



ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΚΡΗΤΗΣ  
ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ  
ΤΜΗΜΑ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ Τ.Ε.



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ  
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ  
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

# «Τεχνολογίες παραγωγής και αποθήκευσης υδρογόνου - Προηγμένα υλικά για αποθήκευση υδρογόνου»

Φρουδάκης Γεώργιος

Τυλλιανάκης Εμμανουήλ

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΕΠΙΚΑΙΡΟΠΟΙΗΣΗΣ ΓΝΩΣΕΩΝ ΑΠΟΦΟΙΤΩΝ

## «ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΑ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ»

Το πρόγραμμα συνδιοργανώνεται από:

Το Τμήμα Ηλεκτρολόγων Μηχανικών του Τ.Ε.Ι. Κρήτης

Το Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης



Ευρωπαϊκή Ένωση  
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ  
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ

Η ΠΡΑΞΗ ΥΛΟΠΟΙΕΙΤΑΙ ΣΤΟ ΠΛΑΙΣΙΟ ΤΟΥ ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΙΑΚΟΥ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΟΣ «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» ΚΑΙ ΣΥΓΧΡΗΜΑΤΟΔΟΤΕΙΤΑΙ ΑΠΟ ΤΗΝ ΕΥΡΩΠΑΪΚΗ ΕΝΩΣΗ (ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ – ΕΚΤ) ΚΑΙ ΑΠΟ ΕΘΝΙΚΟΥΣ ΠΟΡΟΥΣ ΕΣΠΑ 2007-2013

## Στοιχεία επικοινωνίας

*Εισηγητής:* Φρουδάκης Γεώργιος – Τυλλιανάκης Εμμανουήλ

*Εργαστήριο* Υπολογιστικής και Θεωρητικής Χημείας

*Ίδρυμα:* Τμήμα Χημείας – Πανεπιστήμιο Κρήτης

*Τηλ:* 2810-545055, 2810394287

*Fax:*

*Email:* [frudakis@chemistry.uoc.gr](mailto:frudakis@chemistry.uoc.gr), [tilman@materials.uoc.gr](mailto:tilman@materials.uoc.gr)

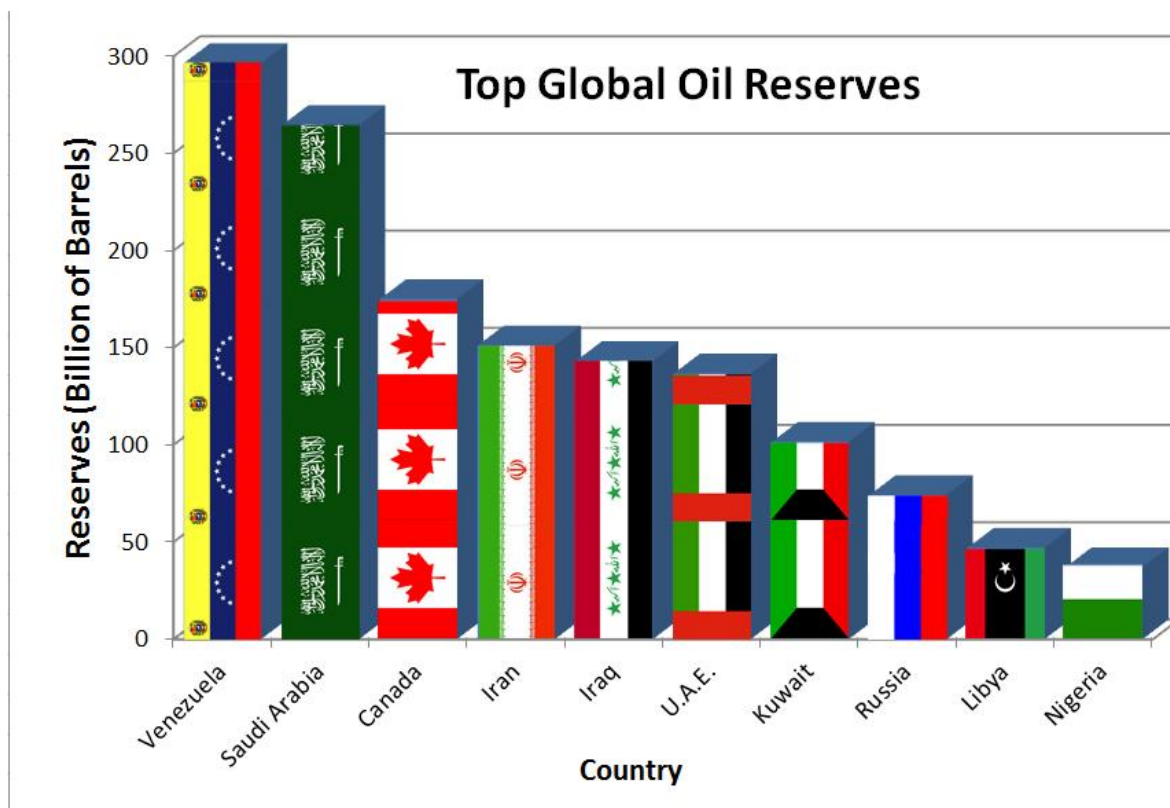
## Περιεχόμενα

1. Γενικά.....	3
2. Παραγωγή Υδρογόνου.....	9
2.1. Υδρογόνο από φυσικό αέριο και άλλα ορυκτά καύσιμα .....	13
2.1.1. Αναμόρφωση μεθανίου με ατμό.....	14
2.1.2. Μερική οξείδωση. ....	14
2.1.3. Υδρογόνο από κάρβουνο.....	15
2.2. Θερμοχημική διάσπαση νερού.....	16
2.3. Φωτοηλεκτροχημική διάσπαση του νερού. ....	17
2.4. Ηλεκτρόλυση.....	19
2.4.1. Ηλεκτρολύτες πολυμερικής μεμβράνης.....	20
2.4.2. Αλκαλικοί ηλεκτρολύτες. ....	20
2.5. Φωτοβιολογική παραγωγή υδρογόνου.....	20
2.6. Μικροβιακή μετατροπή της βιομάζας.....	21
3. Διανομή Υδρογόνου .....	23
4. Ενέργεια από Υδρογόνο .....	25
4.1. Αλκαλικές κυψέλες καυσίμου .....	28
4.2. Κυψέλες καυσίμου φωσφορικού οξέος. ....	28
4.3. Κυψέλες καυσίμου στερεών οξειδίων.....	28
4.4. Κυψέλες καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων. ....	29
4.5. Κυψέλες καυσίμου τηγμένων ανθρακικών αλάτων.....	30
4.6. Κυψέλες καυσίμου άμεσης μεθανόλης.....	30
4.7. Ανανεώσιμες κυψέλες καυσίμου. ....	30
5. Αποθήκευση Υδρογόνου .....	31
5.1. Φυσική αποθήκευση υδρογόνου .....	34
5.1.1. Συμπιεσμένο υδρογόνο.....	34
5.1.2. Υγροποιημένο υδρογόνο.....	34
5.2. Αποθήκευση υδρογόνου με χημειορόφηση .....	36
5.2.1. Υδρίδια μετάλλων.....	36
5.2.2. Μη-μεταλλικά χημικά Υδρίδια. ....	36
5.3. Αποθήκευση υδρογόνου με φυσιορόφηση .....	39
5.3.1. Μέταλλο – Οργανικά Σκελετικά υλικά (MOF).....	46
5.3.2. Ισοσκελή Πορώδη Μέταλλο Οργανικά Σκελετικά υλικά (IRMOF).. ....	47
5.3.3. Ζεολιτικοί Σκελετοί Ιμιδαζολίου (ZIFs).. ....	49
5.3.4. Ομοιοπολικά Οργανικά Σκελετικά υλικά (COFs).. ....	52

5.3.5. Υλικά βασισμένα σε πυριτίου-άνθρακα και βορίου-αζώτου.....	56
5.3.6. Υποσυλωμένες δομές.....	58
2.4. Ηλεκτρόλυση.....	19

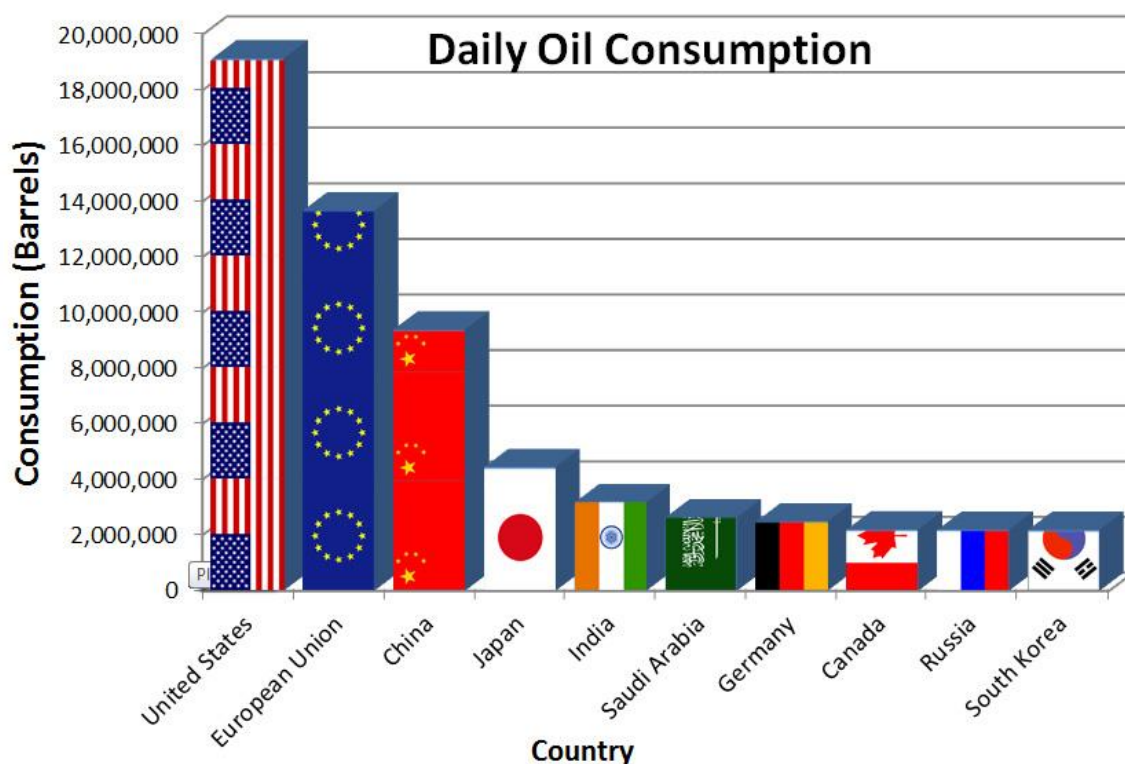
## 1. Γενικά.

Το πετρέλαιο μαζί με το μεθάνιο αποτελούν σήμερα τουλάχιστον το 50% των πηγών ενέργειας που χρησιμοποιούμε. Συμπληρωματικές πηγές ενέργειας αποτελούν η πυρηνική ενέργεια, οι υδροηλεκτρικές εγκαταστάσεις και οι εναλλακτικές και ανανεώσιμες πηγές ενέργειας με κυριότερες τη γεωθερμία, τη ηλιακή, την αιολική ενέργεια και τη βιομάζα. Το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο δεν αποτελούν ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και οι προβλέψεις θεωρούν ότι οι πηγές αυτές θα είναι διαθέσιμες μόνο για λίγες ακόμα δεκαετίες. Το γεγονός αυτό επιτείνεται από την συνεχή αύξηση του πληθυσμού του πλανήτη και την συνεχή μεγέθυνση της βιομηχανίας στις αναπτυσσόμενες ανατολικές χώρες, με αποτέλεσμα την συνεχόμενη αύξηση της κατανάλωσης αυτών των πηγών. Οι Εικόνες 1 και 2 δείχνουν την επάρκεια σε πετρέλαιο και τις καθημερινές ανάγκες από τις διάφορες χώρες.



**Εικόνα 1:** Αποθέματα πετρελαίου στα διάφορα σημεία του πλανήτη.

Η μεγάλη εξάρτηση από τις πηγές αυτές και η διαθεσιμότητα τους στην ανθρωπότητα μόνο από συγκεκριμένα σημεία πάνω στον πλανήτη, δημιούργησε την ανάγκη εξεύρεσης εναλλακτικών πηγών ενέργειας που θα είναι ευρύτερα διαθέσιμες. Επιπλέον, η καύση του πετρελαίου επιβαρύνει σημαντικά το περιβάλλον όσο και την ανθρώπινη υγεία, λόγω της παραγωγής μεγάλων ποσοτήτων CO<sub>2</sub> που συμβάλει στο φαινόμενο του θερμοκηπίου με όλες τις κλιματικές συνέπειες που το συνοδεύει και την έκκληση επικίνδυνων οξειδίων και σωματιδίων που υποβαθμίζει την ποιότητα ζωής στις πόλεις. Οι παραπάνω λόγοι οδηγούν στην ανάγκη μετάβασης σε μια νέα ενεργειακή οικονομία, με ευρεία διαθεσιμότητα των πηγών ενέργειας και φιλική προς το περιβάλλον.



**Εικόνα 2:** Καθημερινές ανάγκες σε πετρέλαιο ανά χώρα.

Σήμερα το 97% των καυσίμων που χρησιμοποιούνται κυρίως στα μέσα μεταφορών είναι παράγωγα του πετρελαιο και των υδρογονανθράκων. Η καύση αυτών όμως είναι υπεύθυνη για ένα μεγάλο μέρος των εκπομπών θερμοκηπικών αερίων και το πρόβλημα αναμένεται να χειροτερέψει αφού προβλέπεται ότι στις επόμενες δεκαετίες ο αριθμός των αυτοκινούμενων οχημάτων άρα και η κατανάλωση των ορυκτών καυσίμων θα μεγαλώσει. Ο πρωταρχικός στόχος που έχει τεθεί για την μετάβαση σε μια οικονομία υδρογόνου είναι να γίνει χρήση του υδρογόνου ως καύσιμο σε όλες τις αυτοκινούμενες εφαρμογές, ενώ θεωρείται ότι θα χρησιμοποιηθεί επίσης σε φορητές ηλεκτρονικές συσκευές και . μεσοπρόθεσμα και σε μεγαλύτερες εφαρμογές. Η ευρεία χρήση του υδρογόνου θα μπορούσε να μειώσει την εξάρτηση σε ορυκτά καύσιμα και επιπλέον θα ωφελούσε το περιβάλλον σε μεγάλο βαθμό καθώς θα μειωνόντουσαν οι εκπομπές θερμοκηπικών αερίων και επιβλαβών ρύπων όπου επιβαρύνουν την ποιότητα του αέρα. Από την άλλη το υδρογόνο χρησιμοποιείται σε κυψέλες καυσίμων για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και ως παραπροϊόντα θερμότητα και νερό. Το υδρογόνο έχει προταθεί ως ιδανικός φορέας ενέργειας για τρεις βασικούς λόγους: (α) το υδρογόνο έχει το μεγαλύτερο ενεργειακό περιεχόμενο ανά κιλό όπως φαίνεται στον Πίνακα 1 από τα υπάρχοντα καύσιμα (πετρέλαιο, βενζίνη, μεθανόλη, μεθάνιο). (β) οι κυψέλες καυσίμων που χρησιμοποιούν υδρογόνο για την παραγωγή ενέργειας έχουν μεγαλύτερη απόδοση από αυτήν των μηχανών εσωτερικής καύσεως που χρησιμοποιούν πετρέλαιο και βενζίνη (γ) ο ηλεκτρισμός είναι σήμερα ο μόνος φορέας ενέργειας που δεν έχει περιβαλλοντικές επιπτώσεις όταν χρησιμοποιείται με άμεσο

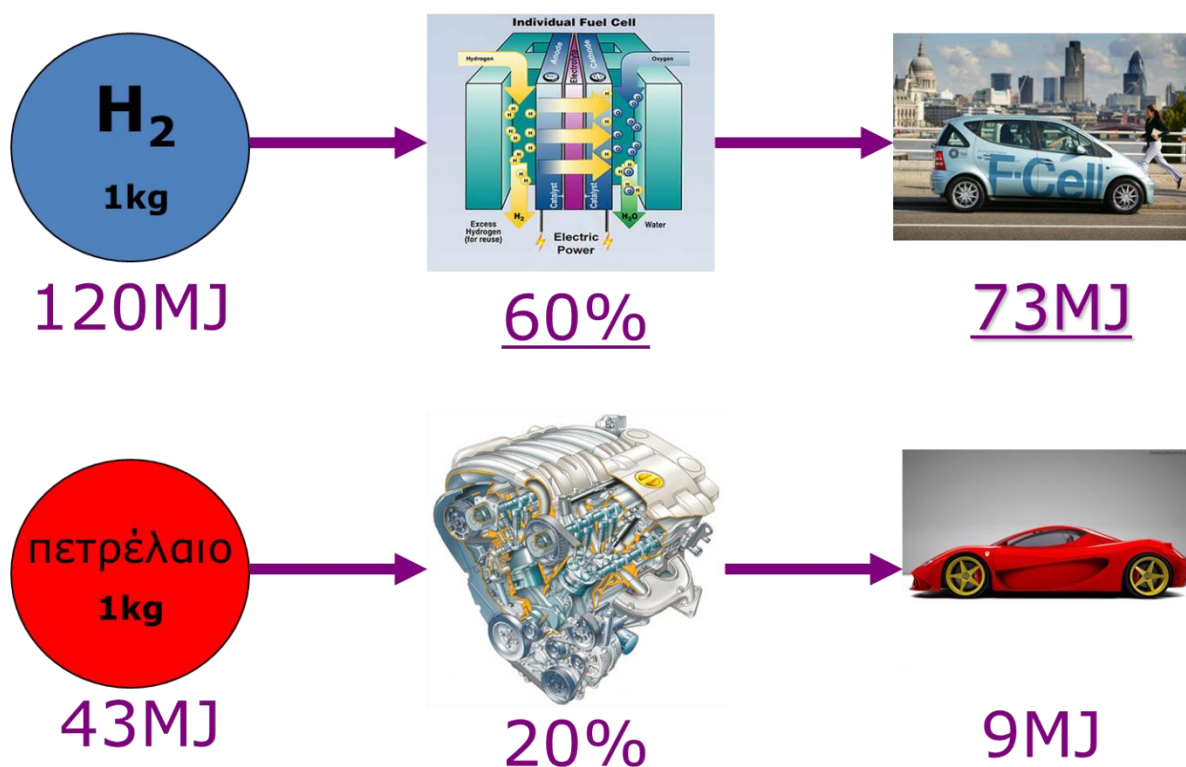
τρόπο, το υδρογόνο έχει το ίδιο πλεονέκτημα καθώς από την καύση του τα μόνα παραπροϊόντα που παίρνουμε είναι νερό και θερμότητα.

**Πίνακας 1:** Συγκρίσιμος Πίνακας ιδιοτήτων του Υδρογόνου σε σχέση με κάποια κοινά καύσιμα..

	<b>Υδρογόνο</b>	<b>Βενζίνη</b>	<b>Μεθάνιο</b>	<b>Μεθανόλη</b>
Σημείο Βρασμού/K	20.3	350-400	111.7	337
Πυκνότητα σε υγρή κατάσταση/ $Kg \cdot m^{-3}$	70.8	~700	425	797
Πυκνότητα σε αέρια κατάσταση <sup>a</sup> / $Kg \cdot m^{-3}$	0.08	~4.7	0.66	-
Θερμότητα εξάτμισης <sup>b</sup> / $KJ \cdot Kg^{-1}$	444	~300	577	1168
Θερμότητα καύσης <sup>c</sup> / $KJ \cdot Kg^{-1}$	120	44.5	50.0	20.1
Θερμότητα καύσης <sup>d</sup> / $KJ \cdot Kg^{-1}$	8,960	31,170	21,250	16,020
Θερμότητα ανάφλεξης <sup>e</sup> /K	858	495	807	658

Το υδρογόνο είναι το πρώτο στοιχείο του περιοδικού πίνακα, αποτελείται από ένα πρωτόνιο και ένα ηλεκτρόνιο. Το υδρογόνο στην ατομική του μορφή είναι το ελαφρύτερο και το αφθονότερο χημικό στοιχείο, αποτελεί περίπου το 75% της συνολικής μάζας των χημικών στοιχείων που απαντώνται στο σύμπαν και περίπου το 90% σε αριθμό ατόμων. Στην Γη, κάτω από κανονικές συνθήκες, το συναντάμε στην μοριακή του μορφή ( $H_2$ ), το καθαρό αέριο υδρογόνο είναι άοσμο, άχρωμο και άγευστο ενώ η αφθονία του στην ατμόσφαιρα είναι πολύ μικρή (1ppm/vol.) λόγω το ότι είναι ένα εξαιρετικά ελαφρύ αέριο και είναι αδύνατον να συγκρατηθεί από την βαρύτητα της γης, με αποτέλεσμα να διαφεύγει στο διάστημα. Παρ' όλα αυτά είναι το τρίτο σε αφθονία χημικό στοιχείο που συναντάται στην επιφάνεια της Γής κυρίως ως χημικό συστατικό σε ενώσεις υδρογονανθράκων και στο νερό. Το υδρογόνο δεν είναι πηγή ενέργειας αφού στην μοριακή του μορφή δεν υπάρχει σε μεγάλες ποσότητες στη Γη (1ppm/mol). Το υδρογόνο όμως μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως φορέας ενέργειας όπως και ο ηλεκτρισμός από την στιγμή που θα διασπαστεί από τις ενώσεις που είναι δεσμευμένο (νερό, υδρογονάνθρακες, ... ), αυτό βέβαια απαιτεί ενέργεια που να προέρχεται από κάποια κύρια πηγή.

## H<sub>2</sub> versus Diesel



**Εικόνα 3:** Σύγκριση υδρογόνου ως φορέα ενέργειας σε σχέση με το πετρέλαιο.

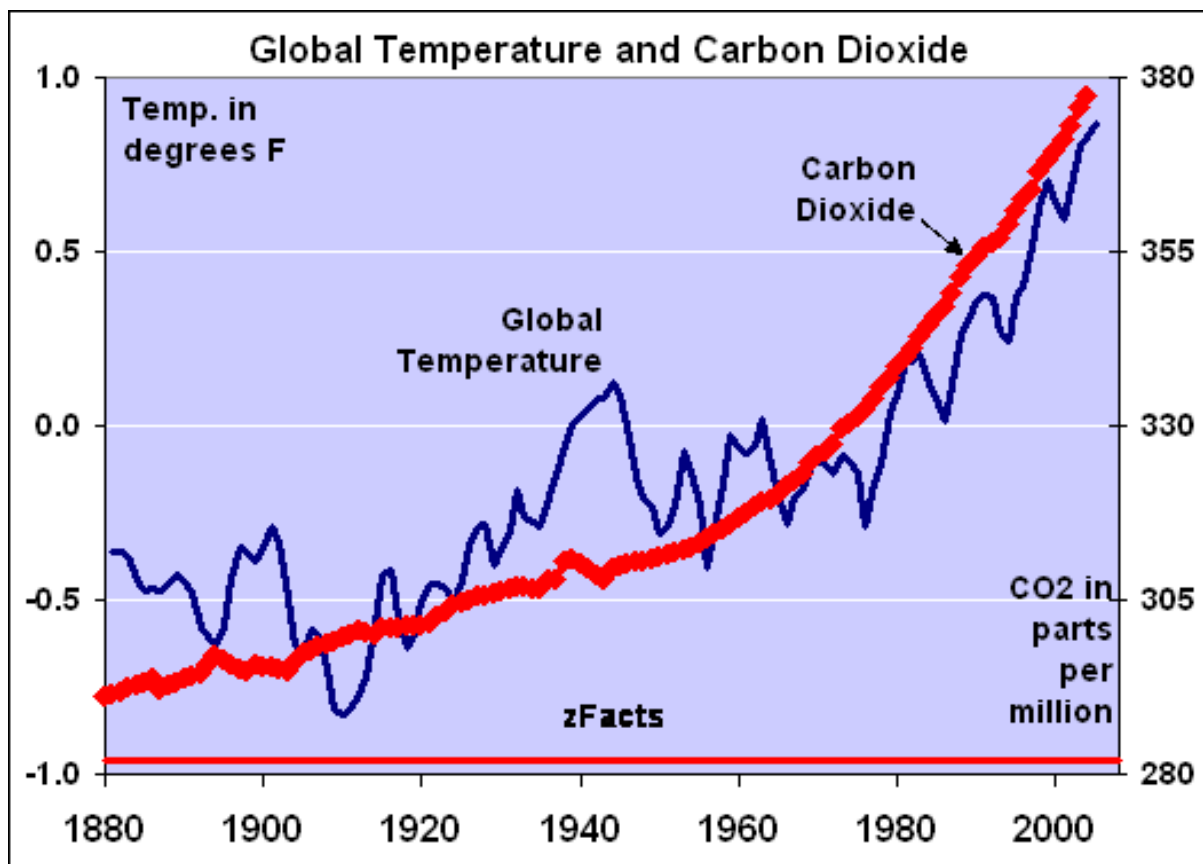
Το υδρογόνο έχει προταθεί να διαδραματίσει κεντρικό ρόλο σε αυτή την νέα οικονομία, καλούμενη και ως «οικονομία υδρογόνου». Ο όρος «Οικονομία Υδρογόνου» εισάχθηκε για πρώτη φορά από τον John Bockris κατά την ομιλία του το 1970 στο Technical Center της General Motors (GM) με σκοπό την προώθηση του υδρογόνου ως πιθανό καύσιμο για αυτοκινούμενα οχήματα και για μικρές κινητές συσκευές. Η πορεία προς την οικονομία υδρογόνου περιέχει κάποια πολύ βασικά στάδια, όπως είναι η παραγωγή, η διανομή του, η αποθήκευση και η καύση του υδρογόνου. Το καθένα από τα στάδια αυτά αντιμετωπίζει δυσκολίες και προκλήσεις που αποτρέπουν προς το παρόν την εμπορευματοποίηση της οικονομίας υδρογόνου σε μεγάλη κλίμακα. Εκτενείς προσπάθειες καταβάλλονται από την ερευνητική κοινότητα και από τις βιομηχανίες για να βελτιωθούν οι διαδικασίες που σχετίζονται με το κάθε ένα από αυτά τα στάδια Μέθοδοι παραγωγής. Ποιο είναι όμως το υδρογόνο; Το υδρογόνο στην ατομική του μορφή είναι το απλούστερο στοιχείο του περιοδικού πίνακα που μπορεί να συναντήσει κανείς και αποτελείται από ένα πρωτόνιο και ένα ηλεκτρόνιο. Το μοριακό υδρογόνο αποτελείται από δυο άτομα υδρογόνου. Σε κανονικές συνθήκες είναι αέριο και είναι άχρωμο, άοσμο, άγευστο και ελαφρύτερο του αέρα. Όπως και ο ηλεκτρισμός, είναι μεταφορέας ενέργειας, δηλαδή αποτελεί ένα μέσο αποθήκευσης και μεταφοράς ενέργειας και δεν είναι πηγή ενέργειας. Το ατομικό υδρογόνο είναι το πιο συχνά απαντώμενο στοιχείο στη φύση,



αλλά συναντάται ενωμένο με άλλα στοιχεία σε μοριακές ενώσεις, όπως το νερό, οι υδρογονάνθρακες, το μεθάνιο) και όχι ελεύθερο.

Ένα ερώτημα που προκύπτει είναι γιατί επιλέχθηκε το υδρογόνο σαν ο ιδανικός φορέας ενέργειας. Οι βασικοί λόγοι για αυτό είναι τρεις. Το υδρογόνο περιέχει το μεγαλύτερο ενεργειακό περιεχόμενο ανά κιλό σε σχέση με το πετρέλαιο ή άλλα καύσιμα όπως φαίνεται και από την Εικόνα 3. Επιπλέον, οι κυψελίδες καυσίμου που χρησιμοποιούνται για την εξαγωγή της ενέργειας αυτής έχουν υψηλότερο ποσοστό αποδοτικότητας κατά τη διαδικασία αυτή σε σχέση με μια μηχανή εσωτερικής καύσης που χρησιμοποιεί πετρέλαιο. Επίσης, η «καύση» του υδρογόνου παράγει κυρίως νερό και θερμότητα, διαδικασία που είναι εντελώς φιλική προς το περιβάλλον.

Ένας από τους αρχικούς στόχους κατά την πορεία προς την πλήρη μετάβαση στην οικονομία υδρογόνου είναι η χρήση του υδρογόνου σε αυτοκινούμενες εφαρμογές, όπως σε μικρές συσκευές και κυρίως στις μεταφορές. Σήμερα το 97% των καυσίμων που χρησιμοποιούνται για μεταφορές προέρχεται από το αργό πετρέλαιο και η καύση του είναι υπεύθυνη για το 25% των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου. Οι όποιες αμφιβολίες για τη συσχέτιση αύξησης της παγκόσμιας θερμοκρασίας και εκπομπών CO<sub>2</sub> και διαλύονται βλέποντας κανείς την Εικόνα 4. Οι επιπτώσεις από τη χρήση του πετρελαίου αναμένεται να αυξηθούν δραματικά τις επόμενες δεκαετίες λόγω του μεγαλύτερου αριθμού μέσων μεταφοράς που προβλέπεται πως θα υπάρχουν.

