



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΚΥΚΛΟΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΚΑΙ ΧΡΗΣΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΓΩΓΗ ΤΟΥ
ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ ΠΡΟΣ ΜΕΘΑΝΟΛΗ

ΙΩΑΝΝΗΣ ΧΑΤΖΗΣΠΥΡΟΥ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ : ΜΑΡΝΕΛΛΟΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ

ΚΟΖΑΝΗ 2014

Πρόλογος

Η παρούσα εργασία με τίτλο «Ηλεκτροχημική αναγωγή του διοξειδίου του άνθρακα προς μεθανόλη» εκπονήθηκε στο εργαστήριο της Ανόργανης Χημείας της Πολυτεχνικής Σχολής του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης με επιβλέποντα καθηγητή, τον κ. Γεώργιο Μαρνέλλο και εντάσσεται στο πλαίσιο του προγράμματος σπουδών του Πανεπιστημίου Δυτικής Μακεδονίας.

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω τον , Αν. καθηγητή κ. Γεώργιο Μαρνέλλο για την ανάθεση και την επίβλεψη της εργασίας αυτής, αλλά και για τη βοήθειά του σε οποιοδήποτε πρόβλημα μου παρουσιάστηκε. Θερμές ευχαριστίες οφείλω και στον κ. Γεώργιο Κυριάκου, Αν. καθηγητή του Τμήματος Χημικών Μηχανικών του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης για την βοήθεια του στην εκπόνηση της εργασίας. Τέλος ευχαριστώ όλο το προσωπικό του Εργαστηρίου Ανόργανης Χημείας του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης αλλά και τους φοιτητές που Τμήματος που εργάστηκαν στον ίδιο χώρο.

Περίληψη

Η εργασία αυτή έχει ως θέμα την μετατροπή του διοξειδίου του άνθρακα και του μυρμηκικού οξέος (το οποίο είναι ένα από τα κύρια προϊόντα αναγωγής του διοξειδίου) σε οργανικές ενώσεις μικρού μοριακού βάρους.

Η αναγωγή έγινε με ηλεκτρόλυση υπό ελεγχόμενο καθοδικό δυναμικό. Οι καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν μεταλλικά ηλεκτρόδια Cu(88)Sn(6)Pb(6). Τα κύρια προϊόντα της αναγωγής ήταν η μεθανόλη και η αιθανόλη με απόδοση ρεύματος 30,3% και 37,6% αντίστοιχα σε δυναμικό -0,8 VvsAg/AgCl. Η ταχύτητα της αναγωγής αυξάνονταν εκθετικά με το αρνητικό δυναμικό στην περιοχή -0.65 έως -1.00 V. Αύξηση της συγκέντρωσης του HCOOH οδήγησε σε αύξηση της ταχύτητας αναγωγής η οποία όμως δεν ήταν γραμμική συνάρτηση της συγκέντρωσης.

Η εκθετική αύξηση της ταχύτητας της αναγωγής με την αύξηση του αρνητικού δυναμικού, υποδηλώνει ότι μία αντίδραση μεταφοράς φορτίου λαμβάνει χώρα στο στάδιο που καθορίζει την ταχύτητα της αντίδρασης. Το κύριο πρόβλημα είναι ότι η αύξηση της ταχύτητας αναγωγής του HCOOH με το δυναμικό συνοδεύεται από μια μεγαλύτερη αύξηση της ταχύτητας έκλυσης του υδρογόνου, με συνέπεια να ελαττώνεται η %CE του HCOOH. Για το λόγο αυτό στα επόμενα πειράματά προστέθηκε στο διάλυμα υδροχλωρική χολίνη και διυδροχλωρική N-(1-ναφθυλο) αιθυλενοδιαμίνη, ενώσεις που τροποποιούν την αντίδραση έκλυσης του υδρογόνου. Η προσθήκη στο διάλυμα των ενώσεων αυτών οδήγησε σε σημαντική αύξηση της ταχύτητας της αναγωγής.

Abstract

This work has as its theme the conversion of carbon dioxide and formic acid (which is one of the main products CO₂reduction) into small molecular weight organic compounds.

The reduction was made by electrolysis at a controlled cathodic potential. The catalysts used were metal electrodes Cu(88)Sn(6)Pb(6). The main products of the reduction was as methanol and ethanol with current efficiency 30.3% and 37.6% respectively at cathodicpotential -0,8 V vs Ag / AgCl. The rate of reduction increases exponentially with the negative potential in the region -0.65 to -1.00 V. Increased concentration of HCOOH led to an increase in the speed reduction which was not a linear function of concentration.

The exponential increase in the speed of reduction by increasing the negative potential, suggesting that a charge transfer takes place at the stage which determines the speed of the reaction. The main problem is that the increase of the reduction rate of HCOOH potential accompanied by a greater increase in the rate of hydrogen reaction, thereby decreasing the % CE of HCOOH. For this reason, at the following experiments were added to the solution choline chloride and dihydrochloride N-(1-naphthyl)ethylenediamine, compounds that modulate the reaction of hydrogen reaction. The addition to the solution of these compounds led to a significant increase in reduction rate.

Πίνακας περιεχομένων

Πρόλογος	I
Περίληψη	II
Abstract.....	III
Πίνακας περιεχομένων.....	IV
Κατάλογος σχημάτων και πινάκων.....	VI
1. Θεωρητικό μέρος	1
1. 1. Περιβαλλοντικές επιπτώσεις του CO ₂	1
1.2. Αποθήκευση ενέργειας	8
1.3. Διατάξεις ενεργειακής αποθήκευσης.....	11
1.3.1. Σφόνδυλος	13
1.3.2. Εξελιγμένοι ηλεκτροχημικοί πυκνωτές.....	16
1.3.3. Υπεραγώγιμη μαγνητική ενεργειακή αποθήκευση	20
1.3.4. Μπαταρίες	24
1.3.4.1. Μπαταρίες μολύβδου – οξέος (Lead – Acid Batteries).....	26
1.3.4.2. Αλκαλικές μπαταρίες.....	27
1.3.4.3. Μπαταρίες λιθίου (Lithium Batteries)	28
1.3.4.4. Μπαταρίες νατρίου – θείου (Sodium Sulphur Batteries, NaS).....	31
1.3.4.5. Μπαταρίες ροής (Flow Batteries).....	32
1.3.4.6. Μπαταρίες μετάλλου - αέρα (Metal – Air Batteries).....	33
1.3.5. Τεχνολογίες Υδρογόνου	34
1.3.5.1. Είδη κυψελών καυσίμου	38
1.3.6. Σύστημα συμπίεσης αέρα.....	41
2. Ηλεκτροχημεία.....	45
2.1. Νόμος του Faraday	45

2.2. Θερμοδυναμική των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων	45
2.2.1. Ηλεκτροχημική ισορροπία.....	45
2.2.2. Εξίσωση Nernst.....	47
2.3.Κινητική των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων	48
2.3.1. Το φαινόμενο της υπέρτασης.....	48
2.3.2. Σημασία του ρεύματος ανταλλαγής.....	48
2.5.Ηλεκτρόδια	49
2.5.1. Γενικά.....	49
2.5.2. Ηλεκτρόδια αναφοράς	49
2.5.3. Ενδεικτικά ηλεκτρόδια	50
2.6.Αντίδραση έκλυσης υδρογόνου	53
3. Βιβλιογραφική επισκόπηση – Σκοπός της εργασίας	55
4. Πειραματικό μέρος	59
4.1. Πειραματική διάταξη	59
4.2. Ανάλυση προϊόντων.....	60
5. Αποτελέσματα.....	61
5.1. Αναγωγή σε ηλεκτρόδιο Cu(88)Sn(6)Pb(6)	61
5.2. Αναγωγή σε όξινο διάλυμα.....	61
5.3. Προϊόντα της αναγωγής και απόδοση ρεύματος	61
5.4. Επίδραση του καθοδικού δυναμικού	63
5.4.1. Επίδραση του δυναμικού στο ρεύμα αναγωγής	64
5.5. Επίδραση της σύστασης του ηλεκτρολύτη	65
6. Συμπεράσματα- προτάσεις.....	67
7. Βιβλιογραφία	68

Κατάλογος σχημάτων και πινάκων

Σχήμα 1.1. Συγκέντρωση του CO ₂ στην ατμόσφαιρα.....	σελ. 2
Σχήμα 1.2. Σχηματική αναπαράσταση του φαινομένου του θερμοκηπίου ..	σελ. 3
Σχήμα 1.3. Η μέση παγκόσμια θερμοκρασία του πλανήτη.....	σελ. 4
Σχήμα 1.4. Σχηματική άποψη μιας ενεργειακής μονάδας σφονδύλου και της λειτουργίας της.....	σελ. 13
Σχήμα 1.5. Κύρια συστατικά μέρη του συστήματος της διάταξης αποθήκευσης σφονδύλου.....	σελ 14
Σχήμα 1.6. Δομή ενός ECDL supercapacitor.....	σελ. 17
Σχήμα 1.7. Άποψη ενός υπερ-πυκνωτή του εμπορίου και τα χαρακτηριστικά του.....	σελ. 20
Σχήμα 1.8. Αρχή λειτουργίας υπεραγωγίου μαγνητικού συστήματος ενεργειακής αποθήκευσης.....	σελ. 21
Σχήμα 1.9. Σχηματική άποψη μιας μονάδας υπεραγωγίμης μαγνητικής ενεργειακής αποθήκευσης απόδοσης 3MW	σελ. 22
Σχήμα 1.10. Διάγραμμα μπαταρίας.....	σελ. 25
Σχήμα 1.11. Σύστημα ενεργειακής αποθήκευσης μπαταρίας ιόντος λιθίου των 100 kW.....	σελ 29
Σχήμα 1.12. Δομή ηλεκτρικού στοιχείου NaS.....	σελ. 31
Σχήμα 1.13. Διάγραμμα μπαταρίας ροής.....	σελ. 33
Σχήμα 1.14. Απεικόνιση λειτουργίας κυψέλης καυσίμου.....	σελ. 36
Σχήμα 1.16. Διάγραμμα συστήματος ενεργειακής αποθήκευσης συμπιεσμένου αέρα.....	σελ. 42
Σχήμα 1.17. Απεικόνιση συστήματος ενεργειακής αποθήκευσης συμπιεσμένου αέρα.....	σελ. 43
Σχήμα 5.1. Το ηλεκτρολυτικό κελί: (P) μεταλλικές πλάκες, (S) φλάντζα σιλικόνης, (M) μεμβράνη Nafion, (D) νεκρός όγκος, (RE) ηλεκτρόδιο αναφοράς.....	σελ. 59
Σχήμα 6.1. Μεταβολή της έντασης του ρεύματος συναρτήσει του χρόνου ηλεκτρόλυσης σε δυναμικό -0,8 V.....	σελ. 62
Σχήμα 6.2. Αποδόσεις ρεύματος των προϊόντων της αναγωγής συναρτήσει του καθοδικού δυναμικού.....	σελ. 64
Σχήμα 6.3. Ταχύτητα αναγωγής συναρτήσει του δυναμικού.....	σελ.65

Πίνακας 6.1. Ταχύτητα αναγωγής του HCOOH συναρτήσει
του καθοδικού δυναμικού και του φέροντα ηλεκτρολύτη.....σελ. 66

1. Θεωρητικό μέρος

1.1. Περιβαλλοντικές επιπτώσεις του CO₂

Στην τρίτη έκθεση αξιολόγησης του Διακυβερνητικού Συμβουλίου Κλιματικών Μεταβολών (Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC) αναφέρεται ότι ο βασικότερος παράγοντας που συντελεί στην αύξηση της θερμοκρασίας της ατμόσφαιρας της γης είναι η αύξηση της συγκέντρωσης των αερίων του θερμοκηπίου, στα οποία συμπεριλαμβάνεται και το CO₂. Η σταθεροποίηση της συγκέντρωσης του διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα απαιτεί τη μείωση των εκπομπών αυτού σε επίπεδο αρκετά χαμηλότερο από αυτό που εκπέμπεται σήμερα. Οι επιστήμονες προειδοποιούν ότι προκειμένου να αποτρέψουμε τις κλιματικές αλλαγές από το να λάβουν καταστροφικές διαστάσεις αυτόν τον αιώνα, οι παγκόσμιες εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) και άλλων αερίων του θερμοκηπίου θα πρέπει να μειωθούν κατά το ήμισυ τουλάχιστον των επιπέδων του 1990 έως το 2050. Το 1990 αναφέρεται και ως έτος βάσης, ενώ οι αντίστοιχες εκπομπές για το έτος αυτό αναφέρονται αμέσως παρακάτω.

Σύμφωνα με το αναθεωρημένο Σενάριο Αναμενόμενης Εξέλιξης για την Ελλάδα ισχύουν τα εξής :

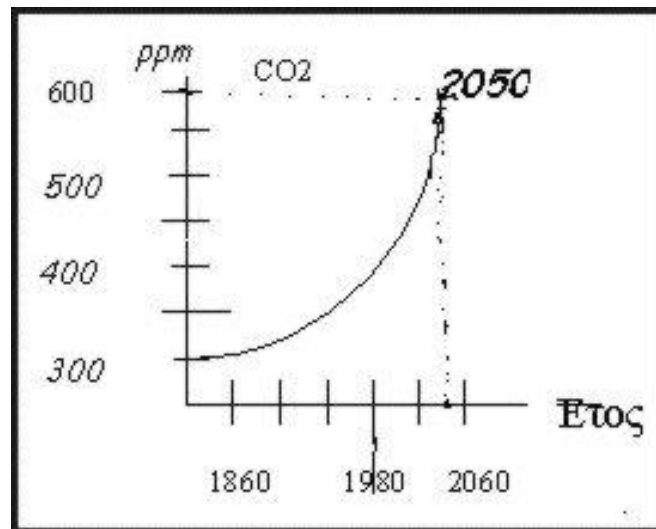
- Οι συνολικές εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου το έτος βάσης είναι 110,212 MtCO₂eq.
- Το έτος 2005, οι εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου είναι αυξημένες κατά 29,4% ενώ οι εκπομπές CO₂ κατά 36% σε σχέση με τα επίπεδα του έτους βάσης .
- Το 2010 οι εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου αναμένεται να είναι αυξημένες κατά 39,2% ενώ οι εκπομπές CO₂ κατά 48,1% σε σχέση με τα επίπεδα του έτους βάσης .
- Το 2020 οι εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου αναμένεται να είναι αυξημένες κατά 57,6% ενώ οι εκπομπές CO₂ κατά 68,3% σε σχέση με τα επίπεδα του έτους βάσης.

Σύμφωνα με έρευνα της Ρυθμιστικής Αρχής Ενέργειας (ΡΑΕ):

- Το έτος 2005, υπήρξε αύξηση των εκπομπών CO₂ κατά 37,5%, των εκπομπών CO₂ από τον ενεργειακό τομέα κατά 55,4% και ειδικά των εκπομπών CO₂ από

την παραγωγή ηλεκτρισμού και ατμού κατά 42,4% σε σχέση με τα επίπεδα του έτους βάσης.

- Το 2010 αναμένεται αύξηση των εκπομπών CO₂ κατά 48,5%, των εκπομπών CO₂ από τον ενεργειακό τομέα κατά 63,9% και ειδικά των εκπομπών CO₂ από την παραγωγή ηλεκτρισμού και ατμού κατά 52% σε σχέση με τα επίπεδα του έτους βάσης.
- Το 2020 αναμένεται αύξηση των εκπομπών CO₂ κατά 57,8%, των εκπομπών CO₂ από τον ενεργειακό τομέα κατά 76,4% και ειδικά των εκπομπών CO₂ από την παραγωγή ηλεκτρισμού και ατμού κατά 70,2% σε σχέση με τα επίπεδα του έτους βάσης.



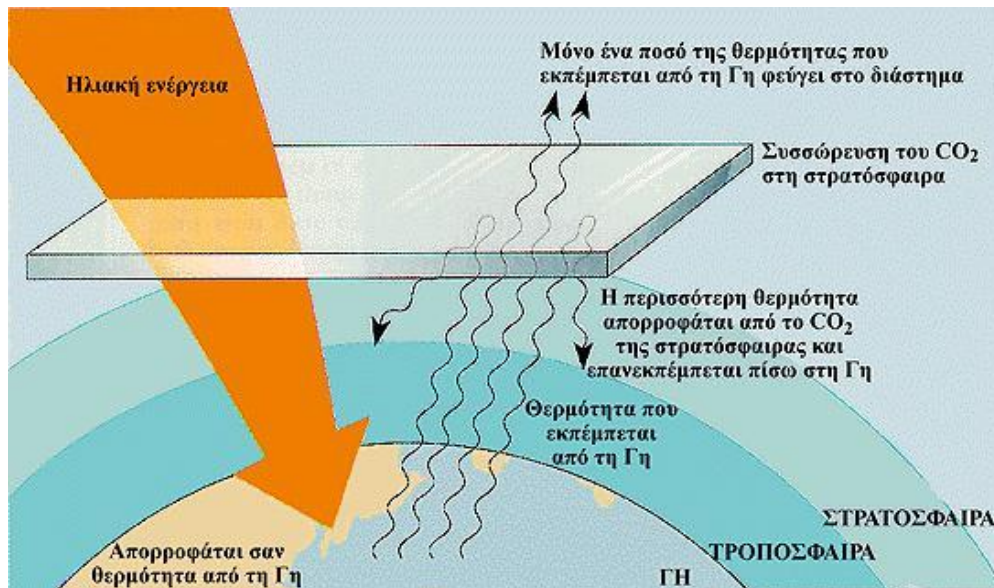
Σχήμα 1.1. Συγκέντρωση του CO₂ στην ατμόσφαιρα

Η πρόβλεψη είναι ότι παρά την όποια συμβολή και άλλων πηγών ενέργειας (πυρηνικής τεχνολογίας, ΑΠΕ κλπ.), η ηλεκτροπαραγωγή από άνθρακα θα έχει διπλασιαστεί σε διεθνές επίπεδο έως το 2030 και θα είναι διαρκώς αυξανόμενη, κατέχοντας σημαντικό ποσοστό της παγκόσμιας παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας τουλάχιστον μέχρι το 2050. Δυστυχώς, η ηλεκτροπαραγωγή με τη χρήση άνθρακα ευθύνεται, ως επί των πλείστων, για τις περισσότερες εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα.

Το διοξείδιο του άνθρακα στην ατμόσφαιρα δρα όπως το γυάλινο περίβλημα ενός θερμοκηπίου. Η θερμοκρασία πάνω στη Γη είναι εξαρτημένη από το ποσοστό του διοξειδίου του άνθρακα της ατμόσφαιρας.

Η ερμηνεία του φαινομένου του θερμοκηπίου έχει ως εξής. Τα κύρια αέρια της ατμόσφαιρας είναι το οξυγόνο, O_2 , και το άζωτο, N_2 . Τα αέρια αυτά είναι διαπερατά από το ορατό φως του ήλιου, το οποίο όταν φθάνει στην επιφάνεια της Γης, απορροφάται και μετατρέπεται σε θερμότητα. Τα άτομα πάνω στη Γη που απορροφούν αυτή τη θερμότητα αρχίζουν να δονούνται και να εκπέμπουν τη θερμική ενέργεια υπό μορφή υπέρυθρης ακτινοβολίας ή θερμικών ακτίνων.

Η παραγόμενη υπέρυθρη ακτινοβολία δεν απορροφάται ούτε από το οξυγόνο ούτε από το άζωτο και αν η γήινη ατμόσφαιρα περιείχε μόνο αυτά τα δύο αέρια, η υπέρυθρη ακτινοβολία θα διέφευγε απλά στο εξώτερο διάστημα. Όμως, άλλα αέρια της ατμόσφαιρας, και κυρίως το διοξείδιο του άνθρακα, απορροφούν υπέρυθρη ακτινοβολία και είναι αυτή ακριβώς η απορρόφηση που θερμαίνει την ατμόσφαιρα και τελικά την επιφάνεια της Γης, μέσω ενός φαινομένου θερμοκηπίου. Το γυαλί, δρώντας όπως το διοξείδιο του άνθρακα, επιτρέπει στο ορατό φως να περνά μέσα σε ένα θερμοκήπιο, όμως ταυτόχρονα απορροφά την υπέρυθρη ακτινοβολία παγιδεύοντας αποτελεσματικά τη θερμότητα. Όσο μεγαλύτερο το ποσοστό του διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα, τόσο περισσότερο θερμαίνεται η Γη.



Σχήμα 1.2. Σχηματική αναπαράσταση του φαινομένου του θερμοκηπίου

Η ατμόσφαιρα είναι διαπερατή από το ηλιακό φως, με εξαίρεση την ακτινοβολία της άπω υπεριώδους περιοχής του φάσματος. Όταν το φως του ήλιου φθάνει στην επιφάνεια της Γης, απορροφάται και μετατρέπεται σε θερμότητα. Τότε, η θερμή πλέον επιφάνεια της Γης επανεκπέμπει τη θερμότητα ως υπέρυθρη

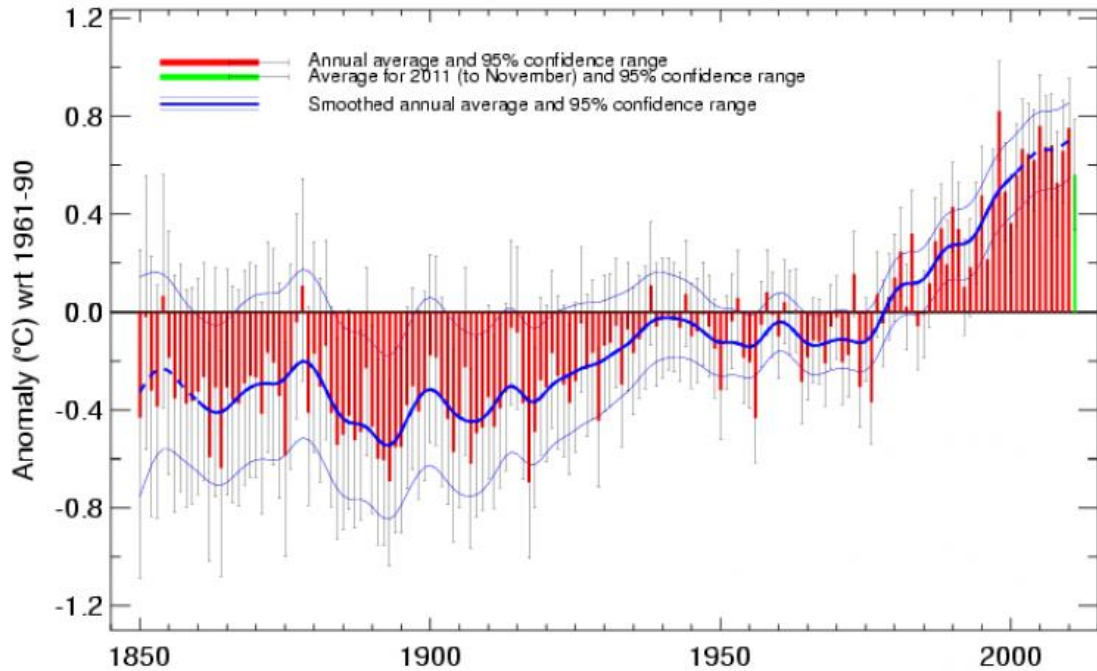
ακτινοβολία. Τα κύρια συστατικά της ατμόσφαιρας, O_2 και N_2 , διαπερνώνται από αυτή την ακτινοβολία, αλλά ορισμένα αέρια όπως CO_2 , H_2O , CH_4 και χλωροφθοράνθρακες, απορροφούν τις υπέρυθρες ακτίνες. Στη συνέχεια, οι ουσίες αυτές της ατμόσφαιρας επανεκπέμπουν τις υπέρυθρες ακτίνες, με αποτέλεσμα ένα σημαντικό μέρος αυτών να επιστρέφει στη Γη. Στην ουσία, τα παραπάνω αέρια παγιδεύουν την ακτινοβολία, δρώντας όπως το γυάλινο περίβλημα ενός θερμοκηπίου. πλέον επιφάνεια της Γης επανεκπέμπει τη θερμότητα ως υπέρυθρη ακτινοβολία. Τα κύρια συστατικά της ατμόσφαιρας, O_2 και N_2 , διαπερνώνται από αυτή την ακτινοβολία, αλλά ορισμένα αέρια όπως CO_2 , H_2O , CH_4 και χλωροφθοράνθρακες, απορροφούν τις υπέρυθρες ακτίνες. Στη συνέχεια, οι ουσίες αυτές της ατμόσφαιρας επανεκπέμπουν τις υπέρυθρες ακτίνες, με αποτέλεσμα ένα σημαντικό μέρος αυτών να επιστρέφει στη Γη. Στην ουσία, τα παραπάνω αέρια παγιδεύουν την ακτινοβολία, δρώντας όπως το γυάλινο περίβλημα ενός θερμοκηπίου. Οι συγκεντρώσεις διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα αυξάνονται συνεχώς από το 1830 περίπου. Η μπλε καμπύλη του σχήματος 1.3. προέκυψε από μελέτη δειγμάτων από το εσωτερικό πάγων της Ανταρκτικής (που περιείχαν φυσαλίδες αέρα).

Το φαινόμενο του θερμοκηπίου έχει συνδεθεί με τον όρο υπερθέρμανση του πλανήτη (Global Warming). Καταγραφές που γίνονται από τον 19ο αιώνα δείχνουν σαφώς ότι η ποσότητα του διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα έχει αυξηθεί δραματικά, από περίπου 284 ppm (μέρη στο εκατομμύριο) το 1830 σε σχεδόν 370 ppm το 2000. Οι επιστήμονες πιστεύουν ότι υπεύθυνη γι' αυτή τη μεταβολή είναι η καύση ορυκτών καυσίμων (άνθρακας, πετρέλαιο και φυσικό αέριο). Επιπλέον, μετρήσεις θερμοκρασίας που έγιναν τα τελευταία 100 χρόνια στην επιφάνεια της Γης δείχνουν μια μέση αύξηση της θερμοκρασίας από $0,4^{\circ}C$ έως $0,8^{\circ}C$. Έτσι, πολλοί ερευνητές που ασχολούνται με τις κλιματικές αλλαγές θεωρούν ότι οι ανθρώπινες δραστηριότητες ευθύνονται τουλάχιστον εν μέρει για την υπερθέρμανση του πλανήτη και προβλέπουν δραστικές αλλαγές στο κλίμα για τα αμέσως επόμενα χρόνια. Ήδη κάποιες από αυτές, όπως η τήξη των αιώνιων πάγων της Αρκτικής, έκαναν την εμφάνισή τους.



Global average land temperature 1850-2010

Based on Brohan et al. 2006



Met Office Hadley Centre

Source: www.metoffice.gov.uk/hadobs

Crown Copyright 2011

Σχήμα 1.3. Η μέση παγκόσμια θερμοκρασία του πλανήτη

Η πορφυρόχρωμη καμπύλη προέκυψε από απευθείας μετρήσεις του ατμοσφαιρικού διοξειδίου του άνθρακα που άρχισε να συλλέγεται από το 1958 στο Mauna Loa της Χαβάης. Το CO₂ συμμετέχει στο συνολικό φαινόμενο του θερμοκηπίου κατά 60% και ελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα από τις πάσης φύσεως καύσεις των ορυκτών καυσίμων. Το CO₂ είναι το κυριότερο αέριο το οποίο συμμετέχει στην ενίσχυση του φαινομένου του θερμοκηπίου, συνεπώς επηρεάζει τις μεταβολές του κλίματος του πλανήτη. Η αύξηση της μέσης θερμοκρασίας της γης προκαλεί ξηρασίες και μετακίνηση των ζωνών βροχόπτωσης από τον ισημερινό προς τον βορρά. Έτσι αρχίζει η ερημοποίηση του κατωτέρου τμήματος της εύκρατης ζώνης. Επιπλέον προκαλείται και αύξηση της στάθμης της θάλασσας λόγω της προοδευτικής τήξης των πάγων που είναι συγκεντρωμένοι στους πόλους της γης. Μέσα στα τελευταία 140 χρόνια, η στάθμη των ωκεανών ανέβηκε κατά 10-25 cm εξαιτίας της ανόδου της μέσης παγκόσμιας θερμοκρασίας του αέρα στην κατώτερη ατμόσφαιρα. Σήμερα ο ρυθμός ανόδου από 1,5 mm ανά έτος που ήταν στις αρχές του αιώνα έχει ανέβει στα 2,5 mm ανά έτος. Μέσα στα επόμενα 100 χρόνια η πιο αισιόδοξη εκτίμηση που υπάρχει προβλέπει αύξηση κατά μισό μέτρο, ενώ δεν

λείπουν τα σενάρια που προβλέπουν ανύψωση της στάθμης των ωκεανών μέχρι και 2 m. Οι πάγοι χαρακτηρίζονται από υψηλό ποσοστό ανακλαστικότητας της ηλιακής ακτινοβολίας. Η μείωση τους θα αυξήσει την απορρόφηση αυτής της ακτινοβολίας συμβάλλοντας περαιτέρω στη θέρμανση της γης. Μια αύξηση της θερμοκρασίας κατά 1°C έως 3,5°C μέσα στα επόμενα 100 χρόνια, θα μετατοπίσει τις κλιματικές ζώνες κατά 150 έως 550 km προς τους πόλους και κατά 150 με 550 m προς μεγαλύτερα υψόμετρα για τα μέσα γεωγραφικά πλάτη. Καθώς το κάθε είδος πρέπει σε μικρό χρονικό διάστημα να ανταποκριθεί στις νέες συνθήκες, η γεωγραφική εξάπλωση και σύνθεση των οικοσυστημάτων θα αλλάξει. Τα είδη που δεν θα μπορέσουν να προσαρμοστούν αρκετά γρήγορα θα κινδυνέψουν με εξαφάνιση.

Το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) είναι το προϊόν της πλήρους καύσης του άνθρακα, δηλαδή της ταχείας ένωσης αυτού με το οξυγόνο. Αν και το CO₂ δεν θεωρείται ρυπαντής, γιατί βρίσκεται στην ατμόσφαιρα από φυσικές πηγές, παρ' όλα αυτά όταν σε κλειστό χώρο αυξηθεί πολύ, η περιεκτικότητα του οξυγόνου μειώνεται και εμφανίζονται φαινόμενα ασφυξίας. Η περιεκτικότητα του στα καυσαέρια μαζί με την περιεκτικότητα του οξυγόνου, προσδιορίζουν τη σωστή λειτουργία του συστήματος τροφοδοσίας του καυσίμου και γενικότερα τη σωστή καύση στους κινητήρες εσωτερικής καύσης. Το CO₂ εκτός από τις φυσικές πηγές παραγωγής του (π.χ. ηφαίστεια), παράγεται σε μεγάλες ποσότητες από τις δραστηριότητες του ανθρώπου. Οι θερμικοί σταθμοί παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, οι παντός είδους καύσεις στις βιομηχανίες, στις κεντρικές θερμάνσεις των κατοικιών και των γραφείων, η λειτουργία διαφόρων φούρνων, κλιβάνων και ανοιχτών εστιών καύσης, οι πυρκαγιές δασών και χορτολιβαδικών εκτάσεων, η καύση πετρελαίου, βενζίνης και υγραερίου στις μεταφορές (οχήματα, πλοία, τρένα, αεροπλάνα) η χρήση φυσικού αερίου στη βιομηχανία και στις κατοικίες και πολλοί ακόμη παράγοντες, συμβάλλουν στην έκλυση τεραστίων ποσοτήτων διοξειδίου του άνθρακα από δραστηριότητες του ανθρώπου. Βέβαια ένα μεγάλο ποσοστό του CO₂ που παράγεται, απορροφάται από τα φυτά, τα οποία με τα φύλλα τους και τη βοήθεια του ηλιακού φωτός δεσμεύουν και αποθηκεύουν τον άνθρακα (C) υπό μορφή κυτταρίνης στους κορμούς, στις ρίζες και στους βλαστούς τους. Τα παγκόσμια περιβαλλοντικά θέματα, όπως η καταστροφή του στρώματος του όζοντος, το φαινόμενο του θερμοκηπίου και η όξινη βροχή, επηρεάζουν σημαντικά τα στάδια παραγωγής, χρήσης και ανακύκλωσης τα αυτοκίνητα. Ένα ακόμη μεγαλύτερο ποσοστό δεσμεύεται στους ωκεανούς για την παραγωγή τεραστίων ποσοτήτων μικροοργανισμών και κοραλλιών. Λόγω όμως των

συνεχώς αυξημένων ποσοτήτων που παράγονται από τις παραπάνω δραστηριότητες των ανθρώπων, η περιεκτικότητα του CO₂ στην ατμόσφαιρα συνεχώς αυξάνεται και αυτό σύμφωνα με τους επιστήμονες θα προκαλέσει, σε σύντομο χρονικό διάστημα, σοβαρά δυσμενή φαινόμενα στον πλανήτη μας. Πολλοί επιστήμονες αναφέρουν απαισιόδοξες προβλέψεις, όπως την αύξηση της μέσης ετήσιας θερμοκρασίας της γης. Επισημαίνουν λιώσιμο των πάγων στους πόλους και αύξηση της στάθμης των ωκεανών, με αποτέλεσμα να πλημμυρίσουν πολλές παράκτιες χώρες, να εξαφανιστούν νησιά, να επέλθει σε πολλές εύκρατες περιοχές ξηρασία, να δημιουργηθούν οικονομικές αναταραχές σε επίπεδο χωρών, να γίνουν ακαλλιέργητα πολλά εδάφη ενώ θα μπορούν να καλλιεργηθούν σε βορειότερες περιοχές. Άλλοι πάλι επιστήμονες είναι πιο αισιόδοξοι και πιστεύουν ότι ο πλανήτης θα αντιδράσει σε αυτή τη μη φυσιολογική αλλαγή και οι επιπτώσεις θα είναι πιο ήπιες και για πολλές περιοχές ακόμη και ευεργετικές. Πάντως οι χώρες όλου του πλανήτη σε παγκόσμιες διασκέψεις για το περιβάλλον (Ρίο-Κιότο κλπ.) συμφώνησαν σε σταδιακή μείωση των επιπέδων παραγωγής CO₂, ώστε να αποφευχθεί ή τουλάχιστον να μετατεθεί χρονικά η δημιουργία των δυσμενών συνθηκών από το φαινόμενο του θερμοκηπίου.

Το αέριο διοξείδιο του άνθρακα δεν είναι δηλητηριώδες (η μέγιστη επιτρεπτή συγκέντρωση στο χώρο εργασίας είναι 9000 mg/m³). Στο σώμα, σχετικά μεγάλες ποσότητες διοξειδίου του άνθρακα διακινούνται συνεχώς (στο φλεβικό αίμα, 50-60% κ.ο.), από τις οποίες περισσότερα από 700 g (περισσότερα από 350 L) εκπνέονται καθημερινά. Ωστόσο, σε μεγαλύτερες ποσότητες μπορεί να προκαλέσει ασφυξία, γιατί αντικαθιστά το οξυγόνο. Το ανθρώπινο σώμα μπορεί να αντέξει έως 2.5 % κ.ο. διοξείδιο του άνθρακα στην ατμόσφαιρα χωρίς σοβαρή βλάβη, ακόμα και όταν το εισπνέει για ώρες. Ποσότητες 8–10 % κ.ο. όμως οδηγούν σε πονοκεφάλους, ζαλάδες, αυξημένη πίεση του αίματος και αναταραχή, μεγαλύτερες από 10 % κ.ο. σε λιποθυμία, σπασμούς και χαμηλή πίεση του αίματος και μεγαλύτερες από 15 % κ.ο. σε παράλυση. Η εισπνοή πολύ υψηλών συγκεντρώσεων – όπως αυτές που υπάρχουν στη βάση μερικών υπογείων όπου γίνονται ζυμώσεις ή σπηλαίων (το διοξείδιο του άνθρακα είναι βαρύτερο από τον αέρα) – γρήγορα οδηγεί στο θάνατο, αν δεν μπορεί να παροχετευτεί οξυγόνο γρήγορα. Μόνο περίπου 108 τόνοι διοξειδίου του άνθρακα κάθε χρόνο σχηματίζουν σαπροπηλούς (ιζηματογενείς αποθέσεις πλούσιες σε οργανική ύλη) ή παρόμοιες εναποθέσεις, από τα οποία μπορούν να σχηματιστούν γαιάνθρακες ή πετρέλαιο μετά από χιλιάδες εκατομμύρια χρόνια. Περίπου το ίδιο ποσό εκλύεται από τα ηφαίστεια και άλλες γεωλογικές πηγές.

1.2. Αποθήκευση ενέργειας

Ανάλογα με την εφαρμογή τους, οι διατάξεις αποθήκευσης ενέργειας μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε διατάξεις βραχυπρόθεσμης και μακροπρόθεσμης αποθήκευσης. Τεχνολογίες με υψηλή πυκνότητα ισχύος και ικανότητα ανταπόκρισης στα αιτήματα σε μικρά χρονικά πλαίσια, όπως οι σφόνδυλοι, οι υπερ-πυκνωτές και τα υπεραγωγία μαγνητικά πηνία ανήκουν στην πρώτη κατηγορία. Διατάξεις ενεργειακής αποθήκευσης με ικανότητα να απορροφούν και να αποδεσμεύουν την ηλεκτρική ενέργεια για περιόδους μακράς διάρκειας, όπως οι μπαταρίες, τα συστήματα αντλησιοταμίευσης, τα συστήματα ενεργειακής αποθήκευσης συμπιεσμένου αέρα και οι τεχνολογίες ενεργειακής αποθήκευσης υδρογόνου εντάσσονται στη δεύτερη κατηγορία. Η σημερινή, μη βιώσιμη διαχείριση της ενέργειας σε συνδυασμό με την ανάγκη για απεξάρτηση από την ηλεκτροπαραγωγή μέσω συμβατικών μέσων, λόγω των περιβαλλοντικών τους επιπτώσεων, καθιστούν αναγκαία την προώθηση της εκμετάλλευσης των φιλικών προς το περιβάλλον (και τον άνθρωπο) Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας (ΑΠΕ). Όμως, οι ΑΠΕ βασίζονται σε μη προβλέψιμα μετεωρολογικά δεδομένα, με αποτέλεσμα να εμφανίζουν το μειονέκτημα της χρονικής αναντιστοιχίας της παραγωγής (προσφοράς) με την κατανάλωση (ζήτηση) ενέργειας. Αυτή η χρονική αναντιστοιχία παραγωγής – ζήτησης αποτελεί τη βασική αιτία να προωθηθούν οι διάφορες διατάξεις ενεργειακής αποθήκευσης.

Γενικότερα, η αποθήκευση της ενέργειας φαίνεται να είναι ευεργετική για τα ηλεκτρικά συστήματα, επιτρέποντας την αυξημένη χρησιμοποίηση του συστήματος, διευκολύνοντας τη διείσδυση των ανανεώσιμων πηγών και βελτιώνοντας γενικότερα την ευελιξία, την αξιοπιστία και την αποδοτικότητα του δικτύου. Ωστόσο, λόγω της παρούσας τεχνολογικής εξέλιξης και του κόστους των διατάξεων της ενεργειακής αποθήκευσης, η χρησιμοποίησή τους δεν έχει επεκταθεί σε σημαντικό βαθμό.

Παρόλα αυτά, αρκετές τεχνολογίες ενεργειακής αποθήκευσης υψηλών επιδόσεων, είναι διαθέσιμες σήμερα ή βρίσκονται σε προχωρημένο στάδιο ανάπτυξης, επιτρέποντας ένα νέο φάσμα εφαρμογών αποθήκευσης. Η αύξηση της ενσωμάτωσης των τεχνολογιών αποθήκευσης στα συστήματα παραγωγής των ΑΠΕ αποτελεί βασικό μοχλό της παρούσας ανάπτυξης. Υπάρχουν δυο μεγάλες κατηγορίες διατάξεων ενεργειακής αποθήκευσης: Οι διατάξεις βραχυπρόθεσμης αποθήκευσης ενέργειας και οι διατάξεις μακροπρόθεσμης αποθήκευσης ενέργειας. Στην πρώτη

κατηγορία εντάσσονται οι σφόνδυλοι, οι υπερ-πυκνωτές και τα υπεραγωγίμα μαγνητικά πηνία, δηλαδή διατάξεις που έχουν την ικανότητα να ανταποκρίνονται στα αιτήματα σε μικρές χρονικές περιόδους (δευτερόλεπτα ή λεπτά). Η δεύτερη κατηγορία περιλαμβάνει τις μπαταρίες, τα συστήματα αντλησιοταμίευσης, τα συστήματα ενεργειακής αποθήκευσης συμπιεσμένου αέρα και τις τεχνολογίες αποθήκευσης υδρογόνου, που μπορούν να αποθηκεύουν και να αποδεσμεύουν μεγάλα ποσά ενέργειας για περιόδους μακράς διάρκειας (ώρες ή ημέρες). Το ενδιαφέρον επικεντρώνεται κυρίως στις τεχνολογίες της δεύτερης κατηγορίας, αφού πρόκειται για μεγάλες κεντρικές εγκαταστάσεις που χρησιμοποιούνται σε μεγάλης κλίμακας συστήματα και είναι κατάλληλες για εφαρμογές εξομάλυνσης φορτίων, καθώς και για αποθέματα αιολικής ενέργειας υψηλής χωρητικότητας.

Η ενέργεια που παράγεται από τις διατάξεις των ΑΠΕ, όπως είναι τα φωτοβολταϊκά στοιχεία και οι ανεμογεννήτριες, κυμαίνεται σημαντικά σε ημερήσια, ωριαία και εποχιακή βάση λόγω της μεταβολής στη διαθεσιμότητα του ήλιου, του ανέμου και των άλλων ανανεώσιμων πηγών. Κατά συνέπεια, οι ανανεώσιμες μορφές ενέργειας έχουν το μειονέκτημα της χρονικής αναντιστοιχίας της παραγωγής (προσφοράς), η οποία δεν επιδέχεται ανθρώπινο έλεγχο, με την κατανάλωση (ζήτηση) ενέργειας. Η αναντιστοιχία αυτή σημαίνει ότι η ενέργεια μερικές φορές δεν είναι διαθέσιμη όταν απαιτείται, ενώ σε άλλες περιπτώσεις υπάρχει πλεόνασμα ενέργειας. Δημιουργείται, επομένως, η ανάγκη τη ενσωμάτωσης της ενεργειακής αποθήκευσης στα συστήματα παραγωγής των ΑΠΕ, είτε στις αυτόνομες είτε στις διασυνδεδεμένες στο δίκτυο εγκαταστάσεις. Η ανάγκη της αποθήκευσης υπήρχε και παλαιότερα, επειδή οι θερμικές μονάδες δεν είναι ευέλικτες και κατά περιόδους (τη νύχτα) η ενέργεια που παράγουν είναι μεγαλύτερη της ζήτησης. Εντούτοις, η ανάγκη αυτή θα μεγαλώσει στο μέλλον σημαντικά, λόγω της μεγαλύτερης συμμετοχής των ΑΠΕ.

Τα σημαντικότερα οφέλη που προκύπτουν από την ενεργειακή αποθήκευση είναι τα ακόλουθα:

1. Σε συνδυασμό με την ανανεώσιμη πηγή, η αποθήκευση της ηλεκτρικής ενέργειας μπορεί να αυξήσει την αξία του ηλεκτρισμού που παράγεται από τα φωτοβολταϊκά και τα αιολικά συστήματα, καθιστώντας ικανή την τροφοδοσία να συμπίπτει με την περίοδο της μέγιστης ζήτησης της κατανάλωσης. Παράλληλα, η αποθήκευση της ηλεκτρικής ενέργειας μπορεί να διευκολύνει την ενσωμάτωση σε μεγάλη κλίμακα των διακοπτόμενων ΑΠΕ, όπως τα

αιολικά και τα ηλιακά συστήματα, στο ηλεκτρικό δίκτυο. Η εφαρμογή των διατάξεων των ανανεώσιμων πηγών παράλληλα με συστήματα ενεργειακής αποθήκευσης, παρέχει στις ανανεώσιμες πηγές ευελιξία εγκατάστασης με ελαχιστοποίηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων.

2. Η ενεργειακή αποθήκευση διαδραματίζει επίσης έναν ευέλικτο και πολυπαραγοντικό ρόλο στο δίκτυο παροχής ηλεκτρισμού, όσον αφορά στην αποτελεσματικότερη διαχείριση των πόρων. Ως παραγωγική πηγή, η αποθήκευση της ηλεκτρικής ενέργειας μπορεί να επιφέρει εξοικονόμηση στις λειτουργικές δαπάνες ή την επένδυση κεφαλαίων. Ακόμα, τα βάσει στρατηγικής εγκατεστημένα συστήματα αποθήκευσης μπορεί να αυξήσουν τη χρησιμοποίηση του υπάρχοντος εξοπλισμού μεταφοράς και διανομής, μετατοπίζοντας ή εξαλείφοντας έτσι την ανάγκη για δαπανηρές προσθήκες μεταφοράς και διανομής.
3. Η αποθήκευση της ενέργειας μπορεί να συνεισφέρει στη μείωση της έντασης στις μεμονωμένες γραμμές μεταφοράς που είναι κοντά στη μέγιστη ονομαστική τιμή, με τη μείωση του φορτίου αιχμής του υποσταθμού. Μεταξύ των ειδικών οφελών για τη μεταφορά και διανομή είναι η ευστάθεια των γραμμών μεταφοράς για σύγχρονη λειτουργία ώστε να αποτραπεί η καθίζηση του συστήματος, η ρύθμιση της τάσης ώστε να μην ξεφεύγει από το 5% της καθορισμένης τιμής, και η αναβολή της κατασκευής ή αναβάθμισης των γραμμών μεταφοράς και διανομής, μετασχηματιστών, συστοιχιών πυκνωτών και υποσταθμών. Καθώς εξελίσσεται η αναδόμηση του συστήματος, μπορούν να ανακύψουν ευκαιρίες για τους χειριστές των ανεξάρτητων συστημάτων προκειμένου να εφαρμόσουν την αποθήκευση για να βοηθήσουν στην εξισορρόπηση των περιφερειακών φορτίων.
4. Τέλος, η ενεργειακή αποθήκευση μπορεί να εξυπηρετήσει τους πελάτες ως μια επιλογή ελεγχόμενης διαχείρισης από μέρους της ζήτησης, που επίσης μπορεί να παράσχει ανταποδοτικές υπηρεσίες, περιλαμβανομένων της ποιότητας ισχύος σε βυθίσεις ή κυματισμούς που διαρκούν λιγότερο από πέντε δευτερόλεπτα, της αδιάλειπτης τροφοδοσίας με ηλεκτρικό ρεύμα σε διακοπές λειτουργίας που διαρκούν για περίπου δέκα λεπτά, και τη μείωση της ζήτησης αιχμής ώστε να μειωθούν οι λογαριασμοί του ηλεκτρισμού.

1.3. Διατάξεις ενεργειακής αποθήκευσης

Το ενδιαφέρον για την ενεργειακή αποθήκευση εστιάζεται στην αποθήκευση της ηλεκτρικής ενέργειας, λόγω της εύκολης μεταφοράς της σε μεγάλες αποστάσεις. Η αποθήκευση της ηλεκτρικής ενέργειας μπορεί να επιτευχθεί αποτελεσματικά. Επειδή, όμως, δεν είναι εφικτή (οικονομικά) η απευθείας αποθήκευσή της, απαιτείται να μετατραπεί πρώτα σε άλλη μορφή και όταν χρειαστεί να μετατραπεί ξανά σε ηλεκτρική. Μέχρι σήμερα έχουν αναπτυχθεί πολλές τεχνικές ενεργειακής αποθήκευσης, βασιζόμενες σε σχεδόν όλες τις μορφές ενέργειας. Έτσι, η ηλεκτρική ενέργεια μπορεί να αποθηκευτεί στις ακόλουθες μορφές:

- Σε χημική μορφή (μπαταρίες).
- Σε μηχανική μορφή υπό την μορφή κινητικής ενέργειας σε σφόνδυλο.
- Υπό μορφή ηλεκτροστατικού πεδίου, λόγω διαφορετικού ηλεκτρικού φορτίου στους οπλισμούς (υπερ-πυκνωτές).
- Υπό μορφή μαγνητικού πεδίου (υπεραγώγιμο μαγνητικό σύστημα ενεργειακής αποθήκευσης).
- Υπό μορφή πεπιεσμένου αέρα (συστήματα αποθήκευσης ενέργειας συμπιεσμένου αέρα).
- Σε υδραυλική μορφή (συστήματα αντλησιοταμίευσης).
- Υπό μορφή υδρογόνου (κυψέλες καυσίμου).

Οι διατάξεις αποθήκευσης ενέργειας μπορούν να διαιρεθούν σε δύο μεγάλες κατηγορίες, ανάλογα με την κλίμακα αποθήκευσης και την εφαρμογή τους.

- 1) Διατάξεις βραχυπρόθεσμης αποθήκευσης ενέργειας, οι οποίες χρησιμοποιούνται σε κατανεμημένες εφαρμογές ηλεκτροπαραγωγής (όταν δηλαδή η παραγωγή λαμβάνει χώρα κοντά ή στην ίδια τη θέση της ζήτησης) και έχουν την ικανότητα να ανταποκρίνονται στα αιτήματα για μικρά χρονικά διαστήματα.
- 2) Διατάξεις μακροπρόθεσμης αποθήκευσης ενέργειας, οι οποίες είναι κυρίως μεγάλες, κεντρικές εγκαταστάσεις και έχουν την ικανότητα να αποθηκεύουν και να παρέχουν την ηλεκτρική ενέργεια για μεγάλες χρονικές περιόδους.

Αναλυτικότερα, οι διατάξεις βραχυπρόθεσμης ενεργειακής αποθήκευσης χρησιμοποιούνται σε μικρής κλίμακας συστήματα και είναι κατάλληλες για εφαρμογές ποιότητας ισχύος. Οι διατάξεις αυτές εφαρμόζονται για την ενίσχυση των ηλεκτρικών συστημάτων μετά από μια μικρής διάρκειας διαταραχή του συστήματος, η οποία προφανώς επηρεάζει την κανονική λειτουργία του, όπως είναι η βύθιση τάσης (η μείωση δηλαδή της ενεργούς τιμής της τάσης λόγω σφαλμάτων στο δίκτυο), οι διακοπές ισχύος, η δημιουργία υπερτάσεων, οι αλλαγές φορτίων. Η εφαρμογή των διατάξεων βραχυπρόθεσμης αποθήκευσης ενέργειας αποτρέπει την καθίζηση των ηλεκτρικών συστημάτων εξαιτίας των προαναφερθέντων διαταραχών, βελτιώνοντας την αξιοπιστία και την ποιότητα του συστήματος. Οι διατάξεις βραχυπρόθεσμης αποθήκευσης ενέργειας μπορούν να εφαρμοστούν κατάλληλα και σε απομακρυσμένα, μη διασυνδεδεμένα συστήματα, όπως είναι αυτά των ελληνικών νησιών, τα οποία χαρακτηρίζονται από σημαντική διείδυση ανανεώσιμης ενέργειας, όπως είναι η αιολική. Στα συστήματα αυτά, οι διατάξεις βραχυπρόθεσμης ενεργειακής αποθήκευσης εφαρμόζονται αφενός για την αποφυγή προσωρινών διαταραχών στο δίκτυο και αφετέρου για να εξομαλύνουν τις διακυμάνσεις της αιολικής παραγωγής, επιτρέποντας την στιγμιαία κάλυψη ενδεχόμενης απώλειας των αιολικών και τη συνεισφορά στην παραγωγή σε περιόδους μέγιστης ζήτησης

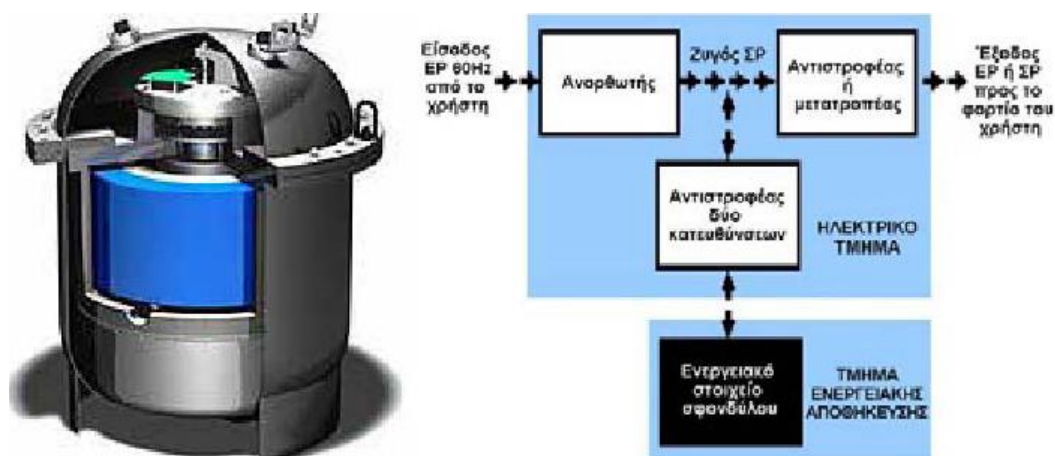
Στην κατηγορία των διατάξεων βραχυπρόθεσμης αποθήκευσης ενέργειας εντάσσονται οι σφόνδυλοι (flywheels), οι υπερ-πυκνωτές (supercapacitors) και τα υπεραγώγιμα μαγνητικά συστήματα ενεργειακής αποθήκευσης (Superconducting Magnetic Energy Storage, SMES).

Από την άλλη μεριά, οι διατάξεις μακροπρόθεσμης ενεργειακής αποθήκευσης χρησιμοποιούνται σε μεγάλης κλίμακας συστήματα και είναι κατάλληλες για εφαρμογές εξομάλυνσης φορτίων, καθώς και για αποθέματα αιολικής ενέργειας υψηλής χωρητικότητας. Οι διατάξεις αυτές μπορούν να αποθηκεύουν και να παρέχουν την ηλεκτρική ενέργεια κατά τη διάρκεια ωρών ή ημερών, και να συντελούν ειδικότερα στη διαχείριση της ενέργειας, τη ρύθμιση της συχνότητας και τη διαχείριση της συμφόρησης στο δίκτυο. Στην κατηγορία των διατάξεων μακροπρόθεσμης αποθήκευσης ενέργειας ανήκουν οι μπαταρίες, τα συστήματα αντλησιοταμίευσης, τα συστήματα ενεργειακής αποθήκευσης συμπιεσμένου αέρα (compressed air energy storage, CAES) και οι τεχνολογίες ενεργειακής αποθήκευσης υδρογόνου (fuel cells – hydrogen energy storage).

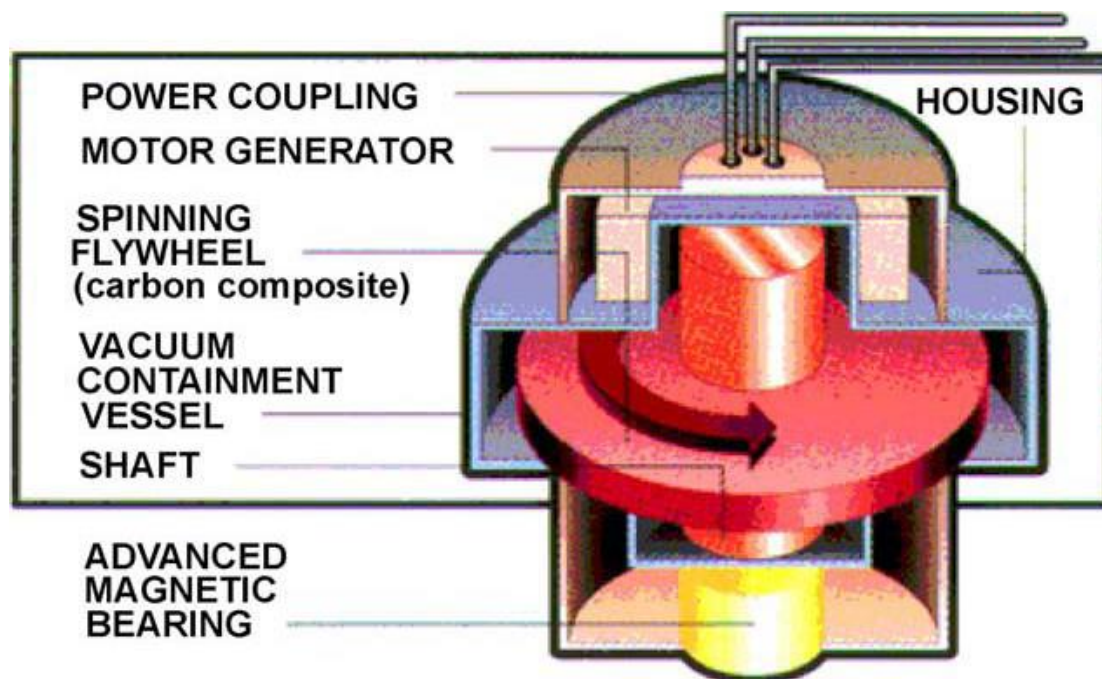
1.3.1. Σφόνδυλος

Ο σφόνδυλος είναι μια περιστρεφόμενη μάζα γύρω από έναν άξονα, η οποία μπορεί να αποθηκεύσει την ενέργεια μηχανικά υπό τη μορφή της κινητικής ενέργειας. Μια διάταξη αποθήκευσης σφονδύλου αποτελείται από τον σφόνδυλο και μια ενσωματωμένη ηλεκτρική συσκευή, που μπορεί να λειτουργεί είτε ως κινητήρας είτε ως γεννήτρια. Η ηλεκτρική συσκευή λειτουργεί ως κινητήρας για να περιστρέφει το σφόνδυλο και να αποθηκεύει ενέργεια. Πράγματι, μόλις ο σφόνδυλος αρχίσει να περιστρέφεται αποτελεί ουσιαστικά μια μηχανική μπαταρία η οποία εμπεριέχει ένα συγκεκριμένο ποσό ενέργειας, το οποίο μπορεί να αποθηκευτεί ανάλογα με την περιστροφική ταχύτητα και τη ροπή αδράνειας του σφονδύλου. Όσο πιο γρήγορα περιστρέφεται ο σφόνδυλος τόσο περισσότερη ενέργεια αποθηκεύει.

Η αποθηκευμένη ενέργεια μπορεί να ανακτηθεί επιβραδύνοντας το σφόνδυλο μέσω επιβραδυνομένης στρεπτικής ροπής και επιστρέφοντας την κινητική ενέργεια στην ηλεκτρική συσκευή. Στην περίπτωση αυτή, η ηλεκτρική συσκευή λειτουργεί ως γεννήτρια, η οποία παράγει ηλεκτρική ισχύ κατά τη ζήτηση χρησιμοποιώντας την ενέργεια που αποθηκεύτηκε στο σφόνδυλο. Επιπρόσθετα, για τη μείωση των ενεργειακών απωλειών χρησιμοποιούνται μαγνητικοί τριβείς και ένας θάλαμος υπό κενό. Ο τελευταίος συνεισφέρει στη μείωση των αεροδυναμικών απωλειών και των πιέσεων του στροφέα. Στο Σχήμα 1.4. δίνεται σχηματικά μια ενεργειακή μονάδα σφονδύλου και η λειτουργία της, ενώ στο Σχήμα 1.5. απεικονίζονται τα κύρια συστατικά μέρη της διάταξης αποθήκευσης σφονδύλου.



Σχήμα 1.4. Σχηματική άποψη μιας ενεργειακής μονάδας σφονδύλου και της λειτουργίας της. (Πηγή: ΚΑΠΕ, “Οδηγός Τεχνολογιών Ηλεκτροπαραγωγής από ΑΠΕ”)



Σχήμα 1.5. Κύρια συστατικά μέρη του συστήματος της διάταξης αποθήκευσης σφονδύλου. (Πηγή: Hadjipaschalisetal, 2009)

Η ταχύτητα περιστροφής του σφονδύλου μπορεί να είναι είτε χαμηλή (6.000 rpm) είτε υψηλή (50.000 rpm). Οι χαμηλής ταχύτητας περιστροφής σφόνδυλοι αποτελούνται κυρίως από χαλύβδινους στροφείς και συμβατικά ρουλεμάν. Οι σφόνδυλοι αυτοί παρουσιάζουν τυπική ενεργειακή πυκνότητα 5 Wh/kg. Οι υψηλής ταχύτητας περιστροφής σφόνδυλοι χρησιμοποιούν προηγμένα σύνθετα υλικά για τον στροφέα, ενώ τα ρουλεμάν χαρακτηρίζονται από εξαιρετικά χαμηλούς συντελεστές τριβής. Αυτοί οι ελαφριοί και υψηλών λόγων λειτουργικής αντοχής προς πυκνότητα σύνθετοι στροφείς μπορούν να επιτύχουν ενεργειακή πυκνότητα 100 Wh/kg, με αποτέλεσμα οι μηχανικοί να έχουν επικεντρωθεί στην ανάπτυξή τους. Ακόμα, οι σφόνδυλοι υψηλής ταχύτητας περιστροφής επιταχύνονται σχεδόν μέσα σε λεπτά, παρά τις ώρες που απαιτούνται για να εκφορτιστεί μια μπαταρία. Στη διάταξη αποθήκευσης σφονδύλου, όπως άλλωστε και σε όλες τις διατάξεις βραχυπρόθεσμης αποθήκευσης ενέργειας, χρησιμοποιούνται μετατροπείς ισχύος, καθώς και ελεγκτές ισχύος. Στη συγκεκριμένη αποθηκευτική διάταξη, ο μετατροπέας ισχύος είναι μεταβλητής ταχύτητας περιστροφής, συνήθως αμφίδρομης ρύθμισης και παλλόμενου πλάτους. Ανάλογα με τις απαιτήσεις της εφαρμογής, ο μετατροπέας ισχύος μπορεί να

είναι μονοφασικός (εναλλασσόμενο ρεύμασυνεχές ρεύμα) ή διφασικός (εναλλασσόμενο ρεύμασυνεχές ρεύμαεναλλασσόμενο ρεύμα). Τέλος, ο ελεγκτής ισχύος είναι αναγκαίος για τον έλεγχο της μεταβλητότητας των ηλεκτρικών συστημάτων.

Τα σημαντικότερα οφέλη που παρέχει μια διάταξη αποθήκευσης σφονδύλου είναι:

- Η άμεση απόκριση στην απαίτηση ενέργειας. Οι σφόνδυλοι χαρακτηρίζονται από υψηλές ταχύτητες φόρτισης – εκφόρτισης για πολλούς κύκλους.
- Η ικανότητά του σφονδύλου να δώσει στιγμιαία μεγάλα ποσά ενέργειας. Οι σφόνδυλοι προτιμούνται όλο και περισσότερο για την ικανοποίηση της ενεργειακής ζήτησης σε ώρες αιχμής, όπου απαιτείται άμεση παροχή σχετικά μεγάλης ποσότητας ενέργειας.
- Η μεγάλη ενεργειακή πυκνότητα, η οποία, όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενη παράγραφο, κυμαίνεται από 5-100 Wh/kg.
- Η υψηλή ενεργειακή απόδοση, η οποία μπορεί να φθάσει και το 90%.
- Η μεγάλη διάρκεια ζωής, η οποία φθάνει τα 15-20 χρόνια (για χρήση σε υψηλές συχνότητες), καθώς και η ελάχιστη συντήρηση και παρακολούθηση που απαιτείται.
- Η μη ευαισθησία του σφονδύλου στις θερμοκρασιακές διακυμάνσεις.

Τα κύρια μειονεκτήματα της τεχνολογίας του σφονδύλου είναι το υψηλό κόστος, ο κίνδυνος ατυχήματος σε περίπτωση που σπάσει κάποιος δίσκος, αλλά και οι ενεργειακές απώλειες όταν οι κύκλοι φόρτισης – εκφόρτισης δεν είναι συνεχείς. Τα ποσοστά αυτοεκφόρτισης για τα συστήματα σφονδύλου είναι υψηλά, με ελάχιστο ποσοστό το 20% της αποθηκευτικής ικανότητας ανά ώρα. Αυτά τα υψηλά ποσοστά χειροτερεύουν την ενεργειακή απόδοση, όταν ο κύκλος φόρτισης – εκφόρτισης δεν είναι συνεχής, για παράδειγμα όταν αποθηκεύεται ενέργεια για μια χρονική περίοδο μεταξύ φόρτισης και εκφόρτισης. Τέτοια υψηλά ποσοστά εκφόρτισης ενισχύουν την άποψη ότι ο σφόνδυλος δεν αποτελεί επαρκή διάταξη για μακροπρόθεσμη ενεργειακή αποθήκευση, αλλά μόνο για να παρέχει αξιόπιστη εφεδρική ενέργεια.

Γενικότερα, όσον αφορά στις εφαρμογές των σφονδύλων, η ανάπτυξη τους στα ηλεκτρικά συστήματα έχει στραφεί στις εφαρμογές ποιότητας ισχύος. Ακόμα,

σφόνδυλοι έχουν προταθεί για τη βελτίωση του εύρους, της αποδοτικότητας και της ενεργειακής αποδοτικότητας των ηλεκτρικών οχημάτων.

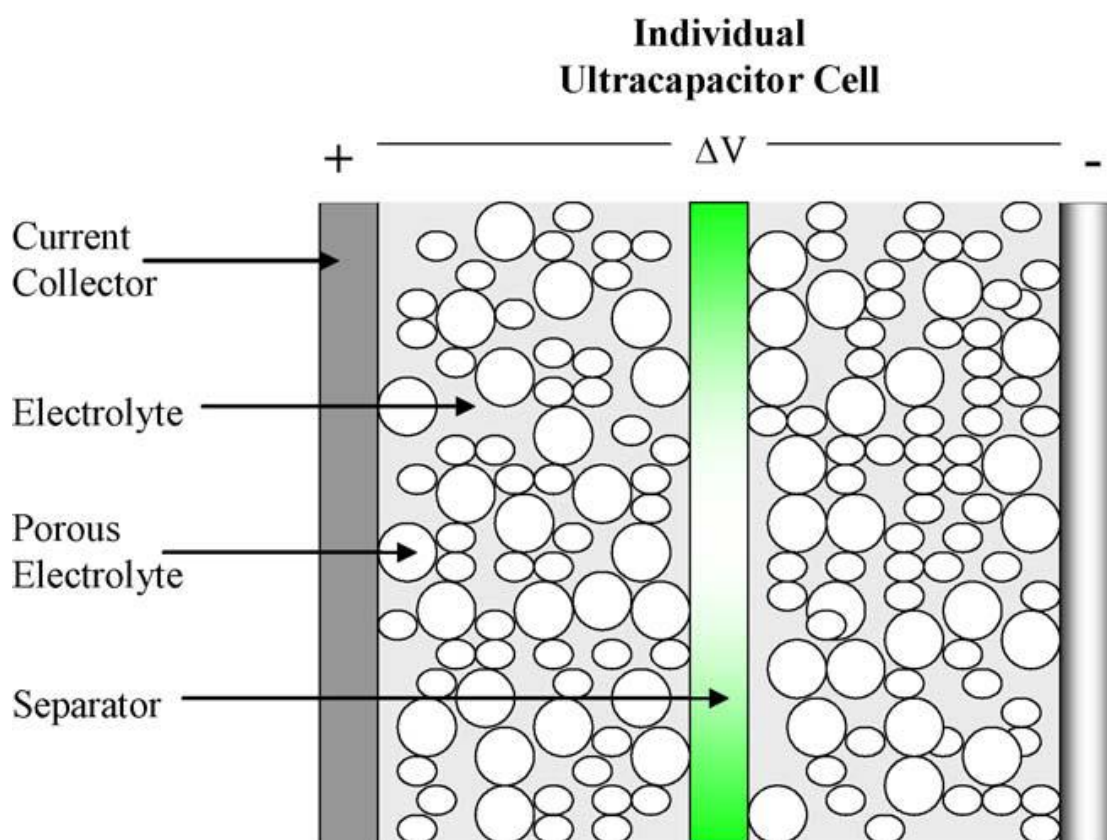
1.3.2. Εξελιγμένοι ηλεκτροχημικοί πυκνωτές

Ο υπερ-πυκνωτής δεν είναι τίποτα άλλο από ηλεκτροχημικός πυκνωτής (EC capacitor). Έχει συνιστώσες που σχετίζονται τόσο με μια μπαταρία όσο και με έναν πυκνωτή. Συνεπώς, η τάση ενός στοιχείου περιορίζεται σε μερικά Volt. Ο υπερ-πυκνωτής χρησιμοποιεί ένα μοριακά-λεπτό στρώμα ηλεκτρολύτη σαν διηλεκτρικό για το διαχωρισμό της φόρτισης. Η εμφάνιση του διηλεκτρικού γίνεται κάθε φορά που ασκείται τάση στους ακροδέκτες του. Με τον τρόπο αυτό, το φορτίο αποθηκεύεται ηλεκτροστατικά, δηλαδή χωρίς να πραγματοποιούνται χημικές αντιδράσεις, μέσα στα πολωμένα στρώματα υγρού που βρίσκεται ανάμεσα στον ηλεκτρολύτη και το ηλεκτρόδιο. Ένας υπερ-πυκνωτής αποτελείται από δυο αντίθετα φορτισμένα ηλεκτρόδια, έναν διαχωριστή, τον ηλεκτρολύτη και συλλέκτες ρεύματος.

Ανάλογα με την τεχνολογία των υλικών που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή των ηλεκτροδίων, οι υπερ-πυκνωτές μπορούν να ταξινομηθούν σε ηλεκτροχημικούς πυκνωτές διπλού στρώματος (electrochemical double layer capacitors, ECDL) και σε ψευδοπυκνωτές (pseudocapacitors). Οι υβριδικοί πυκνωτές (hybrid capacitors) είναι επίσης μια νέα κατηγορία υπερ-πυκνωτών. Τα κύρια μέρη ενός ECDL supercapacitor παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.4. Οι ECDL supercapacitors έχουν μια κατασκευή διπλού στρώματος που αποτελείται από ηλεκτρόδια, εμβαπτισμένα σε υγρό ηλεκτρολύτη (που περιέχει επίσης τον διαχωριστή). Ως υλικό ηλεκτροδίου χρησιμοποιείται συνήθως πορώδης ενεργός άνθρακας. Οι πρόσφατες τεχνολογικές πρόοδοι έχουν επιτρέψει να χρησιμοποιηθούν επίσης ως υλικό ηλεκτροδίου αεροτζέλ άνθρακα και νανοσωλήνες άνθρακα. Ο ηλεκτρολύτης είναι είτε οργανικός είτε υδατώδης. Οι οργανικοί ηλεκτρολύτες χρησιμοποιούν συνήθως ακετονιτρίλιο και επιτρέπουν ονομαστική τάση μέχρι 3 V. Οι υδατώδεις ηλεκτρολύτες χρησιμοποιούν είτε οξέα είτε βάσεις (H_2SO_4 , KOH), αλλά η ονομαστική τάση περιορίζεται σε 1 V.

Κατά τη διάρκεια της φόρτισης, τα ηλεκτρικά φορτισμένα ιόντα στον ηλεκτρολύτη μεταναστεύουν προς τα ηλεκτρόδια αντίθετης πολικότητας, εξαιτίας του ηλεκτρικού πεδίου μεταξύ των φορτισμένων ηλεκτροδίων που έχει δημιουργηθεί από την εφαρμοζόμενη τάση. Κατά συνέπεια, παράγονται δύο ξεχωριστά φορτισμένα

στρώματα. Παρόμοια με μια μπαταρία, ο διπλού στρώματος υπερ-πυκνωτής βασίζεται στην ηλεκτροστατική δράση. Δεδομένου όμως ότι καμμία χημική αντίδραση δεν συμβαίνει, το αποτέλεσμα είναι εύκολα αναστρέψιμο με ελάχιστη υποβάθμιση σε μεγάλη φόρτιση ή υπερφόρτιση και η τυπική διάρκεια ζωής είναι εκατοντάδες χιλιάδες κύκλοι. Ο περιοριστικός παράγοντας από την άποψη της διάρκειας ζωής μπορεί να είναι τα έτη λειτουργίας, συγκεκριμένα έχει αναφερθεί διάρκεια ζωής μέχρι 12 έτη. Ένας άλλος περιοριστικός παράγοντας είναι το υψηλό ποσοστό αυτο-εκφόρτισης. Αυτό το ποσοστό είναι πολύ υψηλότερο στις μπαταρίες, που φθάνουν σε ένα επίπεδο 14% της ονομαστικής ενέργειας κάθε μήνα. Εκτός από την υψηλή αντοχή σε μεγάλες φορτίσεις, το γεγονός ότι καμμία χημική αντίδραση δεν πραγματοποιείται σημαίνει ότι οι υπερ-πυκνωτές μπορούν εύκολα να φορτιστούν και να εκφορτιστούν σε δευτερόλεπτα, πολύ ταχύτερα δηλαδή από τις μπαταρίες. Παράλληλα, ούτε θερμότητα ούτε επικίνδυνες ουσίες απελευθερώνονται κατά τη διάρκεια της φόρτισης. Η ενεργειακή απόδοση είναι πολύ υψηλή και κυμαίνεται από 85% έως 98%.



Σχήμα 1.6. Δομή ενός ECDL supercapacitor

Συγκριτικά με τους συμβατικούς πυκνωτές, οι υπερ-πυκνωτές έχουν σημαντικά μεγαλύτερο εμβαδόν επιφάνειας ηλεκτροδίου. Πράγματι, η ποσότητα του ρεύματος που μπορεί να απορροφήσει ένας συμβατικός πυκνωτής εξαρτάται άμεσα από την εκτεθειμένη επιφάνεια των ηλεκτροδίων του. Η τεχνολογία, όμως, των υπερ-πυκνωτών βασίζεται στην ανάπτυξη «ενεργούς επιφάνειας» σε ολόκληρη τη μάζα των ηλεκτροδίων και όχι μόνο στην εξωτερική τους επιφάνεια. Με τον τρόπο αυτό μειώνεται ο συνολικός όγκος σε ένα μικρό μόλις κλάσμα αυτού των συμβατικών πυκνωτών και πολλαπλασιάζεται η ενέργεια που μπορεί να αποθηκευτεί ανά μονάδα βάρους. Έχει αναφερθεί χωρητικότητα υπερ-πυκνωτή 5.000 F, ενώ η ενεργειακή του πυκνότητα φθάνει τις 5 Wh/kg, σε αντίθεση με τους συμβατικούς πυκνωτές, που παρουσιάζουν τυπική ενεργειακή πυκνότητα 0,5 Wh/kg. Επιπρόσθετα, η πυκνότητα ισχύος των υπερ-πυκνωτών είναι εξαιρετικά υψηλή, παίρνοντας τιμές όπως 10.000 W/kg, πολύ μεγαλύτερη δηλαδή από τις πυκνότητες ισχύος των μπαταριών. Παρόλα αυτά, λόγω της χαμηλής ενεργειακής πυκνότητας του υπερ-πυκνωτή, το υψηλό αυτό ποσό ισχύος θα είναι διαθέσιμο μόνο για πολύ μικρή χρονική διάρκεια.

Το κόστος του υπερ-πυκνωτή είναι ένα σημαντικό ζήτημα για την περαιτέρω εμπορική χρήση του σε βιομηχανικές εφαρμογές. Συγκριτικά με τα κόστη των καθιερωμένων τεχνολογιών ενεργειακής αποθήκευσης, όπως είναι οι μπαταρίες μολύβδου-οξέος, ο υπερ-πυκνωτής εμφανίζει σημαντικά υψηλότερο κόστος. Επομένως, είναι απαραίτητη η δραστική μείωση του κόστους του ιδιαίτερα στους τομείς του άνθρακα, του ηλεκτρολύτη και του διαχωριστή. Σήμερα, η υψηλή ικανότητα αποθήκευσης ισχύος των υπερ-πυκνωτών σε συνδυασμό με τους πολύ σύντομους κύκλους εκφόρτισης, καθιστά ιδανική την εφαρμογή τους στην παροχή συμπληρωματικής φόρτισης για την ικανοποίηση ξαφνικών ενεργειακών αναγκών. Ωστόσο, πρόσφατες εξελίξεις στην κατασκευή του υπερ-πυκνωτή έχουν δείξει ότι η χρήση των κάθετα ευθυγραμμισμένων, μονοφλοιϊκών νανοσωλήνων του άνθρακα (οι οποίοι είναι μόνο μερικές ατομικές διαμέτροι σε πλάτος) αντί του πορώδους, άμορφου άνθρακα που συνήθως χρησιμοποιείται, μπορεί να αυξήσει σημαντικά την χωρητικότητα και την πυκνότητα ισχύος του υπερ-πυκνωτή. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το εμβαδόν της επιφάνειας των ηλεκτροδίων αυξάνεται εντυπωσιακά με τη χρήση τέτοιων υλικών. Ενεργειακές πυκνότητες της τάξης των 60 Wh/kg και πυκνότητες ισχύος της τάξης των 100.000 W/kg μπορούν να επιτευχθούν με αυτήν την τεχνολογία

Οι ψευδοπυκνωτές (pseudocapacitors) και οι υβριδικοί πυκνωτές (hybrid capacitors) είναι επίσης υποσχόμενες τεχνολογίες, επειδή μπορούν να επιτύχουν βελτιωμένες αποδόσεις σε τομείς που οι ηλεκτροχημικοί πυκνωτές διπλού στρώματος (electrochemical double layer capacitors, ECDL) παρουσιάζουν κατώτερες δυνατότητες. Οι ψευδοπυκνωτές χρησιμοποιούν οξειδία μετάλλων ή αγώγιμα πολυμερή ως υλικό ηλεκτροδίου και μπορούν να αποθηκεύσουν 80% περισσότερη ενέργεια από των ίδιων διαστάσεων ηλεκτροχημικούς πυκνωτές διπλού στρώματος, χάρη στη μεγαλύτερη πυκνότητα των ηλεκτροδίων τους.

Οι υπερ-πυκνωτές μεταλλικών οξειδίων χρησιμοποιούν υδατώδεις ηλεκτρολύτες και μεταλλικά οξείδια, όπως το οξείδιο του ρουθηνίου, το οξείδιο του ιριδίου και το οξείδιο του νικελίου. Παρόλα αυτά, οι υπερ-πυκνωτές μεταλλικών οξειδίων είναι πολύ ακριβοί και μπορεί να «πάσχουν» από χαμηλότερες αποδόσεις και χαμηλότερη τάση, εξαιτίας της ανάγκης για υδατώδη ηλεκτρολύτες. Οι υβριδικοί υπερ-πυκνωτές μπορούν να επιτύχουν ακόμα υψηλότερες πυκνότητες ενέργειας και ισχύος από τους άλλους υπερ-πυκνωτές, είναι όμως ακόμα μια νέα τεχνολογία, που απαιτεί περισσότερη έρευνα για πληρέστερη κατανόηση.

Προς το παρόν, υπερ-πυκνωτές πολύ μικρού μεγέθους της τάξης των 7 έως 10 Watt, διατίθενται στο εμπόριο για εφαρμογές ποιότητας ισχύος από την πλευρά του καταναλωτή και βρίσκονται συνήθως σε οικιακές ηλεκτρικές συσκευές (Σχήμα 3.5). Η εξέλιξη για τους πυκνωτές μεγαλύτερης κλίμακας έχει εστιαστεί στα ηλεκτρικά οχήματα. Μέχρι σήμερα, η ποιότητα ισχύος μικρής κλίμακας (<250 kW) θεωρείται ως η πιο ελπιδοφόρος ηλεκτροπαραγωγική χρήση για τους υπερ-πυκνωτές



Χωρητικότητα	2700 Farads (-10% / +30%)
Τάση	2,5 V
Ονομαστικό ρεύμα	625 A (5 sec ρυθμός εκκένωσης στα 0,5V)
Μέγεθος	161 x 61,5 x 61,5 mm
Βάρος	725 gr
Θερμοκρασία	-40°C έως 70 °C
Διαρροή	6 mA (μετά από 72 ώρες)

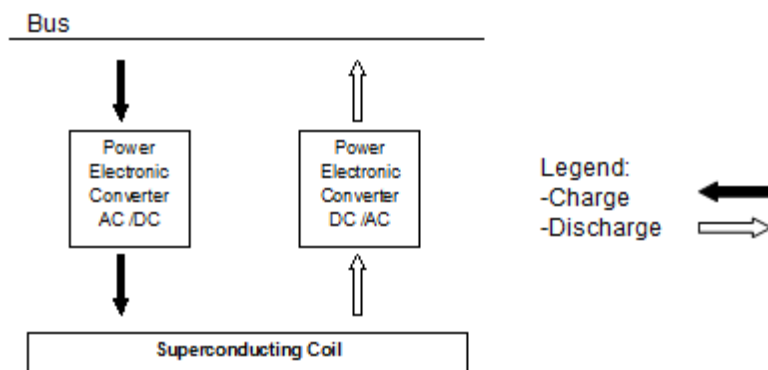
Σχήμα 1.7. Άποψη ενός υπερ-πυκνωτή του εμπορίου και τα χαρακτηριστικά του.
(Πηγή: ΚΑΠΕ, “Οδηγός Τεχνολογιών Ηλεκτροπαραγωγής από ΑΠΕ”)

1.3.3. Υπεραγώγιμη μαγνητική ενεργειακή αποθήκευση

Ένας άλλος τύπος διάταξης που αναπτύσσεται κυρίως για την εξομάλυνση των διακυμάνσεων της τάσης του δικτύου και την ενίσχυση της ισχύος σε ώρες αιχμής, αλλά και με προοπτική για εφαρμογή σε ανανεώσιμες πηγές ενέργειας είναι το υπεραγώγιμο μαγνητικό σύστημα ενεργειακής αποθήκευσης (Superconducting Magnetic Energy Storage, SMES).

Σε ένα σύστημα υπεραγώγιμης μαγνητικής ενεργειακής αποθήκευσης αποθηκεύεται ενέργεια στο μαγνητικό πεδίο που δημιουργείται από τη ροή συνεχούς ρεύματος σε ένα πηνίο από υπεραγώγιμο υλικό. Συγκεκριμένα, τα υπεραγώγιμα μαγνητικά συστήματα αποθήκευσης ενέργειας μετατρέπουν το εναλλασσόμενο ρεύμα από ένα ηλεκτρικό σύστημα σε συνεχές ρεύμα, το οποίο ρέει μέσα στην υπεραγώγιμη σπείρα και αποθηκεύει την ενέργεια υπό μορφή μαγνητικού πεδίου (Σχήμα 3.6). Η

αποθηκευμένη ενέργεια μπορεί να αποδοθεί στο σύστημα εναλλασσόμενου ρεύματος, όταν το απαιτούν οι συνθήκες



Σχήμα 1.8. Αρχή λειτουργίας υπεραγωγίου μαγνητικού συστήματος ενεργειακής αποθήκευσης. (Πηγή: Faiasetal, 2008).

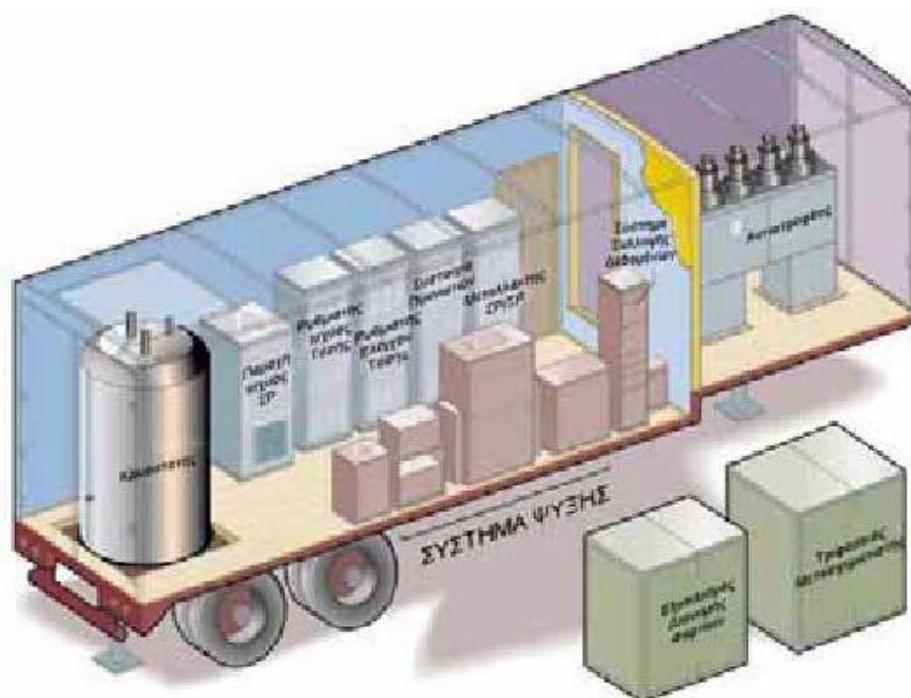
Προκειμένου να διατηρηθεί το πηνίο στην υπεραγώγιμη κατάστασή του, βυθίζεται σε υγρό ήλιο που περιέχεται σε έναν μονωμένο υπό κενό κρυστάτη. Τα χαρακτηριστικά της διάταξης του υπεραγωγίου πηνίου είναι τέτοια ώστε να εμφανίζουν σχεδόν μηδενική αντίσταση στις πολύ χαμηλές θερμοκρασίες και να οδηγούν τον ηλεκτρισμό, σχεδόν χωρίς απώλειες, σε συστήματα ειδικά σχεδιασμένα για να «εγκλωβίζουν» αποτελεσματικά την ηλεκτρική ενέργεια μέσα σε ένα μαγνητικό πεδίο.

Το σημαντικότερο πλεονέκτημα του συστήματος υπεραγώγιμης μαγνητικής ενεργειακής αποθήκευσης είναι η πολύ μικρή χρονική καθυστέρηση κατά τη διάρκεια της φόρτισης και της εκφόρτισης. Η ισχύς διατίθεται σχεδόν στιγμιαία και η πολύ υψηλή παροχή ισχύος διατίθεται για σύντομη χρονική περίοδο. Ακόμα, η συχνή φόρτιση και εκφόρτιση δεν έχει καμμία επίδραση στη διάρκεια ζωής του. Τα συστήματα αυτά έχουν μεγάλο κύκλο ζωής και, κατά συνέπεια, είναι κατάλληλα για εφαρμογές που απαιτούν σταθερή, πλήρη ανακύκλωση και συνεχή ρυθμό λειτουργίας. Η ενεργειακή απόδοση ενός συστήματος υπεραγώγιμης μαγνητικής ενεργειακής αποθήκευσης μπορεί να γίνει μεγαλύτερη από 97%.

Στα μειονεκτήματα των συστημάτων υπεραγώγιμης μαγνητικής ενεργειακής αποθήκευσης συγκαταλέγονται η χαμηλή ενεργειακή πυκνότητα, αλλά και η αστάθεια που εμφανίζουν κυρίως τα μεγάλα συστήματα αυτού του είδους, η οποία

προκαλείται από το δημιουργούμενο ισχυρό μαγνητικό πεδίο. Επιπρόσθετα, στην περίπτωση των μεγάλων συστημάτων υπεραγωγίμης μαγνητικής ενεργειακής αποθήκευσης, το προκύπτον μαγνητικό πεδίο μπορεί να έχει και περιβαλλοντικές επιπτώσεις

Σύμφωνα με πρόσφατες έρευνες, το ενδιαφέρον επικεντρώνεται σε διατάξεις της τάξης των 1 έως 10 MW. Οι διατάξεις μικρο-συστημάτων διατίθενται για εφαρμογές ποιότητας ισχύος (ΚΑΠΕ, “Οδηγός Τεχνολογιών Ηλεκτροπαραγωγής από ΑΠΕ”). Στο Σχήμα 1.9. που ακολουθεί, παρατίθεται σχηματικά μια μονάδα υπεραγωγίμης μαγνητικής ενεργειακής αποθήκευσης με απόδοση 3 MW πραγματικής ισχύος και ένα χρόνο απόκρισης $<0,5$ ms. Αυτή η μονάδα μπορεί να συνδεθεί σε δίκτυα μεταφοράς από 69 έως 500 kV.



Σχήμα 1.9. Σχηματική άποψη μιας μονάδας υπεραγωγίμης μαγνητικής ενεργειακής αποθήκευσης απόδοσης 3MW. (Πηγή: ΚΑΠΕ, “Οδηγός Τεχνολογιών Ηλεκτροπαραγωγής από ΑΠΕ”)

Τέλος, νέες παρουσιάσεις εφαρμογών διανομής ενέργειας στις ΗΠΑ και στην Ευρώπη καθιστούν φανερό ότι και τα συστήματα υπεραγωγίμης ενεργειακής μαγνητικής αποθήκευσης θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για να συμπληρώσουν τις ανανεώσιμες πηγές, ειδικά όπου υπάρχει ήδη κατάλληλη υποδομή ψύξης. Τα

πρώιμα υπεραγώγιμα υλικά για να αποδώσουν χρειάζονται κρυογόνο ψύξη, η οποία έχει μεγάλο κόστος. Τελευταία εμφανίστηκαν υψηλής θερμοκρασίας υπεραγωγοί (“High Temperature Superconductors”), οι οποίοι μπορούν να λειτουργήσουν σε θερμοκρασίες σύμφωνες με τη βιομηχανικά τυποποιημένη ψύξη υγρού αζώτου, που είναι περισσότερο συμφέρουσα από την κρυογόνο ψύξη. Λόγω αυτού του γεγονότος, αρκετές αμερικανικές επιχειρήσεις έχουν καταφέρει να κυκλοφορήσουν στο εμπόριο υπεραγώγιμα καλώδια και ταινίες.

Συμπεράσματα:

Οι σφόνδυλοι και οι υπερ-πυκνωτές, παρά τις τελευταίες εξελίξεις στα υλικά κατασκευής τους, είναι αρκετά γνωστές τεχνολογίες στους κατασκευαστές, αντίθετα με τα συστήματα υπεραγώγιμης μαγνητικής ενεργειακής αποθήκευσης. Ωστόσο, τα συστήματα υπεραγώγιμης μαγνητικής ενεργειακής αποθήκευσης είναι οι πιο «συμπαγείς» διατάξεις βραχυπρόθεσμης ενεργειακής αποθήκευσης, παρουσιάζουν τους πιο απλούς μηχανισμούς λειτουργίας και δεν απαιτούν συντήρηση, σε αντίθεση για παράδειγμα με τους σφονδύλους που εγκυμονεί ο κίνδυνος να σπάσει κάποιος δίσκος.

Όσον αφορά στην αποθηκευτική ικανότητα, οι υπερ-πυκνωτές παρουσιάζουν τη μικρότερη αποθηκευτική ικανότητα συγκριτικά με τις άλλες δύο διατάξεις αποθήκευσης. Ακολουθούν τα υπεραγώγιμα μαγνητικά συστήματα ενεργειακής αποθήκευσης με αποθηκευτική ικανότητα 3 kWh και τέλος οι σφόνδυλοι με 2,5 MWh. Παράλληλα, οι σφόνδυλοι παρουσιάζουν την υψηλότερη ενεργειακή πυκνότητα (5 - 100 Wh/kg) συγκριτικά με τους υπερ-πυκνωτές και τα συστήματα υπεραγώγιμης μαγνητικής ενεργειακής αποθήκευσης, με αποτέλεσμα να αποδίδουν υψηλά ποσά ισχύος για μεγαλύτερη χρονική διάρκεια. Για παράδειγμα, ένας σφόνδυλος μπορεί να αποδώσει υψηλή ισχύ σε μερικά λεπτά, ενώ ένα σύστημα υπεραγώγιμης μαγνητικής ενεργειακής αποθήκευσης σε μερικά δευτερόλεπτα.

Από την άλλη, τα υπεραγώγιμα μαγνητικά συστήματα ενεργειακής αποθήκευσης και οι υπερ-πυκνωτές παρουσιάζουν μεγαλύτερες ενεργειακές αποδόσεις από τους σφονδύλους (97-98% και 85-98% έναντι 90% αντίστοιχα). Η χαμηλότερη ενεργειακή απόδοση του σφονδύλου οφείλεται στο υψηλό ποσοστό αυτό-εκφόρτισης, που είναι της τάξης του 1-10%/ημέρα. Επίσης, ο σφόνδυλος παρουσιάζει και μεγαλύτερο χρόνο εκφόρτισης από τις άλλες δύο διατάξεις. Ένας σφόνδυλος για να εκφορτιστεί απαιτεί αρκετά δευτερόλεπτα έως και μερικά λεπτά, σε

αντίθεση με τις άλλες δύο διατάξεις που απαιτούν μόνο μερικά δευτερόλεπτα. Ωστόσο, ως προ τη διάρκεια ζωής, οι υπερ-πυκνωτές έχουν μόνο 12 έτη λειτουργίας, σε αντίθεση με τους σφονδύλους και τα υπεραγωγία μαγνητικά συστήματα ενεργειακής αποθήκευσης που φθάνουν τα 20 έτη λειτουργίας.

Με κριτήριο το κόστος, τα συστήματα υπεραγωγίσιμης μαγνητικής αποθήκευσης ενέργειας εμφανίζουν το χαμηλότερο κόστος ανά μονάδα ισχύος (350 €/kW). Ακολουθούν οι υπερ-πυκνωτές με κυμαινόμενο κόστος ανά μονάδα ισχύος 200 -1.000 €/kW. Τέλος, οι σφόνδυλοι είναι οι πιο δαπανηρές διατάξεις αποθήκευσης, αφού το κόστος τους ανά μονάδα ισχύος κυμαίνεται από 3.000 - 10.000 €/kW. Όσον αφορά στην περιβαλλοντική «συμβατότητα», οι σφόνδυλοι και τα συστήματα υπεραγωγίσιμης μαγνητικής ενεργειακής αποθήκευσης έχουν μικρές περιβαλλοντικές επιπτώσεις (π.χ. από τη δημιουργία μαγνητικού πεδίου στα υπεραγωγία μαγνητικά συστήματα), ενώ οι υπερ-πυκνωτές επιδρούν ελαφρώς πιο αρνητικά στο περιβάλλον, λόγω των υλικών που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή τους.

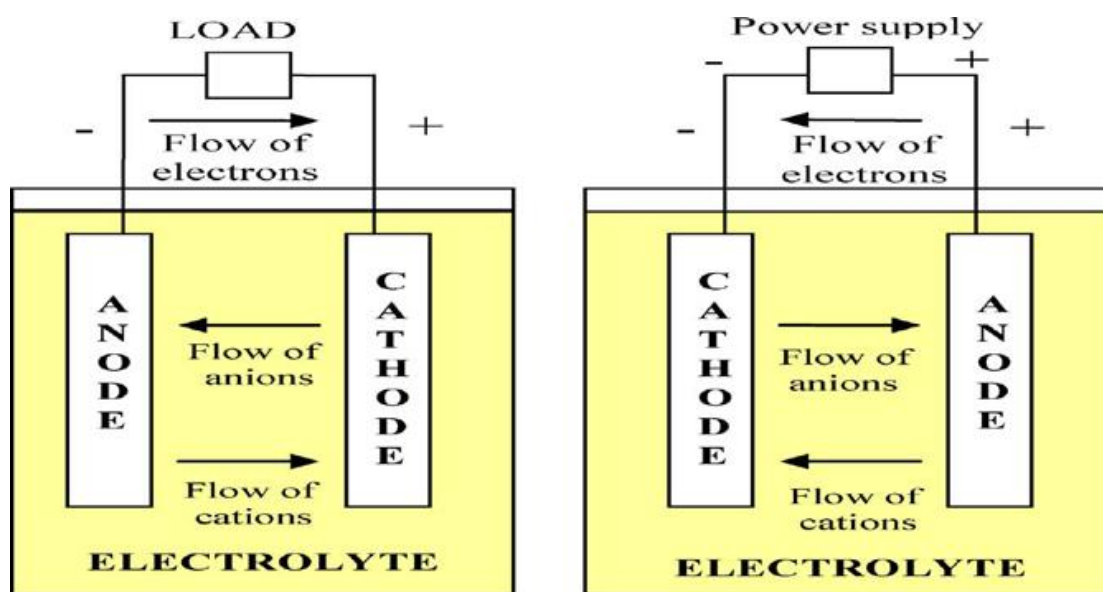
Τέλος, όσον αφορά στο πλήθος των εφαρμογών τους, και οι τρεις διατάξεις είναι κατάλληλες για εφαρμογές ποιότητας ισχύος. Οι υπερ-πυκνωτές και οι σφόνδυλοι είναι επίσης μερικώς κατάλληλες διατάξεις για εφαρμογές ενεργειακής διαχείρισης και ακόμα λιγότερο κατάλληλες για εφαρμογή στον τομέα των μεταφορών. Από την άλλη, τα συστήματα υπεραγωγίσιμης ενεργειακής μαγνητικής αποθήκευσης είναι ελαφρώς κατάλληλα για εφαρμογές ενεργειακής διαχείρισης, ενώ δεν ενδείκνυται η χρησιμοποίησή τους στον τομέα των μεταφορών.

1.3.4. Μπαταρίες

Τελευταία, η εξέλιξη της τεχνολογίας αποθήκευσης της ηλεκτρικής ενέργειας επικεντρώνεται κυρίως στις διατάξεις αποθήκευσης μπαταριών.

Μια μπαταρία (ή αλλιώς συσσωρευτής) είναι μια χημική πηγή ρεύματος, ικανή να αποθηκεύει ηλεκτρική ενέργεια, αφού τη μετατρέψει σε χημική, και όταν χρειαστεί να την αποδώσει σε εξωτερικό κύκλωμα. Σχηματίζεται από ένα ή περισσότερα ηλεκτρικά στοιχεία συνδεδεμένα σε σειρά ή παράλληλα ή και τα δύο, ανάλογα με την επιθυμητή παραγόμενη τάση. Το ηλεκτρικό στοιχείο αποτελείται από δύο πλάκες, φτιαγμένες από διαφορετικά μέταλλα και βυθισμένες σε ένα δοχείο με υγρό. Οι πλάκες, οι οποίες πρέπει να είναι αγωγίμες, ονομάζονται ηλεκτρόδια, ενώ το

υγρό είναι και αυτό αγώγιμο και καλείται ηλεκτρολύτης. Τα ηλεκτρόδια αντιδρούν χημικά με τον ηλεκτρολύτη και η αντίδραση περιλαμβάνει τη μεταφορά ηλεκτρονίων από το ένα ηλεκτρόδιο στο άλλο μέσω ενός εξωτερικού ηλεκτρικού κυκλώματος/φορτίου. Δηλαδή, η σύνδεση των ηλεκτροδίων σε εξωτερικό ηλεκτρικό κύκλωμα προκαλεί σε αυτό διέλευση ρεύματος (εκφόρτιση της ηλεκτρικής μπαταρίας). Η εκφορτισμένη ηλεκτρική μπαταρία φορτίζεται όταν περάσει από αυτήν συνεχές ρεύμα από άλλη πηγή, ενώ ταυτόχρονα αντίστροφες χημικές διεργασίες μετατρέπουν την ηλεκτρική ενέργεια σε χημική. Στο Σχήμα 1.10. που ακολουθεί, παρατίθεται σχηματικά η δομή κάθε ηλεκτρικού στοιχείου. Το αρνητικό ηλεκτρόδιο ή αλλιώς άνοδος, παρέχει ηλεκτρόνια στο εξωτερικό ηλεκτρικό κύκλωμα/φορτίο και οξειδώνεται κατά τη διάρκεια της ηλεκτροχημικής αντίδρασης. Ακολούθως, το θετικό ηλεκτρόδιο, ή αλλιώς κάθοδος, δέχεται τα ηλεκτρόνια και κατά συνέπεια μειώνεται το θετικό του φορτίο κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Ο ηλεκτρολύτης παρέχει το μέσο για την μεταφορά των ηλεκτρονίων μεταξύ ανόδου και καθόδου. Τέλος, για ηλεκτρική μόνωση χρησιμοποιούνται διαχωριστές ανάμεσα στα θετικά και τα αρνητικά ηλεκτρόδια.



Σχήμα 1.10. Διάγραμμα μπαταρίας.

Σήμερα χρησιμοποιούνται ή τελούν υπό ανάπτυξη μια πληθώρα τεχνολογιών ενεργειακής αποθήκευσης μπαταρίας. Προς το παρόν εμπορικά διαθέσιμες είναι οι μπαταρίες εμβάπτισης μολύβδου – οξέος και οι VRLA (ρυθμιζόμενες με βαλβίδα

μολύβδου – οξέος), καθώς επίσης και μερικές αλκαλικές μπαταρίες (NiCd, NiMH). Ορισμένες εξελιγμένες μπαταρίες που βρίσκονται στο στάδιο της ανάπτυξης, είναι οι μπαταρίες ψευδαργύρου/βρωμιδίου, οι λιθίου, οι νατρίου-θείου (NaS) και οι μέταλλου-αέρα.

1.3.4.1.Μπαταρίες μολύβδου – οξέος (Lead – Acid Batteries).

Οι μπαταρίες εμβάπτισης μολύβδου – οξέος είναι ο παλαιότερος τύπος επαναφορτιζόμενων μπαταριών. Βασίζονται σε χημικές αντιδράσεις, οι οποίες περιλαμβάνουν διοξείδιο του μολύβδου (PbO_2) για το σχηματισμό του ηλεκτροδίου καθόδου, μόλυβδο (Pb) για το σχηματισμό του ηλεκτροδίου ανόδου και θειικό οξύ (H_2SO_4) που ενεργεί ως ηλεκτρολύτης. Η τάση ενός ηλεκτρικού στοιχείου μολύβδου – οξέος εκτιμάται στα 2 Volt και η τυπική ενεργειακή πυκνότητα είναι περίπου 30 Wh/kg, με πυκνότητα ισχύος γύρω στα 180 W/kg. Επιπρόσθετα, οι μπαταρίες εμβάπτισης μολύβδου σε οξύ παρουσιάζουν ικανοποιητικές ενεργειακές αποδόσεις, οι οποίες κυμαίνονται μεταξύ 60 και 95%, εγκαθίστανται εύκολα, απαιτούν χαμηλό επίπεδο συντήρηση και παρουσιάζουν χαμηλό κόστος επένδυσης. Ακόμα, τα ποσοστά αυτό-εκφόρτισης για αυτό το είδος μπαταριών είναι πολύ χαμηλά (γύρω στο 2-5% ανά μήνα), καθιστώντας τις μπαταρίες μολύβδου – οξέος ιδανικές για εφαρμογές μακροπρόθεσμης αποθήκευσης ενέργειας.

Εντούτοις, οι περιοριστικοί παράγοντες για αυτό το είδος μπαταριών είναι ο σχετικά χαμηλός αριθμός κύκλων φόρτισης/εκφόρτισης και η λειτουργική διάρκεια ζωής τους. Η τυπική διάρκεια ζωής των μπαταριών κυμαίνεται μεταξύ 300 και 1500 κύκλων φόρτισης/εκφόρτισης. Ο αριθμός των κύκλων φόρτισης/εκφόρτισης επηρεάζεται αρνητικά από το βάθος εκφόρτισης και τη θερμοκρασία. Οι προσπάθειες για πλήρη εκφόρτιση της μπαταρίας μπορούν να είναι ιδιαίτερα καταστρεπτικές για τα ηλεκτρόδια, μειώνοντας έτσι τη διάρκεια ζωής. Όσον αφορά στα επίπεδα θερμοκρασιών, οι υψηλές θερμοκρασίες (μέχρι 45 °C, που είναι το ανώτερο όριο για τη λειτουργία των μπαταριών) δύνανται να βελτιώσουν την απόδοση των μπαταριών από την άποψη της υψηλότερης χωρητικότητας, καθώς επίσης και την ενεργειακή τους απόδοση.

Οι τεχνολογίες αποθήκευσης ενέργειας μπαταρίας μολύβδου – οξέος, λόγω του χαμηλού τους κόστους, έχουν κυριαρχήσει στην αγορά. Συγκεκριμένα, είναι οι συνηθέστερα χρησιμοποιούμενες μπαταρίες για εφαρμογές φωτοβολταϊκών

συστημάτων. Για μεγάλης κλίμακας εφαρμογές της αιολικής ενέργειας, έχει προταθεί η αποθήκευση ισχύος της τάξης των 100 MW ή περισσότερο σε τέτοιου είδους μπαταρίες.

1.3.4.2. Αλκαλικές μπαταρίες

Οι αλκαλικές μπαταρίες είναι κυρίως οι μπαταρίες νικελίου – καδμίου (NiCd), νικελίου – υδριδίου μετάλλου (NiMH) και οι νικελίου – ψευδαργύρου (NiZn). Και οι τρεις αυτοί τύποι χρησιμοποιούν το ίδιο υλικό για το θετικό ηλεκτρόδιο και τον ηλεκτρολύτη, το οποίο είναι υδροξείδιο του νικελίου και υδατικό διάλυμα υδροξειδίου του καλίου με υδροξείδιο του λιθίου αντίστοιχα. Όσον αφορά στο αρνητικό ηλεκτρόδιο, η μπαταρία νικελίου – καδμίου (NiCd) χρησιμοποιεί υδροξείδιο του καδμίου ως αρνητικό ηλεκτρόδιο, η νικελίου – υδριδίου μετάλλου (NiMH) ένα κράμα μετάλλων και η νικελίου – ψευδαργύρου (NiZn) υδροξείδιο του ψευδαργύρου.

Η τάση για τις αλκαλικές μπαταρίες εκτιμάται γύρω στα 1,2 Volt (1,65 Volt για τον τύπο NiZn), ενώ οι τυπικές μέγιστες ενεργειακές πυκνότητες είναι υψηλότερες από τις μπαταρίες μολύβδου – οξέος. Συγκεκριμένα, η μπαταρία NiCd παρουσιάζει ενεργειακή πυκνότητα 50 Wh/kg, η NiMH 80 Wh/kg και η NiZn 60 Wh/kg. Η τυπική διάρκεια ζωής λειτουργίας και ο αριθμός κύκλων φόρτισης/εκφόρτισης των μπαταριών NiCd και NiMH οξέος (1000 - 2000 κύκλοι) είναι επίσης υψηλότεροι των μπαταριών μολύβδου - οξέος, ενώ η μπαταρία NiZn εμφανίζει παρόμοια ή μικρότερη διάρκεια ζωής από τις μπαταρίες μολύβδου – οξέος. Τέλος, και τα τρία αυτά είδη μπαταριών νικελίου μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε χαμηλές θερμοκρασίες (έως και τους -50 °C), ενώ παράλληλα μπορούν να επαναφορτιστούν ταχέως.

Παρά τα ανωτέρω πλεονεκτήματα των μπαταριών νικελίου (κυρίως των NiCd και NiMH) έναντι των μπαταριών μολύβδου – οξέος, και τα τρία αυτά είδη μπαταριών νικελίου παρουσιάζουν ορισμένα μειονεκτήματα συγκριτικά με τις μπαταρίες μολύβδου – οξέος από την άποψη της βιομηχανικής χρήσης, καθώς και της εφαρμογής για την ενίσχυση ηλεκτρικών συστημάτων παραγωγής ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές:

Γενικά, η μπαταρία NiCd είναι η μοναδική από τους τρεις τύπους αλκαλικών μπαταριών που χρησιμοποιείται σε συστήματα παραγωγής ενέργειας από

ανανεώσιμες πηγές για αποθήκευση μεγάλων ποσοτήτων ενέργειας. Παρόλα αυτά, η μπαταρία NiCd μπορεί να είναι 10 φορές πιο ακριβή από μια μπαταρία μολύβδου – οξέος.

Οι μπαταρίες νικελίου εμφανίζουν χαμηλότερες ενεργειακές αποδόσεις από τις μολύβδου – οξέος. Συγκεκριμένα, η ενεργειακή απόδοση της NiCd κυμαίνεται μεταξύ 65 και 70%, ενώ της NiZn είναι της τάξης του 80%

Οι μπαταρίες NiCd παρουσιάζουν υψηλότερα ποσοστά αυτό-εκφόρτισης από τις μπαταρίες μολύβδου – οξέος.

Το σημαντικότερο, όμως, μειονέκτημα των μπαταριών Ni-Cd είναι η υψηλή τοξικότητα του καδμίου. Αν και αυτό το μέταλλο είναι ιδιαίτερα ανακυκλώσιμο, είναι υπερβολικά τοξικό.

Όσον αφορά στις εφαρμογές των μπαταριών νικελίου, οι μπαταρίες Ni-Cd χρησιμοποιούνται ευρέως στις επικοινωνίες και τον ιατρικό εξοπλισμό, ενώ έχουν εφαρμοστεί επιτυχώς και σε υπό ανάπτυξη ηλεκτρικά οχήματα. Ωστόσο, υπάρχουν ορισμένα παραδείγματα εφαρμογής τους και στα ηλεκτρικά συστήματα παραγωγής ενέργειας. Ένα τέτοιο παράδειγμα αποτελεί το μεγάλης κλίμακας σύστημα ενεργειακής αποθήκευσης μπαταριών Ni-Cd που εγκαταστάθηκε στην Αλάσκα για να παρέχει ηλεκτρική ισχύ 27 MW για το ελάχιστο χρονικό διάστημα των 15 λεπτών, προκειμένου να σταθεροποιεί το τοπικό ηλεκτρικό δίκτυο σε περίπτωση ξαφνικής απώλειας της παραγωγής. Τα στοιχεία Ni-Cd τοποθετήθηκαν σε τέσσερις παράλληλες σειρές. Η ονομαστική τάση του συστήματος ανέρχεται στα 4.000 Volt. Αξίζει να αναφέρουμε ότι πρόκειται για το «ισχυρότερο» παγκοσμίως σύστημα ενεργειακής αποθήκευσης μπαταριών Ni-Cd, με απόδοση ισχύος 45 MW ισχύος για μόνο 5 λεπτά υποστήριξης και για το λόγο αυτό του απενεμήθη το «Παγκόσμιο Ρεκόρ Γκίνες»

Τέλος, οι μπαταρίες NiMH χρησιμοποιούνται προς το παρόν στους υπολογιστές, τον ιατρικό εξοπλισμό και σε άλλες εφαρμογές. Οι μπαταρίες NiZn είναι υπό ανάπτυξη και συνεπώς δεν είναι διαθέσιμες εμπορικά.

1.3.4.3. Μπαταρίες λιθίου (Lithium Batteries)

Η τεχνολογία των μπαταριών λιθίου δεν έχει εφαρμοσθεί ακόμα για ενεργειακή αποθήκευση στα πλαίσια ενός συστήματος αδιάκοπης παροχής ισχύος, αν και τέτοιες εφαρμογές αναπτύσσονται. Μέχρι σήμερα, χρησιμοποιούνται για τα

ηλεκτρονικά είδη ευρείας κατανάλωσης και άλλο φορητό εξοπλισμό σε μεγέθη μικρού κομβίου και κυλινδρικού πρίσματος, ενώ στο άμεσο μέλλον προβλέπεται να εφαρμοστούν στα υβριδικά ή ηλεκτρικά οχήματα. Οι μπαταρίες λιθίου διακρίνονται στις μπαταρίες ιόντος λιθίου (lithium-ion batteries, Li-ion) και τις μπαταρίες πολυμερούς λιθίου (lithium-polymer batteries). Συγκριτικά με τις μπαταρίες νικελίου – καδμίου (NiCd) και μολύβδου – οξέος, οι μπαταρίες λιθίου εμφανίζουν υψηλότερες ενεργειακές πυκνότητες και ενεργειακές αποδόσεις, χαμηλότερα ποσοστά αυτό-εκφόρτισης, ενώ απαιτούν εξαιρετικά μικρή συντήρηση. Ειδικότερα, οι μπαταρίες ιόντος λιθίου, με ονομαστική τάση γύρω στα 3,7 V, έχουν ενεργειακές πυκνότητες που κυμαίνονται μεταξύ 80 και 150 Wh/kg, ενώ οι ενεργειακές πυκνότητες των μπαταριών πολυμερούς λιθίου είναι μεταξύ 100 και 150 Wh/kg. Και για τα δύο αυτά είδη μπαταριών λιθίου η ενεργειακή απόδοση κυμαίνεται από 90-100%



Σχήμα 1.11. Σύστημα ενεργειακής αποθήκευσης μπαταρίας ιόντος λιθίου των 100 kW. (Πηγή: Naishetal, 2006).

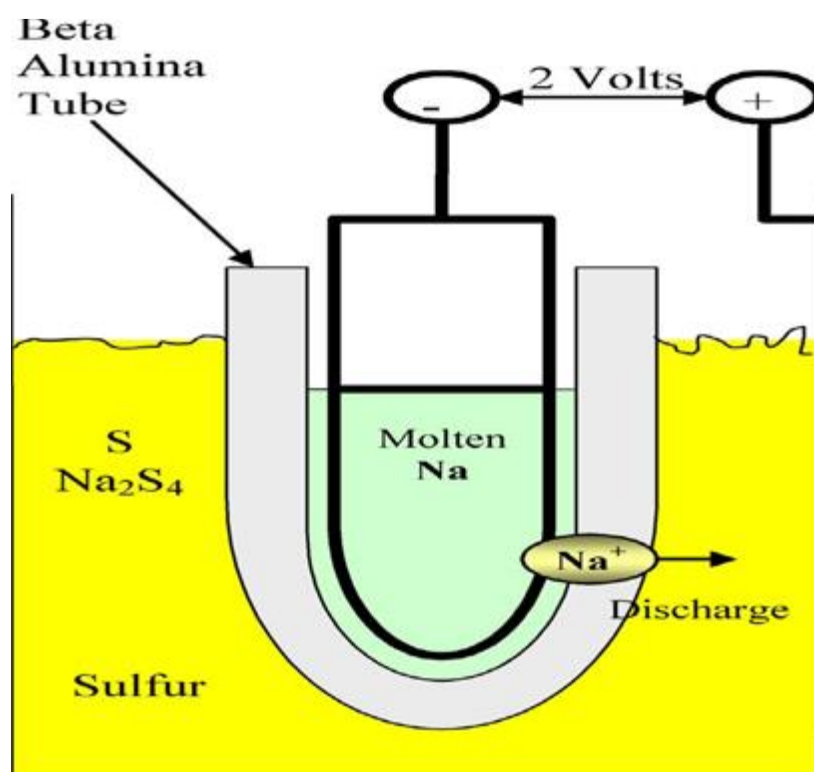
Οι μπαταρίες λιθίου έχουν περιορισμένη περιβαλλοντική επίδραση δεδομένου ότι τα οξείδια και τα άλατα του λιθίου μπορούν να ανακυκλωθούν. Στις μπαταρίες ιόντος – λιθίου, το ποσοστό αυτο-εκφόρτισης είναι πολύ χαμηλό (μέχρι 5 %/μήνα) και η διάρκεια ζωής τους μπορεί να ξεπεράσει τους 1500 κύκλους. Ωστόσο, η διάρκεια ζωής μιας μπαταρίας ιόντος – λιθίου μειώνεται σε υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας και σε πλήρεις εκφορτίσεις. Αυτός άλλωστε είναι και ο λόγος που οι μπαταρίες ιόντος – λιθίου είναι ακατάλληλες για εφαρμογές “back-up”, όπου μπορούν να εκφορτιστούν πλήρως. Επιπρόσθετα, οι μπαταρίες ιόντος λιθίου είναι εύθραυστες και απαιτούν ένα κύκλωμα προστασίας για να διατηρηθούν σε ασφαλή λειτουργία. Τοποθετημένο σε κάθε συστοιχία ηλεκτρικών στοιχείων, το κύκλωμα ασφαλείας περιορίζει την τάση αιχμής κάθε στοιχείου κατά τη διάρκεια της φόρτισης και αποτρέπει την υπερβολική μείωση της τάσης στην εκφόρτιση. Ακόμα, η θερμοκρασία του στοιχείου ελέγχεται ώστε η θερμοκρασία να μην λαμβάνει ακραίες τιμές. Το ρεύμα μέγιστης φόρτισης και εκφόρτισης ελέγχεται περιορίζεται επίσης στις περισσότερες συστοιχίες. Αυτές οι προφυλάξεις είναι απαραίτητες προκειμένου να εξαιλεφθεί κάθε δυνατότητα μεταλλικής επιμετάλλωσης του λιθίου, η οποία προκαλείται λόγω υπερφόρτισης.

Όσον αφορά στις μπαταρίες πολυμερούς λιθίου, η διάρκεια ζωής τους μπορεί να φθάσει τους 600 περίπου κύκλους. Το ποσοστό αυτό-εκφόρτισης εξαρτάται σε πολύ μεγάλο βαθμό από τη θερμοκρασία και εκτιμάται γύρω στο 5% ανά μήνα. Συγκριτικά με τη μπαταρία ιόντος λιθίου, οι λειτουργικές προδιαγραφές των μπαταριών πολυμερούς λιθίου υπαγορεύουν ένα πολύ μικρότερο εύρος θερμοκρασιών, αποφεύγοντας τις χαμηλότερες θερμοκρασίες. Εντούτοις, οι μπαταρίες πολυμερούς λιθίου είναι ελαφρύτερες και ασφαλέστερες, με ελάχιστο ποσοστό αυτό-ανάφλεξης.

Ένα σημαντικό μειονέκτημα των μπαταριών λιθίου είναι το υψηλό κόστος τους, το οποίο υπερβαίνει τα 420 €/kWh. Το υψηλό αυτό κόστος οφείλεται στα εσωτερικά κυκλώματα προστασίας. Πρόσφατα οι έρευνες επικεντρώνονται στη μείωση του κόστους αυτού του είδους των μπαταριών με χρήση φθηνότερων υλικών, καθώς και στην αύξηση της διάρκειας ζωής τους και τη μείωση της αναφλεξιμότητάς τους. Η αυτοκινητοβιομηχανία εργάζεται κυρίως προς αυτή την ανάπτυξη.

1.3.4.4. Μπαταρίες νατρίου – θείου (Sodium Sulphur Batteries, NaS)

Η μπαταρία νατρίου – θείου (NaS) είναι ο πιο εξελιγμένος τύπος υψηλής θερμοκρασίας μπαταρίας. Χρησιμοποιεί υγρό (λιωμένο) θείο ως υλικό για το θετικό ηλεκτρόδιο και υγρό λιωμένο νάτριο για το αρνητικό ηλεκτρόδιο. Τα δύο ηλεκτρόδια διαχωρίζονται από ένα στερεό ηλεκτρολύτη από αλουμίνιο, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.12. Ο ηλεκτρολύτης επιτρέπει μόνο στα θετικά ιόντα νατρίου να περάσουν διαμέσου του και να αντιδράσουν με το θείο σχηματίζοντας τα πολυσουλφίδια νατρίου.



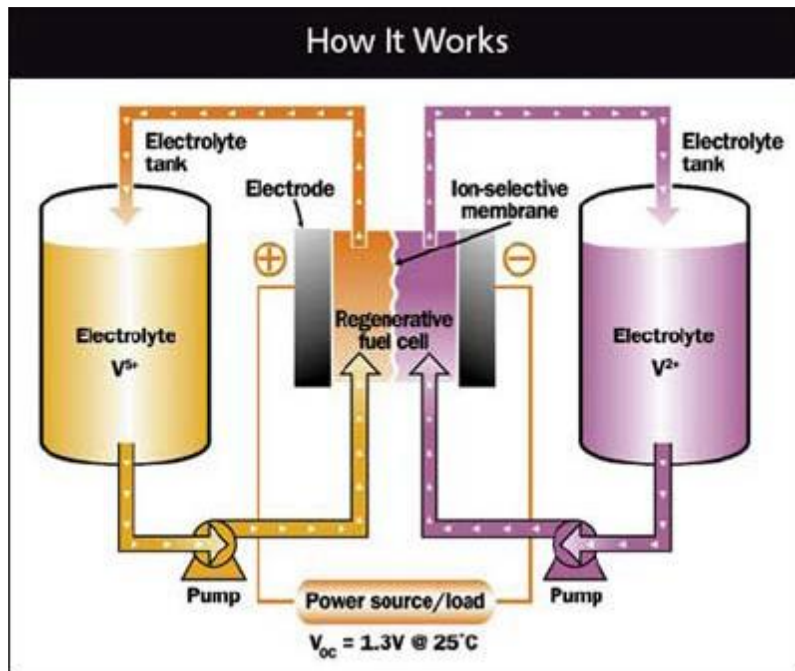
Σχήμα 1.12. Δομή ηλεκτρικού στοιχείου NaS.

Οι μπαταρίες NaS παρουσιάζουν σχετικά υψηλή ενεργειακή πυκνότητα, η οποία κυμαίνεται μεταξύ 150 – 240 Wh/kg. Ακόμα, η διάρκεια ζωής τους εκτιμάται στα 15 έτη (ή 2500-4500 κύκλοι), ενώ η ενεργειακή τους απόδοση φθάνει και το 90%. Οι μπαταρίες NaS μπορούν επίσης να αποτελέσουν μια οικονομικά αποδεκτή διάταξη ενεργειακής αποθήκευσης, η οποία χαρακτηρίζεται από πολύ μικρό χρόνο εκφόρτισης. Τα ικανοποιητικά αυτά χαρακτηριστικά λειτουργίας τους τις καθιστούν κατάλληλες για την αποθήκευση μεγάλου ποσού αιολικής ενέργειας. Μπορούν να

τροφοδοτούν το σύστημα με υψηλό ποσό ισχύος σε σύντομο χρονικό διάστημα ή με μεγάλο ποσό ενέργειας για μεγαλύτερη χρονική περίοδο. Τέλος, όσον αφορά στην περιβαλλοντική «συμβατότητα» των μπαταριών NaS, οι περιβαλλοντικές ανησυχίες από τη χρήση τους είναι περιορισμένες, δεδομένου ότι για την κατασκευή τους χρησιμοποιούνται περιβαλλοντικά αδρανή υλικά. Εγκυμονεί βέβαια μικρός κίνδυνος από τις υψηλές θερμοκρασίες στις οποίες πρέπει να λειτουργήσουν, προκειμένου να διατηρήσουν το θείο στη λιωμένη του μορφή. Αυτήν την περίοδο, οι μπαταρίες νατρίου – θείου (NaS) χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές ποιότητας ισχύος (να βελτιώσουν δηλαδή την ποιότητα ισχύος του ηλεκτρικού δικτύου) ή σε εφαρμογές εξομάλυνσης αιχμών.

1.3.4.5. Μπαταρίες ροής (Flow Batteries)

Οι μπαταρίες ροής είναι κατάλληλες για αποθηκεύουν υψηλές ποσότητες ισχύος, κυμαινόμενες από 5 – 500 MW, για περιόδους διάρκειας από 1 δευτερόλεπτο μέχρι 12 ώρες. Οι μπαταρίες αυτού του είδους αποθηκεύουν και αποδεσμεύουν την ενέργεια μέσω μιας αντίστροφης ηλεκτροχημικής αντίδρασης μεταξύ δύο ηλεκτρολυτών. Ο ηλεκτρολύτης αποθηκεύεται σε χωριστές δεξαμενές, από τις οποίες ρέει μέσα σε σωλήνες, συγκρατώντας τη συναρμολόγηση των ηλεκτροδίων της μπαταρίας (Σχήμα 1.13.). Αυτή η διάταξη διευκολύνει σε μεγάλο βαθμό τους ογκομετρικούς περιορισμούς που τίθενται σχετικά με την ποσότητα του ηλεκτρολύτη που μπορεί να συνδεθεί με ένα δεδομένο σύστημα, και ως εκ τούτου αυξάνει και την ποσότητα της ισχύος που μπορεί να αποθηκευτεί.



Σχήμα 1.13. Διάγραμμα μπαταρίας ροής. (Πηγή: Naishetal, 2006)

Η ηλεκτροχημική απελευθέρωση της ενέργειας εμφανίζεται όταν οι δύο διαφορετικές ενώσεις άλατος (ηλεκτρολύτες) φέρνονται κοντά η μία στην άλλη μέσα στην κυψέλη, χωριζόμενες από μία μεμβράνη διεξαγωγής ιόντων. Η ροή ρεύματος μέσω της μεμβράνης δημιουργεί διαφορά δυναμικού στα ηλεκτρόδια και κατά συνέπεια ενέργεια σε ένα εξωτερικό κύκλωμα. Αυτή η ροή ρεύματος συνοδεύεται από χημικές μεταβολές και στους δύο ηλεκτρολύτες. Αυτές οι μεταβολές αναιρούνται αν κατά τη διάρκεια του κύκλου επαναφόρτισης εφαρμοστεί εξωτερικά στα ηλεκτρόδια ένα αντίστροφο δυναμικό. Με αυτό τον τρόπο οι συνδεδεμένοι ηλεκτρολύτες επιστρέφουν στην αρχική ηλεκτροχημική τους κατάσταση.

1.3.4.6. Μπαταρίες μετάλλου - αέρα (Metal – Air Batteries)

Οι μπαταρίες μετάλλου – αέρα είναι υπό συνεχή έρευνα και τεχνολογική ανάπτυξη ώστε να γίνουν εμπορικά διαθέσιμες. Σε αυτές τις μπαταρίες, ως αρνητικό ηλεκτρόδιο (άνοδος) χρησιμοποιούνται συνήθως κατάλληλα μέταλλα, όπως είναι το αλουμίνιο, ο ψευδάργυρος, ο μόλυβδος ή ακόμη και σίδηρος, τα οποία τοποθετούνται σε ρευστό ή πολυμερή ενσωματωμένο ηλεκτρολύτη π.χ. από κάλιο, και απελευθερώνουν ηλεκτρόνια κατά τη μετέπειτα αντίδραση οξείδωσης. Τα ηλεκτρόνια καθώς έλκονται από την κάθοδο καταλύτη και άνθρακα και καθώς ρέουν σε ένα εξωτερικό κύκλωμα, δημιουργούν διαφορά δυναμικού στα άκρα της μπαταρίας.

Οι ενεργειακές πυκνότητες των μπαταριών μετάλλου αέρα είναι υψηλές (συγκριτικά με τις μπαταρίες μολύβδου οξέος) και κυμαίνονται μεταξύ 110-420 Wh/kg. Ακόμα, είναι από τις πιο φθηνές μπαταρίες και παρουσιάζουν περιβαλλοντική «συμβατότητα», αφού κανένα τοξικό υλικό δεν περιλαμβάνεται στην κατασκευή τους. Σημαντικό όμως μειονέκτημά τους είναι η δυσκολία τους να επαναφορτιστούν, με αποτέλεσμα να παρουσιάζουν χαμηλή ενεργειακή απόδοση της τάξης του 50%, καθώς και το ότι το εύρος των θερμοκρασιών λειτουργίας τους είναι περιορισμένο.

1.3.5.Τεχνολογίες Υδρογόνου

Μία αναπτυσσόμενη τεχνολογία στον τομέα της ενέργειας είναι η χρήση του υδρογόνου σε κυψέλες καυσίμου (fuelcell) είτε για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας είτε για μεταφορές. Το υδρογόνο έχει πάρα πολύ μεγάλη θερμογόνο δύναμη και για το λόγο αυτό έχει πραγματοποιηθεί σημαντική έρευνα για την ασφαλή αποθήκευσή του σε μεταλλικά δοχεία ή ράβδους διαφόρων σχημάτων με χρήση νερού ή αέρα για την ψύξη του και υπάρχουν ήδη διαθέσιμα σχετικά εμπορικά προϊόντα. Η παραγωγή του υδρογόνου γίνεται με διάφορες φυσικοχημικές μεθόδους από τους υδρογονάνθρακες, αλλά μπορεί να παραχθεί και με την βοήθεια ηλεκτρικής ενέργειας με τη μέθοδο της ηλεκτρόλυσης νερού. Αν υπάρχει περίσσεια ηλεκτρικής ενέργειας π.χ αυξημένη παραγωγή από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, τότε μπορεί να αξιοποιηθεί στην παραγωγή του υδρογόνου μέσω ηλεκτρόλυσης και η παραγόμενη ποσότητα να χρησιμοποιηθεί στη συνέχεια και ως καύσιμο στον τομέα των μεταφορών.

Οι κυψέλες καυσίμου υδρογόνου ή απλά κυψέλες καυσίμου (fuelcells) είναι από τα πιο ελκυστικά και πολλά υποσχόμενα συστήματα στην τεχνολογία του υδρογόνου. Με τη χρήση αυτών, η αποθηκευμένη χημική ενέργεια του υδρογόνου μπορεί να μετατραπεί σε ηλεκτρισμό και σε θερμότητα, μέσω της ηλεκτρόλυσης του υδρογόνου από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο. Από τον ηλεκτρισμό και την θερμότητα που παράγεται από τις κυψέλες καυσίμου, μπορεί στη συνέχεια να προκύψει οποιαδήποτε άλλη μορφή ενέργειας που χρησιμοποιεί ο άνθρωπος στις καθημερινές ενεργειακές του ανάγκες. Η θεωρία λειτουργίας των κυψελών καυσίμου είναι ανάλογη με αυτήν των μπαταριών. Οι κυψέλες καυσίμου μπορούν να ταξινομηθούν βάσει του τύπου του ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιούν. Το πιο γνωστό είδος τους είναι η κυψέλη

καυσίμου με μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίου (PEMFC). Ακολουθεί σχηματική απεικόνιση της λειτουργίας του συγκεκριμένου τύπου κυψέλης καυσίμου PEMFC.

Η δομή και η αρχή λειτουργίας του αντιπροσωπευτικού αυτού τύπου κυψέλης καυσίμου είναι η ακόλουθη:

Δύο ηλεκτρόδια διαχωρίζονται από μία μεμβράνη, η οποία έχει το ρόλο του ηλεκτρολύτη. Η μεμβράνη έχει κατασκευαστεί από πολυμερές υλικό. Μεταξύ αυτής της πολυμερούς μεμβράνης και των ηλεκτροδίων υπάρχει ένα στρώμα καταλύτη. Συνοπτικά, η διαδικασία παραγωγής ηλεκτρισμού περιγράφεται από τα παρακάτω επιμέρους στάδια (*Περιβάλλον και Διαχείριση Ενέργειας, “Κυψέλες Καυσίμου”*):

1ο στάδιο:

Το υδρογόνο τροφοδοτεί την άνοδο της κυψέλης (δηλαδή το αρνητικό της ηλεκτρόδιο) και αφού έρθει σε επαφή με τον καταλύτη της διαχωρίζεται σε θετικά φορτισμένα ιόντα υδρογόνου (H^+) και ηλεκτρόνια (e^-). Η άνοδος και ο καταλύτης είναι τέτοιας κατασκευής, ώστε η διάχυση των ατόμων του υδρογόνου να γίνεται με ομοιογενή τρόπο. Η ομοιογενής αυτή διάχυση συντελεί στην ομαλότερη λειτουργία της κυψέλης καυσίμου και επομένως στην αποδοτικότερη παραγωγή της ηλεκτρικής ενέργειας. Τα ηλεκτρόνια που απελευθερώθηκαν από το υδρογόνο στην άνοδο της κυψέλης, μεταφέρονται μέσω εξωτερικού ηλεκτρικού κυκλώματος προς την κάθοδο αυτής (δηλαδή προς το θετικά φορτισμένο ηλεκτρόδιό της) δημιουργώντας ηλεκτρικό ρεύμα. Το ηλεκτρικό ρεύμα είναι συνεχές και έχει ικανοποιητική ισχύ, εξαιτίας του γεγονότος ότι η πολυμερής μεμβράνη εμποδίζει τα ηλεκτρόνια να εισέλθουν στο εσωτερικό της μάζας της, επιτρέποντας παράλληλα μόνο στα θετικά ιόντα να εισέλθουν μέσα σε αυτό. Επιπρόσθετα, η άνοδος και ο καταλύτης της κυψέλης κατασκευάζονται πάντα από αγωγίμο υλικό, προκειμένου να διευκολύνουν την κίνηση των θετικών ιόντων υδρογόνου στην περιοχή του.

2ο στάδιο:

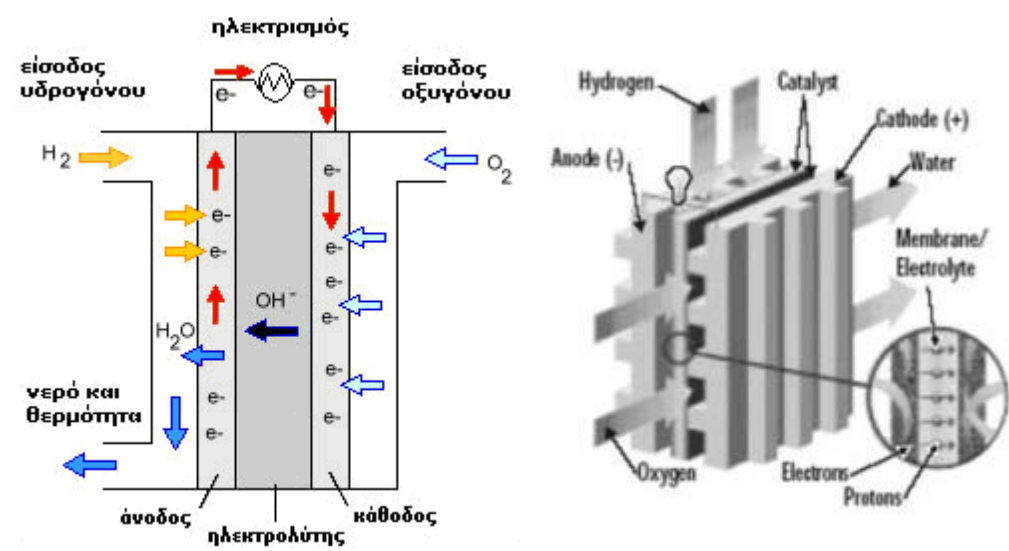
Τα θετικά φορτισμένα ιόντα του υδρογόνου (πρωτόνια) διαπερνούν την εξωτερική επιφάνεια της πολυμερούς μεμβράνης και εισέρχονται στο εσωτερικό της μάζας της. Εξερχόμενα από αυτήν, στη συνέχεια φθάνουν στην κάθοδο της κυψέλης καυσίμου, όπου ενώνονται με το οξυγόνο του ατμοσφαιρικού αέρα, το οποίο την τροφοδοτεί. Από την ένωσή τους αυτή παράγεται νερό. Στον χώρο της καθόδου της κυψέλης καυσίμου, υπάρχει ένα δεύτερο στρώμα από μεταλλικό καταλύτη, όμοιο με

το πρώτο μεταλλικό στρώμα της ανόδου της, το οποίο αναλαμβάνει την επιτάχυνση του σχηματισμού του νερού. Στο σχηματισμό του νερού συμμετέχουν εκτός των μορίων του οξυγόνου και των ιόντων του υδρογόνου, τα ηλεκτρόνια τα οποία διοχετεύτηκαν μέσω του εξωτερικού ηλεκτρικού κυκλώματος στην κάθοδο, στην αρχή της διαδικασίας.

3ο στάδιο:

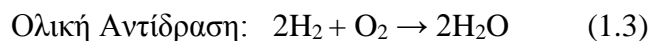
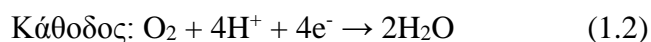
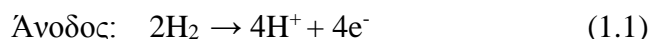
Όπως έχουμε ήδη αναφέρει, τα δύο στρώματα μεταλλικού καταλύτη χρησιμοποιούν στην αύξηση της ταχύτητας των αντιδράσεων διάσπασης του μορίου του υδρογόνου και της ένωσης υδρογόνου - οξυγόνου για τη δημιουργία νερού, στην άνοδο και την κάθοδο αντίστοιχα. Το κάθε ένα από τα δύο παράλληλα στρώματα του μεταλλικού καταλύτη αποτελείται συνήθως από μία πολύ λεπτή επιφάνεια από λευκόχρυσο (Pt) πάνω σε μία παχύτερη επιφάνεια από άνθρακα (C). Η λεπτή επιφάνεια του Pt είναι το μέρος εκείνο του μεταλλικού καταλύτη το οποίο σε επαφή με την μεμβράνη της κυψέλης. Ο καταλύτης είναι τραχύς και πορώδης, ώστε να μεγιστοποιεί την εκτεθειμένη επιφάνειά του στα υλικά με τα οποία έρχεται σε επαφή (πρωτόνια υδρογόνου, ηλεκτρόνια και μοριακό οξυγόνο).

Ακολουθεί σχηματική απεικόνιση της λειτουργίας του συγκεκριμένου τύπου κυψέλης καυσίμου PEMFC στον οποίο αναφερθήκαμε (Σχήμα 1.14).



Σχήμα 1.14. Απεικόνιση λειτουργίας κυψέλης καυσίμου.

Οι χημικές αντιδράσεις που χαρακτηρίζουν τα παραπάνω στάδια συνοψίζονται παρακάτω:



Η τάση που παράγεται συνήθως στη πράξη, κατά τη διαδικασία της ηλεκτρόλυσης του υδρογόνου με το οξυγόνο του ατμοσφαιρικού αέρα, μέσα σε μία κυψέλη καυσίμου PEMFC, είναι της τάξης των 0,7 Volt. Προκειμένου να παραχθούν μεγαλύτερες τάσεις, οι οποίες θα είναι και πρακτικά αξιοποιήσιμες, χρησιμοποιούνται περισσότερες κυψέλες σε σειρά. Η συνδεσμολογία αυτή αναφέρεται και σαν συστοιχία κυψελών καυσίμου ή fuel cell stack (*Wikipedia*, “Κυψέλη καυσίμου”). Οι συστοιχίες κυψελών καυσίμου χρησιμοποιούνται στην πράξη και για τους υπόλοιπους τύπους κυψελών καυσίμου που θα αναφερθούν στη συνέχεια, προκειμένου να παραχθεί η αναγκαία ηλεκτρική τάση για τις πρακτικές τους εφαρμογές.

Όσον αφορά στα πλεονεκτήματα των κυψελών καυσίμου σαν διατάξεις παραγωγής ενέργειας, αυτές παρουσιάζουν τρία πολύ σημαντικά πλεονεκτήματα (*Wikipedia*, “Κυψέλη καυσίμου”):

1. Πολυμορφία ως προς το είδος των καυσίμων που μπορούν να χρησιμοποιήσουν. Οι περισσότεροι τύποι κυψελών καυσίμου μπορούν να χρησιμοποιήσουν εκτός από το «καθαρό» υδρογόνο, άλλα πολυάριθμα υδρογονούχα καύσιμα (π.χ. μεθανόλη, αιθανόλη, φυσικό αέριο), χωρίς να μειώσουν σημαντικά την απόδοσή τους σε ισχύ. Απαραίτητη βέβαια προϋπόθεση για την χρησιμοποίηση των συγκεκριμένων καυσίμων σε αυτές είναι η ύπαρξη αναμορφωτή, δηλαδή μιας διάταξης που μετατρέπει τα μη υδρογονούχα καύσιμα σε υδρογόνο, ώστε αυτά να μπορούν να διοχετευτούν στο εσωτερικό της κάθε κυψέλης καυσίμου.
2. Δυνατότητα παραγωγής μεγάλων ποσών ενέργειας από το υδρογόνο.
3. Περιβαλλοντικά οφέλη (ελάχιστες εκπομπές ρύπων), αφού το κύριο προϊόν από την ηλεκτρόλυση του υδρογόνου που επιτελείται στο εσωτερικό τους, είναι το νερό.

Το σημαντικότερο, όμως, μειονέκτημα των κυψελών καυσίμου υδρογόνου είναι το μεγάλο οικονομικό κόστος που συνεπάγεται η χρήση τους.

1.3.5.1. Είδη κυψελών καυσίμου

Η ταξινόμηση των κυψελών καυσίμου γίνεται κυρίως με βάση το είδος του ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιούν. Ανάλογα λοιπόν με το είδος του ηλεκτρολύτη, προκύπτουν οι ακόλουθοι βασικοί τύποι:

Οι κυψέλες καυσίμου μεμβράνης πολυμερών ή μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC):

Οι κυψέλες καυσίμου ανταλλαγής πρωτονίων (proton exchange membrane fuel cells, PEM) λειτουργούν σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες και παράγουν αρκετή ισχύ για την εφαρμογή τους για την ικανοποίηση των καθημερινών ενεργειακών αναγκών (π.χ. κίνηση μεταφορικών οχημάτων, τροφοδότηση ηλεκτρικών συσκευών κ.α.). Σε αυτό βοηθά η ικανότητά τους να προσαρμόζονται σε γρήγορες αυξομειώσεις στην απαίτηση ισχύος. Η ισχύς που παράγει μια τέτοια κυψέλη κυμαίνεται μεταξύ των 50 και 250 kW. Το μοναδικό ίσως μειονέκτημα των κυψελών καυσίμου PEMFC, είναι η αρνητική συμπεριφορά στη λειτουργία τους με μη «καθαρό» υδρογόνο, δηλαδή με υδρογονούχα καύσιμα που δεν περιέχουν το υδρογόνο σε μεγάλες περιεκτικότητες στη μάζα του. Σήμερα, η έρευνα πάνω στις κυψέλες καυσίμου όσον αφορά στις εφαρμογές τους στην τροφοδότηση οχημάτων είναι επικεντρωμένη κυρίως σε αυτόν τον τύπο (*Βικιπαίδεια, “Κυψέλες καυσίμου”*)

Οι αλκαλικές κυψέλες καυσίμου (AFC):

Οι αλκαλικές κυψέλες καυσίμου (AFC) εφαρμόστηκαν για πρώτη φορά στο διαστημικό πρόγραμμα των οχημάτων Gemini και Apollo, τα οποία αναπτύχθηκαν από τη Nasa για την προσεδάφιση στη Σελήνη τη δεκαετία του '60. Οι κυψέλες καυσίμου AFC χρησιμοποιούν διάλυμα KOH 85% κ.β. σαν ηλεκτρολύτη, για λειτουργία σε υψηλές θερμοκρασίες, και 35-50% κ.β για λειτουργία κάτω από τους 120 °C, διότι αυτός είναι ο πιο αγωγίμος από όλους τους ηλεκτρολύτες (απαιτεί όμως υψηλής καθαρότητας H₂ και O₂, ώστε να αποφεύγεται η δηλητηρίασή του). Συγκριτικά με τις υπόλοιπες κυψέλες, οι AFC μπορούν να παράγουν το μεγαλύτερο ποσό ενέργειας, καθώς η απόδοσή τους μπορεί να φθάσει και το 80% (*Austria Energy Agency. Fuel cell Research strategy for Europe. 1998 edition*). Ο υψηλός αυτός

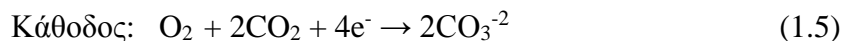
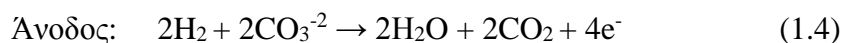
βαθμός της απόδοσής τους, οφείλεται κυρίως στον εξίσου υψηλό ρυθμό με τον οποίο πραγματοποιούνται οι διάφορες καταλυτικές χημικές αντιδράσεις που συμβαίνουν στο εσωτερικό τους. Το μεγαλύτερό τους μειονέκτημα είναι, όμως, ότι είναι ιδιαίτερα ευπρόσβλητες, κατά τη λειτουργία τους, από την παρουσία του CO₂ στο εσωτερικό τους, ακόμα και όταν αυτό υφίσταται σε πολύ μικρές ποσότητες. Λόγω της παρουσίας του CO₂, η απόδοση των κυψελών καυσίμου μειώνεται και η λειτουργία τους παρεμποδίζεται («δηλητηριάζεται»), με συνέπεια να ελαττώνεται σημαντικά η συνολική διάρκεια ζωής τους. Για το λόγο αυτό, και το μίγμα υδρογόνου – ατμοσφαιρικού οξυγόνου που καταναλώνουν, καθαρίζεται επιμελώς από οποιεσδήποτε ποσότητες CO₂, πριν αυτό διοχετευτεί στο εσωτερικό τους. Σήμερα, οι κυψέλες καυσίμου AFC δεν χρησιμοποιούνται ευρέως, γιατί το κόστος λειτουργίας τους είναι υψηλό εξαιτίας του γεγονότος ότι είναι ευπρόσβλητες στο CO₂. Από την άλλη μεριά, οι κυψέλες αυτές χρησιμοποιούνται ευρέως σε διαστημικές εφαρμογές, δεδομένου ότι αυτές το κόστος είναι δευτερεύον ζήτημα, ενώ το πρωτεύον είναι η απόδοση (*Wikipedia, "Alkaline fuel cell"*).

Οι κυψέλες καυσίμου φωσφορικού οξέος (PAFC):

Οι κυψέλες καυσίμου φωσφορικού οξέος (phosphoric - acid fuel cells ή αλλιώς PAFC) είναι από τις πιο προηγμένες κυψέλες καυσίμου τεχνολογικά και εμπορικά. Χρησιμοποιούν 100% καθαρό φωσφορικό οξύ σαν ηλεκτρολύτη. Η θερμοκρασία λειτουργίας τους κυμαίνεται μεταξύ των 150 °C και 200 °C και επιτρέπει στην κυψελίδα να αντέξει 1-2% CO και μερικά ppm θείου, μέσα στα αντιδρώντα αέρια, κάτι που ωφελεί στην όλη διαδικασία καθώς μειώνει την ανάγκη για καθαρό H₂ στην άνοδο. Οι κυψέλες καυσίμου PAFC μειονεκτούν ως προς το σχετικά μεγάλο μέγεθος του όγκου τους, το επίσης αυξημένο βάρος της μάζας τους, αλλά και η χαμηλή τάση του ρεύματος που παράγουν. Η απόδοση αυτών των κυψελών είναι πολύ μικρότερη από ότι των υπολοίπων και υπολογίζεται στην περιοχή των 40-60%. Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που συμβαίνουν στο εσωτερικό των κυψελών καυσίμου PAFC κατά την παραγωγή ενέργειας από το υδρογόνο, είναι πανομοιότυπες με αυτές που συμβαίνουν στο εσωτερικό των κυψελών καυσίμου PEMFC (εξισώσεις 6.1.1 έως 6.1.3). Οι κυψέλες καυσίμου PAFC έχουν βγει ήδη στην παραγωγή (Hirschenhofer, 1994).

Οι κυψέλες καυσίμου τηγμένου ανθρακικού άλατος (MCFC):

Οι κυψέλες καυσίμου τηγμένου ανθρακικού άλατος (molten carbonate fuel cells, MCFC) χρησιμοποιούν για ηλεκτρολύτη ενώσεις του άνθρακα με στοιχεία, όπως είναι το λίθιο (Li), το νάτριο (Na) και κάλιο (K), σε υγρή μορφή και εμποτισμένες σε κατάλληλο υλικό. Ενώ οι κυψέλες αυτές χαρακτηρίζονται από πολύ υψηλά επίπεδα απόδοσης (μεγαλύτερα από 60%) λόγω των θερμοκρασιών στις οποίες λειτουργούν (περίπου 650 °C), δεν προσφέρονται για καθημερινή χρήση. Από την άλλη μεριά, αυτή η υψηλή θερμοκρασία, η οποία απαιτείται προκειμένου ο ηλεκτρολύτης να γίνει ιοντικά αγωγίμος, επιτρέπει τη χρήση φτηνών καταλυτών, αφού οι χημικοί δεσμοί καταστρέφονται και δημιουργούνται πολύ πιο εύκολα σε τέτοιες θερμοκρασίες. Η ίδια όμως υψηλή θερμοκρασία ευθύνεται για την αυξημένη διάβρωση και καταστροφή των μελών της κυψέλης. Ως καύσιμο μπορεί να χρησιμοποιηθεί υδρογόνο, μονοξείδιο του άνθρακα, φυσικό αέριο, προπάνιο και άλλα. Η ισχύς, η οποία χαρακτηρίζει αυτόν τον τύπο κυψέλης κυμαίνεται ανάλογα τη χρήση από 10 kW μέχρι και 2 MW. Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που χαρακτηρίζουν αυτόν τον τύπο κυψέλης είναι οι ακόλουθες (*Βικιπαίδεια, “Κυψέλες καυσίμου”*):

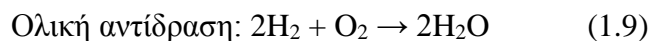
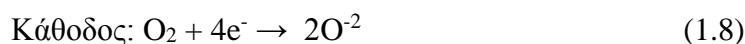
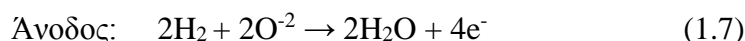


Από τις παραπάνω αντιδράσεις παρατηρούμε ότι CO₂ που παράγεται στην άνοδο, καταναλώνεται στη συνέχεια εξ’ ολοκλήρου στην κάθοδο.

Κυψέλες καυσίμου στερεού οξειδίου (SOFC):

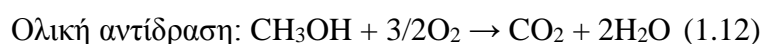
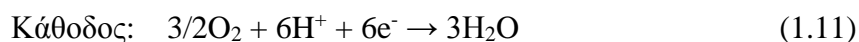
Οι κυψέλες καυσίμου στερεού οξειδίου (solid oxide fuel cells, SOFC) ενδείκνυνται για αυξημένες ενεργειακές ανάγκες, με απόδοση στο 60% και παραγόμενη ισχύ μέχρι και 100 kW. Αυτά τα συστήματα χρησιμοποιούν συνήθως ως ηλεκτρολύτη ένα σκληρό κεραμικό υλικό στερεού οξειδίου ζirkονίου και μια μικρή ποσότητα νατρίου, αντί για ηλεκτρολύτη υγρής μορφής, επιτρέποντας έτσι θερμοκρασίες μέχρι και 1000 °C. Εξαιτίας της υψηλής θερμοκρασίας τους, οι κυψελίδες αυτές χρειάζονται ακριβούς καταλύτες ή εναλλακτικά, εξοπλισμό ύγρανσης και επεξεργασίας καυσίμου, αυξάνοντας έτσι το κόστος τους σημαντικά. Το αρχικό μειονέκτημα αυτού του τύπου κυψελίδων καυσίμου, είναι το κόστος της συγκράτησης, το οποίο απαιτεί εξωτικά κεραμικά με παρόμοιους ρυθμούς διαστολής.

Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που χαρακτηρίζουν τη λειτουργία τους είναι οι ακόλουθες (Βικιπαίδεια, “Κυψέλες καυσίμου”):



Κυψέλες καυσίμου μεθανόλης (DMFC):

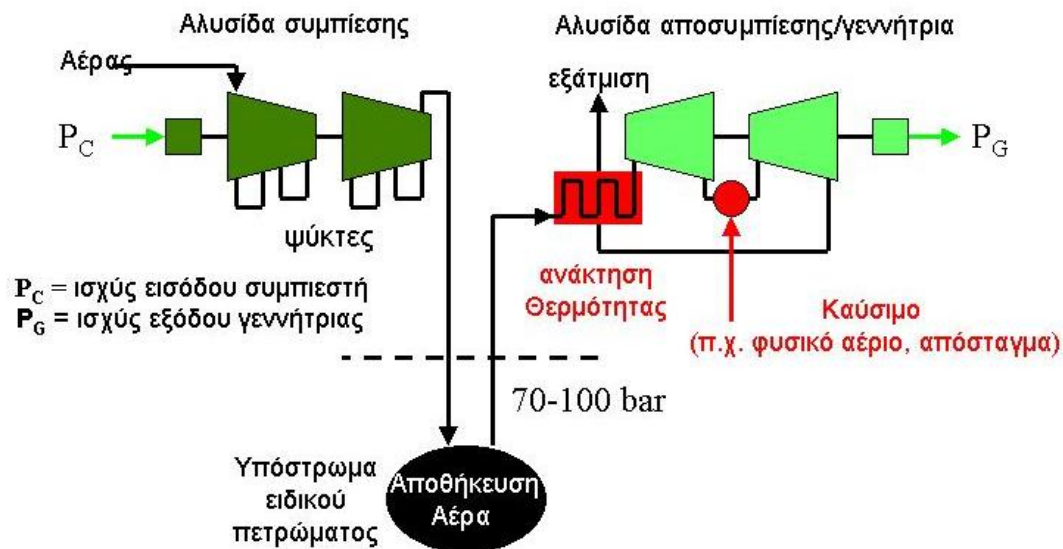
Οι κυψέλες καυσίμου μεθανόλης (direct methanol fuel cells, DMFC) χρησιμοποιούν ως καύσιμο μεθανόλη, αντί για υδρογόνο, χωρίς απαιτείται η μετατροπή της σε αυτό. Σε αυτή την περίπτωση η μεθανόλη είναι αυτή που οξειδώνεται στην άνοδο. Η κατηγορία αυτή είναι η πιο πρόσφατη των κυψελίδων PEM, με αρκετά όμως ακόμα προβλήματα προς επίλυση, όπως είναι η μεγάλη ποσότητα καταλύτη που απαιτείται. Ωστόσο, εάν η συγκεκριμένη τεχνολογία επρόκειτο να χρησιμοποιηθεί στη θέση των PEM κυψελών δε θα υπήρχε η ανάγκη αναζήτησης εναλλακτικών τρόπων αποθήκευσης του καυσίμου, όπως γίνεται στη δεύτερη περίπτωση με το υδρογόνο, ενώ δε θα ήταν αναγκαία και η ανάπτυξη αναμορφωτών. Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που χαρακτηρίζουν τη λειτουργία τους είναι οι ακόλουθες:



1.3.6. Σύστημα συμπίεσης αέρα

Η βασική ιδέα της μεθόδου είναι ότι αέρας μπορεί να συμπιεστεί στα 800 ως 1600 psi σε ειδικές γεωλογικές δομές και να αποσυμπιεστεί ώστε, κινώντας αεριοστρόβιλο, να παράγει ηλεκτρισμό. Συμπίεση του αέρα μπορεί να γίνει π.χ κατά τη διάρκεια κοιλάδων φορτίου και αποσυμπίεση κατά τη διάρκεια των αιχμών του φορτίου. Λόγω της ειδικής γεωλογικής δομής που απαιτείται, μόνο δύο τέτοιες εγκαταστάσεις υπάρχουν παγκοσμίως, η μία στις ΗΠΑ και η άλλη στη Γερμανία στο Huntorf.

Σύστημα συμπίεσης αέρα (CAES)



Σχήμα 1.15. Διάγραμμα συστήματος ενεργειακής αποθήκευσης συμπιεσμένου αέρα

Η φιλοσοφία λειτουργίας των συστημάτων ενεργειακής αποθήκευσης συμπιεσμένου αέρα (ΕΑΣΑ) είναι σχετικά απλή. Τα συστήματα ΕΑΣΑ χρησιμοποιούν ενέργεια εκτός αιχμής για τη συμπίεση και την αποθήκευση ποσοτήτων αέρα σε μεγάλες πιέσεις (συνήθως κοντά στα 75 bar) και σε υπόγειο αεροστεγή ταμιευτήρα. Όταν θεωρηθεί απαραίτητο, για παράδειγμα σε ώρες αιχμής της ζήτησης, ποσότητες συμπιεσμένου αέρα αποδεσμεύονται από τον υπόγειο αεροστεγή ταμιευτήρα και εν συνεχεία θερμαίνονται και εκτονώνονται σε ένα στρόβιλο καύσης συνδεδεμένο με μια γεννήτρια, για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Η απορριπτόμενη από το στρόβιλο ενέργεια πριν απελευθερωθεί στο περιβάλλον οδηγείται σε προθερμαντήρα για την πρόσδοση ικανής θερμότητας στο συμπιεσμένο αέρα, προτού ο τελευταίος αναφλεχθεί στο θάλαμο καύσης. Σχεδόν τα 2/3 του φυσικού αερίου σε ένα συμβατικό σταθμό παραγωγής καταναλώνονται για τη λειτουργία του συμπιεστή μέσω του στρόβιλου. Αντίθετα, για να τεθεί σε ένα σύστημα ΕΑΣΑ ο συμπιεστής σε λειτουργία χρησιμοποιείται χαμηλού κόστους συμπιεσμένος αέρα, εξοικονομώντας με αυτόν τον τρόπο σημαντικές ποσότητες φυσικού αερίου.

Η βασική εγκατάσταση ενός τυπικού συστήματος ενεργειακής αποθήκευσης συμπιεσμένου αέρα (ΕΑΣΑ) αποτελείται από τα ακόλουθα τμήματα

Το τμήμα ισχύος, το οποίο αποτελείται από τον προθερμαντήρα/μονάδα επιλεκτικής καταλυτικής μείωσης, το στρόβιλο αέρα, το στρόβιλο καύσης και την ηλεκτρική γεννήτρια.

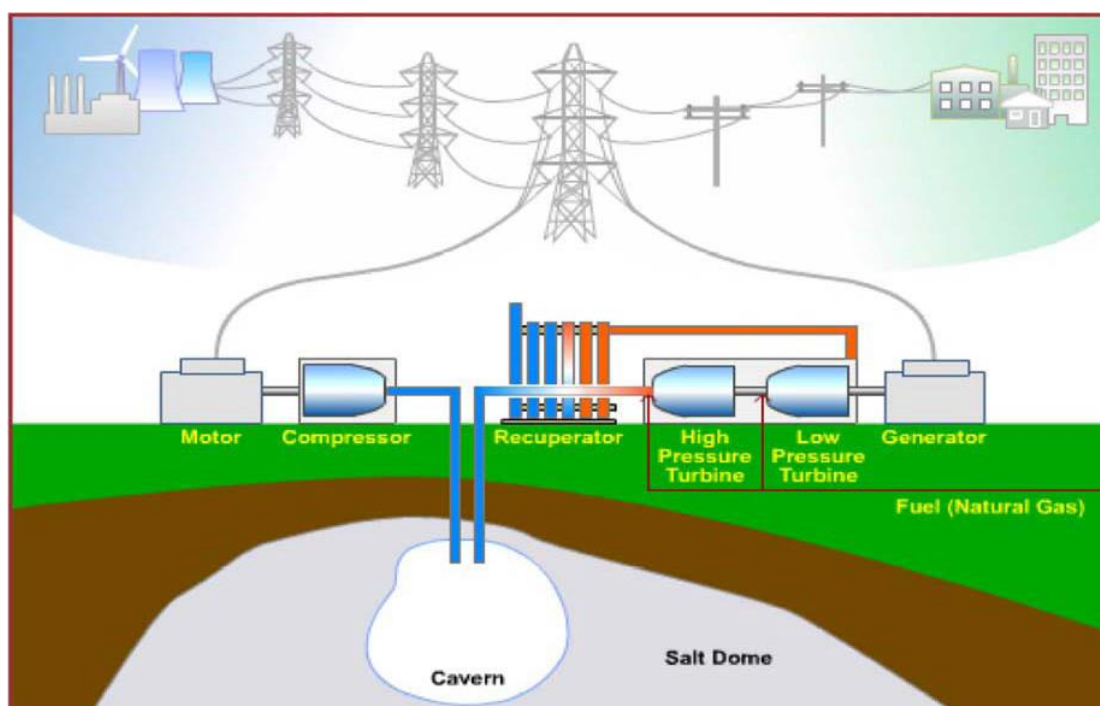
Το τμήμα συμπίεσης, που αποτελείται από τον ηλεκτρικό κινητήρα και τους αξονικούς και φυγοκεντρικούς συμπιεστές, οι οποίοι συμπληρώνονται με δοχεία ψύξης για την επίτευξη οικονομικής συμπίεσης και τη μείωση της περιεκτικότητας του αέρα σε υγρασία.

Τον υπόγειο αεροστεγή ταμιευτήρα για την αποθήκευση του αέρα που υποβάλλεται σε συμπίεση.

Το κέντρο ελέγχου του εξοπλισμού για τη λειτουργία του στρόβιλου καύσης, του συμπιεστή και των βοηθητικών, αλλά και για τον έλεγχο της μετάβασης από την παραγωγή στην αποθήκευση.

Τον βοηθητικό εξοπλισμό για την αποθήκευση και τη διαχείριση του καυσίμου, και μηχανικά και ηλεκτρικά συστήματα για να υποστηρίξουν τους διάφορους εναλλάκτες θερμότητας που απαιτούνται.

Στο Σχήμα 7.1 που ακολουθεί, παρατίθεται σχηματικά ένα σύστημα ενεργειακής αποθήκευσης συμπιεσμένου αέρα (ΕΑΣΑ).



Σχήμα 1.16.Απεικόνιση συστήματος ενεργειακής αποθήκευσης συμπιεσμένου αέρα

Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα συστημάτων ΕΑΣΑ

Τα συστήματα ΕΑΣΑ παρουσιάζουν πληθώρα πλεονεκτημάτων, καθιστώντας την τεχνολογία τους εξαιρετικά ανταγωνιστική για εφαρμογές σε μεγάλης κλίμακας αποθηκευτικά έργα.

Η ισχύς ενός συστήματος ενεργειακής αποθήκευσης συμπιεσμένου αέρα μπορεί να ξεκινά από 50MW και εύκολα να ξεπερνά τα 300MW. Η περίοδος αποθήκευσης μπορεί να είναι μεγάλης διάρκειας καθώς οι αντίστοιχες απώλειες δε θεωρούνται ιδιαίτερα σημαντικές. Μια μονάδα ΕΑΣΑ μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αποθήκευση ενέργειας για περισσότερο από ένα έτος.

Σημαντικό πλεονέκτημα ενός συστήματος ΕΑΣΑ αποτελεί επίσης και η γρήγορη εκκίνηση. Σε φυσιολογικές συνθήκες απαιτούνται περίπου 12 λεπτά ενώ σε περιπτώσεις ανάγκης η μονάδα έχει τη δυνατότητα εκκίνησης σε 9 λεπτά, χρόνοι εντυπωσιακοί αν αναλογιστούμε πως μια συμβατική μονάδα απαιτεί 20 με 30 λεπτά (Hadjipaschalisetal, 2009).

Στην περίπτωση που χρησιμοποιηθεί φυσικός ταμιευτήρας, τα οφέλη είναι πολλαπλά, καθώς το αρχικό κόστος εγκατάστασης παρουσιάζεται σημαντικά μειωμένο και η περιβαλλοντική υποβάθμιση ασήμαντη. Παράλληλα, η εκπομπή των αερίων θερμοκηπίων είναι ουσιαστικά χαμηλότερη συγκριτικά με τις κανονικές εγκαταστάσεις αερίου.

Ωστόσο, τα συστήματα ΕΑΣΑ παρουσιάζουν και ορισμένα σημαντικά μειονεκτήματα. Απώλειες ενέργειας παρατηρούνται τόσο κατά την αποθήκευση στον ταμιευτήρα όσο και κατά την άντληση του συμπιεσμένου αέρα από αυτόν καθώς και εξαιτίας των μηχανολογικών βαθμών αποδόσεων των επιμέρους τμημάτων της εγκατάστασης. Εκτιμήσεις αναφέρουν βαθμούς απόδοσης εγκαταστάσεων συμπιεσμένου αέρα της τάξης του 80%.

Επιπρόσθετα, η κατασκευή ενός υπόγειου ταμιευτήρα προϋποθέτει τη διάθεση σημαντικού αρχικού κεφαλαίου που σε πολλές περιπτώσεις καθιστά την πραγματοποίηση ανάλογων σχεδίων αδύνατη. Αν σε αυτό συμπεριλάβουμε και τη δυσκολία εύρεσης υπόγειου ταμιευτήρα, γίνεται κατανοητή η δυσκολία χρησιμοποίησης αυτής της μεθόδου ενεργειακής αποθήκευσης. Εντούτοις, για τις θέσεις όπου είναι κατάλληλο, μπορεί να παρέχει την αποθήκευση μεγάλων ποσοτήτων ενέργειας και μακράς διάρκειας περιόδους.

2. Ηλεκτροχημεία

2.1. Νόμος του Faraday

Σύμφωνα με τον Faraday η μάζα κάθε ουσίας, η οποία αντιδρά ή σχηματίζεται κατά τη διάρκεια μιας ηλεκτροχημικής αντίδρασης, είναι ανάλογη της διερχόμενης δια του ηλεκτροδίου ποσότητας ηλεκτρισμού και του μοριακού βάρους της ουσίας και αντιστρόφως ανάλογη με τον αριθμό των ηλεκτρονίων που συμμετέχουν για το σχηματισμό ενός mol της υπό εξέταση ουσίας (Κατσάνος, 1993). Δηλαδή ισχύει:

$$m = \frac{1}{F} \cdot \frac{1}{n} \cdot M \cdot I \cdot t \quad (2.1)$$

Όπου:

m: η μάζα της ουσίας που σχηματίζεται κατά τη διάρκεια της ηλεκτροχημικής αντίδρασης σε g

F: η σταθερά του Faraday ίση με $96490 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ ή $96490 \text{ A}\cdot\text{s}\cdot\text{mol}^{-1}$

n: ο αριθμός των ηλεκτρονίων που συμμετέχουν για το σχηματισμό ενός mol της ουσίας

I·t: η διερχόμενη δια του ηλεκτροδίου ποσότητα ηλεκτρισμού σε C ή σε A·s

2.2. Θερμοδυναμική των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων

2.2.1. Ηλεκτροχημική ισορροπία

Όπως και στις κοινές χημικές αντιδράσεις έτσι και στις ηλεκτροχημικές η κατάσταση ισορροπίας μπορεί να εξεταστεί είτε κινητικά, ως ισότητα των ταχυτήτων δυο αντίθετων αντιδράσεων, είτε θερμοδυναμικά, ως ισότητα των χημικών δυναμικών προϊόντων και αντιδρώντων (Κατσάνος, 1993).

Η γενική έκφραση της ηλεκτροχημικής ισορροπίας μιας αντίδρασης είναι:



Όπου:

$A_{\text{οξειδ}}$: η οξειδωμένη μορφή της ουσίας

$A_{\text{ανηγμ}}$: η ανηγμένη μορφή της ουσίας

n: ο αριθμός των ανταλλασσόμενων ηλεκτρονίων.

Η σχέση που υπάρχει μεταξύ της ταχύτητας της παραπάνω αντίδρασης και της πυκνότητας ρεύματος, το οποίο διέρχεται δια της διαχωριστικής επιφάνειας μεταξύ μετάλλου και ηλεκτρολύτη δίνεται από τη σχέση (Κατσάνος, 1993):

$$i = Fr \quad (2.2)$$

Όπου:

i : η πυκνότητα του ρεύματος σε Am^{-2} ή $\text{Cs}^{-1}\text{m}^{-2}$

F : η σταθερά του Faraday σε Cmol^{-1}

r : η ταχύτητα της αντίδρασης σε $\text{mols}^{-1}\text{m}^{-2}$

Από την εξίσωση (2.2) προκύπτει το συμπέρασμα, πως η ταχύτητα της αντίδρασης είναι ευθέως ανάλογη με την πυκνότητα ρεύματος.

Η βασική εξίσωση που αναφέρεται στην ηλεκτροχημική ισορροπία της παραπάνω αντίδρασης είναι (Κατσάνος, 1993):

$$\Delta G = - nFE_{\text{ισορ}} \quad (2.3)$$

Όπου:

ΔG : η διαφορά της ελεύθερης ενέργειας των προϊόντων και των αντιδρώντων σε $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$

n : ο αριθμός των ανταλασσόμενων ηλεκτρονίων

F : η σταθερά του Faraday που είναι ίση με $96490 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$

$E_{\text{ισορ}}$: το δυναμικό ισορροπίας της αντίδρασης σε V ή σε $\text{J}\cdot\text{A}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$

Η παραπάνω εξίσωση εξάγεται με την προϋπόθεση ότι οι ενεργότητες όλων των συστατικών που συμμετέχουν στην αντίδραση είναι ίσες με τη μονάδα.

Από την εξίσωση 2.3 εξάγονται σημαντικά συμπεράσματα, όπως η πρόβλεψη της φοράς προς την οποία θα εκδηλωθεί η αντίδραση. Έτσι όταν $E_{\text{ισορ}} > 0$ τότε η $\Delta G < 0$ και η αντίδραση πραγματοποιείται αυθόρμητα προς τα δεξιά, δηλαδή η μεταφορά των ηλεκτρονίων είναι αυθόρμητη. Εάν $E_{\text{ισορ}} < 0$ τότε $\Delta G > 0$ και η αντίδραση εκδηλώνεται προς την αντίθετη κατεύθυνση. Στην περίπτωση αυτή για να πραγματοποιηθεί η αντίδραση προς την προκαθορισμένη φορά, το γαλβανικό στοιχείο πρέπει να συνδεθεί με εξωτερική πηγή τάσης, έτσι ώστε η συνολική τάση του στοιχείου να γίνει θετική (η τάση της εξωτερικής πηγής είναι μεγαλύτερη από αυτή του στοιχείου).

2.2.2. Εξίσωση Nernst

Το δυναμικό E ενός οξειδοαναγωγικού ζεύγους εξαρτάται τόσο από τη θερμοκρασία όσο και από την ενεργότητα του αναγωγικού και του οξειδωτικού ζεύγους, για το λόγο αυτό εξαρτάται και από οτιδήποτε μπορεί να επηρεάσει την ενεργότητα, όπως είναι η ιονική ισχύς του διαλύματος, η παρουσία σύμπλοκων μέσων, το pH του διαλύματος, η φύση του διαλύτη (Κούπαρη και Χατζηιωάννου, 1997).

Η εξίσωση του Nernst είναι η σχέση που συνδέει το δυναμικό μιας οξειδοαναγωγικής ημιαντίδρασης με τις ενεργότητες και για την αντίδραση (I) έχει τη μορφή:

$$E = E^{\circ} - \frac{P \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{\text{αν}}}{a_{\text{οξ}}} \quad (2.4)$$

η οποία με μετατροπή του νεπέριου λογαρίθμου σε δεκαδικό γίνεται:

$$E = E^{\circ} - \frac{2.303 \cdot R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \log \frac{a_{\text{Ααν}}}{a_{\text{Αοξ}}} \quad (2.5)$$

Όπου:

E° : το κανονικό δυναμικό αναγωγής του ηλεκτροδίου σε V

R: η παγκόσμια σταθερά των αερίων ίση με $8,3144 \text{ V} \cdot \text{C} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

T: η απόλυτη θερμοκρασία σε K

F : η σταθερά του Faraday ίση με $96490 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

n : ο αριθμός των ηλεκτρονίων που συμμετέχουν στην αντίδραση σε $\text{mol} \cdot \text{C}^{-1}$

$a_{\text{Ααν}}$: η ενεργότητα της ανοιγμένης μορφής του οξειδοαναγωγικού ζεύγους

$a_{\text{Αοξ}}$: η ενεργότητα της οξειδωμένης μορφής του οξειδοαναγωγικού ζεύγους

Το κανονικό δυναμικό E° αποτελεί μέτρο της οξειδωτικής ή αναγωγικής ικανότητας του οξειδοαναγωγικού συστήματος, όσο θετικότερο είναι τόσο ισχυρότερο οξειδωτικό μέσο είναι το οξειδοαναγωγικό σύστημα, ενώ όσο αρνητικότερο είναι, τόσο ισχυρότερο αναγωγικό μέσο είναι το σύστημα (Κούπαρη και Χατζηιωάννου, 1997).

2.3.Κινητική των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων

2.3.1. Το φαινόμενο της υπέρτασης

Όταν στη διεπιφάνεια μετάλλου – ηλεκτρολύτη, που βρίσκεται σε ισορροπία, εφαρμοστεί εξωτερικό δυναμικό, η κατάσταση ισορροπίας μεταβάλλεται και από το ηλεκτρόδιο διέρχεται ρεύμα. Η διαφορά μεταξύ του δυναμικού E που εφαρμόστηκε και του δυναμικού ισορροπίας καλείται υπέρταση, δηλαδή ισχύει:

$$\eta = E - E_{\text{ισορ.}}$$

Η αλληλεξάρτηση μεταξύ της υπερτάσεως και της πυκνότητας ρεύματος αποτελεί βασική αρχή της ηλεκτροχημικής κινητικής, αφού δείχνει ότι η ταχύτητα της αντίδρασης μπορεί να μεταβληθεί όχι μόνο με μεταβολή των συγκεντρώσεων και της θερμοκρασίας αλλά και με μεταβολή της υπέρτασης (Κατσάνος, 1993).

Κατά την πορεία μιας ηλεκτροχημικής αντίδρασης συμβαίνουν και άλλα χημικά ή φυσικά φαινόμενα, όπως αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου, συνήθεις χημικές αντιδράσεις, διάχυση των αντιδρώντων από την κύρια μάζα του ηλεκτρολύτη προς τη διαχωριστική επιφάνεια και αντίστροφα ή διάχυση των προϊόντων από τη διαχωριστική επιφάνεια προς το διάλυμα. Το βραδύτερο από τα παραπάνω στάδια καθορίζει και την ταχύτητα της ηλεκτροχημικής αντίδρασης. Απαιτείται λοιπόν εφαρμογή εξωτερικής τάσης, δηλαδή δημιουργία υπέρτασης, προκειμένου να υπερνικηθεί το βραδύτερο στάδιο. Σύμφωνα με το τελευταίο διακρίνονται τα εξής είδη υπέρτασης:

- Υπέρταση μεταφοράς φορτίου
- Υπέρταση διάχυσης
- Υπέρταση αντίδρασης

Αν η υπέρταση οφείλεται σε περισσότερα από ένα βραδέα φαινόμενα τότε ισούται με το άθροισμα των υπερτάσεων των αντίστοιχων βραδέων φαινομένων (Κατσάνος, 1993).

2.3.2. Σημασία του ρεύματος ανταλλαγής

Σε μια ηλεκτροχημική αντίδραση το ρεύμα κάθε ηλεκτροδίου είναι η διαφορά δύο ρευμάτων είναι δηλαδή: $i_0 - i_a$ όπου i_0 είναι η καθοδική συνεισφορά στο ολικό

ρεύμα και i_a η ανοδική συνεισφορά στο ολικό ρεύμα. Όταν τα δύο αυτά ρεύματα είναι ίσα τότε το αντίστοιχο δυναμικό είναι ίσο με το δυναμικό ισορροπίας. Στην περίπτωση αυτή τα ηλεκτρόνια προσλαμβάνονται και αποβάλλονται με την ίδια ταχύτητα και στο εξωτερικό κύκλωμα δεν παρατηρείται ρεύμα. Το κάθε ρεύμα ισούται με το ρεύμα ανταλλαγής, δηλαδή:

$$i = i_o = i_a \quad (2.6)$$

Οι αντιστρεπτές αντιδράσεις χαρακτηρίζονται από μεγάλες τιμές ρεύματος ανταλλαγής, ενώ οι μη αντιστρεπτές από μικρές (Κυριάκου, 1992).

2.5. Ηλεκτρόδια

2.5.1. Γενικά

Τα ηλεκτρόδια είναι αγωγοί μέσω των οποίων διοχετεύεται ηλεκτρισμός σε ηλεκτρολύτες. Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω τα ηλεκτρόδια διακρίνονται σε ηλεκτρόδια ανόδου, καθόδου και ηλεκτρόδια αναφοράς. Παρακάτω αναφέρονται τα κυριότερα ηλεκτρόδια και ο τρόπος λειτουργίας αυτών.

2.5.2. Ηλεκτρόδια αναφοράς

Η αδυναμία για άμεση μέτρηση της διαφοράς δυναμικού μεταξύ ηλεκτροδίου και ηλεκτρολύτη επιβάλλει τη χρήση βοηθητικών ηλεκτροδίων που αναφέρονται ως ηλεκτρόδια αναφοράς. Τα ηλεκτρόδια αυτά δημιουργούν γαλβανικά στοιχεία και μετρούν το αναπτυσσόμενο δυναμικό. Έτσι το δυναμικό του πρότυπου ηλεκτροδίου ορίζεται αυθαίρετα ως μηδέν και θεωρείται πάντα σταθερό με αποτέλεσμα την έμμεση μέτρηση του απόλυτου δυναμικού. Επειδή το δυναμικό του ηλεκτροδίου αναφοράς θεωρείται σταθερό, παρά το γεγονός ότι η τάση του όλου στοιχείου διαφέρει από τη μία περίπτωση στην άλλη, πρέπει να είναι μη πολώσιμο και ως τέτοιο εκλέγεται το ηλεκτρόδιο υδρογόνου. Επομένως τα δυναμικά των υπολοίπων ηλεκτροδίων, με σημείο αναφοράς το δυναμικό του ηλεκτροδίου υδρογόνου, βρίσκονται με μέτρηση της τάσης του ηλεκτροχημικού στοιχείου, το οποίο προκύπτει

με συνδυασμό κάθε ηλεκτροδίου με το ηλεκτρόδιο υδρογόνου. Στην πράξη είναι δυνατό να συγκριθεί το δυναμικό του ηλεκτροδίου με το δυναμικό άλλου μη πολώσιμου ηλεκτροδίου αρκεί να είναι γνωστό το δυναμικό του τελευταίου ως προς το ηλεκτρόδιο υδρογόνου (Κατσάνος, 1993).

Τα κυριότερα ηλεκτρόδια αναφοράς που χρησιμοποιούνται εκτός από αυτό του υδρογόνου είναι το ηλεκτρόδιο καλομέλανος και αργύρου – χλωριούχου αργύρου.

Ηλεκτρόδιο αργύρου – χλωριούχου αργύρου

Το ηλεκτρόδιο Ag/AgCl είναι ανάλογο με το ηλεκτρόδιο καλομέλανος και αποτελείται από σύρμα ή έλασμα αργύρου ηλεκτρολυτικά επικαλυμμένου με χλωριούχο άργυρο που είναι βυθισμένο σε διάλυμα KCl γνωστής συγκέντρωσης κορεσμένο με AgCl. Το ηλεκτρόδιο αυτό χρησιμοποιείται ευρέως ως εσωτερικό ηλεκτρόδιο αναφοράς στα ηλεκτρόδια μεμβράνης. Το ηλεκτρόδιο Ag/AgCl πλεονεκτεί έναντι του ηλεκτροδίου καλομέλανα αφού μπορεί να χρησιμοποιηθεί και σε υψηλές θερμοκρασίες (Κατσάνος, 1993).

2.5.3. Ενδεικτικά ηλεκτρόδια

Ενδεικτικά ονομάζονται τα ηλεκτρόδια που εμφανίζουν δυναμικό εξαρτώμενο από τη σύσταση του διαλύματος. Τα ηλεκτρόδια αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν είτε ως ανοδικά είτε ως καθοδικά και χωρίζονται σε δύο κατηγορίες στα μεταλλικά ηλεκτρόδια και στα ηλεκτρόδια μεμβράνης (Κούπαρη και Χατζηγιάννου, 1997).

α) Ηλεκτρόδια μεμβράνης

Η αρχή λειτουργίας των ηλεκτροδίων μεμβράνης βασίζεται στη διαφορά δυναμικού μεταξύ δύο διαλυμάτων που βρίσκονται εκατέρωθεν μίας ηλεκτροχημικής μεμβράνης. Στα ηλεκτρόδια αυτά, σε αντίθεση με τα μεταλλικά ηλεκτρόδια, δεν πραγματοποιείται μεταφορά ηλεκτρονίων. Η διαφορά δυναμικού εξαρτάται από τις ενεργότητες των δύο διαλυμάτων και είναι αποτέλεσμα φαινομένων ιονανταλλαγής και διαχύσεως. Τα ηλεκτρόδια μεμβράνης διακρίνονται βάσει της φυσικής κατάστασης και το είδος του υλικού της μεμβράνης. Στην κατηγορία αυτών των ηλεκτροδίων ανήκουν τα ηλεκτρόδια υάλου, στερεάς κατάστασης, κρυσταλλικά και τύπου ιζήματος, τα ηλεκτρόδια υγρής μεμβράνης και τα ηλεκτρόδια ενζύμου υποστρώματος (Κούπαρη και Χατζηγιάννου, 1997).

β) Μεταλλικά ηλεκτρόδια

Τα μεταλλικά ηλεκτρόδια διαχωρίζονται στις παρακάτω κατηγορίες:

1. Ηλεκτρόδια πρώτου είδους: Είναι τα ηλεκτρόδια όπου ένα μέταλλο βρίσκεται σε επαφή με διάλυμα των ιόντων του. Επειδή πολλά μέταλλα όπως Ni, Fe, Co, Cr, W αναπτύσσουν μη αναπαραγώγιμα δυναμικά είναι ακατάλληλα ως ενδεικτικά ηλεκτρόδια για τα ιόντα τους. Έτσι ο αριθμός των χρησιμοποιούμενων ηλεκτροδίων πρώτου είδους είναι περιορισμένος και απαρτίζεται από τα μέταλλα του Ag, Cu, Hg, Zn, Pd, Cd.
2. Ηλεκτρόδια δεύτερου είδους: Είναι τα ηλεκτρόδια όπου ένα μέταλλο βρίσκεται σε επαφή με ένα δυσδιάλυτο άλας του. Στο είδος αυτό ανήκουν τα ηλεκτρόδια αναφοράς καλομέλανα και Ag/AgCl.
3. Ηλεκτρόδια τρίτου είδους: Είναι τα ηλεκτρόδια όπου ένα μέταλλο βρίσκεται σε επαφή με διάλυμα που περιέχει ένα δυσδιάλυτο άλας του και ένα άλας άλλου μετάλλου και μπορεί να αποκρίνεται στο κατιόν του δευτέρου μετάλλου.
4. Ηλεκτρόδια οξειδοαναγωγής: Αποτελούνται από ένα αδρανές μέταλλο, συνήθως Pt, Au, Pd, βυθισμένο σε διάλυμα που περιέχει την οξειδωμένη και την ανηγμένη μορφή ενός οξειδοαναγωγικού ζεύγους όπως του δισθενούς και τρισθενούς σιδήρου. Στα ηλεκτρόδια αυτά ο ρόλος του μεταλλικού ηλεκτροδίου είναι απλώς να μεταφέρει ηλεκτρόνια χωρίς να λαμβάνει μέρος στην οξειδοαναγωγική αντίδραση και το δυναμικό που αναπτύσσεται είναι συνάρτηση του λόγου των ενεργοτήτων των δύο μορφών του οξειδοαναγωγικού ζεύγους (Κούπαρη και Χατζηιωάννου, 1997).

Επίδραση των χαρακτηριστικών του ηλεκτροδίου

1. Επίδραση της φύσης του ηλεκτροδίου.

Το υλικό του ηλεκτροδίου, δηλαδή, η χημική του σύσταση, είναι το κύριο κριτήριο συμμετοχής του σε μία ηλεκτροχημική αντίδραση. Ανάλογα με την ουσία που πρόκειται να προσροφηθεί, υπάρχουν υλικά που ευνοούν την προσρόφηση, δημιουργώντας δεσμούς με την προσροφημένη ουσία. Αντίθετα, ορισμένα υλικά είναι πρακτικά αδρανή (ανενεργά). Ο διαχωρισμός, επομένως, των ηλεκτροδίων σε ενεργά και μη ενεργά με βάση τη χημική τους σύσταση, είναι απαραίτητος και είναι

πολλές οι προσπάθειες που γίνονται τις τελευταίες δεκαετίες να βρεθούν όλοι οι ενεργοί καταλύτες σε κάθε ηλεκτροχημική αντίδραση.

2. Επίδραση της επιφανειακής σταθερότητας του ηλεκτροδίου.

Η σταθερότητα της επιφάνειας ενός ηλεκτροδίου επηρεάζεται κύρια από δύο παράγοντες:

α) Απενεργοποίηση της επιφάνειας: στις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις προσροφώνται και άλλες ουσίες πέραν της επιθυμητής, όπως μόρια του διαλύτη, ιόντα παραχθέντα από τα ενδιάμεσα στάδια της αντίδρασης, προσμίξεις του ηλεκτρολύτη και ακαθαρσίες των αντιδρώντων αερίων. Οι ουσίες αυτές καταλαμβάνουν ενεργά κέντρα, «συναγωνίζονται» την επιθυμητή αντίδραση και τελικώς απενεργοποιούν μεγάλο μέρος της επιφάνειας του ηλεκτροδίου. Είναι όμως πρακτικά αδύνατο να διεξαχθεί οποιαδήποτε αντίδραση υπό ιδανικές συνθήκες, όσον αφορά το βαθμό καθαρότητας των ουσιών που συμμετέχουν, καθώς και των οργάνων που χρησιμοποιούνται. Για το λόγο αυτό προτιμώνται χημικές ουσίες με το μέγιστο δυνατό βαθμό καθαρότητας και δίνεται ιδιαίτερη προσοχή στο ζήτημα της καθαριότητας των σκευών και οργάνων, με σκοπό να υπάρξει η μικρότερη δυνατή «συμβολή» των προσμίξεων και ακαθαρσιών που μπορούν να απενεργοποιήσουν το ηλεκτρόδιο.

β) Αλλαγή της δομής της επιφάνειας του ηλεκτροδίου: τα ενδιάμεσα προϊόντα μίας ηλεκτροχημικής αντίδρασης αντιδρούν με την επιφάνεια του ηλεκτροδίου, με αποτέλεσμα το τελευταίο να υποστεί αλλαγή στην κρυσταλλική του δομή, να οξειδωθεί ή να διαβρωθεί. Η αποσταθεροποίηση της επιφάνειας του ηλεκτροδίου με αυτό τον τρόπο το αναγκάζει συχνά να μεταπίπτει σε κατάσταση κρυσταλλοδομής μη ενεργής, με αποτέλεσμα το ηλεκτρόδιο να καθίσταται ακατάλληλο.

3. Επίδραση της μορφολογίας του ηλεκτροδίου.

Η επιφάνεια ενός μετάλλου δεν είναι ενεργειακά ομοιόμορφη. Υπάρχουν περιοχές της επιφάνειας στις οποίες παρατηρείται αυξημένη ενεργότητα και περιοχές πρακτικά ανενεργές ως προς την προσρόφηση των αντιδρώντων σωμάτων. Οι έρευνες που πραγματοποιήθηκαν με σκοπό να ερμηνευθεί το φαινόμενο αυτό, συνέβαλαν στη διαπίστωση πως η ενεργότητα ενός στερεού μετάλλου εξαρτάται από την κρυσταλλική του δομή, το μέγεθος των κρυστάλλων και από πιθανές ατέλειες στον προσανατολισμό των πλεγμάτων (Zhang, 2002).

Έρευνες σχετικά με την προσρόφηση υδρογόνου πάνω σε επιφάνειες λευκόχρυσου (Pt) με διαφορετικά κρυσταλλικά πλέγματα, έδειξαν ότι ο Pt(100) ευνοεί περισσότερο την προσρόφηση σε σχέση με τον Pt(111). Ο Campell διαπίστωσε ότι η παραμόρφωση κατά 15% του χαλκού αύξανε την ικανότητα προσρόφησης του στεατικού οξέος. Μάλιστα η αύξηση αυτή ήταν γραμμική συνάρτηση της παραμόρφωσης του πλέγματος. Γίνεται λοιπόν κατανοητό ότι πολλές φορές επιδιώκεται η παραμόρφωση μίας μεταλλικής επιφάνειας με σκοπό τη δημιουργία ιδιαιτέρων ενεργά περιοχών, χρήσιμων στην ηλεκτρόλυση.

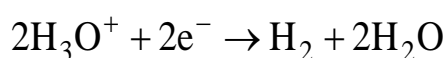
Το μέγεθος των κρυστάλλων του πλέγματος είναι μείζονος σημασίας παράμετρος στην προσρόφηση. Όσο πιο μεγάλο είναι το μήκος της κρυσταλλικής επιφάνειας, τόσο πιο μεγάλος είναι ο αριθμός συνδιάταξης των επιφανειακών ατόμων, συνεπώς η ικανότητα προσρόφησης ποικίλει εξαιτίας του γεγονότος αυτού.

Η πιστή αναπαραγωγή μίας μεταλλικής επιφάνειας είναι πολύ δύσκολο να πραγματοποιηθεί. Η μορφολογία μίας τέτοιας επιφάνειας εξαρτάται από το είδος του μετάλλου στην αρχική του μορφή και τον τρόπο προκατεργασίας του. Για παράδειγμα, προκατεργασία με χρήση κυκλικής βολταμετρίας μπορεί να προκαλέσει ανακατατάξεις στην επιφάνειά του. Γενικά, η επίδραση μίας δύναμης πάνω στην επιφάνεια ενός μετάλλου ενδέχεται να αλλάξει ριζικά τη συμπεριφορά του σε ό,τι αφορά την προσρόφηση μίας ουσίας στην επιφάνειά του.

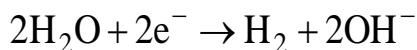
Οι παραπάνω αναφορές καθιστούν σαφές το γεγονός ότι η μορφολογία της επιφάνειας είναι μία από τις σημαντικότερες παραμέτρους στη διαδικασία της προσρόφησης.

2.6. Αντίδραση έκλυσης υδρογόνου

Η αντίδραση έκλυσης υδρογόνου σε μεταλλικά ηλεκτρόδια αποτέλεσε αντικείμενο μελέτης λόγω της μεγάλης τεχνολογικής σημασίας που έχει η εύρεση οικονομικά συμφέρουσας μεθόδου παραγωγής του, επειδή χρησιμοποιείται σαν αντιδραστήριο σε πολλές αντιδράσεις. Η ολική αντίδραση έκλυσης σε όξινα διαλύματα είναι (Κατσάνος, 1993):

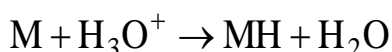


Σε βασικά διαλύματα η αντίδραση είναι :

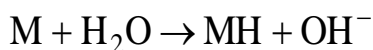


Η αντίδραση αυτή σε μεταλλικά ηλεκτρόδια έχει διαφορετική υπέρταση, ανάλογα με τη φύση του μετάλλου που χρησιμοποιείται ως κάθοδος και το pH του διαλύματος. Μελέτες που ασχολήθηκαν με το μηχανισμό της αντίδρασης αποκάλυψαν τους λόγους στους οποίους οφείλονται οι διαφορές αυτές.

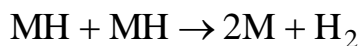
Το πρώτο στάδιο του μηχανισμού περιλαμβάνει την προσρόφηση στο ηλεκτρόδιο. Η αντίδραση αυτή για όξινα διαλύματα είναι :



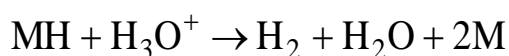
ενώ, για βασικά διαλύματα η αντίδραση γίνεται ως εξής :



Το δεύτερο στάδιο αφορά στην εκρόφιση των προσροφημένων ατόμων υδρογόνου. Για το στάδιο αυτό προτάθηκε αρχικά η αντίδραση :



Η αντίδραση αυτή ονομάζεται αντίδραση ατόμου – ατόμου ή αντίδραση TAFEL. Από τους Kobosew και Nekrassow (Κυριάκου, 1992) προτάθηκε διαφορετικός τρόπος εκρόφισης του υδρογόνου με την αντίδραση :



Το στάδιο αυτό είναι γνωστό σαν ηλεκτροχημική εκρόφιση ή αντίδραση Heyrovsky.

Τα παραπάνω στάδια δεν έχουν την ίδια ταχύτητα σε όλα τα μέταλλα. Η αντίδραση προσρόφησης σε όξινα διαλύματα έχει μεγάλη ταχύτητα στα μέταλλα που προσροφούν ισχυρά το υδρογόνο, ενώ η αντίστοιχη σε βασικά διαλύματα ευνοείται σε μέταλλα με μικρή ισχύ προσρόφησης. Τα μέταλλα, ανάλογα με την υπέρταση για την έκλυση υδρογόνου χωρίζονται σε διάφορες κατηγορίες, συνεπώς η εκλογή ενός μετάλλου για τη χρήση του σε μία ηλεκτροχημική αντίδραση ως κάθόδου, εξαρτάται ισχυρά από την υπέρτασή του (Αναγνώστοπουλος, 1996).

3. Βιβλιογραφική επισκόπηση – Σκοπός της εργασίας

Η ηλεκτροχημική μετατροπή του CO₂ σε οργανικές ενώσεις έχει μια πολύ μακρά ιστορία, εφόσον η πρώτη προσπάθεια έγινε από τον Royer το 1870. Παρόλο που έγιναν πολλές εργασίες στο αντικείμενο αυτό, δεν υπάρχει μέχρι σήμερα καμιά βιομηχανικά αξιοποιήσιμη μέθοδος παραγωγής κάποιου προϊόντος. Μια μέθοδος για να αξιοποιηθεί βιομηχανικά πρέπει να έχει τα ακόλουθα χαρακτηριστικά:

1. να πραγματοποιείται σε χαμηλές τιμές καθοδικού δυναμικού, κοντά στο δυναμικό ισορροπίας, ώστε να περιορισθούν οι ενεργειακές απαιτήσεις
2. να έχει υψηλή %απόδοση ρεύματος(%Faradaic Efficiency, %FE)
3. να έχει υψηλή ταχύτητα μετατροπής, δηλαδή, υψηλή πυκνότητα ρεύματος
4. να έχει υψηλή εκλεκτικότητα προς ένα προϊόν, το οποίο να διαχωρίζεται εύκολα.

Οι μέχρι σήμερα μέθοδοι έχουν συνήθως %FE της τάξης του 40% και η αναγωγή πραγματοποιείται σε υψηλές τιμές δυναμικού. Στις περιπτώσεις που η %FE είναι υψηλή της τάξης του 90-100% η πυκνότητα ρεύματος είναι πολύ χαμηλή, της τάξης των $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (Summers, 1986) και αυτό καθιστά τη μέθοδο ανεφάρμοστη.

Τα τελευταία χρόνια η έρευνα για την αναγωγή του CO₂ έχει ενταθεί, λόγω της συνεχώς αυξανόμενης συγκέντρωσης CO₂ στην ατμόσφαιρα, η οποία οδήγησε στην ανάγκη εύρεσης μεθόδων δέσμευσης του και, γενικότερα, περιορισμού των εκπομπών του στην ατμόσφαιρα, με την ανάπτυξη ανανεώσιμων πηγών ενέργειας και, κυρίως, των ανεμογεννητριών και των φωτοβολταϊκών, με στόχο τον περιορισμό της λειτουργίας θερμοηλεκτρικών σταθμών. Η αναγωγή του CO₂ θα μπορούσε να συνδυασθεί με τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, έτσι ώστε όταν η ενέργεια που παράγεται δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί από το δίκτυο ηλεκτροδότησης να χρησιμοποιείται για την ηλεκτροχημική παραγωγή οργανικών ενώσεων, οι οποίες στη συνέχεια θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν είτε ως καύσιμα είτε για άλλους σκοπούς. Με τον τρόπο αυτό θα μπορούσε να αποθηκευθεί η ηλεκτρική ενέργεια.

Η αναγωγή του CO₂ οδήγησε σε μια ποικιλία οργανικών ενώσεων, οι οποίες με τη σειρά συχνότητας εμφάνισής τους περιλαμβάνει HCOOH, CO, CH₄, C₂H₄, CH₃OH, H₂C₂O₄, CH₃CH₂OH κ.α. Μια ιδανική οργανική ένωση για την αποθήκευση της ηλεκτρικής ενέργειας είναι η μεθανόλη, επειδή η ελεύθερη ενέργεια της αντίδρασης σχηματισμού της από το CO₂:



είναι αρνητική. Για το λόγο αυτό η προσπάθειά μας στη εργασία αυτή στράφηκε κυρίως στην παραγωγή μεθανόλης.

Η αναγωγή του CO_2 μελετήθηκε μέχρι σήμερα σε όλα σχεδόν τα μονομεταλλικά ηλεκτρόδια και σε αρκετά κράματα. Ανασκόπηση των εργασιών αναγωγής του CO_2 έγινε από τους Jitaru (1997), Hori (2008) και Sanchez (2001).

Η αναγωγή του CO_2 και τα προϊόντα που παράγονται εξαρτώνται από το υλικό του ηλεκτροδίου την κρυσταλλική δομή του και τη μορφολογία της επιφάνειάς του, καθώς και από τις υπόλοιπες συνθήκες της ηλεκτρόλυσης, δηλαδή, το καθοδικό δυναμικό, την πίεση, τη θερμοκρασία, το είδος του φέροντα ηλεκτρολύτη και τη συγκέντρωσή του.

Μια ταξινόμηση των μετάλλων, ανάλογα με τα προϊόντα που δίνουν είναι η ακόλουθη:

1. Μέταλλα υψηλής υπέρτασης για την έκλυση του υδρογόνου, όπως Sn, Hg, