αυτών είναι, ότι τα υλικά που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή διαφόρων μηχανικών μερών είναι σχετικά ακριβά με αποτέλεσμα το κόστος χρήσης τους να αυξάνει ακόμα περισσότερο. Από την άλλη μεριά, τόσο στον τομέα της «καθαρότητας» των καυσίμων τους, όσο και στον τομέα των υλικών κατασκευής, οι ολοένα και περισσότερες ανακαλύψεις που γίνονται σήμερα από τους επιστήμονες που ασχολούνται με το συγκεκριμένο πεδίο δείχνουν, ότι στο μέλλον οι «απόγονες» ενεργειακές διατάξεις τους θα έχουν αντιμετωπίσει τα περισσότερα από τα προβλήματα αντιμετωπίζουν σήμερα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3ο: ΕΜΠΟΡΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ – ΤΡΟΠΟΙ ΔΙΑΝΟΜΗΣ ΤΟΥ

3.1)Εισαγωγή

Μέχρι τώρα κάναμε μία γενική αναφορά στις ιδιότητες και την οικονομία του υδρογόνου. Όπως είδαμε, η οικονομία του υδρογόνου αποτελείται συνοπτικά από τους εξής επί μέρους βασικούς τομείς: Την **παραγωγή - διανομή**, την **αποθήκευση** και τη **χρήση** του υδρογόνου. Στα παρακάτω δύο Κεφάλαια (3ο και 4ο), στηριζόμενοι σε αυτά που έχουμε αναφέρει μέχρι τώρα, θα εξετάσουμε συγκεκριμένα πια το θέμα της οικονομίας του υδρογόνου από την σκοπιά της διαδρομής που ακολουθεί αυτό από το στάδιο της παραγωγής του μέχρι το στάδιο της κατανάλωσής του. Στο παρόν κεφάλαιο, θα αναφερθούμε σε διάφορες **εμπορικές μεθόδους παραγωγής** του υδρογόνου, όπου θα γίνει πλήρης περιγραφή της κάθε μεθόδου ξεχωριστά και των πλεονεκτημάτων / μειονεκτημάτων που αυτή παρουσιάζει. Επίσης, στο ίδιο κεφάλαιο, θα γίνει περιγραφή του τρόπου με τον οποίο το υδρογόνο μπορεί να **διανεμηθεί**, μετά την φάση της παραγωγής του, στα διάφορα σημεία της ζήτησης του.

3.2.)Παραγωγή του υδρογόνου

3.2.1)Βασικότερες κατηγορίες εμπορικών μεθόδων παραγωγής του υδρογόνου

Οι εμπορικές μέθοδοι παραγωγής του υδρογόνου χωρίζονται σε τρεις βασικές κατηγορίες:

- τις θερμοχημικές
 - τις ηλεκτρολυτικές
- και
- τις φωτολυτικές

Αναλυτικά, οι βασικές αυτές κατηγορίες των εμπορικών μεθόδων παραγωγής του υδρογόνου έχουν ως εξής:

3.2.2.)Θερμοχημικές μέθοδοι παραγωγής του υδρογόνου

3.2.2.1)Παραγωγή του υδρογόνου από τα ορυκτά καύσιμα

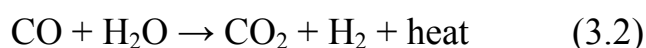
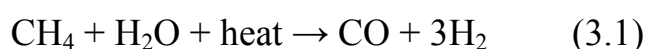
Γενικά, η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος για την παραγωγή του υδρογόνου σήμερα, αποτελεί η παραγωγή αυτού μέσω διαφόρων ορυκτών καυσίμων (ιδιαίτερα του φυσικού αερίου). Η συγκεκριμένη μεθοδολογία συνδυάζει την ωριμότητα της τεχνολογικής της εξέλιξης, μιας και αποτελεί την παλαιότερη εμπορική μέθοδο παραγωγής του υδρογόνου, αλλά και το συμφέρον που προκύπτει κατά τη χρήση της από την πλευρά της οικονομικής της εκμετάλλευσης. Αρκετά μεγάλες ποσότητες υδρογόνου παράγονται σήμερα ετησίως σε παγκόσμια κλίμακα, χρησιμοποιώντας σαν πρώτη ύλη τα ορυκτά καύσιμα. Το υδρογόνο που παράγεται μέσω αυτών, χρησιμοποιείται κυρίως στα διάφορα διυλιστήρια πετρελαίου για την παρασκευή βενζινών και στη χημική βιομηχανία για την παρασκευή χημικών και λιπασμάτων. Στον παρακάτω πίνακα του σχήματος 3.1, φαίνονται οι διάφορες ποσότητες του υδρογόνου που παράγονται σήμερα κατά μέσο όρο παγκοσμίως από τα διάφορα ορυκτά καύσιμα, καθώς και μέσω της ηλεκτρόλυσης του νερού (της δεύτερης σημαντικής εμπορικής μεθόδου παραγωγής του υδρογόνου) [15]:

Μέσο	(Δισεκατομμύρια m ³)/Έτος	Ποσοστό
Φυσικό αέριο	240	48%
Πετρέλαιο	150	30%
Κάρβουνο	90	18%
Νερό (ηλεκτρόλυση)	20	4%
Συνολική ποσότητα	500	100%

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

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

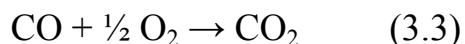
- Η **αναμόρφωση του φυσικού αερίου ή των ελαφρών κλασμάτων του πετρελαίου**, μέσω της επίδρασης των υδρατμών και σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται μεταξύ 850°C και 1000°C (απαιτείται επίσης η ταυτόχρονη παρουσία διαφόρων καταλυτών, όπως π.χ. Ni το οποίο βρίσκεται τυλιγμένο σε φορέα Al):



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

Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε από τις παραπάνω αντιδράσεις (1) και (2), η παρασκευή υδρογόνου μέσω αυτών συνοδεύεται και από την ταυτόχρονη παραγωγή των αερίων CO και CO₂. Από τα αέρια αυτά, το CO₂ αποτελεί, όπως γνωρίζουμε, αέριο του «φαινομένου του θερμοκηπίου και ως εκ τούτου είναι επιβλαβές για την ατμόσφαιρα, ενώ το CO εμποδίζει την ομαλή λειτουργία των κυψελών καυσίμου υδρογόνου, στην περίπτωση που διοχετευτεί σ' αυτές μαζί με το υδρογόνο που παράγεται από τις παραπάνω αντιδράσεις.

Για το πρώτο αέριο, δηλαδή για το CO₂, δεν υπάρχει προς το παρόν κάποια αποτελεσματική μέθοδος δέσμευσής του μετά την παραγωγή του, έτσι ώστε να μην διοχετευτεί προς την ατμόσφαιρα. Παρολαυτά, οι ποσότητές του που παράγονται είναι αρκετά μικρές, ώστε να μην προκαλεί σημαντικές επιβαρύνσεις στην ατμοσφαιρική σύνθεση, τουλάχιστον όχι τόσες πολλές όσες προκαλούνται από τις ποσότητες του CO₂ που εκλύονται κατά την καύση των ορυκτών καυσίμων. Από την άλλη μεριά, για το CO, υπάρχει μία μέθοδος δέσμευσής του πριν την διοχέτευσή του σε κυψέλες καυσίμου, η οποία ονομάζεται **εκλεκτική οξείδωση** και η οποία έχει τη δυνατότητα να μειώνει τις παραγόμενες ποσότητές του στο επίπεδο των μερικών ppm. Η μέθοδος αυτή χαρακτηρίζεται από την εξής αντίδραση [22]:

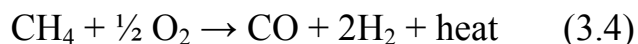


Οι ποσότητες των μερικών ppm του CO που παραμένουν μετά την παραπάνω αντίδραση στο παραγόμενο, μέσω των δύο παραπάνω αντιδράσεων (1) και (2), H₂ καθιστούν αυτό ικανό να χρησιμοποιηθεί χωρίς πρόβλημα στις κυψέλες καυσίμου του και να μην επηρεάσει την ομαλή λειτουργία τους.

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

πλούσια σε άνθρακα,, εκτός δηλαδή από τον ίδιο τον γαιάνθρακα, όπως για παράδειγμα στη βιομάζα και στα αστικά απόβλητα των πόλεων. Είναι σχετικά οικονομική σαν μέθοδος.

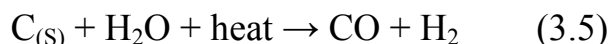
- Μία τρίτη μέθοδος παραγωγής του υδρογόνου από τα ορυκτά καύσιμα, αφορά ξανά, όπως και η καταλυτική αναμόρφωση, την παραγωγή του από το φυσικό αέριο, αλλά αυτή τη φορά μέσω της μερικής του οξείδωσης. Κατά την παραγωγή του υδρογόνου μέσω της μερικής οξείδωσης του φυσικού αερίου, το CH_4 , που ως γνωστόν αποτελεί βασικό συστατικό αυτού, υφίσταται μερική καύση με το οξυγόνο του ατμοσφαιρικού αέρα, από την οποία σαν κύριο προϊόν προκύπτει το H_2 , μαζί με ορισμένες ποσότητες από CO . Η συγκεκριμένη αντίδραση συνοδεύεται και από την έκλυση θερμότητας:



Και εδώ, προκειμένου το παραγόμενο υδρογόνο να μπορεί να διοχετευτεί χωρίς πρόβλημα σε κυψέλες καυσίμου του, θα πρέπει οι ποσότητες του CO που παράγονται από την παραπάνω αντίδραση να απομακρυνθούν μέσω της εκλεκτικής τους οξείδωσης ($\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$, αντίδραση (3.3), καταλυτική αναμόρφωση).

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

έχει τη μορφή πολύ λεπτής σκόνης. Η αντίδραση που συμβαίνει κατά τη διαδικασία αυτή έχει ως εξής:



Και η συγκεκριμένη μέθοδος δεν χρησιμοποιείται μαζικά για την παραγωγή του υδρογόνου, εξαιτίας του κόστους διάθεσης της βασικής πρώτης ύλης της (του $\text{C}_{(\text{s})}$).

3.2.2.2) Παραγωγή του υδρογόνου μέσω της αεριοποίησης ή της πυρόλυσης της βιομάζας

Μία δεύτερη θερμοχημική μέθοδος παραγωγής του υδρογόνου είναι η θερμοχημική επεξεργασία της βιομάζας.

Υπάρχουν δύο βασικές τεχνικές παραγωγής του υδρογόνου από βιομάζα: η πρώτη στηρίζεται στη θέρμανση αυτής απουσία οξυγόνου (**πυρόλυση βιομάζας**) και αποτελεί μια μη αντιστρεπτή χημική μεταβολή. Κατά την πυρόλυση της βιομάζας προκύπτουν, ανάλογα και με τις ακριβείς συνθήκες διεξαγωγής της (πίεση και θερμοκρασία), ένα πλήθος από προϊόντα αέριας, υγρής ή και στερεάς μορφής. Τα υγρής μορφής προϊόντα στην ουσία είναι ένα είδος λαδιού, το οποίο όπως και το πετρέλαιο, περιέχει ένα ευρύ φάσμα από συστατικά τα οποία, μέσω κατάλληλης επεξεργασίας τους, μπορούν να διαχωριστούν σε χρήσιμες χημικές ουσίες και καύσιμα συμπεριλαμβανομένου και του υδρογόνου.

Η δεύτερη βασική τεχνική παραγωγής του υδρογόνου από βιομάζα στηρίζεται στη θέρμανση της βιομάζας παρουσία περιορισμένων ποσοτήτων οξυγόνου (**αεριοποίηση βιομάζας**), κατά την οποία προκύπτουν άμεσα CO και H_2 καθώς και κάποια άλλα αέρια προϊόντα. Το μίγμα, συνολικά, των αερίων που προκύπτει κατά την αεριοποίηση της βιομάζας αναφέρεται συνήθως ως αέριο συνθέσεως (**synthesis gas**) [23].

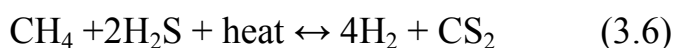
3.2.2.3) Παραγωγή του υδρογόνου από τα σουλφίδια του

Μία άλλη θερμοχημική μέθοδος για την παραγωγή του υδρογόνου είναι η παραγωγή αυτού μέσω της **θερμικής διάσπασης των σουλφιδίων του**. Με τον όρο **σουλφίδια**, γενικά, ονομάζουμε κάθε χημική ένωση η οποία σχηματίζεται κατά την αντίδραση ενός οποιουδήποτε μετάλλου με το στοιχείο S ή και με τα αρνητικά σύμπλοκα ιόντα του S με άλλα στοιχεία (π.χ. SO_3). Ως γνωστόν το υδρογόνο, όταν βρίσκεται δεσμευμένο σε διάφορες ενώσεις του (μεταξύ αυτών και των ενώσεων του με το S),

συμμετέχει συνήθως με τη μορφή των θετικών ιόντων του (H^+). Έτσι, κατά την παρουσία του σ' αυτές, εμφανίζει αρκετές από τις ιδιότητες που χαρακτηρίζουν τα θετικά ιόντα των μετάλλων, όταν αυτά συμμετέχουν σε δικές τους ενώσεις με άλλα στοιχεία (και με το S). Για τον λόγο αυτό, στην περίπτωση των ενώσεων του υδρογόνου με το S ή με τα αρνητικά σύμπλοκα των ιόντα του με άλλα στοιχεία, κατά σύμβαση, αναφερόμαστε σ' αυτές με την ονοματολογία των σουλφιδίων, μιας και παρουσιάζουν παρόμοιες ιδιότητες με τα αντίστοιχα σουλφίδια των μετάλλων.

Από τα διάφορα σουλφίδια του υδρογόνου που μπορούν να παρασκευαστούν σήμερα με τεχνικό τρόπο ή που υπάρχουν στη φύση σε ελεύθερη μορφή, το H_2S παρουσιάζει την μεγαλύτερη δυνατότητα για μαζική παραγωγή του υδρογόνου μέσω της διαδικασίας θερμικής του διάσπασης. Αιτία για την δυνατότητα μαζική χρησιμοποίησης για την παραγωγή υδρογόνου αποτελεί κυρίως το γεγονός, ότι τα περισσότερα ορυκτά καύσιμα που υπάρχουν στο υπέδαφος της γης (π.χ. πετρέλαιο, φυσικό αέριο, κτλ.) περιέχουν σε αρκετά μεγάλες ποσότητες στη μάζα τους το H_2S . Χρησιμοποιώντας τις ποσότητες του H_2S που περιέχονται στα προαναφερθέντα ορυκτά καύσιμα, είναι δυνατόν να παράγουμε το υδρογόνο μέσω θερμικής διάσπασης με σχετικά οικονομικό τρόπο και σε αρκετά μεγάλες ποσότητες.

Η πιο αποτελεσματική παραγωγή υδρογόνου μέσω θερμικής διάσπασης από τις ποσότητες του H_2S που περιέχεται στα διάφορα ορυκτά καύσιμα πραγματοποιείται από το φυσικό αέριο, κατά την αντίδραση των μεγάλων ποσοτήτων CH_4 που περιέχει με τις μικρότερες ποσότητές του σε H_2S . Η αντίδραση αυτή πραγματοποιείται παρουσία θερμότητας και μπορεί να παράγει υδρογόνο με απόδοση που ανέρχεται στο 50% περίπου [15]:

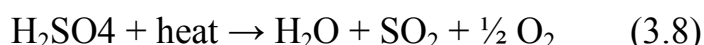


3.2.2.4) Παραγωγή του υδρογόνου από την πυρηνική ενέργεια

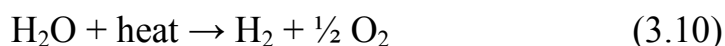
Μία τελευταία θερμοχημική μέθοδος για την παραγωγή του υδρογόνου, είναι αυτή με χρήση της πυρηνικής ενέργειας. Κατά τη μέθοδο αυτή, το υδρογόνο παράγεται σαν προϊόν διαφόρων θερμοχημικών κύκλων, κατά τους οποίους ποσότητες νερού μαζί με υψηλής θερμοκρασίας θερμική ενέργεια που προέρχεται από την διάσπαση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

διάσπαση του νερού και αφετέρου στην παραγωγή μεγαλύτερων ποσοτήτων υδρογόνου. Οι ουσίες αυτές, δεν αφαιρούνται από το περιβάλλον αλλά ανακυκλώνονται πλήρως, σε αντίθεση με το νερό και το εκάστοτε πυρηνικό καύσιμο που χρησιμοποιείται.

Ένας από τους πιο σημαντικούς θερμοχημικούς κύκλους με τους οποίους μπορεί να παραχθεί το υδρογόνο με τη βοήθεια της πυρηνικής ενέργειας είναι και ο κύκλος του **θείου / ιωδίου**. Οι αντιδράσεις που χαρακτηρίζουν τον κύκλο αυτό έχουν ως εξής [15]:



Δηλαδή **συνολικά**:



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

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

3.2.3.) Ηλεκτρολυτικές μέθοδοι παραγωγής του υδρογόνου

3.2.3.1) Παραγωγή του υδρογόνου μέσω της ηλεκτρόλυσης του νερού

Υπάρχει μία και μοναδική μέθοδος παραγωγής του υδρογόνου μέσω ηλεκτρόλυσης και αυτή είναι από το νερό. Ως γνωστόν, το νερό κατά τη διαδικασία της ηλεκτρόλυσης διασπάται στα δύο στοιχεία που το

αποτελούν, δηλαδή το υδρογόνο και το οξυγόνο. Η ηλεκτρόλυση του νερού, προς παραγωγή υδρογόνου, πραγματοποιείται μέσα σε ειδικές διατάξεις που ονομάζονται **διατάξεις ηλεκτρόλυσης** και απαιτεί την ταυτόχρονη παροχή ηλεκτρικού ρεύματος. Το βασικό πλεονέκτημα που προκύπτει κατά την ηλεκτρόλυση του νερού προς παραγωγή υδρογόνου, είναι ότι το υδρογόνο που παράγεται χαρακτηρίζεται από ιδιαίτερα υψηλές τιμές «καθαρότητας» και επομένως δύναται να χρησιμοποιηθεί απευθείας σε κυψέλες καυσίμου υδρογόνου, χωρίς περαιτέρω επεξεργασία. Η ηλεκτρόλυση του νερού, για την παραγωγή υδρογόνου, μέσω της χρησιμοποίησης του ηλεκτρικού ρεύματος που προέρχονταν από το κλασσικό δίκτυο ηλεκτρισμού, σαν μέθοδος, βρήκε ευρεία απήχηση από τις αρχές του 1900 μέχρι και τη δεκαετία του 1950 περίπου. Μετά τη δεκαετία του '50 όμως, λόγω των διαφόρων φθηνότερων μεθόδων που ανακαλύφθηκαν για την παραγωγή του υδρογόνου (κυρίως της καταλυτική αναμόρφωση φυσικού αερίου), η ηλεκτρόλυση του νερού εγκαταλείφθηκε στο μεγαλύτερο μέρος της, με αποτέλεσμα στις μέρες μας, μόνο ένα σχετικά μικρό ποσοστό της συνολικής ποσότητας του παραγόμενου υδρογόνου σε παγκόσμια κλίμακα να παράγεται πλέον με αυτόν τον τρόπο. Η εφαρμογή της ηλεκτρόλυσης του νερού προς παραγωγή του υδρογόνου εφαρμόζεται σήμερα κυρίως όταν υπάρχουν αυξημένες απαιτήσεις σε «καθαρό» υδρογόνο και οι ποσότητες αυτού που απαιτούνται δεν είναι πολύ μεγάλες.

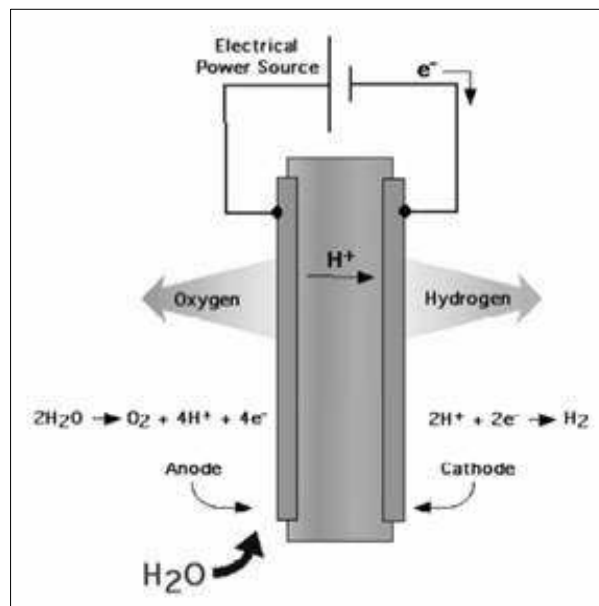
Από την άλλη μεριά, τα τελευταία χρόνια παρατηρείται σταδιακά μια σταδιακή αύξηση του παγκόσμιου ενδιαφέροντος για την παραγωγή του υδρογόνου μέσω της ηλεκτρόλυσης του νερού, κυρίως εξαιτίας της σύγχρονης δυνατότητας κατασκευής ολοκληρωμένων συστημάτων από ηλεκτρολυτικές διατάξεις νερού, οι οποίες λειτουργούν μέσω της παραγωγής ηλεκτρικού ρεύματος με τη βοήθεια διαφόρων ΑΠΕ (κυρίως της ηλιακής και αιολικής ενέργειας). Τα ολοκληρωμένα αυτά συστήματα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας μέσω διαφόρων ΑΠΕ παρουσιάζουν το σημαντικό πλεονέκτημα σε σχέση με τα παραδοσιακά ηλεκτρολυτικά συστήματα, ότι η ηλεκτρική ενέργεια που παράγουν παράγεται χωρίς κάποιο σημαντικό κόστος, μιας και βασίζεται όπως είπαμε στην παραγωγή της από διάφορες ΑΠΕ. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα, η εφαρμογή τους για την μαζική παραγωγή του υδρογόνου να γίνεται πολύ φθηνότερα από την κλασσική μέθοδο παραγωγής του υδρογόνου μέσω ηλεκτρόλυσης (παραγωγή με χρησιμοποίηση της συμβατικής ηλεκτρικής ενέργειας του δικτύου) και να εφαρμόζεται σταδιακά όλο και περισσότερο. Από την άλλη μεριά βέβαια, το κόστος κυρίως των υλικών που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή αυτών των ολοκληρωμένων ηλεκτρολυτικών συστημάτων παραγωγής υδρογόνου μέσω ΑΠΕ, είναι προς το παρόν ακόμα αρκετά υψηλό ώστε η παραγωγή αυτού μέσω των συγκεκριμένων διατάξεων να μπορεί να υποσκελίσει τις συμβατικές

μεθόδους παραγωγής του μέσω π.χ. των ορυκτών καυσίμων, με αποτέλεσμα η παραγωγή υδρογόνου μέσω ολοκληρωμένων ηλεκτρολυτικών διατάξεων να μην χρησιμοποιείται τόσο μαζικά όσο αυτές.

Μία χαρακτηριστική ηλεκτρολυτική διάταξη παραγωγής υδρογόνου που χρησιμοποιείται σήμερα για την παραγωγή του σε εργαστηριακή κλίμακα, είναι αυτή που φαίνεται στο παρακάτω σχήμα 3.2. Στο διπλανό σχήμα 3.3, φαίνεται επίσης και η διαδικασία της εσωτερικής λειτουργίας, κατά την παραγωγή του υδρογόνου μέσω αυτής:

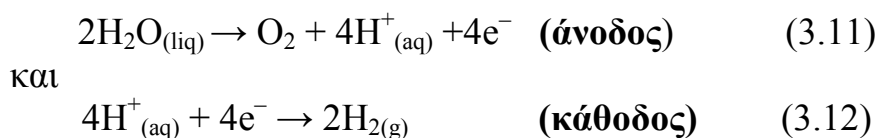


Σχήμα 3.2: Εργαστηριακή συσκευή ηλεκτρόλυσης [24].

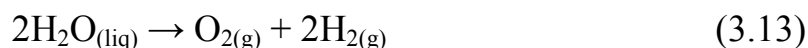


Σχήμα 3.3: Αναπαράσταση εσωτερικής λειτουργίας συσκευής ηλεκτρόλυσης [25].

Κατά την ηλεκτρόλυσή του νερού, μέσα σε μία ηλεκτρολυτική διάταξη, προς παραγωγή υδρογόνου, αυτό οξειδώνεται αρχικά στην άνοδο της διάταξης σε μοριακό οξυγόνο και σε θετικά ιόντα υδρογόνου (ή πρωτόνια υδρογόνου, H^+). Στη συνέχεια, τα πρωτόνια υδρογόνου που έχουν προκύψει, διέρχονται διαμέσου του νερού, που βρίσκεται μέσα στην ηλεκτρολυτική διάταξη, προς την κάθοδο αυτής και εκεί ανάγονται σε μοριακό υδρογόνο. Οι συγκεκριμένες διεργασίες παριστάνονται με αντιδράσεις ως εξής:



Οπότε η **συνολική αντίδραση** ηλεκτρόλυσης του νερού έχει ως εξής:



Το οξυγόνο που παράγεται κατά τη διαδικασία ηλεκτρόλυσης του νερού από ηλεκτρολυτικές διατάξεις, μπορεί και αυτό, όπως και το υδρογόνο, να χρησιμοποιηθεί περαιτέρω σε διάφορες εφαρμογές, οι οποίες όμως είναι κυρίως βιομηχανικού τύπου.

Αποδεικνύεται θεωρητικά, ότι η παραγωγή του υδρογόνου μέσω της ηλεκτρόλυσης του νερού, απαιτεί ηλεκτρική τάση η οποία ισούται με 1,23 V [26]. Στην πράξη όμως, η ηλεκτρική τάση που συνήθως εφαρμόζεται γι' αυτόν το σκοπό είναι κατά τι μεγαλύτερη (μεταξύ 1,55 V και 1,65V). Η αυξημένη αυτή τιμή της, οφείλεται κυρίως στις διάφορες απώλειες που υφίσταται το ηλεκτρικό ρεύμα (απώλειες θερμότητας και ηλεκτρομαγνητικού πεδίου) όταν διοχετεύεται μέσα στις ηλεκτρολυτικές διατάξεις. Η απόδοση παραγωγής υδρογόνου μέσω της ηλεκτρόλυσης του νερού, ορίζεται από τον λόγο της τάσης των 1,23 V η οποία απαιτείται θεωρητικά για την παραγωγή του, προς την ηλεκτρική τάση την οποία εφαρμόζουμε κάθε φορά στη πράξη γι' αυτό. Για παράδειγμα, με πρακτικά εφαρμοζόμενη ηλεκτρική τάση ίση με 1,60 V, θα έχουμε απόδοση παραγωγής υδρογόνου:

$$\frac{1,23}{1,60} = 0,77 = 77\% \quad (3.14)$$

Παρατηρούμε, ότι από ενεργειακής τουλάχιστον σκοπιάς, η παραγωγή του υδρογόνου μέσω της ηλεκτρόλυσης του νερού παρουσιάζει σημαντικό πλεονέκτημα έναντι της παραγωγής του από τα διάφορα ορυκτά καύσιμα (των οποίων η απόδοση παραγωγής δεν υπερβαίνει συνήθως το 60%).

3.2.4.) Φωτολυτικές μέθοδοι παραγωγής του υδρογόνου

3.2.4.1) Φωτοβιολογική μέθοδος παραγωγής του υδρογόνου

Η τρίτη και τελευταία γενική κατηγορία μεθόδων παραγωγής του υδρογόνου, βασίζεται στην παραγωγή αυτού μέσω της διαδικασίας της φωτόλυσης. Ο ένας τρόπος για να το πετύχουμε αυτό, είναι να χρησιμοποιήσουμε την ιδιότητα που εμφανίζουν ορισμένοι μικροοργανισμοί (κυρίως άλγη και κυανοβακτήρια), να παράγουν αυτούσια υδρογόνο μέσω του φυσικού φωτοσυνθετικού τους κύκλου (που αποτελεί μέρος του αναερόβιου μηχανισμού παραγωγής της ενέργειάς τους) [15]. Η συγκεκριμένη μεθοδολογία ονομάζεται και **φωτοβιολογική** παραγωγή του υδρογόνου. Μέσω κατάλληλης εκμετάλλευσης της ποσότητας του υδρογόνου που παράγεται από τη

μεθοδολογία αυτή, μπορούμε να παράγουμε υδρογόνο με αποδοτικότητα παραγωγής που προσεγγίζει το 25% [24]. Η φωτοβιολογική μέθοδος παραγωγής του υδρογόνου παρουσιάζει ωστόσο και ένα σημαντικό μειονέκτημα το οποίο συνίσταται στο γεγονός, ότι παράλληλα με το υδρογόνο, οι μικροοργανισμοί που χρησιμοποιούνται κατά τη φωτοσύνθεσή τους παράγουν και ορισμένες ποσότητες από οξυγόνο, το οποίο σε μεγάλες ποσότητες, δρα καταστρεπτικά πάνω στους υπόλοιπους αναερόβιους φωτοσυνθετικούς οργανισμούς που υπάρχουν πάνω στη Γη. Πάντως, για μικρής και μεσαίας κλίμακας παραγωγή του υδρογόνου, η φωτοβιολογική παραγωγή μπορεί να εφαρμοστεί χωρίς κανένα πρόβλημα.

3.2.4.2) Φωτοηλεκτρόλυση

Ο δεύτερος τρόπος παραγωγής υδρογόνου μέσω φωτόλυσης, επιτυγχάνεται μέσω της διαδικασίας της υδρόλυσης του νερού (ο όρος υδρόλυση χρησιμοποιείται για να περιγράψει την διαδικασία της ηλεκτρόλυσης του νερού από ολοκληρωμένα ηλιακά συστήματα). Η συγκεκριμένη διαδικασία ονομάζεται και **φωτοηλεκτρόλυση** του νερού. Κατά τη διαδικασία αυτή, ολοκληρωμένα συστήματα πολυάριθμων ηλιακών συλλεκτών συνδεδεμένων σε σειρά, εκμεταλλεύονται τις ακτίνες του ηλίου και παράγουν ηλεκτρική ενέργεια, την οποία στη συνέχεια χρησιμοποιούν για να υδρολύσουν το νερό και να παράγουν υδρογόνο. Τα ολοκληρωμένα συστήματα ηλιακών συλλεκτών που χρησιμοποιούνται γι' αυτό το σκοπό, παρουσιάζουν αρκετά ικανοποιητική απόδοση, η οποία θεωρητικά προσεγγίζει και το 40%. Στην πράξη όμως, η απόδοση αυτή δεν υπερβαίνει συνήθως το 20% με 25% [27].

Από οικονομικής πλευράς, τα υλικά που χρησιμοποιούνται στα διάφορα ολοκληρωμένα ηλιακά συστήματα παραγωγής υδρογόνου, είναι ακόμη σχετικά ακριβά. Πάντως τελευταία, έχουν ευοδωθεί κάποιες προσπάθειες να κατασκευαστούν νέα πιο οικονομικά υλικά, αλλά αυτά παρουσίασαν παράλληλα και αρκετά μειωμένες αποδόσεις σε παραγωγή υδρογόνου, οι οποίες δεν υπερέβησαν το 5% με 10% περίπου. Η χρησιμοποίηση όμως των συγκεκριμένων υλικών σε ολοκληρωμένα ηλιακά συστήματα παραγωγής υδρογόνου τελικά συμφέρει ενεργειακά για μαζική παραγωγή του υδρογόνου, αν αναλογιστεί κανείς το γεγονός ότι η πηγή της ηλεκτρικής τους ενέργειας, δηλαδή ο ήλιος, είναι μια άφθονη και ανεξάντλητη πρωτογενής μορφή ενέργειας κατάλληλη προς συνεχή και αδιάκοπη χρήση.

Μια σημαντική κατηγορία ολοκληρωμένων ηλιακών συστημάτων που αναπτύχθηκε τα τελευταία σχετικά χρόνια και η οποία μπορεί να

χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή υδρογόνου μέσω της υδρόλυσης του νερού, αποτελεί η κατηγορία των λεγομένων **φωτοηλεκτροχημικών στοιχείων ή στοιχείων Gratzel (photoelectrochemical cells - PEC cells ή Gratzel cells)**. Τα φωτοηλεκτροχημικά στοιχεία αποτελούν ολοκληρωμένες ηλιακές διατάξεις παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας που συγκροτούνται από πολυάριθμους επίπεδους ηλιακούς συλλέκτες, οι οποίοι έχουν την ικανότητα να αξιοποιούν τις προσπίπτουσες πάνω στις επιφάνειές τους ηλιακές ακτίνες και να παράγουν ηλεκτρική ενέργεια. Οι επίπεδες επιφάνειες των ηλιακών τους συλλεκτών περιέχουν στο εσωτερικό τους ένα υψηλά πορώδες λεπτό υμένιο από TiO_2 (συνήθως), το οποίο είναι νανοδομημένο με διαστάσεις κόκκων που δεν υπερβαίνουν τα $2\div 20$ nm περίπου. Το πολύ πορώδες αυτό λεπτό υμένιο, βρίσκεται σε επαφή με την ποσότητα νερού μιας ηλεκτρολυτικής διάταξης, που επίσης περιέχεται στο εσωτερικό των φωτοηλεκτροχημικών στοιχείων και από το οποίο παράγεται το επιθυμητό υδρογόνο μέσω της υδρόλυσής του από την ηλιακή ενέργεια που έχει απορροφήσει το φωτοηλεκτροχημικό στοιχείο και η οποία έχει μετατραπεί πρώτα σε ηλεκτρική.

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

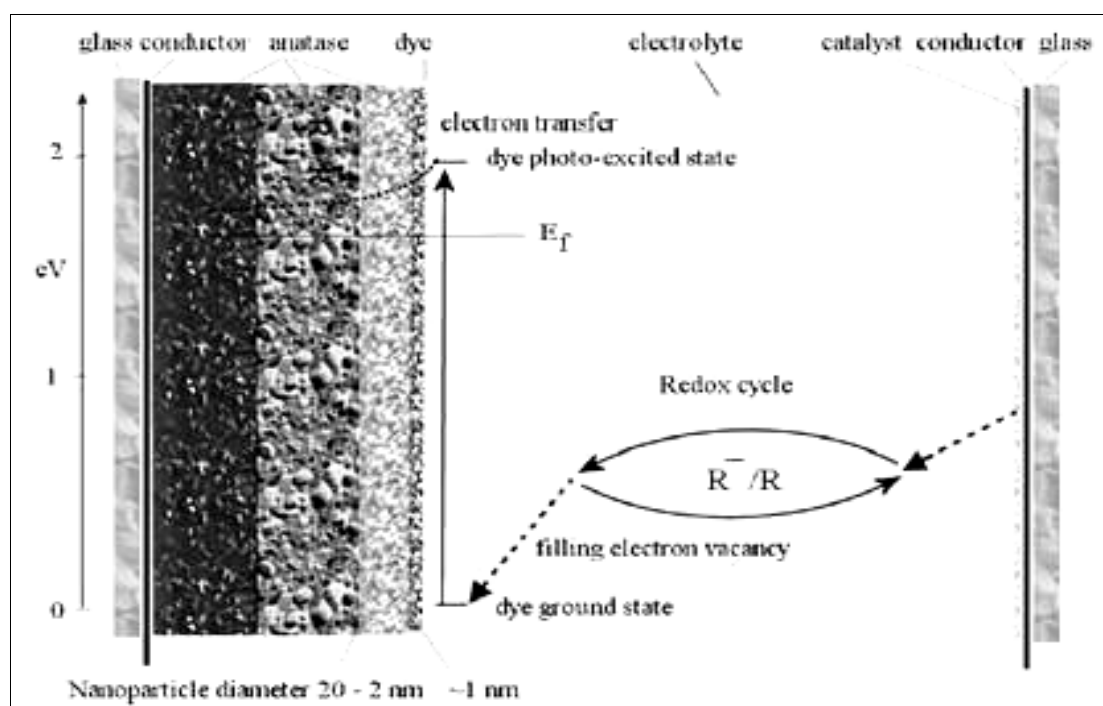
Αρχικά, το ηλιακό φως προσπίπτει πάνω στην εξωτερική επιφάνεια του λεπτού υμενίου τους, όπου εκεί απορροφάται προς στο εσωτερικό αυτού με τη βοήθεια από μια ειδική σκούρα βαφή που βρίσκεται επικαλυμμένη στην εξωτερική του επιφάνεια και η οποία μεγιστοποιεί την απορρόφηση του προσπιπτόμενου πάνω σ' αυτό ηλιακού φωτός. Αφού το ηλιακό φως διαπεράσει τη βαφή του λεπτού υμενίου και εισέλθει στο εσωτερικό αυτού, λόγω της ηλεκτρικής διέγερσης που προκαλεί εκεί στα ηλεκτρόνια του υλικού του λεπτού υμενίου (TiO_2), δημιουργεί πολυάριθμα ζεύγη ηλεκτρονίων – οπών (δηλαδή ζεύγη που αποτελούνται από θετικά ιόντα και ελεύθερα ηλεκτρόνια).

Στη συνέχεια, τα ελεύθερα ηλεκτρόνια που σχηματίζονται στο εσωτερικό του λεπτού υμενίου, μεταπηδούν στη «ζώνη» αγωγιμότητας ενός λεπτού μεταλλικού στρώματος που βρίσκεται σε επαφή με την εσωτερική επιφάνεια του λεπτού υμενίου και από τη «ζώνη» αυτή μέσω ενός στρώματος ηλεκτρολύτη στην άνοδο της ηλεκτρολυτικής διάταξης που βρίσκεται στο εσωτερικό του όλου συστήματος του φωτοηλεκτροχημικού στοιχείου. Η άνοδος της ηλεκτρολυτικής διάταξης του συστήματος του φωτοηλεκτροχημικού στοιχείου βρίσκεται προφανώς συνδεδεμένη με την κάθοδό της, μέσω ενός εξωτερικού ηλεκτρικού κυκλώματος, οπότε τα ελεύθερα ηλεκτρόνια, κινούμενα προς την κάθοδό της, δημιουργούν το επιθυμητό ηλεκτρικό ρεύμα. Η τάση του ηλεκτρικού αυτού ρεύματος που παράγεται, χρησιμοποιείται στη συνέχεια για την ηλεκτρόλυση της ποσότητας του νερού που βρίσκεται

μέσα στην ηλεκτρολυτική διάταξη και έτσι παράγεται τελικά το υδρογόνο.

Θα πρέπει να σημειωθεί, ότι το TiO_2 από το οποίο κατασκευάζεται συνήθως το λεπτό υμένιο κάθε φωτοηλεκτροχημικού στοιχείου, σαν υλικό, έχει από μόνο του τη δυνατότητα να δημιουργήσει ελεύθερα ηλεκτρόνια στο εσωτερικό του, όταν στο εσωτερικό του εισέλθει ηλιακό φως. Η ειδική όμως σκούρα βαφή με την οποία επικαλύπτεται συνήθως εξωτερικά, συντελεί στη μεγαλύτερη διεύρυνση του ηλιακού φάσματος που προσπίπτει σ' αυτό, με αποτέλεσμα να αυξάνεται αρκετά η απορρόφηση αυτού και να μεγιστοποιείται η παραγόμενη, από το φωτοηλεκτροχημικό του σύστημα, ηλεκτρική ενέργεια. Μία άλλη τεχνική που χρησιμοποιείται, εναλλακτικά έναντι της βαφής, για την μεγιστοποίηση της απορρόφησης του ηλιακού φωτός στα λεπτά υμένια των φωτοηλεκτροχημικών στοιχείων, είναι η προσθήκη μικρών ποσοτήτων από άνθρακα στο υλικό κατασκευής τους (στο TiO_2) [27].

Στο παρακάτω σχήμα 3.4, απεικονίζει η εσωτερική δομή ενός τυπικού φωτοηλεκτροχημικού στοιχείου, καθώς και οι βασικότερες διαδικασίες που συντελούνται εκεί για την παραγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος:



Σχήμα 3.4: Αναπαράσταση λειτουργίας φωτοηλεκτροχημικού στοιχείου [27].

Γενικά, ένα φωτοηλεκτροχημικό στοιχείο κατασκευάζεται από σχετικά φτηνά υλικά.

3.3.) Διανομή του υδρογόνου

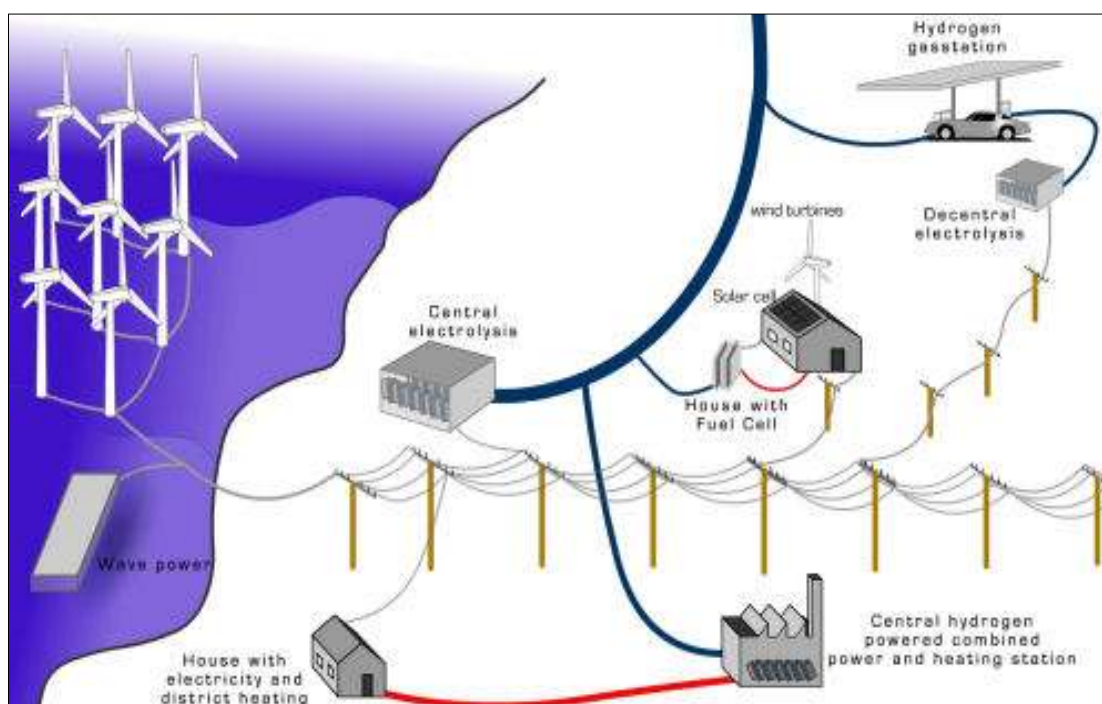
3.3.1) Τρόποι διανομής του υδρογόνου – πλεονεκτήματα, μειονεκτήματα των συστημάτων διανομής του

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

Σε θεωρητικό επίπεδο, υπάρχουν σήμερα ήδη αρκετοί σχεδιασμοί όσον αφορά τη μελλοντική δομή του δικτύου διανομής του υδρογόνου σε παγκόσμια κλίμακα. Οι σχεδιασμοί αυτοί, διαφοροποιούνται ανάλογα με την φιλοσοφία με την οποία προσεγγίζεται γενικότερα το ζήτημα της μελλοντικής συγκρότησης της Οικονομίας του υδρογόνου, λαμβάνοντας υπόψη και τις τοπικές γεωγραφικές και περιβαλλοντικές συνθήκες που επικρατούν σε κάθε περιοχή της Γης. Από τους διάφορους αυτούς

θεωρητικούς σχεδιασμούς, δύο είναι οι σημαντικότεροι, κυρίως επειδή δίνουν μια εύγλωττη εικόνα του ριζικά διαφορετικού τρόπου προσέγγισης της μελλοντικής συγκρότησης της Οικονομίας του υδρογόνου.

Η **πρώτη προσέγγιση** συγκρότησης του μελλοντικού δικτύου διανομής του υδρογόνου, έχει αρκετά παρόμοια μορφή μ' αυτή που εφαρμόζεται σήμερα για τη μαζική διανομή της ηλεκτρικής ενέργειας, τόσο σε τοπικό, όσο και σε ευρύτερο πλαίσιο. Σύμφωνα μ' αυτή μελλοντικά προβλέπεται, ότι πολλές μεγάλες μονάδες παραγωγής του υδρογόνου ικανές να παράγουν μεγάλες ποσότητες αυτού, θα βρίσκονται συνδεδεμένες μεταξύ τους μέσω κατάλληλων αγωγών μεταφοράς του, οι οποίοι θα το μεταφέρουν σε αέρια μορφή. Μέρος του δικτύου αυτού θα αποτελούν και τα διάφορα κέντρα ελέγχου διανομής του υδρογόνου, τα οποία θα αναλαμβάνουν να το τροφοδοτούν σε μικρότερους σταθμούς διανομής του (όπως για παράδειγμα σε πρατήρια ανεφοδιασμού οχημάτων του, ηλεκτρικά εργοστάσια κ.τ.λ.). Επειδή η παραγωγή, κατά τη συγκεκριμένη προσέγγιση συγκρότησης του μελλοντικού δικτύου διανομής του υδρογόνου, λαμβάνει χώρα μακριά από τις τοπικές πηγές κατανάλωσής του, ο συγκεκριμένος τρόπος διανομής του χαρακτηρίζεται σαν «**κεντροποιημένος**» [28]. Το όλο σκεπτικό της «κεντροποιημένης» μελλοντικής συγκρότησης του δικτύου διανομής του υδρογόνου, παριστάνεται σχηματικά παρακάτω:



Σχήμα 3.5: «Κεντροποιημένη» διανομή του υδρογόνου [29].

Η **δεύτερη προσέγγιση** της πιθανής μελλοντικής συγκρότησης του δικτύου διανομής του υδρογόνου, βρίσκεται στον αντίποδα της πρώτης και αναφέρεται σαν «**μη κεντροποιημένη**» διανομή του υδρογόνου [28]. Σύμφωνα μ' αυτή, το υδρογόνο θα παράγεται μελλοντικά απευθείας στα διάφορα τοπικά σημεία της κατανάλωσής του, δηλαδή απευθείας στα διάφορα τοπικά κέντρα της ζήτησής του, μέσω της εκάστοτε μεθόδου παραγωγής του που θα είναι περισσότερο κατάλληλη γι' αυτό (ανάλογα με τις εκάστοτε γεωγραφικές, τεχνολογικές και κοινωνικές συνθήκες που θα επικρατούν στα σημεία αυτά). Εκτός από αυτό, οι μελλοντικές ποσότητές του που θα παράγονται στα διάφορα τοπικά σημεία της ζήτησής του θα είναι τέτοιες, ώστε να μπορούν αφενός να καλύψουν τις ενεργειακές ανάγκες του κάθε τοπικού πληθυσμού και αφετέρου να διοχετευτούν και στο ευρύτερο δίκτυο διανομής, είτε για εσωτερική κατανάλωση (για ένα κράτος) είτε για εξαγωγή. Έτσι, η συγκεκριμένη διανομή του υδρογόνου προς τα διάφορα σημεία της κατανάλωσής του, θα ακολουθεί έναν, λίγο ή περισσότερο, τοπικό δρόμο μεταφοράς, ο οποίος δεν θα απέχει ιδιαίτερα από τα εκάστοτε κέντρα της παραγωγής του. Ένα βήμα παραπέρα, αποτελεί επίσης η απευθείας παραγωγή του υδρογόνου στο κάθε σημείο της ζήτησής του, όπου αυτό προφανώς κρίνεται δυνατό, χωρίς την απαραίτητη μεσολάβηση οποιονδήποτε ενδιάμεσων σταθμών παραγωγής του. Κάτι τέτοιο θα μπορούσε για παράδειγμα να συμβεί με την παραγωγή του υδρογόνου από τον ίδιο τον χρήστη του, δηλαδή της ενέργειάς του, π.χ. στο χώρο του σπιτιού μέσω της ηλεκτρόλυσης του νερού από οικιακά ηλιακά ή αιολικά ηλεκτροπαραγωγικά συστήματα με σκοπό την κάλυψη των διαφόρων οικιακών αναγκών ή στο χώρο της εργασίας για μικρές ή μεσαίες επιχειρήσεις.

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

μπορούμε να συμπεράνουμε, ότι η «μη κεντροποιημένη» διανομή του υδρογόνου μπορεί να λειτουργήσει ομαλά και σε πιθανές περιπτώσεις έκτακτης ανάγκης που καταστρέφουν ή θέτουν προσωρινά εκτός λειτουργίας κάποια σημεία του δικτύου της (όπως π.χ. συμβαίνει σε περιπτώσεις φυσικών καταστροφών, δηλαδή εκτεταμένων πυρκαγιών, σεισμών, χιονοπτώσεων κ.τ.λ.). Αντίθετα, μια τέτοια προοπτική είναι σχεδόν αδύνατη για την «κεντροποιημένη» διανομή του υδρογόνου.

Εκτός από την προστασία, λόγω ενεργειακής ανεξαρτησίας, απέναντι σε φυσικές καταστροφές και σε περιπτώσεις έκτακτης ανάγκης, το «μη κεντροποιημένο» σύστημα διανομής του υδρογόνου προσφέρει σημαντική διευκόλυνση και στην κάλυψη των ευρύτερων ενεργειακών αναγκών οποιουδήποτε κράτους, το οποίο συνεπάγεται γι' αυτό την οικονομική και ενεργειακή του ανεξαρτησία από άλλα κράτη. Αυτός είναι και ο λόγος που σε παγκόσμια κλίμακα σήμερα, αρκετά μικρά ή μεγαλύτερα κράτη επενδύουν αρκετά μεγάλα ποσά σε αναπτυξιακά προγράμματα που αφορούν την μελλοντική συγκρότηση της «Οικονομίας του υδρογόνου», μιας και αυτή θα σημάνει την ανεξαρτητοποίηση από τον μικρό εκείνο αριθμό των σημερινών κρατών – παραγωγών που ελέγχουν την παραγωγή και διακίνηση των ορυκτών καυσίμων σε παγκόσμια κλίμακα.

Όσον αφορά τώρα την ασφάλεια των μελλοντικών δικτύων διανομής του υδρογόνου και των κέντρων παραγωγής και διοχέτευσής του, υπάρχουν ακόμα αρκετά σημαντικά ζητήματα που πρέπει να επιλυθούν, πρωτού αυτά λειτουργήσουν πρακτικά με αξιόπιστο και ασφαλή τρόπο. Όπως και στην περίπτωση του φυσικού αερίου, οι αγωγοί μεταφοράς του (αερίου) υδρογόνου και οι διάφοροι σταθμοί ανεφοδιασμού του, θα πρέπει να εξοπλιστούν με κατάλληλες τεχνολογίες διαχείρισής του. Οι τεχνολογίες αυτές θα πρέπει να είναι υψηλότερων απαιτήσεων από αυτές που χρησιμοποιούνται σήμερα για το φυσικό αέριο (εξαιτίας των αρκετά υψηλότερων πιέσεων που απαιτούνται για τη διανομή του υδρογόνου). Όλες επίσης οι τεχνικές προφυλάξεις ανίχνευσης πιθανούς διαρροής που εφαρμόζονται σήμερα κατά την διανομή του φυσικού αερίου (π.χ. ανιχνευτές διαρροής, βαλβίδες πιέσεων, βαλβίδες ασφαλείας κ.τ.λ.) θα πρέπει να εφαρμοστούν και στο μελλοντικό δίκτυο διανομής του υδρογόνου, καθώς η διαρροή του υδρογόνου κατά τη διανομή του είναι το ίδιο επικίνδυνη με αυτή του φυσικού αερίου (υπάρχει κίνδυνος έκρηξης!). Επειδή η διανομή και ο ανεφοδιασμός του υδρογόνου γίνονται κάτω από πολύ υψηλές πιέσεις, τα υλικά με τα οποία θα κατασκευάζονται οι μελλοντικοί αγωγοί μεταφοράς του θα πρέπει να έχουν μεγαλύτερη αντοχή από τους αγωγούς που χρησιμοποιούνται σήμερα για τη μεταφορά του φυσικού αερίου. Αυτή είναι και η σημαντικότερη διαφοροποίηση μεταξύ των δύο δικτύων διανομής αερίων (υδρογόνου και φυσικού αερίου), αφού οι τεχνολογίες των υλικών που

απαιτούνται για το πρώτο διαφοροποιούνται αρκετά απ' αυτές του δευτέρου. Τέλος, να αναφέρουμε, ότι εκτός από τη χρησιμοποίηση εξελιγμένων υλικών για την κατασκευή των αγωγών διακίνησης του υδρογόνου, είναι αναγκαίο αυτοί να εφοδιαστούν και με κατάλληλες διατάξεις συμπίεστών του σε διάφορα σημεία τους, μιας και εκτός από υψηλές πιέσεις κατά τη μεταφορά του, το υδρογόνο σαν αέριο απαιτεί οι υψηλές αυτές πιέσεις να παραμένουν και συνεχώς σταθερές. Αυτό οφείλεται κυρίως στην μεγάλη πτώση πίεσης που παρατηρείται στο δίκτυο διανομής του όταν αυτό απάγεται απ' αυτό και χρησιμοποιείται για λόγους ανεφοδιασμού [28].

Παρά τις διάφορες τεχνικές δυσκολίες που υπάρχουν ακόμη για την ευρύτερη εφαρμογή της διανομής του υδρογόνου, αρκετά τεχνολογικά προηγμένα κράτη σήμερα (μεταξύ αυτών και αρκετά κράτη της Ε.Ε.), έχουν ήδη αρχίσει να αναπτύσσουν τις πρώτες, μικρής κλίμακας, υποδομές διανομής και ανεφοδιασμού του υδρογόνου, κυρίως δε για τον ανεφοδιασμό με υδρογόνο αστικών μεταφορικών οχημάτων του (λεωφορεία, Ι.Χ. κ.τ.λ.). Ένα τέτοιο παράδειγμα αποτελεί ο τοπικός σταθμός ανεφοδιασμού με υδρογόνο ο οποίος έχει κατασκευαστεί στη περιοχή Spandau του Βερολίνου της Γερμανίας, ο οποίος χρησιμοποιείται για τον ανεφοδιασμό των 14 αστικών επιβατικών λεωφορείων υδρογόνου που υπάρχουν στην πόλη του Βερολίνου:



Σχήμα 3.6:
Σταθμός
ανεφοδιασμού
υδρογόνου στο
Spandau του
Βερολίνου στη
Γερμανία [30].



Σχήμα 3.7: Αστικά επιβατικά λεωφορεία της εταιρίας MAN κινούμενα με ΜΕΚ υδρογόνου, τα οποία κυκλοφόρησαν τον Ιούνιο του 2006 στο Βερολίνο της Γερμανίας, ως μέρος του ευρωπαϊκού προγράμματος HyFLEET:CUTE [31].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4ο: ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

4.1) Εισαγωγή στην αποθήκευση του υδρογόνου – Δυνατές μέθοδοι αποθήκευσης του υδρογόνου

Όπως έχουμε αναφέρει, σε συνήθεις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας περιβάλλοντος (δηλαδή σε **θερμοκρασία περιβάλλοντος** ίση με **25°C (298.15 K)** και **πίεση** ίση με **100 kPa (0.987atm)**), το υδρογόνο σαν υλικό είναι αέριο. Σαν αέριο, το υδρογόνο χαρακτηρίζεται από πολύ μεγάλους όγκους για περιορισμένες ποσότητες μάζας του, γεγονός που οφείλεται στην πολύ χαμηλή του πυκνότητα. Για το λόγο αυτό, προκειμένου να αποθηκευτεί σε συνήθεις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας περιβάλλοντος, θα πρέπει να μειωθεί ο πολύ μεγάλος αέριος όγκος του, γεγονός που συνεπάγεται την ταυτόχρονη αύξηση της πίεσής του ή την ταυτόχρονη μείωση της θερμοκρασίας του (ή και τα δύο).

Είναι γνωστό, ότι 1 kg αερίου υδρογόνου σε συνήθεις συνθήκες περιβάλλοντος, καταλαμβάνει όγκο ίσο με 11m³ περίπου, δηλαδή πολύ μεγάλο για να αξιοποιηθεί πρακτικά από τον άνθρωπο. Για τον λόγο αυτό, προκειμένου να αξιοποιηθεί πρακτικά, θα πρέπει να μειωθεί ο πολύ μεγάλος του όγκος υπό τις συγκεκριμένες συνθήκες, δηλαδή να αυξηθεί η πολύ μικρή του πυκνότητα (είναι $\rho = m / V$). Αυτό επιτυγχάνεται μέσω των διαφόρων τεχνικών αποθήκευσής του σε κατάλληλες διατάξεις ή σε διάφορα υλικά. Η αύξηση της πυκνότητας της αέριας μάζας του (ή αντίστοιχα η μείωση του αέριου όγκου του) που αυτό διαθέτει υπό συνήθεις συνθήκες περιβάλλοντος, επιτυγχάνεται με τρεις διαφορετικούς τρόπους: είτε μέσω της αύξησης της πίεσης του, είτε μέσω της μείωσης της θερμοκρασίας του, είτε, τέλος, μέσω της μείωσης της άπωσης που ασκείται μεταξύ των μορίων του, κατά τη διοχέτευσή του σε διάφορα στερεά υλικά (μεταλλικά υδρίδια, νανοσωλήνες κ.τ.λ.). Όποια πάντως μέθοδος και να ακολουθηθεί, το σημαντικό ζητούμενο κατά την αύξηση της πυκνότητάς του αποτελεί το γεγονός, κατά πόσο η μέθοδος αποθήκευσής του που ακολουθήθηκε δύναται στη συνέχεια να αντιστραφεί, δηλαδή κατά πόσο το αποθηκευμένο υδρογόνο δύναται να ανακτηθεί στη συνέχεια, κατά την φάση της κατανάλωσής του.

Οι κυριότερες μέθοδοι που έχουν ανακαλυφθεί μέχρι σήμερα για την αποτελεσματική αποθήκευση του υδρογόνου είναι οι εξής [32]:

1. Σε φιάλες αερίου κάτω από υψηλές συνθήκες πίεσης.
2. Σαν υγρό σε κρυογονικές δεξαμενές.
3. Προσροφημένο σε διάφορα στερεά υλικά που χαρακτηρίζονται από μεγάλη ειδική επιφάνεια των δομικών τους λίθων.

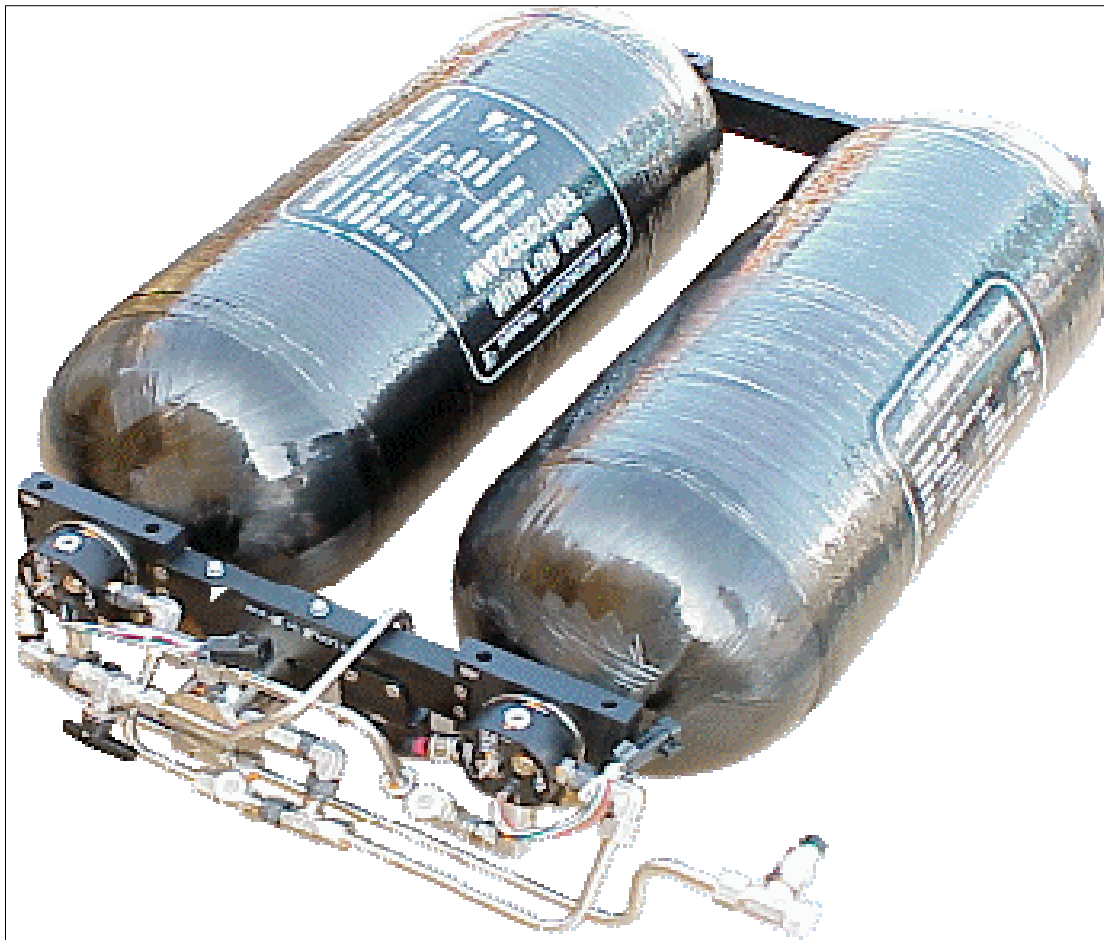
4. Συγκρατούμενο πάνω σε ενδοπλεγματικές θέσεις μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα διαφόρων μετάλλων.
5. Δεσμευμένο μέσω χημικών δεσμών ιοντικής ή ομοιοπολικής φύσης από διάφορες χημικές ενώσεις.

Στην συνέχεια θα εξετάσουμε λεπτομερώς τις παραπάνω αποτελεσματικές μεθόδους αποθήκευσης του υδρογόνου, αναφέροντας παράλληλα και τα θετικά και τα αρνητικά σημεία τους κατά την χρησιμοποίησή τους.

4.2)Αποθήκευση του υδρογόνου σαν αέριο

Το πιο κοινό σύστημα που χρησιμοποιείται σήμερα για την αποθήκευση του υδρογόνου, είναι οι φιάλες αερίου οι οποίες το αποθηκεύουν σε αρκετά υψηλές πιέσεις. Οι πιέσεις στις οποίες το υδρογόνο αποθηκεύεται στις συγκεκριμένες φιάλες κυμαίνονται συνήθως στα 5000 psi περίπου (όπου $1 \text{ psi} = 6,894 \text{ kPa} = 0,0680 \text{ atm}$). Κάτω από αυτές τις πιέσεις, το αποθηκευμένο υδρογόνο αποκτά μια ογκομετρική πυκνότητα η οποία κυμαίνεται στα 36 kg/m^3 περίπου, δηλαδή σχεδόν μισή από αυτή που το χαρακτηρίζει όταν είναι υγρό και υπό θερμοκρασία κορεσμού (δηλαδή για $T = 32,976 \text{ βαθμούς K ή } -252,732 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 7,04 \text{ kPa ή } 1,02 \text{ psi}$, με $\rho = 31,43 \text{ kg/m}^3$) [12]. Οι μέγιστες πιέσεις που έχουν επιτευχθεί ποτέ κατά την αποθήκευση του υδρογόνου σε αέρια φάση, κυμαίνονται στα 10000 psi περίπου (μέσα σε ειδικά ενισχυμένες φιάλες αερίου).

Οι συνηθισμένες φιάλες αερίου που χρησιμοποιούνται σήμερα στη βιομηχανία και στην τεχνολογία παραγωγής ενέργειας υδρογόνου για την αποθήκευση αυτού, κατασκευάζονται από πολλαπλά ομοκυλινδρικά μεταλλικά τοιχώματα, μιας και οι πιέσεις που επικρατούν στο εσωτερικό τους είναι πολύ υψηλές για να συγκρατηθούν από ένα και μοναδικό εξωτερικό μεταλλικό τοίχωμα (όπως συμβαίνει στις κοινές φιάλες αερίου πιέσεων που χρησιμοποιούνται για την αποθήκευση των λοιπών αερίων). Εκτός από αυτό, για την επιπλέον ενίσχυση της ανθεκτικότητάς τους έχουν χρησιμοποιηθεί και εξωτερικά τοιχώματα κατασκευασμένα από νανοσωλήνες άνθρακα με αρκετή επιτυχία (αύξηση των πιέσεων συμπίεσης στα 10000psi) [33]. Στο παρακάτω σχήμα απεικονίζεται μία τυπική διάταξη φιαλών αποθήκευσης του αερίου υδρογόνου που χρησιμοποιείται κυρίως στη βιομηχανία:



Σχήμα 4.1: Τυπική διάταξη αποθήκευσης του υδρογόνου που χρησιμοποιείται στη βιομηχανία [34].

Μπορούμε να υπολογίσουμε το θεωρητικό έργο συμπίεσης που απαιτείται για την αποθήκευση του αερίου υδρογόνου μέσα σε μία φιάλη υψηλών πιέσεων, υποθέτοντας ότι αυτό συμπιέζεται ισόθερμα κατά την αποθήκευσή του σ' αυτήν (ιδανική μεταβολή), αλλά και ότι κατά προσέγγιση αποτελεί ιδανικό αέριο. Έτσι, από τον τύπο του θεωρητικού έργου ογκομεταβολής κατά την ισόθερμη συμπίεση ή αποτόνωση ενός ιδανικού αερίου [33]:

$$\Delta G = RT \ln \left(\frac{p}{p_0} \right) \quad (4.1)$$

μπορούμε να υπολογίζουμε το θεωρητικό έργο συμπίεσης που απαιτείται για την αποθήκευση του υδρογόνου μέσα στον χώρο μιας φιάλης του, θεωρώντας σαν δεδομένα την τελική πίεση p μετά την συμπίεσή αυτού μέσα στην φιάλη καθώς επίσης και την αρχική πίεση p_0 πριν από την αποθήκευσή του σ' αυτήν. Το θεωρητικό έργο συμπίεσης που υπολογίζεται με αυτόν τον τρόπο συνοδεύεται από κάποιο σφάλμα μέτρησης σε σχέση με την τιμή που θα είχε υπό πραγματικές συνθήκες, το οποίο όμως δεν είναι μεγαλύτερο από 6% περίπου για περιοχές

συμπίεσεων μεταξύ των 0,1 και 100 MPa και άρα είναι αρκετά αποδεκτό για πρόχειρους υπολογισμούς. Για παράδειγμα, για την ισόθερμη συμπίεση μιας ορισμένης ποσότητας υδρογόνου από 0,1 MPa σε 80 MPa, όπως αποδεικνύεται από τον παραπάνω τύπο, απαιτείται θεωρητικό έργο συμπίεσης το οποίο ισούται περίπου με 2,21 kWh / kg. Η πραγματική τιμή του έργου αυτού, όπως αποδεικνύεται μετά από πειραματικές μετρήσεις, κυμαίνεται στα 2,32 kWh / kg περίπου (σφάλμα μέτρησης περίπου ίσο με 5%). Το ότι το πραγματικό έργο συμπίεσης, κατά την αέρια αποθήκευση του υδρογόνου, είναι λίγο μεγαλύτερο από το θεωρητικό έργο συμπίεσης αυτού, οφείλεται στην μη ισόθερμη πραγματική του συμπίεση κατά την αέρια αποθήκευση και στις μικρές απώλειες θερμότητας που παρουσιάζονται σ' αυτή.

Ένα από τα κυριότερα μειονεκτήματα αποθήκευσης του υδρογόνου σε φιάλες αερίου υψηλών πιέσεων, είναι η σχετικά χαμηλή του πυκνότητα που εξακολουθεί να έχει μετά την αποθήκευσή του στο εσωτερικό της. Ένα άλλο προφανές μειονέκτημα της αέριας αποθήκευσής του σε φιάλες υψηλών πιέσεων, αποτελούν οι ίδιες οι υψηλές πιέσεις που απαιτούνται για την αέρια αποθήκευσή του, οι οποίες ανεβάζουν το κόστος της αέριας αποθήκευσής του, εξαιτίας των ειδικών υλικών που απαιτούνται για την κατασκευή των φιαλών. Εκτός από αυτό, οι φιάλες αποθήκευσης του υδρογόνου κατά κανόνα κατασκευάζονται αναγκαστικά, για λόγους ανθεκτικότητας, από μεταλλικά κράματα που είναι ευαίσθητα στην ατμοσφαιρική οξείδωση (π.χ. κράματα χαλκού ή αλουμινίου), τα οποία κάτω από κατάλληλες συνθήκες μπορούν να διαβρωθούν από τον ατμοσφαιρικό αέρα και να απελευθερώσουν βίαια το αποθηκευμένο υδρογόνο προς την ατμόσφαιρα (κίνδυνος έκρηξης). Φιάλες κατασκευασμένες από λιγότερο οξειδωτικά μεταλλικά υλικά (όπως π.χ. φιάλες κατασκευασμένες από τιτάνιο), δεν είναι αρκετά ανθεκτικές στις υψηλές πιέσεις που απαιτούνται για την αποθήκευση του αερίου υδρογόνου και γι' αυτό συνήθως δεν χρησιμοποιούνται.

Η καταστροφή των φιαλών αποθήκευσης υδρογόνου σαν αέριο, εξαιτίας της οξείδωσης των συνήθων μεταλλικών υλικών από τα οποία κατασκευάζονται (κράματα χαλκού ή αλουμινίου) εξηγείται ως εξής:

Καθώς το υδρογόνο αποθηκεύεται στο εσωτερικό τους και ενόσω αυτό βρίσκεται ακόμα υπό χαμηλές πιέσεις, διαχέεται διαμέσου των πολύ μικρών πόρων που εμφανίζει πάντα το υλικό κατασκευής τους στην εσωτερική τους επιφάνεια και συγκεντρώνεται στα σημεία εκείνα των τοιχωμάτων τους όπου το υλικό κατασκευής παρουσιάζει κάποιες ατέλειες στη κρυσταλλική του δομή. Τότε, αναφερόμενοι σε υλικά κατασκευής που οξειδώνονται εύκολα με τον ατμοσφαιρικό αέρα (π.χ. χαλκός και αλουμίνιο), το υδρογόνο αντιδρά με τα οξείδια που έχουν σχηματίσει τα εν λόγω υλικά με αυτόν. Από την αντίδρασή του μ' αυτά, το υδρογόνο παράγει μεταλλικά υδρίδια τα οποία, αφού παραχθούν,

παραμένουν στο χώρο που έχουν σχηματιστεί και αυξανόμενα συνεχώς σε συγκέντρωση, ασκούν ολοένα και μεγαλύτερες πιέσεις στην συνολική μάζα του μεταλλικού υλικού κατασκευής, αναγκάζοντας έτσι αυτό να διογκώνεται (διόγκωση φιάλης). Οι ολοένα και αυξανόμενες πιέσεις μέσα στην μεταλλική επιφάνεια των φιαλών αποθήκευσης του υδρογόνου, από ένα όριο και πάνω και ανάλογα και με το υλικό της κατασκευής τους, προκαλούν τελικά την ολική θραύση τους μέσω έκρηξης. Μέχρι το σημείο της θραύσης, το φαινόμενο της διόγκωσής τους μπορεί να γίνει αντιστρεπτό, απομακρύνοντας το υδρογόνο που έχει αποθηκευτεί στο εσωτερικό της. Επειδή όμως η ανίχνευση μεγάλων ποσοτήτων από μεταλλικά υδρίδια στο εσωτερικό των μεταλλικών επιφανειών γίνεται μόνο μέσω εξωτερικής οπτικής παρατήρησης (έλεγχος διόγκωσης)• συχνά είναι δυνατό η ανίχνευση αυτή να μην γίνει σωστά και να εξαχθούν εσφαλμένα συμπεράσματα. Καταλαβαίνουμε δηλαδή, ότι η αποθήκευση του υδρογόνου μέσα σε φιάλες υψηλών πιέσεων θα πρέπει πάντα να ακολουθείται από αυστηρούς κανόνες ελέγχου και συντήρησης (π.χ. επικάλυψη εξωτερικών τοιχωμάτων φιάλης με αντιοξειδωτική μπογιά), προκειμένου να μπορεί να εφαρμοστεί χωρίς κίνδυνο και με αποτελεσματικότητα. Να αναφέρουμε επίσης, ότι το φαινόμενο της ευθραυστότητας των φιαλών αποθήκευσης του υδρογόνου υπό υψηλές πιέσεις, εξαιτίας της παρουσίας των μεταλλικών υδριδίων στο εσωτερικό τους, είναι γνωστό και ως **hydrogen induced phenomenon of embrittlement** [33].

4.3)Αποθήκευση του υδρογόνου σαν υγρό

Το υδρογόνο μπορεί να αποθηκευτεί σαν υγρό μέσα σε ειδικές διατάξεις που ονομάζονται **κρυογονικές δεξαμενές**. Γενικά, οι κρυογονικές δεξαμενές μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την αποθήκευση και άλλων υγρών υλικών, που κανονικά σε συνήθειες συνθήκες περιβάλλοντος είναι αέρια, αποθηκεύοντάς τα σαν υγρά κάτω από πολύ χαμηλές θερμοκρασίες και πολύ υψηλές πιέσεις. Οι εξαιρετικά χαμηλές θερμοκρασίες που επικρατούν στο εσωτερικό των κρυογονικών δεξαμενών, επιτυγχάνονται με τη βοήθεια διαφόρων αερίων (π.χ. υγρό οξυγόνο, αργό, άζωτο, αιθυλένιο κ.τ.λ.), τα οποία, λόγω του πολύ χαμηλού σημείου της υγροποίησής τους, έχουν την δυνατότητα να αφαιρούν θερμότητα από άλλα υλικά με υψηλότερο σημείο υγροποίησης. Από την άλλη μεριά, οι εξαιρετικά υψηλές και σταθερές πιέσεις που επικρατούν στο εσωτερικό των κρυογονικών δεξαμενών, επιτυγχάνονται με τη βοήθεια διαφόρων διατάξεων απαγωγής κενού, καθώς επίσης και μέσω της σωστής στεγανοποίησης των κρυογονικών δεξαμενών.

Κατά την αποθήκευση του υδρογόνου σαν αέριο μέσα σε μία κρυογονική δεξαμενή, η πυκνότητα που αυτό αποκτά σαν υγρό ανέρχεται συνήθως στα $70,8 \text{ kgm}^{-3}$ περίπου (η αποθήκευσή του μέσα στη κρυογονική δεξαμενή γίνεται κοντά στο σημείο της υγροποίησής του). Η πυκνότητά του αυτή παραμένει σχεδόν σταθερή καθ' όλη την περιοχή των πιέσεων και των θερμοκρασιών που χαρακτηρίζουν την υγρή του κατάσταση μέσα στην κρυογονική δεξαμενή (το υγρό υδρογόνο όπως και όλα τα άλλα υγρά είναι κατά προσέγγιση μη εκτατό). Η πυκνότητα που αποκτά το υγρό υδρογόνο κατά την αποθήκευσή του μέσα σε μία κρυογονική δεξαμενή, είναι λίγο μεγαλύτερη από αυτή που χαρακτηρίζει τη στερεή του κατάσταση στο σημείο της τήξης του (δηλαδή $70,6 \text{ kgm}^{-3}$). Η αποθήκευση του υδρογόνου μέσω υγροποίησης σε κρυογονικές δεξαμενές, αποτελεί μια εξώθερμη διαδικασία και η θερμότητα που εκλύεται κατά την αποθήκευσή του σ' αυτές εκλύεται με συνεχή τρόπο. Η ποσότητα της θερμότητας που εκλύεται κατά την αποθήκευση του υδρογόνου μέσα σε κρυογονικές δεξαμενές, εξαρτάται από το τελικό σημείο στο οποίο σταματάει η υγροποίηση του αέριου υδρογόνου και ο ρυθμός της έκλυσής της από το εκάστοτε σημείο της υγροποίησης στο οποίο βρίσκεται το υδρογόνο. Συγκεκριμένα, μέχρι τους 77 βαθμούς K, ο ρυθμός αυτός αυξάνεται με σταθερό και σχεδόν εκθετικό ρυθμό, ενώ μετά τους 77K και μέχρι το τελικό σημείο βρασμού του υδρογόνου (20,268 βαθμοί K), ο ρυθμός έκλυσης θερμότητας από τη μάζα του γίνεται σταθερός.

Συνέπεια της εξώθερμης φύσης της υγρής αποθήκευσης του υδρογόνου σε κρυογονικές δεξαμενές είναι, ότι αν θελήσουμε να αποθηκεύσουμε μια ορισμένη αέρια ποσότητα αυτού, θα πρέπει να καταναλώσουμε κάποιο ποσό ενέργειας το οποίο είναι σχετικά μεγάλο. Για να μειώσουμε το μεγάλο αυτό ποσό της ενέργειας, στις κρυογονικές δεξαμενές που χρησιμοποιούμε για την αποθήκευση του αέριου υδρογόνου, τις εφοδιάζουμε με πολλαπλές καταλυτικές επιφάνειες στο εσωτερικό τους, οι οποίες είναι κατασκευασμένες από κατάλληλα υλικά που επιταχύνουν την υγρή αποθήκευση του υδρογόνου (π.χ. βολφράμιο, νικέλιο, οξείδιο του χρωμίου κ.τ.λ.). Εκτός από αυτό, οι κρυογονικές δεξαμενές αποθήκευσης υδρογόνου εφοδιάζονται και από αλληπάλληλα εξωτερικά στρώματα από θερμική μόνωση, τα οποία τις βοηθάνε να εμποδίζουν την απαγωγή της θερμότητας από το αποθηκευμένο πλέον σ' αυτές υγρό υδρογόνο.

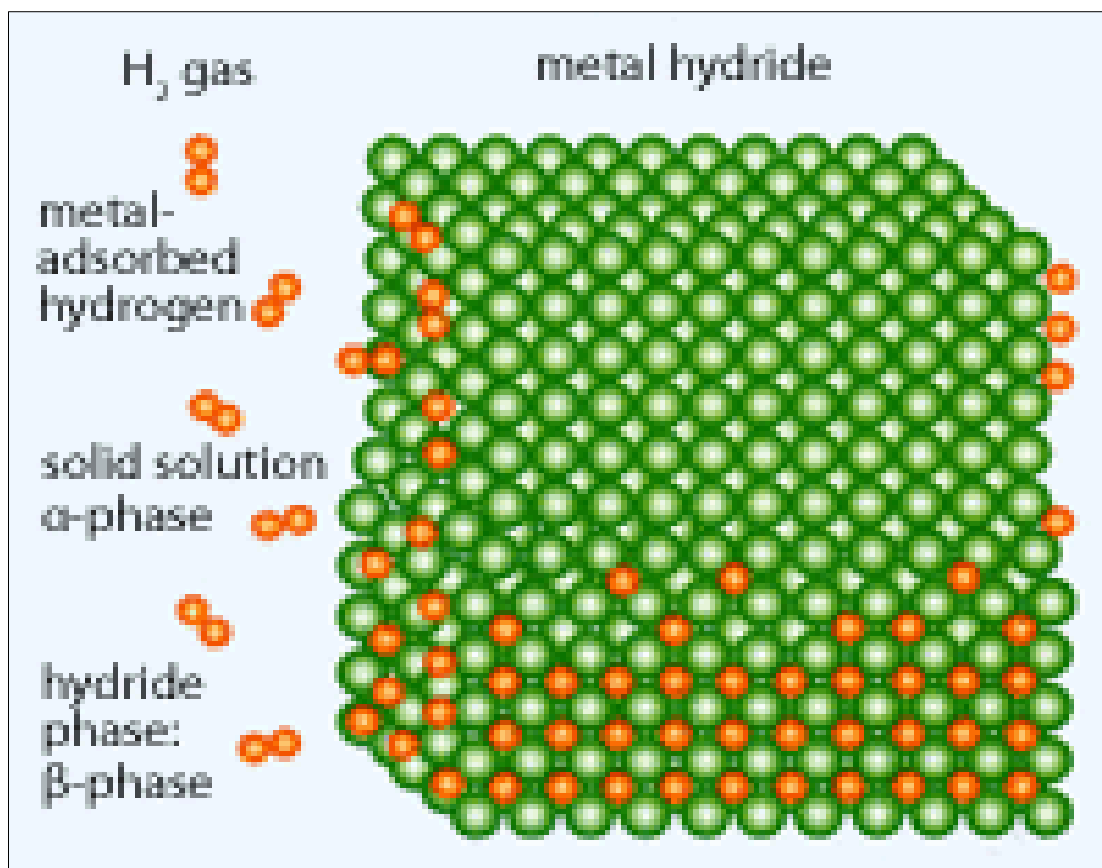
Ένα από τα σημαντικότερα μειονεκτήματα που εμφανίζει η υγρή αποθήκευση του υδρογόνου μέσα σε κρυογονικές δεξαμενές είναι, ότι τα ποσά της ενέργειας που απαιτούνται για την αποθήκευσή του σ' αυτές είναι αρκετά υψηλά, παρά τις παραπάνω προφυλάξεις που αναφέραμε. Αυτό οφείλεται στο γεγονός, ότι τα ποσά της θερμότητας που πρέπει να αφαιρεθούν από το αέριο υδρογόνο, προκειμένου αυτό να μετατραπεί σε

υγρό, είναι πολύ μεγάλα. Το ποσά αυτά απάγονται από τη μάζα του προφανώς μέσω της ταυτόχρονης κατανάλωσης ενέργειας από εμάς. Για τον λόγο αυτό, η υγρή αποθήκευσή του υδρογόνου σε κρυογονικές δεξαμενές χρησιμοποιείται σήμερα κυρίως σε εφαρμογές όπου το κόστος αποθήκευσής του δεν αποτελεί την πρώτη προτεραιότητα, ενώ οι ανάγκες που υπάρχουν σ' αυτό είναι μεγάλες και απαιτούν γρήγορο ρυθμό κατανάλωσής του (π.χ. κατά την χρησιμοποίηση του υγρού υδρογόνου σαν προωθητικό αέριο σε διαστημικούς πυραύλους) [35].

4.4.)Αποθήκευση του υδρογόνου σε μέταλλα και σε κράματα μετάλλων

4.4.1)Εισαγωγή

Μία σημαντική μέθοδος αποθήκευσης του υδρογόνου, η οποία έχει ανακαλυφτεί σχετικά πρόσφατα, αποτελεί η αποθήκευσή του στη μάζα διαφόρων «καθαρών» μετάλλων ή διαφόρων μεταλλικών κραμάτων. Τα σύνθετα μεταλλικά σώματα που σχηματίζονται από αυτά, περιγράφονται με τον όρο των **μεταλλικών υδριδίων** (ή των **υδριδίων των μετάλλων**). Η ιδιότητα του υδρογόνου να αποθηκεύεται (ή αλλιώς να **απορροφάται**, μιας και δεν λαμβάνει χώρα η διενέργεια κάποιας χημικής αντίδρασης) στα παραπάνω υλικά, παρουσιάζει σήμερα ιδιαίτερο ενδιαφέρον, μιας και τα συγκεκριμένα υλικά παρουσιάζουν αρκετά μεγάλες δυνατότητες σε αποθήκευσή του. Για να έχει όμως η δυνατότητα αυτή και πρακτική αξία, θα πρέπει η αποθήκευση του υδρογόνου να μπορεί να γίνεται και κατά τρόπο αντιστρεπτό μέσα στη μάζα τους και μάλιστα όσο το δυνατό πιο αντιστρεπτό. Στο παρακάτω σχήμα 4.2 παραθέτουμε την εικόνα που παρουσιάζει η μάζα ενός «καθαρού» (ή απλού) μεταλλικού υδριδίου στην επιφάνειά της, όταν σ' αυτό αποθηκεύονται ποσότητες από αέριο υδρογόνο:



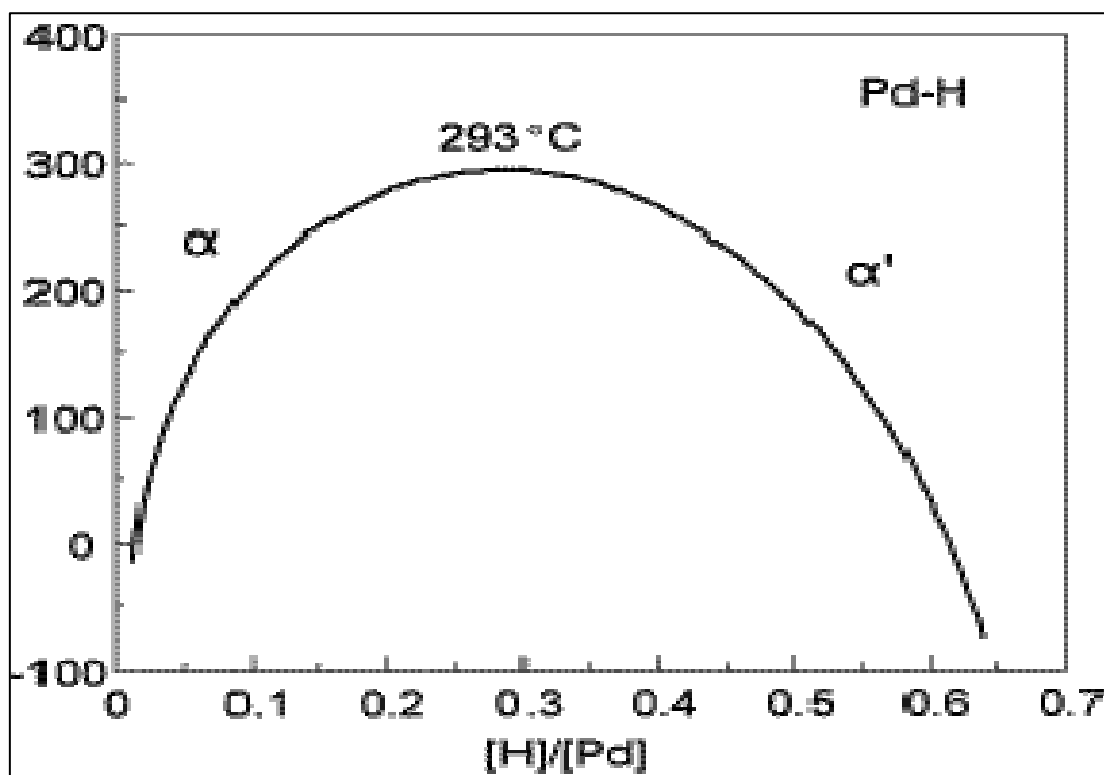
Σχήμα 4.2: Κατανομή ατόμων υδρογόνου μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα ενός υδριδίου, κατά την απορρόφησή τους από αυτό [36].

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

4.4.2) Το σύστημα Pd-H (υδρίδιο του παλλαδίου)

Αρχικά θα εξετάσουμε αναλυτικά το σύστημα Pd – H (υδρίδιο του παλλαδίου), το οποίο σχηματίζεται κατά την αποθήκευση του αέριου υδρογόνου μέσα στο μέταλλο παλλάδιο (Pd). Το συγκεκριμένο σύστημα παρουσιάζει τη μεγαλύτερη δραστικότητα σε απορρόφηση υδρογόνου και την απλούστερη θερμοδυναμική συμπεριφορά σε σχέση με όλα τα υπόλοιπα συστήματα μετάλλου – υδρογόνου. Το παρακάτω σχήμα 4.3, απεικονίζει το διάγραμμα μεταβολής των διαφόρων θερμοδυναμικών

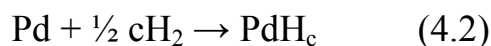
φάσεων από τις οποίες διέρχεται το συγκεκριμένο σύστημα, όταν στη μάζα του αποθηκεύεται υδρογόνο:



Σχήμα 4.3: Διάγραμμα θερμοδυναμικών φάσεων του συστήματος Pd-H [37].

Το παραπάνω διάγραμμα του σχ. 4.3, όπως φαίνεται, έχει σαν κατακόρυφό του άξονα τη θερμοκρασία που επικρατεί στο εσωτερικό του σχηματιζόμενου συστήματος Pd – H (βαθμονομημένη κλίμακα °C) και σαν οριζόντιό του τον λόγο της συγκέντρωσης του αποθηκευμένου στο σύστημα αυτό υδρογόνου, προς τη συγκέντρωση του «καθαρού» μετάλλου Pd, πριν τη διαδικασία της αποθήκευσης. Ο λόγος αυτός συμβολίζεται με $[H] / [Pd]$ και παριστάνει καθαρό αριθμό (λόγος ίδιων μεγεθών).

Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε από το συγκεκριμένο διάγραμμα, κατά την έναρξη της απορρόφησης του υδρογόνου μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα του συστήματος Pd – H, δημιουργείται στο εσωτερικό αυτού ένα στερεό διάλυμα το οποίο ονομάζεται **διάλυμα παρεμβολής** ή **interstitial solid solution**. Στο διάλυμα αυτό, το υδρογόνο καταλαμβάνει τυχαίες ενδοπλεγματικές θέσεις μέσα στο «καθαρό» μέταλλο). Η θερμοδυναμική φάση από την οποία τότε διέρχεται το σχηματιζόμενο σύστημα Pd – H, ονομάζεται **α-φάση**. Η αντίδραση σχηματισμού της έχει ως εξής:



Στην αντίδραση αυτή, με c συμβολίζεται ο λόγος της συγκέντρωσης των ατόμων υδρογόνου της α – φάσης του σχηματιζόμενου συστήματος Pd – H, προς την συγκέντρωση των ατόμων του «καθαρού» Pd στο σύστημα αυτό.

Στην περίπτωση που θα εξετάζαμε την αποθήκευση του υδρογόνου σε ένα οποιοδήποτε σύστημα μετάλλου (M) – υδρογόνου, η αντίδραση σχηματισμού της ανάλογης α –φάσης του συστήματος θα είχε ως εξής:



Επανερχόμενοι τώρα πάλι στο σύστημα Pd – H που εξετάζαμε, από το παραπάνω διάγραμμα του σχ. 4.3 μπορούμε να πούμε, ότι για όλες τις τιμές των θερμοκρασιών οι οποίες είναι μικρότερες από μια μέγιστη τιμή (η οποία συμβολίζεται πάνω σ' αυτό με T_c και ισούται με $T_c = 293^\circ\text{C}$) και για όλες τις τιμές των λόγων $[H] / [Pd]$ οι οποίοι είναι μεγαλύτεροι από την συγκεκριμένη τιμή του λόγου $[H] / [Pd]$ η οποία αντιστοιχεί στην θερμοκρασία αυτή T_c , στο εσωτερικό του συστήματος Pd – H αρχίζει σταδιακά να δημιουργείται μια νέα θερμοδυναμική φάση. Η νέα αυτή θερμοδυναμική φάση σχηματίζεται βαθμιαία από την αρχική φάση – α και περιγράφεται σαν **α' –φάση**. Ο σταδιακός σχηματισμός της δεύτερης αυτής φάσης από την αρχική φάση– α , οφείλεται στην αυξανόμενη αστάθεια που παρουσιάζει η αρχική φάση– α , όσο ο λόγος των συγκεντρώσεων $[H] / [Pd]$ γίνεται μεγαλύτερος στο εσωτερικό του. Η νέα φάση– α' συνεχίζει να συνυπάρχει με την αρχική φάση– α , έως ότου η αρχική φάση μετασχηματιστεί πλήρως σ' αυτή (οπότε και σταματάει η αποθήκευση του υδρογόνου στο εσωτερικό του). Η νέα φάση– α' , αποτελεί και το «πραγματικό» μεταλλικό υδρίδιο. Η μέγιστη θερμοκρασία T_c , μετά από την οποία ξεκινάει σταδιακά ο σχηματισμός της νέας φάσης– α' του συστήματος Pd–H, ονομάζεται και **κρίσιμη θερμοκρασία (critical temperature)** του συστήματος αυτού. Γενικά, η κρίσιμη θερμοκρασία ενός συστήματος μετάλλου – υδρογόνου διαφέρει ανάλογα με το μέταλλο του κάθε συστήματος.

Στην περίπτωση του συστήματος Pd–H και οι δύο θερμοδυναμικές του φάσεις (α και α') κρυσταλλώνονται στην (f.c.c.) κρυσταλλική δομή. Παρουσιάζουν ωστόσο τη διαφορά να χαρακτηρίζονται από διαφορετικές συγκεντρώσεις τους σε υδρογόνο. Στην περίπτωση γενικά των συστημάτων μετάλλου – υδρογόνου, οι σχηματιζόμενες φάσεις α και α' δεν κρυσταλλώνονται υποχρεωτικά και οι δύο στην ίδια κρυσταλλική δομή (βλ. και παρακάτω ενότητα).

Όταν η συγκέντρωση c του υδρογόνου μέσα σε ένα οποιοδήποτε σύστημα μετάλλου –υδρογόνου είναι ακόμα μικρή, δηλαδή όταν στο

σύστημα αυτό είναι $T < T_c$, αυτή μπορεί να βρεθεί από τον παρακάτω τύπο (τύπος του Sieverts):

$$c \approx K_s^{-1} \sqrt{p} \quad (4.4)$$

Στον τύπο αυτό, με p συμβολίζεται η πίεση του υδρογόνου που αποθηκεύεται στο σύστημα μετάλλου – υδρογόνου και με K_s μια σταθερά η οποία είναι η ίδια για όλα τα αέρια. Η σταθερά αυτή ονομάζεται **σταθερά του Sieverts** και υπολογίζεται από την παρακάτω σχέση:

$$\ln K_s = -\frac{\Delta S_s}{R} + \frac{\Delta H_s}{RT} \quad (4.5)$$

Στην σχέση αυτή, με ΔS συμβολίζεται η μεταβολή της εντροπίας του υδρογόνου που αποθηκεύεται στο σύστημα μετάλλου – υδρογόνου και με ΔH_s η μεταβολή της ενθαλπίας αυτού.

Κατά τη δημιουργία της τελικής φάσης-α' ενός συστήματος μετάλλου – υδρογόνου, η συνολική ενθαλπία του συστήματος αυτού μειώνεται. Αυτό ερμηνεύεται ποιοτικά από το γεγονός, ότι κατά την αποθήκευση του υδρογόνου μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα του εκάστοτε μετάλλου του συστήματος, το υδρογόνο καταλαμβάνει όλο και πιο σταθερές ενδοπλεγματικές θέσεις μέσα στο εσωτερικό του, με αποτέλεσμα οι συνεχείς άτακτες κινήσεις των ατόμων του μορίου του να μειώνονται σταδιακά. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα η ενθαλπία της μάζας του να μειώνεται κι αυτή σταδιακά με αποτέλεσμα η ενθαλπία του όλου συστήματος μετάλλου – υδρογόνου να μειώνεται κι αυτή με τη σειρά της. Από τον νόμο των φάσεων του Gibbs για ένα οποιοδήποτε σύστημα έχουμε ως γνωστόν ότι:

$$F = C - P + 2 \quad (4.6)$$

Η σχέση (4.6) μας λέει, ότι οι βαθμοί ελευθερίας F ενός οποιουδήποτε συστήματος, είναι συνάρτηση του αριθμού των συστατικών C του συστήματος αυτού και του αριθμού των διαφορετικών φάσεων P που σχηματίζουν στο εσωτερικό του τα διαφορετικά του συστατικά C . Αυτό σημαίνει, ότι για την περίπτωση ενός συστήματος μετάλλου – υδρογόνου, οι βαθμοί ελευθερίας του F θα μειωθούν σε μόλις έναν, όταν στο εσωτερικό του συνυπάρξουν και οι δύο διαφορετικές του φάσεις α και α' (δηλαδή όταν η θερμοκρασία της μάζας του είναι τέτοια ώστε $T < T_c$, βλ. και σχήμα 4.3). Ο λόγος γι' αυτό είναι, ότι στην κατάσταση αυτή για το σύστημα μετάλλου – υδρογόνου ισχύει: $C = 1$, λόγω της

ομοιογένειάς του, $P = 2$ λόγω της ταυτόχρονης συνύπαρξης και των δύο δυνατών θερμοδυναμικών φάσεων, οπότε από τη σχέση (4.6) θα έχουμε $F = 1$.

Ο μοναδικός βαθμός ελευθερίας που χαρακτηρίζει το σύστημα μετάλλου – υδρογόνου όταν $T < T_c$, προφανώς είναι η πίεσή του (μιας και το κάθε σημείο του διαγράμματός του χαρακτηρίζεται από σταθερό λόγο συγκεντρώσεων $[H] / [Pd]$ και θερμοκρασία T). Η πίεση αυτή παραμένει σταθερή καθ' όλη τη διάρκεια της μεταβολής των $[H] / [Pd]$ και T . Όταν όμως σχηματιστεί πλήρως η τελική φάση- α' , οι συνολικοί βαθμοί ελευθερίας του γίνονται πλέον ίσοι με 2 ($F = 2$), μιας και υπάρχει μόνο μία φάση στο εσωτερικό του (η α'), οπότε $P = 1$. Οι δύο αυτοί βαθμοί αποτελούν την πίεση p και την συγκέντρωσή του $[H] / [Pd]$. Για περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσής του $[H] / [Pd]$ (δηλαδή για συνέχιση της υδρογόνωσης και αύξηση των θερμοκρασιών T , με $T > T_c$), η πίεσή του p αρχίζει να αυξάνει κι αυτή, μιας και η συγκέντρωσή του $[H] / [Pd]$ μεταβάλλεται. Αυτός είναι και ο λόγος για τον οποίο η υδρογόνωση των συστημάτων μετάλλου – υδρογόνου θα πρέπει να σταματάει όταν σχηματιστεί η τελική τους φάση- α' , μιας και μετά από αυτή η αύξηση της πίεσής τους p απαιτεί πολύ μεγάλα ποσά για την συνέχιση της υδρογόνωσής τους [37].

4.4.3) Σχηματισμός μεταλλικών υδριδίων κατά την προσρόφηση του υδρογόνου μέσα σε «καθαρά» μέταλλα

Ξεφεύγοντας από το σύστημα $Pd - H$ που εξετάσαμε προηγουμένως και αναφερόμενοι γενικά στον σχηματισμό των διαφόρων υδριδίων «καθαρών» μετάλλων μπορούμε να πούμε, ότι οι δύο διαφορετικές θερμοδυναμικές φάσεις α και α' , που σχηματίζονται στο εσωτερικό αυτών, δεν κρυσταλλώνονται οπωσδήποτε στην (f.c.c.) κρυσταλλική δομή. Αντίθετα, η δεύτερη κατά σειρά θερμοδυναμική φάση που σχηματίζεται στο εσωτερικό τους, μπορεί να κρυσταλλωθεί τόσο στην (b.c.c.) κρυσταλλική δομή, όσο και στην (h.c.p.) κρυσταλλική δομή. Για τον λόγο αυτό, η δεύτερη κατά σειρά θερμοδυναμική φάση που σχηματίζεται στο εσωτερικό τους αναφέρεται και με την ονομασία της **β – φάσης**. Χαρακτηριστικό γι' αυτό παράδειγμα αποτελεί η απορρόφηση του υδρογόνου από το κρυσταλλικό πλέγμα του «καθαρού» τιτανίου (Ti). Στο μέταλλο αυτό, η τελική φάση του αντίστοιχου μεταλλικού υδριδίου που σχηματίζεται (TiH), κρυσταλλώνεται στην (f.c.c.) κρυσταλλική δομή, ενώ η αρχική φάση- α κρυσταλλώνεται στην (b.c.c.) κρυσταλλική δομή.

Η γενική αντίδραση σχηματισμού της β -φάσης ενός συστήματος «καθαρού» μετάλλου-υδρογόνου έχει ως εξής:

$$\frac{2}{c_{\beta} - c_{\alpha}} \text{MH}_{\alpha} + \text{H}_2 \leftrightarrow \frac{2}{c_{\beta} - c_{\alpha}} \text{MH}_{\beta} + Q \quad (4.7)$$

Στην οποία, με c_{α} παριστάνεται η συγκέντρωση της αρχικής α – φάσης του αντίστοιχου μεταλλικού υδριδίου που σχηματίζεται και με c_{β} η συγκέντρωση της β – φάσης (τελικής).

Εκτός από την παραπάνω αντίδραση (4.7), έχουμε και την παρακάτω σχέση ισοδυναμίας μεταξύ των συγκεντρώσεων c_{α} και c_{β} των δύο διαφορετικών φάσεων του αντίστοιχου μεταλλικού υδριδίου που σχηματίζεται και των δύο διαφορετικών ενθαλπιών σχηματισμού ΔH_{α} και ΔH_{β} των φάσεων αυτών:

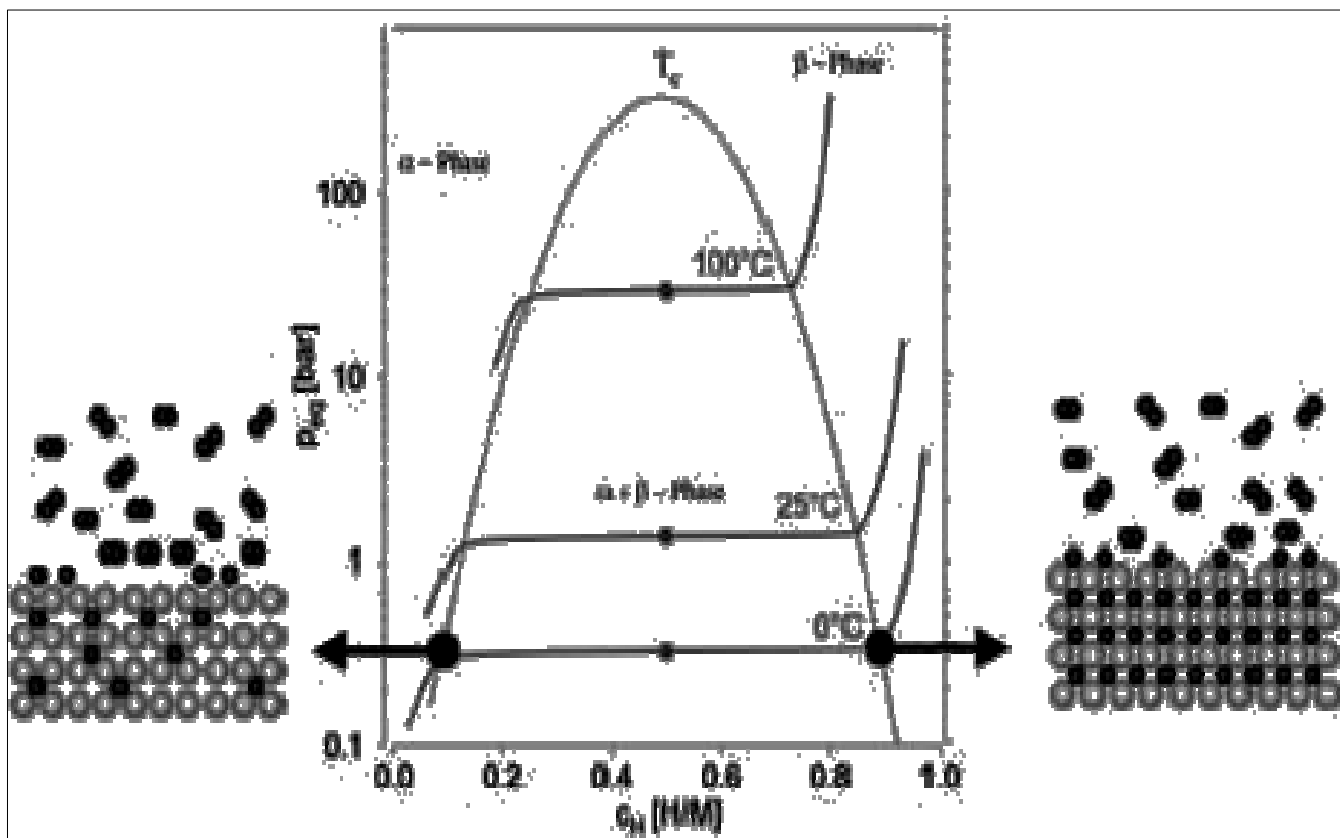
$$(c_{\beta} - c_{\alpha}) \Delta H_{\alpha \rightarrow \beta} = c_{\beta} \Delta H_{\beta} - c_{\alpha} \Delta H_{\alpha} \quad (4.8)$$

Το ποσό της θερμότητας Q που εκλύεται, κατά τον μετασχηματισμό της αρχικής φάσης– α της αντίδρασης (4.7), στην τελική φάση– β , δίνεται από την εξής σχέση:

$$Q = - \Delta H_{\alpha \rightarrow \beta} > 0 \quad (4.9)$$

Όπως παρατηρούμε από τη σχέση (4.8), η διαδικασία μετασχηματισμού της αρχικής φάσης– α στην τελική φάση– β σε ένα υδρίδιο «καθαρού μετάλλου, είναι διαδικασία εξώθερμη. Υπάρχει βέβαια και η περίπτωση, η συγκεκριμένη διαδικασία να απαιτεί θερμότητα για να πραγματοποιηθεί. Στην περίπτωση αυτή, η παραπάνω σχέση (4.9) θα ήταν ως εξής: $Q = - \Delta H_{\alpha \rightarrow \beta} < 0 \Rightarrow \Delta H_{\alpha \rightarrow \beta} > 0$, δηλαδή η μεταβολή της ενθαλπίας κατά τον μετασχηματισμό της φάσης– α στην φάση– β θα ήταν αρνητική. Ωστόσο, η περίπτωση αυτή αναφέρεται κυρίως σε μη σταθερά υδρίδια και ως εκ τούτου δεν παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον για την πρακτικά αξιοποιήσιμη αποθήκευση του υδρογόνου σε «καθαρά» μέταλλα [38].

Στη συνέχεια (σχήμα 4.4 παρακάτω), παρατίθεται ένα διάγραμμα απεικόνισης της ισόθερμης μεταβολής της πίεσης p_{eq} στο χώρο της μάζας ενός τυχαίου υδριδίου «καθαρού» μετάλλου, κατά την απορρόφηση του υδρογόνου στο εσωτερικό του. Η απεικόνιση αυτή, γίνεται σε συνάρτηση με τη μεταβολή του λόγου των συγκεντρώσεων $[H/M]$, καθώς διέρχεται από τις θερμοδυναμικές φάσεις α και β . Η πίεση p_{eq} του διαγράμματος, ισούται θεωρητικά με την εξωτερική πίεση που πρέπει να ασκείται συνεχώς στο υδρογόνο, καθώς αυτό αποθηκεύεται στη μάζα του αντίστοιχου τυχαίου μεταλλικού υδριδίου:

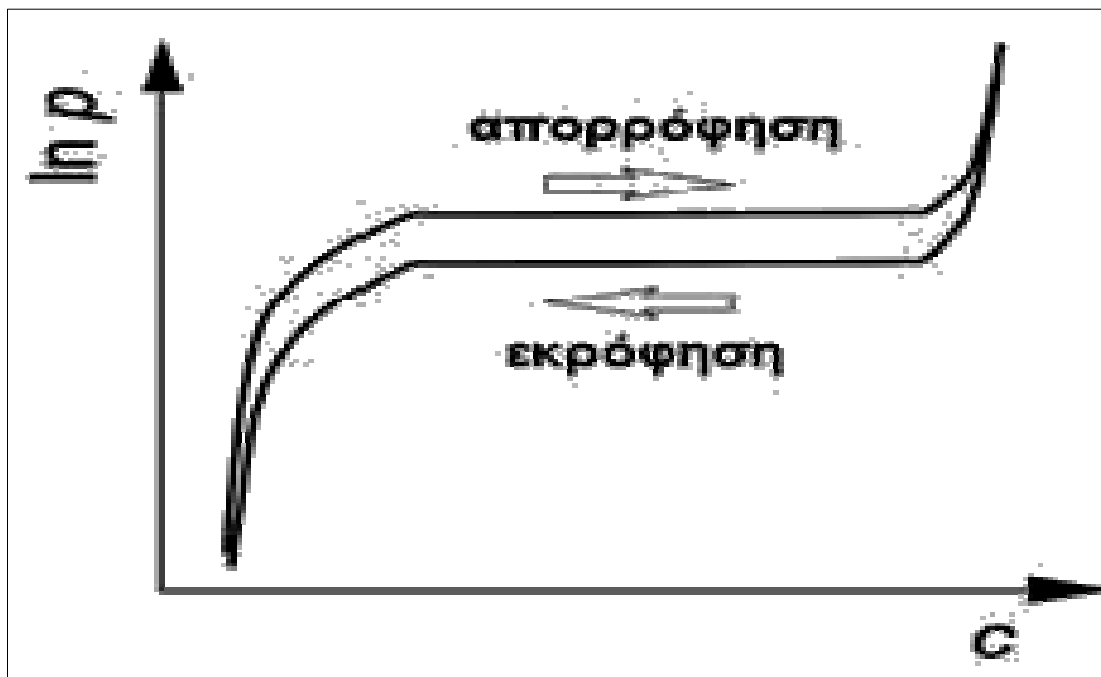


Σχήμα 4.4: Διάγραμμα πίεσης-συγκέντρωσης του υδρογόνου κατά την αποθήκευσή του σε μεταλλικό υδρίδιο [38].

Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε από το παραπάνω διάγραμμα, στην περιοχή όπου υφίσταται μόνο η θερμοδυναμική φάση-α (αριστερό μέρος), η μεταβολή της πίεσης p_{eq} στο εσωτερικό του αντίστοιχου μεταλλικού υδριδίου μεταβάλλεται εκθετικά σε συνάρτηση με τον λόγο $[H/M]$. Το ίδιο συμβαίνει και στην περιοχή όπου επικρατεί μόνο β-φάση (δεξί μέρος του διαγράμματος). Για την περιοχή όμως, όπου έχουμε συνύπαρξη και των δύο θερμοδυναμικών φάσεων α και β (στο μέσον του διαγράμματος), η μεταβολή της πίεσης p_{eq} είναι μηδενική, δηλαδή στην περιοχή αυτή η πίεση p_{eq} παραμένει σταθερή.

Να επισημάνουμε επίσης, ότι η πίεση p_{eq} , γενικά, είναι διαφορετική από την πίεση που απαιτείται κατά την αποσύνθεση του κάθε μεταλλικού υδριδίου, δηλαδή κατά την ανάκτηση της ποσότητας του υδρογόνου που έχει αποθηκευτεί σ' αυτό. Η δεύτερη αυτή πίεση είναι πάντα μικρότερη της πρώτης. Αυτό συμβαίνει, γιατί η πυκνότητα του αντίστοιχου μεταλλικού υδριδίου που σχηματίζεται είναι πάντα μεγαλύτερη από αυτή του αντίστοιχου «καθαρού» μετάλλου του, μιας και στο εσωτερικό του έχει αποθηκευτεί ορισμένη ποσότητα υδρογόνου. Έτσι, η τελική του φάση-β ασκεί (αρκετά μεγάλες) πιέσεις στο κρυσταλλικό πλέγμα του «καθαρού» μετάλλου, με αποτέλεσμα από το «καθαρό» μέταλλο να ασκούνται ίσες και αντίθετες πιέσεις προς αυτήν. Οι αντίθετες αυτές πιέσεις έχουν σαν αποτέλεσμα, το υδρογόνο να απωθείται από τη μάζα

του μεταλλικού υδριδίου, με αποτέλεσμα να διευκολύνεται η απομάκρυνση του υδρογόνου από το εσωτερικό αυτού (δηλαδή να απαιτούνται μικρότερες πιέσεις για την απομάκρυνση του υδρογόνου σε σχέση με αυτές που απαιτούνται κατά την αποθήκευσή του). Το φαινόμενο των μειωμένων πιέσεων κατά την απομάκρυνση του υδρογόνου από την μάζα ενός μεταλλικού υδριδίου, ονομάζεται **φαινόμενο υστέρησης** (hysteresis phenomenon) και παριστάνεται διαγραμματικά ως εξής:



Σχήμα 4.5: Το φαινόμενο της υστέρησης κατά την απορρόφηση και την εκρόφηση του υδρογόνου από τα υδρίδια [38].

4.4.4) Σύμπλοκα υδρίδια μετάλλων (ή υδρίδια των μεταλλικών κραμάτων)

Εκτός από τα «καθαρά» μέταλλα, το υδρογόνο μπορεί να αποθηκευτεί και σε διάφορα μεταλλικά κράματα τα οποία αποτελούνται μέχρι και από δύο «καθαρά» μεταλλικά στοιχεία. Τα μεταλλικά υδρίδια που προκύπτουν από αυτήν του την αποθήκευση ονομάζονται **σύμπλοκα υδρίδια μετάλλων ή υδρίδια των μεταλλικών κραμάτων (complex metal hydrides)**. Τα σύμπλοκα μεταλλικά υδρίδια χωρίζονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες [39]:

1. Στα σύμπλοκα μεταλλικά υδρίδια που συγκροτούνται από το υδρογόνο και από διάφορα μέταλλα μεταπτώσεως (**transition complex metal hydrides**).

2. Στα σύμπλοκα μεταλλικά υδρίδια που συγκροτούνται από το υδρογόνο και από διάφορα μέταλλα μη μεταπτώσεως (**non transition complex metal hydrides**).

Με τον όρο «**μέταλλα μεταπτώσεως**», γενικά, εννοούμε όλα εκείνα τα μεταλλικά στοιχεία τα οποία βρίσκονται μεταξύ των **II** και **III** ομάδων του περιοδικού πίνακα. Παραδείγματα τέτοιων μετάλλων αποτελούν ο **Fe**, το **Mg**, το **Ni**, το **Mn** και ο **Cu**. Αντίθετα, σαν «**μέταλλα μη μεταπτώσεως**», εννοούμε γενικά όλα εκείνα τα μέταλλα τα οποία ανήκουν στις **IA**, **IIA** και **IIIB** ομάδες του περιοδικού πίνακα. Παραδείγματα τέτοιων μετάλλων αποτελούν το **Li**, το **Na**, το **Al** και το **Mg**.

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



Στον οποίο τα **x**, και **y** παριστάνουν τους ατομικούς αριθμούς με τους οποίους συμμετέχουν τα μέταλλα μεταπτώσεως του **M** και **M'** αντίστοιχα, ενώ το **z** παριστάνει τον ατομικό αριθμό με τον οποίο συμμετέχει το υδρογόνο σ' αυτό. Χαρακτηριστικά παραδείγματα συμπλόκων μεταλλικών υδριδίων που σχηματίζονται από μέταλλα μεταπτώσεως αποτελούν τα **Mg₂FeH₆** (σύμπλοκο υδρίδιο σιδήρου-μαγνησίου) και **MgNiH₄** (σύμπλοκο υδρίδιο νικελίου-μαγνησίου).

Από την άλλη, κατά την αποθήκευση του υδρογόνου σε **κράματα μετάλλων μη μεταπτώσεως**, τα σύμπλοκα μεταλλικά υδρίδια που προκύπτουν περιγράφονται από τον παρακάτω τύπο:



Σε αυτόν το **n** παριστάνει τον ατομικό αριθμό του μετάλλου μη μεταπτώσεως **M** που συμμετέχει. Το δεύτερο μέταλλο μη μεταπτώσεως του και το υδρογόνο συμμετέχουν με ατομικό αριθμό ίσο πάντα με 1. Χαρακτηριστικότερα παραδείγματα γι' αυτήν την κατηγορία μεταλλικών υδριδίων είναι τα **NaAlH₄** (σύμπλοκο υδρίδιο αργιλίου-νατρίου) και **LiAlH₄** (σύμπλοκο υδρίδιο αργιλίου-λιθίου).

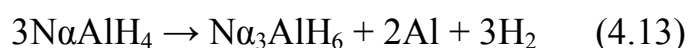
Γενικά, τόσο για τα σύμπλοκα μεταλλικά υδρίδια των μετάλλων μεταπτώσεως, όσο και γι' αυτά των μη μεταπτώσεως, υπάρχει ένα ιδιαίτερος σημαντικό κοινό τους χαρακτηριστικό: μπορούν (τουλάχιστον θεωρητικά) να αποθηκεύσουν αρκετά μεγάλες ποσότητες υδρογόνου στη μάζα τους. Για παράδειγμα, το σύμπλοκο μεταλλικό υδρίδιο **NaAlH₄**

μπορεί, σύμφωνα με τον θεωρητικό χημικό του τύπο, να αποθηκεύσει στη μάζα του υδρογόνου το οποίο ανέρχεται μέχρι και στο 7,5% κ.β. της συνολικής του σύστασης. Το θεωρητικό αυτό ποσοστό των 7,5% είναι αρκετά υψηλό, αν αναλογιστεί κανείς, πως 1mol NaAlH₄ ζυγίζει, σύμφωνα πάντα με τον χημικό του τύπο, 50,98gr και επομένως σε 50,98gr της μάζας του μπορούν θεωρητικά να αποθηκευτούν $4 \times 1,00794$ gr δεσμευμένου αέριου υδρογόνου ή αλλιώς $4 \times 1,00794 / 0,0899 = 44,85$ lt ελεύθερου αέριου υδρογόνου υπό Κ.Σ. (όπου θεωρήσαμε ότι: $AB_{H_2} = 1,00794$ gr/mol και $\rho_{αέριου\ H_2} = 0,0899$ gr/lt σε Κ.Σ.) .

Ένας τρόπος για να παρασκευαστεί το σύμπλοκο μεταλλικό υδρίδιο NaAlH₄, είναι μέσω της αντίδρασης των διαφόρων στοιχείων που το αποτελούν (Na, Al, H) κάτω από συνθήκες υψηλής πίεσης και θερμοκρασίας. Η συγκεκριμένη αντίδραση έχει ως εξής:



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



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

4.4.5) Σταθερότητα των μεταλλικών υδριδίων (συμπλόκων και μη)

Η σταθερότητα των διαφόρων μεταλλικών υδριδίων διαδραματίζει καθοριστικό ρόλο στην ευκολία με την οποία αυτά απορροφούν το υδρογόνο στη μάζα τους ή το αποβάλλουν από αυτή κατά την αντίστροφη διαδικασία της αποδέσμευσης. Τα περισσότερα μεταλλικά υδρίδια είναι, είτε πολύ σταθερά, με αποτέλεσμα η απορρόφηση του υδρογόνου να πραγματοποιείται σχετικά εύκολα, αλλά η αποδέσμευσή του από αυτά να απαιτεί υψηλές θερμοκρασίες, είτε πολύ ασταθή, με αποτέλεσμα η αποδέσμευση του υδρογόνου να πραγματοποιείται σχετικά εύκολα, αλλά η απορρόφησή του στη μάζα τους να απαιτεί σχετικά υψηλές πιέσεις. Στα σημαντικότερα μεταλλικά υδρίδια, που μπορούν να

χαρακτηριστούν ως σταθερά, ανήκουν κυρίως τα μεταλλικά υδρίδια LiH , TiH_2 , CaH_2 , ZrH_2 , ενώ στα σημαντικότερα μη σταθερά ανήκουν τα μεταλλικά υδρίδια AlH_3 και LiAlH_4 .

Οι πιέσεις απορρόφησης του υδρογόνου σε μη σταθερά μεταλλικά υδρίδια είναι συχνά τόσο υψηλές, ώστε η υδρογόνωση αυτών να επιτυγχάνεται μόνο μέσω διαφόρων ενδιάμεσων αντιδράσεων τους. Αντίθετα, οι πιέσεις απορρόφησης του υδρογόνου σε σταθερά μεταλλικά υδρίδια συνήθως είναι μικρότερες από τις πρώτες και ο σχηματισμός των σταθερών μεταλλικών υδριδίων επιτυγχάνεται με απευθείας δέσμευση αυτού στο εσωτερικό του κρυσταλλικού τους πλέγματος [40].

Όπως έχουμε ήδη αναφέρει, η ικανότητα των διαφόρων μεταλλικών υδριδίων να αποβάλλουν το απορροφημένο υδρογόνο από τη μάζα τους, αποτελεί απαραίτητη προϋπόθεση γι' αυτά, προκειμένου να μπορέσουν να χρησιμοποιηθούν και στην πράξη για την αποθήκευσή του στη μάζα τους. Για τον λόγο αυτό και οι διάφορες ερευνητικές προσπάθειες, που γίνονται σήμερα παγκοσμίως πάνω στην αποθήκευση του υδρογόνου, επικεντρώνονται ακριβώς σε αυτό το στοιχείο. Η αύξηση της αναστρεψιμότητάς της αποθήκευσης του υδρογόνου στη μάζα των διαφόρων μεταλλικών υδριδίων επιτυγχάνεται, είτε μέσω της μείωσης της απαιτούμενης θερμοκρασίας αποδέσμευσής του από αυτά (για τα σταθερά κυρίως μεταλλικά υδρίδια), είτε μέσω της μείωσης της απαιτούμενης πίεσης απορρόφησης του σε αυτά (για τα μη σταθερά μεταλλικά υδρίδια).

4.5) Αποθήκευση του υδρογόνου σε «καθαρά» νανοκρυσταλλικά μέταλλα και σε νανοκρυσταλλικά μεταλλικά κράματα

4.5.1) Μετάβαση στην κλίμακα του νανομέτρου

Είναι γεγονός, ότι πολλά μεταλλικά υδρίδια δεν μπορούν να εφαρμοστούν στη πράξη για την αποθήκευση (ή την αποδέσμευση) του υδρογόνου. Ο κυριότερος λόγος γι' αυτό αποτελεί το γεγονός, ότι τα περισσότερά τους που χαρακτηρίζονται από υψηλές ικανότητες αποθήκευσης σε υδρογόνο, χαρακτηρίζονται ταυτόχρονα και από σχετικά χαμηλούς κινητικούς μηχανισμούς αποδέσμευσης αυτού, υπό τις συνηθισμένες συνθήκες περιβάλλοντος που απαιτούνται στην τεχνολογία του. Εκτός από αυτό, πολλά είναι και αρκετά εύαλота από τον ατμοσφαιρικό αέρα γιατί αντιδρούν σχετικά εύκολα μαζί του, σχηματίζοντας αλληπάλληλα στρώματα από μεταλλικά οξειδία στο εξωτερικό τους. Τα στρώματα αυτά εμποδίζουν γενικά το υδρογόνο να εισέλθει στη μάζα τους ή να εξέλθει από αυτή, με αποτέλεσμα να

απαιτείται μια αρχική τους «ενεργοποίηση» πριν την αποθήκευση ή την αποδέσμευση αυτού.

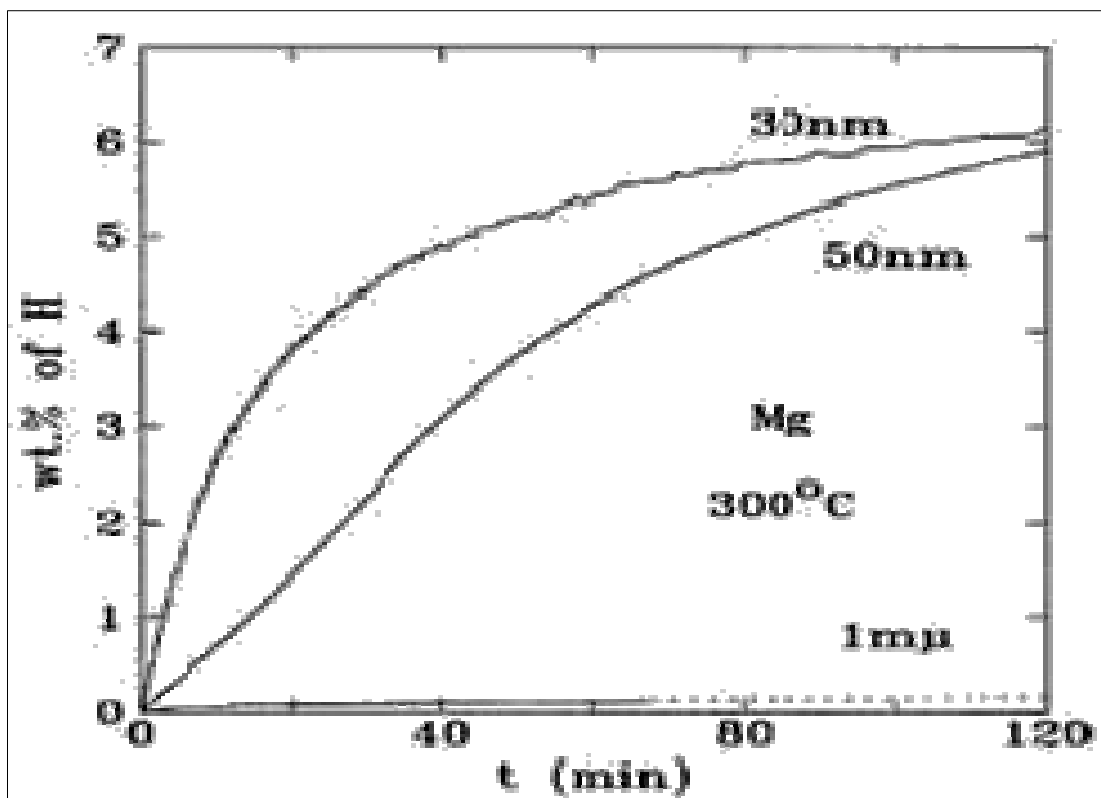
Έτσι, μπορούμε να πούμε, ότι προκειμένου ένα οποιοδήποτε μεταλλικό υδρίδιο να μπορεί να χαρακτηριστεί σαν ικανό αποθηκευτικό μέσο του υδρογόνου, θα πρέπει να χαρακτηρίζεται από τα περισσότερα από τα παρακάτω στοιχεία [41]:

1. Θα πρέπει να διαθέτει υψηλή χωρητικότητα σε αυτό (τουλάχιστον θεωρητικά).
2. Θα πρέπει να χαρακτηρίζεται από γρήγορους μηχανισμούς αντιδράσεων κατά την απορρόφηση (ή κατά την αποδέσμευση) του υδρογόνου.
3. Θα πρέπει να μπορεί να «ενεργοποιείται» σχετικά εύκολα.
4. Θα πρέπει να παρουσιάζει μικρή αλλοίωση στη σύσταση της μάζας του, κατά τους συνεχείς κύκλους υδρογόνωσης και αφυδρογόνωσης του.

Παρά τις αντικειμενικές δυσκολίες που παρουσιάζουν τα περισσότερα μεταλλικά υδρίδια, κατά τη χρήση τους σαν αποθηκευτικά μέσα του υδρογόνου, τα τελευταία χρόνια έχει αναπτρωθεί σημαντικά το ενδιαφέρον γι' αυτά, γεγονός το οποίο οφείλεται κυρίως στη διαπίστωση, ότι όταν **νανοδομηθούν** (δηλαδή όταν οι κόκκοι τους κατασκευαστούν έτσι ώστε να είναι σε διαστάσεις **νανόμετρου (nm)**) παρουσιάζουν κάποιες ιδιαίτερα ευνοϊκές ιδιότητες κατά την αποθήκευση (ή την αποδέσμευση) του υδρογόνου στη μάζα τους. Στη συνέχεια θα αναφερθούμε στον τρόπο με τον οποίο μπορεί να αποθηκευτεί το υδρογόνο στα διάφορα νανοδομημένα μεταλλικά υδρίδια.

4.5.2) Δομή των νανομεταλλικών υδριδίων

Η μείωση των δομικών λίθων (ή αλλιώς κόκκων) των διαφόρων μεταλλικών υδριδίων σε διαστάσεις nm, βελτιώνει, όπως έχει αποδειχθεί, την κινητική των αντιδράσεων τους κατά την απορρόφηση ή κατά την αποδέσμευση του υδρογόνου από τη μάζα τους [42]. Κάτι τέτοιο για παράδειγμα, παρατηρείται στο μεταλλικό υδρίδιο MgH, όταν νανοδομηθούν οι κόκκοι του «καθαρού» του Mg. Το νανοδομημένο MgH αφενός παρουσιάζει πολύ μικρότερους χρόνους υδρογόνωσης από το «απλό» MgH και αφετέρου αποθηκεύει πολύ μεγαλύτερες ποσότητες υδρογόνου σε σχέση μ' αυτό (υπό τις ίδιες πάντα συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας):



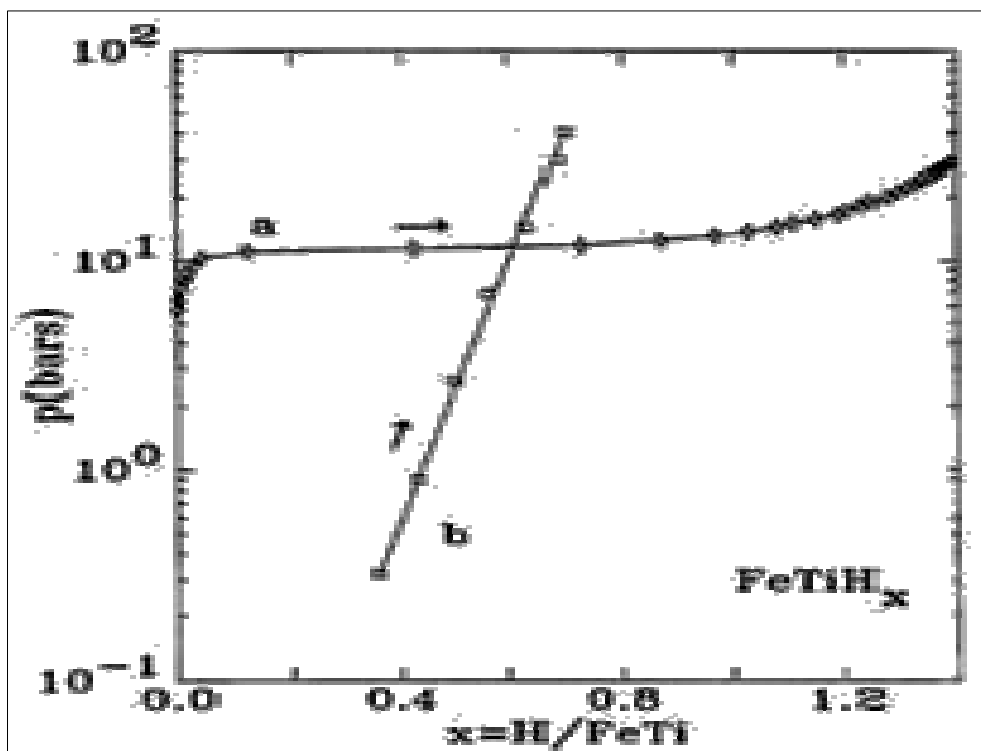
Σχήμα 4.8: Ποσοστό υδρογόνωσης – χρόνος υδρογόνωσης του Mg συναρτήσει του μεγέθους των κόκκων του [42].

Παρόμοια συμπεριφορά με το νανοδομημένο MgH παρουσιάζουν και πολλά μεταλλικά υδρίδια συμπλόκων μετάλλων, στα οποία οι κόκκοι τους έχουν νανοδομηθεί (π.χ. FeTi, LaNi₅ και Mg₂Ni).

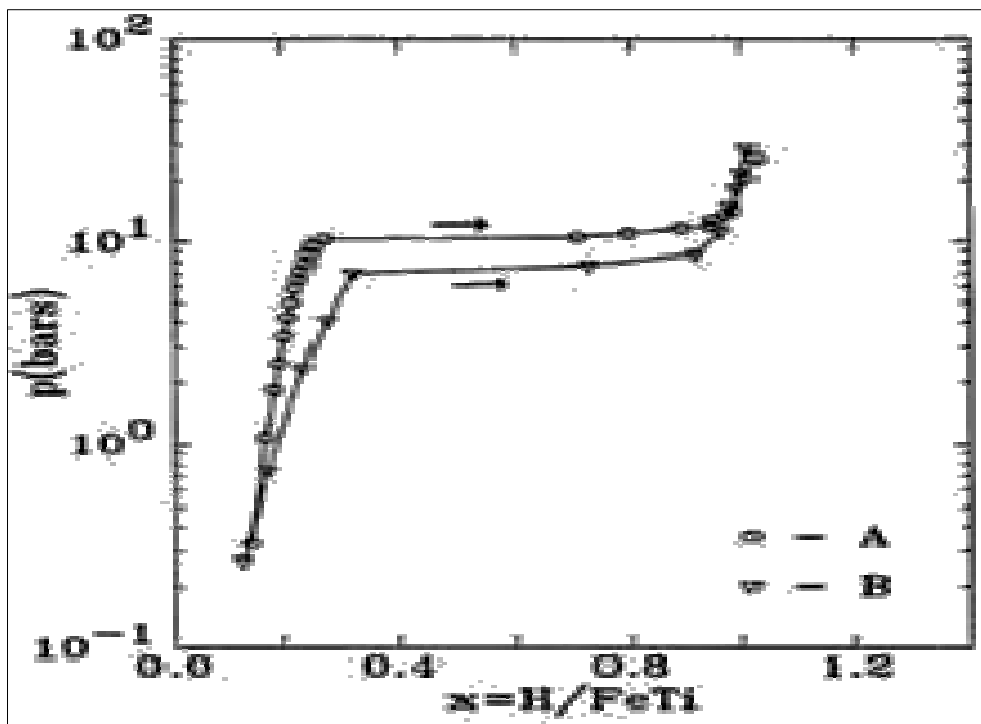
Τα τελικά χαρακτηριστικά των νανοδομημένων μεταλλικών υδριδίων (τα οποία ονομάζονται και **νανοκρυσταλλικά** ή **νανομεταλλικά υδρίδια**), καθορίζονται από τις ακριβείς συνθήκες κάτω από τις οποίες έγινε η παρασκευή των διαφόρων **νανομετάλλων** τους. Μεταξύ των κυριοτέρων τεχνικών που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή των διαφόρων νανομετάλλων τους, η **τεχνική της κατεργασίας των κόνεων** (ή **ball milling technique**), είναι πολύ διαδεδομένη. Η συγκεκριμένη τεχνική εμπεριέχει την αδρανοποίηση διαφόρων βαρέων μετάλλων τα οποία, κατά κύριο λόγο, προέρχονται από δεξαμενές πετρελαίου. Τα βαρέα αυτά μέταλλα σχηματίζονται σ' αυτές σαν φυσικές ιζηματογενείς τους αποθέσεις.

Γενικά, τόσο στην ball milling technique, όσο και στις διάφορες άλλες τεχνικές που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή των νανομετάλλων, οι αυξημένοι χρόνοι κατεργασίας οδηγούν σε όλο και μικρότερα μεγέθη κόκκων των σχηματιζόμενων νανομετάλλων. Οι χρόνοι όμως αυτοί δεν μπορούν να γίνουν απεριόριστα μεγάλοι γιατί, από κάποιο σημείο και μετά, η αύξησή τους προκαλεί την εμφάνιση «άμορφης» μάζας στο εσωτερικό του παραγόμενου νανομετάλλου, δηλαδή στην παραγωγή

μάζας του η οποία δεν παρουσιάζει κάποια συγκεκριμένη κρυσταλλική δομή. Η παρουσία μεγάλων ποσοτήτων από «άμορφη» μάζα στο εσωτερικό ενός νανομετάλλου, γενικά, είναι ανεπιθύμητη, μιας και η «άμορφη» μάζα δεν έχει την ικανότητα αποθήκευσης μεγάλων ποσοτήτων από υδρογόνο στο εσωτερικό της. Από την άλλη μεριά, αν στο εσωτερικό ενός «έμμορφου» νανομετάλλου (δηλαδή ενός νανομετάλλου με καθορισμένη κρυσταλλική δομή) υπάρχουν και ορισμένες μικρές ποσότητες από «άμορφη» μάζα, τότε οι αποθηκευτικές του ικανότητες σε υδρογόνο μπορούν και να βελτιωθούν. Αυτό εξηγείται από το γεγονός, ότι κατά την υδρογόνωσή του το υδρογόνο που διαχέεται στο εσωτερικό του καταλαμβάνει πρώτα τις θέσεις που προσφέρονται εντός της «άμορφης» περιοχής της μάζας του και στη συνέχεια αυτές που προσφέρονται εντός της «έμμορφης» περιοχής αυτής. Έτσι, δημιουργείται μία ανισοκατανομή στην αύξηση του όγκου της έμμορφης και της άμορφης περιοχής του, η οποία έχει σαν αποτέλεσμα η «άμορφη» περιοχή του να ασκεί θλιπτικές πιέσεις στην «έμμορφη», με αποτέλεσμα να απαιτείται λιγότερη εξωτερική πίεση για την συνέχιση της απορρόφησης του υδρογόνου στο εσωτερικό του (και εντός της «έμμορφης» περιοχής του). Παράδειγμα γι' αυτό αποτελεί η υδρογόνωση του «έμμορφου» νανο – FeTi το οποίο περιέχει και 30% κ.β. «άμορφου» FeTi. Η πίεση που απαιτείται για την υδρογόνωσή του είναι σημαντικά μικρότερη από αυτή που απαιτείται για την υδρογόνωση του 100% «έμμορφου» (ή «καθαρού») νανο – FeTi (βλ. και σχήματα 4.9 και 4.10 παρακάτω:



Σχήμα 4.9: Διάγραμμα πίεσης – συγκέντρωσης 100% «έμμορφου» (a) και 100% «άμορφου» (b) νανोकρυσταλλικού FeTi [42].



Σχήμα 4.10: Διάγραμμα πίεσης – συγκέντρωσης 100% «έμμορφου» νανοκρυσταλλικού FeTi (A) και νανοκρυσταλλικού FeTi που περιέχει και ορισμένες ποσότητες από «άμορφη» μάζα (B) [42].

Κατά την υδρογόνωση ενός οποιουδήποτε νανομεταλλικού υδριδίου, παρατηρούμε συνήθως δύο δυνατές συμπεριφορές του νανομεταλλικού υλικού που αποτελεί αυτό το υδρίδιο:

Στην πρώτη περίπτωση, το αρχικό μέγεθος των κόκκων του νανομεταλλικού αυτού υλικού αυξάνεται, αλλά παραμένει συγκρίσιμο με το αρχικό του μέγεθος – πριν την υδρογόνωση του νανομεταλλικού υδριδίου. Έτσι χαρακτηρίζει έναν μέσο λόγο ογκομεταβολής των κόκκων του ο οποίος κυμαίνεται στο 1,5 περίπου και κάτω (Σημείωση: μέσος λόγος ογκομεταβολής = $V_{\text{κόκκ.τελικό}} / V_{\text{κόκκ.αρχικό}}$). Χαρακτηριστικό γι' αυτό παράδειγμα, αποτελεί η ογκομεταβολή των κόκκων κατά την υδρογόνωση του νανο – Mg_2NiH_4 , οι οποίοι δεν αυξάνουν πάνω από 0,7 φορές σε σχέση με το αρχικό τους μέγεθος.

Στην δεύτερη περίπτωση της υδρογόνωσης των διαφόρων νανομεταλλικών υδριδίων παρατηρείται μία σημαντική αύξηση του τελικού όγκου των νανομεταλλικών τους κόκκων, οι οποίοι παύουν πλέον να είναι συγκρίσιμοι με το αρχικό τους μέγεθος. Χαρακτηριστικό γι' αυτό παράδειγμα αποτελεί η υδρογόνωση του νανο – Mg , στο οποίο οι κόκκοι του αυξάνονται έως και δέκα φορές κατ' όγκον σε σχέση με το αρχικό τους μέγεθος. Βέβαια, κατά την αντίστροφη διαδικασία, δηλαδή κατά την αφυδρογόνωσή τους, οι κόκκοι αυτοί επιστρέφουν πάλι στο αρχικό τους μέγεθος χωρίς να υφίστανται κάποιες μόνιμες παραμορφώσεις στη μάζα τους, γεγονός που, εν μέρει, εξηγεί και την

καλή επίδοση του συγκεκριμένου νανο – Mg κατά τους συνεχείς κύκλους της υδρογόνωσης και της αφυδρογόνωσής του.

Κατά το σχηματισμό των διαφόρων νανομεταλλικών υδριδίων, η ταχύτητα απορρόφησης του υδρογόνου στη μάζα τους συνήθως ευνοείται από τυχούσες **προσμίξεις ή κρυσταλλικές ατέλειες** που υπάρχουν στο εσωτερικό τους. Οι «ανωμαλίες» αυτές βοηθούν στην αποτελεσματικότερη απορρόφηση του υδρογόνου μέσα στη μάζα τους και συντελούν στη μείωση των χρόνων που απαιτούνται για την απορρόφησή του, μιας και, λόγω μεγέθους, καθίστανται «φυσικές» δίοδοι για την εισροή του στο εσωτερικό τους. Η ύπαρξή τους όμως μπορεί να έχει και αντίθετη επίδραση, στη περίπτωση που το υδρογονούμενο νανο – υδρίδιο υφίσταται συνεχείς και πολλούς κύκλους υδρογόνωσης και αφυδρογόνωσης. Οι συνεχείς αυτοί κύκλοι δημιουργούν «άμορφη» μάζα στο εσωτερικό του, η οποία, όπως έχουμε αναφέρει και προηγουμένως, σε μεγάλες ποσότητες εμποδίζει συνήθως την εισροή υδρογόνου στο εσωτερικό του [42].

Οι κρυσταλλικές ατέλειες των διαφόρων «καθαρών» νανομεταλλικών υδριδίων ανήκουν κυρίως στη κατηγορία των **σημειακών ατελειών**. Οι σημειακές τους ατέλειες διακρίνονται στις **ενδοπλεγματικές τους ατέλειες** και στις **ατέλειες κενού** τους. Από την άλλη μεριά, όταν στα διάφορα «καθαρά» νανομεταλλικά υδρίδια υπάρχουν και ορισμένες προσμίξεις από άλλα υλικά μέσα στη μάζα τους, τότε δημιουργούνται οι λεγόμενες **ατέλειες αντικαταστάσεως** των μεταλλικών τους ατόμων.

Οι ενδοπλεγματικές ατέλειες των διαφόρων «καθαρών» νανομεταλλικών υδριδίων υπολογίζονται, ως προς την θεωρητική τους συγκέντρωση, με βάση τον παρακάτω τύπο:

$$n_F = (N_F N)^{1/4} \frac{W_F}{W_T} \quad (4.15)$$

Στον οποίον:

n_F : παριστάνει τη συγκέντρωση των ενδοπλεγματικών ατελειών μέσα στο «καθαρό» τους νανομέταλλο.

N : παριστάνει το πλήθος των ατόμων του «καθαρού» τους νανομετάλλου.

N_F : παριστάνει τον αριθμό των διαθέσιμων ενδοπλεγματικών θέσεων μέσα στο κρυσταλλικό τους πλέγμα.

T : παριστάνει την μέση περίοδος πλήρωσης κάθε ενδοπλεγματικής τους ατέλειας.

W_F : παριστάνει την μέση ενέργεια σχηματισμού της κάθε ενδοπλεγματικής τους ατέλειας.

και

k_S : παριστάνει μια σταθερά.

Η θεωρητική συγκέντρωση των ατελειών κενού ενός οποιουδήποτε «καθαρού» νανομεταλλικού υδριδίου υπολογίζεται με τον παρακάτω τύπο:

$$n_s = N e^{-\frac{E_s}{k_B T}} \quad (4.16)$$

Στον οποίο τα μεγέθη N , T και k_B είναι τα ίδια με τον παραπάνω τύπο (4.16), ενώ το μέγεθος E_s παριστάνει την μέση ενέργεια σχηματισμού ενός τυχαίου ενδοπλεγματού.

4.5.3) Επίδραση της κατάλυσης κατά την απορρόφηση του υδρογόνου σε «καθαρά» μέταλλα και σε μεταλλικά σύμπλοκα

Γενικά, οι περισσότερες αντιδράσεις στις οποίες συμμετέχει το υδρογόνο επηρεάζονται σημαντικά από το φαινόμενο της κατάλυσης. Η παρουσία των καταλυτών τους συνήθως επιδρά δυναμικά στην κινητική των μηχανισμών τους, χωρίς όμως να επηρεάζει παράλληλα και την κατ' αναλογία σύσταση των διαφόρων προϊόντων τους. Από την άλλη μεριά, όταν οι καταλύτες των αντιδράσεων του υδρογόνου δράσουν σ' αυτές σε πολύ μεγάλες ποσότητες, έχουν συνήθως σαν αποτέλεσμα να μειώνουν την συνολική ποσότητα του αναλυσκόμενου σ' αυτές υδρογόνου, με αποτέλεσμα να μειώνεται και η τελική ποσότητα αυτού που περιέχεται στα διάφορα προϊόντα τους. Για τον λόγο ακριβώς αυτό, σε ένα μεταλλικό υλικό το οποίο προορίζεται για την αποθήκευση του υδρογόνου, θα πρέπει να δίνεται πάντοτε ιδιαίτερη προσοχή στις ποσότητες των διαφόρων καταλυτών που χρησιμοποιούνται, οι οποίες δεν θα πρέπει να είναι τέτοιες ώστε να επηρεάζουν αρνητικά την μέγιστη αποθηκευτική του ικανότητα σε υδρογόνο [43].

Επειδή η δραστηριότητα ενός οποιουδήποτε καταλύτη, που χρησιμοποιείται σε ένα αποθηκευτικό υλικό σύστημα υδρογόνου, είναι συνάρτηση του πόσο καλά αυτός βρίσκεται διασκορπισμένος μέσα στο σύστημα μπορούμε να συμπεράνουμε, ότι η μέγιστη δραστηριότητά του επιτυγχάνεται, όταν αυτός ενεργεί σε υλικά συστήματα υγρών διαλυμάτων.

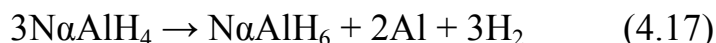
Επειδή όμως, εν προκειμένου, η αποθήκευση του υδρογόνου μέσα στα διάφορα μεταλλικά υλικά γίνεται υπό στερεή μορφή (απορροφημένο σαν αέριο μέσα στο στερεό κρυσταλλικό τους πλέγμα), ο καταλύτης που θα χρησιμοποιηθεί για να επιταχύνει την αποθήκευση αυτή θα πρέπει κι αυτός να βρίσκεται υπό την ίδια μορφή. Αυτό όμως αναπόφευκτα μειώνει την ικανότητά του να δράσει αποτελεσματικά σ' αυτά, μιας και δεν βρίσκεται υπό μορφή υγρή. Τα τελευταία όμως χρόνια έχει διαπιστωθεί, ότι η δράση του μέσα σ' αυτά μπορεί να βελτιωθεί σημαντικά, όταν

νανοδομηθεί και ενεργήσει σαν νανοδομημένο πλέον υλικό. Το φαινόμενο της κατάλυσης, των διαφόρων αποθηκευτικών υλικών συστημάτων υδρογόνου, από καταλύτες που έχουν νανοδομηθεί, περιγράφεται με τον γενικό όρο της **νανοκατάλυσης**. Οι ίδιοι οι καταλύτες αυτοί, αναφέρονται ως **νανοκαταλύτες**.

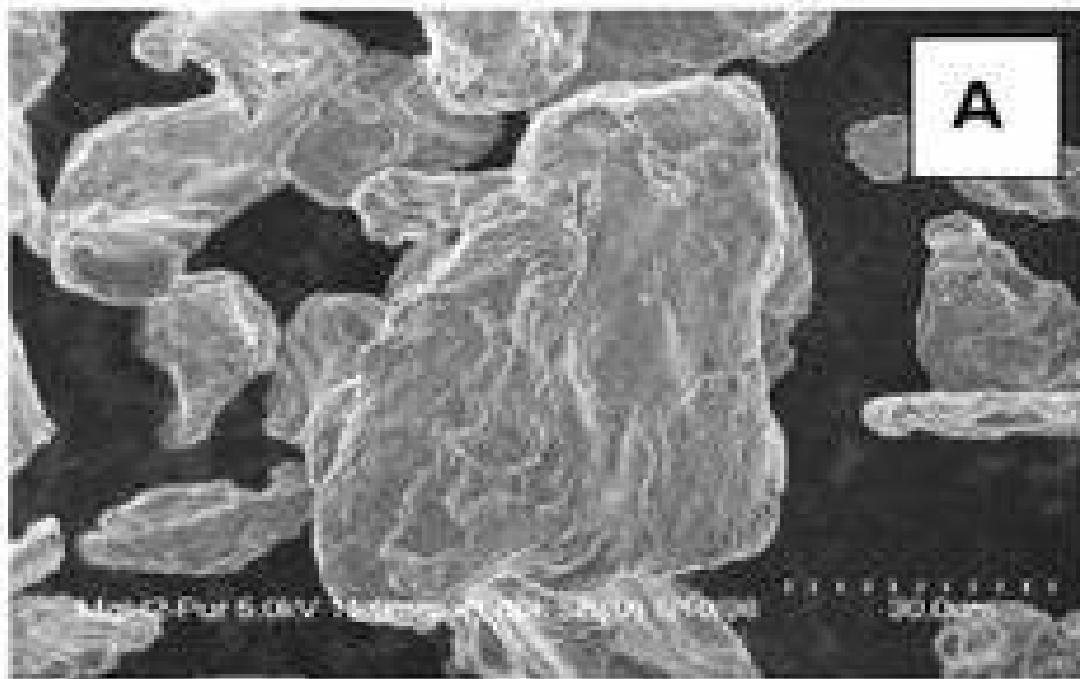
Κατά την νανοκατάλυση ενός μεταλλικού υλικού αποθηκευτικού συστήματος στο οποίο δεσμεύεται υδρογόνο, τα σωματίδια του νανοκαταλύτη που δρουν σ' αυτό ενσωματώνονται εύκολα στο εσωτερικό του εάν έχουν προκύψει μέσω της **ball milling technique** που έχουμε αναφέρει και σε προηγούμενη ενότητα. Η ενσωμάτωσή τους, μέσα στη μάζα του υλικού συστήματος, εμπεριέχει τόσο τον ομοιογενή διασκορπισμό τους μέσα σ' αυτό, όσο και την χρησιμοποίηση συγκεκριμένων ποσοτήτων κατά την δράση τους. Το ρόλο του νανοκαταλύτη στις διάφορες αντιδράσεις δέσμευσης του υδρογόνου από μεταλλικά υλικά συστήματα, συνήθως μπορούν να αναλάβουν αποτελεσματικά τα στοιχεία **παλλάδιο (Pd)**, **νικέλιο (Ni)**, **βανάδιο (V)** και **τιτάνιο (Ti)**. Τα συγκεκριμένα στοιχεία παρουσιάζουν την δυνατότητα να εξαλείφουν την ανάγκη αρχικής «ενεργοποίηση» του κάθε μεταλλικού υλικού συστήματος, η οποία, όπως έχουμε ήδη αναφέρει, οφείλεται στα διάφορα μεταλλικά οξείδια που σχηματίζονται πάνω σ' αυτά κατά την επαφή τους με τον ατμοσφαιρικό αέρα. Η εξάλειψη αυτή οφείλεται στο γεγονός, ότι τα συγκεκριμένα στοιχεία μπορούν, μέσω του ομοιογενούς διασκορπισμού τους πάνω στην επιφάνεια του κάθε μεταλλικού υλικού, να αυξάνουν, δια απορρόφησης, την ποσότητα του αντιδρώντος υδρογόνου που συγκεντρώνεται εκεί, ανεβάζοντας έτσι τις τοπικές συγκεντρώσεις αυτού σε ικανά επίπεδα, ώστε να μπορεί να διαπεράσει την εξωτερική τους επιφάνεια και να εισέλθει στο εσωτερικό τους. Χαρακτηριστικό γι' αυτό παράδειγμα αποτελεί η δράση των σωματιδίων του νανο – Pd ως προς το υδρογόνο, κατά την απορρόφηση αυτού από το μεταλλικό σύμπλοκο FeTi. Ο ομοιογενής διασκορπισμός τους πάνω στη εξωτερική επιφάνεια του συμπλόκου FeTi έχει σαν αποτέλεσμα, το υδρογόνο να απορροφάται από το FeTi πιο γρήγορα και πιο αποτελεσματικά, ακόμα και όταν οι θερμοκρασίες που επικρατούν στη μάζα του FeTi είναι σχετικά χαμηλές και ακόμα και όταν οι ποσότητες των οξειδίων που έχουν σχηματιστεί πάνω σ' αυτό είναι πολύ μεγάλες. Το γεγονός αυτό είναι εξαιρετικά θετικό, μιας και το FeTi υπό «κανονικές» συνθήκες, δηλαδή χωρίς την παρουσία του νανο–Pd σαν νανοκαταλύτη, μπορεί να δεσμεύσει αποτελεσματικά το υδρογόνο σε θερμοκρασίες οι ανέρχονται στους 400 °C περίπου για φυσιολογικές πιέσεις περιβάλλοντος.

Η παρουσία ενός νανοκαταλύτη κατά την απορρόφηση του υδρογόνου από ένα αντιδρών σύστημα υδρογόνου – μεταλλικού υλικού, εκτός από την εξάλειψη της ανάγκης για «ενεργοποίηση» του συστήματος,

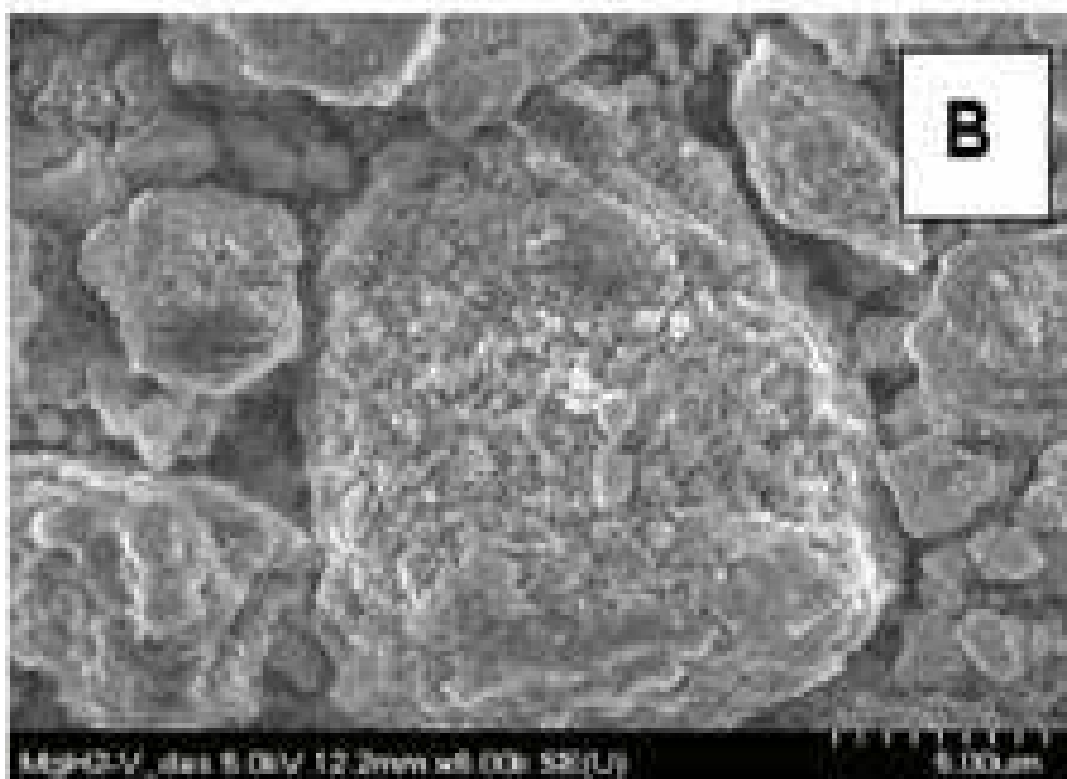
βελτιώνει επίσης και την κινητική της δέσμευσης του υδρογόνου από το σύστημα αυτό. Συγκρίνοντας για παράδειγμα την δέσμευση του υδρογόνου από το μεταλλικό υδρίδιο NaAlH_4 , χωρίς και με, την παρουσία κάποιου νανοκαταλύτη μπορούμε να διαπιστώσουμε, ότι κατά την παρουσία κάποιου νανοκαταλύτη η δέσμευση του υδρογόνου μπορεί να επιταχυνθεί έως και 10 φορές περισσότερο απ' ότι χωρίς, γεγονός που κυρίως οφείλεται στην αυξημένη απορρόφηση που παρουσιάζει το «υδρογονωμένο προϊόν του NaAlH_4 , δηλαδή το NaAlH_6 :



Τέλος να αναφέρουμε, ότι η θετική επίδραση ενός νανοκαταλύτη, κατά την αποθήκευση του υδρογόνου σε κάποιο μεταλλικό υλικό σύστημα, μπορεί να γίνει αντιληπτή και οπτικά, διαμέσου ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου SEM, το οποίο μπορεί να απεικονίσει τη νανοδομή του κάθε μεταλλικού υδριδίου που παράγεται. Το ηλεκτρονικό αυτό μικροσκόπιο χρησιμοποιεί μια συγκεκριμένη τεχνική η οποία ονομάζεται **ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (ή τεχνική SEM**, εξ' ου και η ονομασία του) και η οποία βασίζεται στην σάρωση, μέσω ηλεκτρομαγνητικών παλμών, της επιφάνειας ενός οποιουδήποτε σώματος, απεικονίζοντας έτσι την νανοδομή της μάζας του πάνω στη συγκεκριμένη επιφάνεια. Έτσι για παράδειγμα, για την περίπτωση του μεταλλικού υδριδίου MgH_2 , το οποίο προέκυψε μέσω της υδρογόνωσης του μετάλλου του Mg παρουσία μικρών ποσοτήτων από κάποιον νανοκαταλύτη (π.χ. βανάδιο (V) με 5% κ.β. σύσταση στο Mg), όπως μπορούμε να δούμε και από την παρακάτω εικόνα SEM του σχήμα 4.13, (εικόνα B) οι κόκκοι μιας εσωτερικής του επιφάνειας βρίσκονται πολύ κοντά ο ένας με τον άλλον τοποθετημένοι μεταξύ τους. Κάτι τέτοιο όμως δεν συμβαίνει αν το MgH_2 δεν προκύψει μέσω νανοκατάλυσης, όπως φαίνεται και από την παρακάτω εικόνα SEM του σχήματος 4.12 (εικόνα A), στην οποία, όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε, οι κόκκοι κάθε εσωτερικής του επιφάνειας βρίσκονται ο ένας με τον άλλον αρκετά απομακρυσμένοι μεταξύ τους. Η διαφορά στις αποστάσεις των κόκκων μεταξύ των δύο αυτών εικόνων οφείλεται στην θετική επίδραση που παρουσίασε ο νανοκαταλύτης (V) στην αύξηση της ογκομετρικής πυκνότητα του MgH_2 που προέκυψε παρουσία του (δηλαδή αυτού της εικόνας B):



Σχήμα 4.12: Ακατέργαστο MgH_2 σε μικρογραφία SEM [43].



Σχήμα 4.13: Μίγμα κατεργασμένου MgH_2 με 5% κ.β. σε V ως καταλύτη, σε μικρογραφία SEM [43].

4.5.4)Αποθήκευση του υδρογόνου σε μίγματα νανομεταλλικών υδριδίων

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

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

Η χρησιμοποίηση των διαφόρων νανομεταλλικών υδριδίων σε μίγματα για την αποθήκευση (ή την αποδέσμευση) του υδρογόνου, πολλές φορές πραγματοποιείται και εξαιτίας της καταλυτικής επίδρασης που αυτά παρουσιάζουν μεταξύ τους όταν χρησιμοποιούνται σε μίγματα. Κάτι τέτοιο συμβαίνει για παράδειγμα, κατά την ταυτόχρονη χρησιμοποίηση των νανομεταλλικών υδριδίων MgH_2 και Mg_2NiH_4 σαν αποθηκευτικά μέσα του υδρογόνου, όπου τα δύο αυτά νανομεταλλικά υλικά επιδρούν μεταξύ τους καταλυτικά, αυξάνοντας έτσι την τελική ποσότητα του υδρογόνου που αποθηκεύεται στο μίγμα τους (αύξηση έως και 5% κ.β.

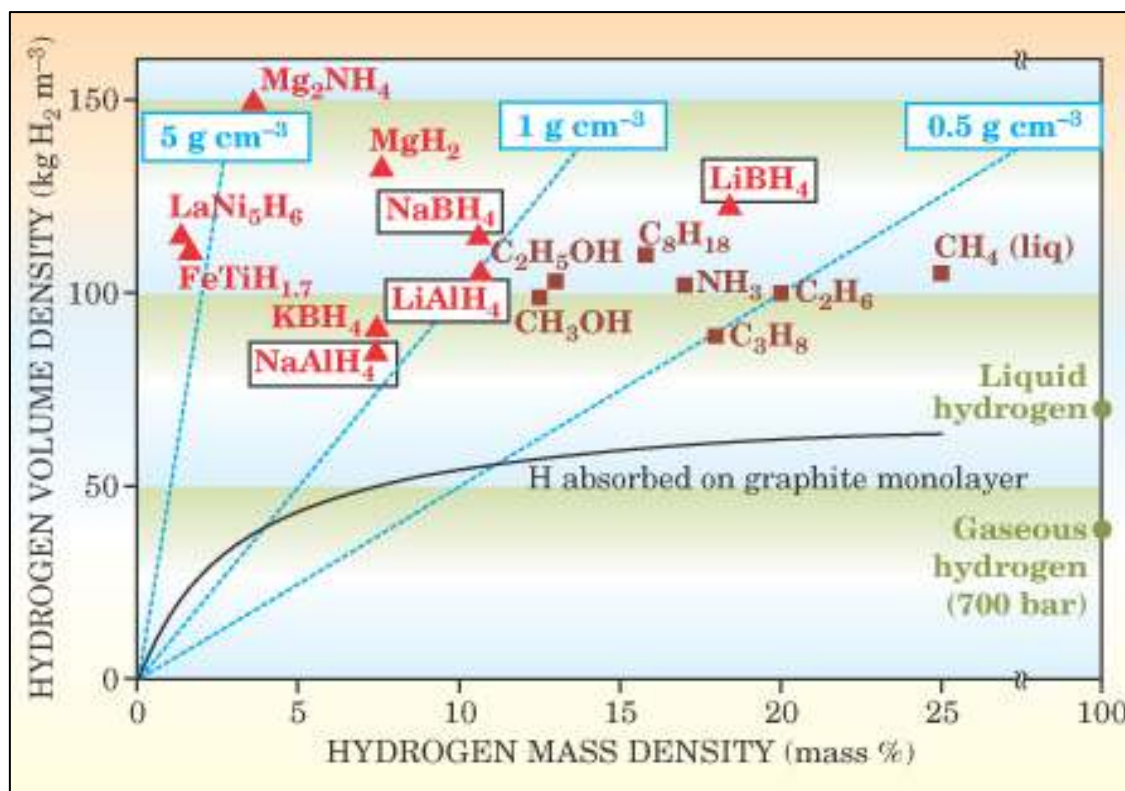
περίπου σε σχέση με την ξεχωριστή τους χρησιμοποίηση). Εκτός αυτού και η αποδέσμευση του υδρογόνου από το μίγμα τους στη συνέχεια πραγματοποιείται γρηγορότερα σε σχέση με την μεμονωμένη του αποδέσμευση, ελαττώνοντας ταυτόχρονα και την θερμοκρασία κρυσταλλικού πλέγματος που απαιτείται γι' αυτό. Ένας επίσης λόγος για τον οποίο συχνά χρησιμοποιούνται μίγματα από νανομεταλλικά υλικά κατά την αποθήκευση (ή κατά την αποδέσμευση) του υδρογόνου είναι, ότι δεδομένου της ενδόθερμης φύσης της αποδέσμευσής του από αυτά, ένας σημαντικός παράγοντας για την γρήγορη απομάκρυνσή του από το εσωτερικό τους καθίσταται και ο ρυθμός με τον οποίο η θερμότητα από το περιβάλλον τους διοχετεύεται προς το εσωτερικό τους. Η διοχέτευση αυτής επιταχύνεται, όταν χρησιμοποιηθούν μίγματα από δύο διαφορετικά νανομεταλλικά υλικά, στα οποία το ένα από αυτά βρίσκεται με τη μορφή του νανομεταλλικού υδριδίου και το άλλο σαν «καθαρό» νανομέταλλο. Από τα δύο ξεχωριστά υλικά των συγκεκριμένων μιγμάτων, το «καθαρό» νανομέταλλο, διαδραματίζει τον ρόλο του αγωγού της θερμότητας για το δεύτερο υλικό τους (το νανομεταλλικό υδρίδιο), διευκολύνοντάς αυτό να την παραλάβει αποτελεσματικότερα μέσα στο εσωτερικό του και να αποβάλλει το υδρογόνο. Χαρακτηριστικό γι' αυτό παράδειγμα, αποτελεί η χρησιμοποίηση του νανομεταλλικού μίγματος Mg – Al για την αποβολή υδρογόνου, στο οποίο το Mg βρίσκεται υπό τη μορφή υδριδίου του (MgH₂), ενώ το Al δρα σαν «καθαρό» νανομέταλλο, άγοντας την θερμότητα προς το εσωτερικό του MgH₂. Συγκεκριμένα, το Al του μίγματος διαδραματίζει δύο διαφορετικούς ρόλους: αφενός λειτουργεί σαν αγωγός της θερμότητας για το MgH₂ και αφετέρου συμμετέχει στην απόσπαση του υδρογόνου από το εσωτερικό αυτού. Ο δεύτερος ρόλος του (η απόσπαση του υδρογόνου) ξεκινάει, όταν, μετά από κάποιο σημείο της όλης διαδικασίας, η μεγαλύτερη ποσότητα του αποθηκευμένου υδρογόνου έχει πλέον αφαιρεθεί από το MgH₂, οπότε η μετακίνηση της θερμότητας προς το εσωτερικό του δεν είναι πλέον πρωτεύουσας σημασίας και έτσι το Al μπορεί να αντιδράσει μ' αυτό και να συντελέσει στην απόσπαση της υπολειπόμενης ποσότητας υδρογόνου που έχει στο εσωτερικό του. Ο δεύτερος αυτός ρόλος περιγράφεται από την παρακάτω αντίδραση:



4.5.5) Συγκριτική παρουσίαση των διαφόρων νανομεταλλικών υδριδίων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την αποθήκευση του υδρογόνου

Τα διάφορα θεωρητικά μοντέλα που έχουν ανακαλυφθεί μέχρι σήμερα και τα οποία περιγράφουν τις διαδικασίες αποθήκευσης και αποδέσμευσης του υδρογόνου στα διάφορα νανομεταλλικά υδρίδια δείχνουν, ότι τα περισσότερα από αυτά παρουσιάζουν αρκετά καλές αποθηκευτικές (ή αποδεσμεύτικές) ικανότητες σε υδρογόνο. Ωστόσο μέχρι σήμερα, τα πρακτικά αξιοποιήσιμα ποσοστά αποθηκευμένου υδρογόνου, που έχουν επιτευχθεί μέσα στα διάφορα νανομεταλλικά υδρίδια, παραμένουν ακόμα αρκετά χαμηλά. Το γεγονός αυτό προς το παρόν εμποδίζει την αξιοποίηση των διαφόρων νανομεταλλικών υδριδίων σαν μαζικά μέσα αποθήκευσης του υδρογόνου και γι' αυτό καταβάλλονται παγκοσμίως εντατικές ερευνητικές προσπάθειες προκειμένου να αυξηθούν τα πρακτικά αξιοποιήσιμα ποσά αποθηκευμένου υδρογόνου στο εσωτερικό των διαφόρων ειδών τους. Οι προσπάθειες αυτές στοχεύουν κυρίως στην βελτίωση των κινητικών μηχανισμών των διαφόρων αντιδράσεων που συμβαίνουν, κατά την αποθήκευση (ή κατά την αποδέσμευση) του υδρογόνου στη μάζα τους, καθώς επίσης και στην εξάλειψη των φαινομένων της **αποσάθρωσης (degradation)** των διαφόρων νανομετάλλων τους (δηλαδή της καταστροφής της κρυσταλλικής δομής αυτών) κατά τους συνεχείς κύκλους υδρογόνωσης και αφυδρογόνωσής τους [45]. Οι προσπάθειες αυτές, τα τελευταία χρόνια, παρουσιάζουν συνεχώς ολοένα και περισσότερα θετικά αποτελέσματα, γι' αυτό και δεν θα αναφερθούμε εκτενώς στα διάφορα πειραματικά τους στοιχεία.

Μπορούμε ωστόσο να παραθέσουμε ένα θεωρητικό μέτρο – διάγραμμα σύγκρισης της αποθηκευτικής ικανότητας των διαφόρων νανομεταλλικών υδριδίων, όπως αυτό έχει προκύψει από τα διάφορα θεωρητικά μοντέλα περιγραφής της διαδικασίας της αποθήκευσης του υδρογόνου στη μάζα τους:



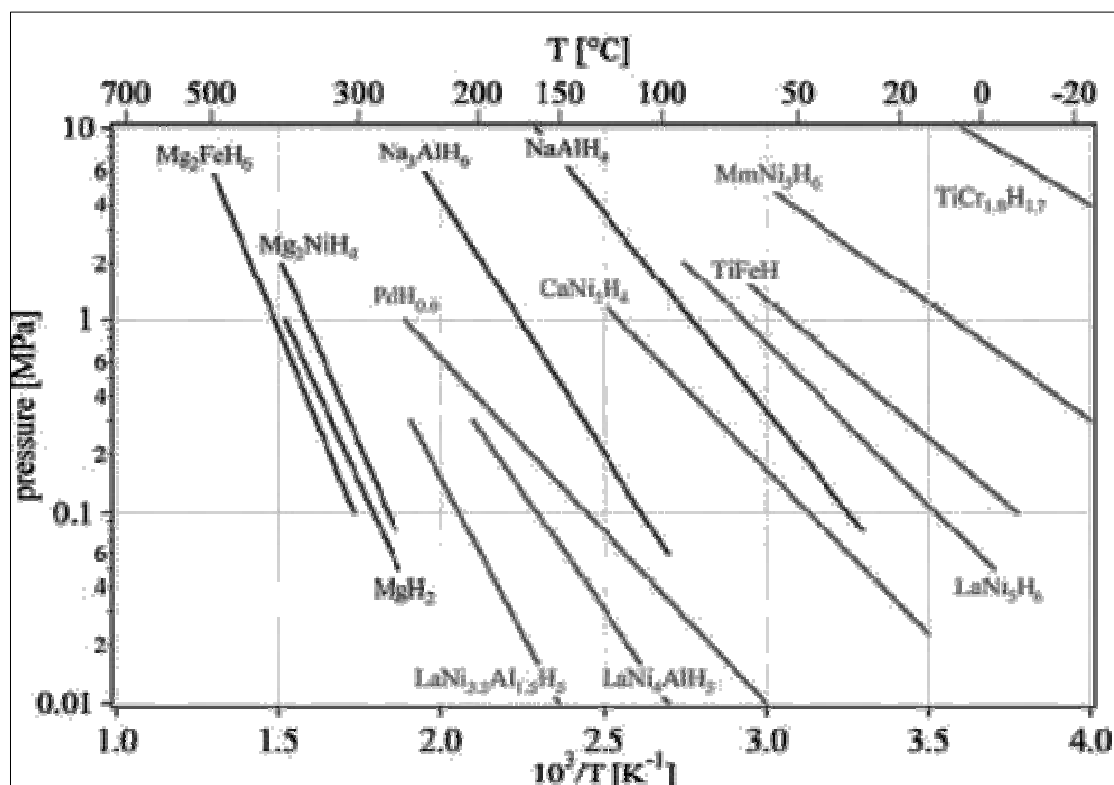
Σχήμα 4.14: Διάγραμμα θεωρητικής πυκνότητας κατ' όγκον - θεωρητικής πυκνότητας κατά μάζα σε υδρογόνο για διάφορα υδρίδια [45].

Για λόγους σύγκρισης, στο παραπάνω διάγραμμα απεικονίζονται επίσης οι τιμές του αποθηκευμένου υδρογόνου που παρατηρούνται σε διάφορες οργανικές ενώσεις υπό υγρή μορφή (συμβολισμός με ■ στο διάγραμμα), καθώς επίσης και οι τιμές αυτού κατά την προσρόφησή του σε μονοστρωματικές επιφάνειες στερεού γραφίτη.

Από το παραπάνω διάγραμμα μπορούμε αφενός να συμπεράνουμε, ότι οι αποθηκευτικές ικανότητες των περισσοτέρων νανομεταλλικών υδριδίων συγκρίνονται άνετα με αυτές των οργανικών ενώσεων και αφετέρου, ότι πολλά νανομεταλλικά υδρίδια (π.χ. LiBH_4 , LiAlH_4 , NaBH_4 κ.τ.λ.) παρουσιάζουν ιδιαίτερα μεγάλες δυνατότητες κατά την αποθήκευση του υδρογόνου.

Ένα δεύτερο διάγραμμα, από το οποίο μπορούμε να λάβουμε χρήσιμα συμπεράσματα για την συμπεριφορά των διαφόρων νανομεταλλικών υδριδίων κατά την αποθήκευση του υδρογόνου, αποτελεί και το λεγόμενο **διάγραμμα του Van't Hoff**. Το διάγραμμα του Van't Hoff απεικονίζει την μεταβολή της πίεσης p_{eq} που απαιτείται κατά την αποθήκευση του υδρογόνου στα διάφορα νανομεταλλικά υδρίδια, καθώς η θερμοκρασία της ύλης τους μεταβάλλεται (σημειωτέον ότι η πίεση p_{eq} ισούται αριθμητικά με την πίεση η οποία πρέπει να ασκηθεί στο αποθηκευόμενο υδρογόνο από έξωθεν, προκειμένου αυτό να συνεχίσει την κίνησή του προς το εσωτερικό του κάθε υδριδίου που αποθηκεύεται και ενόσω το

υδρίδιο αυτό διέρχεται από την περιοχή συνύπαρξης και των δύο δυνατών θερμοδυναμικών του φάσεων α και β):



Σχήμα 4.15: Διάγραμμα μεταβολής της απαιτούμενης πίεσης απορρόφησης του υδρογόνου για διάφορα υδρίδια (Διάγραμμα Van't Hoff) [45].

Από την εξίσωση του Van't Hoff για τα διάφορα αέρια:

$$\ln p_{eq} = -\frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S}{R} \quad (4.19)$$

Μπορούμε να υπολογίσουμε την απαιτούμενη πίεση p_{eq} του παραπάνω διαγράμματος. Στην προηγούμενη σχέση (4.19), η μεταβολή ΔS της εντροπίας, αναφέρεται στις δύο καταστάσεις του υδρογόνου πριν και μετά την απορρόφησή αυτού από το εκάστοτε υδρίδιο (δηλαδή στην αέρια και στην στερεή του αντίστοιχα) και επομένως είναι σταθερή και αρνητική τιμή για όλα τα συστήματα υδρογόνου – μετάλλου. Η τιμή αυτή βρίσκεται πειραματικά ότι ισούται με $\Delta S = -130 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ περίπου. Η μεταβολή ΔH της σχέσης (1), αναφέρεται στη μεταβολή της ενθαλπίας του συστήματος υδρογόνου – μετάλλου, που χρησιμοποιείται κάθε φορά, και εξαρτάται από την αρχική και την τελική κατάσταση του συστήματος αυτού. Η τιμή της μπορεί υπολογίζεται από την κλίση της εκάστοτε γραμμής που ακολουθεί κάθε υδρίδιο. Έτσι, οι διάφορες γραμμές μεταβολής της απαιτούμενης πίεσης p_{eq} του διαγράμματος Van't Hoff,

αποτελούν και ένα μέτρο της σταθερότητας των διαφόρων υδριδίων που περιγράφουν. Από αυτό μπορούμε να συμπεράνουμε, ότι όσα από τα νανομεταλλικά υδρίδια του παραπάνω διαγράμματος περιγράφονται από μεγάλων κλίσεων γραμμές μεταβολής, χαρακτηρίζονται ταυτόχρονα και από έντονα αρνητική μεταβολή της ενθαλπίας τους ΔH και επομένως είναι σταθερά σαν υδρίδια. Από την άλλη, όσα από αυτά περιγράφονται από μικρών κλίσεων γραμμές, εμφανίζουν λιγότερο έντονη αρνητική μεταβολή της ενθαλπίας τους ΔH και επομένως είναι ασταθή σαν υδρίδια. Σύμφωνα μ' αυτή τη θεώρηση στο διάγραμμα του Van't Hoff, τα πιο πρακτικά, από πλευράς αποθήκευσης του υδρογόνου στη μάζα τους, νανομεταλλικά υδρίδια, είναι εκείνα των οποίων οι κλίσεις των γραμμών μεταβολής της πίεσής τους βρίσκονται μεταξύ των δύο προηγούμενων περιπτώσεων, δηλαδή όσα είναι δεν είναι ούτε πολύ σταθερά, ούτε πολύ ασταθή (βλ. και ενότητα 4.4.5). Κάτι τέτοιο, για παράδειγμα, ισχύει στα νανομεταλλικά υδρίδια Mg_2FeH_6 , Mg_2NiH_4 , Na_3AlH_6 και $NaAlH_4$.

4.6.) Αποθήκευση του υδρογόνου σε νανοδομημένες ενώσεις του με τον άνθρακα

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

4.6.1) Κρυσταλλικές και νανοδομημένες μορφές του άνθρακα

Δύο από τις σημαντικότερες και πολυπληθέστερες κρυσταλλικές μορφές του άνθρακα, που απαντιούνται ελεύθερες στη φύση, αποτελούν το **διαμάντι** και ο **γραφίτης** (ή αλλιώς το κάρβουνο).

Το διαμάντι σχηματίζεται από πολυάριθμα άτομα του άνθρακα, καθένα από τα οποία περιγράφεται από 4 υβριδικά τροχιακά σπιν (sp^3) στο άτομό του. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα, το διαμάντι να συγκροτείται από ένα τρισδιάστατο κρυσταλλικό δίκτυο, με αποτέλεσμα να εμφανίζει την γνωστή κρυσταλλική και λαμπερή όψη που το χαρακτηρίζει. Από την άλλη μεριά, ο γραφίτης αποτελείται κι αυτός από πολυάριθμα άτομα του άνθρακα, τα οποία όμως περιγράφονται το καθένα από 3 υβριδικά τροχιακά σπιν (sp^2) στο άτομό τους. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να ενώνονται μεταξύ τους σε πολυάριθμους εξαμελείς δακτυλίους και να σχηματίζουν επίπεδα φύλλα μέσα σ' αυτόν. Τα επίπεδα αυτά φύλλα

έλκονται μεταξύ τους μέσα στη μάζα του γραφίτη, με δεσμούς Van Der Waals οι οποίοι αναπτύσσονται μεταξύ των ατόμων του άνθρακά τους.

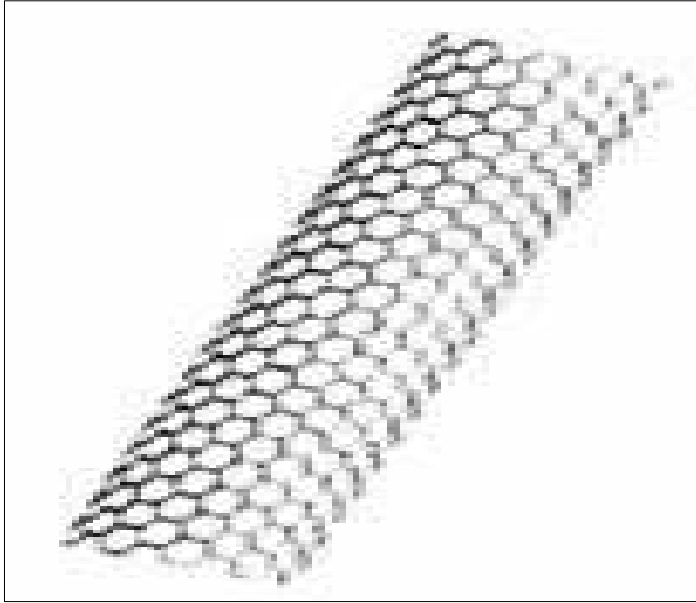
Εκτός όμως από το διαμάντι και τον γραφίτη, ο άνθρακας μπορεί να υπάρξει και σε μερικές άλλες κρυσταλλικές μορφές, οι οποίες όμως κατά πλείστον, είναι τεχνητές, μιας και δεν υπάρχουν σε μεγάλες ποσότητες στη φύση. Τις κρυσταλλικές αυτές μορφές αποτελούν οι **νανοϊνες**, τα **φουλερένια** και οι **νανοσωλήνες** του άνθρακα, στις οποίες παρουσιάζεται ένα σημαντικό κοινό χαρακτηριστικό: **χαρακτηρίζονται, όπως είναι φανερό, από νανοδομή στη μάζα τους**. Εκτός όμως από αυτό, οι μορφές αυτές χαρακτηρίζονται και από ένα δεύτερο κοινό σημείο, το οποίο συνίσταται στο ότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν αποτελεσματικά για την αποθήκευση του υδρογόνου μέσα στη μάζα τους.

Από τις τρεις αυτές νανοδομημένες μορφές του άνθρακα (φουλερένια, νανοσωλήνες και νανοϊνες) το μεγαλύτερο ενδιαφέρον για την τεχνολογία του υδρογόνου παρουσιάζουν, μέχρι στιγμής, οι **νανοσωλήνες**. Για τον λόγο αυτό και μέχρι το τέλος του παρόντος κεφαλαίου, θα ασχοληθούμε κυρίως με αυτούς. Θα πρέπει πάντως να τονίσουμε, ότι τόσο οι νανοσωλήνες, όσο τα φουλερένια και οι νανοϊνες του άνθρακα, εξασφαλίζουν κατά την αποθήκευση του υδρογόνου πολύ μεγαλύτερη ασφάλεια σε σχέση με τις συνηθισμένες μεθόδους αποθήκευσής του (αέρια και υγρή αποθήκευσή του). Αυτό συμβαίνει γιατί, αφενός το αποθηκεύουν στη μάζα τους σαν «στερεό» (**προσροφημένο** μεταξύ των ατόμων του άνθρακά τους) και αφετέρου το επιτυγχάνουν αυτό υπό αρκετά χαμηλές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας [46].

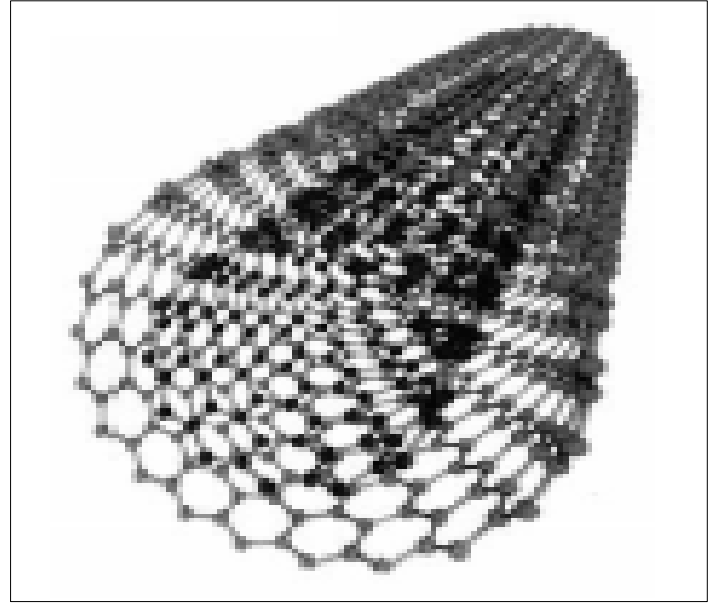
4.6.2) Νανοσωλήνες του άνθρακα

Οι νανοσωλήνες του άνθρακα (**carbon-nanotubes** ή απλά **nanotubes** (νανοσωλήνες)) αποτελούνται από ομόκεντρους κοίλους κυλίνδρους από γραφίτη, οι οποίοι, στην παράπλευρη επιφάνειά τους, συγκροτούνται από πολυάριθμους πενταμελείς δακτυλίους ατόμων άνθρακα. Κατασκευάστηκαν για πρώτη φορά από τον Ιάπωνα φυσικό **Sumio Iijima** το 1991. Οι δύο βασικές κατηγορίες τους είναι οι εξής: Οι **πολυφλοιϊκοί νανοσωλήνες του άνθρακα (multi - wall nanotubes ή MWNT)** και οι **μονοφλοιϊκοί νανοσωλήνες του άνθρακα (single - wall nanotubes ή SWNT)**. Οι πολυφλοιϊκοί νανοσωλήνες του άνθρακα αποτελούνται από έναν κεντρικό σωλήνα ατόμων άνθρακα, ο οποίος περιβάλλεται εξωτερικά από ένα ή περισσότερα ομόκεντρα, σε σχέση μ' αυτόν, κυλινδρικά στρώματα από άτομα άνθρακα. Αντίθετα, οι μονοφλοιϊκοί νανοσωλήνες άνθρακα, αποτελούνται από έναν μοναδικό

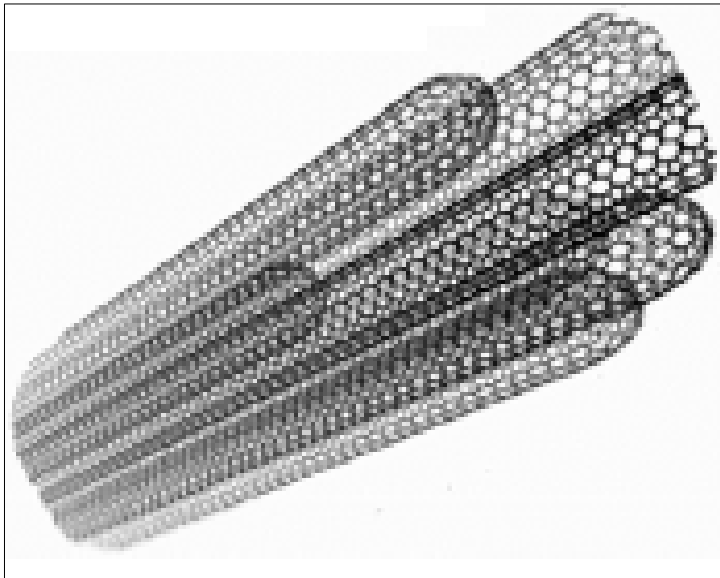
κυλινδρικό σωλήνα που συγκροτείται από πολυάριθμα άτομα άνθρακα. Όταν οι νανοσωλήνες του άνθρακα ομαδοποιηθούν, προκύπτουν οι λεγόμενες **συστοιχίες τους (nanotubes bundles)** [47]. Τα παρακάτω σχήματα 4.19 και 4.20, απεικονίζουν αντίστοιχα έναν μονοφλοιϊκό και έναν πολυφλοιϊκό νανοσωλήνα του άνθρακα. Τα σχήματα κάτω από αυτά, απεικονίζουν αντίστοιχα μια συστοιχία νανοσωλήνων άνθρακα, όπως αυτή είναι στη θεωρητική της μορφή (σχήμα 4.21) και όπως αυτή φαίνεται μέσα από ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο SEM (σχήμα 4.22):



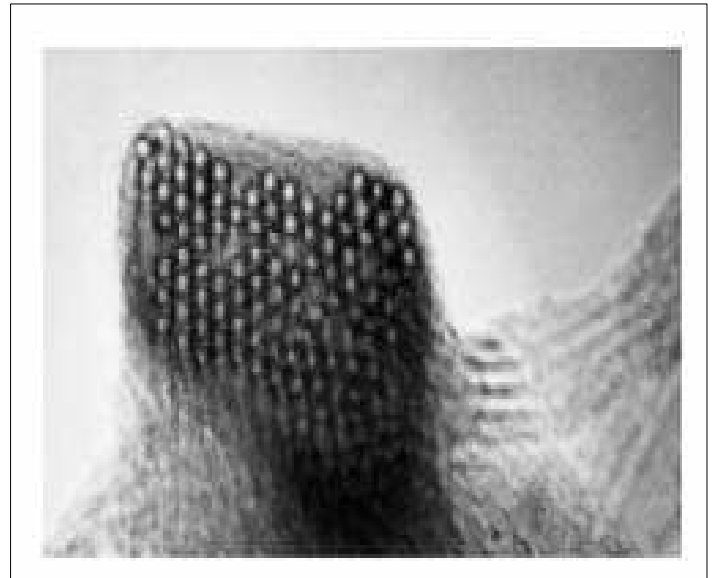
Σχήμα 4.19: Μονοφλοιϊκός νανοσωλήνας άνθρακα [47].



Σχήμα 4.20: Πολυφλοιϊκός νανοσωλήνας άνθρακα [47].



Σχήμα 4.21: Συστοιχία νανοσωλήνων άνθρακα [47].



Σχήμα 4.22: Μικρογραφία SEM συστοιχίας νανοσωλήνων άνθρακα [47].

4.6.3) Τεχνικές σύνθεσης των νανοσωλήνων του άνθρακα

Οι σημαντικότερες τεχνικές σύνθεσης που έχουν εφευρεθεί μέχρι σήμερα για την παραγωγή των νανοσωλήνων άνθρακα είναι οι εξής [48]:

1. Η εξαχνωση ηλεκτροδίων από άνθρακα μέσω ενός ηλεκτρικού τόξου εκκένωσής τους. Η συγκεκριμένη τεχνική είναι γνωστή και ως **τεχνική της εκκένωσης του ηλεκτρικού τόξου ή electric-arc discharge technique**.
2. Η **φωτοδιάσπαση του γραφίτη** με τη χρήση ακτινών laser (**laser ablation** ή **laser evaporation technique**). Κατά την συγκεκριμένη τεχνική, ο γραφίτης ακτινοβολείται με ακτίνες laser υψηλής συχνότητας και εξατμίζεται, λόγω της υψηλής θερμοκρασίας που αναπτύσσεται στη μάζα του, μετατρέπόμενος έτσι σε νανοσωλήνες από άνθρακα. Η διεργασία αυτή πραγματοποιείται πάντα σε αδρανή ατμόσφαιρα και οι παραγόμενοι νανοσωλήνες από άνθρακα χαρακτηρίζονται συνήθως από μικρή διασπορά στη διάμετρό τους.
3. Η **καταλυτική χημική απόθεση από ατμό (catalytical chemical vapor deposition ή CCVD)**. Κατά την τεχνική αυτή, διάφορες αέριες ανθρακικές ενώσεις (κυρίως υδρογονάνθρακες ή και CO) διασπώνται θερμικά μέσω μεταλλικών καταλυτών (π.χ. Fe, Co , Ni) οι οποίοι βρίσκονται σε αέρια μορφή, είτε σαν καθαρά μεταλλικά στοιχεία αφού πρώτα εξαχνωθούν θερμικά, είτε σαν μεταλλικά οξείδια αφού πρώτα αντιδράσουν με το οξυγόνο του ατμοσφαιρικού αέρα.

Από τις παραπάνω τεχνικές, είναι δυνατό να προκύψουν τόσο πολυφλοιϊκοί, όσο και μονοφλοιϊκοί νανοσωλήνες άνθρακα. Σε ποια αναλογία θα προκύψουν αυτοί στους παραγόμενους νανοσωλήνες, εξαρτάται κυρίως από τις διάφορες παραμέτρους που επικρατούν κατά την εκτέλεση της κάθε τεχνικής. Γενικά, οι πολυφλοιϊκοί νανοσωλήνες άνθρακα μπορούν να συντεθούν με τη βοήθεια των παραπάνω τεχνικών και χωρίς τη χρήση καταλύτη, ενώ οι μονοφλοιϊκοί νανοσωλήνες απαιτούν οπωσδήποτε την παρουσία καταλύτη κατά την σύνθεσή τους. Τόσο όμως για τους μονοφλοιϊκούς, όσο και για τους πολυφλοιϊκούς νανοσωλήνες άνθρακα (όταν αυτοί συντίθενται παρουσία καταλύτη), το μέγεθος των καταλυτικών σωματιδίων που χρησιμοποιείται παίζει καθοριστικό ρόλο στη διαμόρφωση της τελικής τους διαμέτρου.

4.6.4) Παρασκευή των νανοσωλήνων άνθρακα με τη τεχνική της καταλυτικής χημικής απόθεσης από ατμό

Στην ενότητα αυτή θα εξετάσουμε αναλυτικότερα την παρασκευή των νανοσωλήνων άνθρακα που βασίζεται στην τεχνική της καταλυτικής χημικής απόθεσης από ατμό.

Η σπουδαιότητα της τεχνικής αυτής σε σχέση με τις δύο άλλες τεχνικές παρασκευής των νανοσωλήνων άνθρακα έγγυται στο γεγονός, ότι εμφανίζει ορισμένα σημαντικά πλεονεκτήματα τα οποία την καθιστούν ιδιαίτερα εύχρηστη. Τα πλεονεκτήματα αυτά μπορούν να συνοψιστούν ως εξής [49]:

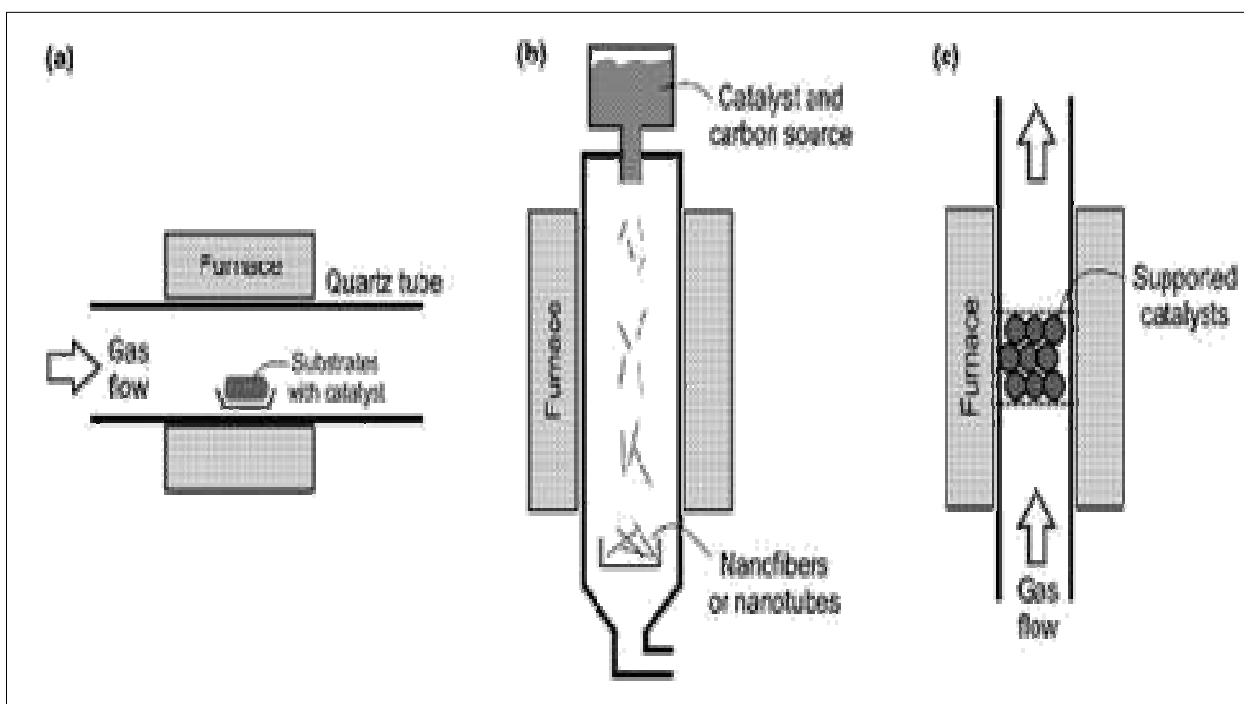
- Οι θερμοκρασίες που απαιτεί, είναι αρκετά χαμηλότερες από αυτές που απαιτούνται κατά τις δύο άλλες τεχνικές. Οι τιμές αυτές κυμαίνονται μεταξύ των $700 \div 1400$ βαθμών K, ενώ οι τιμές για τις δύο άλλες τεχνικές κυμαίνονται στην περιοχή των 3000 βαθμών K.
- Χαρακτηρίζεται από καλύτερη ικανότητα ελέγχου της δομής των παραγόμενων νανοσωλήνων άνθρακα, παρέχοντας έτσι τη δυνατότητα παρασκευής τους για πολλές διαφορετικές εφαρμογές. Αντίθετα, οι δύο άλλες τεχνικές μέθοδοι παράγουν νανοσωλήνες άνθρακα οι οποίοι δεν μπορούν να ελεγχθούν ως προς την τελική δομή τους και γι' αυτό είναι κατάλληλοι μόνο για συγκεκριμένες εφαρμογές.

Οι νανοσωλήνες άνθρακα που παράγονται με την καταλυτική χημική απόθεση από ατμό, προκύπτουν συνήθως από πρώτη ύλη το CO ή από κάποιον υδρογονάνθρακα (κυρίως ακετυλένιο ($\text{CH} \equiv \text{CH}$ ή C_2H_2), αιθυλένιο ($\text{H}_2\text{C} = \text{CH}_2$ ή C_2H_4) ή μεθάνιο (CH_4)). Οι παραπάνω αέριες ενώσεις υποβάλλονται στη διαδικασία της πυρόλυσης μέσα σε ειδικές θερμικές διατάξεις που ονομάζονται και «φούρνοι» και μετατρέπονται σε αέρια πολύ χαμηλής πυκνότητα. Οι χρόνοι επεξεργασίας που απαιτούνται συνήθως γι' αυτό, κυμαίνονται μεταξύ των μερικών λεπτών έως των μερικών ωρών (αντίθετα οι χρόνοι κατεργασίας των δύο άλλων τεχνικών είναι μικρότεροι και κυμαίνονται μεταξύ των μερικών ms έως των μερικών ms).

Κάτω από κατάλληλες συνθήκες (π.χ. χρήση μεταλλικών καταλυτών ενσωματωμένων μέσα σε πορώδες Si), η επεξεργασία μέσω πυρόλυσης των παραπάνω αέριων ενώσεων με τη βοήθεια της καταλυτικής χημικής απόθεσης από ατμό παράγει **συστοιχίες νανοσωλήνων άνθρακα (nanotubes bundles)**, στις οποίες οι νανοσωλήνες βρίσκονται κατά συγκεκριμένο τρόπο προσανατολισμένοι μεταξύ τους (οι συστοιχίες αυτές ονομάζονται και **προσανατολισμένες συστοιχίες νανοσωλήνων άνθρακα** ή **aligned carbon nanotube bundles**). Οι συστοιχίες αυτές

είναι κατάλληλες προς εφαρμογή σε αρκετές πρακτικές εφαρμογές, μεταξύ των οποίων σαν διατάξεις εκπομπής ηλεκτρικών πεδίων στα ηλεκτρονικά κυκλώματα.

Στο παρακάτω σχήμα 4.23 παρατίθενται τρεις θερμικές συσκευές επεξεργασίας αέριων ανθρακούχων ενώσεων προς παρασκευή νανοσωλήνων άνθρακα με τη βοήθεια της καταλυτικής χημικής απόθεσης από ατμό. Στην εικόνα (a) του συγκεκριμένου σχήματος, απεικονίζεται μια οριζόντια συσκευή (ή «φούρνος») παρασκευής νανοσωλήνων άνθρακα μέσω της καταλυτικής χημικής απόθεσης από ατμό, μέσα στην οποία η διεργασία των αέριων πρώτων υλών γίνεται με τη βοήθεια κατάλληλων καταλυτικών σωματιδίων τα οποία βρίσκονται ενσωματωμένα μέσα σε πόρους από μεταλλικό υπόστρωμα (Si). Οι νανοσωλήνες άνθρακα που παρασκευάζονται από τη συσκευή αυτή, σχηματίζονται κάθετα ως προς το μεταλλικό υπόστρωμα. Στις διπλανές εικόνες (b) και (c) του σχήματος 4.23 απεικονίζονται δύο θερμικές διατάξεις παρασκευής νανοσωλήνων άνθρακα, μέσα στις οποίες οι νανοσωλήνες που προκύπτουν μπορούν να παραχθούν μαζικότερα απ' ότι στην πρώτη. Οι διατάξεις αυτές είναι και οι δύο κάθετες, αλλά η διαφορά μεταξύ τους έγκυται στο γεγονός, ότι η θερμική διάταξη που απεικονίζεται στην εικόνα (c) χρησιμοποιεί στηριζόμενο μεταλλικό καταλύτη, ενώ αυτή που απεικονίζεται στην εικόνα (b) περιέχει μεταλλικό καταλύτη σε αέρια φάση, ο οποίος αιωρείται στο χώρο της μαζί με την αντιδρώσα ουσία:



Σχήμα 4.23: (a): οριζόντιος φούρνος CCVD, (b) και (c): κατακόρυφοι φούρνοι CCVD . Στους φούρνους (a) και (c) η καταλυτική φάση είναι στηριζόμενη ενώ στον (b) όχι [49].

4.6.5)Καθαρισμός των νανοσωλήνων άνθρακα που προκύπτουν μέσω της καταλυτικής χημικής απόθεσης από ατμό, από τις διάφορες προσμίξεις τους

Οι νανοσωλήνες άνθρακα που προκύπτουν μέσω της καταλυτικής χημικής απόθεσης από ατμό, είναι δυνατό να περιέχουν ποσότητες από προσμίξεις στη μάζα τους, παρά τον σχετικά «καθαρό» τρόπο παραγωγής τους. Οι προσμίξεις αυτές, μπορούν για παράδειγμα να οφείλονται στην παραμονή ποσοτήτων από μεταλλικό καταλύτη στη μάζα τους, σε υπολειπόμενες ποσότητες πρώτης ύλης (CO ή υδρογονάνθρακα) οι οποίες δεν κατάφεραν να μετατραπούν πλήρως άλλα μετατράπηκαν σε κάποια άλλη μορφή του άνθρακα (π.χ. σε φουλερένια, γραφίτη ή άμορφο άνθρακα), κ.λ.π.. Από τις διάφορες προσμίξεις που μπορούν να παραμείνουν στους νανοσωλήνες άνθρακα μετά την παρασκευή τους μέσω της καταλυτικής χημικής απόθεσης από ατμό, οι μεταλλικοί καταλύτες και τα φουλερένια μπορούν να απομακρυνθούν σχετικά εύκολα από τη μάζα τους, ενώ αντίθετα ο γραφίτης και ο άμορφος άνθρακας απαιτούν συνήθως ιδιαίτερες και πιο δύσκολες συνθήκες επεξεργασίας.

Γενικά, ο καθαρισμός των συγκεκριμένων νανοσωλήνων άνθρακα στους οποίους αναφερόμαστε, γίνεται είτε μέσω χημικών, είτε μέσω μηχανικών μεθόδων επεξεργασίας. Οι χημικές μέθοδοι παρουσιάζουν το πλεονέκτημα, ότι είναι φθηνότερες από τις μηχανικές, έχουν μεγαλύτερη ευκολία εκτέλεσης και μικρότερη διάρκεια. Από την άλλη μεριά, οι μηχανικές μέθοδοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν αποτελεσματικά για τον καθαρισμό μεγαλύτερων ποσοτήτων νανοσωλήνων άνθρακα απ' ότι οι χημικές [50]. Πάντως είναι δυνατό, οι δύο μεθοδολογίες καθαρισμού να συνδυαστούν μεταξύ τους, προσαρμοζόμενες στις εκάστοτε απαιτήσεις και το είδος των προσμίξεων που υπάρχουν στους νανοσωλήνες. Χαρακτηριστικό παράδειγμα γι' αυτό, αποτελεί ο καθαρισμός νανοσωλήνων άνθρακα που περιέχουν διαφορετικών ειδών προσμίξεις στη μάζα τους (π.χ. μεταλλικό καταλύτη, φουλερένια, γραφίτη κ.λ.π.). Στους συγκεκριμένους νανοσωλήνες, τα σωματίδια του γραφίτη μπορούν να απομακρυνθούν με μηχανικό τρόπο (π.χ. φυγοκέντρωση), ενώ τα φουλερένια και ο μεταλλικός καταλύτης με χημικό (π.χ. διάλυσή τους σε κατάλληλα διαλύματα ή θέρμανση σε υψηλές θερμοκρασίες (περισσότερο εύχρηστο στη πράξη)).

Γενικά πάντως, για την απομάκρυνση των διαφόρων προσμίξεων που περιέχονται στους νανοσωλήνες άνθρακα, δεν κάποια συγκεκριμένη μεθοδολογία επιλογής της καταλληλότερης μεθόδου που θα χρησιμοποιηθεί κάθε φορά και έτσι η επιλογή της (που μπορεί να αποτελείται από περισσότερα του ενός βήματα καθαρισμού) βασίζεται κυρίως στα προσδοκώμενα αποτελέσματα που θέλουμε κατά περίπτωση.

4.6.6) Ηλεκτρονικές ιδιότητες των νανοσωλήνων άνθρακα

Στην ενότητα αυτή θα αναφερθούμε γενικά στις ηλεκτρονικές ιδιότητες των διαφόρων τύπων νανοσωλήνων άνθρακα, είτε αυτοί προκύπτουν μέσω της καταλυτικής χημικής απόθεσης από ατμό, είτε μέσω των δύο άλλων μεθόδων παρασκευής τους (εξάχνωση ηλεκτροδίων άνθρακα με εκκένωση και φωτοδιάσπαση του γραφίτη με laser).

Οι νανοσωλήνες άνθρακα που παρασκευάζονται με κάποια από τις παραπάνω μεθόδους, παρουσιάζουν στο σύνολό τους ιδιαίτερα ευνοϊκές ηλεκτρονικές ιδιότητες, οι οποίες τους καθιστούν χρήσιμους για διάφορες τεχνολογικές εφαρμογές. Οι ιδιότητες αυτές, οφείλονται σε ένα κοινό χαρακτηριστικό που εμφανίζουν μεταξύ τους, το οποίο συνίσταται στο γεγονός, ότι τα ηλεκτρόνια μέσα στη μάζα τους είναι «περιορισμένα» χωρικά. Αυτό σημαίνει, ότι τα ηλεκτρόνια αυτά μπορούν να κινηθούν μόνο πάνω στα φύλλα του γραφίτη τους και όχι κατά την κατεύθυνση που είναι κάθετη στην επιφάνειά τους. Εκτός από αυτό, τα ηλεκτρόνια χαρακτηρίζονται και από πολύ περισσότερες πιθανές καταστάσεις ύπαρξης κατά τη διεύθυνση του μήκους τους, παρά κατά την περιφερειακή τους διεύθυνση, γεγονός που προκύπτει από τη μεγαλύτερη διάσταση που έχει το μήκος από τη διάμετρό τους. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα η κίνησή των ηλεκτρονίων τους μέσα στο εσωτερικό της μάζας τους να περιγράφεται από αξονικά κυματικά διανύσματα, τα οποία καθορίζουν έτσι την ευνοϊκή ηλεκτρονική συμπεριφορά τους.

Ένα άλλο θετικό στοιχείο που χαρακτηρίζει τους νανοσωλήνες άνθρακα είναι, ότι η πεπερασμένη περιφέρεια και μήκος τους εισάγουν διακριτές ενεργειακές στάθμες στις ηλεκτρονικές ιδιότητες, με αποτέλεσμα να συμπεριφέρονται τόσο σαν μέταλλα, όσο και σαν ημιαγώγιμα υλικά. Η συμπεριφορά τους αυτή τους καθιστά ιδιαίτερα κατάλληλους σε πολυάριθμα ηλεκτρονικά εξαρτήματα, μεταξύ αυτών στα τρανζίστορς, τις διόδους και τους νανοπυκνωτές.

Τέλος, θα πρέπει να προσθέσουμε, ότι οι νανοσωλήνες άνθρακα παρουσιάζουν και τη δυνατότητα εισαγωγής διαφόρων τύπων από προσμίξεις στη μάζα τους, διαφορετικών από αυτές που περιείχαν πριν τον καθαρισμό τους, οι οποίες αντικαθιστούν άτομα C προσδίδοντάς τους ημιαγώγιμες ιδιότητες τύπου p ή / και n. Τέτοιες προσμίξεις είναι για παράδειγμα το Βόριο (B) ή το Άζωτο (N) [51].

4.6.7) Μηχανικές και λοιπές ιδιότητες των νανοσωλήνων άνθρακα

Οι νανοσωλήνες άνθρακα, εκτός από τις ευνοϊκές ηλεκτρονικές ιδιότητες, παρουσιάζουν αρκετά ευνοϊκές ιδιότητες και σε άλλα πεδία της ύλης.

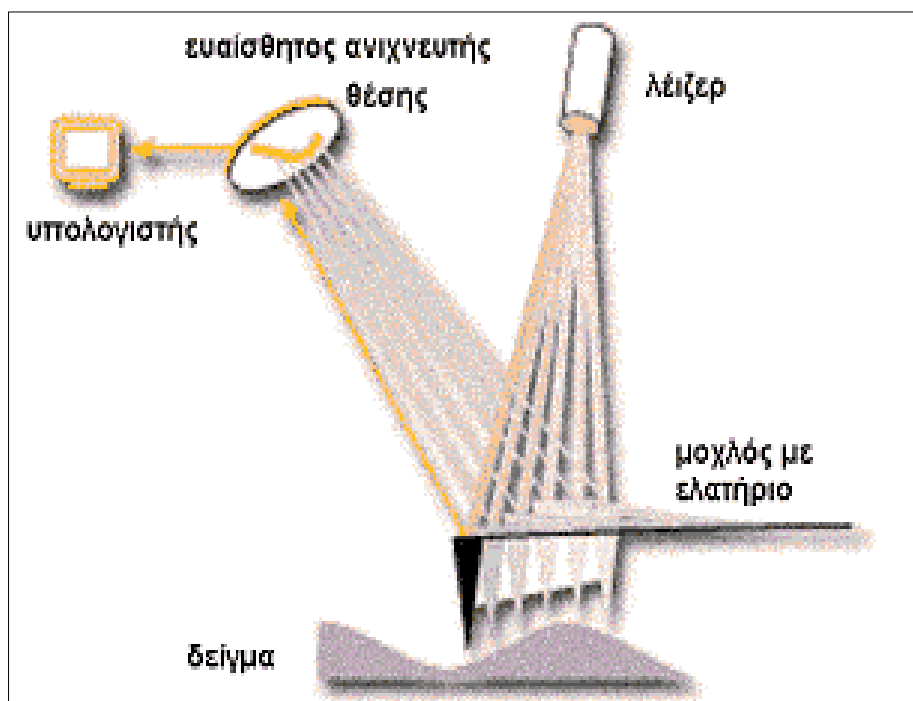
Για παράδειγμα, όσον αφορά την μηχανική τους συμπεριφορά, επιδεικνύουν εξαιρετικά μεγάλη αντοχή κατά μήκος της αξονικής τους διεύθυνσης, η οποία τους καθιστά εξαιρετικά αποτελεσματικούς για την ενίσχυση διαφόρων μηχανικών κατασκευών. Επίσης, διαθέτουν σημαντικά μεγάλη αντοχή σε πίεση επιφανείας (το μέτρο του Young τους κυμαίνεται πάνω από 1 TPa), η οποία αυξάνει όσο η διάμετρός τους μικραίνει. Για το λόγο αυτό, οι νανοσωλήνες άνθρακα μπορούν να αντέξουν σε κάθετες πιέσεις μέχρι και 30 περίπου GPa, χωρίς καταστροφή της βασικής τους δομής.

Εκτός όμως από τις πολύ καλές μηχανικές τους ιδιότητες, οι νανοσωλήνες άνθρακα παρουσιάζουν και άλλα θετικά χαρακτηριστικά τα οποία τους καθιστούν πολύτιμα σαν υλικά. Για παράδειγμα, ξεχωρίζουν για την πολύ καλή τους ειδική θερμοχωρητικότητα, αφού η ειδική θερμοχωρητικότητά τους, στην περίπτωση που αναφερόμαστε σε πολυφλοιϊκούς νανοσωλήνες άνθρακα, είναι παρόμοιας τάξης με αυτή του γραφίτη, ενώ στην περίπτωση των μονοφλοιϊκών νανοσωλήνων άνθρακα είναι και λίγο μεγαλύτερη [52].

Θα πρέπει να σημειώσουμε, ότι σήμερα γίνονται εκτεταμένες έρευνες παγκοσμίως προκειμένου να μελετηθούν ολοκληρωτικά οι ιδιότητες που παρουσιάζουν οι νανοσωλήνες άνθρακα. Οι έρευνες αυτές, πραγματοποιούνται αναγκαστικά, λόγω διάστασης, μέσω ηλεκτρονικών μικροσκοπίων και με την εφαρμογή ειδικών τεχνικών γι' αυτό (π.χ. μικροσκοπία σάρωσης του φαινομένου σήραγγας (STM), μικροσκοπία ατομικής δυνάμεως (AFM) κ.λ.π.). Στο παρακάτω σχήμα 4.24 φαίνεται ένα χαρακτηριστικό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο που χρησιμοποιείται κατά την μελέτη των ιδιοτήτων των νανοσωλήνων άνθρακα (ηλεκτρονικό μικροσκόπιο τεχνικής AFM), ενώ στο διπλανό σχήμα 4.25 απεικονίζεται ο τρόπος με τον οποίο μελετάται η δομή των διαφόρων νανοσωλήνων άνθρακα μέσω αυτού του μικροσκοπίου:



Σχήμα 4.24: Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο AFM [53].



Σχήμα 4.25: Απεικόνιση λειτουργίας ηλεκτρονικού μικροσκοπίου AFM [53].

4.6.8) Μηχανισμοί αποθήκευσης υδρογόνου σε νανοσωλήνες άνθρακα

Όπως έχουμε αναφέρει, το υδρογόνο μπορεί να αποθηκευτεί σαν αέριο μέσα στους νανοσωλήνες του άνθρακα. Θα πρέπει να σημειώσουμε, ότι στην περίπτωση που αναφερόμαστε σ' αυτούς, μιλάμε για **προσρόφηση** του υδρογόνου πάνω στην εξωτερική τους επιφάνεια και όχι για απορρόφηση αυτού μέσα στη μάζα τους (όπως δηλαδή συμβαίνει με τα μεταλλικά υδρίδια). Γενικά, η διαδικασία της προσρόφησης μιας οποιασδήποτε αέριας ουσίας μέσα σε ένα στερεό υλικό διαφέρει από την απορρόφησή της μέσα στη μάζα του. Όπως έχουμε πει, όταν το αέριο υδρογόνο αποθηκεύεται μέσα στα διάφορα μεταλλικά υδρίδια,

κατανέμεται στο εσωτερικό τους κατά ομοιόμορφο τρόπο. Αντίθετα, κατά την προσρόφησή του στους νανοσωλήνες, το αέριο υδρογόνο κατανέμεται ομοιόμορφα μέσω δέσμευσης πάνω στην εξωτερική τους επιφάνεια, χωρίς όμως να υπεισέρχεται στο εσωτερικό τους. Η διαφορά δηλαδή μεταξύ της απορρόφησης και της προσρόφησης του υδρογόνου από στερεά υλικά, έγκειται στην έκταση του βάθους εισχώρησης αυτού μέσα στη μάζα του εκάστοτε υλικού. Να αναφέρουμε επίσης, ότι στην περίπτωση που το βάθος αυτό δεν είναι πλήρως διακριτό, χρησιμοποιείται ο όρος της **ρόφησης** για να περιγράψει την αποθήκευσή του. Πάντως, ο συνηθισμένος τρόπος αποθήκευσης του στους νανοσωλήνες του άνθρακα είναι η προσρόφηση και σ' αυτή θα αναφερθούμε στη συνέχεια.

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

- με φυσική προσρόφηση.
- με χημική προσρόφηση.

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

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

Ένας άλλος σημαντικός λόγος για τον οποίο τα θεωρητικά μοντέλα περιγραφής της προσρόφησης του υδρογόνου σε νανοσωλήνες παρουσιάζουν απόκλιση από τα πειραματικά συμπεράσματα είναι, ότι η πειραματική τους μελέτη από τη φύση της αναγκάζεται να γίνει σε επίπεδο διαστάσεων ατόμου. Οι διαστάσεις όμως αυτές είναι πολύ μικρές, με αποτέλεσμα να μην υπάρχει πολύ μεγάλη ακρίβεια κατά τις μετρήσεις και να παρεμποδίζεται έτσι η εξαγωγή σωστών συμπερασμάτων.

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

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

Πάντως μέχρι σήμερα έχει γίνει δυνατό να διαπιστωθεί, ότι το υδρογόνο μπορεί να αποθηκευτεί σ' αυτούς ως εξής [54]:

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

επιφάνειάς τους για την περίπτωση των πολυφλοιϊκών νανοσωλήνων άνθρακα.

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

4.6.9) Αποθήκευση του υδρογόνου σε νανοσωλήνες άνθρακα που περιέχουν και προσμίξεις αλκαλίων

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

του άνθρακα. Κατά τη μεταφορά αυτή, τα αλκαλικά άτομα φορτίζονται θετικά, πολώνοντας στη συνέχεια τα μόρια του υδρογόνου που αποθηκεύεται στη μάζα τους και δημιουργώντας έτσι έναν ασθενή δεσμό μαζί τους, ο οποίος διευκολύνει την περαιτέρω συνέχιση της αποθήκευσης [55]. Πάντως θα πρέπει να αναφερθεί, ότι η πλήρη διερεύνηση και εφαρμογή του όλου φαινομένου βρίσκεται ακόμα υπό εξέλιξη.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5ο : ΚΥΨΕΛΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

5.1) Εισαγωγή στις κυψέλες καυσίμου υδρογόνου

Οι κυψέλες καυσίμου υδρογόνου (ή απλά κυψέλες καυσίμου – **fuel cells**) αποτελούν σήμερα τις σημαντικότερες διατάξεις παραγωγής ενέργειας μέσω υδρογόνου. Με τη χρήση αυτών, η αποθηκευμένη χημική ενέργεια του υδρογόνου μπορεί να μετατραπεί σε ηλεκτρισμό και σε θερμότητα, μέσω της ηλεκτρόλυσης του υδρογόνου από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο. Από τον ηλεκτρισμό και την θερμότητα που παράγεται από αυτές, μπορεί στη συνέχεια να προκύψει οποιαδήποτε άλλη μορφή ενέργειας που χρησιμοποιεί ο άνθρωπος στις καθημερινές ενεργειακές του ανάγκες.

Κατά την παραγωγή ενέργειας (ηλεκτρισμού ή θερμότητας) από μία κυψέλη καυσίμου υδρογόνου, σημαντικότερο ρόλο στην απόδοσή της διαδραματίζει η διαδικασία της κατάλυσης. Η κατάλυση αυτή, όπως θα δούμε και στη συνέχεια, αποτελεί μια διεργασία η οποία λαμβάνει χώρα κατεξοχήν στη διάσταση του νανομέτρου. Για τον λόγο αυτό σήμερα, η έρευνα πάνω στους διάφορους τύπους κυψελών καυσίμου επικεντρώνεται κυρίως σ' αυτόν τον τομέα.

Όπως προείπαμε, οι κυψέλες καυσίμου υδρογόνου παράγουν ηλεκτρισμό και θερμότητα από την ηλεκτρόλυση του υδρογόνου με το ατμοσφαιρικό οξυγόνο. Η βασική αυτή ηλεκτροχημική διαδικασία, λαμβάνει χώρα μέσα σε μία διάταξη ηλεκτρόλυσης του υδρογόνου που περιέχουν και η οποία καταλαμβάνει το μεγαλύτερο μέρος του όγκου τους. Το κυριότερο προϊόν αυτής της διαδικασίας είναι προφανώς το νερό, ενώ παράγονται επίσης και ορισμένα οξείδια του αζώτου, αλλά σε πολύ μικρότερες ποσότητες σε σχέση μ' αυτό. Οι κυψέλες καυσίμου μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή μόνο ηλεκτρισμού, με τη μορφή συνεχούς ρεύματος, ή για τη συμπαραγωγή ηλεκτρισμού και θερμότητας. Παρόλο που οι κυψέλες καυσίμου αποτελούν μια σχετικά νέα τεχνολογία, η πρώτη υποτυπώδης διάταξη παραγωγής ηλεκτρισμού και θερμότητας μέσω της ηλεκτρόλυσης του υδρογόνου τοποθετείται χρονικά αρκετά πιο παλιά. Συγκεκριμένα, το 1839 ο Άγγλος μηχανικός Sir William Grove κατάφερε να κατασκευάσει μια τέτοια διάταξη, η οποία χρησιμοποιούσε το υδρογόνο ως καύσιμο. Εξαιτίας όμως της έντονης τάσης που υπήρχε τότε να αξιοποιηθούν τα διάφορα ορυκτά καύσιμα για την παραγωγή ενέργειας, το επίτευγμά του δεν μπόρεσε ποτέ να ορθοποδήσει. Έτσι, για έναν και πλέον αιώνα μετά, η δημιουργία διατάξεων παραγωγής ενέργειας μέσω της ηλεκτρόλυσης του νερού εγκαταλείφθηκε, μέχρι που την δεκαετία του 1950 το ενδιαφέρον γι' αυτές αναζωοπυρώθηκε και πάλι. Αιτία γι' αυτό αποτέλεσαν τα διαστημικά προγράμματα Gemini και Apollo της NASA, με τα οποία μελετήθηκε η εφαρμογή των κυψελών καυσίμου για την κάλυψη των

αυξημένων ενεργειακών αναγκών που παρουσίαζαν τα διαστημικά της σκάφη. Έτσι επιτεύχθηκε η κατασκευή της πρώτης πρακτικά αξιοποιήσιμης κυψέλης καυσίμου (η οποία ήταν τύπου AFC, όπως θα δούμε και στη συνέχεια) με τη βοήθεια της οποίας το διαστημικό όχημα Apollo 11 προσεδάφιστηκε το 1969 στη Σελήνη [56]. Έκτοτε, οι κυψέλες καυσίμου έχουν εξελιχθεί αρκετά και γίνονται όλο και περισσότερο χρήσιμες στις καθημερινές ενεργειακές ανάγκες του ανθρώπου.

Ένα από τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα που παρουσιάζουν σήμερα οι διάφοροι τύποι κυψελών καυσίμου, που έχουν κατασκευαστεί, αποτελεί το γεγονός, ότι σαν διατάξεις παραγωγής ενέργειας χαρακτηρίζονται από μια ιδιαίτερη πολυμορφία ως προς το είδος των καυσίμων που μπορούν να χρησιμοποιήσουν. Εκτός δηλαδή από το «καθαρό» υδρογόνο, οι περισσότεροι τύποι των κυψελών καυσίμου μπορούν να χρησιμοποιήσουν πολυάριθμα άλλα **υδρογονούχα καύσιμα**, χωρίς να μειώνουν σημαντικά την απόδοσή τους σε ισχύ. Παραδείγματα άλλων υδρογονούχων καυσίμων, πλην του «καθαρού» υδρογόνου, που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στις κυψέλες καυσίμου είναι η **μεθανόλη (CH_3OH)**, η **αιθανόλη ($\text{C}_2\text{H}_6\text{OH}$)**, το **φυσικό αέριο**, ακόμη και τα διάφορα υγρά ορυκτά καύσιμα που περιέχουν υδρογόνο, όπως το **πετρέλαιο** και η **βενζίνη**. Απαραίτητη πάντως προϋπόθεση για την χρησιμοποίηση των συγκεκριμένων καυσίμων σ' αυτές, είναι να υπάρχει μια διάταξη μετατροπής τους σε υδρογόνο, έτσι ώστε να μπορούν να διοχετευτούν στο εσωτερικό της κάθε κυψέλης καυσίμου. Η διάταξη αυτή, είναι γνωστή ως **αναμορφωτής** των υδρογονούχων καυσίμων [56].

Θα πρέπει επίσης να τονίσουμε, ότι οι κυψέλες καυσίμου υδρογόνου αποτελούν πολύ πλεονεκτικές διατάξεις παραγωγής ενέργειας όχι μόνο γι' αυτή την πολυπλοκότητα των διαφορετικών καυσίμων που μπορούν να χρησιμοποιήσουν, αλλά και για δύο άλλα σημαντικά στοιχεία που χαρακτηρίζουν την λειτουργία τους: το πρώτο είναι η δυνατότητά τους να παράγουν μεγάλα ποσά ενέργειας από το καύσιμο που χρησιμοποιούν (το υδρογόνο) και το άλλο, ότι από περιβαλλοντική σκοπιά, η μαζική τους χρησιμοποίηση συμφέρει έναντι αυτής των συμβατικών διατάξεων παραγωγής ενέργειας (MEK ορυκτών καυσίμων) μιας και το κύριο προϊόν από την ηλεκτρόλυση του υδρογόνου που επιτελείται στο εσωτερικό τους είναι, όπως αναφέραμε, το νερό.

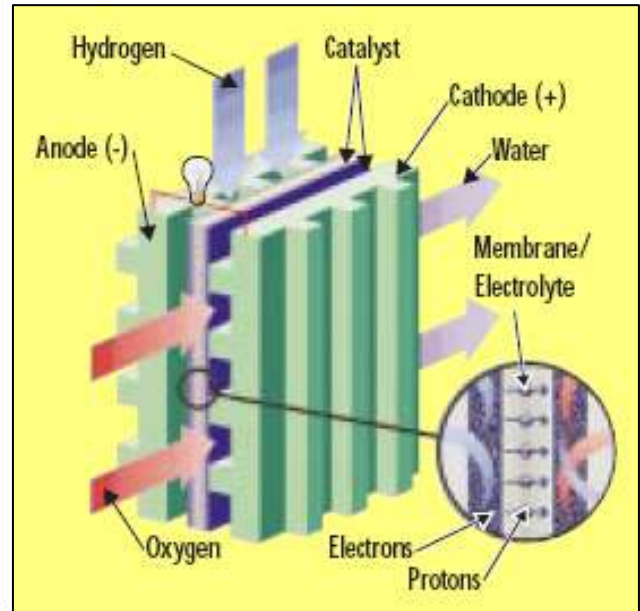
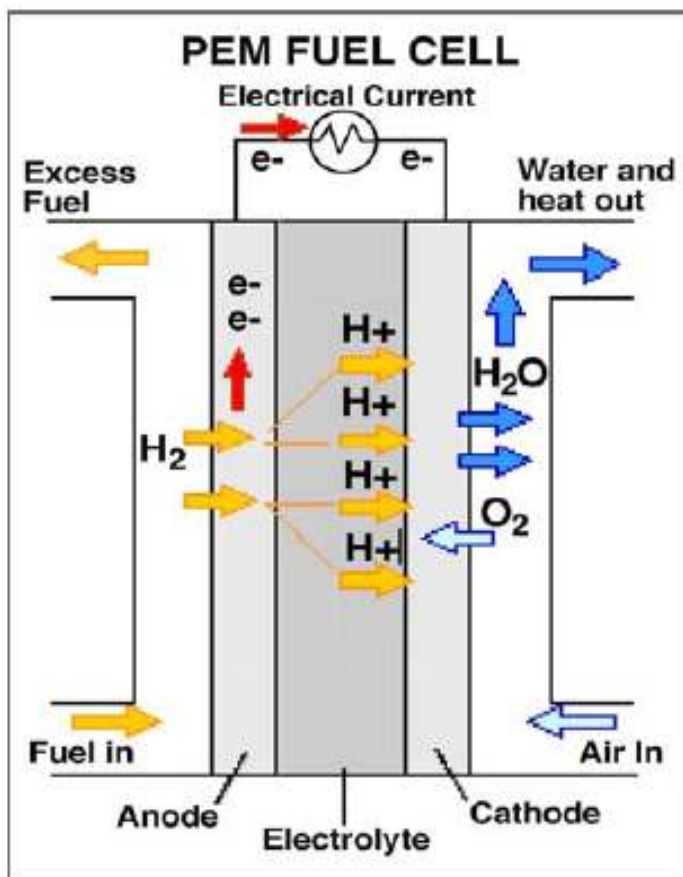
Τέλος, στο παρακάτω σχήμα 5.1 απεικονίζονται δυο χαρακτηριστικές διατάξεις (ή συστοιχίες) κυψελών καυσίμου τύπου PEMFC, οι οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή ενέργειας διάφορων καθημερινών αναγκών:



Σχήμα 5.1: Συστοιχίες κυψελών καυσίμου PEMFC [8].

5.2) Αρχή λειτουργίας κυψέλης καυσίμου

Σήμερα, υπάρχουν αρκετοί διαφορετικοί τύποι κυψελών καυσίμου οι οποίοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν αποτελεσματικά, προκειμένου να παραχθεί ενέργεια από το υδρογόνο. Το βασικότερο χαρακτηριστικό που διαφοροποιεί αυτούς τους τύπους των κυψελών καυσίμου, αποτελεί το είδος του ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιεί ο καθένας τους, προκειμένου να διευκολύνει την ένωση του καυσίμου τους υδρογόνου με το οξυγόνο του ατμοσφαιρικού αέρα και να παράγει έτσι τον ηλεκτρισμό ή τη θερμότητα. Ο πιο συχνά, σε πρακτικές εφαρμογές, χρησιμοποιούμενος τύπος κυψελών καυσίμου που εφαρμόζεται σήμερα, αποτελεί ο τύπος στον οποίο αναφερθήκαμε και στην προηγούμενη παράγραφο, δηλαδή η κυψέλη καυσίμου τύπου **PEMFC** (**κυψέλη καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων ή proton exchange membrane fuel cell**) [57]. Στον συγκεκριμένο τύπο κυψέλης καυσίμου, η πολυμερής μεμβράνη της ανταλλαγής πρωτονίων, κατέχει τον ρόλο του ηλεκτρολύτη. Με βάση την λειτουργία του συγκεκριμένου τύπου κυψέλης καυσίμου, θα προσπαθήσουμε στη συνέχεια να δώσουμε μια συνοπτική εικόνα του γενικού τρόπου λειτουργίας μιας οποιασδήποτε κυψέλης καυσίμου, μιας και οι βασικές διαδικασίες παραγωγής ενέργειας για όλους τους διαφορετικούς τύπους κυψελών καυσίμου είναι οι ίδιες. Η λειτουργία του συγκεκριμένου τύπου κυψέλης καυσίμου PEMFC στον οποίο αναφερόμαστε, μπορεί σχηματικά να παρασταθεί ως εξής:



Σχήμα 5.2: Απεικόνιση λειτουργίας κυψέλης καυσίμου PEMFC [57].

Όπως παρατηρούμε από την αριστερή εικόνα του παραπάνω σχήματος, το κυριότερο μέρος μιας κυψέλης καυσίμου PEMFC αποτελείται από την ηλεκτρολυτική διάταξη που αυτή περιέχει στο εσωτερικό της. Στην ηλεκτρολυτική αυτή διάταξη, τα δύο ηλεκτρόδιά της διαχωρίζονται μεταξύ τους από την μεμβράνη της κυψέλης καυσίμου PEMFC η οποία, όπως είπαμε, είναι κατασκευασμένη από πολυμερές υλικό. Η μεμβράνη αυτή αποτελεί τον ηλεκτρολύτη της κυψέλης.

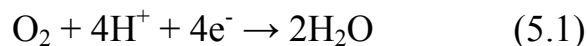
Μεταξύ της πολυμερούς μεμβράνης της κυψέλης PEMFC και των ηλεκτροδίων της ηλεκτρολυτικής της διάταξης, υπάρχει ένα λεπτό στρώμα από μεταλλικό υλικό, το οποίο λειτουργεί σαν καταλύτης της. Ο καταλύτης και ο ηλεκτρολύτης (πολυμερής μεμβράνη) της κυψέλης καυσίμου PEMFC, αποτελούν τα βασικότερα τμήματα της δομής, όχι μόνο της ίδιας, αλλά και γενικότερα όλων των γνωστών τύπων κυψελών καυσίμου που υπάρχουν σήμερα.

Η κυψέλη καυσίμου PEMFC που εξετάζουμε επί του παρόντος, χρησιμοποιείται σήμερα κυρίως για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας με τη μορφή συνεχούς ηλεκτρικού ρεύματος, το οποίο παράγεται από την οξείδωση του καυσίμου υδρογόνου της με το οξυγόνο του

ατμοσφαιρικού αέρα. Αυτό επιτυγχάνεται με την αντίδραση των δύο αυτών υλικών, μέσα στην ηλεκτρολυτική διάταξη που, όπως αναφέραμε, περιέχει στο εσωτερικό της.

Η διαδικασία παραγωγής ηλεκτρικού ρεύματος από μία κυψέλη PEMFC έχει ως εξής [56]:

- Αρχικά, το υδρογόνο που εισέρχεται στην ηλεκτρολυτική της διάταξη, τροφοδοτεί την άνοδό της (το αρνητικό της ηλεκτρόδιο) και αφού έρθει εκεί σε επαφή με τον καταλύτη της, διαχωρίζεται στη συνέχεια σε πρωτόνια (θετικά ιόντα υδρογόνου (H^+)) και σε αρνητικά σωματίδια (ηλεκτρόνια (e^-)). Η άνοδος της ηλεκτρολυτικής διάταξης και ο μεταλλικός καταλύτης της κυψέλης PEMFC είναι κατασκευασμένοι έτσι, ώστε το υδρογόνο να διαχέεται στο εσωτερικό τους με ομοιογενή τρόπο. Η ομοιογενής αυτή διάχυση, συντελεί στην ομαλότερη λειτουργία της κυψέλης καυσίμου PEMFC και επομένως και στην αποδοτικότερη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Τα ηλεκτρόνια τα οποία, όπως αναφέραμε προηγουμένως, απελευθερώνονται από το υδρογόνο στην άνοδο της κυψέλης PEMFC, μεταφέρονται στη συνέχεια μέσω ενός εξωτερικού ηλεκτρικού κυκλώματος προς την κάθοδο αυτής (δηλαδή προς το θετικά φορτισμένο ηλεκτρόδιό της). Από την κίνηση αυτή των ηλεκτρονίων, δημιουργείται το συνεχές ηλεκτρικό ρεύμα της κυψέλης PEMFC. Θα πρέπει να τονίσουμε, ότι η πολυμερής μεμβράνη που υπάρχει μεταξύ της ανόδου και της καθόδου κάθε κυψέλης PEMFC, διευκολύνει αυτή τη κίνηση των ηλεκτρονίων μέσα στο εξωτερικό ηλεκτρικό κύκλωμα, με το να τα εμποδίζει να εισέλθουν στο εσωτερικό της μάζας της, επιτρέποντας παράλληλα μόνο στα θετικά ιόντα του υδρογόνου (H^+) να εισέλθουν μέσα σ' αυτό. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα, το ηλεκτρικό ρεύμα που παράγεται από τις κυψέλες PEMFC να είναι, όπως είπαμε, συνεχές και να έχει ικανοποιητική ισχύ. Επίσης, τόσο η άνοδος όσο και ο καταλύτης των κυψελών PEMFC, κατασκευάζονται πάντα από αγωγίμο υλικό, προκειμένου να διευκολύνουν την κίνηση των θετικών ιόντων υδρογόνου στην περιοχή τους.
- Μετά τον διαχωρισμό του υδρογόνου, στην άνοδο των κυψελών PEMFC, σε πρωτόνια και σε ηλεκτρόνια, τα πρωτόνια του υδρογόνου διαπερνούν την εξωτερική επιφάνεια των πολυμερών μεμβρανών τους και εισέρχονται στο εσωτερικό της μάζας τους. Εξερχόμενα από αυτές, στη συνέχεια φτάνουν στην κάθοδό των PEMFC, όπου ενώνονται με το μοριακό οξυγόνο του ατμοσφαιρικού αέρα που έχει διοχετευτεί στο εσωτερικό των κυψελών. Από την ένωσή τους αυτή, προκύπτει νερό σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



Στον χώρο της καθόδου των κυψελών PEMFC, υπάρχει ένα δεύτερο στρώμα από μεταλλικό καταλύτη, όμοιο με το πρώτο μεταλλικό στρώμα της ανόδου τους, το οποίο συντελεί στον σχηματισμό του παραπάνω νερού. Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε από την παραπάνω αντίδραση σχηματισμού του νερού στην κάθοδο των κυψελών PEMFC, κατά την αντίδραση των πρωτονίων του υδρογόνου με το οξυγόνο του ατμοσφαιρικού αέρα, συμμετέχουν σ' αυτή και ορισμένα ηλεκτρόνια. Τα ηλεκτρόνια αυτά δεν είναι άλλα, από τα ηλεκτρόνια που έχουν προκύψει στην άνοδο της κυψέλης, κατά τη διάσπαση του μοριακού της υδρογόνου σε πρωτόνια υδρογόνου (H^+) και σε ηλεκτρόνια:



Τα ηλεκτρόνια αυτά, έχουν διοχετευτεί μέσω του εξωτερικού ηλεκτρικού κυκλώματος της PEMFC, στην κάθοδο αυτής.

- Όπως αναφέραμε παραπάνω, ο μεταλλικός καταλύτης των κυψελών PEMFC επιταχύνει στην κάθοδο την ένωση των πρωτονίων υδρογόνου με το μοριακό οξυγόνο. Εκτός από αυτό, ο μεταλλικός καταλύτης των κυψελών PEMFC επιταχύνει επίσης την διάσπαση του μοριακού υδρογόνου σε πρωτόνια υδρογόνου στην άνοδο αυτών. Το κάθε ένα από τα δύο παράλληλα στρώματα του μεταλλικού καταλύτη των κυψελών PEMFC, αποτελείται συνήθως από μία πολύ λεπτή επιφάνεια από λευκόχρυσο (Pt), η οποία βρίσκεται πάνω σε μία παχύτερη επιφάνεια από άνθρακα (C). Η λεπτή επιφάνεια του Pt είναι το μέρος εκείνο του μεταλλικού καταλύτη το οποίο σε επαφή με την μεμβράνη των κυψελών PEMFC. Ο μεταλλικός καταλύτης των κυψελών PEMFC χαρακτηρίζεται από τραχύτητα της εξωτερικής του επιφάνειας και από πορώδη διαμόρφωση της μάζας του, έτσι ώστε να μπορεί να μεγιστοποιεί την εκτεθειμένη επιφάνειά του στα υλικά με τα οποία έρχεται σε επαφή (πρωτόνια υδρογόνου, ηλεκτρόνια και μοριακό οξυγόνο).

Η παραπάνω διαδικασία που μόλις περιγράψαμε, συνοψίζει σε γενικές γραμμές τη διαδικασία παραγωγής ηλεκτρικού ρεύματος από μια κυψέλη καυσίμου PEMFC. Οι αντιδράσεις που χαρακτηρίζουν αυτή τη διαδικασία, μπορούν να αποδοθούν συγκεντρωτικά στον παρακάτω πίνακα:

Στην άνοδο	$2H_2 \rightarrow 4H^+ + 4e^-$
Στην κάθοδο	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$
Ολική αντίδραση	$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$

Πίνακας 5.1: Ηλεκτροχημικές αντιδράσεις κατά τη λειτουργία μιας κυψέλης καυσίμου PEMFC [56].

Η τάση που παράγεται συνήθως στη πράξη, κατά τη διαδικασία της ηλεκτρόλυσης του υδρογόνου με το οξυγόνο του ατμοσφαιρικού αέρα, μέσα σε μία κυψέλη καυσίμου PEMFC, είναι της τάξης των 0,7 Volt. Επειδή όμως η παραγόμενη αυτή τάση είναι πολύ μικρή για τις περισσότερες εφαρμογές των κυψελών PEMFC, συνήθως χρησιμοποιούνται περισσότερες από μία κυψέλες καυσίμου PEMFC, οι οποίες συνδέονται μεταξύ τους σε σειρά. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα, η συνολική τάση που παράγεται από αυτές κατά την ηλεκτρόλυση του υδρογόνου, να επαρκεί για τις πρακτικές εφαρμογές στις οποίες χρησιμοποιούνται. Η συνδεσμολογία, περισσότερων από μία, κυψελών καυσίμου PEMFC σε σειρά για την παραγωγή επαρκούς και αξιοποιήσιμης ηλεκτρικής τάσης, αναφέρεται σαν **συστοιχία κυψελών καυσίμου** ή **fuel cell stack** [56]. Ο ίδιος τρόπος συνδεσμολογίας χρησιμοποιείται στη πράξη και για τους υπόλοιπους τύπους κυψελών καυσίμου που θα δούμε στη συνέχεια, προκειμένου να παραχθεί η αναγκαία ηλεκτρική τάση για τις πρακτικές τους εφαρμογές. Στο παρακάτω σχήμα 5.3 απεικονίζεται μια συστοιχία κυψελών καυσίμου PEMFC συνδεδεμένων σε σειρά, η οποία χρησιμοποιείται για να κινήσει ένα αυτοκίνητο υδρογόνου:



Σχήμα 5.3: Μηχανή αυτοκίνητου τροφοδοτούμενη από συστοιχία κυψελών καυσίμου PEMFC σε σειρά [58].

5.3.)Βασικοί τύποι κυψελών καυσίμου

Όπως έχουμε αναφέρει, οι κυψέλες καυσίμου PEMFC δεν αποτελούν το μοναδικό είδος κυψελών καυσίμου που χρησιμοποιούνται σήμερα. Αντίθετα, πολυάριθμοι τύποι κυψελών καυσίμου έχουν κατασκευαστεί μέχρι σήμερα, οι οποίοι χρησιμοποιούνται για πολλές και διαφορετικές εφαρμογές. Η βασική λειτουργία βέβαια όλων αυτών των διαφορετικών τύπων κυψελών καυσίμου, σχεδόν στο σύνολό της, είναι παρόμοια με αυτή των κυψελών καυσίμου PEMFC, αλλά τα διάφορα χαρακτηριστικά λειτουργίας τους, καθώς επίσης και τα εσωτερικά μέρη που τις αποτελούν, παρουσιάζουν σημαντική διαφοροποίηση από αυτά των κυψελών PEMFC. Υπάρχουν πολλοί τρόποι κατηγοριοποίησης των διαφόρων τύπων κυψελών καυσίμου που χρησιμοποιούνται σήμερα για την παραγωγή ενέργειας μέσω υδρογόνου. Ο πιο συχνά χρησιμοποιούμενος τρόπος γι' αυτό, αποτελεί η κατηγοριοποίησή τους βάσει του ηλεκτρολύτη που αυτοί περιέχουν στο εσωτερικό τους, προκειμένου να διοχετεύσουν το υδρογόνο τους (με τη μορφή των πρωτονίων του) προς την κάθοδό τους. Από τον συγκεκριμένο τρόπο κατηγοριοποίησής τους προκύπτουν οι εξής παρακάτω βασικοί τύποι τους (όπου μετά τον κάθε τύπο κυψέλης καυσίμου σημειώνεται και ο ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιείται) [8]:

- Κυψέλη καυσίμου PEMFC – Μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων
- Κυψέλη καυσίμου AFC – Αλκάλια
- Κυψέλη καυσίμου PAFC – Φωσφορικό οξύ
- Κυψέλη καυσίμου MCFC – Τηγμένα ανθρακικά άλατα
- Κυψέλη καυσίμου SOFC – Σταθεροποιημένα οξειδία

Στον παρακάτω πίνακα 5.2 απεικονίζονται διάφορα χαρακτηριστικά στοιχεία λειτουργίας των παραπάνω βασικών τύπων κυψελών καυσίμου. Η κατάταξη των τύπων των κυψελών καυσίμου που απεικονίζει ο παρακάτω, έχει γίνει κατά την αύξουσα σειρά της θερμοκρασίας της λειτουργίας τους:

Τύπος κυψέλης καυσίμου	Πυκνότητα Ρεύματος (A/cm ²)	Ηλεκτρολύτης	Θερμοκρασία λειτουργίας (°C)	Απόδοση Ηλεκτρικής Ισχύος (%)	Ισχύς	Κυριότερες Εφαρμογές
Κυψέλη καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC)	0.12	Στερεά πολυμερής ιοντική μεμβράνη	50 – 100	40 – 50	50 – 250 kW	Μεταφορές, Ηλεκτροπαραγωγή, φορητές ηλεκτρονικές συσκευές
Αλκαλικές κυψέλες καυσίμου (AFC)	0.2	Υδροξείδιο του καλίου	50 – 200	70	10 – 100 kW	Διάστημα
Κυψέλη καυσίμου φωσφορικού οξέος (PAFC)	0.216	Φωσφορικό οξύ	180 – 200	40 – 60	Ως 10 MW (μελλοντικά)	Ηλεκτροπαραγωγή και συμπαραγωγή σε κτιριακές εγκαταστάσεις
Κυψέλη καυσίμου τήγματος ανθρακικών αλάτων (MCFC)	0.16	Τήγμα ανθρακικών αλάτων καλίου και λιθίου	620 – 660	>60	Ως 100 MW (μελλοντικά)	Κεντρικές μονάδες ηλεκτροπαραγωγής, συμπαραγωγής
Κυψέλη καυσίμου στερεών οξειδίων (SOFC)	0.2	Κεραμικό διοξείδιο του ζirkονίου	800 – 1000	>60	Ως 100 MW (μελλοντικά)	Κεντρικές μονάδες ηλεκτροπαραγωγής, συμπαραγωγής

Πίνακας 5.2: Διάφοροι τύποι κυψελών καυσίμου μαζί με τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά της λειτουργίας τους [59].

Στην συνέχεια θα αναφερθούμε συνοπτικά, στους διάφορους τύπους των κυψελών καυσίμου που απεικονίζονται στον παραπάνω πίνακα.

5.3.1)Κυψέλη καυσίμου με μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων (ή κυψέλη καυσίμου PEMFC)

Οι κυψέλες καυσίμου PEMFC, αποτελούν σήμερα τις πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες κυψέλες καυσίμου στη πράξη, όπως έχουμε αναφέρει. Η λειτουργία τους συμβαίνει σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες (50 ÷ 100°C) και η ισχύς που παράγουν είναι αρκετή για την εφαρμογή τους στις περισσότερες από τις καθημερινές ενεργειακές ανάγκες του ανθρώπου (π.χ. κίνηση μεταφορικών οχημάτων, τροφοδότηση ηλεκτρικών συσκευών κ.τ.λ.). Σ' αυτό βοηθάει και η ικανότητα που παρουσιάζουν να προσαρμόζονται γρήγορα σε συχνές αυξομειώσεις της παραγόμενης ισχύος τους. Η ηλεκτρική ισχύς που παράγεται από μία κυψέλη καυσίμου PEMFC, κυμαίνεται στην περιοχή των 50 με 250 kW. Η εκτεταμένη έρευνα που πραγματοποιείται σήμερα πάνω στην τροφοδότηση, από κυψέλες καυσίμου, των διαφόρων μεταφορικών οχημάτων και γενικότερα των ηλεκτρομηχανολογικών

διατάξεων μέσης ισχύος, είναι επικεντρωμένη κυρίως σ' αυτόν τον τύπο των κυψελών καυσίμου. Το μοναδικό ίσως αδύναμο σημείο που παρουσιάζουν οι κυψέλες καυσίμου PEMFC, είναι η αρνητική τους συμπεριφορά στην λειτουργία τους με μη «καθαρό» υδρογόνο, δηλαδή με υδρογονούχα καύσιμα τα οποία δεν περιέχουν το υδρογόνο στη μάζα τους σε μεγάλες περιεκτικότητες [60].

5.3.2)Κυψέλη καυσίμου αλκαλίων (ή κυψέλη καυσίμου AFC)

Οι κυψέλες καυσίμου αλκαλίων (ή κυψέλες καυσίμου AFC), αποτελούν τις πρώτες κυψέλες καυσίμου υδρογόνου που εφαρμόστηκαν ποτέ στην πράξη για την παραγωγή ενέργειας. Η πρώτη εφαρμογή τους, έγινε στο διαστημικό πρόγραμμα των οχημάτων Gemini και Apollo τα οποία αναπτύχθηκαν από τη NASA για την προσεδάφιση στη Σελήνη τη δεκαετία του 60' [61]. Οι κυψέλες καυσίμου AFC, έχουν πολύ υψηλό βαθμό απόδοσης ηλεκτρικής ισχύος, ο οποίος μπορεί να φτάσει μέχρι το 70%. Ο υψηλός αυτός βαθμός της απόδοσής τους, οφείλεται κυρίως στον εξίσου υψηλό ρυθμό με τον οποίο πραγματοποιούνται οι διάφορες καταλυτικές χημικές αντιδράσεις που συμβαίνουν στο εσωτερικό τους. Το κύριο μειονέκτημά που παρουσιάζουν οι κυψέλες καυσίμου AFC, είναι ότι είναι ιδιαίτερα ευπρόσβλητες, κατά την λειτουργία τους, από την παρουσία του CO₂ στο εσωτερικό τους, ακόμη και όταν αυτό υφίσταται σε πολύ μικρές ποσότητες. Κατά την παρουσία του CO₂, η απόδοση των κυψελών καυσίμου πέφτει σημαντικά και η λειτουργία τους παρεμποδίζεται («δηλητηριάζεται»), με αποτέλεσμα να ελαττώνεται σημαντικά ο συνολικός χρόνος ζωής τους. Γι' αυτό και το μίγμα υδρογόνου –ατμοσφαιρικού οξυγόνου το οποίο καταναλώνουν, καθαρίζεται επιμελώς από οποιεσδήποτε ποσότητες CO₂, πριν αυτό διοχετευτεί στο εσωτερικό τους. Εξαιτίας της μεγάλης ευπροσβλητότητάς τους στο CO₂, οι κυψέλες καυσίμου AFC εμφανίζουν ως εκ τούτου αρκετά μεγάλο κόστος λειτουργίας και γι' αυτό δεν χρησιμοποιούνται ευρέως σήμερα. Η χρησιμοποίησή τους όμως σε διαστημικές εφαρμογές, στις οποίες το κόστος είναι δευτερεύον ζήτημα ενώ το πρωτεύον είναι η απόδοση, η χρησιμοποίησή των κυψελών καυσίμου AFC είναι ευρύτατη [62].

5.3.3) Κυψέλη καυσίμου φωσφορικού οξέος (ή κυψέλη καυσίμου PAFC)

Οι κυψέλες καυσίμου φωσφορικού οξέος (phosphoric - acid fuel cells ή PAFC) αποτελούν σήμερα τις δεύτερες πιο διαδεδομένες κυψέλες καυσίμου στη πράξη, μετά τις κυψέλες καυσίμου PEMFC [63]. Ο βαθμός απόδοσης ηλεκτρικής ισχύος των κυψελών καυσίμου PAFC, κυμαίνεται στην περιοχή των $40 \div 60\%$, ενώ η θερμοκρασία λειτουργίας τους κυμαίνεται μεταξύ των $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ και $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Για θερμοκρασία λειτουργίας μικρότερη των $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ και για κατανάλωση μη «καθαρού» υδρογόνου, ο ηλεκτρολύτης των κυψελών καυσίμου PAFC (φωσφορικό οξύ), γίνεται κακός ιοντικός αγωγός των πρωτονίων του υδρογόνου και το CO που σχηματίζεται πάνω στον καταλύτη τους από την διάσπαση των υδρογονούχων καυσίμων τους, δηλητηριάζει την άνοδό τους, μειώνοντας παράλληλα και τον βαθμό της απόδοσής τους. Για θερμοκρασία όμως λειτουργίας τους που βρίσκεται μεταξύ των $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ και $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ και για κατανάλωση υδρογονούχων καυσίμων, τα επίπεδα ανοχής τους σε συγκεντρώσεις CO είναι αρκετά υψηλές, με αποτέλεσμα να λειτουργούν φυσιολογικά. Η μόνη εξαίρεση σ' αυτό, αποτελεί η λειτουργία τους με υδρογονούχα καύσιμα που περιέχουν και ορισμένες ποσότητες από σουλφίδια στη μάζα τους (όπως είναι για παράδειγμα η λειτουργία τους με συμβατική βενζίνη). Στην περίπτωση αυτή, τα σουλφίδια των συγκεκριμένων υδρογονούχων καυσίμων θα πρέπει πρώτα να απομακρυνθούν πρωτού αυτά διοχετευτούν στο εσωτερικό τους. Τα σημαντικότερα αδύναμα σημεία των κυψελών καυσίμου PAFC, είναι το σχετικά μεγάλο μέγεθος του όγκου τους και το επίσης αυξημένο βάρος της μάζας τους. Επίσης, η τάση του ρεύματος που παράγουν είναι σχετικά χαμηλή.

Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που συμβαίνουν στο εσωτερικό των κυψελών καυσίμου PAFC κατά την παραγωγή ενέργειας από το υδρογόνο, είναι πανομοιότυπες με αυτές που συμβαίνουν στο εσωτερικό των κυψελών καυσίμου PEMFC [63]:

Στην άνοδο	$2H_2 \rightarrow 4H^+ + 4e^-$
Στην κάθοδο	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$
Ολική αντίδραση	$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$

Πίνακας 5.3: Ηλεκτροχημικές αντιδράσεις κατά τη λειτουργία μιας κυψέλης καυσίμου PAFC [56].

5.3.4)Κυψέλη καυσίμου τηγμένου ανθρακικού άλατος (ή κυψέλη καυσίμου MCFC)

Οι κυψέλες καυσίμου τηγμένου ανθρακικού άλατος (molten carbonate fuel cells, ή MCFC), χρησιμοποιούν τις ενώσεις των ανθρακικών ριζών, με στοιχεία όπως είναι το Li, το Na και το K σαν ηλεκτρολύτη τους. Οι ανθρακικές αυτές ενώσεις, βρίσκονται στο εσωτερικό τους σε υγρή μορφή και ενεργούν εμποτισμένες μέσα σε κατάλληλο υπόστρωμα. Παρότι έχουν αρκετά υψηλό βαθμό απόδοσης ηλεκτρικής ισχύος (μεγαλύτερος του 60%), οι υψηλές θερμοκρασίες στις οποίες λειτουργούν κανονικά οι κυψέλες καυσίμου MCFC (620°C με 660°C) δεν προσφέρονται για την εφαρμογή τους σε καθημερινές ενεργειακές ανάγκες. Εκτός αυτού, οι υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας τους επιδρούν αρνητικά και στα υλικά με τα οποία είναι κατασκευασμένες, με αποτέλεσμα να μειώνουν σημαντικά τον συνολικό χρόνο ζωής τους. Η λειτουργία τους σε θερμοκρασίες άνω των 600°C, οφείλεται στην αδυναμία που έχει ο ηλεκτρολύτης τους (τηγμένο ανθρακικό άλας) να καθίσταται ιοντικά αγωγίμος σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Από την άλλη μεριά, η λειτουργία των κυψελών καυσίμου MCFC σε τόσο υψηλές θερμοκρασίες, παρουσιάζει κι ένα θετικό για την λειτουργία τους σημείο, το οποίο απορρέει από την σημαντική επιτάχυνση των αντιδράσεων που συμβαίνουν στο εσωτερικό τους. Με τον τρόπο αυτό, αποφεύγεται και η χρήση ενός ιδιαίτερα δαπανηρού υλικού σαν καταλύτη τους, οπότε μειώνεται και το συνολικό κόστος λειτουργίας τους. Σαν καύσιμα, στις κυψέλες καυσίμου MCFC, μπορούν εκτός από το «καθαρό» υδρογόνο να χρησιμοποιηθούν και άλλα υλικά, μεταξύ των οποίων συγκαταλέγεται και το CO, το οποίο ως γνωστόν δρα καταστρεπτικά για τους περισσότερους από τους υπόλοιπους τύπους των κυψελών καυσίμου. Η ηλεκτρική ισχύς που παράγεται από τις κυψέλες καυσίμου MCFC, βρίσκεται μεταξύ των 10 kW και 2 MW, ανάλογα και με την διάταξη στην οποία βρίσκουν εφαρμογή. Εξαιτίας της παρουσίας του ανθρακικού ηλεκτρολύτη τους, οι χημικές αντιδράσεις που συμβαίνουν στο εσωτερικό των κυψελών καυσίμου MCFC διαφέρουν από τις αντίστοιχες που συμβαίνουν στο εσωτερικό των κυψελών καυσίμου PEMFC και έχουν ως εξής [64]:

Στην άνοδο	$2H_2 + 2CO_3^{-2} \rightarrow 2H_2O + 2CO_2 + 4e^-$
Στην κάθοδο	$O_2 + 2CO_2 + 4e^- \rightarrow 2CO_3^{-2}$
Ολική αντίδραση	$2H_2 + O_2 + 2CO_2 \rightarrow 2H_2O + 2CO_2$

Πίνακας 5.3: Ηλεκτροχημικές αντιδράσεις κατά τη λειτουργία μιας κυψέλης καυσίμου MCFC.

Υποσημείωση: το CO₂ που παράγεται στην άνοδο, καταναλώνεται στη συνέχεια εξ ολοκλήρου στην κάθοδο.

5.3.5) Κυψέλη καυσίμου στερεού οξειδίου (ή κυψέλη καυσίμου SOFC)

Όπως και οι κυψέλες καυσίμου MCFC, έτσι και οι κυψέλες καυσίμου SOFC (κυψέλες καυσίμου στερεού οξειδίου ή solid oxide fuel cells), παρουσιάζουν ιδιαίτερα αυξημένη απόδοση ηλεκτρικής ισχύος, η οποία υπερβαίνει το 60%. Η παραγόμενη ισχύς που παράγουν οι κυψέλες καυσίμου SOFC, ανέρχεται στα 100kW περίπου. Οι κυψέλες καυσίμου SOFC, χρησιμοποιούν στερεά υλικά σαν ηλεκτρολύτες τους (σκληρά κεραμικά), τα οποία είναι κατασκευασμένα από κράμα οξειδίων του ζirkονίου και του νατρίου. Οι στερεοί αυτοί ηλεκτρολύτες τους, τους δίνουν τη δυνατότητα να λειτουργούν σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες (μέχρι και 1000°C). Το κατώτατο όμως όριο της φυσιολογικής θερμοκρασίας λειτουργίας τους είναι κι αυτό αρκετά υψηλό και ανέρχεται στους 800°C, γεγονός το οποίο τις καθιστά κατάλληλες μόνο για συγκεκριμένες εφαρμογές. Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που χαρακτηρίζουν τη λειτουργία τους έχουν ως εξής [65]:

Στην άνοδο	$2H_2 + 2O^{-2} \rightarrow 2H_2O + 4e^{-}$
Στην κάθοδο	$O_2 + 4e^{-} \rightarrow 2O^{-2}$
Ολική αντίδραση	$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$

Πίνακας 5.4: Ηλεκτροχημικές αντιδράσεις κατά τη λειτουργία μιας κυψέλης καυσίμου MCFC.

Οι κυψέλες καυσίμου SOFC αποτελούν τον τελευταίο από τους πέντε σημαντικότερους τύπους κυψελών καυσίμου που χρησιμοποιούνται σήμερα. Εκτός όμως από αυτούς, υπάρχουν και αρκετοί άλλοι διαφορετικού τύπου κυψελών καυσίμου οι οποίοι έχουν κατασκευαστεί και οι οποίοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή ενέργειας μέσω υδρογόνου. Οι περισσότεροι όμως από αυτούς, παρουσιάζουν προς το παρόν σχετικά χαμηλές επιδόσεις στην λειτουργία τους ή και αρκετά μεγάλο κόστος στην κατασκευή τους, με αποτέλεσμα να είναι δευτερεύουσας σημασίας και να μην μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε πρακτικές εφαρμογές, τουλάχιστον μέχρι την παρούσα φάση της εξέλιξής τους. Ωστόσο κάποιοι από αυτούς, παρόλο ότι βρίσκονται ακόμη σε πειραματικό στάδιο εξέλιξης, παρουσιάζουν ορισμένα αξιοσημείωτα χαρακτηριστικά, τα οποία τους καθιστούν αρκετά ελπιδοφόρους ως προς την πρακτική χρήση τους στο μέλλον. Θα αναφέρουμε εν συντομία τρεις από αυτούς τους τύπους των κυψελών καυσίμου, οι οποίοι παρουσιάζουν και το μεγαλύτερο ενδιαφέρον. Οι τύποι αυτοί είναι οι εξής [8]:

1. Οι κυψέλες καυσίμου άμεσης μεθανόλης (DMFC).
2. Οι κυψέλες καυσίμου άμεσης αιθανόλης (DEFC).
3. Οι κυψέλες αναπαραγόμενου καυσίμου (RFC).

Οι δύο πρώτες, δηλαδή οι κυψέλες καυσίμου άμεσης μεθανόλης (DMFC) και οι κυψέλες καυσίμου άμεσης αιθανόλης (DEFC), παρουσιάζουν το ιδιαίτερο χαρακτηριστικό, ότι μπορούν και λειτουργούν με υγρά καύσιμα (μεθανόλη και αιθανόλη αντίστοιχα), χωρίς να απαιτούν την παρουσία ενός «αναμορφωτή» καυσίμου, ο οποίος θα μετατρέπει το υγρό τους καύσιμο σε αέριο υδρογόνο. Το συγκεκριμένο τους χαρακτηριστικό είναι ιδιαίτερα σημαντικό, γιατί στην ουσία λύνει το μεγάλο πρόβλημα της αποθήκευσης του υδρογόνου που αντιμετωπίζουν σήμερα τα ενεργειακά συστήματα που τροφοδοτούνται από κυψέλες καυσίμου. Ο τρίτος σημαντικός τύπος κυψελών καυσίμου από τους παραπάνω τύπους που αναφέραμε (οι κυψέλες καυσίμου RFC), έχουν κι αυτές ένα ιδιαίτερο χαρακτηριστικό λειτουργίας, το οποίο συνίσταται στο γεγονός, ότι παρουσιάζουν τη δυνατότητα να αναπαράγουν σε σημαντικό βαθμό το υδρογόνο που καταναλώνουν, υδρολύοντας προς αυτού το νερό που παράγεται κατά την ηλεκτρόλυσή του. Αυτό βέβαια συμβαίνει με την προϋπόθεση, ότι κατά το χρονικό διάστημα στο οποίο αναπαράγουν το καύσιμό τους, το ενεργειακό σύστημα στο οποίο λειτουργούν δεν απαιτεί από αυτές μεγάλη ισχύ (λειτουργεί στο «ρελαντί»). Όπως καταλαβαίνουμε, οι συγκεκριμένες κυψέλες καυσίμου παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον για την χρησιμοποίησή τους σε μεταφορικά οχήματα, μιας και αυτά χαρακτηρίζονται από συχνές αυξομειώσεις της καταναλισκόμενης ισχύος τους (κατά την στάση τους και την κίνησή τους με πέδηση).

5.4.)Απόδοση κυψελών καυσίμου

5.4.1)Θεωρητική προσέγγιση της απόδοσής τους

Γενικά, για μια οποιαδήποτε μηχανή παραγωγής ενέργειας (και επομένως και για μια οποιαδήποτε κυψέλη καυσίμου), ένα από τα βασικότερα στοιχεία που χαρακτηρίζουν την αποδοτικότητά της σε παραγωγή ενέργειας και ισχύος, αποτελεί ο λεγόμενος **πρακτικός (ή πραγματικός) βαθμός απόδοσής της**. Ο πρακτικός βαθμός απόδοσης κάθε ενεργειακής μηχανής, παριστάνει το ποσοστό της συνολικής ισχύος που καταναλώνει η ενεργειακή αυτή μηχανή στην είσοδό της και στη συνέχεια τη μετατρέπει σε ωφέλιμη ισχύ στην έξοδό της. Η γνώση του πρακτικού

βαθμού απόδοσης κάθε ενεργειακής μηχανής είναι πολύ χρήσιμη, αφού μέσω αυτής μπορεί να αξιολογηθεί η πρακτική της συμπεριφορά σε ικανότητα παραγωγής ισχύος. Πολλές φορές όμως, είναι εξίσου σημαντική και η γνώση του λεγόμενου **θεωρητικού βαθμού απόδοσης** κάθε ενεργειακής μηχανής, δηλαδή του μέγιστου ποσοστού της ισχύος εισόδου αυτής, το οποίο θεωρητικά μπορεί να μετατραπεί σε ωφέλιμη ισχύς στην έξοδό της.

Κατά την εξέταση του θεωρητικού βαθμού απόδοσης κάθε ενεργειακής μηχανής, θεωρούμε πάντοτε ότι αυτή λειτουργεί με «ιδανικό» τρόπο, ακολουθώντας πιστά τους νόμους της θερμοδυναμικής κατά την ενεργειακή της παραγωγή. Αυτό σημαίνει, ότι η ενεργειακή μηχανή που εξετάζουμε αποτελεί μια «ιδεατή» ενεργειακή μηχανή, η οποία λειτουργεί χωρίς κάποιες απώλειες ισχύος προς το περιβάλλον της (αντίθετα, κατά την πραγματική της λειτουργία, κάθε ενεργειακή μηχανή παρουσιάζει πάντοτε ορισμένες απώλειες ισχύος είτε π.χ. λόγω τριβών στο εσωτερικό της και με το περιβάλλον της, είτε λόγω απαγωγής θερμότητας από το εσωτερικό της, είτε λόγω εμφάνισης κρουστικών φαινομένων κατά τη λειτουργία της κ.α.). Αποτέλεσμα αυτής της μη ύπαρξης κάποιων απωλειών ισχύος κατά τον «ιδανικό» τρόπο λειτουργίας μιας ενεργειακής μηχανής είναι, η ισχύς και ενέργεια που παράγεται από στην έξοδό της να είναι κατά τι μεγαλύτερη από την ισχύ και ενέργειά της που παράγεται κατά την «πραγματική» της λειτουργία. Το γεγονός αυτό προκύπτει και κατά τη σύγκριση του θεωρητικού με τον πραγματικό βαθμό της απόδοσής της, μιας και ο πρώτος προκύπτει πάντα μεγαλύτερος από τον δεύτερο [66].

Η εξέταση του θεωρητικού βαθμού απόδοσης μιας ενεργειακής μηχανής μας βοηθάει να αξιολογήσουμε τις (θεωρητικές) μέγιστες δυνατότητες αυτής σε παραγωγή ισχύος, έτσι ώστε να βελτιώσουμε την απόδοση ισχύος της και στην πραγματική της λειτουργία. Αυτό επιτυγχάνεται με την κατάλληλη τροποποίηση των εσωτερικών μηχανικών μερών της και την συνεχόμενη σύγκριση του πραγματικού βαθμού απόδοσής της που προκύπτει από αυτή τη μετατροπή, με τον μέγιστο (θεωρητικό) βαθμό της απόδοσής της. Στη διαδικασία αυτή, η γνώση του μέγιστου θεωρητικού βαθμού απόδοσής της στην ουσία βοηθάει στην αποτελεσματική προσέγγιση της πραγματικής της λειτουργίας με αυτή της θεωρητικής της, μιας και προϋποθέτει την καλή γνώση των ενεργειακών διεργασιών που συμβαίνουν στο εσωτερικό της πρακτικά και τη σύγκριση αυτών με την πραγματική της λειτουργία.

Με βάση τα παραπάνω, στη συνέχεια στην παρούσα και στην επόμενη ενότητα, θα συγκρίνουμε τον «ιδανικό» και τον πραγματικό τρόπο λειτουργίας μιας τυχαίας ενεργειακής μηχανής που λειτουργεί με κυψέλες καυσίμου με τον «ιδανικό» και τον πραγματικό τρόπο λειτουργίας μιας οποιασδήποτε θερμικής μηχανής παραγωγής ενέργειας

μέσω μηχανικού έργου η οποία τροφοδοτείται από κάποιο ορυκτό καύσιμο. Η σύγκριση αυτή θα γίνει μέσω των πραγματικών και των θεωρητικών βαθμών απόδοσης των δύο μηχανών.

Όπως υποδεικνύει το 2ο θερμοδυναμικό θεώρημα του Carnot, για κάθε «ιδανική» θερμική ενεργειακή μηχανή παραγωγής ενέργειας μέσω έργου υπάρχει ένα μέγιστο όριο στην θεωρητική απόδοση αυτής. Αυτό σημαίνει, ότι κατά την «ιδανική» της λειτουργία, η θερμική αυτή μηχανή δεν μπορεί να μετατρέψει εξ ολοκλήρου το ποσό της θερμότητας που καταναλώνει στην είσοδό της σε μηχανικό έργο στην έξοδό της. Αιτία γι' αυτό αποτελεί το γεγονός, ότι η «ιδανική» αυτή μηχανή πρέπει κατά τη λειτουργία της να αποβάλλει ένα μέρος της θερμότητας εισόδου της προς το περιβάλλον υπό τη μορφή των θερμικών απωλειών. Μαθηματικά, το θεώρημα αυτό εκφράζεται με την εξής γνωστή σχέση [67]:

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (5.3)$$

Η σχέση αυτή υπολογίζει τον θεωρητικό βαθμό απόδοσης μιας «ιδανικής» θερμικής μηχανής συναρτήσει δύο χαρακτηριστικών θερμοκρασιών λειτουργίας της (των T_1 και T_2). Από τις δύο αυτές θερμοκρασίες, η T_1 συμβολίζει την θερμοκρασία της «θερμής» δεξαμενής της «ιδανικής» αυτής θερμικής μηχανής, από την οποία αντλεί θερμότητα στην είσοδό της. Η θερμοκρασία T_2 (για την οποία πάντοτε ισχύει $T_2 < T_1$), συμβολίζει τη θερμοκρασία της «ψυχρής» δεξαμενής της στην οποία αυτή αποβάλλει ένα μέρος της θερμότητας εισόδου της, την οποία είχε αντλήσει από την «θερμή» δεξαμενή της.

Από τη συγκεκριμένη σχέση μπορούμε να συμπεράνουμε, ότι όσο μεγαλύτερη γίνεται η διαφορά μεταξύ των δύο χαρακτηριστικών θερμοκρασιών λειτουργίας T_1 και T_2 της «ιδανικής» θερμικής μηχανής, δηλαδή αντίστοιχα όσο περισσότερο απέχει η θερμοκρασία T_1 της «θερμής» δεξαμενής της από τη θερμοκρασία T_2 της «ψυχρής» της, τόσο μικρότερος γίνεται ο θεωρητικός βαθμός της απόδοσής της. Αυτό προφανώς συνεπάγεται, ότι οποιαδήποτε «ιδανική» θερμική μηχανή παρουσιάζει αναγκαστικά ένα θεωρητικό μέγιστο όριο στην αποδοτικότητά της, μιας και ο θεωρητικός βαθμός της απόδοσής της δεν μπορεί να γίνει ποτέ ίσος με 1 (δηλαδή ίσος με 100%).

Αντίθετα, στην περίπτωση μιας «ιδανικής» ενεργειακής μηχανής που λειτουργεί με κυψέλες καυσίμου, ο θεωρητικός βαθμός της απόδοσής της ουσιαστικά δεν περιορίζεται άνω από κάποιο μέγιστο όριο και γι' αυτό μπορεί θεωρητικά να γίνει ίσος με τη μονάδα. Αυτό γιατί, αντίθετα με μία «ιδανική» θερμική μηχανή, κάθε «ιδανική» ενεργειακή μηχανή κυψελών καυσίμου δεν εμπεριέχει τη μετατροπή κάποιου ποσού θερμότητας σε μηχανικό έργο κατά τη λειτουργία της, δηλαδή δεν

υφίσταται θερμικές απώλειες κατ' αυτή προς το περιβάλλον της. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα η διαφορά των δύο χαρακτηριστικών θερμοκρασιών λειτουργίας της T_1 και T_2 να μπορεί θεωρητικά να γίνει οσοδήποτε μεγάλη, με αποτέλεσμα ο θεωρητικός βαθμός της απόδοσής να προσεγγίζει τη μονάδα [67].

Στη πράξη βέβαια, όπως θα δούμε και στη συνέχεια, κατά την πραγματική λειτουργία μιας ενεργειακής μηχανής κυψελών καυσίμου, ο πρακτικός βαθμός απόδοσης αυτής δεν προκύπτει ποτέ τόσο μεγάλος, μιας και εμφανίζονται πάντοτε κάποιες απώλειες ισχύος προς το περιβάλλον της (οι οποίες οφείλονται κατά κύριο λόγο σε περιφερειακές απώλειές της κατά τον ενεργειακό κύκλο λειτουργίας της).

Παρολαυτά, εξαιτίας της μη ύπαρξης ουσιαστικών θερμικών απωλειών προς το περιβάλλον τους, οι πραγματικές μηχανές κυψελών καυσίμου παρουσιάζουν γενικά μεγαλύτερα όρια ανοχής σε χαμηλές θερμοκρασίες εισόδου σε σχέση με τις πραγματικές ενεργειακές θερμικές μηχανές (οι οποίες, όπως γνωρίζουμε, φτάνουν μέχρι και τους 50 °C), γεγονός το οποίο τις καθιστά περισσότερο ικανές από αυτές σε παραγωγή μεγάλων ωφέλιμων ισχύων εξόδου τους και μεγαλύτερων πραγματικών βαθμών απόδοσής τους σε σχέση μ' αυτές [67].

5.4.2) Πρακτική προσέγγιση της απόδοσής τους

Στη συνέχεια θα εξετάσουμε την απόδοση ισχύος που παρουσιάζουν οι διάφορες κυψέλες καυσίμου στην πράξη, κατά την εφαρμογή τους σε διάφορες μηχανικές διατάξεις παραγωγής ενέργειας. Η απόδοσή τους αυτή θα συγκριθεί με την πραγματική απόδοση ισχύος που παρουσιάζουν οι διάφορες θερμικές μηχανές παραγωγής ενέργειας ορυκτών καυσίμων στη πράξη, όταν λειτουργούν στις ίδιες συνθήκες περιβάλλοντος μ' αυτές.

Ας θεωρήσουμε έτσι ένα πραγματικό μεταφορικό όχημα υδρογόνου το οποίο τροφοδοτείται από κυψέλες καυσίμου υδρογόνου που ανήκουν σε κάποιο συνηθισμένο τύπο τους (π.χ. κυψέλες καυσίμου PEMFC). Όταν το όχημα αυτό καταναλώσει «καθαρό» υδρογόνο αποδεικνύεται, ότι ο βαθμός απόδοσης της ηλεκτρικής ισχύος των κυψελών καυσίμου του θα ανέλθει σε υψηλά ποσοστά, τα οποία κυμαίνονται μέχρι το 80% περίπου [68]. Ο υψηλός όμως αυτός βαθμός απόδοσης της ισχύος στη συνέχεια θα μειωθεί αρκετά, κατά τη μετατροπή παραγόμενης ηλεκτρικής ενέργειας σε μηχανική, μέσα στα διάφορα εσωτερικά μέρη του οχήματος που εξετάζουμε. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται κυρίως στις υψηλές τριβές που αναπτύσσουν τα μέρη αυτά μεταξύ τους κατά τη λειτουργία τους και την μετατροπή της ισχύος. Εκτός όμως από αυτό, σε ένα πραγματικό όχημα κυψελών καυσίμου υδρογόνου, ο αρχικά υψηλός βαθμός

απόδοσης της ηλεκτρικής ισχύος του μειώνεται περαιτέρω και λόγω της απαγωγής θερμότητας που παρατηρείται από το εσωτερικό του, εξαιτίας της μικρής θερμοκρασιακής διαφοράς που παρουσιάζει συνήθως με το εξωτερικό του περιβάλλον. Η μείωση βέβαια αυτή είναι πολύ μικρότερη από αυτή εξαιτίας των τριβών, μιας και η θερμοκρασιακή διαφορά είναι, όπως είπαμε, σχετικά μικρή. Θα πρέπει επίσης να πούμε, ότι τα περισσότερα οχήματα κυψελών καυσίμου υδρογόνου που έχουν κατασκευαστεί μέχρι σήμερα και χρησιμοποιούνται, δεν έχουν την δυνατότητα να καταναλώνουν απευθείας «καθαρό» υδρογόνο (λόγω της αδυναμίας αποθήκευσής του με κάποια μέθοδο αποθήκευσης εκτός της αέριας και της υγρής), αλλά αντίθετα λειτουργούν με ορισμένα υδρογονούχα καύσιμα τα οποία απαιτούν έναν **αναμορφωτή καυσίμου (reformer)** για να μετατραπούν σε «καθαρό» υδρογόνο και να καταναλωθούν στη συνέχεια στις κυψέλες καυσίμου. Για τον λόγο αυτό, ο υψηλός βαθμός απόδοσης της ηλεκτρικής ισχύος που παράγεται από τις κυψέλες καυσίμου τους αναμένεται ότι θα μειωθεί κι άλλο, εξαιτίας της ηλεκτρικής ενέργειας που δαπανάται στον αναμορφωτή τους προκειμένου να μετατρέψει τα υδρογονούχα τους καύσιμα σε «καθαρό» υδρογόνο. Όπως αποδεικνύεται στη πράξη, ο τελικός συνολικός βαθμός απόδοσης ισχύος ενός οποιουδήποτε μεταφορικού οχήματος κυψελών καυσίμου υδρογόνου με κυψέλες καυσίμου, δεν μπορεί να υπερβεί το 25% με 35% περίπου. Αυτό σημαίνει, ότι ο αρχικά πολύ υψηλός ηλεκτρικός βαθμός απόδοσης των κυψελών καυσίμου ενός μεταφορικού οχήματος υδρογόνου μειώνεται κατά 45% με 55% περίπου κατά την μετατροπή της ισχύος σε ωφέλιμη ενέργεια του οχήματος, γεγονός το οποίο οφείλεται κυρίως στις αυξημένες απώλειες ενέργειας που παρατηρούνται μέσα στο όχημα αυτό, όταν αυτή μετατρέπεται από ηλεκτρική σε μηχανική στα εσωτερικά μηχανικά του μέρη [68].

Ας θεωρήσουμε τώρα ένα άλλο ρεαλιστικό μεταφορικό όχημα, όμοιας κατασκευής με το μεταφορικό όχημα του υδρογόνου που εξετάσαμε, το οποίο όμως τροφοδοτείται από μία ΜΕΚ ενός ορυκτού καυσίμου (π.χ. συμβατικής βενζίνης), δηλαδή από έναν κινητήρα εσωτερικής καύσης αυτού. Το μεταφορικό αυτό όχημα λειτουργεί υπό τις ίδιες συνθήκες περιβάλλοντος με το προηγούμενο όχημα (πίεση, θερμοκρασία, μορφολογία εδάφους κ.τ.λ.), έτσι ώστε να είναι δυνατή η σύγκρισή του μ' αυτό. Στο δεύτερο αυτό όχημα εμφανίζονται, ως γνωστόν, αρκετά αυξημένες απώλειες ενέργειας λόγω της θερμότητας που εκλύεται από το εσωτερικό του προς το περιβάλλον και η οποία προέρχεται από την υψηλή θερμική ενέργεια που παράγεται κατά την καύση του ορυκτού του καυσίμου (της συμβατικής βενζίνης στη συγκεκριμένη περίπτωση). Οι αυξημένες αυτές απώλειες ενέργειας έχουν προφανώς σαν αποτέλεσμα να μειώνεται σημαντικά η αποδοτικότητά του σε παραγωγή ισχύος, όπως θα δούμε και παρακάτω. Στο δεύτερο αυτό όχημα παρατηρούνται επίσης

και κάποιες απώλειες ενέργειας λόγω της τριβής που αναπτύσσεται μεταξύ των διαφόρων μηχανικών μερών του κινητήρα του αλλά και λόγω της επιπλέον ενέργειας που δαπανάται σε διάφορα μέρη του κινητήρα του προκειμένου να μπορέσει να λειτουργήσει αποτελεσματικά (π.χ. ανεμιστήρες, αντλίες κ.τ.λ.). Όπως μπορεί να αποδειχτεί μετά από πειραματικές μετρήσεις, ένα οποιοδήποτε ρεαλιστικό μεταφορικό όχημα με MEK συμβατικής βενζίνης δεν μπορεί να παρουσιάσει τελικό συνολικό βαθμό απόδοσης ισχύος μεγαλύτερο από 20% περίπου, δηλαδή υπολείπεται σε αποδοτικότητα ισχύος σε σχέση με το μεταφορικό όχημα των κυψελών καυσίμου υδρογόνου κατά 5% με 15% περίπου [68].

Από τα δύο παραπάνω πρακτικά παραδείγματα των μεταφορικών οχημάτων που εκτέθηκαν μπορεί συγκεντρωτικά να εξαχθεί το συμπέρασμα, ότι το μεταφορικό όχημα κυψελών καυσίμου υδρογόνου εμφανίζει από τη μία ελαφρώς μεγαλύτερη αποδοτικότητα ισχύος σε σχέση με το μεταφορικό όχημα MEK συμβατικής βενζίνης, αλλά όχι τόσο μεγαλύτερη ώστε να δικαιολογείται η απευθείας χρησιμοποίησή του έναντι αυτού. Το συμπέρασμα αυτό ισχύει γενικότερα και για τα περισσότερα από τα υπόλοιπα ενεργειακά συστήματα κυψελών καυσίμου υδρογόνου, συγκρινόμενα με τα περισσότερα από τα υπόλοιπα ενεργειακά συστήματα με MEK, όχι μόνο συμβατικής βενζίνης, αλλά και των λοιπών ορυκτών καυσίμων (π.χ. πετρέλαιο, φυσικό αέριο, γαιάνθρακας (λιγότερο) κ.τ.λ.) [17],[18]. Η διαφορά σε αποδοτικότητα ισχύος που παρατηρείται σ' αυτά, δεν είναι συνήθως τόσο μεγάλη ώστε να δικαιολογείται η απρόσκοπτη αντικατάστασή τους από ενεργειακά συστήματα με κυψέλες καυσίμου υδρογόνου. Εξάλλου, δεδομένου ότι προς το παρόν η τιμή εμπορίας και χρήσης των διαφόρων ορυκτών καυσίμων είναι ακόμα σχετικά χαμηλή, η αντικατάσταση των ενεργειακών συστημάτων αυτών από συστήματα κυψελών καυσίμου υδρογόνου δεν παρουσιάζει κάποια οικονομική ωφέλεια κατά την εμπορική τους χρήση (ας αναλογιστούμε εξάλλου και το γεγονός, ότι μέχρι στιγμής το κόστος εμπορίας και χρήσης του υδρογόνου είναι ακόμα αρκετά υψηλό και ότι οι διάφορες ενεργειακές τεχνολογίες του χρησιμοποιούν υλικά τα οποία δεν είναι ανταγωνιστικά ως προς την τιμή τους).

Παρολαυτά, αν λάβουμε υπόψη μας και κάποιους επιπλέον σημαντικούς παράγοντες που επηρεάζουν την μακροπρόθεσμη εξέλιξη των ενεργειακών συστημάτων κυψελών καυσίμου υδρογόνου στο μέλλον, μπορούμε με βεβαιότητα να πούμε, ότι η μερική ή και ολική αντικατάσταση των συστημάτων με MEK ορυκτών καυσίμων είναι αφενός επιβεβλημένη και αφετέρου πολύ πιθανή. Κι αυτό γιατί, όπως έχουμε αναφέρει από την αρχή της παρούσας εργασίας, το μέλλον των διαφόρων ορυκτών καυσίμων σαν ενεργειακά υλικά και ιδιαίτερα αυτό του πετρελαίου, παρουσιάζει αποδεδειγμένα πλέον πολύ μικρό ακόμα

χρόνο ζωής. Ακόμα και με τις πιο ελαστικές μετρήσεις και προβλέψεις, τα ικανά να αντληθούν και να αξιοποιηθούν αποδοτικά στο μέλλον υπάρχοντα ακόμα αποθέματα πετρελαίου στο υπέδαφος της Γης, δεν θα διαρκέσουν περισσότερο από 40 το πολύ χρόνια [3], γεγονός το οποίο καθιστά αναγκαία την αντικατάστασης των διαφόρων ενεργειακών συστημάτων που χρησιμοποιούν αυτό και τα διάφορα παράγωγά του (π.χ. βενζίνη) από κάποια άλλα εναλλακτικής μορφής ενεργειακά συστήματα μέσα στο συγκεκριμένο διάστημα. Τα ενεργειακά συστήματα με κυψέλες καυσίμου υδρογόνου μπορούν πράγματι να αποτελέσουν αυτή την εναλλακτική μορφή μιας και, από πλευράς αποδοτικότητας τουλάχιστον, ανταποκρίνονται όπως είπαμε πλήρως σ' αυτό. Εκτός αυτού, είναι και γενικά παραδεκτό πλέον, ότι ο ανθρώπινος πολιτισμός σε παγκόσμιο επίπεδο δεν έχει την πολυτέλεια να συνεχίσει να εξελίσσεται πάνω στη Γη βασιζόμενος στο τωρινό ενεργειακό μοντέλο ανάπτυξής του, το οποίο έχει διαμορφωθεί ήδη εδώ και 150 περίπου χρόνια (από την αρχή της χρησιμοποίησης της ατμομηχανής και του γαιάνθρακα) και το οποίο συνεχίζει να υπάρχει μέχρι και σήμερα. Το ενεργειακό αυτό μοντέλο ανάπτυξής του έχει φτάσει το φυσικό περιβάλλον της Γης στα όρια της ενεργειακής του αντοχής, γεγονός το οποίο αποδεικνύεται συνεχώς από την γενικότερη διατάραξη της οικολογικής ισορροπίας του και της εξάντλησης των φυσικών ενεργειακών του πόρων. Τα ενεργειακά συστήματα των κυψελών καυσίμου υδρογόνου και γενικότερα η τεχνολογία παραγωγής ενέργειας με πρώτη ύλη το υδρογόνο, προσφέρουν ριζική λύση στο πρόβλημα αυτό, μιας και, ως γνωστό, η εφαρμογή τους συνεπάγεται την σημαντική μείωση των ποσοτήτων του CO₂ και των υπολοίπων αέριων ρύπων που εκπέμπονται από τις συμβατικές τεχνολογίες των ορυκτών καυσίμων. Να επισημανθεί επίσης, ότι εκτός του ότι οι διάφορες ενεργειακές τεχνολογίες κυψελών καυσίμου υδρογόνου είναι ιδιαίτερα «φιλικές» προς το φυσικό περιβάλλον της Γης, απαιτούν πολύ μικρότερες ποσότητες υδρογονούχων «καυσίμων» και υδρογόνου για να λειτουργήσουν, το μεγαλύτερο μέρος των οποίων μπορεί να ανακυκλωθεί και να ξαναχρησιμοποιηθεί στη διαδικασία παραγωγής ενέργειας από το υδρογόνο. Είναι δηλαδή αειφόρες ως προς τη λειτουργικότητά τους, συνδυάζοντας την πολύ μικρή επίδρασή τους στην οικολογική ισορροπία του φυσικού περιβάλλοντος με τις πολύ μικρές απαιτήσεις τους σε φυσικές πρώτες ύλες αυτού [69].

Καταλήγοντας, μπορούμε να πούμε, ότι οι κυψέλες καυσίμου υδρογόνου και τα ενεργειακά τους συστήματα αποτελούν πράγματι συμφέρουσα εναλλακτική λύση στο ενεργειακό πρόβλημα που αντιμετωπίζει σήμερα η ανθρωπότητα, λόγω της ολικής σχεδόν εξάρτησης αυτής από τα ορυκτά καύσιμα και τις MEK. Υπάρχει ακόμα βεβαίως το πρόβλημα της οικονομικότητας της εφαρμογής τους σε μαζική και σε τοπική κλίμακα, αλλά κι αυτό αναμένεται ότι στο μέλλον θα λυθεί σίγουρα. Η συνεχής

ανακάλυψη και ανάπτυξη συνθέτων υλικών αποθήκευσης του υδρογόνου σε «στερεά» κατάσταση και η βελτίωση της αποδοτικότητας των κυψελών καυσίμων του με τη χρήση νέων αποδοτικότερων μεμβρανών ηλεκτρόλυσης αυτών, είναι μερικά μόνο από τα επιτεύγματα τα οποία αναμένεται να μειώσουν σημαντικά το κόστος χρήσης και εκμετάλλευσης του υδρογόνου σαν ενεργειακό καύσιμο, καθιστώντας το ανταγωνιστικότερο σε σχέση με τα υπόλοιπα ορυκτά καύσιμα και την χρησιμοποίηση αυτών για ενεργειακούς σκοπούς. Εκτός αυτού, η μαζική ανάπτυξη και επέκταση του δικτύου διανομής του υδρογόνου στο μέλλον, θα μειώσει αρκετά το κόστος χρήσης του, έτσι ώστε να μπορέσει να αποτελέσει ένα φτηνό και προσιτό ενεργειακό καύσιμο σε διατάξεις με κυψέλες καυσίμου του, όπως ακριβώς συμβαίνει και σήμερα με τα διάφορα ορυκτά καύσιμα. Σημαντική ώθηση σ' αυτό αναμένεται ότι θα δώσει και η ανάπτυξη των διαφόρων εναλλακτικών τεχνολογιών παραγωγής του μέσω ΑΠΕ (π.χ. μέσω της ηλιακής ή της αιολικής ενέργειας) οι οποίες με τη μαζική εφαρμογή τους θα μπορέσουν να το παράγουν φτηνά και χωρίς την κατανάλωση σημαντικών ποσοτήτων ενέργειας [70].

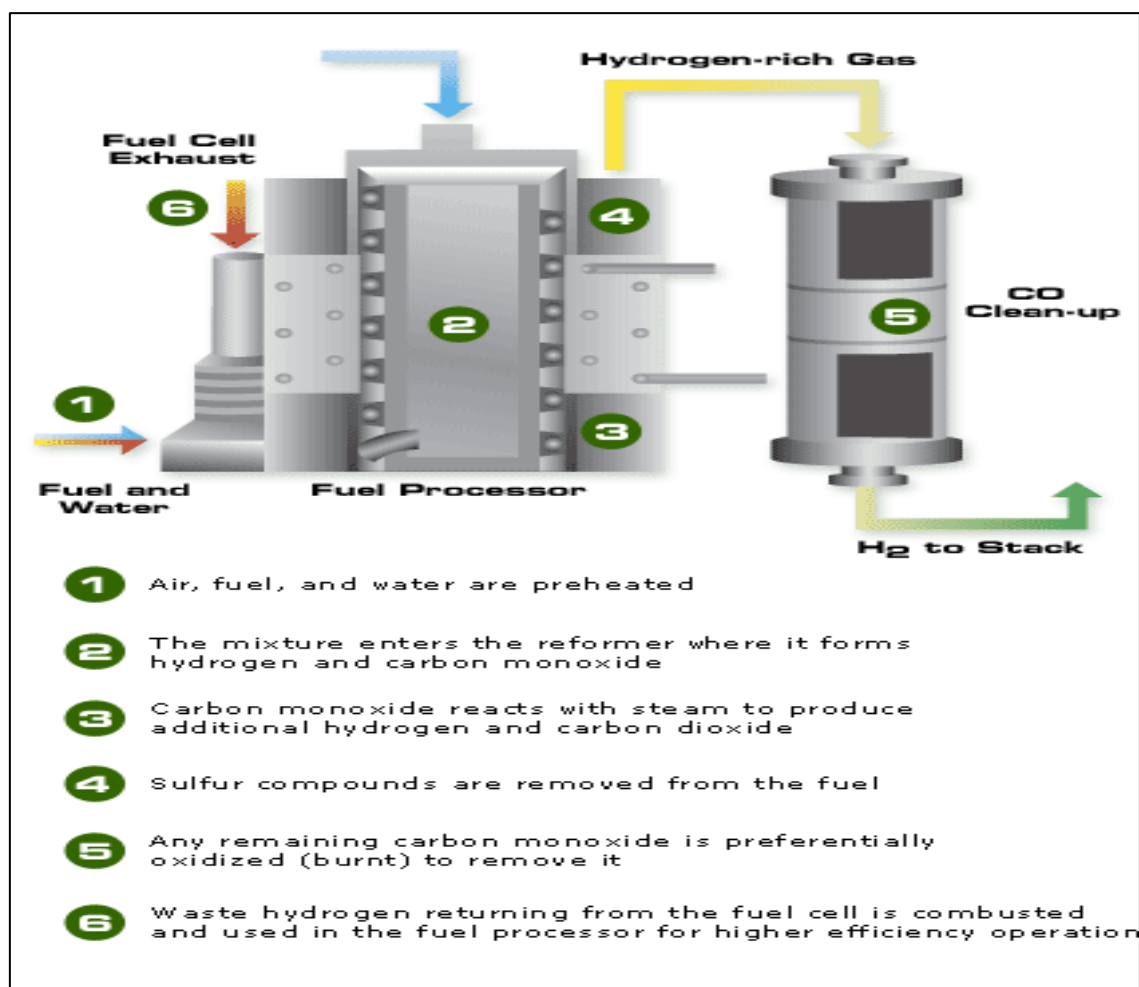
5.5.) Οι αναμορφωτές των υδρογονούχων καυσίμων και οι κυψέλες καυσίμου υδρογόνου

5.5.1) Ο ρόλος των αναμορφωτών

Όπως έχουμε αναφέρει, οι διάφορες κυψέλες καυσίμου υδρογόνου λειτουργούν στο μέγιστο της απόδοσής τους χρησιμοποιώντας «καθαρό» (ή υψηλής περιεκτικότητας) υδρογόνο. Ωστόσο, οποιοδήποτε υλικό, το οποίο περιέχει στη μάζα του ποσότητες από υδρογόνο ικανές να τις τροφοδοτήσουν, μπορεί να χρησιμοποιηθεί από αυτές σαν καύσιμο, χωρίς αυτό να επηρεάζει σημαντικά την απόδοσή τους. Παραδείγματα τέτοιων άλλων υλικών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σ' αυτές αντί του «καθαρού» υδρογόνου, αποτελούν η μεθανόλη, η αιθανόλη, το φυσικό αέριο, τα παράγωγα του πετρελαίου, το υγρό προπάνιο κτλ.. Η μόνη διαφορά που υπάρχει κατά την χρησιμοποίηση των υλικών αυτών στις κυψέλες καυσίμου υδρογόνου αντί του «καθαρού» υδρογόνου είναι, ότι τα υλικά αυτά δεν μπορούν εφαρμοστούν κατά κανόνα ως έχει (εκτός από την περίπτωση των κυψελών άμεσης μεθανόλης (DMFC) και άμεσης αιθανόλης (DEFC) που είδαμε στην παράγραφο 5.3.5), αλλά αντίθετα θα πρέπει πρώτα να μετατραπούν σε «καθαρό» υδρογόνο, προκειμένου να γίνει εφικτή η χρήση τους. Η μετατροπή τους αυτή, πραγματοποιείται μέσω μιας βασικής θερμοχημικής επεξεργασίας τους, η οποία ονομάζεται **αναμόρφωση (reforming procedure)**. Γενικά, με τον όρο αναμόρφωση,

ονομάζουμε την θερμοχημική εκείνη επεξεργασία ενός αερίου υδρογονάνθρακα, κατά την οποία ο υδρογονάνθρακας αυτός διοχετεύεται σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας διαμέσου ενός χημικού αντιδραστήρα και κατά την οποία στη συνέχεια μετατρέπεται σε αέριο ρεύμα πλούσιο σε «καθαρό» υδρογόνο.

Στην τεχνολογία των ενεργειακών συστημάτων με κυψέλες καυσίμου υδρογόνου, με την εφαρμογή της συγκεκριμένης διαδικασίας σε ειδικές διατάξεις που ονομάζονται **αναμορφωτές καυσίμου (fuel processors ή reformers)**, οι οποίοι μπορούν να έχουν τέτοιο μέγεθος ώστε να τους επιτρέπει για παράδειγμα να τοποθετούνται σε μεταφορικά οχήματα, μπορεί να παραχθεί το υψηλής περιεκτικότητας υδρογόνο που είναι απαραίτητο για την ομαλή λειτουργία των περισσοτέρων τύπων των κυψελών καυσίμου. Η χρήση των αναμορφωτών καυσίμου πολλές φορές επιβάλλεται σε διάφορα συστήματα που λειτουργούν με κυψέλες καυσίμου υδρογόνου, αφού στις περισσότερες περιπτώσεις είναι τεχνικά δύσκολο ή δαπανηρό να λειτουργήσουν με «καθαρό» υδρογόνο. Στο παρακάτω σχήμα 5.4 απεικονίζεται ένας τυπικός αναμορφωτής υδρογονούχων καυσίμων και επεξηγούνται οι διάφορες διεργασίες που συμβαίνουν στο εσωτερικό του κατά την μετατροπή αυτών σε «καθαρό» υδρογόνο:



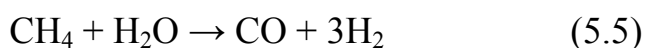
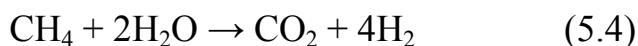
Σχήμα 5.4: Αναμορφωτής υδρογονούχων καυσίμων και διεργασίες που συμβαίνουν στο εσωτερικό του [71].

Η αναμόρφωση των υδρογονούχων καυσίμων από αναμορφωτές είναι δυνατό να πραγματοποιηθεί σε μεγάλη ή και σε μικρή κλίμακα. Παράδειγμα μεγάλης κλίμακας αναμόρφωσης υδρογονούχων καυσίμων μέσω αναμορφωτή τους, αποτελεί η αναμόρφωση υδρογονούχων υλικών μέσα σε μεγάλα εργοστάσια που υπάρχουν σήμερα για την παραγωγή «καθαρού» υδρογόνου, στα οποία το «καθαρό» υδρογόνο παράγεται από διάφορα υγρά ή αέρια υδρογονούχα καύσιμα (π.χ. μεθάνιο, βιοντίζελ κ.τ.λ.). Παράδειγμα μικρής κλίμακας αναμόρφωσης υδρογονούχων καυσίμων μέσω αναμορφωτή τους, αποτελεί η τοπική και άμεση τροφοδότηση των κυψελών καυσίμου υδρογόνου σε ένα μεταφορικό όχημα υδρογόνου, στο οποίο σαν πρωτογενές καύσιμό του χρησιμοποιείται για παράδειγμα η συμβατική βενζίνη ή η αιθανόλη [72]. Τόσο για τη μεγάλη, όσο και για τη μικρή κλίμακας αναμόρφωση των υδρογονούχων καυσίμων μέσω αναμορφωτή, υπάρχουν τρεις κύριες τεχνικές επεξεργασίας τους, οι οποίες θα εξεταστούν αναλυτικά στη συνέχεια.

5.5.2) Ενδόθερμη αναμόρφωση ατμού

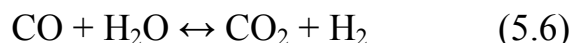
Η πρώτη από τις τρεις κύριες τεχνικές αναμόρφωσης των διαφόρων υδρογονούχων καυσίμων για την παραγωγή «καθαρού» υδρογόνου, είναι η λεγόμενη **ενδόθερμη αναμόρφωση ατμού (endothermic steam reforming)**. Η μέθοδος αυτή διαχωρίζεται στις εξής δύο υποκατηγορίες της [73]:

- 1) Η πρώτη υποκατηγορία της αφορά την **ενδόθερμη αναμόρφωση του φυσικού αερίου** και συγκεκριμένα του CH₄ που αυτό κυρίως περιέχει στον όγκο του (σε περιεκτικότητα 70% κ.ο. περίπου), σε «καθαρό» υδρογόνο. Η ενδόθερμη αναμόρφωση του CH₄ του φυσικού αερίου προς παραγωγή υδρογόνου, πραγματοποιείται με την μίξη του φυσικού αερίου σε υψηλές θερμοκρασίες (της τάξεως των 760 °C), με υπέρθερμο υδρατμό. Το θερμό αέριο μίγμα που προκύπτει από τη μίξη αυτή, διοχετεύεται στη συνέχεια μέσα από κατάλληλες μεμβράνες οι οποίες, με χημικό τρόπο, αποσπών τις ποσότητες του υδρογόνου που περιέχονται στο CH₄ του φυσικού αερίου. Οι διαδικασίες αυτές πραγματοποιούνται προφανώς μέσα σε αναμορφωτές φυσικού αερίου και οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα μέσα σ' αυτούς έχουν ως εξής:



Στην περίπτωση που η ενδόθερμη αναμόρφωση του φυσικού αερίου χρησιμοποιείται για την παραγωγή υδρογόνου που προορίζεται να χρησιμοποιηθεί σε κυψέλες καυσίμου που λειτουργούν σε υψηλές θερμοκρασίες (π.χ. κυψέλες καυσίμου MCFC ή κυψέλες καυσίμου SOFC), το CO το οποίο, όπως παρατηρούμε από την παραπάνω αντίδραση (2), παράγεται κατά τη συγκεκριμένη μέθοδο, μπορεί να διοχετευτεί παράλληλα με το παραγόμενο υδρογόνο στο εσωτερικό των συγκεκριμένων κυψελών, χωρίς να υπάρξει κανένα πρόβλημα. Αυτό, γιατί οι συγκεκριμένες κυψέλες καυσίμου δεν είναι ιδιαίτερα ευπρόσβλητες από την παρουσία του CO κατά την λειτουργία τους, λόγω των υψηλών θερμοκρασιών στις οποίες λειτουργούν. Στην περίπτωση όμως που το παραγόμενο, από την παραπάνω μέθοδο, υδρογόνο προορίζεται για την χρησιμοποίησή του σε κυψέλες καυσίμου που λειτουργούν σε χαμηλές θερμοκρασίες (π.χ. PEMFC ή PAFC), το CO που επίσης παράγεται με αυτό, μπορεί να δηλητηριάσει με την παρουσία του τις συγκεκριμένες κυψέλες, μειώνοντας σημαντικά τον συνολικό χρόνο λειτουργίας τους. Για τον λόγο αυτό, το υδρογόνο που παράγεται μέσω της αναμόρφωσης του φυσικού αερίου, θα πρέπει πρώτα να απαλλαγεί από τις επιπλέον ποσότητές του σε CO, πριν αυτό διοχετευτεί στις παραπάνω κυψέλες καυσίμου. Η απομάκρυνση του CO από τη μάζα του πραγματοποιείται σήμερα με διάφορες τεχνικές, οι οποίες εφαρμόζονται ανάλογα με την καθαρότητα της ποσότητας του τελικού υδρογόνου που θέλουμε να παράγουμε και ανάλογα με τα διάφορα τεχνικά μέσα που διαθέτουμε κάθε φορά.

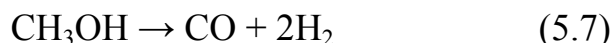
Μία εναλλακτική λύση έναντι της απομάκρυνσης, μέσω εξειδικευμένων τεχνικών, των επιπλέον ποσοτήτων CO από το παραγόμενο, μέσω της ενδόθερμης αναμόρφωσης του φυσικού αερίου, υδρογόνο, αποτελεί η μετατροπή και του ίδιου του CO σε υδρογόνο, μέσω της μιας αντίδρασης που ονομάζεται **αντίδραση απομακρύνσεως νερού** (ή **water shift gas reaction** , **WSG**):



Για την εφαρμογή όμως της παραπάνω αντίδρασης, θα πρέπει βέβαια να καταναλώσουμε κάποια επιπλέον ποσά ενέργειας από αυτά που θα καταναλώναμε αν χρησιμοποιούσαμε τις περισσότερες από τις τεχνικές απομακρύνσεως του CO, γεγονός που συνεπάγεται ένα επιπλέον κόστος κατά την εφαρμογή της παραπάνω αντίδρασης.

- 2) Η δεύτερη υποκατηγορία της ενδόθερμης αναμόρφωσης ατμού, μετά την αναμόρφωση του φυσικού αερίου, αφορά την αναμόρφωση των

διαφόρων αλκοολών σε υδρογόνο. Εδώ, θα εξετάσουμε την αναμόρφωση της αλκοόλης μεθανόλης (CH_3OH). Εκτός από την συγκεκριμένη αλκοόλη, για την παραγωγή του υδρογόνου μπορούν να χρησιμοποιηθούν και άλλες αλκοόλες, όπως για παράδειγμα η μεθανόλη ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) η προπανόλη ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) κ.τ.λ.. Η μετατροπή της μεθανόλης (CH_3OH) σε υδρογόνο, πραγματοποιείται μέσα σε αναμορφωτές μέσω της ενδόθερμης αναμόρφωσής της με ατμό, σύμφωνα με τις εξής δύο αντιδράσεις:



Και εδώ η ποσότητα του CO που παράγεται, μπορεί να μετατραπεί σε υδρογόνο μέσω εξειδικευμένων τεχνικών απομάκρυνσης του CO ή μέσω της water shift gas αντίδρασης που είδαμε παραπάνω.

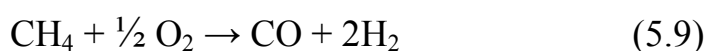
Από τις δύο προηγούμενες υποκατηγορίες της ενδόθερμης αναμόρφωσης με ατμό που εξετάσαμε, η αναμόρφωση των αλκοολών και ιδιαίτερα της μεθανόλης, παρουσιάζει σε σχέση με την αναμόρφωση του φυσικού αερίου το πλεονέκτημα, ότι απαιτεί αρκετά χαμηλότερες θερμοκρασίες για να πραγματοποιηθεί (της τάξης περίπου των 300°C , ενώ η ενδόθερμη αναμόρφωση του φυσικού αερίου πραγματοποιείται στους 760°C περίπου).

Γενικά, το κύριο μειονέκτημα της ενδόθερμης αναμόρφωσης ατμού σαν μέθοδος παραγωγής του υδρογόνου είναι, ότι, όπως καταδεικνύει και η ονομασία της, είναι μια διαδικασία που απαιτεί ενέργεια (θερμότητα) για την πραγματοποίησή της. Αυτό σημαίνει, ότι για να παραχθεί, μέσω αυτής της μεθόδου, υδρογόνο για να χρησιμοποιηθεί στη συνέχεια σε κυψέλες καυσίμου, θα πρέπει να καταναλωθούν ορισμένα ποσά ενέργειας υπό τη μορφή θερμότητας, γεγονός που, από οικονομικής πλευράς, επιβαρύνει το τελικό κόστος λειτουργίας της κάθε κυψέλης καυσίμου. Επίσης, το CO που παράγεται, παράλληλα με το υδρογόνο, κατά την παραπάνω μέθοδο, δεν είναι δυνατό να απομακρυνθεί πλήρως από το παραγόμενο υδρογόνο, ακόμα και μέσω της χρησιμοποίησης της water shift gas αντίδρασης. Όπως όμως γνωρίζουμε, το CO δρα καταστρεπτικά στην ομαλή λειτουργία μιας κυψέλης καυσίμου που λειτουργεί σε χαμηλές θερμοκρασίες και ως εκ τούτου είναι ανεπιθύμητο σαν συστατικό προϊόν του υδρογόνου που διοχετεύεται σ' αυτή, έστω και αν αυτό περιέχεται σε μικρές ποσότητες στο διοχετευόμενο υδρογόνο [73].

5.5.3) Εξώθερμη μερική οξείδωση

Η δεύτερη κύρια τεχνική αναμόρφωσης των υδρογονούχων καυσίμων που εφαρμόζεται σήμερα για την παραγωγή υδρογόνου, είναι η τεχνική της **εξώθερμης μερικής οξείδωσης** αυτών (**exothermal partial oxidation**). Η τεχνική αυτή, χρησιμοποιείται συνήθως στη πράξη για την μετατροπή του μεθανίου και των υψηλών υδρογονανθράκων σε υδρογόνο και ιδιαίτερα όταν υπάρχει αφθονία από ορυκτά καύσιμα που περιέχουν κάποια από τα υλικά αυτά στη μάζα τους (π.χ. φυσικό αέριο, βιοαέριο, παράγωγα πετρελαίου κ.τ.λ.). Μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για την μετατροπή των διαφόρων αλκοολών σε υδρογόνο, αλλά αυτό εφαρμόζεται σπάνια, λόγω του υψηλού κόστους που έχει η συγκεκριμένη διαδικασία.

Για το φυσικό αέριο, η μετατροπή του CH₄ του σε υδρογόνο μέσω της εξώθερμης μερικής οξείδωσης, πραγματοποιείται σύμφωνα με την εξής αντίδραση:



Στην γενικότερη περίπτωση της εξώθερμης μερικής οξείδωσης ενός υψηλού υδρογονάνθρακα με χημικό τύπο C_nH_m, η παραγωγή υδρογόνου από τη μάζα του μέσω της εξώθερμης μερικής οξείδωσης, περιγράφεται από την παρακάτω αντίδραση:



Η εξώθερμη μερική οξείδωση του μεθανίου και των υψηλών υδρογονανθράκων υπερτερεί έναντι της ενδόθερμης αναμόρφωσης του φυσικού αερίου και των αλκοολών στο γεγονός, ότι για την ίδια ποσότητα αντιδρώντος καυσίμου, η απόδοση της εξώθερμης μερικής οξείδωσης είναι μεγαλύτερη από την απόδοση της ενδόθερμης αναμόρφωσης. Το σημαντικότερο όμως πλεονέκτημα της εξώθερμης μερικής οξείδωσης σε σχέση με την ενδόθερμη αναμόρφωση ατμού είναι, ότι όπως προκύπτει και από την ονομασία της, αποτελεί μια εξώθερμη διαδικασία και επομένως η συνολική ενέργεια που καταναλώνεται κατά την πραγματοποίησή της είναι πολύ μικρότερη από αυτή που καταναλώνεται κατά την πραγματοποίηση της ενδόθερμης αναμόρφωσης ατμού.

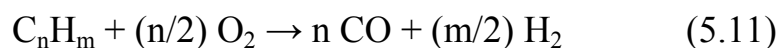
Όπως και στην ενδόθερμη αναμόρφωση ατμού, έτσι και στην εξώθερμη μερική οξείδωση, κατά την διαδικασία της παράγονται ορισμένες ποσότητες από CO (αντιδράσεις (1) και (2) παραπάνω), οι οποίες απομακρύνονται στη συνέχεια μερικώς με τη βοήθεια της water shift gas αντίδρασης. Λόγω της αδυναμίας που υπάρχει για πλήρη απομάκρυνση

αυτών των ποσοτήτων μέσω της συγκεκριμένης αντίδρασης, η εξώθερμη μερική οξείδωση, όπως και η ενδόθερμη αναμόρφωση ατμού, είναι πιο αποτελεσματική για την παραγωγή υδρογόνου σε κυψέλες καυσίμου που λειτουργούν σε υψηλές θερμοκρασίες. Εκτός από το CO που, όπως προκύπτει και από τις παραπάνω αντιδράσεις (1) και (2), κατά την εκτέλεση της εξώθερμης μερικής οξείδωσης και ανάλογα με τις εκάστοτε συνθήκες περιβάλλοντος που επικρατούν, είναι δυνατό να παραχθούν από αυτή και ορισμένες ποσότητες από CO₂ [74]. Ως γνωστών όμως, η έκλυση του αερίου CO₂ προς την ατμόσφαιρα, συμβάλλει στην εντατικοποίηση του φαινομένου του θερμοκηπίου, με τις γνωστές συνέπειες που αυτό έχει στο περιβάλλον της γης και γι' αυτό η εξώθερμη μερική οξείδωση δεν μπορεί να χαρακτηριστεί απολύτως εναλλακτική σαν μέθοδος παραγωγής του υδρογόνου. Βέβαια, οι ποσότητες του CO₂ που εκλύονται από την εφαρμογή της, ακόμα και για μεγάλης κλίμακας εφαρμογές της, είναι πολύ μικρότερες από τις αντίστοιχες ποσότητες του CO₂ και των λοιπών ρυπογόνων αερίων που εκλύονται από τις συμβατικές μεθόδους επεξεργασίας των ορυκτών καυσίμων που χρησιμοποιούνται σήμερα (π.χ. διυλιστήρια πετρελαίου κ.τ.λ.), οπότε η χρησιμοποίηση της εξώθερμης μερικής οξείδωσης για την παραγωγή υδρογόνου από υδρογονούχα καύσιμα συμφέρει από αυτήν την άποψη.

5.5.4) Αυτοθερμική αναμόρφωση

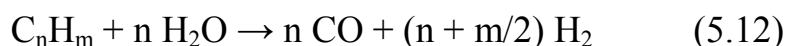
Ο συνδυασμός της ενδόθερμης αναμόρφωσης ατμού με την εξώθερμη μερική οξείδωση, μας δίνει μια τρίτη βασική μέθοδο αναμόρφωσης των υδρογονούχων καυσίμων, η οποία ονομάζεται **αυτοθερμική αναμόρφωση (autothermal reforming)**. Η αυτοθερμική αναμόρφωση αποτελείται από δύο χαρακτηριστικά λειτουργικά μέρη (1. έκλυση θερμότητας προς το περιβάλλον και 2. απορρόφηση θερμότητας από το περιβάλλον) και χαρακτηρίζεται από υψηλή απόδοση παραγωγής υδρογόνου. Από το μέρος της λειτουργίας της στο οποίο εκλύεται θερμότητα προς το περιβάλλον, η αυτοθερμική αναμόρφωση εκμεταλλεύεται ένα το ποσό αυτό της θερμότητας προκειμένου να τροφοδοτήσει το άλλο λειτουργικό της μέρος το οποίο απορροφάει θερμότητα από το περιβάλλον. Η αυτοθερμική αναμόρφωση χαρακτηρίζεται από γρήγορη και εύκολη εκκίνησή της, γεγονός που την καθιστά απλή κατά την διεκπεραίωσή της.

Οι δύο διαδοχικές αντιδράσεις που την περιγράφουν είναι οι παρακάτω [75]:



με $\Delta Q > 0$ (έκλυση θερμότητας – οξείδωση καυσίμου)

και



με $\Delta Q < 0$ (απορρόφηση θερμότητας – αναγωγή καυσίμου).

Η βασική πρώτη ύλη που χρησιμοποιείται στην αυτοθερμική αναμόρφωση για την παραγωγή υδρογόνου, όπως προκύπτει και από τις παραπάνω αντιδράσεις (1) και (2), είναι οι υδρογονάνθρακες. Για τον λόγο αυτό, κατά την εφαρμογή της συμφέρει να χρησιμοποιούνται τα διάφορα υδρογονούχα καύσιμα τα οποία τους περιέχουν αυτούς σε μεγάλες ποσότητες. Τέτοια υδρογονούχα καύσιμα είναι για παράδειγμα το φυσικό αέριο (CH_4), το πετρέλαιο και τα παράγωγά του, το βιοαέριο κ.τ.λ.

Ένα σημαντικό θετικό στοιχείο που παρουσιάζει η αυτοθερμική αναμόρφωση σαν τεχνική παραγωγής του υδρογόνου είναι, ότι οι ποσότητες του CO που προκύπτουν από αυτή (βλ. αντιδράσεις (1) και (2)), είναι πολύ μικρότερες από τις αντίστοιχες ποσότητες του CO που προκύπτουν κατά την ενδόθερμη αναμόρφωση ατμού ή κατά την εξώθερμη μερική οξείδωση. Για τον λόγο αυτό, η αυτοθερμική αναμόρφωση εφαρμόζεται πολύ αποδοτικά, όταν θέλουμε να παράγουμε υδρογόνο προοριζόμενο για την μετέπειτα χρήση του σε κυψέλες καυσίμου χαμηλών θερμοκρασιών (οι οποίες, ως γνωστόν, είναι ιδιαίτερα ευάλωτες σ' αυτό).

5.5.5) Απομάκρυνση CO από το υδρογόνο

Όπως είδαμε παραπάνω, με εξαίρεση την αυτοθερμική αναμόρφωση, όλες οι υπόλοιπες τεχνικές παραγωγής του υδρογόνου μέσω της αναμόρφωσης των διαφόρων υδρογονούχων καυσίμων, παράγουν ορισμένες ποσότητες από CO. Το CO όμως, είναι καταστρεπτικό σαν αέριο για μια μεγάλη γκάμα κυψελών καυσίμου και ιδιαίτερα για αυτές οι οποίες λειτουργούν σε χαμηλές θερμοκρασίες. Ως εκ τούτου δεν θα πρέπει να διοχετεύεται στο εσωτερικό τους, μαζί με τις ποσότητες του υδρογόνου στο οποίο βρίσκεται διαλυμένο, γιατί υπάρχει κίνδυνος να τους προκαλέσει σοβαρές φθορές. Ένας τρόπος για να απομακρυνθεί το CO από το παραγόμενο, μέσω της ενδόθερμης αναμόρφωσης ατμού ή της εξώθερμης μερικής οξείδωσης υδρογόνου, είναι η χρησιμοποίηση της water gas shift αντίδρασης. Η αντίδραση όμως αυτή δεν μπορεί να το απομακρύνει αρκετά αποτελεσματικά, ώστε το υδρογόνο στο οποίο

περιέχεται να μπορεί να διοχετευτεί χωρίς πρόβλημα στις ιδιαίτερα ευαίσθητες στην παρουσία του CO, κυψέλες καυσίμου χαμηλών θερμοκρασιών. Για τον λόγο αυτό και για την χρησιμοποίηση του υδρογόνου και σ' αυτού του είδους τις κυψέλες καυσίμου, που λειτουργούν σε χαμηλές θερμοκρασίες, εφαρμόζονται συνήθως κάποιες άλλες τεχνικές απομάκρυνσης του CO από τη μάζα του, οι οποίες απομακρύνουν αυτό αποτελεσματικότερα.

Μία από τις πιο συνηθισμένες τεχνικές που χρησιμοποιείται γι' αυτόν τον σκοπό, αποτελεί η διέλευση του υδρογόνου μέσα από διατάξεις λεπτών μεμβρανών, οι οποίες αποτελούνται συνήθως από παλλάδιο (Pd) ή και από συνθετικά κράματα αυτού [76]. Οι συγκεκριμένες μεμβράνες, λόγω κατασκευής, επιτρέπουν μόνο στο υδρογόνο να διέρχεται από το εσωτερικό τους και όχι τα μόρια κάποιας άλλης χημικής ένωσης. Αυτό συμβαίνει, εξαιτίας της κατάλληλα δομημένης νανοδομής τους, η οποία δεν επιτρέπει σε μεγαλύτερα μόρια από αυτά του υδρογόνου να διαπεράσουν τη μάζα της. Οι μεμβράνες αυτές μπορούν να διαχωρίσουν το CO από το υδρογόνο με τόση μεγάλη αποτελεσματικότητα, ώστε το «καθαρό» πλέον υδρογόνο που παράγεται από αυτές να μπορεί να διοχετευτεί χωρίς πρόβλημα σε κυψέλες καυσίμου οι οποίες λειτουργούν σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Μία δεύτερη τεχνική που χρησιμοποιείται συχνά για την αφαίρεση του CO από το υδρογόνο είναι και η οξειδωση αυτού από κατάλληλους καταλυτικούς μετατροπείς οι οποίοι δεν αντιδρούν με το υδρογόνο. Οι καταλυτικοί αυτοί μετατροπείς κατασκευάζονται από διάφορα κεραμικά υλικά και η χρησιμοποίησή τους για την απομάκρυνση του CO μπορεί να φτάσει σε απόδοση έως και 100% σε χαμηλές θερμοκρασίες. Λόγω όμως του αυξημένου κόστους κατασκευής τους, οι καταλυτικοί αυτοί μετατροπείς χρησιμοποιούνται συνήθως σαν συμπληρωματική διαδικασία μετά την προηγούμενη διαδικασία «καθαρισμού» του υδρογόνου από το CO, δηλαδή μετά τον καθαρισμό του από τις μεμβράνες του Pd.

5.6.) Υπολογισμός μέγιστης τάσης και μέγιστου ρυθμού παραγωγής θερμότητας μιας «ιδανικής» κυψέλης καυσίμου

Όπως έχουμε αναφέρει, κάθε κυψέλη καυσίμου χαρακτηρίζεται από την ικανότητά να της να παράγει ηλεκτρισμό και θερμότητα. Όπως και για την περίπτωση της ηλεκτρικής της απόδοσης, οι θεωρητικές τιμές των μεγεθών αυτών (με τη μορφή της ηλεκτρικής τάσης και του ρυθμού της παραγωγής θερμότητας αντίστοιχα), παρουσιάζουν διαφορά κατά τον θεωρητικό και τον πρακτικό τρόπο λειτουργίας της («ιδανική» και πραγματική κυψέλη καυσίμου αντίστοιχα). Ωστόσο, η γνώση των

θεωρητικών τους τιμών, μας βοηθάει στην καλύτερη μελέτη της κάθε κυψέλης καυσίμου, με σκοπό τη μετέπειτα βελτίωση της λειτουργίας της στη πράξη. Στη συνέχεια θα εξετάσουμε τα παραπάνω μεγέθη μιας «ιδανικής» κυψέλης καυσίμου, αναφέροντας παράλληλα στοιχεία και για τις πραγματικές τιμές που λαμβάνουν αυτά στη πράξη.

5.6.1) Υπολογισμός μέγιστης τάσης μιας «ιδανικής» κυψέλης καυσίμου

Για τον υπολογισμό της μέγιστης θεωρητικής τάσης μιας ιδανικής κυψέλης καυσίμου, απαιτείται η γνώση των ενεργειακών διαφορών μεταξύ των αντιδρώντων αερίων της («καθαρό» H_2 και «καθαρό» O_2) και των προϊόντων υγρών της (H_2O). Οι ενεργειακές αυτές διαφορές, βρίσκονται μέσω της μεταβολής της ελεύθερης ενέργειας κατά Gibbs των αντιδρώντων αερίων της, όταν αυτά αντιδρούν μεταξύ τους στο εσωτερικό της. Στη συνέχεια, από την μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας κατά Gibbs των αντιδρώντων αερίων της, μπορούμε να υπολογίσουμε την μέγιστη μεταβολή της ηλεκτρικής της τάσης, που παράγεται κατά την ένωση αυτών. Η μέγιστη αυτή μεταβολή της ηλεκτρικής τάσης υπολογίζεται από τη παρακάτω σχέση:

$$\Delta E = - \frac{\Delta G}{nF} \quad (5.13)$$

στην οποία το μέγεθος n συμβολίζει τον αριθμό των mol των ηλεκτρονίων ανά mol H_2 που λαμβάνουν μέρος στην αντίδραση μετατροπής των αντιδρώντων αερίων της σε H_2O , ενώ το μέγεθος F την σταθερά του Faraday, η οποία είναι ίδια για όλα τα αέρια και ισούται με **$F = 96487 \text{ joules / volt}$** .

Η μεταβολή ΔG της ελεύθερης ενέργειας κατά Gibbs των αντιδρώντων αερίων μιας «ιδανικής» κυψέλης καυσίμου που εμπεριέχεται στην παραπάνω σχέση, υπολογίζεται από τον παρακάτω τύπο:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (5.14)$$

Στον οποίο με ΔH και ΔS συμβολίζονται οι μεταβολές της ενθαλπίας και της εντροπίας των αντιδρώντων αερίων της αντίστοιχα. Από τις σχέσεις υπολογισμού της μέγιστης θεωρητικής τάσης και της ελεύθερης ενέργειας κατά Gibbs μιας «ιδανικής» κυψέλης καυσίμου που παρατέθηκαν παραπάνω (σχέσεις (1) και (2) αντίστοιχα), μπορούμε να υπολογίσουμε τις αντίστοιχες αριθμητικές τιμές των μεγεθών τους, χρησιμοποιώντας γι' αυτό αριθμητικά δεδομένα, όπως αυτά

προβλέπονται από τη θεωρία της θερμοδυναμικής. Θεωρώντας, για παράδειγμα, μεταβολή αντιδρώντων αερίων «ιδανικής» κυψέλης καυσίμου σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (298 βαθμούς K ή 25°C), θα έχουμε τα εξής:

$$(2) \Rightarrow \Delta G = -285800\text{J} - (298\text{K})(-163,2\text{J/K}) = -273200\text{J} \quad (5.15)$$

και

$$(1) \Rightarrow \Delta E = -(-237200\text{J} / 2 \cdot 96487\text{J}) = 1,23\text{V} \quad (5.16)$$

Με τον ίδιο τρόπο μπορούμε να υπολογίσουμε, ότι σε θερμοκρασία λειτουργίας 80 °C (που αποτελεί μια συνηθισμένη θερμοκρασία λειτουργίας μιας τυπικής κυψέλης καυσίμου στη πράξη), η παραγόμενη μεταβολή της τάσης από μία «ιδανική» κυψέλη καυσίμου μεταβάλλεται πολύ λίγο και ισούται με $\Delta E \approx 1,18\text{ V}$. Αν επίσης θεωρήσουμε, ότι η ίδια «ιδανική» κυψέλη καυσίμου λειτουργεί με ατμοσφαιρικό και όχι με «καθαρό» οξυγόνο (όπως συμβαίνει και στη πράξη για μια πραγματική κυψέλη καυσίμου), αποδεικνύεται ότι η παραγόμενη αυτή μεταβολή της τάσης της θα ισούται περίπου με 1,16V [77].

Στην περίπτωση τώρα που εξετάζουμε μια συνηθισμένη κυψέλη καυσίμου στη πράξη, όπως αποδεικνύεται μετά από πειραματικές μετρήσεις, η πραγματική τιμή της μεταβολής της τάσης της κυμαίνεται συνήθως στα) 0,7V περίπου.

5.6.2)Υπολογισμός μέγιστου ρυθμού παραγωγής θερμότητας μιας «ιδανικής» κυψέλης καυσίμου

Υποθέτουμε τώρα μια ιδανική κυψέλη καυσίμου συμπαραγωγής ηλεκτρισμού και θερμότητας, η οποία λειτουργεί σε πίεση 1 atm, θερμοκρασία 80 °C, παραγόμενη μεταβολή της τάσης $V_{\text{κυψέλης}} - 0 = 1,23\text{V}$ και θεωρητική ηλεκτρική τάση εξόδου ίση με $V_{\kappa} - 0 = 0,7\text{ V}$. Όπως αποδεικνύεται, η θεωρητική ένταση του παραγόμενου ηλεκτρικού ρεύματος της «ιδανικής» αυτής κυψέλης καυσίμου, ισούται με $I = 60\text{A}$. Έτσι, από την παρακάτω ισοδυναμία για τις διάφορες ισχύεις της:

(Ισχύς παραγόμενης θερμότητας) = (Ολική ισχύς) – (Ισχύς παραγόμενου ηλεκτρικού ρεύματος) =>

$$\Rightarrow P_{\theta} = P_{\text{ολ}} - P_{\eta\lambda} = (V_{\text{ιδανικό}} \cdot I) - (V_{\text{κυψέλης}} \cdot I) \quad (5.17)$$

βρίσκουμε ότι η παραγόμενη θερμότητα από την συγκεκριμένη κυψέλη καυσίμου θα ισούται περίπου με 1,7kJ για κάθε λεπτό της λειτουργίας της [78].

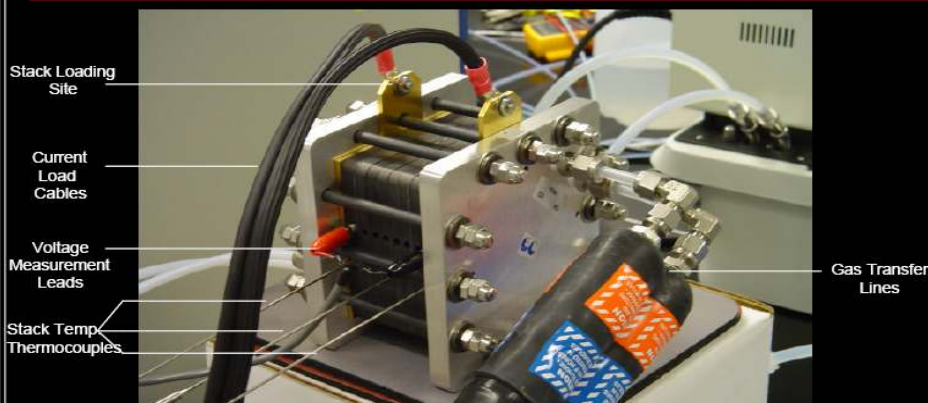
5.6.3) Στήλη κυψέλων καυσίμου

Όπως έχουμε αναφέρει, η απόδοση μιας πραγματικής κυψέλης καυσίμου δεν μπορεί ποτέ να γίνει ακριβώς ίση με 100% και επομένως η θεωρητική τάση των 1,16 V που, όπως είδαμε παραπάνω, παράγεται κατά την θεωρητική της λειτουργία, δεν μπορεί ποτέ να παραχθεί από αυτή και στη πράξη. Αντίθετα, η πρακτική τιμή της παραγόμενης τάσης της κυμαίνεται συνήθως κοντά στα 0,7 V. Η τάση όμως αυτή, είναι πολύ μικρή και επομένως ακατάλληλη για τις περισσότερες πρακτικές της εφαρμογές σε διάφορες ενεργειακές συσκευές που καταναλώνουν ή παράγουν ενέργεια μέσω υδρογόνου. Για τον λόγο αυτό και για την παραγωγή πρακτικά χρήσιμης τάσης, οι διάφορες ενεργειακές συσκευές που τροφοδοτούνται από κυψέλες καυσίμου υδρογόνου, συνήθως περιέχουν περισσότερες από μία όμοιες κυψέλες καυσίμου υδρογόνου, οι οποίες συνδέονται μεταξύ τους σε σειρά. Οι διατάξεις αυτές που σχηματίζουν οι όμοιες κυψέλες καυσίμου συνδεδεμένες σε σειρά, ονομάζονται **στήλες κυψέλων καυσίμου** (ή **fuel cell stacks**) και ανάλογα με την ενεργειακή εφαρμογή για την οποία προορίζονται, αποτελούνται από μερικές, έως και εκατοντάδες από όμοιες κυψέλες καυσίμου. Σε περιπτώσεις μάλιστα που η απαίτηση των διαφόρων ενεργειακών συσκευών υδρογόνου, εκτός από παραγωγή μεγάλης τάσης εξόδου, αποτελεί και η παραγωγή μεγάλης ισχύος, χρησιμοποιούνται και περισσότερες από μία όμοιες στήλες κυψέλων καυσίμου. Προκειμένου τώρα να μειωθεί ο συνολικός όγκος και το συνολικό βάρος κάθε στήλης κυψέλων καυσίμου που χρησιμοποιείται στο εσωτερικό μιας οποιασδήποτε ενεργειακής συσκευής υδρογόνου, κάθε κυψέλη καυσίμου που την αποτελεί περιέχει μία μοναδική πλάκα καθορισμού ροής των αερίων της, αντί για δύο, όπως δηλαδή συμβαίνει κατά τη κατασκευή της για την ανεξάρτητη λειτουργία της. Η μοναδική όμως αυτή πλάκα ροής των αερίων της, περιέχει τώρα δύο περιοχές καναλιών μεταφοράς των αερίων αυτών, αντί για μία περιοχή κατά την ανεξάρτητη λειτουργία της. Λόγω της διπλής αυτής περιοχής μεταφοράς των αερίων της, η πλάκα καθορισμού ροής των αερίων μιας κυψέλης καυσίμου που ανήκει σε στήλη ονομάζεται **διπολική πλάκα** καθορισμού της ροής των αερίων ή **bipolar plate**. Η πλάκα αυτή, έχει την ικανότητα μεταφοράς των αερίων που την διαχέουνε και από τις δύο πλευρές της (σε αντίθεση με αυτό που ισχύει για την κανονική πλάκα μιας ανεξάρτητης κυψέλης καυσίμου). Να σημειωθεί, ότι ιδιαίτερη σημασία κατά την

χρησιμοποίηση των διαφόρων κυψελών καυσίμου σε στήλες, δίνεται πάντοτε στο γεγονός, ότι οι στήλες που σχηματίζουν αυτές θα πρέπει οπωσδήποτε να είναι αδιαπέραστες από τα αέρια που διαχέουν κάθε κυψέλη τους, γιατί σε αντίθετη περίπτωση, τα αέρια αυτά (δηλαδή το υδρογόνο και το οξυγόνο) θα μπορούσαν να ενωθούν άμεσα στο εσωτερικό τους, χωρίς την παραγωγή κάποιου εκμεταλλεύσιμου ηλεκτρικού ρεύματος.

Η χρησιμοποίηση των διαφόρων τύπων κυψελών καυσίμου σε διατάξεις στηλών βρίσκει σήμερα πολλές σημαντικές πρακτικές εφαρμογές, οι οποίες ξεκινάνε από την χρησιμοποίησή τους για την τροφοδότηση διαφόρων ενεργειακών συσκευών χαμηλής και μέσης ισχύος και φτάνουν μέχρι και την χρησιμοποίησή τους στην τροφοδότηση μεγάλων ενεργειακών διατάξεων ιδιαίτερα απαιτητικών σε ισχύ. Στο παρακάτω σχήμα 5.14 φαίνεται η εικόνα μιας τυπικής στήλης κυψελών καυσίμου (PEMFC) που χρησιμοποιείται σε εργαστηριακές εφαρμογές, ενώ στο διπλανό σχήμα 5.15 φαίνεται η εικόνα μιας μηχανής αυτοκινήτου υδρογόνου, το οποίο τροφοδοτείται από στήλες του ίδιου τύπου κυψέλης καυσίμου (PEMFC):

Fuel Cell Stack: This stack of seven cells (50cm² each) requires no heating mechanism, because it is self-heating.



Σχήμα 5.14: Στήλη κυψελών καυσίμου PEMFC σε σειρά [79].

8-11-04

Advanced Energy Research Lab, IUPUI



Σχήμα 5.15: Μηχανή αυτοκινήτου τροφοδοτούμενη από στήλη κυψελών PEMFC σε σειρά [58].

5.6.4) Απεικόνιση της εσωτερικής λειτουργίας μιας κυψέλης καυσίμου μέσω της τεχνικής της σκέδασης της από νετρόνια

Η βέλτιστη παροχή νερού στο εσωτερικό των διαφόρων κυψελών καυσίμου, παίζει καθοριστικό ρόλο στην αποδοτική τους λειτουργία και την παραγωγή από αυτές υψηλής τάσης και ισχύος. Οποιαδήποτε κυψέλη καυσίμου υδρογόνου, ανεξάρτητα από το είδος του υδρογονούχου καυσίμου που χρησιμοποιεί και από τον συγκεκριμένο τύπο στον οποίο ανήκει, θα πρέπει να παραμένει ένυδρη καθ' όλη τη διάρκεια της λειτουργίας της, προκειμένου έτσι ο ηλεκτρολύτης που υπάρχει στο εσωτερικό της να μπορεί να παραμένει συνεχώς ιοντικά αγωγίμος. Η παρουσία όμως του νερού στο εσωτερικό κάθε κυψέλης καυσίμου, θα πρέπει πάντα να υπάρχει και σε τέτοιο βαθμό, ώστε να αποφεύγεται η υπερβολική ενυδάτωση των ηλεκτροδίων της, η οποία θα είχε σαν συνέπεια την παρεμπόδιση της λειτουργίας αυτών (παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος). Επειδή όλοι οι τύποι των κυψελών καυσίμου που χρησιμοποιούνται σήμερα, κατασκευάζονται στην εξωτερική τους επιφάνεια από μεταλλικά υλικά (προς μόνωση αυτών) τα οποία είναι αδιαφανή, η άμεση οπτική παρατήρηση των διεργασιών στο εσωτερικό τους από το εξωτερικό τους περιβάλλον δεν είναι δυνατή. Για το λόγο αυτό σήμερα έχει αναπτυχθεί μια ειδική τεχνική, η οποία ονομάζεται **τεχνική της σκέδασης από νετρόνια**, κατά την οποία η απεικόνιση των εσωτερικών διεργασιών που συμβαίνουν μέσα σε μία κυψέλη καυσίμου γίνεται πλέον εφικτή. Συγκεκριμένα, κατά τη τεχνική αυτή, εκπέμπονται από των εξωτερικό χώρο των διαφόρων κυψελών καυσίμου νετρόνια τα οποία, λόγω του μεγέθους τους, διαπερνούν τα εξωτερικά τους τοιχώματα και στη συνέχεια εισέρχονται στον εσωτερικό τους. Μετά την εισέλευσή τους στον εσωτερικό τους χώρο, τα νετρόνια αυτά συναντούν ένα φυσικό «φράγμα» στην περαιτέρω κίνησή τους, το οποίο αποτελείται στο υδρογόνο που υπάρχει στο εσωτερικό των κυψελών καυσίμου. Το φυσικό αυτό «φράγμα» του υδρογόνου προς την περαιτέρω κίνηση των νετρονίων, οφείλεται στην πολύ μικρή διάσταση που έχουν και τα άτομα του υδρογόνου σαν σωματίδια, όπως συμβαίνει και με τα νετρόνια. Έτσι, τα νετρόνια που συναντάνε το «φυσικό» αυτό φράγμα των ατόμων του υδρογόνου, σκεδάζονται πάλι πίσω προς την κατεύθυνση από την οποία προήλθαν, δηλαδή προς το εξωτερικό των κυψελών καυσίμου. Προφανώς, όσο πυκνότερη είναι η διάταξη των ατόμων μέσα στις κυψέλες καυσίμου, τόσο μεγαλύτερη είναι η σκέδαση των νετρονίων που εκπέμπονται από το εξωτερικό αυτών προς το εσωτερικό τους. Ανιχνεύοντας έτσι, μέσω ειδικών διατάξεων, τον αριθμό των νετρονίων που σκεδάστηκαν από μία κυψέλη καυσίμου, μπορούμε να εξάγουμε χρήσιμα συμπεράσματα για την πυκνότητα του υδρογόνου – επομένως και του νερού – που επικρατεί σε κάθε σημείο του εσωτερικού της χώρου

και να καθορίσουμε την αποδοτικότητα του τρόπου λειτουργίας της (λόγω ανεπαρκούς παροχής νερού στο εσωτερικό της). Η **χωρική ανάλυση (spatial resolution)** που πετυχαίνεται μέσω της συγκεκριμένης μεθόδου είναι αρκετά μεγάλη και μπορεί να φτάσει μέχρι και τα 100μm [80].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6ο : ΜΗΧΑΝΕΣ ΕΣΩΤΕΡΙΚΗΣ ΚΑΥΣΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ (MEK ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ)

6.1)Εισαγωγή

Εκτός από τις κυψέλες καυσίμου, μια άλλη κατηγορία ενεργειακών διατάξεων οι οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή ενέργειας μέσω υδρογόνου είναι και οι μηχανές εσωτερικής καύσης (**MEK υδρογόνου**). Η χρησιμοποίηση των MEK για την παραγωγή ενέργειας μέσω υδρογόνου δεν είναι καινούργια. Στην πραγματικότητα, ο ίδιος ο **Nikolaus Otto** (1832-1891), εφευρέτης της ομώνυμης **MEK Otto** (1864) (MEK Otto: MEK που χρησιμοποιεί σαν καύσιμο τη βενζίνη), ασχολήθηκε παράλληλα και με την κατασκευή MEK που θα «έκαιγαν» συνθετικό αέριο αποτελούμενο από βενζίνη και υδρογόνο σε διαφορετικές συστάσεις μεταξύ τους. Σύμφωνα μάλιστα με διάφορα γραπτά στοιχεία που έχουν διασωθεί από τις συγκεκριμένες μελέτες, το συνθετικό αυτό αέριο είχε κατά τα πειράματα σύσταση μέχρι και 50% κ.β. σε υδρογόνο!

Ο ιδιαίτερα πρωτοπόρος, για την εποχή του, Nikolaus Otto δεν κατάφερε τελικά να κατασκευάσει MEK οι οποίες θα λειτουργούσαν μόνο με υδρογόνο, με αποτέλεσμα η άλλη του επιστημονική μελέτη, η MEK βενζίνης, να βρει μεγάλη απήχηση στην εποχή του. Ωστόσο, το υδρογόνο χρησιμοποιήθηκε σαν αέριο κι αυτό αρκετά μαζικά την ίδια εποχή, κυρίως όμως βρίσκοντας εφαρμογή σαν αέριο άνωσης των μεγάλων αερόπλοιων υδρογόνου που τότε κατασκευάζονταν εκτεταμένα. Η χρήση αυτή συνέχισε να αυξάνει μέχρι τα μέσα περίπου του 1900, αλλά το 1937 η θεαματική καταστροφή του γερμανικού ναζιστικού αερόπλοιου **Hindenburg** πάνω από το **Lakehurst** των **ΗΠΑ**, συντέλεσε στην ευρεία εγκατάλειψη του υδρογόνου, τόσο σαν αέριο άνωσης των αεροπλοίων, όσο και σαν πιθανό αέριο εσωτερικής καύσης των MEK [81].

Παρολαυτά, μετά το 1960, οι ενεργειακές δυνατότητες του υδρογόνου επανήλθαν και πάλι στο προσκήνιο της έρευνας. Αιτία γι' αυτό, αποτέλεσε, όπως έχουμε αναφέρει, η διαστημική εταιρία NASA, η οποία κατασκεύασε τις πρώτες κυψέλες καυσίμου (τύπου AFC) που εξόπλισαν τα διαστημικά της εποχής (προγράμματα Gemini και Apollo). Αυτό συντέλεσε και στην επανεξέταση της δυνατότητας χρησιμοποίησης του υδρογόνου σαν αέριο καύσης των MEK, αυτή τη φορά κυρίως στον τομέα των μεταφορικών οχημάτων και ιδιαίτερα των επιβατικών ΙΧ. Έκτοτε, η έρευνα πάνω σ' αυτόν τον τομέα συνεχίζεται, παραμένοντας όμως μέχρι σήμερα να αφορά σχεδόν μόνο τον συγκεκριμένο τομέα. Η αιτία γι' αυτό είναι κυρίως τα διάφορα προβλήματα που παρουσιάζει η καύση του υδρογόνου σε MEK, η οποία παρεμποδίζει προς το παρόν την ευρύτερη επέκταση των εφαρμογών του.

Τα τελευταία χρόνια, αρκετές μεγάλες αυτοκινητοβιομηχανίες σε παγκόσμια κλίμακα (π.χ. Nissan, Mazda, Hyundai, Toyota, Ford, BMW κ.λ.π.), έχουν αρχίσει να σχεδιάζουν μεταφορικά οχήματα τροφοδοτούμενα από MEK υδρογόνου και μερικές από αυτές μάλιστα έχουν ήδη «λανσάρει» στο εμπόριο ορισμένα από αυτά. [82]. Το όλο σκεπτικό πίσω από τη συγκεκριμένη ενέργεια βρίσκεται στο γεγονός, ότι τα οχήματα αυτά δεν παρουσιάζουν ιδιαίτερες τροποποιήσεις στο σχεδιασμό των MEK τους και επομένως μπορούν να βασιστούν κατά πολύ στα ήδη προϋπάρχοντα οχήματα των MEK βενζίνης και πετρελαίου.

Στο παρακάτω σχήμα 6.1 απεικονίζεται το μοντέλο Sedan 760 Li που κυκλοφόρησε στο εμπόριο η αυτοκινητοβιομηχανία BMW τον Φεβρουάριο του 2007:



Σχήμα 6.1: Το πρώτο τελειοποιημένο μοντέλο μικτών δυνατοτήτων (κίνηση με βενζίνη ή/και υδρογόνο) Sedan 760Li της BMW, το οποίο κυκλοφόρησε τον Φεβρουάριο του 2007 στην αγορά [83].

Επίσης, στο παρακάτω σχήμα 6.2 απεικονίζεται ο κινητήρας εσωτερικής καύσης που περιέχεται στο παραπάνω μοντέλο, ο οποίος είναι τύπου "dual-mode" και έχει μικτή δυνατότητα χρησιμοποίησης υδρογόνου και βενζίνης:



Σχήμα 6.2: Ο δωδεκακύλινδρος κινητήρας καύσης τύπου "dual-mode" του εμπορικού μοντέλου Sedan 760Li της BMW. Έχει τα εξής χαρακτηριστικά: μέγιστη ισχύ τα 191 kW, 260 hp και μέγιστη ροπή τα 390 Nm στις 4300 rpm, ανεξάρτητα από το είδος του καυσίμου που χρησιμοποιεί (υδρογόνο ή βενζίνη) [83].

Είναι αξιοσημείωτο το γεγονός, ότι οι κινητικές επιδόσεις του παραπάνω οχήματος, για καύση με υδρογόνο, δεν διαφέρουν ουσιαστικά από τις συνηθισμένες επιδόσεις ενός αντίστοιχου βενζινοκίνητου της ίδιας κατηγορίας μ' αυτό κατηγορίας, αφού έχουν τα εξής χαρακτηριστικά: επιτάχυνση 0 - 100km/h: 9.5 sec, τελική ταχύτητα: 230 km/h (περιοριζόμενη μόνο από ηλεκτρονικό «κόφτη»). Ο ανεφοδιασμός πάλι του συγκεκριμένου οχήματος, για υδρογονοκίνηση, γίνεται με υγρό υδρογόνο μέσω ειδικού σωλήνα πλήρωσης, περίπου δηλαδή όπως ο ανεφοδιασμός του για κίνηση με βενζίνη:



Σχήμα 6.3: Σωλήνας πλήρωσης για ανεφοδιασμό με υγρό υδρογόνο του Sedan 760Li [83].

6.2)Καύση του υδρογόνου σε MEK

Ως γνωστόν, η αντίδραση καύσης του υδρογόνου με το ατμοσφαιρικό οξυγόνο οδηγεί σε παραγωγή νερού (υπό μορφή ατμού) και σε ταυτόχρονη απελευθέρωση ενέργειας (υπό μορφή θερμότητας). Έτσι, στις MEK υδρογόνου, η θερμότητα που εκλύεται κατά την καύση του υδρογόνου με το ατμοσφαιρικό οξυγόνο, μπορεί να αξιοποιηθεί κατάλληλα από τα εσωτερικά μηχανικά μέρη, προκειμένου να μετατραπεί σε ωφέλιμο μηχανικό έργο. Επίσης, ο ατμός που παράγεται από την καύση αυτή μπορεί στη συνέχεια να εκλυθεί προς το περιβάλλον, επιστρέφοντας έτσι πάλι στον φυσικά ανανεώσιμο κύκλο ζωής του νερού. Αυτό σημαίνει ότι το υδρογόνο, αποτελεί θεωρητικά μια πλήρως ανανεώσιμη, χωρίς ρύπους, αποδοτική πηγή ενέργειας των MEK, συγκαταλέγοντας πάντα σ' αυτό και την πολύ υψηλή απόδοση ενέργειας που μπορεί να αποδώσει.

Όπως όμως και κατά τη χρησιμοποίησή του στην πράξη σε κυψέλες καυσίμου, το υδρογόνο στις MEK δεν εκτελεί «ιδανική» ενεργειακή μετατροπή (στη συγκεκριμένη περίπτωση καύση), αλλά παράγει και ορισμένες ποσότητες ρύπων, οι οποίες μάλιστα στη συγκεκριμένη περίπτωση των MEK είναι μεγαλύτερες απ' ό,τι στις κυψέλες καυσίμου. Εκτός από αυτό, η πραγματική του καύση σε MEK δεν είναι προφανώς 100% αποδοτική, με αποτέλεσμα το νερό που παράγεται κατ' αυτή να μην ανανεώνεται πλήρως.

Στους διάφορους ρύπους που εκπέμπονται κατά την πραγματική καύση του υδρογόνου μέσα σε MEK, ανήκουν κατά πρώτο λόγο τα διάφορα οξείδια του αζώτου που προκύπτουν από την ένωση του ατμοσφαιρικού οξυγόνου με το ατμοσφαιρικό άζωτο που περιέχεται στον ατμοσφαιρικό αέρα με τον οποίο αντιδρά. Επίσης, κατά την πραγματική του καύση σε MEK, προκύπτουν και ορισμένες ποσότητες από CO, CO₂ καθώς και άκαυτους υδρογονάνθρακες, οι οποίοι προέρχονται από την αντίδραση καύσης του ατμοσφαιρικού αέρα και του υδρογόνου αντίστοιχα με τις ποσότητες λιπαντικών και ελαίων που περιέχονται μέσα στις MEK.

Γενικά πάντως, θα πρέπει να αναφέρουμε, ότι οι παραπάνω ρύποι δεν είναι σίγουρα τόσο μεγάλοι σε ποσότητα όσο αυτοί που παράγονται κατά την καύση των διαφόρων ορυκτών καυσίμων σε MEK, αναφερόμενοι πάντα στις ίδιες στοιχειομετρικές ποσότητες και συνθήκες καύσης. Μάλιστα, μπορούμε να πούμε, ότι για τα οξείδια του αζώτου που παράγονται κατά την πραγματική καύση του υδρογόνου σε MEK, επειδή η καύση αυτού μπορεί να γίνει αρκετά αποδοτικά και με «φτωχά» μίγματα καύσης, με κατάλληλη ρύθμιση των MEK μπορούν να ελαττωθούν σημαντικά τα εκπεμπόμενα οξείδια του αζώτου, φτάνοντας έτσι σε αρκετά χαμηλά επίπεδα (τυπικά μέχρι και το 1/4 αυτών που εκπέμπονται στις MEK βενζίνης).

Εκτός από τα οξείδια του αζώτου που παράγονται κατά την πραγματική καύση του υδρογόνου σε MEK, από την καύση του, όπως αναφέραμε και πριν, παράγονται και ορισμένες ποσότητες CO, CO₂, καθώς και μικρές ποσότητες από άκαυστους υδρογονάνθρακες. Η εξήγηση γι' αυτό αποτελεί το γεγονός, ότι ένα μέρος του λιπαντικού που χρησιμοποιείται στις MEK υδρογόνου, λόγω του τρόπου λειτουργίας τους, αναπόφευκτα εισέρχεται μέσα στον θάλαμο καύσης τους, αντιδρώντας εκεί με το υδρογόνο και τον ατμοσφαιρικό αέρα που υπάρχει και δημιουργώντας αυτούς τους ρύπους. Και εδώ όμως, οι ποσότητες των συγκεκριμένων ρύπων είναι σαφώς μικρότερες από τις ποσότητες σε MEK ορυκτών καυσίμων. Όπως έχει μάλιστα παρατηρηθεί για την περίπτωση του CO₂, οι εκπομπές του κατά τη λειτουργία μιας και μοναδικής MEK βενζίνης ισοδυναμούν με τις εκπομπές 300 όμοιων, ως προς τα λειτουργικά χαρακτηριστικά, MEK υδρογόνου, υπό τις ίδιες συνθήκες καύσης με την MEK βενζίνης. Κάτι αντίστοιχο ισχύει περίπου και για τους υπόλοιπους ρύπους που εκπέμπονται από τις MEK υδρογόνου (οξείδια του αζώτου, CO και άκαυτοι υδρογονάνθρακες) [82].

6.3) Το φαινόμενο "Backfire" στις MEK υδρογόνου

Το σημαντικότερο μειονέκτημα που εμπόδισε ανέκαθεν (και εμποδίζει ακόμα και σήμερα) τη χρησιμοποίηση του υδρογόνου σε MEK, είναι ένα εν δυνάμει επικίνδυνο θερμοχημικό φαινόμενο που παρατηρείται αρκετά συχνά κατά την καύση του σ' αυτές, το οποίο είναι γνωστό ως **φαινόμενο αυθόρμητης αυτανάφλεξης ή φαινόμενο "backfire"**. Το φαινόμενο "backfire", χαρακτηρίζει τη συμπεριφορά που παρουσιάζει το μίγμα του υδρογόνου και του ατμοσφαιρικού αέρα κατά την καύση του μέσα σε μία MEK, όταν η καύση αυτού δεν εξελίσσεται ομαλά, αλλά παρατηρούνται κάποιες μικροαναφλέξεις (ή αλλιώς «σκασίματα») στη μάζα του. Τα «σκασίματα» αυτά, παρουσιάζονται κατά την φάση που το μίγμα εισάγεται στον χώρο καύσης της MEK. Το φαινόμενο "backfire" είναι επικίνδυνο και ανεπιθύμητο, γιατί υπό κατάλληλες συνθήκες μπορεί να καταστρέψει πλήρως (με έκρηξη) μια MEK. Εξίσου βασικό με αυτό είναι και το γεγονός, ότι εφόσον παρουσιαστεί, δεν μπορεί πλέον εύκολα να ελεγχθεί και να σταματήσει πρωτού πάρει επικίνδυνες διαστάσεις.

Θα πρέπει πάντως να αναφερόμαστε, ότι το φαινόμενο "backfire" αποτελεί ένα επικίνδυνο φαινόμενο καύσης το οποίο μπορεί να παρουσιαστεί σε μία οποιαδήποτε MEK, είτε δηλαδή αυτή καταναλώνει υδρογόνο είτε κάποιο από τα συμβατικά ορυκτά καύσιμα. Επίσης μπορεί να εκδηλωθεί σ' αυτή ανεξάρτητα από τον τρόπο με τον οποίο καίγεται το μίγμα της καύσης της (είτε δηλαδή μέσω απευθείας ψεκασμό του μέσα στον χώρο της καύσης της είτε με προετοιμασία του πριν την καύση με τη χρήση «καρμπυλατέρ»).

Γενικά, το φαινόμενο "backfire" εμφανίζεται μέσα σε μία MEK, όταν το μίγμα αέρα – καυσίμου αναφλέγεται κατά την εισαγωγή του μέσα στον χώρο της καύσης και εφόσον οι βαλβίδες εισαγωγής προς τον χώρο καύσης της MEK είναι ακόμα ανοιχτές. Η εμφάνιση όμως του φαινομένου "backfire" αποκτά μεγαλύτερη βαρύτητα όταν αναφερόμαστε σε μία MEK υδρογόνου, αφού ως γνωστόν το υδρογόνο παρουσιάζει μεγαλύτερη αναφλεξιμότητα σε περιορισμένο χώρο σε σχέση με τα συμβατικά ορυκτά καύσιμα.

Μία από τις αιτίες που δημιουργούν την «απρόσμενη» εμφάνιση του φαινομένου "backfire" μέσα στον χώρο καύσης μιας οποιασδήποτε MEK (υδρογόνου ή συμβατικών ορυκτών καυσίμων) είναι η ύπαρξη ορισμένων «θερμών» σημείων στην εσωτερική του επιφάνεια, δηλαδή σημείων με θερμοκρασίες μεγαλύτερες από αυτή του μίγματος της καύσης. Η ύπαρξη των «θερμών» αυτών σημείων προκαλεί την αυτανάφλεξη του μίγματος καύσης, συνήθως δε απρόσμενα και ανεξέλεγκτα. Μία δεύτερη επίσης αιτία η οποία μπορεί να δημιουργήσει το φαινόμενο "backfire" σε μία MEK, είναι και η πιθανή υψηλή θερμοκρασία των ηλεκτροδίων ανάφλεξης που υπάρχουν μέσα στον

χώρο της καύσης της, η οποία για διάφορους λόγους μπορεί να γίνει υψηλότερη από αυτήν του μίγματος καύσης που εισέρχεται εκεί. Τέλος, κάποιο πολύ θερμό σημείο του καμένου μίγματος καύσης που έχει παραμείνει στους κυλίνδρους μετά τον κύκλο της καύσης του, κάποιο θερμό σημείο των βαλβίδων εξαγωγής του μίγματος καύσης και πιθανά υπέρθερμα κατάλοιπα του λιπαντικού που εισέρχεται μέσα στο χώρο της καύσης, μπορούν επίσης να γίνουν δευτερεύουσας σημασίας αιτίες για την εμφάνιση του φαινομένου "backfire" σε μία MEK. Να σημειωθεί, ότι στην περίπτωση που αναφερόμαστε σε μία MEK υδρογόνου, το μίγμα υδρογόνου – αέρα της απαιτεί μόλις το 1/10 περίπου της ενέργειας που απαιτεί ένα ίδιας ποσότητας μίγμα βενζίνης – αέρα μέσα σε μία συμβατική MEK προκειμένου να αναφλεγεί.

Η εμφάνιση του φαινομένου "backfire" σε μία MEK υδρογόνου, έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός «κύματος καύσης», δηλαδή μιας αλυσιδωτής ανάφλεξης, μέσα στην MEK, η οποία συνήθως ξεκινάει από τον χώρο που το μίγμα της καύσης εισάγεται στους κυλίνδρους. Το «κύμα» αυτό στη συνέχεια μπορεί να επεκταθεί από τις ανοιχτές βαλβίδες εισαγωγής της MEK και να επηρεάσει την υπόλοιπη ποσότητα του μίγματος καύσης το οποίο υπάρχει μέσα στους αυλούς εισαγωγής και το οποίο δεν έχει εισροφηθεί ακόμα από τους κυλίνδρους της. Στην καλύτερη περίπτωση, η αλυσιδωτή αυτή ανάφλεξη προκαλεί την ασταθή και θορυβώδη λειτουργία της MEK, η οποία συνήθως συνεπάγεται και τη διακοπή της λειτουργίας της. Στην χειρότερη όμως περίπτωση, η αλυσιδωτή αυτή ανάφλεξη μπορεί να οδηγηθεί σε τόσο μεγάλη κλιμάκωση, ώστε το μίγμα της καύσης να αναφλεγεί σε όλη την έκταση της μάζας του, με αποτέλεσμα την ολική καταστροφή της MEK μέσω έκρηξης.

Ένας τρόπος περιορισμού του φαινομένου "backfire" μέσα σε μία MEK υδρογόνου, είναι να ψεκαστεί το μίγμα της καύσης με ποσότητα νερού, κατά την φάση που εισάγεται μέσα στους κυλίνδρους. Τυπικά, ψεκάζοντας το μίγμα με νερό σε αναλογία (νερό / υδρογόνο μίγματος καύσης) = 4, οδηγούμαστε σε αρκετά αποδεκτά αποτελέσματα. Επειδή όμως η συγκεκριμένη μέθοδος είναι δύσκολο να εφαρμοστεί στη πράξη (λόγω της δυσκολίας που υπάρχει να ελεγχθεί η τελική περιεκτικότητα σε νερό του μίγματος της καύσης που ψεκάζεται), έχει αναπτυχθεί και εφαρμοστεί με αρκετή επιτυχία μια πιο πρακτική μέθοδος. Η μέθοδος αυτή στηρίζεται στο γεγονός, ότι όταν ο λόγος (υδρογόνου / αέρα) του μίγματος καύσης γίνει πολύ μικρός (περίπου υποδιπλάσιος του στοιχειομετρικού), το φαινόμενο "backfire" μπορεί να περιοριστεί αρκετά αποτελεσματικά και «εν τη γενέσει του». Βέβαια, αυτή η μέθοδος έχει και την αρνητική της πλευρά, μιας και παρόλο ότι η καύση του υδρογόνου σε MEK μπορεί να γίνει αποτελεσματικά και με «φτωχά» μίγματα καύσης, η ισχύς που παράγεται κατά την καύση των μιγμάτων

αυτών είναι αναπόφευκτα μειωμένη σε σχέση με αυτή που θα είχε παραχθεί εάν αυτά καίγονταν στοιχειομετρικά. Υπάρχει όμως από την άλλη μεριά και η δυνατότητα, η χαμένη αυτή ισχύς να ανακτηθεί κατά ένα σημαντικό από την κατάλληλη αναπροσαρμογή του χρονισμού ψεκασμού του μίγματος καύσης και την αναπροσαρμογή του χρονισμού ανάφλεξης αυτού μέσα στον χώρο καύσης της MEK [82].

6.4) Συστήματα ψεκασμού καυσίμου των MEK υδρογόνου

Λόγω της αυξημένης πιθανότητας που παρουσιάζουν οι MEK υδρογόνου να εμφανίσουν το φαινόμενο "backfire" κατά την λειτουργία τους και της αναπόφευκτης, λόγω αυτού ρύθμισής τους με «φτωχά» μίγματα καύσης, οι διάφορες προσπάθειες που γίνονται σήμερα για την βελτίωση της κατασκευής τους, επικεντρώνονται κυρίως στην εξέλιξη των συστημάτων προετοιμασίας του μίγματος καύσης τους, έτσι ώστε να μην εμφανίζεται συχνά το φαινόμενο "backfire". Βασικό ρόλο στην ανάπτυξη των συγκεκριμένων συστημάτων διαδραματίζουν τα **ακροφύσια ψεκασμού (injectors)** του μίγματος καύσης τα οποία, όπως έχει διαπιστωθεί, θα πρέπει να έχουν διαφορετικό σχεδιασμό από αυτά που χρησιμοποιούνται στις συμβατικές MEK. Κι αυτό, γιατί στις MEK υδρογόνου το μίγμα της καύσης τους (υδρογόνο – αέρας) χαρακτηρίζεται από αισθητά μικρότερη πυκνότητα από το μίγμα καύσης των συμβατικών MEK, με αποτέλεσμα τα ακροφύσια ψεκασμού να πρέπει να το διοχετεύουν μέσα στους χώρους καύσης σε αρκετά μεγαλύτερους όγκους ανά κύκλο καύσης του.

Σήμερα δεν έχει ακόμα καταστεί δυνατό να αναπτυχθούν ειδικά σχεδιασμένα ακροφύσια ψεκασμού για τις διάφορες MEK υδρογόνου που χρησιμοποιούνται σε πρακτικές εφαρμογές. Αντίθετα, σ' αυτές εφαρμόζονται κατά πλείστον τα ακροφύσια ψεκασμού που χρησιμοποιούνται στις MEK φυσικού αερίου. Τα ακροφύσια αυτά προσεγγίζουν αρκετά, αλλά όχι απόλυτα, τις αυξημένες απαιτήσεις των MEK υδρογόνου για παροχή καυσίμου, μιας και το φυσικό αέριο, ως γνωστόν είναι κι αυτό αρκετά αραιό σαν αέριο, αλλά όχι τόσο αραιό όσο το υδρογόνο. Η χρησιμοποίηση όμως των συγκεκριμένων ακροφυσίων σε MEK υδρογόνου έχει και ένα πιο σοβαρό μειονέκτημα, το οποίο συνίσταται στη μείωση του χρόνου ζωής τους, λόγω της ανεπαρκούς λίπανσής τους κατά τη λειτουργία τους. Κι αυτό γιατί, ενώ στις MEK φυσικού αερίου οι εσωτερικές τους επιφάνειες δέχονται πάντα κάποια ποσότητα λιπαντικού ελαίου από το φυσικό αέριο που ψεκάζουν, στις MEK υδρογόνου το υδρογόνο που ψεκάζουν είναι εντελώς «ξηρό». Το λιπαντικό έλαιο που δέχονται στις MEK φυσικού αερίου, προέρχεται από τις εσωτερικές μικροδιαρροές των συμπιεστών που υπάρχουν μέσα σ' αυτές και το οποίο χρησιμοποιείται για τη λίπανσή τους. Αντίθετα, στις

MEK υδρογόνου, οι συμπιεστές είναι κατασκευασμένοι έτσι ώστε να είναι σχεδόν απόλυτα αεροστεγείς, μιας και υπάρχει ο φόβος διαρροής του υδρογόνου προς «θερμά» σημεία της MEK (εκδήλωση του φαινομένου "backfire"). Έτσι το λιπαντικό έλαιο που υπάρχει μέσα σ' αυτούς δεν μπορεί να διαρρεύσει προς τα ακροφύσια ψεκασμού τους, με αποτέλεσμα το μίγμα της καύσης να μην λιπαίνεται αρκετά. Επιπλέον, μέχρι σήμερα δεν έχει ακόμα καταστεί δυνατό να αναπτυχθούν κατάλληλα αυτόματα συστήματα λίπανσης των μιγμάτων καύσης των MEK υδρογόνου, με αποτέλεσμα τα ακροφύσια ψεκασμού τους να παρουσιάζουν το συγκεκριμένο πρόβλημα που αναφέραμε παραπάνω. Γενικά στις MEK (υδρογόνου ή συμβατικών καυσίμων), τα διάφορα ακροφύσια ψεκασμού που έχουν αναπτυχθεί μέχρι σήμερα είναι δύο βασικών κατηγοριών:

1. Τα ακροφύσια «έμμεσου» ψεκασμού, τα οποία ψεκάζουν το μίγμα της καύσης μέσα στους αυλούς εισαγωγής των κυλίνδρων τους.
2. Τα ακροφύσια «άμεσου» ψεκασμού, τα οποία ψεκάζουν το μίγμα της καύσης απευθείας μέσα στους κυλίνδρους τους.

Στις MEK υδρογόνου, ο ψεκασμός του μίγματος καύσης με «άμεσο» τρόπο δεν έχει εξελιχθεί ακόμα σε ικανοποιητικό βαθμό και ο «άμεσος» ψεκασμός δεν εφαρμόζεται ακόμα πρακτικά. Αντίθετα, ο ψεκασμός με «έμμεσο» τρόπο έχει εξελιχθεί περισσότερο και έτσι χρησιμοποιείται συνήθως στις περισσότερες πρακτικές εφαρμογές. Στο μέλλον πάντως, τα ακροφύσια «άμεσου» ψεκασμού φαίνεται τελικά ότι θα αντικαταστήσουν αυτά του «έμμεσου» ψεκασμού, μιας και η βελτίωσή τους προχωράει με ικανοποιητικούς ρυθμούς. Ο «άμεσος» τρόπος ψεκασμού του μίγματος καύσης μέσα σε μία MEK υδρογόνου (και γενικότερα μέσα σε μία οποιαδήποτε MEK) προσφέρει κάποια σημαντικά πλεονεκτήματα έναντι του «έμμεσου» ψεκασμού. Τα πλεονεκτήματα αυτά μπορούν να συνοψιστούν ως εξής:

1. Ο «άμεσος» ψεκασμού οδηγεί σε σχεδόν πλήρη εξαφάνιση του φαινομένου "backfire", αφού κατά τη χρησιμοποίησή του το μίγμα της καύσης ψεκάζεται απευθείας μέσα στους κυλίνδρους των MEK (και εφόσον οι βαλβίδες εισαγωγής εκεί έχουν κλείσει) με αποτέλεσμα να είναι σχεδόν μηδενική η πιθανότητα να δημιουργηθεί αλυσιδωτό κύμα καύσης στο σύνολο του εσωτερικού της MEK.
2. Με τη χρήση του «άμεσου» ψεκασμού μπορούμε να πετύχουμε μέχρι και 15% μεγαλύτερη παραγωγή έργου ανά κυβικό εκατοστό από το μίγμα καύσης (το έργο αυτό εκφράζεται μέσω της **ενδεικνυόμενης**

μέσης ενεργού πίεσής του – Indicated Mean Effective Pressure ή IMEP) συγκρινόμενο με το έργο που παράγεται κατά τη χρησιμοποίηση του «έμμεσου» ψεκασμού. Η μεγαλύτερη αυτή παραγωγή έργου οφείλεται κυρίως στον περιορισμό της ποσότητας του αέρα που χρησιμοποιείται στο μίγμα της καύσης μέσα στους κυλίνδρους των MEK, μιας και κατά τον «άμεσο» ψεκασμό ένα μέρος της ποσότητας αυτής αντικαθίσταται από το εκάστοτε καύσιμο (π.χ. υδρογόνο) [82].

6.5)Βαθμός απόδοσης των MEK υδρογόνου

Κατά την εξέταση του βαθμού απόδοσης μιας MEK (υδρογόνου ή συμβατικών ορυκτών καυσίμων), τα δύο χαρακτηριστικά της λειτουργίας της που μας ενδιαφέρουν περισσότερο είναι τα εξής:

1. Ο **λόγος συμπίεσης**, δηλαδή ο λόγος του μεγαλύτερου δυνατού όγκου που μπορεί να καταλάβει ο θάλαμος καύσης της – όταν το έμβολο αυτού βρίσκεται στο χαμηλότερο σημείο της διαδρομής του – προς τον μικρότερο δυνατό όγκο του – όταν δηλαδή το έμβολο βρίσκεται στο ανώτερο σημείο της διαδρομής του.
2. Η **(%) κ.β. σύσταση** του μίγματος καύσης σε «καθαρό» καύσιμο και ατμοσφαιρικό αέρα, καθώς αυτό καταναλώνεται στον θάλαμο της καύσης.

Αν υπολογίσουμε πρακτικά τον βαθμό απόδοσης μιας οποιασδήποτε MEK για διαφορετικά καύσιμα (π.χ. υδρογόνο, πετρέλαιο, βενζίνη, φυσικό αέριο κ.λ.π.), χρησιμοποιώντας όμως για κάθε καύσιμο τους ίδιους λόγους συμπίεσης και τις ίδιες % κ.β. συστάσεις των αντίστοιχων μιγμάτων καύσης τους, θα συμπεράνουμε, ότι η απόδοση αυτής στην ουσία δεν αποκλίνει ιδιαίτερα για τα διάφορα χρησιμοποιούμενα καύσιμα. Βεβαίως υπάρχει μια μικρή απόκλιση μεταξύ της απόδοσης της MEK για λειτουργία με υδρογόνο σε σχέση με τη λειτουργία της με τα υπόλοιπα καύσιμα (η απόδοσή της για λειτουργία με υδρογόνο είναι ελαφρώς μεγαλύτερη), αλλά η απόκλιση αυτή δεν είναι τόσο μεγάλη ώστε να δικαιολογείται "a priori" η χρησιμοποίηση του υδρογόνου σαν καυσίμου της.

Υπολογίζοντας τώρα τον βαθμό απόδοσης μιας τυχαίας MEK για τα ίδια, όπως και πριν, καύσιμα αλλά με διαφορετικούς αυτή τη φορά λόγους συμπίεσης και με διαφορετικές % κ.β. συστάσεις των μιγμάτων καύσης μπορούμε να παρατηρήσουμε, ότι στην περίπτωση που η MEK καταναλώνει υδρογόνο αποδίδει μεγαλύτερους βαθμούς απόδοσης απ’

ότι κατά τη λειτουργία της με άλλα καύσιμα, έχοντας παράλληλα σημαντικά μικρότερους λόγους συμπίεσης και καταναλώνοντας μίγματα καύσης με πολύ μικρότερες % κ.β. συστάσεις σε βασικό καύσιμο. Αυτό σημαίνει, ότι γενικά, κάθε MEK υδρογόνου, μπορεί να παράγει την ίδια (ή και υψηλότερη) ισχύ με μία οποιαδήποτε MEK ορυκτών καυσίμων, με τη διαφορά ότι το πετυχαίνει αυτό καταναλώνοντας πολύ μικρότερες ποσότητες καυσίμου (δηλαδή υδρογόνου). Το συμπέρασμα επομένως που προκύπτει για τις MEK υδρογόνου είναι, ότι σαν διατάξεις παραγωγής ενέργειας είναι πολύ οικονομικότερες (έχουν πολύ μικρότερη κατανάλωση καυσίμου) από τις συμβατικές MEK ορυκτών καυσίμων, συνδυάζοντας παράλληλα την ισάξια (ή και υψηλότερη) αποδοτικότητα σε παραγωγή ισχύος σε σχέση μ' αυτές [82].

6.6) Κυψέλες καυσίμου – MEK υδρογόνου – MEK ορυκτών καυσίμων

Όπως έχουμε αναφέρει, το υδρογόνο μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν πηγή ενέργειας, τόσο σε MEK, όσο και σε κυψέλες καυσίμου. Στην περίπτωση των MEK, η έρευνα που σχετίζεται σήμερα με τη χρησιμοποίησή του σ' αυτές, προσανατολίζεται κυρίως στον τομέα των μεταφορών και ιδιαίτερα σ' αυτόν των επιβατικών οχημάτων. Σε αντίθεση, η έρευνα και ανάπτυξη της τεχνολογίας των κυψελών καυσίμου έχει πλέον επεκταθεί και σε διάφορους άλλους τομείς εκτός αυτού των μεταφορών, όπως για παράδειγμα στον τομέα της παραγωγής της ηλεκτρικής ενέργειας, της συμπαραγωγής της ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας, στην αποκεντρωμένη παραγωγή ισχύος (π.χ. στη βιομηχανία), στις εφαρμογές μικρής ισχύος (φωταγωγήση απομακρυσμένων περιοχών, ταμπέλες δρόμων, σταθμοί επικοινωνιών, μετεωρολογικοί σταθμοί κ.λ.π.), στις φορητές ηλεκτρονικές συσκευές (φορητά τηλέφωνα, Laptop, κάμερες, φορητές συσκευές ήχου κ.λ.π.), στις διαστημικές εφαρμογές κ.α..

Για να καταφέρει να γίνει στο μέλλον εφικτή η μαζικής κλίμακας χρήση του υδρογόνου σε ενεργειακές διατάξεις, θα πρέπει καταρχήν να εξασφαλιστεί ότι τα διάφορα χαρακτηριστικά των μελλοντικών του συσκευών θα παρουσιάζουν τις ίδιες ή και καλύτερες επιδόσεις σε σχέση με τις συσκευές των συμβατικών ορυκτών καυσίμων, δηλαδή την ίδια ή μεγαλύτερη παραγωγή ισχύος και αποδοτικότητα, παρόμοια ή μικρότερη κατανάλωση καυσίμου, αυξημένη αξιοπιστία και ασφάλεια.

Επίσης είναι προφανές, ότι η μαζική παραγωγή των μελλοντικών ενεργειακών διατάξεων του υδρογόνου θα καθοριστεί σε σημαντικό βαθμό και από την ικανότητα αυτών να παράγονται μαζικά και με οικονομικά βιώσιμο τρόπο, δηλαδή φθηνά και ανταγωνιστικά όπως και οι τωρινές ενεργειακές διατάξεις των ορυκτών καυσίμων. Τέλος, άμεση

επιρροή στην ικανότητά τους για μαζική παραγωγή θα διαδραματίσει και η δυνατότητα να κατασκευαστούν σε βιομηχανική κλίμακα, δηλαδή κάτω από ένα «καθεστώς» παραγωγής που θα διέπεται από εργονομικότητα και προτυποποίηση.

Αρκετές από αυτές τις προϋποθέσεις παραγωγής των μελλοντικών διατάξεων υδρογόνου έχουν σήμερα ήδη επιτευχθεί. Οι περισσότερες από αυτές που παράγονται σήμερα χαρακτηρίζονται από υψηλή απόδοση ισχύος και παραγωγή αυτής, σημαντική οικονομία στην κατανάλωση καυσίμου και αρκετή ασφάλεια και αξιοπιστία. Υπάρχει όμως ένα αρνητικό σημείο στην ανάπτυξη της τεχνολογίας τους, το οποίο συνίσταται στο επιβαρημένο ακόμα κόστος κατασκευής και λειτουργίας τους. Τα όλο και περισσότερα όμως νέα δεδομένα που προκύπτουν από την ανάπτυξη της τεχνολογίας τους (π.χ. ανάπτυξη νέων υλικών για την οικονομικότερη και ασφαλέστερη αποθήκευση του υδρογόνου, βελτίωση των διαφόρων υλικών κατασκευής των κυψελών καυσίμων με ταυτόχρονη μείωση του κόστους κατασκευής αυτών, εξέλιξη του «άμεσου» ψεκασμού του υδρογόνου σε MEK κ.λ.π.), δίνουν αισιόδοξα μηνύματα για το μέλλον τους και την εξάλειψη των αρνητικών παραγόντων που εμποδίζουν προς το παρόν την ευρεία εξάπλωσή τους. Το πρόβλημα που μπορεί να τεθεί σήμερα σαν προβληματισμός είναι αφενός το σε ποιο από τα δύο είδη ενεργειακών διατάξεων υδρογόνου (MEK ή κυψέλες καυσίμου) θα πρέπει να στραφεί η προσπάθεια της επιστημονικής έρευνας και αφετέρου εάν είναι πράγματι δυνατό να αντικατασταθούν μελλοντικά σε εκτεταμένη κλίμακα οι διάφορες MEK ορυκτών καυσίμων από τις ενεργειακές διατάξεις του υδρογόνου (χωρίς περαιτέρω πρακτικά προβλήματα).

Όπως έχουμε αναφέρει, οι διάφοροι τύποι κυψελών καυσίμου παρουσιάζουν γενικά μεγαλύτερο βαθμό απόδοσης από όλες τις MEK, είτε αυτές λειτουργούν με ορυκτά καύσιμα είτε με υδρογόνο. Επιπλέον, οι δυνατότητες των διαφόρων τύπων κυψελών καυσίμου για εξέλιξη και βελτίωση, εκ των πραγμάτων, είναι μεγαλύτερες από αυτές των MEK υδρογόνου ή των συμβατικών καυσίμων, μιας και αυτές έχουν πολύ μεγαλύτερες θεωρητικές δυνατότητες για μετατροπή και αποδοτικότητα παραγωγής της ενέργειας (βλ. και 2ο θερμοδυναμικό θεώρημα του Carnot § 5.4.1). Εκτός από αυτό, οι διάφορες περιβαλλοντικές ωφέλειες που προκύπτουν από τη μαζική χρησιμοποίηση αυτών είναι αρκετά μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες των MEK υδρογόνου και προφανώς μεγαλύτερες από αυτές των MEK ορυκτών καυσίμων. Το τελευταίο αυτό στοιχείο είναι αρκετά σημαντικό, μιας και οι διάφορες κλιματικές αλλαγές που έχουν συντελεστεί ήδη στη Γη κάνουν επιτακτική την ανάγκη για ριζική μείωση των αέριων ρυπογόνων ουσιών που εκπέμπονται σήμερα από τον άνθρωπο προς την ατμόσφαιρα. Επομένως, το μοναδικό ίσως αρνητικό σημείο που υφίσταται ακόμα κατά τη

μελλοντική χρησιμοποίηση των κυψελών καυσίμου σε μαζική κλίμακα, είναι το σχετικά επιβαρημένο κόστος λειτουργίας τους που ακόμα υπάρχει και το οποίο τις εμποδίζει να αναπτυχθούν ως προς τις ενεργειακές τους εφαρμογές.

Δύο είναι οι κύριοι τομείς που θα καθορίσουν την μελλοντική επικράτηση των κυψελών καυσίμου σαν κύρια τμήματα των ενεργειακών διατάξεων του ανθρώπου. Ο ένας αφορά τον τομέα ανάπτυξης των υλικών κατασκευής τους, ο οποίος, όπως αναφέραμε, σήμερα έχει αρχίσει να βελτιώνεται αισθητά (ιδιαίτερα μέσω της εφαρμογής της νανοεπιστήμης). Ο δεύτερος έχει να κάνει με την επέκταση και διεύρυνση του δικτύου παραγωγής και διανομής του υδρογόνου, ο οποίος, για διάφορους λόγους, βρίσκεται ακόμα σε πρωταρχικό θα λέγαμε στάδιο. Η σημαντικότερη αιτία γι' αυτό είναι τα διάφορα οικονομικά και πολιτικά συμφέροντα που υπάρχουν από τη χρησιμοποίηση του πετρελαίου και των υπολοίπων ορυκτών καυσίμων σαν βασικά ενεργειακά μέσα της κοινωνίας μας, μιας και αυτή βασίζεται κατά πλείστον σ' αυτά για τη λειτουργία της. Παρόλο που για παράδειγμα και οι ίδιες οι μεγάλες πετρελαϊκές εταιρίες έχουν αντιληφτεί το γεγονός της εξάντλησης του πετρελαίου στο άμεσο μέλλον και μάλιστα χρηματοδοτούν εν μέρει την έρευνα του υδρογόνου και των διαφόρων άλλων ΑΠΕ, προς το παρόν δεν είναι διατεθειμένες να εγκαταλείψουν ευρέως το πετρέλαιο σαν βασικό οικονομικό τους έσοδο, όσο αυτό τους αποφέρει τεράστια κέρδη. Αυτό προφανώς επηρεάζει άμεσα και τις πολιτικές ηγεσίες των αναπτυγμένων κρατών, οι οποίες κι αυτές προσαρμόζουν κατάλληλα την ενεργειακή τους πολιτική, όντας εξαρτημένες σε κάποιο βαθμό από τις πρώτες (μέσω της χρηματοδότησης). Παρολαυτά, ο σύγχρονος άνθρωπος, κυρίως σε ατομικό επίπεδο, καθώς και σε επίπεδο φορέων, έχει αρχίσει να πιέζει αισθητά τις κυβερνήσεις του για ένα πιο καθαρό φυσικό περιβάλλον και μια πιο βιώσιμη εξάρτηση του πολιτισμού απ' αυτό, γεγονός που μελλοντικά δεν μπορεί παρά να έχει σημαντική επίδραση στα μέτρα που λαμβάνουν οι κυβερνήσεις του γι' αυτό.

Με βάση τα παραπάνω μπορούμε τελικά να πούμε, ότι η μελλοντική εφαρμογή του υδρογόνου (αλλά και των λοιπών ΑΠΕ) σίγουρα θα αρχίσει να επεκτείνεται, με αποτέλεσμα οι συμβατικές ενεργειακές τεχνολογίες των ορυκτών καυσίμων που χρησιμοποιούνται σήμερα σταδιακά να αρχίσουν να υπερκεράζονται από αυτές. Μεταξύ των διαφόρων εναλλακτικών τεχνολογιών παραγωγής ενέργειας, η τεχνολογία του υδρογόνου (ιδιαίτερα αυτή των κυψελών καυσίμου) παρουσιάζει αυξημένες πιθανότητες να επικρατήσει τελικά σε ευρύτερη κλίμακα στο μέλλον και να αποτελέσει τον κύριο τρόπο παραγωγής ενέργειας για την ανθρωπότητα στο μέλλον. Με τα σημερινά όμως δεδομένα που παρουσιάζει η λειτουργία της παγκόσμιας ενεργειακής

οικονομίας, αλλά και βάσει των διαφόρων αντικειμενικών δυσκολιών που υπάρχουν προς το παρόν για την ανάπτυξη των κυψελών καυσίμου, για τα επόμενα 20 με 30 χρόνια περίπου δεν προβλέπεται η μαζική χρησιμοποίηση αυτών [82]. Αυτό σημαίνει, ότι οι ενεργειακές απαιτήσεις που παρουσιάζει η ανθρωπότητα θα συνεχίσουν να καλύπτονται στο χρονικό αυτό διάστημα από τις υπάρχουσες συμβατικές ενεργειακές μηχανές, μέχρι οι κυψέλες καυσίμου μπορέσουν να αρχίσουν σταδιακά να διεκδικούν ένα μεγαλύτερο μερίδιο στη λειτουργία της παγκόσμιας ενεργειακής οικονομίας. Παράλληλα η χρησιμοποίηση του υδρογόνου σαν ενεργειακό καύσιμο των ΜΕΚ κυρίως σε μεταφορικά οχήματα, θα συντελέσει κι αυτή στην επικράτηση της ενεργειακής του οικονομίας, δίνοντας ώθηση σε διάφορους τομείς αυτής όπως είναι η ανάπτυξη και επέκταση του δικτύου διανομής και παραγωγής του [82].

6.7) Πρακτικά παραδείγματα εφαρμογής της ενεργειακής τεχνολογίας του υδρογόνου

Στο τέλος αυτής της εργασίας παρατίθενται ορισμένα πρακτικά παραδείγματα εφαρμογής της ενεργειακής τεχνολογίας του υδρογόνου (βλ. επόμενες σελίδες). Ο λόγος γι' αυτό είναι για να δειχτεί, ότι η ενεργειακή τεχνολογία του υδρογόνου είναι μια λύση εφικτή και πρακτικά εφαρμόσιμη:



Σχήμα 7.1: Το υβριδικό μοντέλο FCX Concept της Honda κινούμενο μέσω κυψελών PEMFC [84].



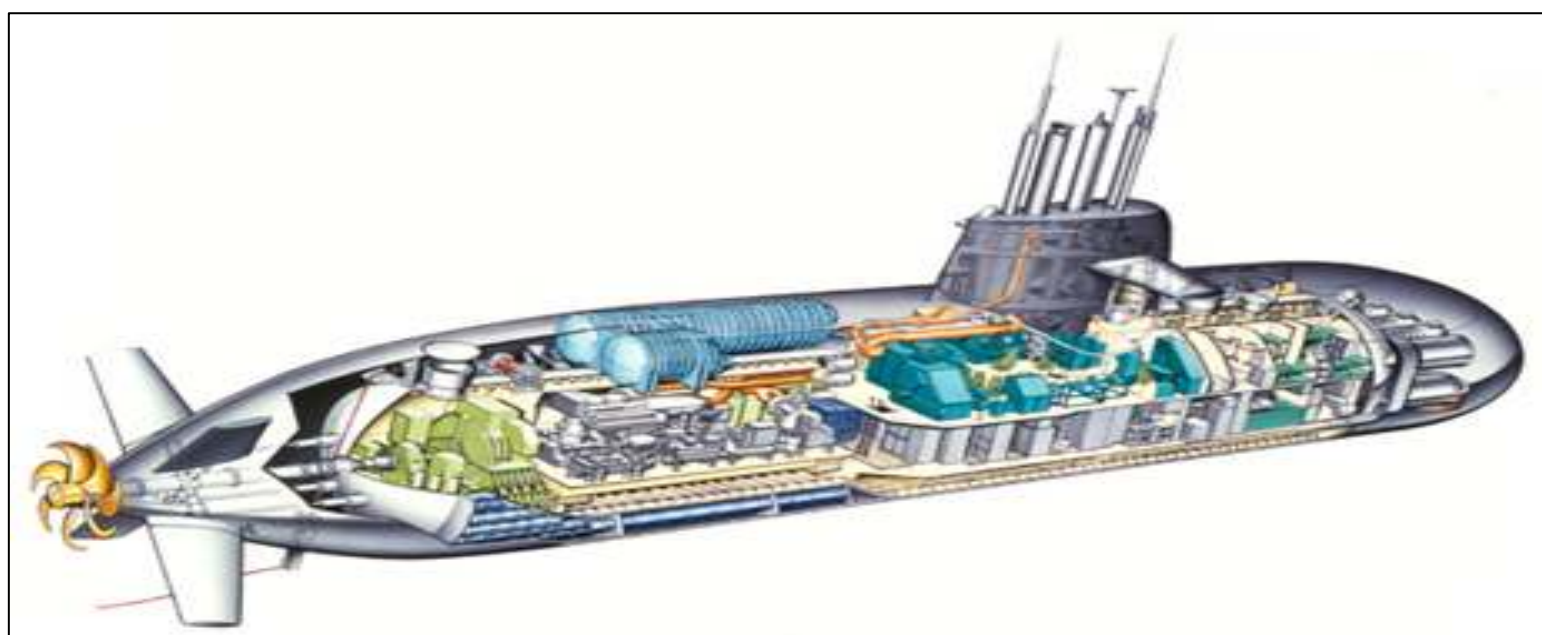
Σχήμα 7.2: Πρωτότυπο μεταφορικού οχήματος εργασίας της Toyota κινούμενο μέσω κυψελών (PEMFC) [85].



Σχήμα 7.3: Αστικό επιβατικό λεωφορείο επίδειξης μήκους 12m κινούμενο με κυψέλες υδρογόνου (PEMFC) και ηλεκτρικές μπαταρίες τύπου NiMH, που κατασκευάστηκε από την εταιρία MAN στα πλαίσια του προγράμματος ARGEMUC και τέθηκε σε λειτουργία τον Μάιο του 2004 στο αεροδρόμιο του Μονάχου της Γερμανίας [86].



Σχήμα 7.4: Αστικό επιβατικό λεωφορείο της εταιρίας MAN κινούμενο με ΜΕΚ υδρογόνου που τέθηκε σε κυκλοφορία το 2006/2007 στο Μόναχο της Γερμανίας, ως μέρος του ευρωπαϊκού προγράμματος HyFLEET:CUTE [87].



Σχήμα 7.5: Πρωτότυπο υποβρυχίου του Γερμανικού ναυτικού που αναπτύχθηκε στα πλαίσια του ερευνητικού προγράμματος "Submarine 214 class" και μικρογραφία του εσωτερικού του στην κάτω εικόνα. Το υποβρύχιο αυτό κινείται από κυψέλες καυσίμου υδρογόνου τύπου PEMFC 120 kWe το οποίο αποθηκεύεται σε μεταλλικά υδρίδια και από ηλεκτρικές μπαταρίες. Μέχρι στιγμής έχουν κατασκευαστεί 4 παρόμοια υποβρύχια για το Γερμανικό Ναυτικό, ενώ προγραμματίζεται η κατασκευή και άλλων για εξαγωγή. [88].



Σχήμα 7.3: Υβριδική μονάδα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας της Siemens-Westinghouse ισχύος 220 KW, που συνδυάζει κυψέλες καυσίμου τύπου SOFC με αεριοστρόβιλο. Είναι η πρώτη του είδους της στον κόσμο [89].



Σχήμα 7.4: Υδρογονοκίνητο ταχύπλοο κινούμενο με κυψέλες καυσίμου τύπου PEMFC συνολικής ισχύος 800W που κατασκευάστηκε από την εταιρία Zebotec GmbH και άλλους συμπαραγωγούς στη Γερμανία. Το υδρογόνο που χρησιμοποιεί αποθηκεύεται σε στερεά μεταλλικά υδρίδια ενώ το ίδιο αναπτύσσει μέγιστη ταχύτητα 8 κόμβων [90].



Σχήμα 7.5: Κινητό τηλέφωνο μικροκυψέλης καυσίμου υδρογόνου μαζί με συσκευή «αναμόρφωσης» νερού σε υδρογόνο που αναπτύχθηκε από το Ερευνητικό κέντρο Fuel Cell Development Information Center (FCDIC) στην Ιαπωνία [91] .



Σχήμα 7.7: Σταθμός ανεφοδιασμού υδρογόνου στο αιολικό πάρκο της Κερατέας – Αττικής στην Ελλάδα (έχει την δυνατότητα παραγωγής υδρογόνου με καθαρότητα μέχρι και 99,999% και υπό πίεση 220bar) [92].



Σχήμα 7.6: Μονοθέσιο επιβατικό αεροπλάνο που αναπτύχθηκε από τη NASA και διάφορες άλλες συμμετέχοντες εταιρίες, κινούμενο μέσω ενέργειας υδρογόνου [93].

Αναφορές

[1] ecocrete.gr, Οκτώβριος 2005, «Περιεχόμενο και κανονιστική σημασία της αιφόρου ανάπτυξης», διαθέσιμο στο διαδίκτυο στη διεύθυνση:

http://www.ecocrete.gr/index.php?option=com_content&task=view&id=1899&Itemid=82

[2] Νόμος και Φύση, Νοέμβριος 2004, «Δίκαιο Περιβάλλοντος και Αειφόρου Ανάπτυξης – Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας. Η εναλλακτική τεχνολογία για ένα αειφόρο μέλλον», διαθέσιμο στο διαδίκτυο στη διεύθυνση:

http://www.nomosphysis.org.gr/articles.php?artid=353&lang=1&catid=1#_ftnref4.

[3] Μιλτιάδης Τσοσκούνoglou, «ΕΒΕΑ, 21 Σεπτεμβρίου 2006 – «Η γεωλογική διάσταση: τελειώνει το πετρέλαιο;», διαθέσιμο στο διαδίκτυο στη διεύθυνση:

www.ellinikietairia.gr/media/pdf/tsoskounoglou.pdf

[4] Ανδρέας Παυλικκάς, «Πετρέλαιο – Ποιοι κερδίζουν, Ποιοι χάνουν», διαθέσιμο στο διαδίκτυο στη διεύθυνση:

http://www.apavlikkas.com/greek/index.php?article_id=103

[5] Wikipedia, «Παγκόσμια θέρμανση», διαθέσιμο στο διαδίκτυο στη διεύθυνση:

http://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A0%CE%B1%CE%B3%CE%BA%CF%8C%CF%83%CE%BC%CE%B9%CE%B1_%CE%B8%CE%AD%CF%81%CE%BC%CE%B1%CE%BD%CF%83%CE%B7.

[6] Wikipedia, «Υδρογόνο», διαθέσιμο στο διαδίκτυο στη διεύθυνση:

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

[7] Argonne National Laboratory, Center for Energy, Environmental, and Economic Systems Analysis, "Assessing Current, Near-term, and Long-term U.S. Hydrogen Markets", διαθέσιμο στο διαδίκτυο στη διεύθυνση:

http://www.dis.anl.gov/ceeesa/programs/hydrogen_markets.html

[8] ΕΚΠΑΑ, Νοέμβριος 2003, «Ενέργεια, περιβάλλον και επιχειρηματικότητα - Προτάσεις για τον ενεργειακό τομέα στον ελληνικό χώρο», διαθέσιμο στο διαδίκτυο στη διεύθυνση:

www.envirohelp.net/greece/processes/documents/Energy_Environment.pdf

[9] hy2.gr, «Φυσικές ιδιότητες υδρογόνου», διαθέσιμο στο διαδίκτυο στη διεύθυνση:

<http://www.hy2.gr/reference.php?item=5>

[10] hy2.gr, «Χημικές ιδιότητες υδρογόνου», διαθέσιμο στο διαδίκτυο στη διεύθυνση:

<http://www.hy2.gr/reference.php?item=6>

[11] Phase Diagrams Of Pure Substances, διαθέσιμο στο διαδίκτυο στη διεύθυνση:

<http://www.chemguide.co.uk/physical/phaseeqia/phasediags.html>

[12] National Aeronautics and Space Administration (NASA), July 25 2005, "Safety Standard For Hydrogen And Hydrogen Systems - Guidelines for Hydrogen System Design, Materials Selection, Operations, Storage, and Transportation", διαθέσιμο στο διαδίκτυο στη διεύθυνση:

www.hq.nasa.gov/office/codeq/doctree/canceled/871916.pdf

[13] hy2.gr, «Παρασκευή και χρήσεις υδρογόνου», διαθέσιμο στο διαδίκτυο στη διεύθυνση:

<http://www.hy2.gr/reference.php?item=7>

[14] hy2.gr, «Το υδρογόνο ως φορέας ενέργειας», διαθέσιμο στο διαδίκτυο στη διεύθυνση:

<http://www.hy2.gr/reference.php?item=10>

[15] Νικόλαος Ρωμανός, «Το Αυτοκίνητο του Μέλλοντος κινούμενο με Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας (Α.Π.Ε.)», διαθέσιμο στο διαδίκτυο στη διεύθυνση:

http://library.tee.gr/digital/m2102/m2102_romanos.pdf

[16] J. Rifkin, "Η οικονομία του Υδρογόνου (Η Δημιουργία του Παγκόσμιου Ενεργειακού Ιστού και η Ανακατανομή της Εξουσίας στη Γη, Η επόμενη Μεγάλη Οικονομική Επανάσταση)", Αθήνα 2003, Εκδόσεις Λιβάνη

[17] ΤΕΕ Μήλου, «Σύγκριση H_2 με άλλους ενεργειακούς φορείς», διαθέσιμο στο διαδίκτυο στη διεύθυνση:

<http://tee-milou.kyk.sch.gr/daidalos2005/CompareH2.htm>

[18] Εγκυκλοπαίδεια Πάπυρος – Larus Britannica, Αθήνα 1992

[19] hySolutions, " Hamburgs Antrieb Wasserstoff - Projekte", διαθέσιμο στο διαδίκτυο στη διεύθυνση:

<http://www.hysolutions-hamburg.de/index.php?id=20>

[20] hy2.gr, «Πλεονεκτήματα έναντι συμβατικών πηγών ενέργειας», διαθέσιμο στο διαδίκτυο στη διεύθυνση:

<http://www.hy2.gr/reference.php?item=11>

[21] hy2.gr, «Μειονεκτήματα έναντι συμβατικών πηγών ενέργειας», διαθέσιμο στο διαδίκτυο στη διεύθυνση:

<http://www.hy2.gr/reference.php?item=12>

[22] Alibrando, M., H.S. Hahm and E.E. Wolf, 1997, "Partial oxidation of methane to syngas on a Rh/TiO₂ catalyst in a fast flow porous membrane reactor", J.C. Baltzer., Science Publishers.

[23] hy2.gr, «Αεριοποίηση και πυρόλυση βιομάζας», διαθέσιμο στο διαδίκτυο στη διεύθυνση:

<http://www.hy2.gr/reference.php?item=145>

[24] www.sciencenews.gr, «Παραγωγή υδρογόνου», διαθέσιμο στο διαδίκτυο στη διεύθυνση:

<http://www.sciencenews.gr/afieromata/ydrogono/ydrogono2.asp>

[25] Wikipedia, «Ηλεκτρόλυση», διαθέσιμο στο διαδίκτυο στη διεύθυνση:

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

[26] hy2.gr, «Ηλεκτρόλυση νερού», διαθέσιμο στο διαδίκτυο στη διεύθυνση:

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

[27] hy2.gr, «Φωτοηλεκτρόλυση», διαθέσιμο στο διαδίκτυο στη διεύθυνση:

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

[28] hy2.gr, «Διανομή υδρογόνου», διαθέσιμο στο διαδίκτυο στη διεύθυνση:

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

[29] Sciencenews.gr, «Διανομή υδρογόνου», διαθέσιμο στο διαδίκτυο στη διεύθυνση:

<http://www.sciencenews.gr/afieromata/ydrogono/ydrogono3.asp>

[30] H2 Filling Stations Worldwide, διαθέσιμο στο διαδίκτυο στη διεύθυνση:

<http://www.h2stations.org/overview/fillingdata/filling149.html>

[31] H2 Mobility.org, "H2Buses", διαθέσιμο στο διαδίκτυο στη διεύθυνση:

http://www.h2cars.de/2_busdata/b068.htm

[32] Andreas Zuttel, "Hydrogen Storage Methods and Materials", University of Fribourg April 2004.

[33] Hydrogen embrittlement, διαθέσιμο στο διαδίκτυο στη διεύθυνση:

http://www.uni-saarland.de/fak8/www/research/phd_barnoush/hydrogen.pdf

[34] Sciencenews.gr, «Αποθήκευση σαν υγρό ή αέριο», διαθέσιμο στο διαδίκτυο στη διεύθυνση:

<http://www.sciencenews.gr/afieromata/ydrogono/ydrogono4.asp>

[35] hy2.gr, «Αποθήκευση υδρογόνου σε υγρή φάση», διαθέσιμο στο διαδίκτυο στη διεύθυνση:

<http://www.hy2.gr/reference.php?item=155>

[36] Sciencenews.gr, «Αποθήκευση σε υδρίδια μετάλλων και νανοσωλήνες άνθρακα», διαθέσιμο στο διαδίκτυο στη διεύθυνση:

<http://www.sciencenews.gr/afieromata/ydrogono/ydrogono5.asp>

[37] hy2.gr, «Το σύστημα Pd-H», διαθέσιμο στο διαδίκτυο στη διεύθυνση:

<http://www.hy2.gr/reference.php?item=160>

[38] hy2.gr, «Σχηματισμός υδριδίων», διαθέσιμο στο διαδίκτυο στη διεύθυνση:

<http://www.hy2.gr/reference.php?item=161>

[39] B.-H. Liu, Hydrogen-Metal Systems: Hydride Forming Alloys. Encyclopaedia of Materials: Science and Technology

[40] hy2.gr, «Σταθερότητα υδριδίων», διαθέσιμο στο διαδίκτυο στη διεύθυνση:

<http://www.hy2.gr/reference.php?item=166>

[41] hy2.gr, «Μετάβαση στην κλίμακα του νανομέτρου», διαθέσιμο στο διαδίκτυο στη διεύθυνση:

<http://www.hy2.gr/reference.php?item=169>

[42] hy2.gr, «Δομή νανοκρυσταλλικών υδριδίων», διαθέσιμο στο διαδίκτυο στη διεύθυνση:

<http://www.hy2.gr/reference.php?item=170>

[43] hy2.gr, «Επίδραση κατάλυσης στη απορρόφηση», διαθέσιμο στο διαδίκτυο στη διεύθυνση:

<http://www.hy2.gr/reference.php?item=171>

[44] hy2.gr, «Μίγματα υδριδίων», διαθέσιμο στο διαδίκτυο στη διεύθυνση:

<http://www.hy2.gr/reference.php?item=172>

[45] hy2.gr, «Συγκριτική παρουσίαση διαφόρων υδριδίων», διαθέσιμο στο διαδίκτυο στη διεύθυνση:

<http://www.hy2.gr/reference.php?item=175>

[46] hy2.gr, «Παρουσίαση μορφών άνθρακα», διαθέσιμο στο διαδίκτυο στη διεύθυνση:

<http://www.hy2.gr/reference.php?item=178>

[47] hy2.gr, «Τύποι νανοσωλήνων άνθρακα», διαθέσιμο στο διαδίκτυο στη διεύθυνση:

<http://www.hy2.gr/reference.php?item=182>

[48] Thomas W. Ebbesen, "Carbon nanotubes: preparation and properties".

[49] hy2.gr, «Καταλυτική χημική απόθεση από ατμό», διαθέσιμο στο διαδίκτυο στη διεύθυνση:

<http://www.hy2.gr/reference.php?item=185>

[50] Wikipedia, «Νανοσωλήνας άνθρακα», διαθέσιμο στο διαδίκτυο στη διεύθυνση:

http://el.wikipedia.org/wiki/%CE%9D%CE%B1%CE%BD%CE%BF%CF%83%CF%89%CE%BB%CE%AE%CE%BD%CE%B1%CF%82_%CE%AC%CE%BD%CE%B8%CF%81%CE%B1%CE%BA%CE%B1

[51] hy2.gr, «Ηλεκτρονικές ιδιότητες νανοσωλήνων άνθρακα», διαθέσιμο στο διαδίκτυο στη διεύθυνση:

<http://www.hy2.gr/reference.php?item=189>

[52] hy2.gr, «Μηχανικές και άλλες ιδιότητες νανοσωλήνων άνθρακα», διαθέσιμο στο διαδίκτυο στη διεύθυνση:

<http://www.hy2.gr/reference.php?item=190>

[53] Physics 4u, «Τι είναι το μικροσκόπιο ατομικής δύναμης;», διαθέσιμο στο διαδίκτυο στη διεύθυνση:

<http://www.physics4u.gr/faq/forcemicroscope.html>

[54] hy2.gr, «Μηχανισμοί αποθήκευσης υδρογόνου σε νανοσωλήνες άνθρακα», διαθέσιμο στο διαδίκτυο στη διεύθυνση:

<http://www.hy2.gr/reference.php?item=193>

[55] hy2.gr, «Αποθήκευση σε νανοσωλήνες άνθρακα προσμίξεων αλκαλίων», διαθέσιμο στο διαδίκτυο στη διεύθυνση:

<http://www.hy2.gr/reference.php?item=196>

[56] Wikipedia, «Κυψέλη καυσίμου», διαθέσιμο στο διαδίκτυο στη διεύθυνση:

http://el.wikipedia.org/wiki/%CE%9A%CF%85%CF%88%CE%AD%CE%BB%CE%B7_%CE%BA%CE%B1%CF%85%CF%83%CE%AF%CE%BC%CE%BF%CF%85

[57] Wikipedia, " Proton exchange membrane fuel cell" ,διαθέσιμο στο διαδίκτυο στη διεύθυνση:

http://en.wikipedia.org/wiki/Proton_exchange_membrane_fuel_cell

[58] ScienceNews.gr, «Κυψέλες καυσίμου», διαθέσιμο στο διαδίκτυο στη διεύθυνση:

<http://www.sciencenews.gr/afieromata/ydrogono/ydrogono6.asp>

[59] Wikipedia, "Fuel cell – History" ,διαθέσιμο στο διαδίκτυο στη διεύθυνση:

http://en.wikipedia.org/wiki/Fuel_cell

[60] hy2.gr, «Κυψέλη καυσίμου πολυμερισμένης μεμβράνης (PEM)», διαθέσιμο στο διαδίκτυο στη διεύθυνση:

<http://www.hy2.gr/reference.php?item=204>

[61] Rocky Mountain Institute, "Types of Fuel cells – Alkaline Fuel Cell (AFC)", διαθέσιμο στο διαδίκτυο στη διεύθυνση:

<http://www.rmi.org/sitepages/pid201.php>

[62] Wikipedia, "Alkaline fuel cell", διαθέσιμο στο διαδίκτυο στη διεύθυνση:

http://en.wikipedia.org/wiki/Alkaline_fuel_cell

[63] hy2.gr, «Κυψέλη καυσίμου φωσφορικού οξέος (PAFC)», διαθέσιμο στο διαδίκτυο στη διεύθυνση:

<http://www.hy2.gr/reference.php?item=203>

[64] hy2.gr, «Κυψέλη καυσίμου τηγμένου άνθρακα (MCFC)», διαθέσιμο στο διαδίκτυο στη διεύθυνση:

<http://www.hy2.gr/reference.php?item=205>

[65] hy2.gr, «Κυψέλη καυσίμου στερεού οξειδίου (SOFC)», διαθέσιμο στο διαδίκτυο στη διεύθυνση:

<http://www.hy2.gr/reference.php?item=206>

[66] Wikipedia, "Thermal efficiency", διαθέσιμο στο διαδίκτυο στη διεύθυνση:

http://en.wikipedia.org/wiki/Thermodynamic_efficiency

[67] hy2.gr, «Θεωρητική προσέγγιση», διαθέσιμο στο διαδίκτυο στη διεύθυνση:

<http://www.hy2.gr/reference.php?item=210>

[68] hy2.gr, «Πρακτική προσέγγιση», διαθέσιμο στο διαδίκτυο στη διεύθυνση:

<http://www.hy2.gr/reference.php?item=211>

[69] MTC, Renewable Energy Trust, "Fuel Cell Overview" διαθέσιμο στο διαδίκτυο στη διεύθυνση:

<http://www.masstech.org/cleanenergy/fuelcell/overview.htm>

[70] FUEL CELL MARKETS, "Advantages & Benefits of Fuel Cell & Hydrogen Technologies - Multiple Sources", διαθέσιμο στο διαδίκτυο στη διεύθυνση:

http://www.fuelcellmarkets.com/fuel_cell_markets/5,1,1,663.html#MULTIPLE

[71] NUVERA FUEL CELLS, "HOW A FUEL PROCESSOR WORKS", διαθέσιμο στο διαδίκτυο στη διεύθυνση:

http://www.nuvera.com/company/processors_work.php

[72] hy2.gr, «Ρόλος αναμορφωτών», διαθέσιμο στο διαδίκτυο στη διεύθυνση:

<http://www.hy2.gr/reference.php?item=214>

[73] hy2.gr, «Ενδόθερμη αναμόρφωση ατμού», διαθέσιμο στο διαδίκτυο στη διεύθυνση:

<http://www.hy2.gr/reference.php?item=215>

[74] hy2.gr, «Εξώθερμη μερική οξείδωση», διαθέσιμο στο διαδίκτυο στη διεύθυνση:

<http://www.hy2.gr/reference.php?item=216>

[75] hy2.gr, «Αυτοθερμική αναμόρφωση», διαθέσιμο στο διαδίκτυο στη διεύθυνση:

<http://www.hy2.gr/reference.php?item=217>

[76] hy2.gr, «Απομάκρυνση μονοξειδίου του άνθρακα», διαθέσιμο στο διαδίκτυο στη διεύθυνση:

<http://www.hy2.gr/reference.php?item=218>

[77] hy2.gr, «Υπολογισμός τάσης ιδανικής κυψέλης καυσίμου», διαθέσιμο στο διαδίκτυο στη διεύθυνση:

<http://www.hy2.gr/reference.php?item=230>

[78] hy2.gr, «Υπολογισμός ρυθμού παραγωγής θερμότητας», διαθέσιμο στο διαδίκτυο στη διεύθυνση:

<http://www.hy2.gr/reference.php?item=231>

[79] Jonathan Day, Advanced Energy Research Lab, Department of Mechanical, Engineering, IUPUI, "Polymer Electrolyte Membrane, Fuel Cell (PEMFC) Test Lab ", διαθέσιμο στο διαδίκτυο στη διεύθυνση:

www.tkk.fi/Units/AES/studies/dis/mikkola.pdf

[80] hy2.gr, «Απεικόνιση λειτουργίας κυψέλης καυσίμου με σκέδαση νετρονίων», διαθέσιμο στο διαδίκτυο στη διεύθυνση:

<http://www.hy2.gr/reference.php?item=234>

[81] Wikipedia, "Hydrogen", διαθέσιμο στο διαδίκτυο στη διεύθυνση:

<http://wikipedia.cas.ilstu.edu/index.php/CGH2>

[82] TEE Μήλου, «Μηχανές Εσωτερικής Καύσης H₂», διαθέσιμο στο διαδίκτυο στη διεύθυνση:

<http://tee-milou.kyk.sch.gr/daidalos2005/MEKH2.htm>

[83] Pathfinder, "BMW Hydrogen 7", Δημοσίευση: 16 Φεβ. 2007, διαθέσιμο στο διαδίκτυο στη διεύθυνση:

<http://woman.pathfinder.gr/driving/257546.html>

[84] AUTO24, διαθέσιμο στο διαδίκτυο στη διεύθυνση:

<http://www.auto24.gr/html/ent/554/ent.15554.asp>

[85] H2Mobility.org, "Toyota forklift truck", διαθέσιμο στο διαδίκτυο στη διεύθυνση:

http://www.h2cars.de/4_utilitydata/u046.htm

[86] H2Mobility.org, "ARGEMUC-MAN fuel cell bus", διαθέσιμο στο διαδίκτυο στη διεύθυνση:

http://www.h2cars.de/2_busdata/b050.htm

[87] H2Mobility.org, "MAN - "Lion's City" bus ("Green Goal" - "HyFLEET:CUTE" - "IAA")", διαθέσιμο στο διαδίκτυο στη διεύθυνση:

http://www.h2cars.de/2_busdata/b068.htm

[88] H2Mobility.org, "Submarine 214 class", διαθέσιμο στο διαδίκτυο στη διεύθυνση:

http://www.h2cars.de/6_shipdata/s017.htm

[89] Germanischer Loyd, "Willkommen in der Zukunft! – Der GL und die Brennstoffzellen-Technologie", διαθέσιμο στο διαδίκτυο στη διεύθυνση:

www.gl-group.com/brochurepdf/0D067.pdf

[90] H2Mobility.org, "Zebotec", διαθέσιμο στο διαδίκτυο στη διεύθυνση:

http://www.h2mobility.org/6_shipdata/s032.htm

[91] Techon!, "NTT DoCoMo Speaks on Requirements of Fuel Cell for Mobile Devices", διαθέσιμο στο διαδίκτυο στη διεύθυνση:

http://techon.nikkeibp.co.jp/english/NEWS_EN/20060831/120661/

[92] H2Mobility.org, "RES2H2", διαθέσιμο στο διαδίκτυο στη διεύθυνση:

<http://www.h2stations.org/overview/fillingdata/filling122.html>

[93] H2Mobility.org, "E-plane", διαθέσιμο στο διαδίκτυο στη διεύθυνση:

http://www.h2cars.de/7_aircraftdata/a025.htm