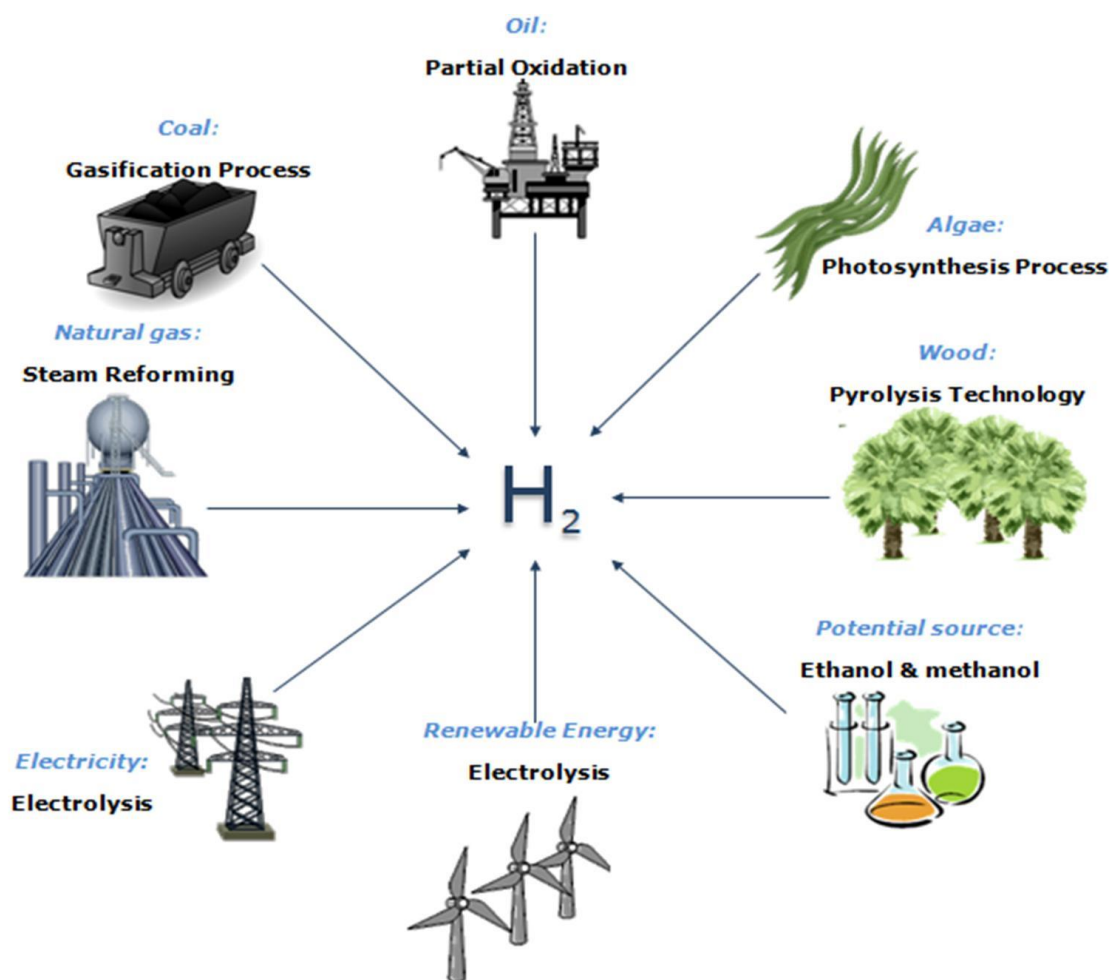


**Εικόνα 4:** Συσχέτιση αύξησης παγκόσμιας θερμοκρασίας και εκπομπών CO<sub>2</sub>.

Η μετάβαση σε μια ενεργειακή οικονομία που θα βασίζεται στο υδρογόνο απαιτεί την δημιουργία και την βελτίωση μιας σειράς διαδικασιών μέχρι το υδρογόνο να μπορέσει να καλύψει τις ενεργειακές μας απαιτήσεις. Η πορεία προς την οικονομία υδρογόνου περιλαμβάνει κάποια πολύ βασικά στάδια, όπως την παραγωγή υδρογόνου, τη διανομή του παραγόμενου υδρογόνου, την αποθήκευση του και την καύση του σε κυψελίδες καυσίμου. Σε κάθε ένα από αυτά τα στάδια υπάρχουν ακόμα σημαντικές δυσκολίες που αποτρέπουν αυτή τη στιγμή την εμπορική προώθηση της οικονομίας υδρογόνου σε μεγάλη κλίμακα. Σημαντικές προσπάθειες καταβάλλονται ταυτόχρονα για τη βελτίωση των διαδικασιών σε όλα τα στάδια τόσο από την επιστημονική κοινότητα όσο και από τη βιομηχανία, με αποτέλεσμα να υπάρχουν αρκετές σημαντικές εξελίξεις για κάθε ένα από τα στάδια.

## 2. Παραγωγή του υδρογόνου.

Το πρώτο στάδιο στην οικονομία υδρογόνου είναι η παραγωγή του υδρογόνου. Όπως αναφέραμε προηγουμένως, το υδρογόνο δεν βρίσκεται στη φύση ελεύθερο, αλλά ενωμένο με άλλα στοιχεία σχηματίζοντας μοριακές ενώσεις. Επομένως για να το πάρουμε σε μοριακή μορφή θα πρέπει να το αποσπάσουμε από τις ενώσεις που σχηματίζει. Η Εικόνα 5 μας δείχνει τις κύριες πηγές υδρογόνου που είναι οι υδρογονάνθρακες, η βιομάζα και το νερό. Για την εξαγωγή του από τις πηγές αυτές απαιτείται η χρήση ενέργειας για την διάσπαση τους. Η ενέργεια αυτή μπορεί να προέλθει από διάφορες πηγές (κάρβουνο, υδρογονάνθρακες, πυρηνική ενέργεια, ανανεώσιμες πηγές ενέργειας) και να είναι θερμική (με παροχή θερμότητας), ηλεκτρολυτική (με παροχή ηλεκτρισμού) ή φωτολυτική (με παροχή ακτινοβολίας).

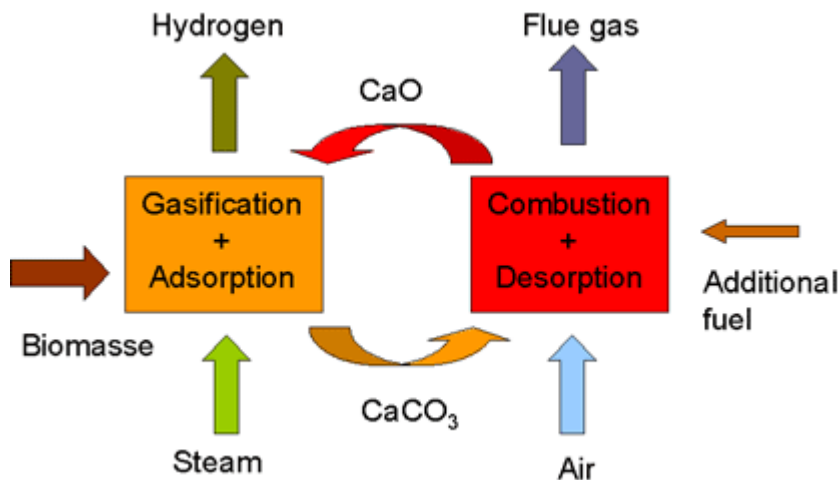


**Εικόνα 5:** Πηγές προέλευσης υδρογόνου.

Το υδρογόνο μπορεί να παραχθεί από ποικίλες χημικές ενώσεις όπως νερό, υδρογονάνθρακες, βιομάζα, υδρόθειο, υδρίδια του βορίου και γενικά χημικές ενώσεις που περιέχουν υδρογόνο. Όπως έχουμε ήδη προαναφέρει το υδρογόνο δεν μπορεί να βρεθεί στη Γη με την μοριακή του μορφή, θα πρέπει λοιπόν μέσω διαφόρων διεργασιών να το εξάγουμε από τις παραπάνω ενώσεις, και για να πραγματοποιηθεί αυτή η διάσπαση χρειάζεται ενέργεια. Οι μορφές ενέργειας που μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε κατηγοριοποιούνται στις εξής τέσσερις κατηγορίες: θερμική, ηλεκτρική,

φωτονική, βιοχημική αλλά καθώς και συνδυασμοί αυτών. Τις ενέργειες αυτές τις παίρνουμε από κάποιες βασικές πηγές ενέργειας όπως από ορυκτές, πυρηνικές ή ανανεώσιμες. Το υδρογόνο γενικά μπορεί να παραχθεί χρησιμοποιώντας και ανανεώσιμες και μη ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, το βασικό πλεονέκτημα των ανανεώσιμων πηγών είναι ότι είναι φιλικές προς το περιβάλλον ενώ όταν χρησιμοποιούνται μη ανανεώσιμες πηγές προκύπτουν επιβλαβή τελικά προϊόντα όπως το διοξείδιο του άνθρακα ή άλλες ενώσεις του άνθρακα. Η παραγωγή υδρογόνου αυτή τη στιγμή προέρχεται κυρίως από συμβατικές πηγές όπως κάρβουνο, πετρέλαιο, φυσικό αέριο κ.α.

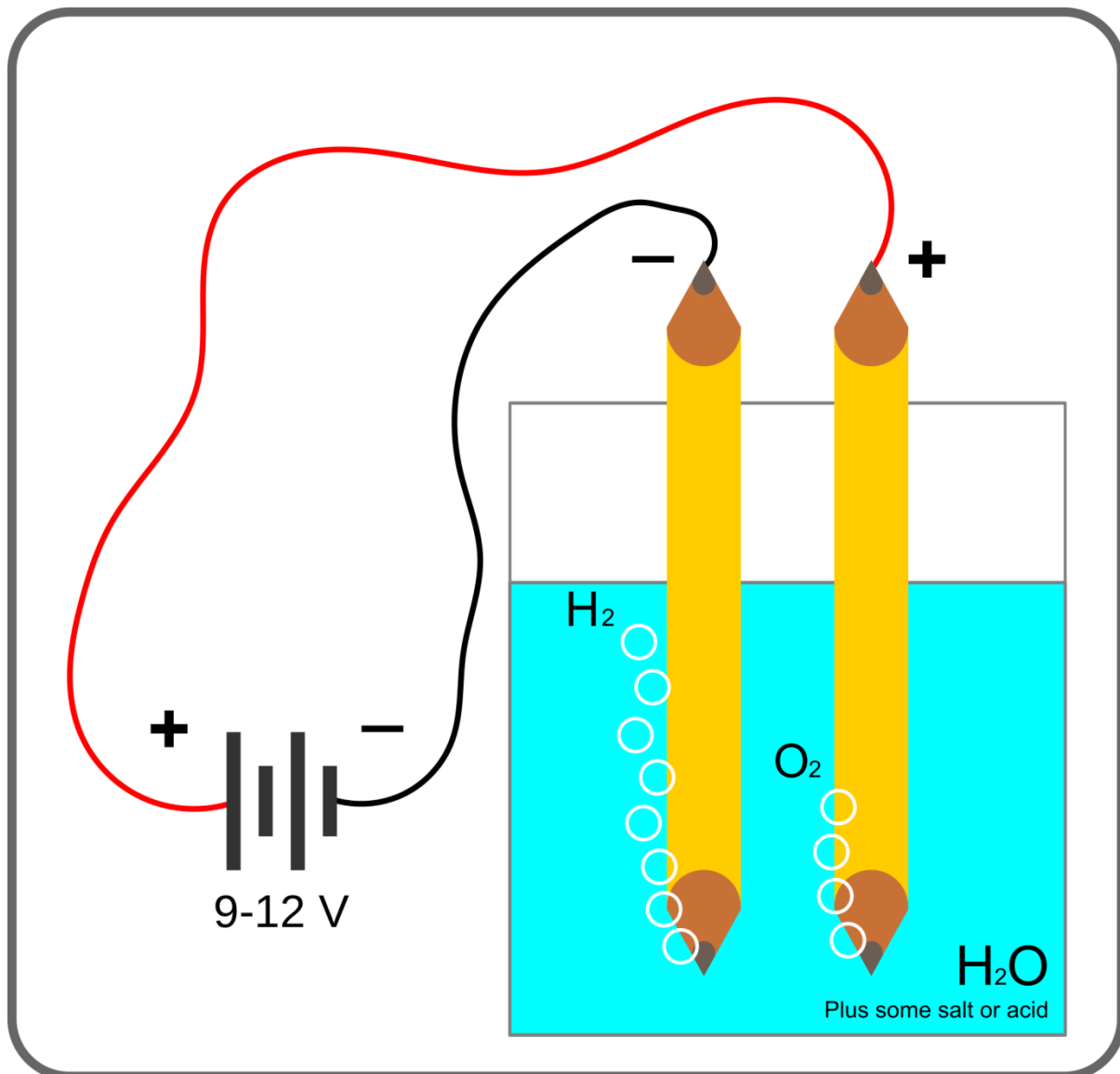
Η κυριότερη πηγή υδρογόνου σήμερα αποτελεί το μεθάνιο. Η μέθοδος αυτή είναι προς το παρόν αυτή με το μικρότερο κόστος και τη μεγαλύτερη απόδοση σε παραγωγή υδρογόνου, αλλά παράγει σαν παραπροϊόν CO<sub>2</sub> και είναι αμφίβολο αν στο μέλλον θα είναι ευρέως διαθέσιμο για την παραγωγή υδρογόνου. Η πιο υποσχόμενη πηγή υδρογόνου αποτελεί το νερό, αφού και ευρέως διαθέσιμο είναι και η διαδικασία εξαγωγής του υδρογόνου από αυτό δεν παράγει κάποιο επιβλαβές παραπροϊόν. Το υδρογόνο παράγεται από το μεθάνιο που περιέχει το φυσικό αέριο με τη χρήση ατμού σε πολύ υψηλή θερμοκρασία (natural gas reforming). Με τη μέθοδο αυτή παράγεται το 95% του υδρογόνου που χρησιμοποιείται στις ΗΠΑ. Με μια άλλη μέθοδο, το μεθάνιο οξειδώνεται μερικώς με την καύση του παρουσία αέρα (partial oxidation). Και οι δυο μέθοδοι παράγουν ένα μείγμα αερίων, το οποίο αντιδρά περαιτέρω με το νερό δημιουργώντας περισσότερο υδρογόνο.



**Εικόνα 6:** Αεριοποίηση βιομάζας και ορυκτών πόρων για την παραγωγή υδρογόνου.

Μια άλλη μέθοδος που χρησιμοποιείται για την παραγωγή υδρογόνου είναι η αεριοποίηση (gasification), η σχηματική αναπράσταση της οποίας απεικονίζεται στην Εικόνα 6. Με τη μέθοδο αυτή το κάρβουνο, η βιομάζα ή οι υδρογονάνθρακες μετατρέπονται σε αέρια συστατικά με χρήση θερμότητας υπό πίεση και υπό την παρουσία ατμού. Με μία σειρά αντιδράσεων παράγεται μείγμα αερίων το οποίο εν συνεχεία αντιδρά με ατμό και παράγεται περισσότερο υδρογόνο που μπορεί να διαχωριστεί και να ληφθεί σε καθαρή μορφή. Η βιομάζα μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή υγρών καυσίμων, όπως η μεθανόλη, η οποία είναι πιο εύκολη στη μεταφορά και στη

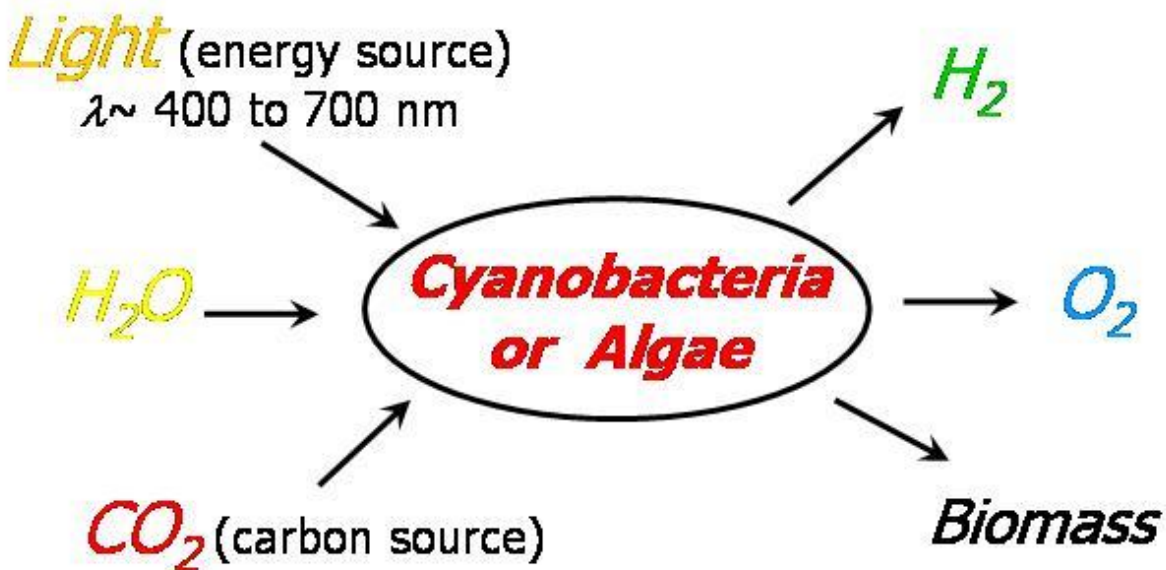
διαχείριση και μπορεί να αντιδράσει με ατμό σε υψηλές θερμοκρασίες για την παραγωγή υδρογόνου. Με αυτό τον τρόπο το στάδιο της διανομής είναι πιο εύκολο, αφού η παραγωγή υδρογόνου γίνεται κοντά στο σταθμό διακίνησης του υδρογόνου (υδρογονάδικο).



**Εικόνα 7:** Παραγωγή υδρογόνου από ηλεκτρόλυση νερού.

Το νερό αποτελεί μια σημαντική εναλλακτική λύση για την παραγωγή υδρογόνου. Μια μέθοδος που χρησιμοποιείται για την διάσπαση του νερού και τη δημιουργία υδρογόνου είναι η ηλεκτρόλυση. Η ηλεκτρόλυση (Εικόνα 7) πραγματοποιείται με την παροχή ρεύματος υπό την παρουσία καταλύτη, στον οποίο το νερό διασπάται σε υδρογόνο και οξυγόνο. Το ηλεκτρικό ρεύμα που απαιτείται μπορεί να προέρχεται από κάποια πηγή ανανεώσιμης ενέργειας. Η διαδικασία της ηλεκτρόλυσης μπορεί να γίνει πιο αποδοτική με τη χρήση θερμότητας που παράγεται από κάποιο πυρηνικό αντιδραστήρα. Με την αύξηση της θερμοκρασίας του νερού απαιτείται η παροχή μικρότερης ποσότητας ηλεκτρισμού με αποτέλεσμα την μείωση του συνολικού ποσού ενεργείας που απαιτείται. Η θερμότητα αυτή μπορεί να προέρθει από ένα ηλιακό αντιδραστήρα, ο οποίος

αποτελείται από μια σειρά ειδικών φακών που καταφέρνουν να εστιάσουν σημαντικό ποσό ακτινοβολίας σε συγκεκριμένο σημείο και να ανεβάσουν τη θερμοκρασία του σε τιμές πάνω από 1000 °C. Κατά τη διάσπαση σε ένα ηλιακό αντιδραστήρα οι παραγόμενες χημικές ενώσεις μπορούν να ανακυκλωθούν. Τέλος, είναι δυνατόν με τη χρήση συγκεκριμένων μικροβίων (όπως η πράσινη άλγη και τα κυανοβακτήρια) υπό την παρουσία ακτινοβολίας (Εικόνα 8), να παραχθεί υδρογόνο σαν παραπροϊόν από την κατανάλωση νερού κατά τη διαδικασία μεταβολισμού που ακολουθούν. Με παρόμοιο τρόπο, παραγωγή υδρογόνου από νερό μπορεί να γίνει με φωτοηλεκτροχημικά συστήματα που βασίζονται σε ειδικούς ημιαγωγούς υπό την επίδραση ακτινοβολίας.



**Εικόνα 8:** Παραγωγή υδρογόνου από κυανοβακτήρια.

Η χρήση των μεγαλύτερων ποσοτήτων υδρογόνου που παράγονται σήμερα γίνεται σε εγκαταστάσεις πολύ κοντά στον τόπο παραγωγής, που συνήθως είναι τα διυλιστήρια. Αυτό σημαίνει πως προκειμένου να γίνει το υδρογόνο ευρύτερα χρησιμοποιούμενο θα πρέπει να δημιουργηθούν οι κατάλληλες υποδομές για τη διανομή του μακριά από τον τόπο παραγωγής. Ένα από τα μεγαλύτερα προβλήματα που αντιμετωπίζει το στάδιο της διανομής είναι το αυξημένο κόστος. Η διανομή μπορεί να γίνει κυρίως με τρεις τρόπους που είναι γνωστοί και σήμερα για τη μεταφορά του φυσικού αερίου και του πετρελαίου.

Ο πρώτος είναι η μεταφορά μέσω μεγάλων αγωγών που θα διατρέχουν μεγάλες αποστάσεις, αλλά το κόστος ενός τέτοιου εγχειρήματος είναι πολύ ακριβό, μιας και σε πολλές χώρες είτε δεν υπάρχουν καθόλου αγωγοί, είτε είναι πολύ περιορισμένου μήκους (σε σχέση με του φυσικού αερίου). Οι άλλοι δυο τρόποι βασίζονται στη μεταφορά από το δρόμο, είτε σε κυλίνδρους υψηλής πίεσης πάνω σε ειδικά διαμορφωμένες πλατφόρμες σαν συμπιεσμένο αέριο, είτε σε υγρή μορφή σε ειδικά διαμορφωμένες δεξαμενές σε θερμοκρασία -253 °C. Το κόστος μεταφοράς υπό συμπιεσμένη μορφή είναι ικανοποιητικό για μικρές αποστάσεις μόνο. Η μεταφορά σε υγρή μορφή είναι πιο

αποτελεσματική για μεταφορές σε μεγαλύτερες αποστάσεις, μιας και το υδρογόνο σε αυτή τη μορφή έχει μεγαλύτερο ενεργειακό περιεχόμενο ανά  $m^3$  σε σχέση με την αέρια μορφή για τον ίδιο όγκο. Δεν παύει όμως να είναι μεγάλο το κόστος τόσο η κατασκευή τέτοιων δεξαμενών όσο και το κόστος για την υγροποίηση του υδρογόνου. Βελτίωση απαιτείται επίσης στον τρόπο ανίχνευσης τόσο των ποσοτήτων υδρογόνου που διακινούνται (το φυσικό αέριο εμπλουτίζεται με μόρια που περιέχουν θείο για αυτό το σκοπό, αλλά επειδή το υδρογόνο είναι πολύ ελαφρύ δύσκολα θα υπάρξει κάτι παρόμοιο) μέσω αγωγών και στον τρόπο ανίχνευσης και εντοπισμού διαρροών. Μέχρι τα προβλήματα αυτά να αντιμετωπιστούν, η μεταφορά υγρών καυσίμων πλούσιων σε υδρογόνο και η επί τόπου μετατροπή τους σε υδρογόνο φαίνεται πιο αποδοτική.

### 2.1. Υδρογόνο από φυσικό αέριο και άλλα ορυκτά καύσιμα.

Στις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής αυτή την στιγμή το 95% του υδρογόνου που παράγεται προέρχεται από αναμόρφωση του φυσικού αερίου σε μεγάλες κεντρικές μονάδες εργοστασίων. Το φυσικό αέριο είναι ένα μίγμα από υδρογονάνθρακες με κύριο το μεθάνιο ( $CH_4$ ) αλλά πολύ συχνά περιέχει και άλλους μεγαλύτερους υδρογονάνθρακες όπως αιθάνιο, προπάνιο και βουτάνιο καθώς και ανόργανες ενώσεις όπως διοξείδιο του άνθρακα, άζωτο και υδρόθειο σε μικρές ποσότητες. Παρακάτω είναι ένα πίνακας με μία τυπική σύσταση ενός φυσικού αερίου:

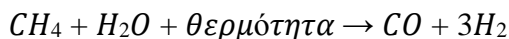
**Πίνακας 2:** Τυπική σύσταση φυσικού αερίου.

Μεθάνιο	$CH_4$	70-90%
Εθάνιο	$C_2H_6$	
Προπάνιο	$C_3H_8$	0-20%
Βουτάνιο	$C_4H_{10}$	
Διοξείδιο του άνθρακα	$CO_2$	0-8%
Οξυγόνο	$O_2$	0-0.2%
Άζωτο	$N_2$	0-5%
Υδρόθειο	$H_2S$	0-5%
Ευγενή Αέρια	He, Ne, Xe	Ίχνη

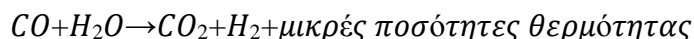
Υδρογόνο μπορεί να παραχθεί από το μεθάνιο με θερμικές διεργασίες όπως αναμόρφωση μεθανίου με ατμό και με μερική οξείδωση.

### 2.1.1 Αναμόρφωση μεθανίου με ατμό.

Η πλειονότητα του υδρογόνου σήμερα στις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής προέρχεται από αναμόρφωση μεθανίου με ατμό, σε αυτήν την διαδικασία χρησιμοποιείτε ατμός σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες (700 °C – 1,000 °C) μαζί με μια πηγή μεθανίου όπως φυσικό αέριο, το μεθάνιο αντιδρά με τον ατμό σε πιέσεις 3-25 bar και παρουσία ενός κατάλληλου καταλύτη παράγεται υδρογόνο και μονοξείδιο του άνθρακα



Στην συνέχεια το μονοξείδιο του άνθρακα αντιδρά περαιτέρω με ατμό και ξανά με παρουσία καταλύτη παράγεται διοξείδιο του άνθρακα και ακόμη περισσότερο υδρογόνο, η διαδικασία αυτή ονομάζεται αντίδραση μετατροπής υδαταερίου:

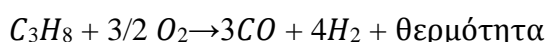
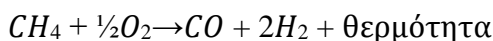


Η πρώτη αντίδραση είναι ισχυρά ενδόθερμη και χρειάζεται παροχή θερμότητας για να πραγματοποιηθεί αυτή η αντίδραση, ενώ η δεύτερη είναι ήπια εξώθερμη.

Τέλος με μια διαδικασία που ονομάζεται «απορρόφηση με εναλλαγή πίεσης» δεσμεύεται και απομακρύνεται το διοξείδιο του άνθρακα και άλλα κατάλοιπα αφήνοντας καθαρό αέριο υδρογόνο. Η διαδικασία της αναδιαμόρφωσης για παραγωγή υδρογόνου μπορεί να εφαρμοστεί και σε άλλα καύσιμα υδρογονανθράκων εκτός του μεθανίου όπως αιθάνιο, προπάνιο μέχρι και στην βενζίνη.

### 2.1.2. Μερική οξείδωση.

Στην διαδικασία της μερικής οξείδωσης όπως και στην αναμόρφωση μεθανίου με ατμό χρησιμοποιούνται καύσιμα υδρογονανθράκων τα οποία αντιδρούν με περιορισμένες ποσότητες οξυγόνου ελεγχόμενα, αποτρέποντας την πλήρη καύση και αποτρέποντας την παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα και νερό, αντί αυτών παράγονται μονοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο.



Στην συνέχεια όπως και στην διαδικασία αναμόρφωσης μεθανίου με ατμό ακολουθεί μια αντίδραση μετατροπής υδαταερίου:



Η μερική οξείδωση των υδρογονανθράκων είναι μια διαδικασία εξώθερμη και συνήθως πιο γρήγορη από αυτήν της αναμόρφωσης μεθανίου με ατμό αλλά αν παρατηρήσουμε από τις παραπάνω αντιδράσεις παράγεται λιγότερο υδρογόνο στη μερική οξείδωση από ότι στην αναμόρφωση μεθανίου με ατμό. Η παραγωγή και κατανάλωση υδρογόνου με τις παραπάνω διαδικασίες όπως φαίνεται και από τις αντιδράσεις δεν είναι αθώες σε θερμοκηπικά αέρια. Υπάρχει παραγωγή αυτών αλλά είναι πολύ μικρότερη από το να γινόταν χρήση αυτών των καυσίμων (βενζίνη, μεθάνιο, προπάνιο, κτλ.) σε



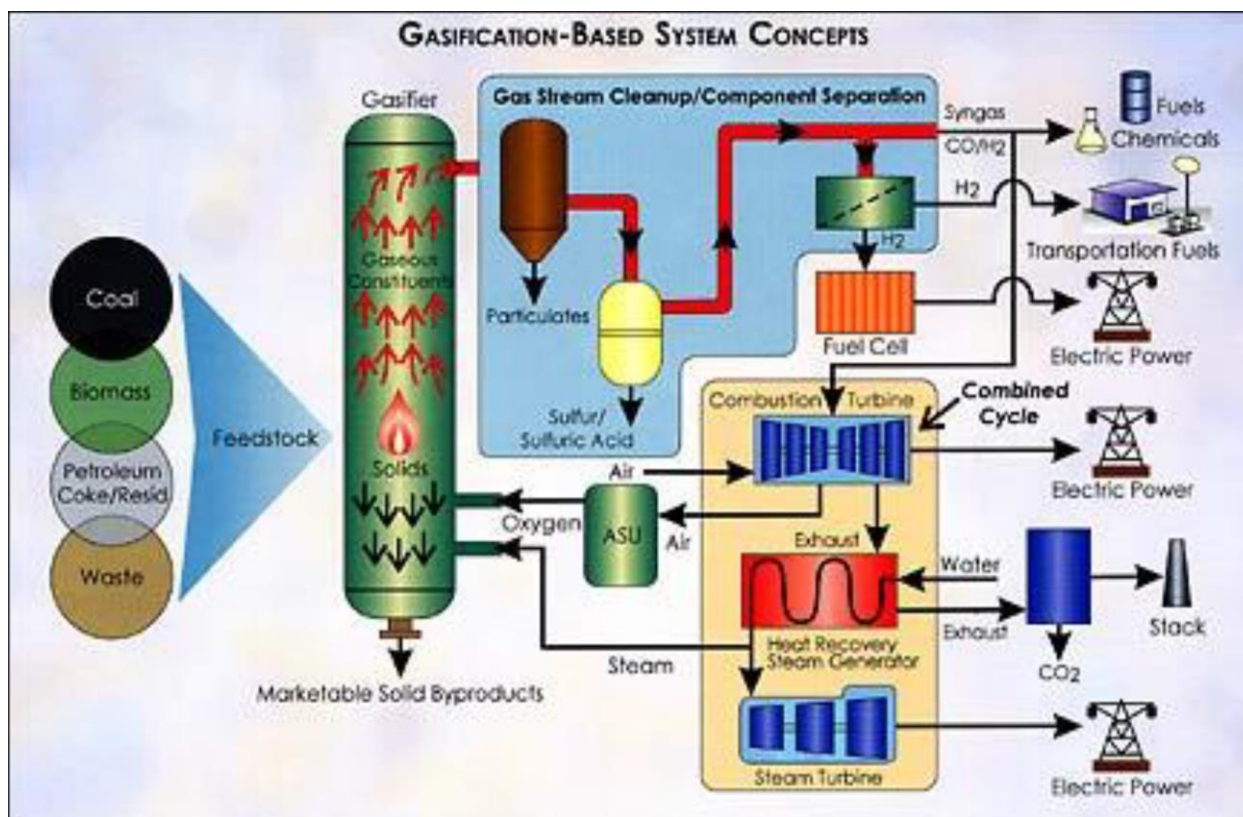
μηχανές εσωτερικής καύσης, οπότε η χρήση υδρογόνου που έχει παραχθεί από φυσικό αέριο συμβάλει θετικά στη μείωση των εκπομπών θερμοκηπικών αερίων.

### 2.1.3 Υδρογόνο από κάρβουνο.

Το κάρβουνο από χημικής πλευράς είναι ένα υλικό πολύπλοκο και με μεγάλη ποικιλία που μπορεί να μετατραπεί σε διάφορα προϊόντα. Μια μέθοδος για να παράγουμε υδρογόνο είναι από αεριοποιημένο κάρβουνο που αντιδρά με οξυγόνο και ατμό σε πολύ υψηλές πιέσεις και θερμοκρασίες, το συνθετικό αυτό αέριο είναι ένα μίγμα που περιέχει κυρίως διοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο:



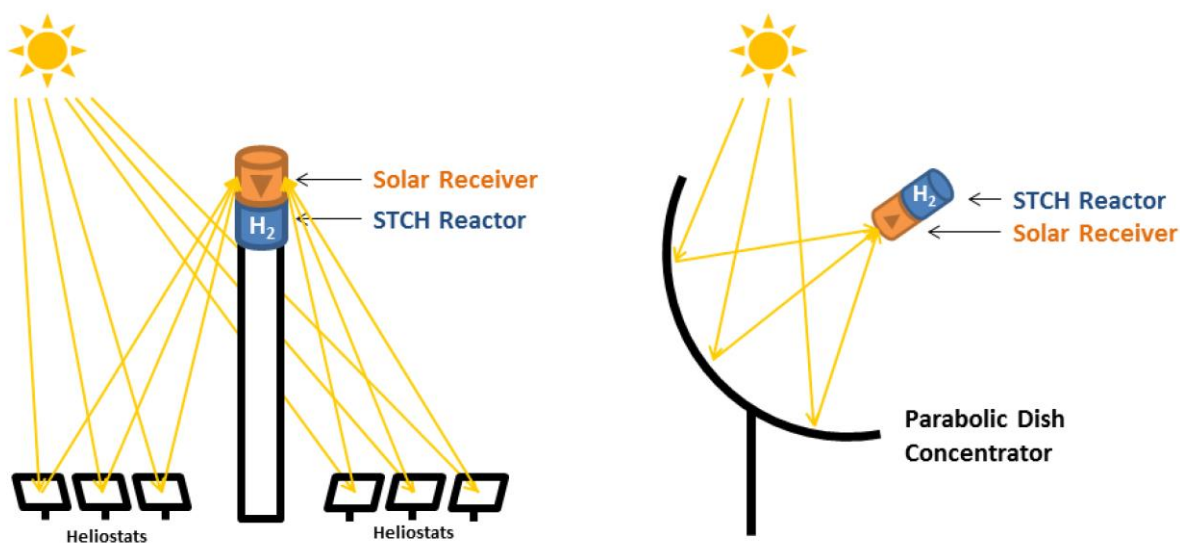
Το συνθετικό αυτό αέριο μίγμα καθαρίζεται από ακαθαρσίες και το μονοξείδιο του άνθρακα αντιδρά με ατμό με μια αντίδραση αναμόρφωση μεθανίου με ατμό παράγοντας περισσότερο υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα. Το υδρογόνο διαχωρίζεται σε ένα ξεχωριστό σύστημα ενώ το συμπυκνωμένο διοξείδιο του άνθρακα συλλαμβάνεται και αποθηκεύεται. Στην μέθοδο της αεριοποίησης για παραγωγή υδρογόνου πέρα από κάρβουνο μπορεί να χρησιμοποιηθούν και άλλες πηγές όπως βιομάζα, απόβλητα, πετρελαιοειδή προϊόντα και γενικά ανόργανα ή οργανικά υλικά με βάση τον άνθρακα.



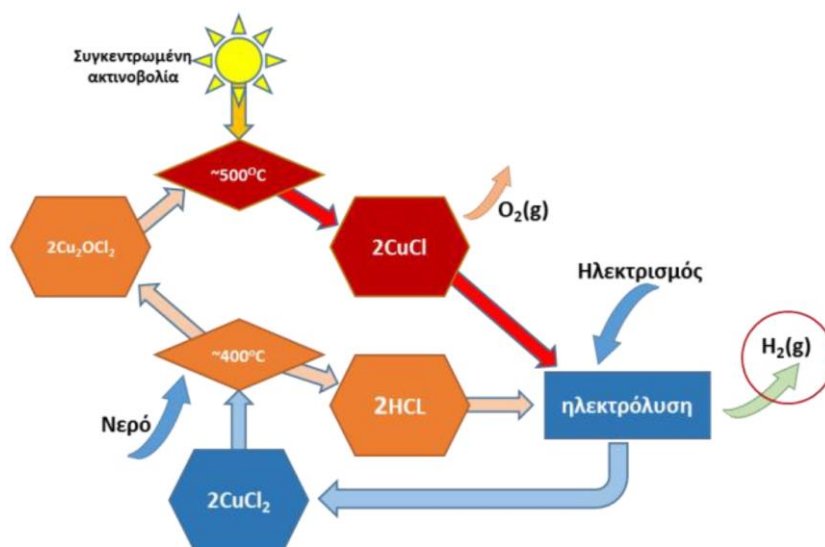
**Εικόνα 9:** Ένα συνοπτικό σχεδιάγραμμα που επεξηγεί το πως δουλεύει ένα σύστημα αεριοποίησης (πηγή: U.S. department of Energy, Office of Fossil Energy).

## 2.2. Θερμοχημική διάσπαση νερού.

Η θερμοχημική διάσπαση νερού είναι μια τεχνική που χρησιμοποιεί πολύ υψηλές θερμοκρασίες (500 °C - 2.000 °C) ώστε να οδηγηθούν μια σειρά από χημικές αντιδράσεις με αποτέλεσμα την παραγωγή υδρογόνου από διάσπαση του νερού. Τα χημικά αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται σε αυτές τις αντιδράσεις επαναχρησιμοποιούνται σε κάθε κύκλο. Οι υψηλές θερμοκρασίες που απαιτούνται για να πραγματοποιηθεί η διάσπαση του νερού μπορούν επιτευχθούν είτε με ηλιακή ενέργεια ή με πυρηνική. Στην περίπτωση της ηλιακής ενέργειας χρησιμοποιούνται ηλιακοί συλλέκτες (ηλιακοί ανακλαστήρες ή διαθλαστικοί φακοί) συγκεντρώνοντας την ηλιακή ακτινοβολία σε ένα συλλέκτη που στην συνέχεια θερμαίνει τον θερμοχημικό αντιδραστήρα που οδηγεί στην διάσπαση του νερού και παραγωγή αέριο υδρογόνο (Εικόνα 10).



**Εικόνα 10:** Ηλιοστάσια και β) ανακλαστήρες σε σχήμα πιάτου που συγκεντρώνουν την ηλιακή ακτινοβολία ώστε να επιτευχθούν οι υψηλές θερμοκρασίες που απαιτούνται για την διάσπαση του νερού στον θερμοχημικό αντιδραστήρα (πηγή: U.S. department of Energy, Office of Efficiency and Renewable Energy).



**Εικόνα 11:** Υβριδικός θερμοχημικός κύκλος χαλκού- χλωρίου πολλαπλών βημάτων για την διάσπαση του νερού.

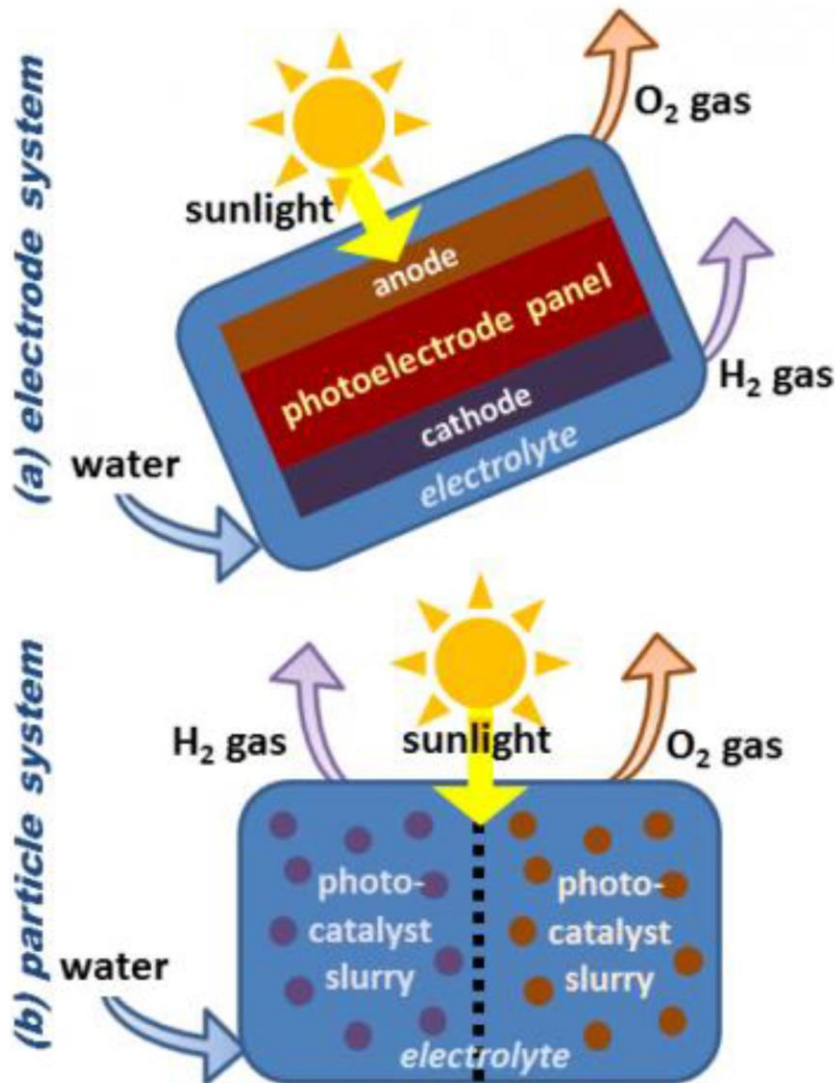
Υπάρχουν μια πληθώρα θερμοχημικών κύκλων διάσπασης του νερού που έχουν μελετηθεί για παραγωγή υδρογόνου, ο καθένας έχει τις δικές του συνθήκες λειτουργίας και τεχνικές δυσκολίες. Έχουν αναγνωριστεί περισσότερους από 150 χημικούς κύκλους που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για διάσπαση του νερού. Στον παρακάτω Πίνακα 3 παρατίθενται συνοπτικά κάποια παραδείγματα των κύκλων αυτών. Ο τελευταίος από τους παραπάνω κύκλους είναι ένας από αυτούς που χρησιμοποιούνται πιο συχνά, στην Εικόνα 11 είναι ένα συνοπτικό σχεδιάγραμμα του κύκλου.

**Πίνακας 3:** Θερμοχημικοί κύκλοι για τη διάσπαση του νερού.

### **2.3. Φωτοηλεκτροχημική διάσπαση του νερού.**

Ένας άλλος τρόπος για να παράγουμε υδρογόνο είναι να χρησιμοποιηθεί η ενέργεια του ηλιακού φωτός μαζί με κατάλληλους ημιαγωγούς ώστε να διασπαστεί το νερό φωτοηλεκτροχημικά σε αέριο υδρογόνο και οξυγόνο. Οι ημιαγωγοί που χρησιμοποιούνται με αυτοί την μέθοδο είναι

παρόμοιοι με αυτούς που χρησιμοποιούνται στα φωτοβολταϊκά συστήματα για παραγωγή ηλεκτρισμού. Η διαφορά στους ημιαγωγούς για την φωτοηλεκτροχημική διάσπαση νερού είναι πως βρίσκονται βυθισμένοι σε ηλεκτρολύτες που έχουν βάση το νερό, όπου και η ηλιακή ακτινοβολία ενεργοποιεί την διεργασία της διάσπασης του νερού. Παρακάτω ακολουθούν δύο κύριοι τύποι αντιδραστήρων που χρησιμοποιούνται για την φωτοηλεκτροχημική διάσπαση του νερού. Και οι δύο τύποι έχουν την μορφή πάνελ όπως τα φωτοβολταϊκά, το πρώτο είναι σύστημα ηλεκτροδίων ενώ το δεύτερο είναι ένα σύστημα ημι-υγρής κατάστασης σωματιδίων (Εικόνα 12)



**Εικόνα 12:** Δύο διαφορετικές προσεγγίσεις για παραγωγή υδρογόνου από φωτοηλεκτροχημικό αντιδραστήρα, α) σύστημα ηλεκτροδίων παρόμοια με τα φωτοβολταϊκά πάνελ, και β) σύστημα σωματιδίων που αποτελείται από σωματίδια φωτοηλεκτροχημικών ημιαγωγών. (πηγή: U.S. department of Energy, Office of Efficiency and Renewable Energy).

Η φωτοηλεκτροχημική διάσπαση νερού είναι μια υποσχόμενη μέθοδος για παραγωγή υδρογόνου από ηλιακή ενέργεια καθώς έχει υψηλή αποδοτικότητα στην μετατροπή ενέργειας-

υδρογόνο και λειτουργεί σε χαμηλές θερμοκρασίες χρησιμοποιώντας υλικά που έχουν αποδοτικό κόστος.

## 2.4. Ηλεκτρόλυση.

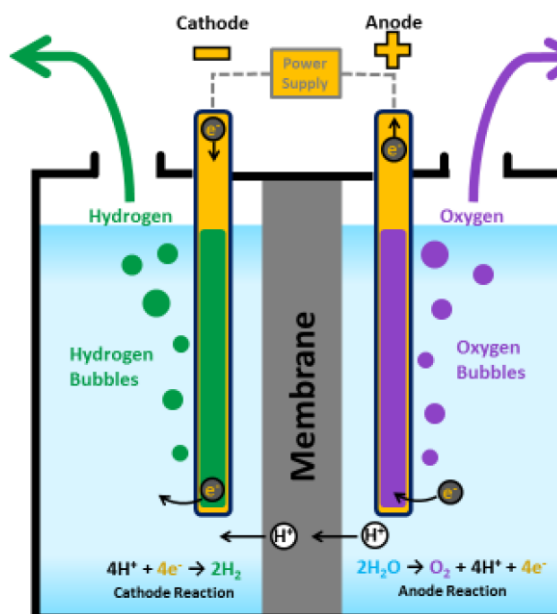
Όπως προαναφέρθηκε το υδρογόνο είναι το πιο άφθονο χημικό στοιχείο που συναντάται στην φύση. Στη Γη το συναντάμε κυρίως στο νερό και τις ενώσεις των υδρογονανθράκων. Μια μέθοδος για να πάρουμε το υδρογόνο στη μοριακή του μορφή από αυτές τις πηγές είναι με την ηλεκτρόλυση όπου ηλεκτρική ενέργεια διασπά το νερό σε υδρογόνο και οξυγόνο. Η αντίδραση αυτή παίρνει μέρος μέσα σε μια συσκευή ηλεκτρόλυσης όπου αποτελείται από μια κάθοδο και μια άνοδο χωρισμένα από ένα ηλεκτρολύτη. Οι ηλεκτρολύτες μπορούν να είναι από διάφορα υλικά όπου και καθορίζουν και τον τρόπο που λειτουργούν. Το υδρογόνο που παράγεται από ηλεκτρόλυση μπορεί να έχει ακόμα και μηδενικά αποτελέσματα όσο αφορά την παράγωγή θερμοκηπικών αερίων, καθώς εξαρτάται από την πηγή ηλεκτρικής ενέργειας που χρησιμοποιείται. Η χρήση ηλεκτρικής ενέργειας από πηγές όπως αιολικές ή πυρηνικές έχουν σχεδόν μηδαμινές εκπομπές θερμοκηπικών αερίων. Αυτή τη στιγμή το δίκτυο ηλεκτρικής ενέργειας είναι το ιδανικό για να χρησιμοποιηθεί για ηλεκτρόλυση καθώς η περισσότερη ηλεκτρική ενέργεια παράγεται από τεχνολογίες που παράγουν θερμοκηπικά αέρια και δεν θα ωφελούσε περιβαλλοντικά.

### 2.4.1. Ηλεκτρολύτες πολυμερικής μεμβράνης.

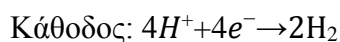
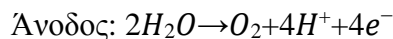
Οι ηλεκτρολύτες πολυμερικής μεμβράνης είναι ειδικευμένα πολυμερικά υλικά τα οποία είναι υπεύθυνα για την επαγωγή των πρωτονίων, τον διαχωρισμό των παραγόμενων αερίων και την ηλεκτρική απομόνωση των ηλεκτροδίων. Οι μεμβράνες αυτές χαρακτηρίζονται από γρήγορους χρόνους απόκρισης, μεγάλο εύρος λειτουργίας, υψηλές αποδόσεις και πολύ υψηλή καθαρότητα αερίων.

Ο τρόπος λειτουργίας τους αναφέρονται συνοπτικά στα εξής παρακάτω βήματα:

- Το νερό αντιδρά στην άνοδο σχηματίζοντας αέριο οξυγόνο και πρωτόνια.
- Από μια εξωτερική πηγή ρέουν ηλεκτρόνια στο κύκλωμα και τα πρωτόνια μεταφέρονται μέσω της πολυμερικής μεμβράνης στην κάθοδο.
- Στην κάθοδο τα πρωτόνια αντιδρούν με τα ηλεκτρόνια του εξωτερικού κυκλώματος και σχηματίζουν αέριο υδρογόνο



**Εικόνα 13:** Ηλεκτρολύτης πολυμερικής μεμβράνης.



### **2.4.2. Αλκαλικοί ηλεκτρολύτες.**

Οι αλκαλικοί ηλεκτρολύτες λειτουργούν μεταφέροντας ιόντα υδροξυλίων (OH<sup>-</sup>) από την κάθοδο στην άνοδο παράγοντας υδρογόνο στην κάθοδο. Οι υγροί αλκαλικοί ηλεκτρολύτες είναι ένα διάλυμα από υδροξύλιο του νατρίου ή του καλίου και είναι εμπορικοί διαθέσιμοι πολλά χρόνια τώρα, υπάρχουν όμως ερευνητικές προσπάθειες για να γίνει χρήση στερεών αλκαλικών μεμβρανών που μέχρι αυτή την στιγμή δείχνουν ελπιδοφόρα αποτελέσματα σε εργαστηριακή κλίμακα.

### **2.4.3. Ηλεκτρολύτες από στερεά οξείδια.**

Οι ηλεκτρολύτες αυτοί παράγουν υδρογόνο με ένα διαφορετικό τρόπο από ότι οι άλλοι, Χρησιμοποιούν μια στερεά κεραμική μεμβράνη όπου αφήνουν επιλεκτικά να περνούν αρνητικά ιόντα οξυγόνου (O<sub>2</sub><sup>-</sup>) σε ανεβασμένες θερμοκρασίες. Η λειτουργία της ηλεκτρόλυσης με βάση τους κεραμικούς ηλεκτρολύτες αποτελείται από δύο βασικά βήματα:

- Στην κάθοδο συνδυάζεται το νερό με ηλεκτρόνια από ένα εξωτερικό κύκλωμα σχηματίζοντας υδρογόνο και αρνητικά φορτισμένο οξυγόνο (O<sub>2</sub><sup>-</sup>).
- Το αρνητικά φορτισμένο οξυγόνο (O<sub>2</sub><sup>-</sup>) διαπερνά την κεραμική μεμβράνη και αντιδρά στην άνοδο σχηματίζοντας αέριο οξυγόνο και παράγοντας ηλεκτρόνια που διοχετεύονται πίσω στο κύκλωμα.

Για να λειτουργήσει αποδοτικά η ηλεκτρόλυση με ηλεκτρολύτες από στερεά οξείδια πρέπει η όλη διαδικασία πραγματοποιηθεί σε υψηλές θερμοκρασίες της τάξης των 700 °C - 800 °C, θερμοκρασίες πολύ υψηλότερες από αυτές που απαιτούνται για την ηλεκτρόλυση με πολυμερικές μεμβράνες (70 °C - 90 °C). Οι κεραμικοί ηλεκτρολύτες μπορούν να χρησιμοποιήσουν αποτελεσματικά την θερμότητα σε αυτές τις υψηλές θερμοκρασίες ώστε να μειωθεί η ανάγκη ηλεκτρικής ενέργειας για παραγωγή υδρογόνου.

### **2.5. Φωτοβιολογική παραγωγή υδρογόνου.**

Η φωτοβιολογική παραγωγή υδρογόνου χρησιμοποιεί μικροοργανισμούς και ηλιακή ενέργεια για να μετατρέψει νερό ή διάφορες οργανικές ενώσεις σε υδρογόνο. Αυτή η τεχνολογία βρίσκεται στα αρχικά της στάδια έχοντας πολύ καλές προοπτικές για παραγωγή υδρογόνου με σχεδόν καθόλου περιβαλλοντική επιβάρυνση.

Στα φωτολυτικά βιολογικά συστήματα χρησιμοποιούνται μικροοργανισμοί όπως η πράσινη άλγη ή κυανοβακτήρια τα οποία χρησιμοποιούν την ηλιακή ενέργεια για να διασπάσουν το νερό σε οξυγόνο και ιόντα υδρογόνου. Τα ιόντα υδρογόνου μπορούν να συνδυαστούν μεταξύ τους και να

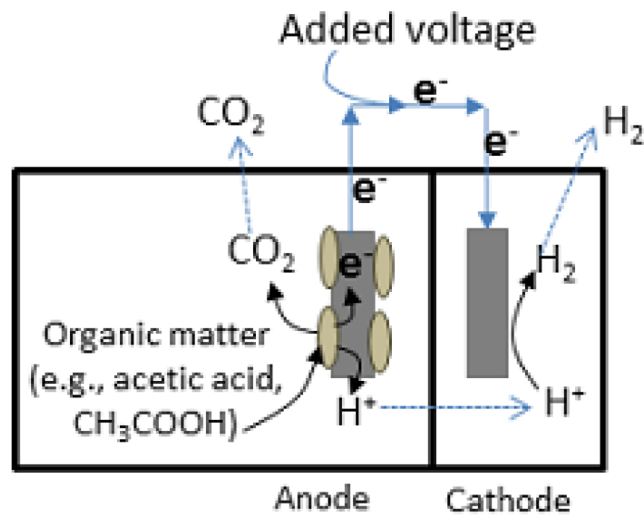
παραχθεί αέριο υδρογόνο και αυτό μπορεί να γίνει με άμεσο ή έμμεσο τρόπο. Παραγωγή υδρογόνου με αυτή τη διαδικασία έχει κάποιες δυσκολίες όπως η χαμηλή επίδοση των μικροοργανισμών και η παραγωγή οξυγόνου, η οποία αναστέλλει την αντίδραση που γίνεται η παραγωγή υδρογόνου. Επιπλέον τίθεται θέμα ασφάλειας καθώς το μίγμα οξυγόνο/υδρογόνο μπορεί να γίνει επικίνδυνο κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες και συγκεντρώσεις υδρογόνου. Επιστήμονες ερευνούν μεθόδους που να επιτρέπει στα μικρόβια να παράγουν υδρογόνο για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα με αυξημένη απόδοση. Κάποιοι μικροοργανισμοί έχουν την δυνατότητα να διασπάσουν οργανικές ουσίες χρησιμοποιώντας ηλιακή ενέργεια και να απελευθερώσουν αέριο υδρογόνο. Αυτή η διαδικασία είναι γνωστή ως φωτο-ζυμωτική παραγωγή υδρογόνου. Κάποιες δυσκολίες που υπάρχουν σε αυτή τη διαδικασία είναι και εδώ η χαμηλή παραγωγή υδρογόνου και η χαμηλή επίδοση στον λόγο υδρογόνο-ηλιακή ενέργεια που το καθιστά ακατάλληλο για εμπορική χρήση σε ευρεία κλίμακα. Έρευνες προσπαθούν να βρουν τρόπους ώστε να αυξηθεί η ικανότητα όλων αυτών των μικροβίων στο να συλλέγουν και να χρησιμοποιούν την ηλιακή ενέργεια και επιπλέον κάνουν προσπάθειες να αλλάξουν το βιολογικό μονοπάτι ώστε να βελτιωθεί η παραγωγή υδρογόνου. Αν όλα αυτά επιτευχθούν τότε μακροπρόθεσμα αυτές οι τεχνολογίες θα είναι εφικτές για οικονομική παραγωγή υδρογόνου από ηλιακή ενέργεια με χαμηλές ή και καθόλου εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα.

## **2.6. Μικροβιακή μετατροπή της βιομάζας.**

Η γενική ιδέα της μικροβιακής μετατροπής της βιομάζας είναι ότι χρησιμοποιείται η ικανότητα κάποιων μικροοργανισμών να καταναλώνουν και να χωνεύουν βιομάζα και στην συνέχεια να απελευθερώνουν αέριο υδρογόνο. Οι μικροοργανισμοί μέσω της διαδικασίας της ζύμωσης διασπούν οργανικές ύλες σε υδρογόνο, οι οργανικές αυτές ύλες είναι συνήθως ραφιναρισμένη ζάχαρη, πρώτες πηγές βιομάζας όπως κοτσάνια καλαμποκιού ή ακόμα και λύματα. Η μέθοδος αυτή συνηθίζεται να ονομάζεται «σκοτεινή ζύμωση» καθώς απαιτείται η απουσία φωτός στην όλη διαδικασία. Παραγωγή υδρογόνου μπορεί να γίνει με άμεσο τρόπο, απ' ευθείας από τη ζύμωση των μικροοργανισμών διασπώντας πολύπλοκα μόρια χρησιμοποιώντας διάφορα μονοπάτια και τα παραπροϊόντα σε μερικά από αυτά μετατρέπονται σε υδρογόνο από εξειδικευμένα ένζυμα. Πάνω σε αυτά τα συστήματα ζύμωσης πραγματοποιούνται έρευνες ώστε να βελτιωθεί η απόδοση σε παραγωγή υδρογόνου. Ένας άλλος έμμεσος τρόπος για παραγωγή υδρογόνου από μικρόβια είναι μέσω της ηλεκτρόλυσης: χρησιμοποιούνται συσκευές, μικροβιακά κελιά ηλεκτρόλυσης, τα οποία αξιοποιούν την ενέργεια και τα πρωτόνια που παράγονται από τα μικρόβια καθώς αποδομούν οργανικές ουσίες. Στη συνέχεια εφαρμόζεται ένα μικρό ηλεκτρικό κύκλωμα για την παραγωγή υδρογόνου. Στην Εικόνα 14 φαίνεται συνοπτικά η λειτουργία του συστήματος.

Η βιομάζα είναι μια άφθονη πηγή που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για παραγωγή υδρογόνου και υπάρχουν πολλοί μικροοργανισμοί που έχουν εξελιχθεί ώστε να την διασπούν αποτελεσματικά σε

υδρογόνο και σε διάφορα άλλα προϊόντα. Η ζύμωση της βιομάζας έχει ήδη χρησιμοποιηθεί ως βιομηχανική τεχνολογία για παραγωγή βιοκαυσίμων και άλλων προϊόντων και ως εκ τούτου πολλές από τις προκλήσεις για εφαρμογή σε ευρεία κλίμακα έχουν ήδη προσπεραστεί. Οι μικροβιακές κυψέλες ηλεκτρόλυσης μπορούν παράγουν υδρογόνο από πηγές που δεν θα ήταν δυνατόν να παράγουμε και επιπλέον θα μπορούσε να μειώσει την δαπάνη ενέργειας για την επεξεργασία λυμάτων. Οι δύο αυτοί δρόμοι μπορούν να συνδυαστούν ώστε να μεγιστοποιηθεί η απόδοση στην παραγωγή υδρογόνου από αρχική πρώτη ύλη βιομάζας.



**Εικόνα 14:** Κελί ηλεκτρόλυσης βασισμένο σε μικροβιακή λειτουργία . (πηγή: U.S. department of Energy, Office of Efficiency and Renewable Energy).



### 3. Διανομή υδρογόνου

Αυτή την στιγμή η μεγαλύτερη ποσότητα υδρογόνου χρησιμοποιείται σε κοντινές αποστάσεις από τις εγκαταστάσεις στις οποίες παράγεται. Ως αποτέλεσμα δεν υπάρχουν υποδομές που να συμφέρουν σε κόστος και ενέργεια για μεταφορά μεγάλων ποσοτήτων υδρογόνου σε μεγάλες αποστάσεις. Έτσι για να γίνει το υδρογόνο κύριος φορέας ενέργειας και να είναι διαθέσιμο ευρέως στους καταναλωτές και θα πρέπει να αναπτυχθούν οι κατάλληλες υποδομές.



**Εικόνα 15:** Μεταφορά υδρογόνου σε αγωγούς (πηγή: U.S. Department of Energy Hydrogen Program ).

Οι σημερινοί τρόποι διανομής υδρογόνου από τους προμηθευτές γίνεται με αγωγούς, οδικώς μέσα σε σωλήνες υψηλής πίεσης και τέλος υγροποιημένο σε κρυογονικές συνθήκες που μεταφέρεται με βυτιοφόρα ή δεξαμενόπλοια. Το υδρογόνο μπορεί να μεταφερθεί μέσω άλλων φορέων, τα οποία είναι χημικά υποκατάστατα όπου περιέχουν άτομα υδρογόνου και άλλα χημικά στοιχεία, όπως η αιθανόλη και αμμωνία.



**Εικόνα 16:** Μεταφορά υδρογόνου σε σωλήνες υψηλής πίεσης (πηγή: U.S. Department of Energy Hydrogen Program ).

Οι αγωγοί είναι ο λιγότερος δαπανηρός τρόπος μεταφοράς μεγάλων όγκων αέριου υδρογόνου. Αλλά αυτή τη στιγμή οι υποδομές για αγωγούς υδρογόνου (Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής) είναι μικρές σε σχέση με τις αντίστοιχες για φυσικό αέριο. Τέτοιες υποδομές βρίσκονται σε λίγες μόνο περιοχές, κοντά σε μεγάλα διυλιστήρια πετρελαίου και χημικά εργοστάσια.

Η μεταφορά συμπιεσμένου υδρογόνου μέσω του οδικού δικτύου σε σωλήνες υψηλής πίεσης χρησιμοποιείται μόνο για κοντινές αποστάσεις λόγω του υψηλού κόστους. Για μεταφορά σε αποστάσεις πάνω από 200 μίλια από τον τόπο παραγωγής το κόστος γίνεται απαγορευτικό.



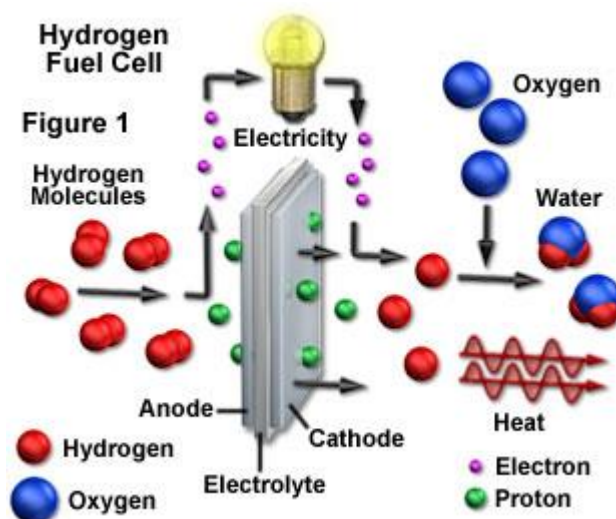
**Εικόνα 17:** Μεταφορά υδρογόνου με κρυογενικό βυτιοφόρο (πηγή: U.S. Department of Energy Hydrogen Program ).

Το υγροποιημένο υδρογόνο ( $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) είναι πυκνότερο και με υψηλότερο ενεργειακό περιεχόμενο από την αέρια μορφή του, έτσι προτιμάται για μεταφορά υδρογόνου σε μεγάλες αποστάσεις σε σύγκριση με τους σωλήνες υψηλής πίεσης. Η υγροποίηση όμως του υδρογόνου είναι ακριβή και απαιτεί δαπάνη ενέργειας. Παρ'όλα αυτά επειδή η μεταφορά μέσω αγωγών είναι περιορισμένη, η μεταφορά σε μεγάλες αποστάσεις γίνεται σε υγρή μορφή μέσα σε υπερ-μονωτικά κρυογενικά βυτιοφόρα και ατμοποιείται στον τόπο κατανάλωσης.

Οι περισσότερες ερευνητικές προσπάθειες επικεντρώνονται στην ανάπτυξη των παρακάτω τεχνολογιών:

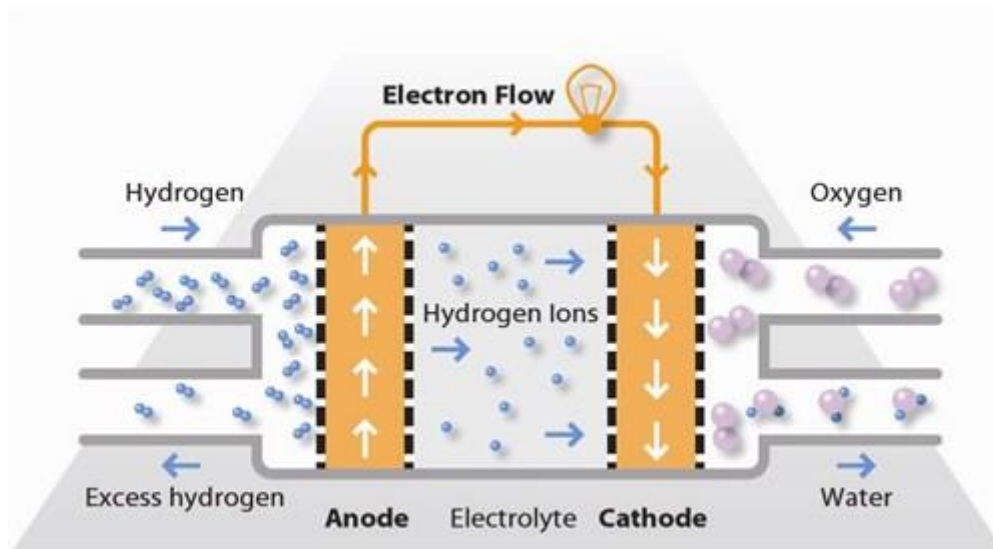
- αξιόπιστη συμπίεση υδρογόνου με χαμηλότερο κόστος
- καλύτερη απόδοση-κόστος σε μαζική αποθήκευση υδρογόνου
- νέα υλικά χαμηλότερου κόστους για αγωγούς υδρογόνου
- αποδοτικότερη και με χαμηλότερο κόστος διαδικασία υγροποίησης υδρογόνου

#### 4. Ενέργεια από υδρογόνο.



**Εικόνα 18:** Κυψέλη καυσίμου υδρογόνου.

Ο πιο αποδοτικός τρόπος για τη μετατροπή της ενέργειας που φέρει το υδρογόνο σε ηλεκτρική είναι η χρήση κυψελίδων καυσίμου (fuel cells). Οι κυψελίδες καυσίμου μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την μετατροπή της χημικής ενέργειας που μεταφέρει το υδρογόνο σε ηλεκτρική σε φορητές και αυτοκινούμενες εφαρμογές και σε σταθερές εγκαταστάσεις. Κατά τη μετατροπή σε ηλεκτρισμό τα παραπροϊόντα που παράγονται είναι νερό και θερμότητα. Οι κυψελίδες καυσίμου είναι πιο αποδοτικές σε σχέση με τους κινητήρες εσωτερικής καύσης που χρησιμοποιούν βενζίνη. Η απόδοση του ενεργειακού περιεχομένου του υδρογόνου μπορεί να φτάσει μέχρι και το 60%, ενώ στους κινητήρες που χρησιμοποιούν βενζίνη δεν ξεπερνά το 20%. Αυτό σημαίνει στην περίπτωση ενός αυτοκινήτου, ότι το ίδιο ποσό ενέργειας που χρειάζεται για να διανυθεί μια συγκεκριμένη απόσταση μπορεί να αποδοθεί καταναλώνοντας ποσότητα πολύ μικρότερη ποσότητα καυσίμου.



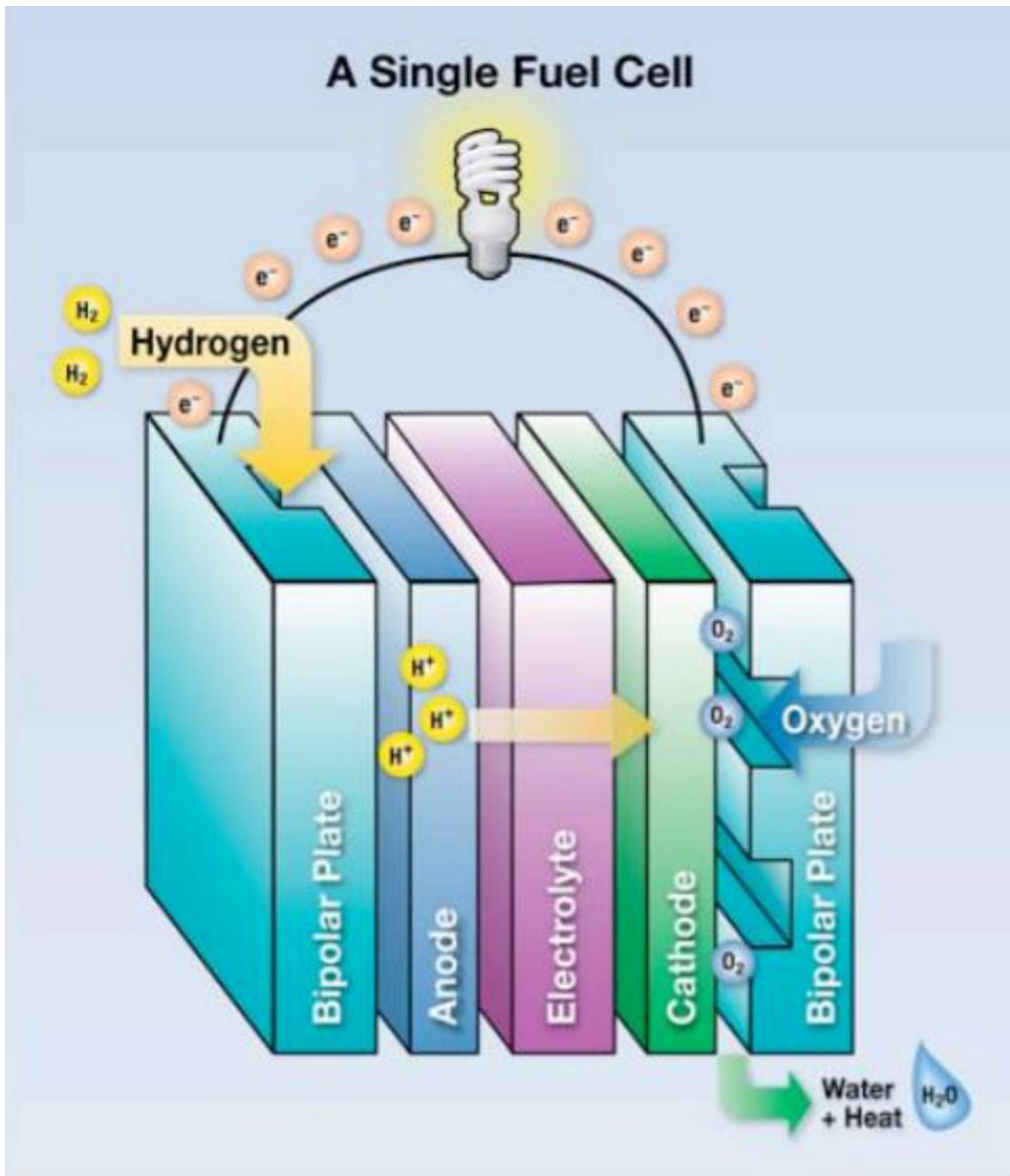
**Εικόνα 19:** Κυψέλη καυσίμου υδρογόνου.

Μια τυπική κυψέλη καυσίμου φαίνεται στην Εικόνα 18 και αποτελείται από ένα ηλεκτρολύτη που είναι τοποθετημένος ανάμεσα σε δυο ηλεκτρόδια, την άνοδο και την κάθοδο. Οι διπολικές πλάκες που είναι τοποθετημένες στα πλευρά της κυψελίδας βοηθούν στη σωστή διανομή των αερίων και λειτουργούν και σαν συλλέκτες ηλεκτρισμού. Η πιο υποσχόμενη κυψελίδα καυσίμου είναι αυτή με πολυμερική μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων, Polymer Electrolyte Membrane, PEM (Εικόνα 19). Στην κυψέλη αυτή, το υδρογόνο μεταφέρεται μέσω καναλιών στην άνοδο, στην οποία ο καταλύτης που υπάρχει προκαλεί τη διάσπαση του υδρογόνου σε πρωτόνια και ηλεκτρόνια. Η πολυμερική μεμβράνη επιτρέπει μόνο στα πρωτόνια να κινηθούν μέσα από αυτή, ενώ κατά τη διάρκεια της μεταφοράς των πρωτονίων μέσα από τη μεμβράνη, τα ηλεκτρόνια κινούνται μέσω ενός εξωτερικού ηλεκτρικού κυκλώματος προς την κάθοδο. Η κίνηση αυτή των ηλεκτρονίων παράγει ηλεκτρικό ρεύμα που μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην εκάστοτε εφαρμογή, όπως στη τροφοδοσία ενός ηλεκτροκινητήρα. Αφού τα πρωτόνια διασχίσουν τη μεμβράνη καταλήγουν στην κάθοδο, η οποία πάλι είναι εμπλουτισμένη με καταλύτη. Υπό την παρουσία οξυγόνου και των ηλεκτρονίων που έχουν μεταφερθεί από το ηλεκτρικό κύκλωμα, πραγματοποιείται αντίδραση αναγωγής προς σχηματισμό νερού και εκλύεται θερμότητα. Για την παραγωγή συγκεκριμένης ποσότητας ισχύος μπορούν να χρησιμοποιηθούν και περισσότερες της μιας κυψέλες μαζί (fuel cell stacks).

Τα κύρια προβλήματα που αντιμετωπίζουν οι κυψέλες καυσίμων είναι η διαχείριση της θερμότητας που παράγεται, το κόστος των υλικών κατασκευής (ειδικά του καταλύτη που χρησιμοποιείται), η επιμόλυνση του καταλύτη από ακαθαρσίες, ο μεγάλος κύκλος ζωής (τουλάχιστον 5.000 ώρες) και η αποτελεσματική λειτουργία σε ένα εύρος θερμοκρασιών.

Το υδρογόνο είναι ένας πολύ ευέλικτος φορέας ενέργειας και μπορεί να χρησιμοποιηθεί σχεδόν σε όλες τις εφαρμογές που έχουν ανάγκη από ενέργεια. Οι κυψέλες καυσίμων είναι συστήματα τα οποία μπορούν να αξιοποιήσουν την χημική ενέργεια του υδρογόνου και σε αυτά βρίσκεται το κλειδί για την βιώσιμη και αποδοτική εφαρμογή της οικονομίας υδρογόνου. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε αυτοκινούμενα οχήματα όπως αυτοκίνητα, λεωφορεία, και ηλεκτρικά ποδήλατα, επίσης είναι ιδανικά για μονάδες καταναεμημένης ηλεκτρικής ενέργειας σε κτίρια προσφέροντας ευελιξία στην τροφοδοσία ισχύος, ειδικά όταν συνδυάζονται με άλλες ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, χρησιμοποιούνται επίσης και εφεδρικά συστήματα τροφοδοσίας μεγάλης ή μικρής κλίμακας (UPS) και μπορούν να αντικαταστήσουν μπαταρίες σε φορητές συσκευές. Οι κυψέλες καυσίμων παράγουν ηλεκτρισμό μετατρέποντας απ' ευθείας την χημική ενέργεια του υδρογόνου με απόδοση έως δύο φορές περισσότερο από τις παραδοσιακές τεχνολογίες καύσης. Ένα συμβατικό εργοστάσιο παραγωγής ενέργειας βασισμένο σε καύση έχει απόδοση 33 – 35%, ενώ ένα σύστημα κυψέλης καυσίμων για παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος έχει απόδοση έως και 60% και ακόμα περισσότερο με συμπαραγωγή ενέργειας και θερμότητας. Μια μηχανή εσωτερικής καύσης βενζίνης ενός συμβατικού οχήματος έχει απόδοση περίπου 20% στη μετατροπή της χημικής ενέργειας σε

ενέργεια κίνησης για ένα όχημα που κινείται κάτω από φυσιολογικές συνθήκες οδήγησης, ενώ οχήματα με κυψέλες καυσίμου υδρογόνου που χρησιμοποιούν ηλεκτρικούς κινητήρες έχουν καλύτερη ενεργειακή απόδοση και κάνουν χρήση 40 – 60% της χημικής ενέργειας του καυσίμου που συνεπάγεται σε μείωση 50% στην κατανάλωση καυσίμου σε σχέση με τα συμβατικά οχήματα με κινητήρα εσωτερικής καύσης. Επιπλέον οι κυψέλες καυσίμων έχουν αθόρυβη λειτουργία, λιγότερα κινούμενα μηχανικά μέρη και εφαρμόζονται εύκολα σε μεγάλη ποικιλία εφαρμογών.



**Εικόνα 20:** Σχεδιάγραμμα μιας τυπικής κυψέλης καυσίμου (πηγή: U.S. Department of Energy Hydrogen Program).

Κατά την καύση του υδρογόνου συντελείται μια αντίδραση μεταξύ του μοριακού οξυγόνου και του υδρογόνου σχηματίζοντας νερό και θερμότητα, μια διεργασία η οποία είναι απόλυτα καθαρή

και φιλική προς το περιβάλλον. Στις κυψέλες καυσίμων η διεργασία αυτή είναι χωρισμένη σε δύο μέρη. Αυτές οι δύο διεργασίες συμβαίνουν στις δύο αντίστοιχες μεριές του ηλεκτρολύτη διατηρώντας τα δύο αέρια χωριστά, αλλά επιτρέποντας την μεταφορά ιόντων από το ένα στο άλλο. Τα ηλεκτρόνια που παράγονται από την αντίδραση μεταφέρονται σένα εξωτερικό κύκλωμα. Το αποτέλεσμα της διεργασίας αυτής είναι ένα μέρος της χημικής ενέργειας να μετατρέπεται απευθείας σε ηλεκτρική με θεωρητική απόδοση 83%, αλλά στην πραγματικότητα αυτή η απόδοση είναι μικρότερη. Παρ' όλα αυτά αν συγκριθεί με παραδοσιακές τεχνολογίες, οι κυψέλες καυσίμων είναι κατά πολύ περισσότερο αποδοτικότερες.

Οι κυψέλες καυσίμων κατηγοριοποιούνται όπως και τα συστήματα ηλεκτρόλυσης, σύμφωνα δηλαδή με τον ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιείται. Οι κύριες κατηγορίες κυψέλες καυσίμων είναι οι εξής:

#### **4.1. Αλκαλικές κυψέλες καυσίμου.**

Οι αλκαλικές κυψέλες καυσίμων έχουν χρησιμοποιηθούν στο παρελθόν ως πηγή ενέργειας στις πτήσεις του Apollo και αυτή την στιγμή χρησιμοποιούνται στους διαστημικούς δορυφόρους της NASA. Το πλεονέκτημα σε αυτού του τύπου FC είναι η δυνατότητα χρήσης φθηνών καταλυτών, όπως είναι το νικέλιο. Από την άλλη μεριά το κυρίως πρόβλημα που αντιμετωπίζουν οι αλκαλικές κυψέλες καυσίμων είναι η ευαισθησία στο CO<sub>2</sub>. Έτσι όταν χρησιμοποιείται ατμοσφαιρικός αέρας θα πρέπει να φιλτραρισθεί από CO<sub>2</sub>. Ένα ακόμα μειονέκτημά τους είναι ότι οι ηλεκτρολύτες είναι σε υγρή κατάσταση και εξαιρετικά διαβρωτικοί.

#### **4.2. Κυψέλες καυσίμου φωσφορικού οξέος.**

Οι κυψέλες καυσίμων φωσφορικού οξέως άρχισαν να αναπτύσσονται στις αρχές της δεκαετίας του 1960 και χρησιμοποιήθηκαν ευρέως παγκοσμίως. Αυτού του τύπου οι κυψέλες χρησιμοποιούν φωσφορικό οξύ για ηλεκτρολύτη και εμφανίζουν αντοχή στο CO<sub>2</sub>. Τα συστήματα αυτά έχουν σχετικά μικρή ηλεκτρική απόδοση, 35 - 45%, η επιπλέον θερμότητα που παράγεται συνήθως χρησιμοποιείται για θέρμανση.

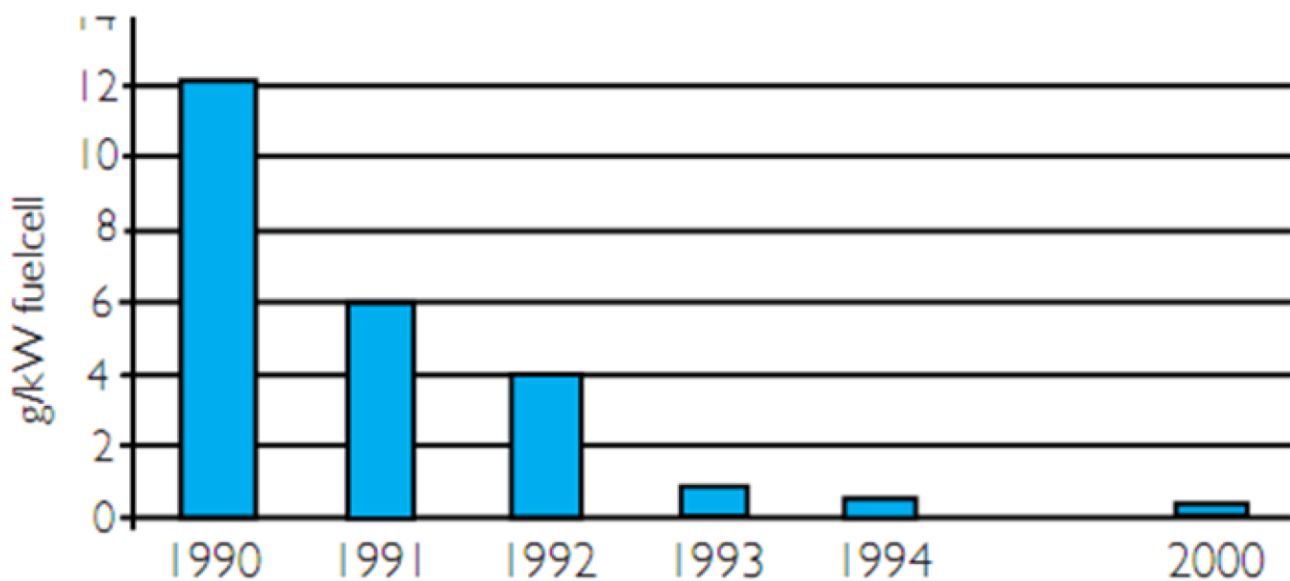
#### **4.3. Κυψέλες καυσίμου στερεών οξειδίων.**

Οι κυψέλες καυσίμων στερεών οξειδίων χρησιμοποιούν ηλεκτρολύτες από οξείδιο του ζirkονίου μαζί με μικρές ποσότητες οξειδίου του υτρίου για την αναγωγή ιόντων οξυγόνων. Αυτού του τύπου οι κυψέλες χρειάζεται να λειτουργούν σε υψηλές θερμοκρασίες. Οι κυψέλες καυσίμων στερεών οξειδίων εκτιμάται ότι μπορούν να δώσουν ηλεκτρική απόδοση γύρω στα 60% κάνοντας χρήση υδρογόνου ως καύσιμο. Τα προβλήματα σε αυτές προκύπτουν από την ανάγκη λειτουργίας σε υψηλές θερμοκρασίες, κοντά στους 1,000 °C, έτσι ώστε να συμβεί η αναγωγή των ιόντων οξυγόνων,

σε τέτοιες θερμοκρασίες τα υλικά της κυψέλης αντιμετωπίζουν σημαντικά προβλήματα. Λόγω αυτών των προβλημάτων η έρευνα έχει προσανατολιστεί στην ανάπτυξη νέων και σταθερότερων υλικών για τέτοιες θερμοκρασίες και ταυτόχρονα τη μείωση της θερμοκρασίας λειτουργίας των κυψέλες καυσίμων στερεών οξειδίων.

#### 4.4.Κυψέλες καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων.

Οι κυψέλες καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων συχνά λέγονται και ως κυψέλες καυσίμου στερεού πολυμερούς. Η ανάπτυξη καλύτερων μεμβρανών, η λιγότερη ποσότητα καταλύτη πλατίνας και ο αποτελεσματικότερος τρόπος διαχείρισης του καυσαερίου νερού έχει οδηγήσει τις κυψέλες καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων να είναι οι κυρίαρχες από τις κυψέλες καυσίμων. Ο ηλεκτρολύτης τους είναι μια μεμβράνη από ένα στερεό πολυμερές που επιτρέπει την διέλευση των πρωτονίων από την μια πλευρά στην άλλη. Η τυπική θερμοκρασία λειτουργίας τους είναι περίπου στους 80 °C κάνοντας το κατάλληλο για εγκατάσταση σένα τυπικό σπίτι όπου θα του παρέχει ηλεκτρισμό και ζεστό νερό. Οι κυψέλες αυτές έχουν καλύτερη απόδοση από τις συμβατικές μπαταρίες για μέσα μεταφοράς και για κινητές παροχές ενέργειας. Από τα σπουδαιότερα χαρακτηριστικά που έχουν είναι το ελαφρύ βάρος και η συμπαγής δομή τους. Το γεγονός ότι ο ηλεκτρολύτης είναι στερεός τις καθιστά πολύ ασφαλείς. Οι κυψέλες καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων έχουν γρήγορη ανταπόκριση στις αλλαγές παροχής καυσίμου, ένα χαρακτηριστικό που βελτιώνει την επιτάχυνση ενός αυτοκινούμενου οχήματος. Η τεχνολογία είναι επίσης κατάλληλη για εμπορική μαζική παραγωγή. Ένα από τα μειονεκτήματά τους είναι η πλατίνα για καταλύτη, αλλά η ποσότητα πλατίνας έχει μειωθεί δραματικά τα τελευταία χρόνια (Εικόνα 21), και υπάρχει προοπτική για περαιτέρω μείωση.



**Εικόνα 21:** Στην εικόνα αυτή αντανakλάται η σημαντική μείωση στην χρήση της ακριβής πλατίνας ως καταλύτη στις κυψέλες καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων την τελευταία δεκαετία.

Οι κυψέλες καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων έχουν αντοχή στο CO<sub>2</sub> αλλά είναι αρκετά ευαίσθητες στην μόλυνση από CO, η οποία έχει αποτέλεσμα την μείωση της απόδοσης, ένα πρόβλημα που εγείρεται όταν χρησιμοποιείται ως καύσιμο επαναμορφοποιημένους υδρογονάνθρακες αλλά όχι όταν χρησιμοποιείται καθαρό υδρογόνο. Σε αυτού του τύπου τις κυψέλες υπάρχει μεγάλη δυνατότητα να βελτιωθούν οι αποδόσεις στις αναλογίες παραγωγή/βάρους και παραγωγή/όγκου χρησιμοποιώντας νέα, βελτιωμένα υλικά. Από την άλλη οι στην σημερινή τους μορφή είναι ήδη ανταγωνιστικές στους περισσότερους τομείς και η μαζική τους παραγωγή θα τις καταστήσει και εμπορικά ανταγωνιστικές.

#### **4.5. Κυψέλες καυσίμου τηγμένων ανθρακικών αλάτων.**

Οι κυψέλες καυσίμων τηγμένων ανθρακικών αλάτων χρησιμοποιούν τηγμένα αλκαλικά ανθρακικά άλατα. Σχεδιάστηκαν την δεκαετία 1940 και επιδείχθηκε την δεκαετία του 1950, η ανάπτυξη τους όμως έχει κινηθεί αργά. Υπάρχουν αρκετές εγκαταστάσεις κυψέλων καυσίμου τηγμένων ανθρακικών αλάτων αλλά αυτές έχουν αντιμετωπίσει σοβαρά προβλήματα που σχετίζονται με τα υλικά που έχουν χρησιμοποιηθεί.

#### **4.6. Κυψέλες καυσίμου άμεσης μεθανόλης.**

Οι κυψέλες καυσίμου άμεσης μεθανόλης είναι μια παραλλαγή των κυψέλων καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων. Τα τελευταία χρόνια έχουν γίνει τεταμένες προσπάθειες στην έρευνα και ανάπτυξη αυτών. Όπως δηλώνει και το όνομα τους, οι κυψέλες καυσίμων αυτού του τύπου χρησιμοποιούν για καύσιμο την μεθανόλη χωρίς να υφίσταται αρχικός ανασχηματισμός αυτής. Ο ρυθμός απόδοσής τους υπήρξε αρκετά χαμηλός στο παρελθόν αλλά τα τελευταία χρόνια έχει βελτιωθεί και αυξηθεί αισθητά. Το κύριο πρόβλημα που αντιμετωπίζει μια κυψέλη καυσίμου άμεσης μεθανόλης είναι το άτομο άνθρακα που περιέχει το καύσιμο μεθανόλης, όπου κατά την ηλεκτρόλυση του απελευθερώνεται κυρίως ως CO<sub>2</sub>. Επίσης η μεθανόλη είναι μια αρκετά δηλητηριώδες ένωση.

#### **4.7. Ανανεώσιμες κυψέλες καυσίμου.**

Αυτού του τύπου κυψέλες καυσίμων μπορούν να παράγουν ηλεκτρισμό και θερμότητα συνδυάζοντας μοριακό υδρογόνο και οξυγόνο προς παραγωγή νερού και να έχουν ταυτόχρονα την δυνατότητα να αντιστρέψουν την διαδικασία αυτή, δηλαδή παρέχοντας ηλεκτρισμό να πραγματοποιείται ηλεκτρόλυση του νερού, παράγοντας υδρογόνο και οξυγόνο. Οι κυψέλες αυτές συνδυάζουν δύο διαφορετικές λειτουργίες σε μία μονάδα, εξοικονομώντας έτσι βάρος και κόστος συγκριτικά με ένα σύστημα που θα έχει ξεχωριστές μονάδες για κυψέλες καυσίμου και για ηλεκτρόλυση. Η απόδοση αυτών σε μια από τις δύο λειτουργίες τους δεν υστερεί καθόλου από ένα συστήματα που είναι εξιδανικευμένα για κυψέλες ή ηλεκτρόλυση. Ο καταλύτης τους δεν είναι



δυνατόν να αποδώσει τα μέγιστα και για τις δύο λειτουργίες ταυτόχρονα αφού δεν είναι δυνατόν ο ηλεκτρολύτης να είναι βέλτιστος και για τις δύο λειτουργίες. Για παράδειγμα, ένα σύστημα που κυρίως έχει σχεδιαστεί να παράγει υδρογόνο θα έχει ηλεκτρολύτη που εμφανίζει την μέγιστη απόδοση στην ηλεκτρόλυση. Τα συστήματα αυτά είναι βασισμένα κυρίως στις κυψέλες καυσίμων τύπου κυψέλων καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων.

**Πίνακας 4:** Κοινοί τύποι κυψελών καυσίμων και οι χρήσεις τους.

Τύπος FC	Πεδίο χρήσης	Ηλεκτρολύτης	Θερμοκρασίες °C
Alkaline (AFC)	Διαστημικά ταξίδια, Μεταφορές	Alkaline	50 - 200
Direct Methanol (DMFC)	Μεταφορές, κινητές συσκευές	Polymer	80 - 200
Proton exchange membrane (PEM)	Διαστημικά ταξίδια, μεταφορές, μικρές CHO <sup>a</sup> , κινητές συσκευές	Polymer	50 - 80
Phosphoric acid	CHP <sup>a</sup> , εργοστάσια ηλεκτρισμού	Phosphoric acid	190 - 210
Molten Carbonate (MCFC)	CHP <sup>a</sup> , εργοστάσια ηλεκτρισμού	Molten carbonate	600 – 650
Solid Oxide	CHP <sup>a</sup> , εργοστάσια ηλεκτρισμού	Solid oxide	600 – 1,000

<sup>a</sup> CHP: Combined Heat and Power

Υπάρχουν δύο σημαντικές προκλήσεις που πρέπει να αντιμετωπιστούν για την επιτυχή εμπορευματοποίηση των κυψελών καυσίμων: η μείωση του κόστους παραγωγής και η αύξηση της αντοχής τους. Συνεχείς έρευνες έχουν επικεντρωθεί στην εύρεση και ανάπτυξη νέων υλικών που θα μειώσουν το κόστος και θα επεκτείνουν την διάρκεια ζωής των συστατικών που απαρτίζουν μια κυψέλη καυσίμου συμπεριλαμβανομένου μεμβράνης, καταλύτες, διπολικές πλάκες και την συναρμολόγηση μεμβράνης – ηλεκτροδίου. Το χαμηλό κόστος και η μαζική παραγωγή κυψελών καυσίμων θα βοηθήσει να καταστούν ανταγωνιστικές σε σχέση με τις παραδοσιακές τεχνολογίες καύσης.

## 5. Αποθήκευση υδρογόνου.

Η αποθήκευση υδρογόνου αποτελεί το πιο κρίσιμο στάδιο από αυτά που απαρτίζουν την οικονομία υδρογόνου. Σχετίζεται άμεσα τόσο με τη διανομή του υδρογόνου όσο και με τη διακίνηση του και την αποθήκευση του για χρήση σε φορητές εφαρμογές. Θεωρείται ότι η επίλυση του προβλήματος της αποθήκευσης θα δώσει σημαντική προώθηση στην εμπορική διάθεση της τεχνολογίας υδρογόνου πολύ συντομότερα.

**Πίνακας 5:** Κριτήρια DOE για την αξιολόγηση αποθηκευτικής ικανότητας του υδρογόνου.

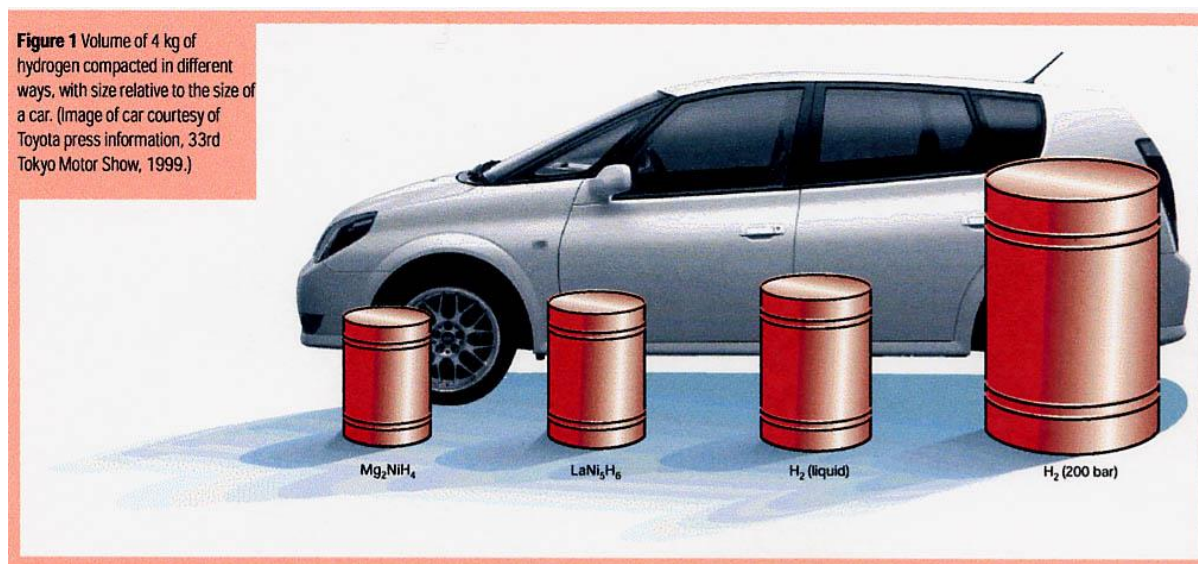
Storage Parameter	2005	2010	2015
Gravimetric Capacity (Specific energy)	1.5 kWh/kg 0.045 kg H <sub>2</sub> /kg	2.0 kWh/kg 0.060 kg H <sub>2</sub> /kg	3.0 kWh/kg 0.090 kg H <sub>2</sub> /kg
<b>System Weight:</b>	<b>111 Kg</b>	<b>83 Kg</b>	<b>55.6 Kg</b>
Volumetric Capacity (Energy density)	1.2 kWh/L 0.036 kg H <sub>2</sub> /L	1.5 kWh/L 0.045 kg H <sub>2</sub> /L	2.7 kWh/L 0.081 kg H <sub>2</sub> /L
<b>System Volume:</b>	<b>139 L</b>	<b>111 L</b>	<b>62 L</b>
Storage system cost	\$6 /kWh	\$4 /kWh	\$2 /kWh
<b>System Cost:</b>	<b>\$1000</b>	<b>\$666</b>	<b>\$333</b>
Refueling rate	.5 Kg H <sub>2</sub> /min	1.5 Kg H <sub>2</sub> /min	2.0 Kg H <sub>2</sub> /min
<b>Refueling Time:</b>	<b>10 min</b>	<b>3.3 min</b>	<b>2.5 min</b>

Από τα κυριότερα προβλήματα για να χρησιμοποιηθεί το υδρογόνο σε ευρύ κλίμακα είναι ο αποτελεσματικός τρόπος αποθήκευσης του. Σε οχήματα θα πρέπει να υπάρχει η δυνατότητα να αποθηκευτεί αρκετή ποσότητα υδρογόνου έτσι ώστε να επιτυγχάνεται η ίδια απόσταση αυτονομίας με τα σημερινά συμβατικά αυτοκίνητα. Στον ενεργειακό τομέα τα πιο σημαντικά σημεία κλειδιά είναι η ικανότητα να αποθηκεύεται το υδρογόνο αποτελεσματικά, γρήγορα και φθηνά. Το μοριακό υδρογόνο έχει υψηλό ενεργειακό περιεχόμενο σε σχέση με το βάρος του, αλλά από την άλλη μεριά το ενεργειακό περιεχόμενο ανά μονάδα όγκου είναι σχετικά χαμηλό. Αυτό το χαρακτηριστικό εγείρει σημαντικές προκλήσεις στον τρόπο αποθήκευσης του σε σύγκριση με την αποθήκευση της βενζίνης η οποία είναι υγρό καύσιμο. Το Υπουργείο Ενέργειας των Η.Π.Α. (United States Department of Energy) έχει ορίσει σαν στόχο την ενεργειακή πυκνότητα στα 5.5% κατά βάρος και 40 kg υδρογόνου ανά m<sup>3</sup> ως το έτος 2015 και ο απόλυτος στόχος είναι 7.5% κατά βάρος και 70 kg υδρογόνου ανά m<sup>3</sup> έτσι ώστε το σύστημα αποθήκευσης υδρογόνου να έχει το κατάλληλο βάρος και μέγεθος ώστε ένα όχημα με κυψέλες καυσίμου υδρογόνου να έχει αυτονομία οδήγησης απόστασης των 560 χιλιομέτρων. Τα κριτήρια αυτά μαζί με κάποια άλλα φαίνονται στον Πίνακα 5.

Οι τρόποι αποθήκευσης υδρογόνου μπορούν να διακριτοποιηθούν με διάφορους τρόπους. Ο πρώτος τρόπος είναι η αποθήκευση υπό μορφή συμπιεσμένου αερίου σε δεξαμενές υψηλής πίεσης. Ο δεύτερος τρόπος είναι η αποθήκευση του υπό μορφή υγρού σε κρυογενικές συνθήκες. Ο τρίτος

τρόπος είναι η αποθήκευση του σε νανοϋλικά, είτε σε μοριακή μορφή είτε σε ατομική μορφή. Ο συνδυασμός των παραπάνω μεθόδων δεν είναι απαγορευτικός και είναι πολύ πιθανόν ικανοποιητικές λύσεις για την αποθήκευση του υδρογόνου να προκύψουν από ένα τέτοιο συνδυασμό.

Καθώς το υδρογόνο έχει τρεις φορές μεγαλύτερη βαρυσμετρική ενεργειακή πυκνότητα από αυτή του πετρελαίου και οι κυνέλες καυσίμου αναμένεται να είναι τουλάχιστον δυο φορές πιο αποδοτικές από τις μηχανές εσωτερικής καύσης, θα αρκεί να μπορούν να αποθηκευτούν 5-10 Kg υδρογόνου (ή και 4 Kg αν πρόκειται για μικρά οχήματα για επιβάτες). Τα κριτήρια της πυκνότητας ενέργειας που έχουν τεθεί για το 2010 για ένα σύστημα αποθήκευσης υδρογόνου (περιλαμβάνοντας την δεξαμενή και συναφή με αυτήν αντικείμενα) είναι  $7.2 \text{ MJ} \cdot \text{Kg}^{-1}$  και  $5.4 \text{ MJ} \cdot \text{L}^{-1}$ , που μεταφράζεται σε 6.0 % wt και 45 Kg  $\text{H}_2$  ανά  $\text{m}^3$  αντίστοιχα. Οι στόχοι για το 2015 είναι ακόμα πιο απαιτητικοί και πλησιάζουν αυτούς που απαιτούνται από τις βιομηχανίες οχημάτων. Θα πρέπει να έχουμε υπ' όψιν μας ότι η πυκνότητα του μοριακού υδρογόνου σε υγρή φάση είναι  $70.8 \text{ Kg} \cdot \text{m}^{-3}$  στους 20K (και 1 atm) και ότι 5 Kg αερίου υδρογόνου καταλαμβάνουν  $56 \text{ m}^3$  υπό κανονικές συνθήκες. Επιπλέον, και οι δυο παραπάνω τιμές δεν συνυπολογίζουν την συνεισφορά από το βάρος της δεξαμενής. Από τα παραπάνω γίνεται εύκολα αντιληπτό ότι το μεγαλύτερο πρόβλημα για να μεταβούμε τη τεχνολογία υδρογόνου είναι αποδοτική αποθήκευση του. Στα παραπάνω θα πρέπει να συνυπολογίσουμε και τη δυνατότητα πλήρωσης του συστήματος σε χρόνο συγκρίσιμο με τον αντίστοιχο για τη βενζίνη (~3 min), την γρήγορη εκκίνηση του συστήματος και την διαχείριση των ποσοτήτων θερμότητας που παράγονται κατά την καύση.



**Εικόνα 22:** Σύγκριση όγκου αποθήκευσης υδρογόνου των διαθέσιμων επιλογών.

Οι τεχνολογίες για την αποθήκευση υδρογόνου που παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη ανάπτυξη και ήδη έχουν χρησιμοποιηθεί σε οχήματα επίδειξης είναι είτε δεξαμενές συμπιεσμένου αερίου υδρογόνου (παρόμοιες με τις γνωστές φιάλες αερίων) είτε σαν υγρό υδρογόνο υπό κρυογενικές συνθήκες. Και στις δυο περιπτώσεις, το βάρος της δεξαμενής που χρησιμοποιείται συνεισφέρει κατά

90 % στο συνολικό βάρος του συστήματος, αλλά υπάρχει ακόμα κάποιο περιθώριο βελτίωσης όσον αφορά τη μέγιστη τιμή της πίεσης που θα πρέπει να υπάρχει ή στη μείωση της θερμοκρασίας διατήρησης του υδρογόνου στην υγρή φάση στα κρυογενικά. Και οι δυο τεχνολογίες αντιμετωπίζουν το πρόβλημα ότι πέρα από το βάρος, τα συστήματα τους καταλαμβάνουν και αρκετά μεγάλο όγκο, ειδικά στην περίπτωση του συμπίεσης, (Εικόνα 22).

## **5.1. Φυσική αποθήκευση υδρογόνου.**

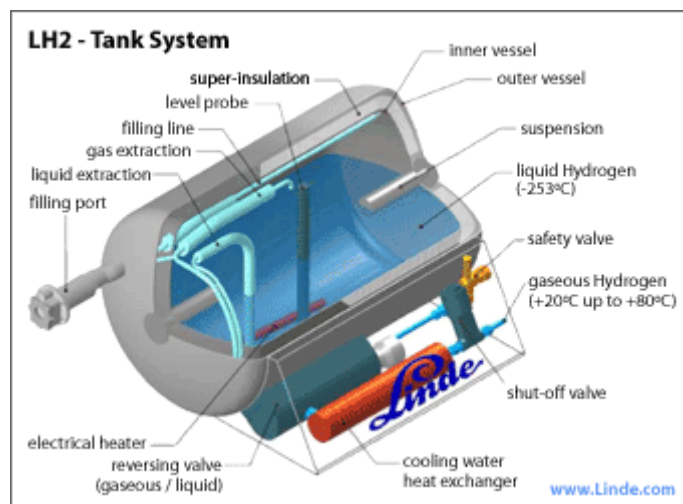
### **5.1.1. Συμπιεσμένο υδρογόνο**

Η αποθήκευση υδρογόνου υπό πίεση έχει χρησιμοποιηθεί για πολλά χρόνια με επιτυχία. Οι τρεις κύριοι τύποι δεξαμενών που χρησιμοποιούνται είναι οι εξής: από ατσάλι από αλουμίνιο εσωκλεισμένο σε fiberglass από πλαστικό εσωκλεισμένο σε fiberglass. Σε σταθερά συστήματα όπου το βάρος και το μέγεθος δεν είναι πρόβλημα οι δεξαμενές από ατσάλι είναι μια πολύ καλή λύση, αλλά για αυτοκινούμενα οχήματα οι παραδοσιακές ατσάλινες δεξαμενές είναι προβληματικές ως προς το βάρος και τον όγκο τους. Τα τελευταία χρόνια έχει υπάρξει σημαντική πρόοδος στην ανάπτυξη ενός νέου τύπου, σύνθετης δεξαμενής όπου μπορεί να αποθηκευτεί το υδρογόνο υπό πίεση 350 bar και να πληροί τους κανόνες ασφαλείας. Οι δεξαμενές αυτού του τύπου αποθηκεύουν το υδρογόνο σε ποσοστό 10 - 12% κατά βάρος λύνοντας το πρόβλημα του βάρους. Πρόοδος έχει γίνει και σε δεξαμενές που αποθηκεύουν υδρογόνο υπό πίεση 700 bar, αυτές οι δεξαμενές θα λύσουν το πρόβλημα του όγκου, απαραίτητο για να επιτευχθεί ο στόχος της απόστασης οδήγησης. Επίσης έχουν σχεδιαστεί ελαφριές, σύνθετες δεξαμενές όπου εκμεταλλεύονται τον χώρο καλύτερα από τις συνήθεις δεξαμενές κυλινδρικού τύπου.

Η τεχνολογία αποθήκευσης υδρογόνου με συμπίεση αντιμετωπίζει και διάφορα τεχνικά προβλήματα, όπως τα αδιαβατικά φαινόμενα που υπάρχουν κατά την εκτόνωση και τη συμπίεση του υδρογόνου κατά τη διάρκεια των κύκλων εκφόρτισης-φόρτισης. Επιπλέον, οι δεξαμενές που χρησιμοποιούνται μέχρι σήμερα δεν μπορούν να λειτουργήσουν σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από το σημείο ψύξης (freezing point), λόγω κινδύνων κατάρρευσης της σύνθετης δομής.

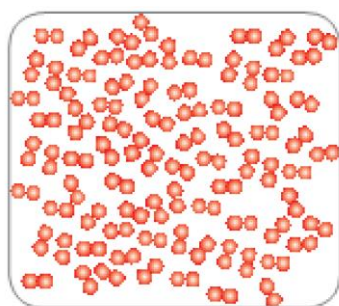
### **5.1.2. Υγροποιημένο υδρογόνο.**

Για τα κρυογενικά συστήματα (Εικόνα 23), ένα μειονέκτημα που παρουσιάζουν είναι ότι απαιτούν μεγάλο ποσό ενέργειας ώστε να υγροποιηθεί το αέριο, τιμή που αγγίζει σχεδόν το 40-50 % της χαμηλότερης τιμής θερμότητας του καυσίμου. Η συνολική πρακτικότητα του συστήματος περιορίζεται εξ' αιτίας της πεπερασμένης μεταφοράς θερμότητας μέσω του μονωμένου τοιχώματος της δεξαμενής, οδηγώντας σε μια απώλεια της τάξης του 2-3% εξατμισμένου αερίου υδρογόνου ανά μέρα. Για να αποφευχθεί η κατασκευή μια διάταξης υψηλής πίεσης για την αποθήκευση η κρίσιμη θερμοκρασία του υδρογόνου είναι στα 32K), η υπερπίεση από τη δεξαμενή πρέπει να εκτονώνεται.

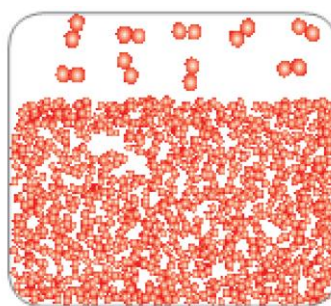


**Εικόνα 23:** Συσκευή για αποθήκευση υδρογόνου σε υγρή μορφή.

Το υδρογόνο μπορεί να αποθηκευτεί σε υγρή μορφή (LH<sub>2</sub>) σε θερμοκρασία -253 °C σε υπερμονωμένες δεξαμενές. Το LH<sub>2</sub> εμφανίζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον για μεταφορές μεγάλων αποστάσεων, σε διαστημικά οχήματα και αεροπλάνα. Για να ψυχθεί το υδρογόνο σε υγρή μορφή χρειάζεται ενέργεια ίση με το 30 – 40% του αποθηκευμένου υδρογόνου. Η ενέργεια ψύξης που απαιτείται είναι δυνατόν να μειωθεί στο μισό με την ανάπτυξη νέων τρόπων ψύξης. Το LH<sub>2</sub> σήμερα είναι το κύριο καύσιμο που χρησιμοποιείται σε διαστημικά ταξίδια. Η εταιρία BMW έχει μελετήσει για πάνω από 20 χρόνια την χρήση υγρού υδρογόνου σε μηχανές καύσης αυτοκινήτων και έχει προτείνει πως είναι ένα καλό εναλλακτικό καύσιμο για αυτοκινούμενα οχήματα. Η γερμανική εταιρία Linde ανέπτυξε μια δεξαμενή για υγρό υδρογόνο όπου η ψύξη από την μερική ποσότητα του υγρού υδρογόνου χρησιμοποιείται για την ψύξη του μονωτή που περιβάλλει την δεξαμενή, με αυτόν τον τρόπο μπορεί να κρατηθεί σε υγρή κατάσταση μέχρι και 12 μέρες. Αυτό το σύστημα δοκιμάζεται και πιθανόν να εγκατασταθεί στα αυτοκίνητα υδρογόνου, μέσα σε αυτά και της BMW.



**α) συμπιεσμένο αέριο**

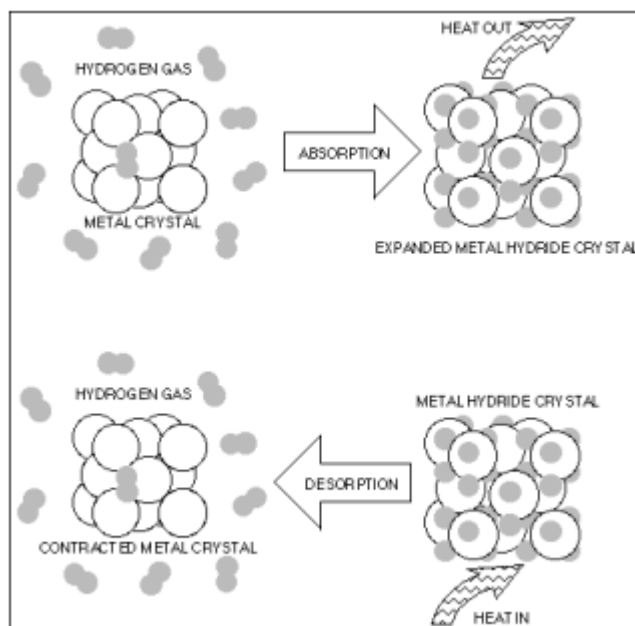


**β) κρυογονικό υγρό**

**Εικόνα 24:** Υδρογόνο σε α) συμπιεσμένη και β) υγρή μορφή

## 5.2. Αποθήκευση υδρογόνου με χημειορόφηση.

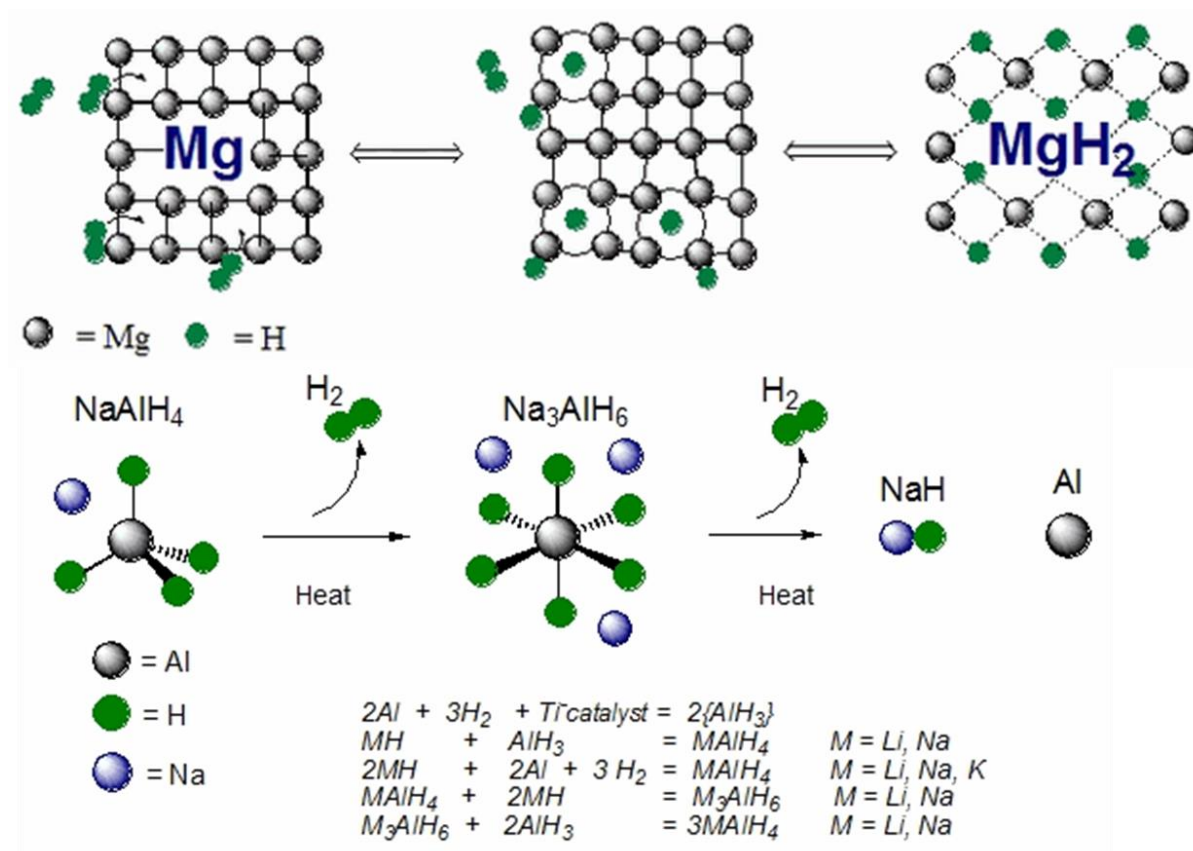
### 5.2.1. Υδρίδια μετάλλων.



**Εικόνα 25:** Διαδικασία αποθήκευσης υδρογόνου σε μεταλλικό υδρίτη.

Ένας πιο αποδοτικός τρόπος για αποθήκευση υδρογόνου είναι η χρήση νανοδομημένων υλικών σαν προσροφητικά υποστρώματα, όπως τα στερεά μεταλλικά υδρίδια, τα οποία έχουν μελετηθεί για αρκετά χρόνια κυρίως ως προς τον μηχανισμό με τον οποίο διαχέεται το ατομικό υδρογόνο εσωτερικά της δομής του. Οι βασικοί μηχανισμοί για την αποθήκευση υδρογόνου σε νανοδομημένα υλικά είναι με φυσιορόφηση (physisorption) μοριακού υδρογόνου στο νανοϋλικό, με χημειορόφηση (chemisorption) μοριακού υδρογόνου και με χημειορόφηση μέσω διάσπασης (dissociative chemisorption), όπου αποτελεί και το μηχανισμό αποθήκευσης στα μεταλλικά υδρίδια. Στο μηχανισμό αυτό περιλαμβάνονται η δέσμευση μοριακού υδρογόνου και η χημική δέσμευση του σαν ατομικό υδρογόνο με παρεμβολή μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα ενός μετάλλου ή κράματος, ή μέσω σχηματισμού νέων χημικών συμπλόκων. Η προσρόφηση υδρογόνου με χημειορόφηση στα διάφορα υδρίδια που έχουν μελετηθεί φαίνεται σχηματικά στην Εικόνα 25 και παρουσιάζει δυο βασικά προβλήματα, ιδιαίτερα στην περίπτωση των υδριδίων κατιόντων (ionic hydrides) και των υδριδίων του αλουμινίου (alanates). Το πρώτο σχετίζεται με τη διαδικασία εκρόφησης του υδρογόνου, που μπορεί να οδηγήσει το υλικό σε χημική αστάθεια ή να το κάνει ανίκανο να επαναλάβει τη διαδικασία προσρόφησης λόγω μεταβολής της χημικής του σύστασης. Το δεύτερο σχετίζεται με την ισχύ της αλληλεπίδρασης με το υδρογόνο που είναι πολύ ισχυρή (αφού άλλωστε καταφέρνει να διασπάσει το μόριο του υδρογόνου σε ατομικό υδρογόνο), με αποτέλεσμα για να πραγματοποιηθεί η εκρόφηση να απαιτείται η ύπαρξη ακραίων συνθηκών. Μερικά μεταλλικά υδρίδια έχουν δείξει ότι μπορούν να πραγματοποιήσουν κύκλους προσρόφησης-εκρόφησης σε κανονικές συνθήκες αλλά συνήθως έχουν πολύ μεγάλο βάρος και αδυνατούν να επιτύχουν τις βαρυμετρικές

(%wt) προδιαγραφές που έχουν τεθεί σαν στόχοι, ενώ άλλα μεταλλικά υδρίδια με ελαφρύτερη δομή, όπως το  $MgH_2$ , απαιτούν αυξημένες θερμοκρασίες (~573K) για την απελευθέρωση του προσροφημένου υδρογόνου λόγω των ισχυρών δεσμών που σχηματίζονται (~75 kJ·mol<sup>-1</sup>) ή είναι πιθανόν να μην μπορούν να το εκροφήσουν καθόλου.



**Εικόνα 26:** Αποθήκευση υδρογόνου σε υδρίτη  $NaAlH_4$ .

Πιο περίπλοκα υδρίδια, όπως το  $NaAlH_4$ , (Εικόνα 26) έχουν παρουσιάσει υποσχόμενα χαρακτηριστικά (4 %wt  $H_2$ , στους 333K και 2 bar) αλλά έχουν τη τάση να εμφανίζουν αργή κινητική και υψηλές θερμοκρασίες εκρόφησης. Μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί υποδεικνύουν ότι υπάρχει μια καλή συσχέτιση μεταξύ της ενθαλπίας διάσπασης του υδριδίου για την απελευθέρωση του υδρογόνου και της θερμοκρασίας που θα πρέπει να δοθεί για να πραγματοποιηθεί η διάσπαση. Η ενθαλπία διάσπασης ανά δεσμό στο σχηματισμένο υδρίδιο εκτιμάται περίπου στην τιμή των -20 kJ ανά mol ατομικού υδρογόνου ώστε να επιτευχθεί θερμοδυναμική ισορροπία στους 300K και 1 bar. Καθώς τα μεταλλικά και τα σύνθετα υδρίδια εμφανίζουν μεγάλο εύρος ενθαλπιών σχηματισμού, έχει προταθεί ότι οι επιθυμητές θερμοκρασίες διάσπασης των δεσμών στα νέα υλικά της κατηγορίας που θα συντεθούν για αποθήκευση υδρογόνου θα μπορούσαν να ελέγχουν με την μεταβολή του ποσοστού των μεταλλικών ή των χημικών συστατικών των υλικών αυτών.

Μερικά μέταλλα και κράματα μετάλλων έχουν την ικανότητα να απορροφούν υδρογόνο κάτω από ήπιες πιέσεις και θερμοκρασίες δημιουργώντας υδρίδια. Τα υδρίδια είναι ενώσεις που περιέχουν υδρογόνο μαζί με ένα ή περισσότερα άλλα στοιχεία. Μια δεξαμενή υδριδίου μετάλλου απαρτίζεται

από ένα σύστημα διαχείρισης θερμότητας και ένα κοκκώδες μέταλλο το οποίο απορροφά υδρογόνο όπως ένα σφουγγάρι το νερό. Το σύστημα διαχείρισης θερμότητας αφαιρεί θερμότητα όταν γεμίζεται η δεξαμενή με υδρογόνο, ενώ εφαρμόζει θερμότητα όταν παίρνουμε υδρογόνο από την δεξαμενή, την θερμότητα αυτή μπορεί να προέρχεται από μια κυψέλη καυσίμου. Οι δεξαμενές υδριδίων μετάλλων είναι πολύ ασφαλείς σε περίπτωση σύγκρουσης επειδή η πτώση πίεσης στην τρυπημένη δεξαμενή θα οδηγήσει σε μείωση θερμότητας του μεταλλικού υδριδίου, το οποίο θα σταματήσει την απελευθέρωση υδρογόνου. Αρκετά μέταλλο υδρίδια είναι διαθέσιμα εμπορικά, και προσφέρουν πολύ καλή λύση για αποθήκευση υδρογόνου όταν το βάρος του συστήματος δεν αποτελεί πρόβλημα. Σε αυτοκινούμενα οχήματα το πρόβλημα με τα υδρίδια μετάλλων είναι το υψηλό βάρος τους σε σχέση με την ποσότητα υδρογόνου που αποθηκεύετε. Παρ' όλες τις εκτενείς έρευνες που πραγματοποιούνται πάνω στο προαναφερθέν πρόβλημα δεν έχει βρεθεί κάποια ικανοποιητική λύση και αυτό έχει οδηγήσει τους ερευνητές να στραφούν προς νέες ιδέες για την αντιμετώπιση του προβλήματος, όπως να μειώσουν το βάρος του κράματος ή η εύρεση μεθόδων να πακετάρονται τα υδρογόνα σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις. Στο ινστιτούτο Energy Technology στο Kjeller της Νορβηγίας (IFE) έχει γίνει έρευνα στην αποθήκευση υδρογόνου σε κράματα με εξαιρετικά πυκνό πακετάρισμα των ατόμων υδρογόνου. Προσπάθειες γίνονται επίσης και για την εύρεση φθηνότερων μεταλλικών κραμάτων που θα έχουν την ικανότητα να απορροφούν ικανοποιητικές ποσότητες υδρογόνου και ταυτόχρονα να μπορεί να απελευθερώνεται σε σχετικά μικρές θερμοκρασίες. Το πρόγραμμα στα υδρίδια μετάλλων της International Energy Agency (IEA) έχει ορίσει στόχο την 5% κατά βάρος αποθήκευση υδρογόνου και απελευθέρωση του σε θερμοκρασίες  $< 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Ένα αρκετά ελπιδοφόρο και φθινό υδρίδιο μετάλλου είναι το  $\text{NaAlH}_4$ , το υλικό αυτό πληροί σχεδόν όλες τις IEA προϋποθέσεις φτάνοντας σε αποθήκευση υδρογόνου 4% κατά βάρος και θερμοκρασία απελευθέρωσης  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

### **5.2.2. Μη-μεταλλικά χημικά υδρίδια.**

Στην προσπάθεια βελτίωσης αυτής της οικογένειας υλικών εμφανίστηκαν ακόμα πιο σύνθετα συστήματα αποτελούμενα από μεικτά συστήματα μεταλλικών και άλλων υδριδίων. Ένα παράδειγμα αποτελεί το μεικτό σύστημα  $\text{LiNH}_2\text{-LiH}$ , που έχει θεωρηθεί σαν ένα πολύ ενδιαφέρον υλικό για αποθήκευση υδρογόνου με θεωρητική ικανότητα αποθήκευσης 6,5 %wt  $\text{H}_2$  και χαρακτηριστικά όπως καλή κινητική και αντιστρεψιμότητα προσρόφησης. Όμως τα υλικά αυτά συνήθως απαιτούν θερμοκρασία λειτουργίας που ξεπερνά τους  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Επίσης υπάρχουν και άλλα πλούσια σε υδρογόνο υλικά που έχουν σαν κύρια συστατικά τους άτομα βορίου και αζώτου, όπως το σύστημα ammonia borane ( $\text{NH}_3\text{BH}_3$ ). Το υλικό αυτό έχει δοκιμαστεί και το υδρογόνο εξάγεται σε μοριακή μορφή με θερμόλυση μέσω σχεδόν θερμοουδέτερων βημάτων. Το υλικό αυτό παρουσιάζει προβλήματα σχετικά με την αντιστρεψιμότητα, την κινητική και την παραγωγή παραπροϊόντων, αλλά πρόσφατες

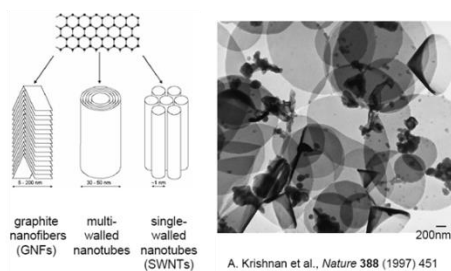


ροσπάθειες έδειξαν ότι είναι δυνατό με τη χρήση μεσοπορωδών υποστρωμάτων αυτά μπορούν να βελτιωθούν σε κάποιο βαθμό.

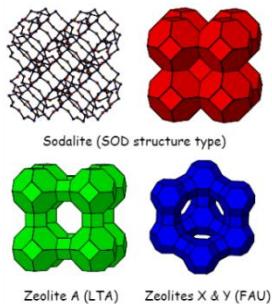
### 5.3. Αποθήκευση υδρογόνου με φυσιορόφηση.

**Εικόνα 27:** Αποθήκευσης υδρογόνουσε υδρίτη  $\text{NaAlH}_4$ .

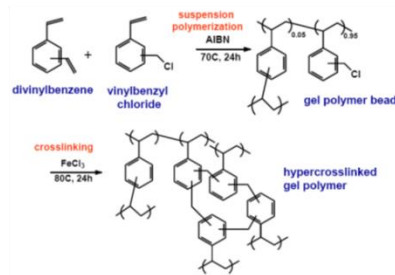
Η επιστημονική κοινότητα τα τελευταία χρόνια έχοντας έμπνευση την φύση όπου είναι ικανή να φτιάχνει πολύπλοκά χημικά συστήματα με πολύπλοκες και προηγμένες λειτουργίες έχει κάνει μεγάλες προόδους στην κατασκευή πολλών υλικών με χημικές δομές διαστάσεων από 0D έως 3D συναρμόζοντας ποικίλες δομικές μονάδες με πολλούς και διαφορετικούς τρόπους. Τα υλικά αυτά έχουν μεγάλη ποικιλία καθώς μπορούν να είναι από μηδενικής διάστασης (0D) έως και τρισδιάστατα (3D), από ανόργανα μέχρι και καθαρά οργανικά, από άμορφα μέχρι καλά τακτοποιημένη δομή και από μη πορώδη μέχρι με πορώδη φύση. Στην Εικόνα 27 είναι κάποια παραδείγματα τις παραπάνω ποικιλομορφίας. Η αρχιτεκτονική αυτών των υλικών επιτυγχάνεται επιλέγοντας διαφορετικές στρατηγικές στον τρόπο σύνδεσης των δομικών μονάδων όπως ασθενείς αλληλεπιδράσεις (όπως π-π αλληλεπιδράσεις αρωματικών συστημάτων) ή ισχυρές αλληλεπιδράσεις (όπως ομοιοπολικούς δεσμούς). Για παράδειγμα τα υβριδικά μέταλλο-οργανικά σκελετικά υλικά είναι αποτέλεσμα συναρμογής δομικών μονάδων όπως μεταλλικά ιόντα με οργανικά μόρια που έχουν τον ρόλο της γέφυρας.



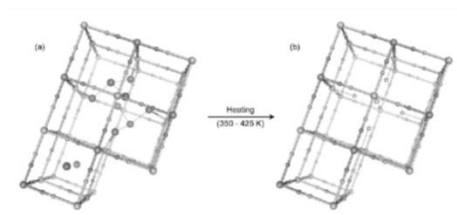
### Υλικά βασισμένα στον άνθρακα



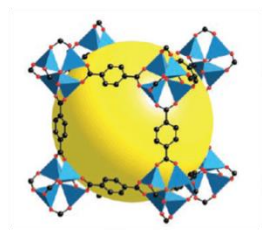
### Ζεόλιθοι



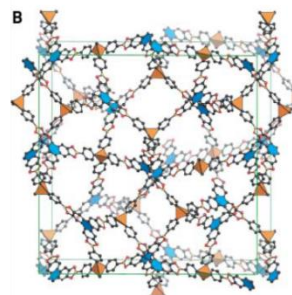
### Πολυμερή εσωτερικού μικροπορώδους (PIM)



### Prussian Blue



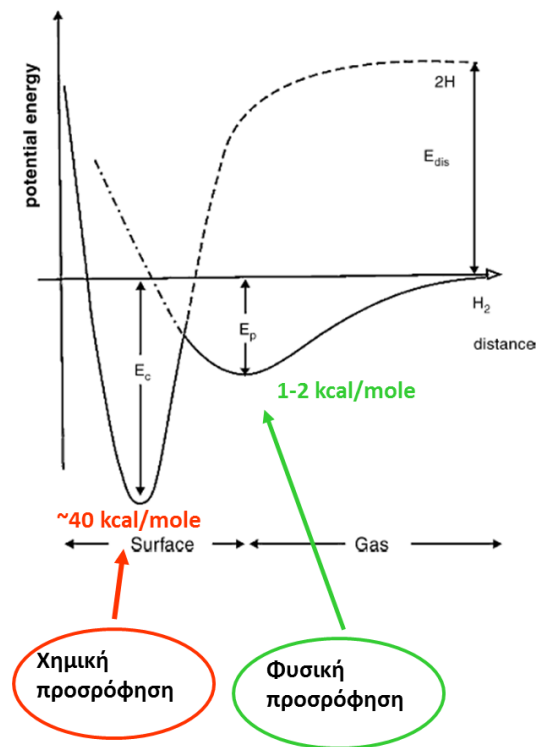
### Metal-Organic Frameworks (MOF)



### Covalent-Organic Frameworks (COF)

**Εικόνα 28:** Αποθήκευσης υδρογόνου σε μοριακή μορφή σε διάφορα πορώδη υλικά.

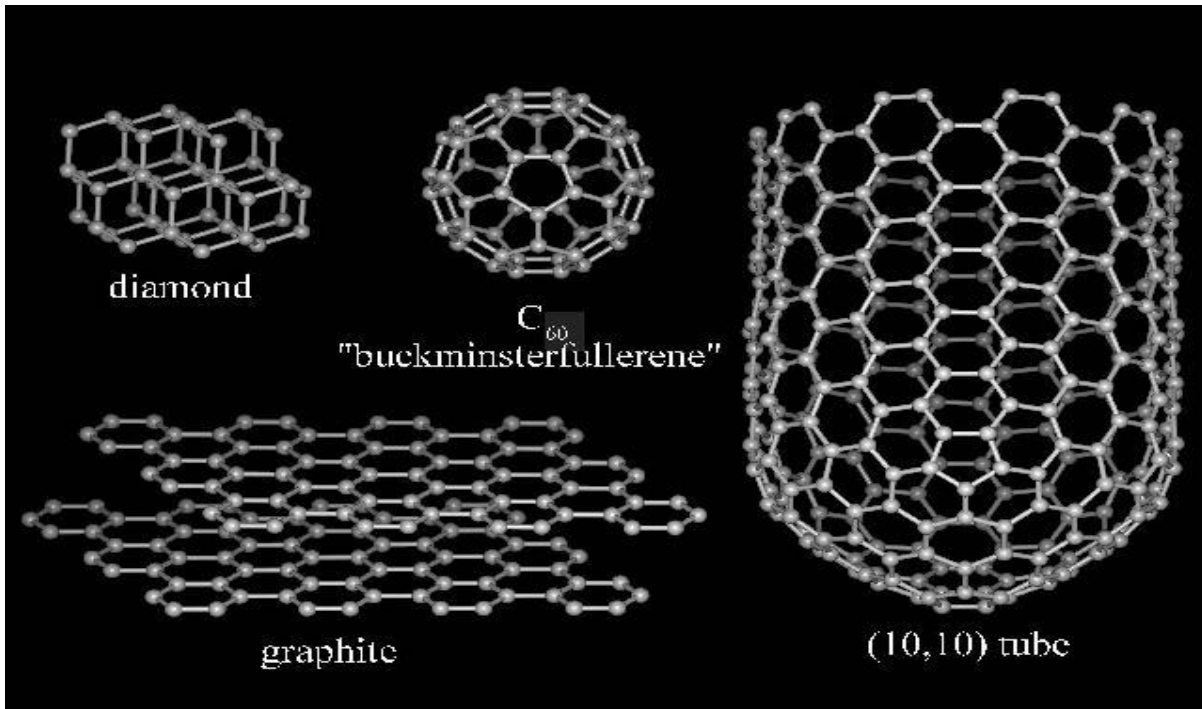
Είναι φανερό ότι υπάρχουν αρκετά υποσχόμενα υλικά (Εικόνα 28) για αποθήκευση υδρογόνου με χημειορόφηση μέσω διάσπασης του μορίου υδρογόνου και η έρευνα για την βελτίωση αυτών των υλικών είναι πολύ εντατική σήμερα. Όπως προαναφέραμε ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα που εμφανίζουν αυτά τα υλικά είναι να επιτύχουν και να διατηρήσουν για πολλούς κύκλους την ικανότητα τους να προσροφούν και να εκροφούν αντιστρεπτά το υδρογόνο. Η γρήγορη και αντιστρεπτή προσρόφηση υδρογόνου σε σχέση με τα προηγούμενα υλικά θα μπορούσε να επιτευχθεί αν ο μηχανισμός με τον οποίο αλληλεπιδρά το υδρογόνο με την επιφάνεια του προσροφητή επέτρεπε την προσρόφηση του υδρογόνου στην μοριακή του μορφή (χωρίς διάσπαση σε ατομικό), μια διαδικασία που είναι γνωστή ως φυσιορόφηση. Τα υλικά (Εικόνα 28) τα οποία έχουν δείξει ότι ανήκουν στην κατηγορία αυτή είναι οι διάφορες νανοδομές άνθρακα (φουλερένια, νανοσωλήνες άνθρακα μονού ή πολλαπλού τοιχώματος, διάφοροι άμορφοι άνθρακες με μεγάλη ειδική επιφάνεια, γραφητικές ίνες και δομές νανοκώνων) τα μέταλλο-οργανικά σκελετικά πολυμερή (Metal-Organic Frameworks, MOFs), οι ζεόλιθοι, τα μικροπορώδη διασταυρωμένα πολυμερή (PIMs) και υλικά του τύπου Prussian Blue.



**Εικόνα 29:** Εύρος τιμών αλληλεπίδρασης υδρογόνου με χημειορόφηση και φυσιορόφηση.

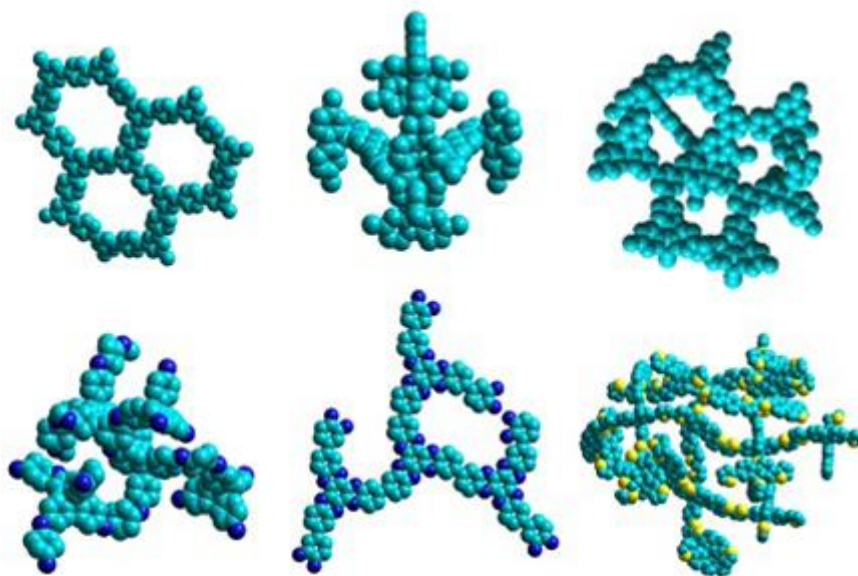
Στα υλικά αυτά, επιπρόσθετα άλλων σημαντικών φυσικών χαρακτηριστικών τους, όπως η ειδική επιφάνεια και το πορώδες τους, η ισχύς της δέσμευσης τους στο υλικό παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στον καθορισμό των ικανοτήτων προσρόφησης που παρουσιάζουν σε κανονικές συνθήκες. Αυτό βρίσκεται σε αντίθεση με τα υδρίδια που συζητήσαμε παραπάνω, καθώς σε αυτά η ισχύς του δεσμού μετάλλου-ατομικού υδρογόνου (M-H) επηρεάζει άμεσα τη διαδικασία της εκρόφησης. Αυτό καταδεικνύει πώς είναι πολύ σημαντική η κατανόηση της φύσης και της ισχύος των αλληλεπιδράσεων που μπορεί να έχει το υδρογόνο, ειδικά για τον σχεδιασμό νέων υλικών που θα παρουσιάζουν βελτιωμένες ικανότητες αποθήκευσης υδρογόνου. Οι αλληλεπιδράσεις που εμφανίζονται όταν το μοριακό υδρογόνο προσροφάται με φυσιορόφηση οφείλονται κυρίως σε δυνάμεις διασποράς (dispersion) ή δυνάμεις Van der Waals, ηλεκτροστατικές και αλληλεπιδράσεις στις οποίες εμπλέκονται τροχιακά όπως η περίπτωση σχηματισμού σ δεσμού (σύμπλοκο μετάλλου-μοριακού υδρογόνου). Τα πορώδη υλικά που αναφέρθηκαν στην προηγούμενη παράγραφο εμπίπτουν κυρίως στην κατηγορία όπου έχουμε αλληλεπιδράσεις Van der Waals, ενώ η ισχύς τους είναι της τάξης των λίγων  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , εύρος τιμών που δεν είναι ικανοποιητικό για την επίτευξη υψηλού ποσοστού αποθήκευσης σε κανονικές θερμοκρασία (Εικόνα 29). Λαμβάνοντας υπ' όψιν την προηγούμενη παρατήρηση και ένα σημαντικό αριθμό και θεωρητικών εργασιών, υλικά όπως οι απλές νανοδομές άνθρακα που κατά κύριο λόγο εμφανίζουν αλληλεπιδράσεις Van der Waals με το υδρογόνο δεν είναι δυνατό να επιτύχουν τους στόχους που έχουν τεθεί από τον DOE. Οι αλληλεπιδράσεις αυτές εκφράζονται από δύο όρους: ο πρώτος όρος είναι ο ελκτικός και αποσβένει με δύναμη  $-6$  καθώς η απόσταση του υδρογόνου με του τοιχώματος μεγαλώνει, ο δεύτερος είναι ο

απωστικός όρος όπου είναι υπεύθυνες οι απωστικές δυνάμεις μεταξύ ηλεκτρονίων λόγω αρχής του Pauli και αποσβένει με δύναμη  $-12$ . Το δυναμικό που προκύπτει από αυτούς τους δύο όρους έχει ένα ελάχιστο όπου συνήθως είναι η απόσταση μιας μοριακής ακτίνας του προσροφημένου μορίου και με ενέργεια της τάξεως των (1-10kJ), πολύ χαμηλότερη από αυτή της χημειορρόφησης  $\sim 50$  kJ (Εικόνα 29), λόγω των ασθενών αλληλεπιδράσεων σημαντική προσρόφηση παρατηρείται σε χαμηλές θερμοκρασίες. ( $<273\text{K}$ ).



**Εικόνα 30:** Επιλογές νανοδομημένων υλικών άνθρακα για την αποθήκευση υδρογόνου.

Η δυνατότητα των υλικών που βασίζονται στον άνθρακα (Εικόνα 30) στην αποθήκευση υδρογόνου έχει εξεταστεί λεπτομερώς σε μεγάλο βαθμό και πειραματικά και θεωρητικά από το 1997 όπου δημοσιεύτηκε η πρώτη πειραματική εργασία αποθήκευσης υδρογόνου σε νανοσωλήνες άνθρακα μέχρι σήμερα. Τόσο οι πειραματικές μελέτες όσο και αρκετές θεωρητικές οδηγήθηκαν αρχικά σε υπερεκτίμηση των δυνατοτήτων αυτών των υλικών για αποθήκευση υδρογόνου (όπως η τιμή του 67% wt για γραφητικές νανοίνες που δημοσιεύτηκε το 1998) που διορθώθηκε στην πορεία υιοθετώντας πιο εξελιγμένες και ακριβείς πειραματικές και κατάλληλες θεωρητικές μεθόδους. Πειραματικά δεδομένα που αναφέρονται στο ποσοστό αποθήκευσης υδρογόνου σε SWNT's ως προς το έτος δημοσίευσης για διάφορες μεθόδους, πιέσεις και θερμοκρασιακές περιοχές όπως για παράδειγμα με ball milling, οδήγησαν στο σχηματισμό ομοιοπολικών δεσμών C-H παρά σε φυσιορρόφηση μοριακού υδρογόνου.

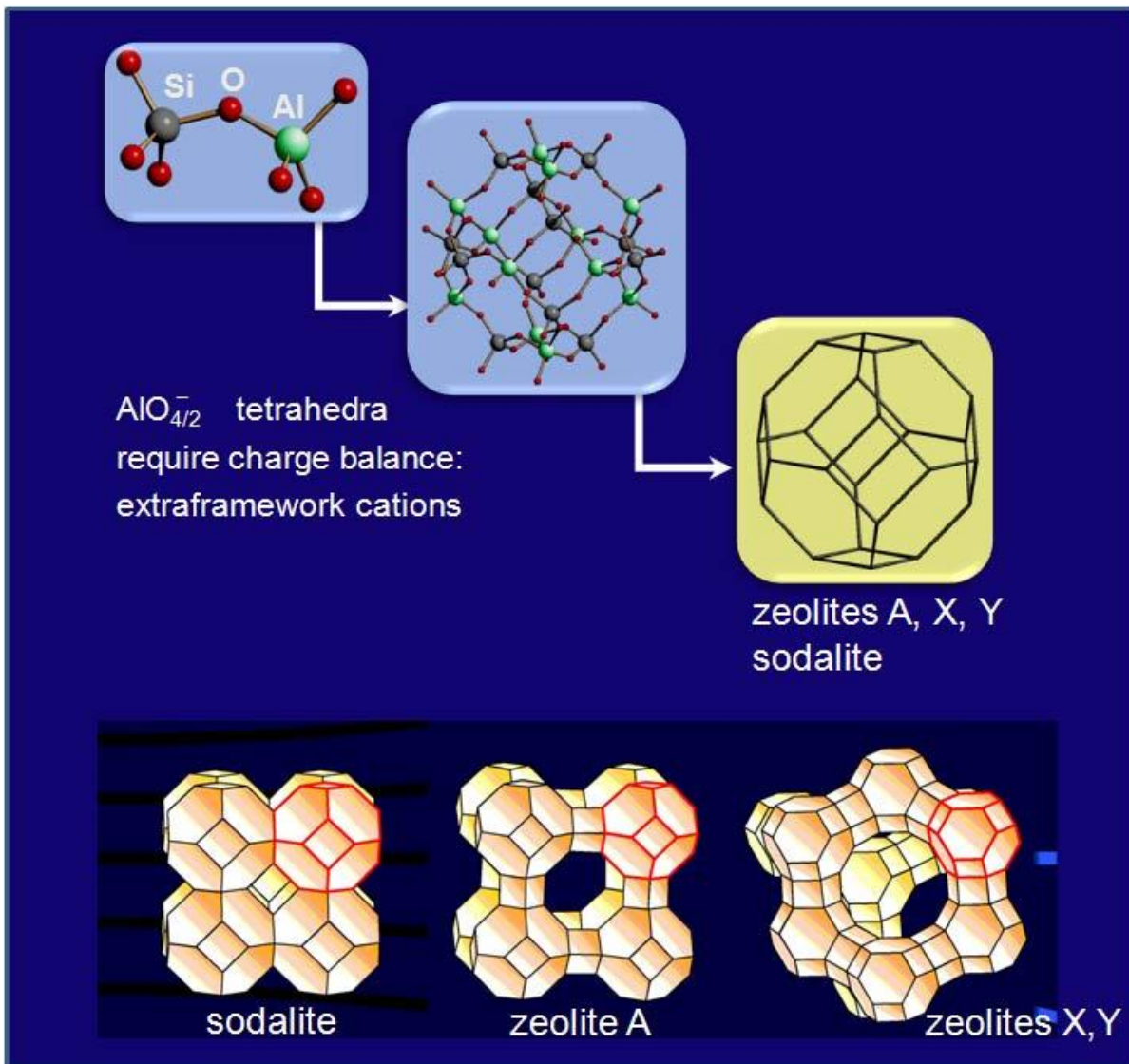


**Εικόνα 31:** Πολυμερή εσωτερικού μικροπορώδους.

Μια άλλη νέα κατηγορία υλικών που φαίνεται να κυριαρχείται από παρόμοιου είδους αλληλεπιδράσεις, όπως στην περίπτωση των υλικών που βασίζονται στον άνθρακα, είναι τα μικροπορώδη πολυμερή και πιο συγκεκριμένα τα υπερδιασταυρωμένα πολυμερή (Hyper-Crosslinked Polymers, HCP) και τα πολυμερή εσωτερικού μικροπορώδους (Polymers of Intrinsic Microporosity, PIM), (Εικόνα 31). Τα HCP εμφανίζουν ειδική επιφάνεια σχεδόν  $2000-2100 \text{ m}^2 \cdot \text{gr}^{-1}$ , ενώ ένα τέτοιο πολυμερές βασισμένο στο πολυστυρένιο (με επιφάνεια BET  $1470 \text{ m}^2 \cdot \text{gr}^{-1}$ ) μετρήθηκε να προσροφά 1,3% wt στα 77 K και 1 bar και 2,75% wt στα 77 K και 10 bar. Ανάλογα με τα HCP, στα PIM μετρήθηκε το ποσοστό προσρόφησης υδρογόνου των 2,7% wt στα 77 K και 10 bar, αλλά το υλικό αυτό είχε μικρότερη ειδική επιφάνεια ( $1050 \text{ m}^2 \cdot \text{gr}^{-1}$ ).

Μια άλλη πολύ γνωστή κατηγορία πορώδων υλικών που έχουν εξεταστεί σαν πιθανά υλικά για αποθήκευση υδρογόνου είναι οι Ζεόλιθοι. Έχει βρεθεί πως σε αυτά τα υλικά η αποθηκευτική τους ικανότητα αυξάνεται με την αύξηση του αριθμού των πολύ μικρών πόρων στη δομή τους. Ο σοδαλίτης έχει δείξει πολύ μεγάλη ικανότητα αποθήκευσης υδρογόνου, φτάνοντας το ποσοστό του 0,082 % wt στους 573K και στα 10 MPa. Αυτό δείχνει ότι μόνο το ένα από τα τέσσερα με πέντε κελιά σοδαλίτη περιείχαν ένα μόριο υδρογόνου. Ο λόγος για τον οποίο συμβαίνει αυτό είναι άγνωστος. Αν κάθε κελί του σοδαλίτη περιείχε από ένα μόριο υδρογόνου, τότε η μέγιστη αποθηκευτική ικανότητα του υλικού θα μπορούσε να ήταν περίπου 0,48% wt στις ίδιες συνθήκες. Αντίθετα, σε κρυογενικές συνθήκες, οι ζεόλιθοι εμφανίζουν καλύτερα ποσοστά αποθήκευσης. Μελέτες προσρόφησης στη δομή του Na-Faujasite έδειξαν ότι το ποσοστό αποθήκευσης υδρογόνου σε αυτά τα υλικά ήταν 1,2 % wt στους 77K, ενώ αντίστοιχες μελέτες για το ζεόλιθο Na-Y έδειξαν το ποσοστό 1,81 %wt στα 15 bar. Γενικά φαίνεται να υπάρχει και σε αυτά τα υλικά αναλογία μεταξύ της ειδικής επιφάνειας και της αποθηκευτικής ικανότητας σε υδρογόνο. Ένας παράγοντας που περιορίζει την αποθηκευτική

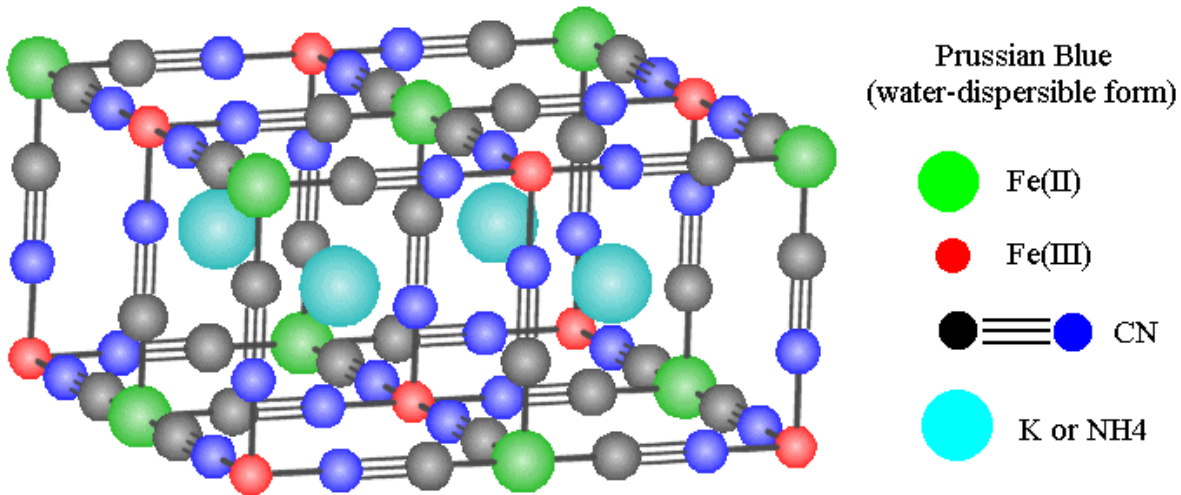
ικανότητα των ζεολιθων είναι η σχετικά πολύ μεγάλη μάζα του σκελετού τους λόγω της μεγάλου ατομικού βάρους των ατόμων Si, Al και O (Εικόνα 32). Επίσης μερικά από αυτά τα υλικά περιέχουν πολύ μεγάλους πόρους που αφήνουν μεγάλο ποσοστό ελεύθερου όγκου. Η συνεισφορά των κατιόντων στη δημιουργία επιπλέον ισχυρών κέντρων αλληλεπίδρασης με το υδρογόνο είναι δεδομένη και κατά κύριο λόγο αποδίδεται στις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται μεταξύ κατιόντων και υδρογόνου.



**Εικόνα 32:** Δομή ζεολιθων.

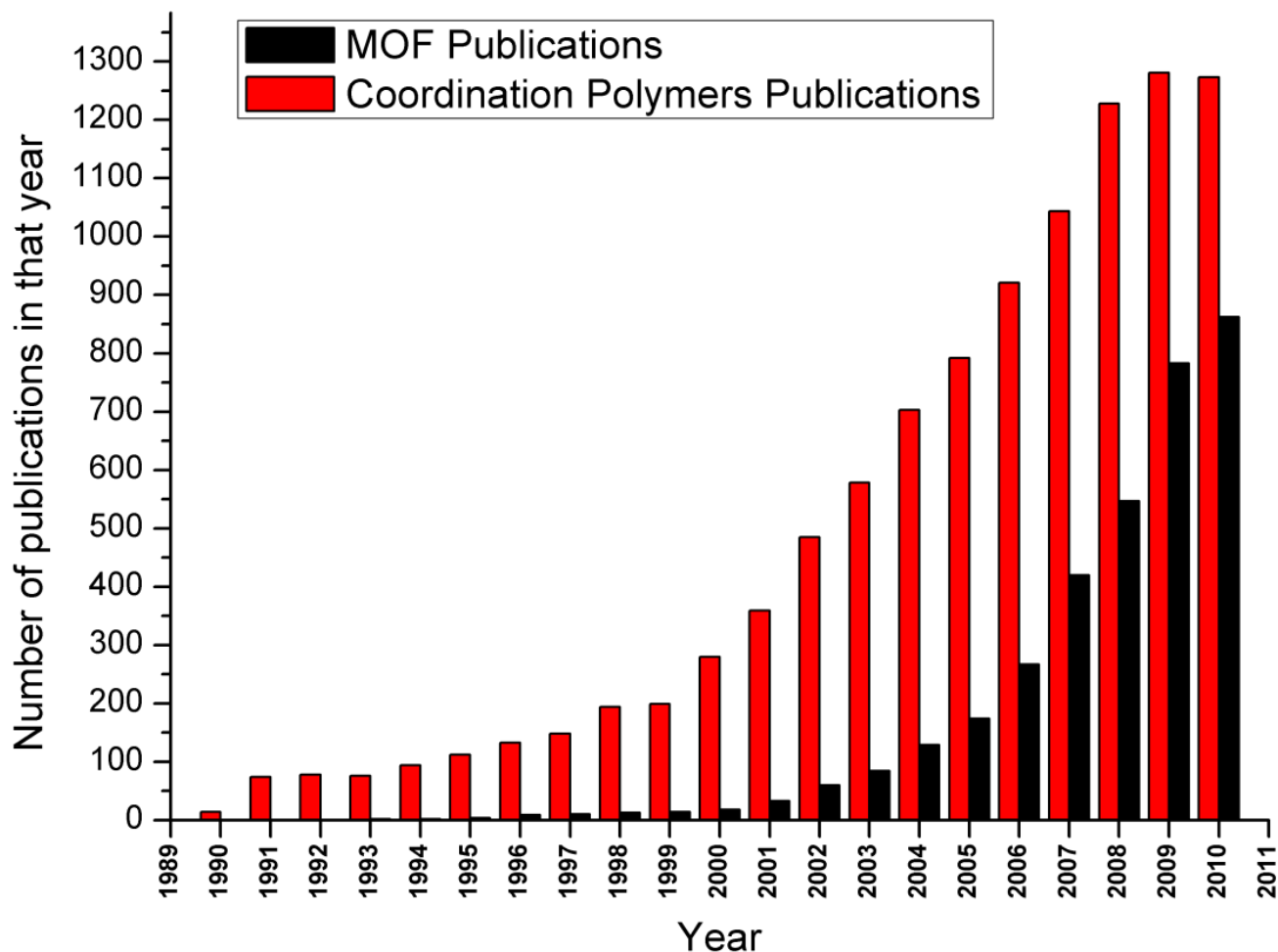
Αρκετές προσπάθειες έχουν πραγματοποιηθεί ώστε να δημιουργηθούν υλικά τα οποία θα αλληλεπιδρούν με το υδρογόνο με ηλεκτροστατικού τύπου αλληλεπιδράσεις. Η κύρια στρατηγική στο πεδίο αυτό αποτελεί η προσθήκη κυρίως ατόμων ή ιόντων αλκαλίων ή και άλλων ελαφρύτερων μετάλλων, όπως Mg και Al. Τόσο πειραματικές αλλά κυρίως θεωρητικές εργασίες, πάνω σε διάφορες νανοδομές άνθρακα έχουν πραγματοποιηθεί υιοθετώντας αυτή τη στρατηγική. Για παράδειγμα, νανοσωλήνες εμπλουτισμένοι με αλκάλια έχουν δείξει ότι διαθέτουν υψηλότερα ποσοστά αποθήκευσης υδρογόνου (~ 2-14 % wt σε κανονικές συνθήκες). Μια άλλη κατηγορία υλικών που

έχουν μελετηθεί για αποθήκευση υδρογόνου είναι και δομές του τύπου Prussian Blue (Εικόνα 33). Τα υλικά αυτά σχηματίζουν περιοδικά κενά μέσα στη δομή τους και περιέχουν μεταλλικά κέντρα μετάλλων μετάπτωσης, τα οποία είναι συναρμοσμένα με μόρια νερού. Σε δομές αυτού του τύπου στις οποίες έχουν απομακρυνθεί τα μόρια νερού, όπως του τύπου  $M_3[Co(CN)_6]_2$  ( $M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd$ ) έχουν μετρηθεί ποσοστά αποθήκευσης υδρογόνου 1,8 %wt για  $M=Cu$  και στους 77K και για 890 Torr. Το είδος των αλληλεπιδράσεων σε αυτά τα υλικά δεν είναι πλήρως ξεκάθαρο, αλλά θεωρείται ότι το υδρογόνο αλληλεπιδρά κυρίως με τα μη συναρμοσμένα μεταλλικά κέντρα, σχηματίζοντας σ δεσμούς και με τις πλούσιες σε ηλεκτρόνια κυανομάδες.



**Εικόνα 33:** Υλικά Prussian Blue.

Αλληλεπιδράσεις μέσω τροχιακών για σχηματισμό σ δεσμών έχει γίνει προσπάθεια να εισαχθούν και σε άλλα υλικά όπως νανοδομές άνθρακα, πολυμερή και σκελετικά μέταλλο-οργανικά υλικά (MOF). Στις δυο πρώτες περιπτώσεις, αυτό έχει πραγματοποιηθεί με την εισαγωγή στις δομές απομονωμένων ατόμων μετάλλων μετάπτωσης, αν και στη πορεία διαπιστώθηκε ότι είναι ενεργειακά πιθανότερο τα άτομα αυτά να σχηματίσουν συσσωμάτωμα, παρά να παραμείνουν απομονωμένα. Στην τρίτη περίπτωση αυτό έχει γίνει δυνατό με τη δημιουργία κατάλληλων δευτεροταγών δομικών μονάδων, όπως τη δομή τύπου Paddlewheel  $Cu_2(CO_2)_4$ , που μετά την απομάκρυνση των συναρμοσμένων μορίων νερού είναι δυνατή η αλληλεπίδραση του υδρογόνου με το χαλκό. Θεωρητικές μελέτες έχουν δείξει πως στην περίπτωση των εμπλουτισμένων με μέταλλα μετάπτωσης νανοδομών άνθρακα και πολυμερών, το ποσοστό αποθήκευσης μπορεί να κυμανθεί μεταξύ 7-14 % wt.



**Εικόνα 34:** Ο αριθμός των δημοσιευμένων εργασιών όπου περιέχουν τις λέξεις-κλειδιά coordination polymer (κόκκινο) και metal organic framework (μαύρο) (πηγή από SciFinder).

### 5.3.1. Μέταλλο – Οργανικά Σκελετικά υλικά (MOF).

Τα τελευταία χρόνια μια νέα γενιά πορωδών υλικών έχει κάνει δυναμική εμφάνιση στην ερευνητική κοινότητα. Τα υλικά αυτά είναι γνωστά ως μέταλλο-οργανικά σκελετικά υλικά (Metal-Organic Frameworks, MOF) τα οποία είναι υλικά που ανήκουν στην γενικότερη κατηγορία υλικών των πολυμερών συναρμογής (Coordination Polymers). Το ενδιαφέρον που προκάλεσαν και η σημαντικότητα αυτών των υλικών φαίνεται από την ραγδαία αύξηση των αριθμών των δημοσιευμένων εργασιών πάνω στα υλικά αυτά (Εικόνα 34). Τα MOFs γνωστά και ως διευθετημένα πολυμερή (coordination polymers) εμφανίζουν σημαντικά πλεονεκτήματα έναντι των υπόλοιπων πορωδών υλικών (όπως συνθετικούς ζεόλιθους και ενεργοποιημένους άνθρακες) καθώς παρουσιάζουν μεγάλους πόρους, μεγάλη επιφάνεια και ευκολία στον σχεδιασμό. Τα τελευταία χρόνια αυξάνεται ραγδαία ο ρυθμός σχεδιασμού νέων δομών τέτοιων υλικών καθώς βρίσκουν εφαρμογή σε διάφορους τομείς, συμπεριλαμβανομένης της αποθήκευσης φυσικού αερίου, διαχωρισμούς αερίων, ετερογενή κατάλυση. Ο σκελετός τους αποτελείται από δύο βασικές δομικές μονάδες, την πρωτοταγή (primary Building Unit ,PBU) και την δευτεροταγή (Secondary Building Unit, SBU) δομική μονάδα. Η πρωτοταγής δομική μονάδα αποτελεί το συνδετικό μέσο μεταξύ των



διαδοχικών δευτεροταγών βασικών δομικών μονάδων. Οι πρωτοταγείς δομικές μονάδες αποτελούνται από οργανικά μόρια ενώ οι δευτεροταγής δομικές μονάδες αποτελούνται από μέταλλα μετάπτωσης τα οποία μπορεί να είναι μεμονωμένα ή να σχηματίζουν κάποιο συσσωμάτωμα δύο ή περισσότερων ατόμων. Ο συνδυασμός διαφόρων πρωτοταγών και δευτεροταγών δομικών μονάδων μπορούν να οδηγήσουν σε ένα πολύ μεγάλο αριθμό διαφορετικών σκελετικών δομών με ευρύ φάσμα εμβαδού επιφάνειας, μεγέθους πόρων και πορωσιμότητας. Βασικό χαρακτηριστικό τόσο της πρωτοταγούς όσο και της δευτεροταγούς δομικής μονάδας είναι τόσο ο αριθμός όσο και ο προσανατολισμός των σημείων ένωσης τους (αριθμοί και γεωμετρία συναρμογής).

Η ιδέα της κατασκευής των MOF ξεκίνησε το 1990 με έμπνευση της σύνθεσής τους τα προγενέστερα τρισδιάστατα σκελετικά υλικά (Prussian Blue) που είχαν σαν οργανικούς υποκαταστάτες κυάνια. Οι αρχικές προσπάθειες για σταθεροποίηση πορώδων διευθετημένων πολυμερών απέτυχαν καθώς ο δεσμός μεταξύ πρωτοταγούς και δευτεροταγούς δομικής μονάδας είναι πολύ ασθενέστερος από ομοιοπολικό ή ιοντικό δεσμό που υφίστανται στα παραδοσιακά πορώδη υλικά, οπότε κατά την απομάκρυνση του διαλύτη από το εσωτερικό του πόρου ο σκελετός του υλικού καταστρέφονταν ή η χημική του σύσταση έχει μεταβληθεί τόσο ώστε δεν είχε πλέον την δυνατότητα να επαναλάβει τη διαδικασία προσρόφησης. Παρ' όλα αυτά οι δυσκολίες ξεπεράστηκαν και πλέον είναι εμπορικά διαθέσιμα σε μεγάλη ποικιλία, ενώ βρίσκονται ακόμη στο επίκεντρο πολλών ερευνητικών ομάδων που στόχο έχουν να βελτιώσουν ακόμη περισσότερο τις ιδιότητές τους προσαρμόζοντάς τα κατάλληλα, ανάλογα με την εφαρμογή που θέλουν να χρησιμοποιήσουν.

Τα MOFs μπορούν να διαχωριστούν σε άκαμπτα και εύκαμπτα. Τα άκαμπτα έχουν συνήθως σταθερά και ισχυρά πορώδη πλέγματα με μόνιμο πορώδες, παρόμοιο με ζεόλιθους, ενώ τα εύκαμπτα ανταποκρίνονται σε εξωτερικά ερεθίσματα, (όπως η πίεση, η θερμοκρασία, και η εισαγωγή μορίων) μεταβάλλοντας το πλέγμα τους. Αυτή η εξαιρετική ευαισθησία σε εξωτερικά ερεθίσματα προσδίδει στα MOFs ιδιαίτερες ιδιότητες, όπως για παράδειγμα να δρουν ως μοριακά κόσκινα εξαρτώμενα από πίεση/θερμοκρασία, κάτι που δεν ίσχυε σε παραδοσιακούς προσροφητές, όπως ζεόλιθους και οι ενεργοποιημένους άνθρακες.

### **5.3.2. Ισοσκελή Πορώδη Μέταλλο Οργανικά Σκελετικά υλικά (IRMOF).**

Τα πορώδη μέταλλο οργανικά σκελετικά υλικά IRMOF (Isorecticular Metal Organic Framework) αποτελούν την γνωστότερη κατηγορία υλικών τύπου MOF. Οι δομές των IRMOF προήλθαν από την στοχευμένη σκελετική στρατηγική της δικτυωτής σύνθεσης (reticular synthesis). Ως reticular synthesis ορίζουμε την διαδικασία προσθήκης αυστηρά σχεδιασμένων μοριακών δομικών μονάδων σε προκαθισμένα διατεταγμένα πλέγματα ,δεσμευμένα μεταξύ τους με ισχυρούς δεσμούς. Ο τρόπος δηλαδή σύνδεσης των διαφορετικών υποκαταστατών γέφυρας με τα ανόργανα τμήματα διατηρείται ο ίδιος. Τα ισοδομικά στερεά, που συγκροτούνται από τον ίδιο τύπο SBU και

διαφοροποιούνται στο κορμό του οργανικού τμήματος ονομάζονται “isoreticular solids”. Μια οικογένεια τέτοιων ισοδομικών υλικών είναι τα IRMOF. Τα υλικά IRMOF αποτελούνται από άκαμπτες γραμμικές οργανικές γέφυρες που συνδέουν τις οκταεδρικά συναρμοσμένες δευτεροταγείς δομικές μονάδες, οδηγώντας σε σκελετικά υλικά που εμφανίζουν την ίδια κυβική τοπολογία. Η πρωτοταγής δομική μονάδα αποτελείται από αρωματικό ή πολυαρωματικό οργανικό μόριο που διαθέτει δύο καρβοξυλικές ομάδες σε συμμετρικά αντίθετες θέσεις ενώ η δευτερεύουσα δομική μονάδα έχει μοριακό τύπο  $Zn_4O^{+6}$ . Κατά τη διάταξη αυτή ένα κεντρικό άτομο οξυγόνου είναι τετραεδρικά συναρμοσμένο με τέσσερα ιόντα ψευδαργύρου. Κατά αντιστοιχία κάθε άτομο Zn είναι τετραεδρικά συναρμοσμένο με το κεντρικό άτομο οξυγόνου και με άλλα τρία οξυγόνα που προέρχονται από τις καρβοξυλικές ομάδες που διαθέτουν οι οργανικές γέφυρες. Κάθε δευτερεύουσα δομική μονάδα διαθέτει έξι συνολικά οργανικές γέφυρες και σε συνδυασμό με τις γειτονικές δευτερεύουσες δομικές μονάδες σχηματίζουν κυβική τοπολογία που μπορεί να επεκταθεί σε τρεις διαστάσεις.

**Εικόνα 35:** Οι δυο διαφορετικές δομικές μονάδες που συνθέτουν την βασική δομική μονάδα του IRMOF-1, η οποία επαναλαμβανόμενη στις τρεις διαστάσεις μας δίνει την πορώδη δομή. Οι κίτρινες σφαίρες αντιστοιχούν στον κενό χώρο μέσα στους πόρους.

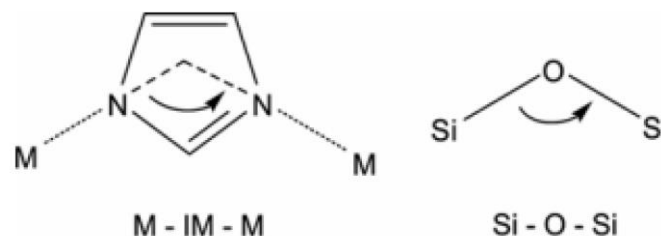
Το πρώτο IRMOF που δημιουργήθηκε ήταν το IRMOF-1 . Μετά την σύνθεση του IRMOF-1 το οποίο περιλαμβάνει ως οργανική γέφυρα ένα μόριο βενζολίου (benzene dicarboxylate, BDC) ακολούθησε η σύνθεση των υπόλοιπων μελών της οικογένειας των IRMOFs χρησιμοποιώντας

υποκατεστημένες οργανικές γέφυρες βενζολίου, πολυαρωματικές οργανικές γέφυρες και οργανικές γέφυρες που περιέχουν ετεροάτομα όπως S και N.

**Εικόνα 36:** Οι σκελετικές δομές όλων των μελών της οικογένειας IRMOF, από το IRMOF-1 έως -16.

Γενικά οι μεγάλοι μήκους υποκαταστάτες μπορούν αφ' ενός να μεγαλώνουν την απόσταση μεταξύ των μεταλλικών κόμβων του σκελετού, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται πόροι μεγαλύτερων διαστάσεων, αλλά ενισχύουν το φαινόμενο της αλληλο-διείσδυσης των σκελετών (catenation) οπότε και την πιθανότητα κατάρρευσης του σκελετού μετά την απομάκρυνση των μορίων που υπάρχουν στους πόρους.

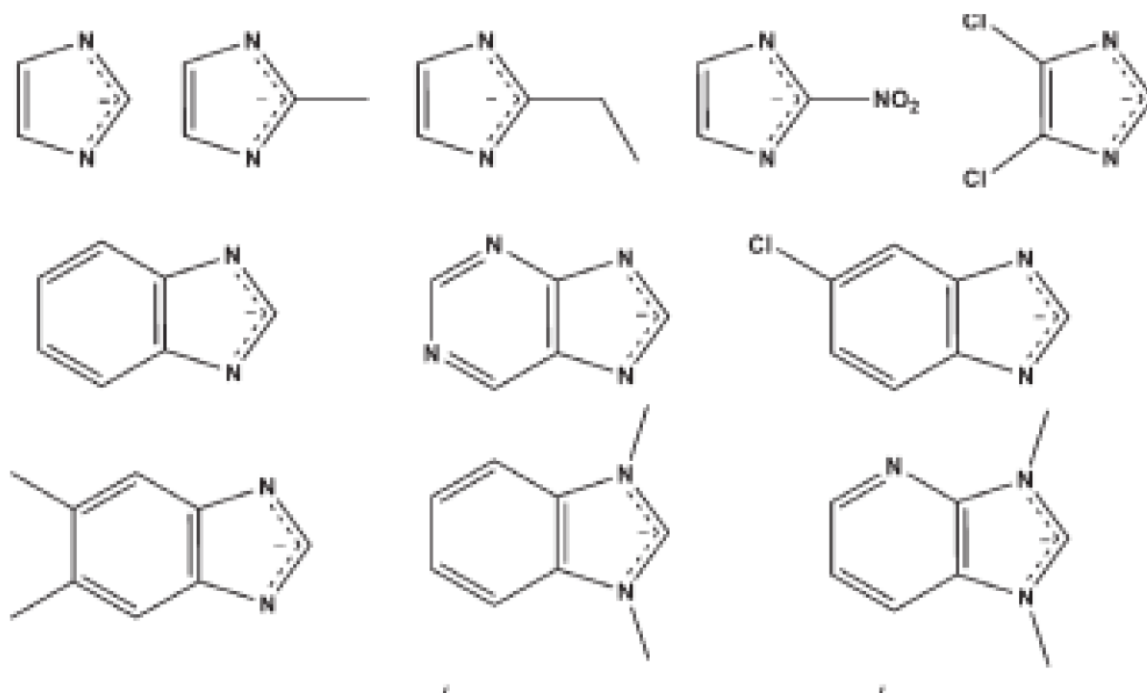
### 5.3.3. Ζεολιτικοί Σκελετοί Ιμιδαζολίου (ZIFs).



**Εικόνα 37:** Σύγκριση ιμιδαζολικής γέφυρας με τα πυριτικά.

Το ιμιδαζόλιο (ImH) θεωρείται συνήθως ως βάση αλλά είναι στην πραγματικότητα έχει αμφοτερική φύση και ενώσεις με Cu, Zn και Co είναι γνωστές πολλά χρόνια αλλά όλες ήταν δομές μη

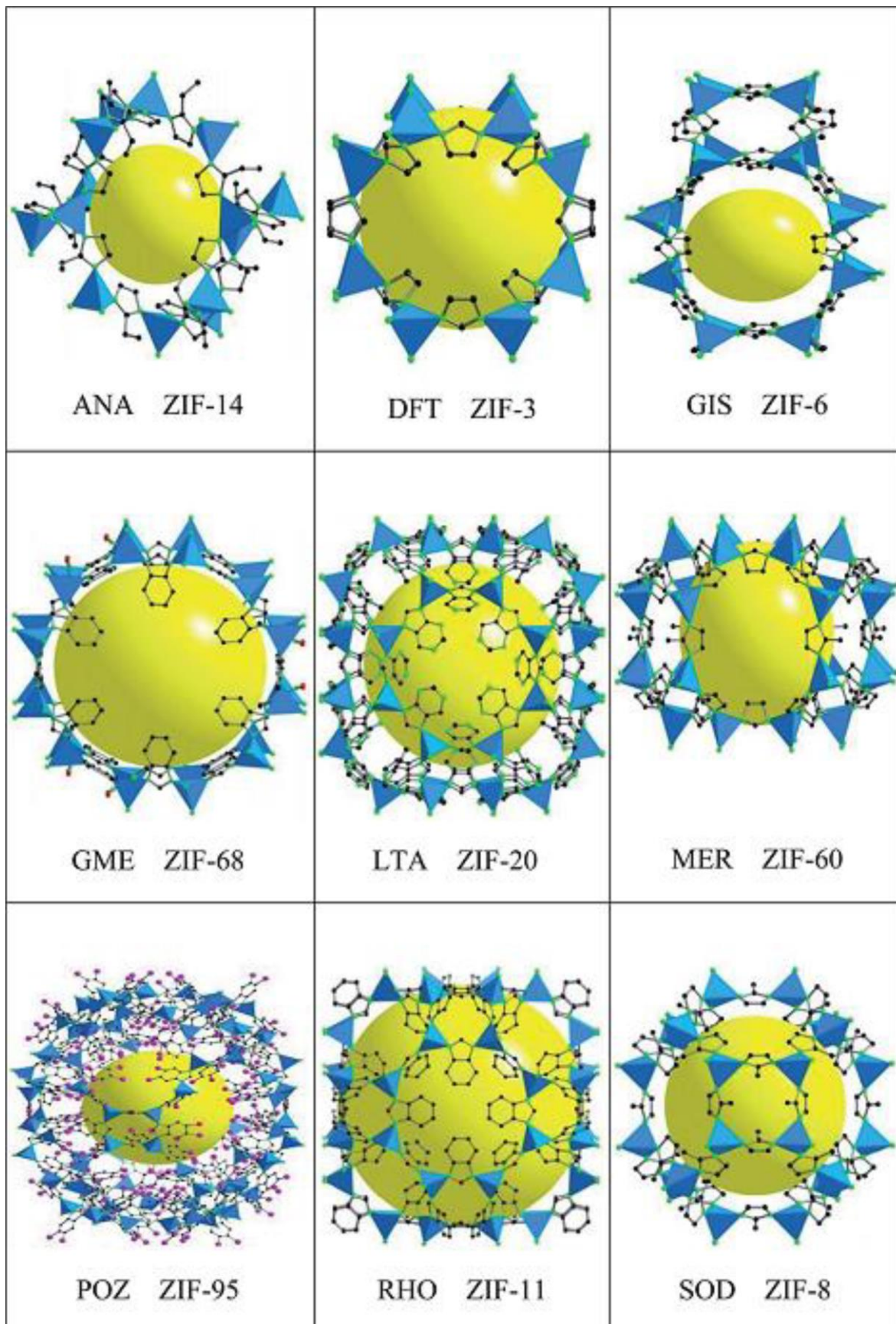
πορώδες και με υψηλή πυκνότητα. Οι ενώσεις M-Im-M έχουν μεγάλη γωνία ( $145^\circ$  Εικόνα 37) και πολύ κοντά με αυτή των πυριτικών, οπότε γεννήθηκε η ιδέα πως με την χρήση τετραεδρικών μετάλλων M μπορεί να υπάρξει κρυσταλλική πορώδη δομή. Οι Ζεολιτικοί Σκελετοί Ιμιδαζολίου (ZIFs), είναι μια κατηγορία των μέταλλο-οργανικών σκελετικών υλικών τα οποία έχουν παρόμοια τοπολογία και δομή με τους ζεόλιθους. Υπάρχουν όμως δομές ZIF που δεν είναι γνωστές με παραδοσιακές δομές ζεόλιθων. Τα ZIFs μπορούν να έχουν πόρους που φέρουν μεγάλο εύρος από λειτουργικές ομάδες λόγω τον μεγάλο αριθμό υποκατεστημένων δομών ιμιδαζολίων που χρησιμοποιούνται στην σύνθεση των ZIFs (Εικόνα 38).



**Εικόνα 38:** Διάφορες ιμιδαζολικές ενώσεις που χρησιμοποιούνται στην σύνθεση των ZIFs.

Επειδή τα ZIFs έχουν ταυτόχρονα χαρακτηριστικά και από MOF και από ζεόλιθους έχουν ιδιότητες που συνδυάζουν τα προτερήματα και των δύο, όπως πολύ μεγάλη επιφάνεια, μονοτροπικούς πόρους, υψηλή κρυσταλλικότητα, πληθώρα λειτουργίες και εξαιρετική θερμική και χημική σταθερότητα. Λόγω των παραπάνω χαρακτηριστικών τα ZIFs έχουν εφαρμογές σε πεδία όπως κατάλυση, διαχωρισμό και αποθήκευση αερίων. Κάποια από τα πιο χαρακτηριστικά παραδείγματα υλικών ZIF φαίνονται στην παρακάτω Εικόνα 39.

Το υψηλό πορώδες, η χημική και θερμική σταθερότητα τους και το μεγάλο εύρος από λειτουργικές ομάδες που είναι διαθέσιμες ως οργανικές γέφυρες τα καθιστά ελπιδοφόρα υλικά για αποθήκευση υδρογόνου. Συγκεκριμένα πειραματική μελέτη έχει δείξει το ZIF-8 να μπορεί να αποθηκεύσει  $H_2$  έως και 4.4.wt% κάτω από χαμηλές θερμοκρασίες.



**Εικόνα 39:** Κρυσταλλικές δομές ZIFs (τα τρία πρώτα κεφαλαία γράμματα κάτω από κάθε παράδειγμα αναφέρεται στον κωδικό της δομής του ζεόλιθου).

#### 5.3.4. Ομοιοπολικά Οργανικά Σκελετικά υλικά (COFs).

Οι πρωτοταγείς δομικές μονάδες στα COFs είναι όπως και στα MOFs, οργανικά μόρια που φτιάχνουν μια περιοδική σκελετική δομή, αλλά τώρα όλα τα στοιχεία της δομής σε εν αντίθεση με τα MOFs είναι όλα οργανικά. Συνήθως ομοιοπολικοί δεσμοί μεταξύ οργανικών δομικών μονάδων φτιάχνουν άμορφα στερεά ή πολύ χαμηλής κρυσταλλικότητας. Παρ' όλα αυτά υπάρχουν περιπτώσεις όπου είναι δυνατόν να σχηματιστούν υλικά με μικροκρυσταλλικές δομές κάνοντας ισχυρούς ομοιοπολικούς δεσμούς όπως B – O, C – N και B – N. Τα υλικά αυτά είναι πορώδη, έχουν κρυσταλλική δομή και αποτελούνται αποκλειστικά από ελαφριά άτομα (H, C, B, N και O) τα οποία τα στοιχεία αυτά είναι γνωστό ότι σχηματίζουν ισχυρούς ομοιοπολικούς δεσμούς. Τα υλικά αυτά έχουν κάποια χαρακτηριστικά όπως το υψηλό πορώδες, η μεγάλη τους ενεργή επιφάνεια και τα πολύ χαμηλό βάρος που τα καθιστά ιδιαίτερα ενδιαφέρον για αποθήκευση αερίων όπως το υδρογόνο. Το 2005 ο Yaghi και οι συνεργάτες του ήταν οι πρώτοι που κατάφεραν να συνθέσουν τα πρώτα υλικά τύπου COF. Οι διαστάσεις των δομικών μονάδων είναι αυτές που καθορίζουν αν το COF είναι δύο διαστάσεων 2D COF (Εικόνα 40) ή τριών διαστάσεων 3D COF. Στα 2D COF οι ομοιοπολικοί δεσμοί του σκελετού περιορίζονται μόνο μεταξύ των δισδιάστατων φύλλων, τα οποία φύλλα στοιβάζονται το ένα πάνω στο άλλο φτιάχνοντας ένα πολυστρωματικό περιοδικό υλικό με ευθυγραμμισμένες στήλες. Αυτού του είδους η δομή προσφέρει ένα μοναδικό τρόπο να φτιαχτούν καλά οργανωμένα π συστήματα που αλλιώς θα ήταν πολύ δύσκολο να δημιουργηθούν με ομοιοπολικές ή/και με μη ομοιοπολικές προσεγγίσεις. Από την άλλη μεριά στα 3D COF ο σκελετός τους εκτείνεται και στις τρεις κατευθύνσεις και αυτό επιτυγχάνεται με δομικές μονάδες που περιέχει άτομα άνθρακα ή άτομα πυριτίου σε υβριδισμό  $sp^3$ , χαρακτηριστικά τα υλικά αυτά έχουν υψηλές ειδικές επιφάνειες (πολλές φορές πάνω από  $4000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ), χαμηλές πυκνότητες (μέχρι και  $0.17 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) και αρκετά υψηλή θερμική σταθερότητα ( $600 \text{ }^\circ\text{C}$ ) με ιδιαίτερα σταθερή δομή. Ανάλογα με την συνθετική διαδικασία υπάρχει μεγάλο εύρος από δομικές μονάδες που είναι ικανές να δώσουν δομές τύπου COF. Στην Εικόνα 40 συνοψίζονται μερικές δομικές μονάδες που έχουν χρησιμοποιηθεί στην σύνθεση των COF, τα γενικά τους χαρακτηριστικά είναι η δομική σταθερότητα και η ικανότητα να συνδέονται προς διάφορες κατευθύνσεις με συμμετρικό τρόπο όπου είναι και ο λόγος που δημιουργούνται πόροι στα υλικά αυτά. Οι δομικές αυτές μονάδες είναι στην πλειοψηφία τους βορονικά οξέα και κατεχόλες.

Όπως και στην περίπτωση των MOFs έτσι και στα υλικά COF που επρόκειτο να συντεθούν μπορούν να σχεδιαστούν μέσω της δικτυωτής χημείας. Και στις δύο περιπτώσεις (COF και MOF) από τα κύρια μελήματα που απασχολεί στον σχεδιασμό τους είναι το πορώδες και η τακτικότητα της δομής. Η εμπειρία που αποκτήθηκε από τα MOF συστήματα μπορεί να εφαρμοστεί και στην σύνθεση των COF. Πρέπει όμως να αναφερθεί πως η αυτό-συναρμολόγηση (auto-assembly) των δομικών μονάδων κατά την δημιουργία του κρυσταλλικού MOF μέσω δεσμών συναρμογής είναι πολύ πιο εύκολο από την δημιουργία κρυσταλλικού COF μέσω ομοιοπολικών δεσμών.

**Εικόνα 40:** Δομικές μονάδες που έχουν χρησιμοποιηθεί επιτυχώς στην σύνθεση υλικών τύπου COF.

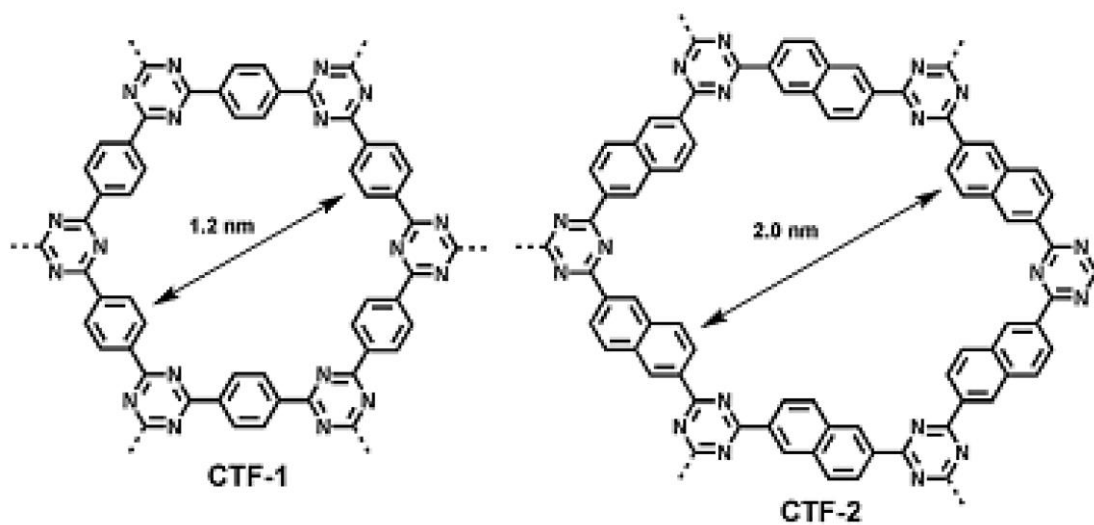
Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω το θέμα του πορώδους απασχολεί ιδιαίτερα όπως και σε όλα τα πορώδη οργανικά πολυμερή. Μια στρατηγική που χρησιμοποιείται πολύ συχνά είναι η χρήση άκαμπτων δομικών μονάδων, το μήκος των δομικών μονάδων καθορίζουν το μέγεθος του πόρου ενώ το σχήμα τους καθορίζουν την τοπολογία του πόρου. Στην πλειοψηφία τους αυτές οι δομικές μονάδες είναι βοροξίνες, τριαζίνες, μίνες ή υδραζόνες τα οποία είναι όλα άκαμπτα και με επίπεδη γεωμετρία. Από τις δομικές μονάδες της Εικόνας 40 για να φτιαχτεί COF με υψηλό πορώδες προτιμώνται αυτά που έχουν αρωματικότητα.

Πολλές φορές το πορώδες δεν διασφαλίζει και την κρυσταλλικότητα κατά την σύνθεση των COF. Είναι πολύ συχνό όπως στα πορώδη οργανικά πολυμερή ο σχηματισμός ισχυρών ομοιοπολικών δεσμών να οδηγεί σε υλικά με άτακτες δομές. Είναι εμφανές πως το κλειδί για την σύνθεση των COF είναι ο έλεγχος της δομικής τακτικότητας επιλέγοντας προσεκτικά τις δομικές μονάδες. Μια σειρά COF τα οποία είναι ευρέως γνωστά βασίζονται στην χημεία του βορίου και ο λόγος είναι ότι τα βορονικά οξέα μπορούν είτε να αυτό-συμπυκνωθούν είτε να συμπυκνωθούν με την βοήθεια δι-αλκοολών σχηματίζοντας συνδέσμους εξαμελείς και πενταμελείς εστέρες.

Μια άλλη κατηγορία COF τα οποία ονομάζονται ομοιοπολικοί τριαζινικοί δακτύλιοι covalenttriazine-based frameworks (CTFs) παρασκευάζεται με τριμερισμό κυανικών ομάδων κάτω από ιοντοθερμικές συνθήκες (Εικόνα 42). Τα CTFs εμφανίζουν ταυτόχρονα υψηλή θερμική, χημική

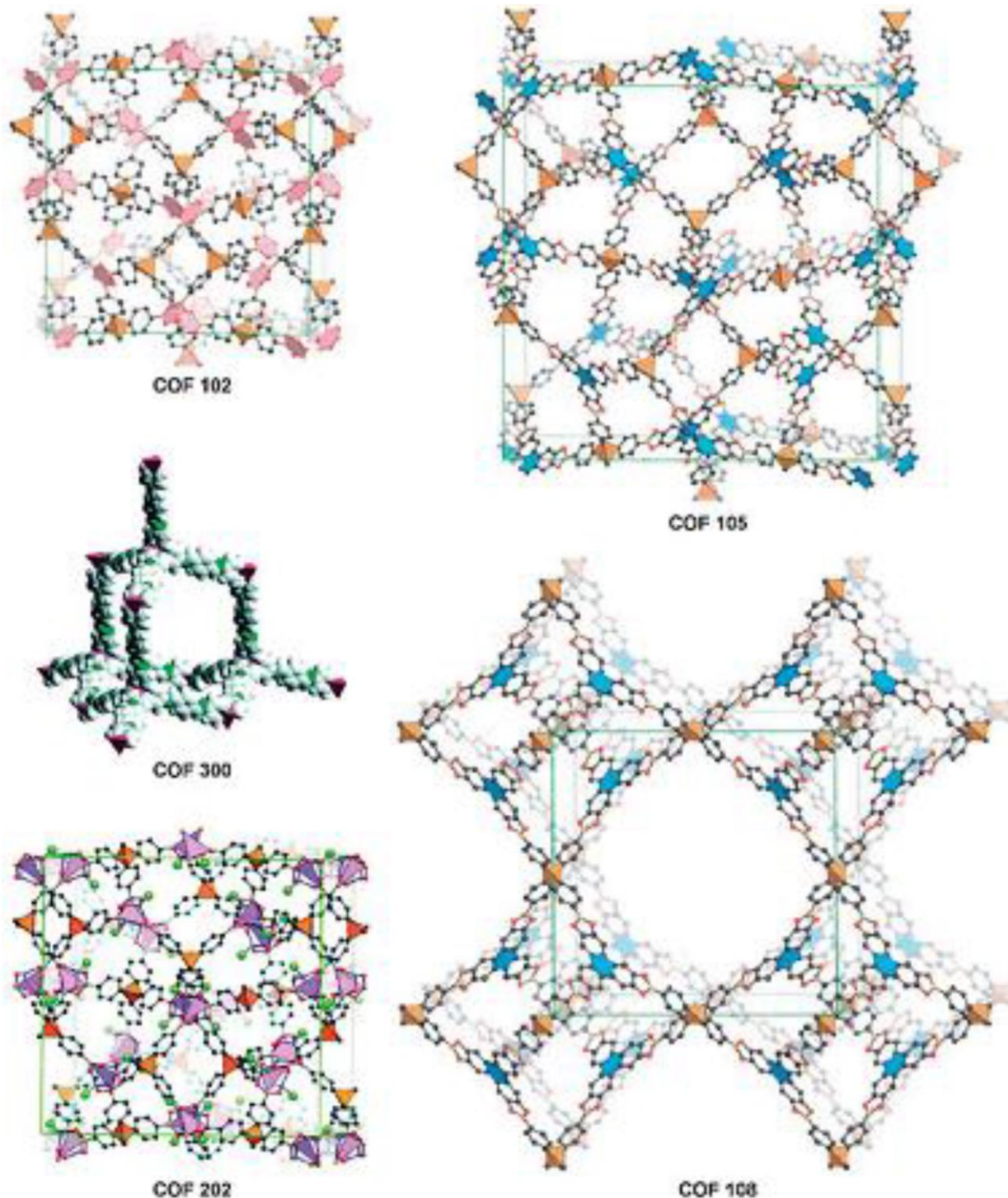
και μηχανική σταθερότητα και επιπλέον έχουν υψηλό βαθμό σύζευξης, παρόλα αυτά εμφανίζουν χαμηλή κρυσταλλικότητα.

**Εικόνα 41:** Σχηματική αναπαράσταση 2D COFs με συνδέσμους βορονικούς εστέρες, βοροξίνες, ιμίνες, και υδραζόνες.



**Εικόνα 42:** Σχηματική αναπαράσταση COFs με συνδέσμους από τριαζίνες.



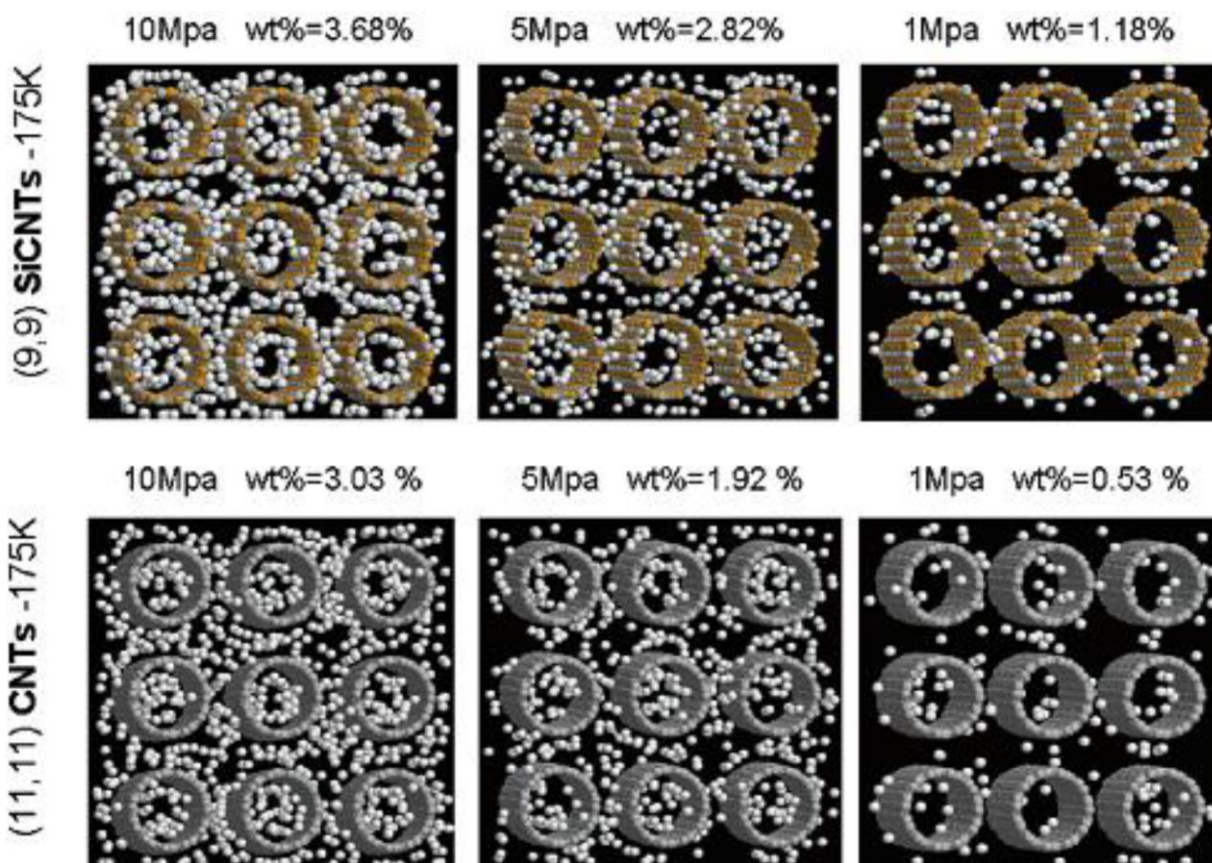


**Εικόνα 43:** Σχηματική παρουσίαση τρισδιάστατων COFs.

Όπως αναφέραμε τα COFs διαθέτουν μεγάλη επιφάνεια πόρων και πολύ μικρή πυκνότητα καθώς στον σκελετό της δομής τους δεν εμπεριέχονται βαριά άτομα, επίσης οι δομικές μονάδες μπορούν εύκολα να τροποποιηθούν με κατάλληλες λειτουργικές ομάδες, όλα τα παραπάνω καθιστά υλικά κατάλληλα για αποθήκευση  $H_2$ . Από υπολογιστικές και θεωρητικές μελέτες έχουν δείξει πως κάποια από τα COF είναι εξαιρετικά για αποθήκευση υδρογόνου.

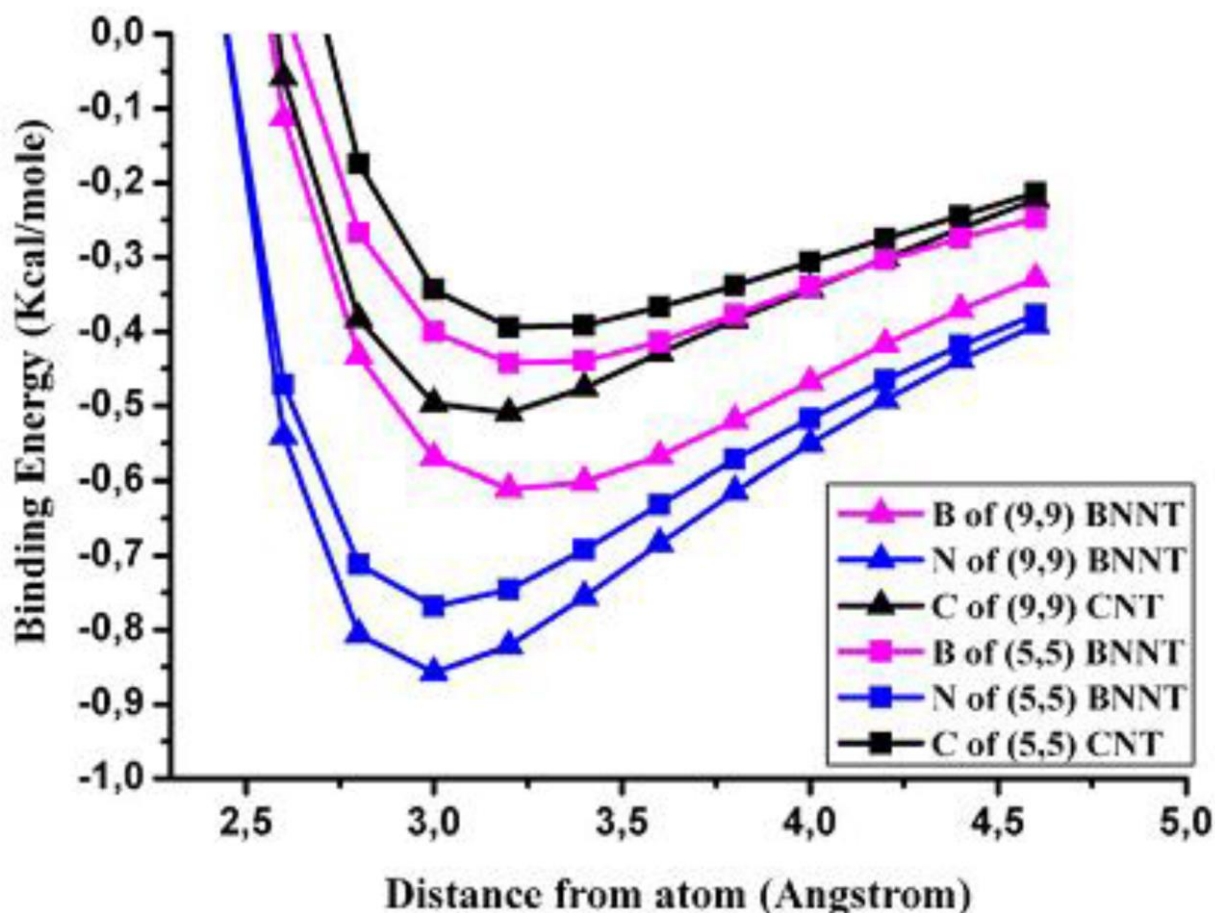
### 5.3.5. Υλικά βασισμένα σε πυριτίου-άνθρακα και βορίου-αζώτου.

Μετά την ανακάλυψη των νανοσωλήνων άνθρακα από τον Iijima το 2001 υπήρξε μεγάλο ενδιαφέρον για τις φυσικές και ηλεκτρονιακές ιδιότητες που φέρουν τα υλικά αυτά. Μεγάλο μέρος της έρευνας επικεντρώθηκε στο να σχεδιαστούν και να συντεθούν νέα υλικά που να έχουν την μορφή σωλήνα από άλλα στοιχεία πέρα από τον άνθρακα ή να βρεθούν υποθετικά μοντέλα στη θεωρία. Το πυρίτιο ήταν το πρώτο στοιχείο που δοκιμάστηκε να αντικαταστήσει τον άνθρακα. Το πυρίτιο παρά το ότι βρίσκεται μαζί με τον άνθρακα στην ίδια ομάδα του Περιοδικού Πίνακα και έχουν τον ίδιο αριθμό ηλεκτρονίων στην εξωτερική τους στιβάδα έχουν πολύ διαφορετικά χαρακτηριστικά δεσμών. Η διαφορά τους είναι πως ο άνθρακας έχει πιο σταθερό  $sp^2$  υβριδισμό ενώ το πυρίτιο προτιμά τον  $sp^3$  υβριδισμό και αυτό έχει αποτέλεσμα ο άνθρακα να φτιάχνει δομές αλυσίδας ή επίπεδες ενώ το πυρίτιο τρισδιάστατες. Οι πρώτες προσπάθειες για να συντεθούν δομές όπου το πυρίτιο έχει αντικαταστήσει τον άνθρακα όπως σε δομές φουλερενίων ήταν αποτυχημένες αφού ήταν εντελώς ασταθής και κατέρρεαν σχηματίζοντας συσσωματώματα. Νανοσωλήνες πυριτίου-άνθρακα (SiC-NTs) συντέθηκαν με επιτυχία για πρώτη φορά το 2001, οι νανοσωλήνες αυτοί είναι ανάλογοι με τους νανοσωλήνες άνθρακα και παρουσιάζουν μονοδιάστατη μορφή. Η δομή και η σταθερότητα των υλικών αυτών έχει μελετηθεί εκτενέστατα και με λεπτομέρεια με μεθόδους κβαντικής χημείας. Από τις θεωρητικές αυτές μελέτες βρέθηκε πως οι νανοσωλήνες πυριτίου άνθρακα είναι σταθεροί όταν η αναλογία Si/C έχει λόγο 1:1. Η πιο σταθερή δομή των νανοσωλήνων SiC έχει βρεθεί να είναι με τα άτομα Si και C να εναλλάσσονται χωρίς να υπάρχουν ίδια άτομα το ένα δίπλα στο άλλο. Οι SiC-NTs έχει διαπιστωθεί πως έχουν εξωτερική επιφάνεια η οποία είναι εξαιρετικά δραστική και η οποία είναι εύκολη στο να τροποποιηθεί με κατάλληλες ομάδες με τις οποίες είναι ικανές να ρυθμίσουν τις ηλεκτρονιακές, οπτικές ή/και αποθηκευτικές τους ικανότητες. Για παράδειγμα η ηλεκτρονιακή δομή μπορεί ρυθμιστεί με επιλεκτική υδρογόνωση. Πέρα από τη μορφή νανοσωλήνα πυριτίου-άνθρακα είναι δυνατόν να δημιουργηθούν και φυλλώδεις δομές τύπου γραφενίου. Σε αυτές τις δομές όπως έχουν δείξει θεωρητικοί υπολογισμοί υπάρχει μεταφορά φορτίου από το άτομο του Si στο άτομο του C δίνοντας στα υλικά αυτά σημειακά φορτία που απουσιάζουν από τις δομές βασισμένες στον άνθρακα, πάνω σε αυτά τα μερικά φορτία μπορούν αλληλεπιδράσουν μέταλλα ισχυρότερα από ότι σε καθαρό γραφένιο αλλά και να βελτιώσουν την αλληλεπίδραση του υδρογόνου με δυνάμεις φορτίου-επαγόμενου δίπολου. Στην θεωρητική μελέτη πολλαπλής κλίμακας υπολογισμοί έδειξαν πως το υδρογόνο προσροφάται σε SiC-NTs με 20% περισσότερη ενέργεια αλληλεπίδρασης από ότι σε νανοσωλήνες άνθρακα και συνεπώς να έχουν μεγαλύτερη αποθηκευτική ικανότητα σε υδρογόνο (Εικόνα 44).



**Εικόνα 44:** Στιγμιότυπα από υπολογισμούς GCMC προσρόφησης υδρογόνου σε δέσμες SiCNT (πάνω) και CNT (κάτω) για θερμοδυναμικές συνθήκες 175K και σε πιέσεις 10,5,και 1 Mpa.

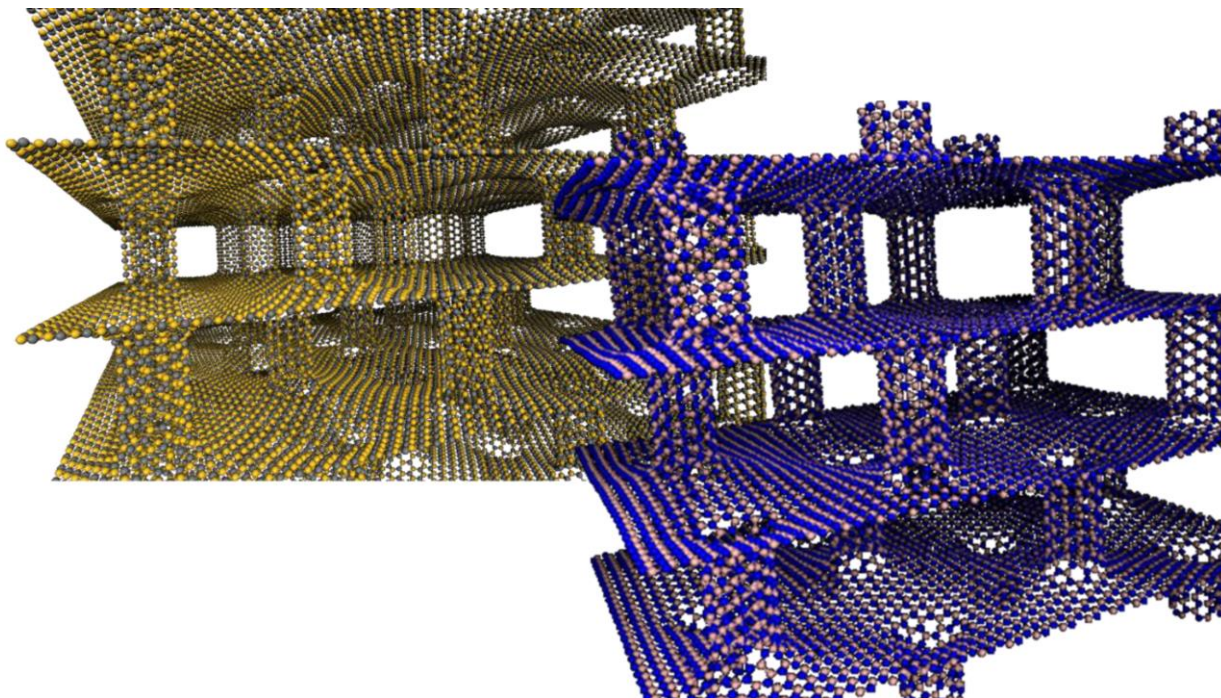
Άλλα υλικά που είναι ανάλογα με του νανοσωλήνες άνθρακα είναι οι νανοσωλήνες βορίου-αζώτου (BN-NTs). Πέρα από τις δομικές ομοιότητες που έχουν μεταξύ τους διαφέρουν σημαντικά σε χημικές και φυσικές ιδιότητες. Σε αντίθεση με τους CNTs οι ηλεκτρικές ιδιότητες των BN-NTs δεν εξαρτάται από την χειρικότητα και τη διάμετρο και εμφανίζουν υψηλό ενεργειακό χάσμα στην ζώνη αγωγιμότητας 5.5 eV. Από την στιγμή που οι BN-NTs αποτελούνται από άτομα του βορίου και αζώτου η ηλεκτρονιακή δομή τους διαφέρει από αυτή των CNTs. Όπως και στην περίπτωση των SiCNTs οι BN-NTs έχουν ασύμμετρη κατανομή φορτίου στο δεσμό B-N καθώς η ηλεκτρονιακή πυκνότητα του βορίου έλκεται από τα άτομα του αζώτου λόγω της υψηλότερης ηλεκτραρνητικότητας του με αποτέλεσμα ο δεσμός B-N να πολώνεται και να αποκτά μερικό ιονικό χαρακτήρα και αυτό οδηγεί στο να μεγαλώνει το ενεργειακό χάσμα στις ζώνες αγωγιμότητας. Πειραματικά έχει αναφερθεί πως το υδρογόνο αποθηκεύεται περισσότερο σε BN-NTs από τι σε CNTs με προσρόφηση υδρογόνου σε BN-NTs πολλαπλού τοιχώματος έως και 2.6 wt% σε θερμοκρασία δωματίου. Από θεωρητικές μελέτες πρώτων αρχών που πραγματοποιήθηκαν έδειξε πως το υδρογόνο αλληλεπιδρά σε BN-NTs έως και 40% ισχυρότερα από τι σε CNTs (Εικόνα 45). Για τους παραπάνω λόγους υλικά όπως SiCNTs και BNNTs έχουν ιονικό χαρακτήρα που τα καθιστά κατάλληλα να χρησιμοποιηθούν ως αποθηκευτικά μέσα για υδρογόνο.



**Εικόνα 45:** Πάνω καμπύλες ενέργειας αλληλεπίδρασης υδρογόνου σε (5,5) (τετράγωνο), (9,9) (τρίγωνο), για CNT και BN-NTs με το υδρογόνο πάνω από τον C (μαύρο), N (μπλέ), B (μώβ)

### 5.3.6. Υποστλωμένες δομές.

Οι νανοσωλήνες άνθρακα (CNT) είναι υλικά που θεωρούνται από τα καλύτερα μεταξύ των υπομήφιων υλικών για αποθήκευση υδρογόνου λόγω της υψηλής ενεργής επιφάνειας σε σχέση με τον όγκο τους, είναι υλικά ελαφριά και έχουν εξαιρετική χημική και θερμική σταθερότητα. Μετά την επιτυχή σύνθεση τους οι έρευνες επικεντρώθηκαν στις αποθηκευτικές τους ικανότητες. Οι πρώτες μελέτες έδειξαν πως οι CNTs μπορούσαν θεωρηθούν πολύ καλά υλικά για αντιστρεπτή αποθήκευση υδρογόνου, αλλά όπως αποδείχτηκε αργότερα κάτω από ήπιες συνθήκες οι αποθηκευτικές τους ικανότητες δεν ήταν ικανοποιητικές. Ένας πιθανός τρόπος να βελτιωθεί η αποθηκευτική τους ικανότητα είναι να συντεθούν καινοτόμες δομές που να έχουν μεγάλη επιφάνεια και κατάλληλους όγκους πόρων για αποθήκευση όπως για παράδειγμα οι νανοπάπυροι άνθρακα (CNSs) και γραφιτικά φύλλα με παρένθετα φουλερένια. Από θεωρητικούς υπολογισμούς που πραγματοποιήθηκαν από Mroumparakis et. al. και Kuc et. al. έδειξαν πως η αποθήκευση σε υδρογόνο είναι βελτιωμένο σε αυτές τις δομές. Έχει δείχθει πως το πορώδες της δομής επηρεάζει την αποθηκευτική του ικανότητα. Συνδυάζοντας υψηλό όγκο μικροπορώδες και στενό μικροπόρο επιτυγχάνεται να βελτιωθεί η αποθηκευτική του ικανότητα.



**Εικόνα 46:** Υποστηλωμένες δομές (αριστερά) πυριτίου άνθρακα (SiC-PG) και (δεξιά) βορίου-αζώτου..

Κινούμενοι προς αυτή την κατεύθυνση μια θεωρητική καινοτόμα δομή του άνθρακα σχεδιάστηκε από τον Dimitrakakis et. al., το υποστυλωμένο γραφένιο (PG) (Εικόνα 46). Η δομή αυτή αποτελείται από φύλλα γραφενίου σε διάφορες αποστάσεις τα οποία σταθεροποιούνται με νανοσωλήνες άνθρακα σε διάταξη κάθετη προς τα γραφένια. Το υλικό αυτό έχει πολύ ευέλικτα γεωμετρικά χαρακτηριστικά καθώς μπορεί να επιλεγθεί το είδος του νανοσωλήνα, το μήκος τους αλλά και την απόσταση μεταξύ τους. Η σύνδεση του νανοσωλήνα με το γραφένιο επιτυγχάνεται χρησιμοποιώντας έξι επτάγωνα στο σημείο σύνδεσης.

Ένας άλλος τρόπος για να βελτιωθεί η αποθηκευτική ικανότητα των γραφιτικών υλικών είναι να εισαχθούν στην επιφάνεια τους ομάδες με σημειακά φορτία. ενισχύοντας έτσι την αλληλεπίδραση υδρογόνου με δυνάμεις τύπου φορτίου – επαγόμενου δίπολου.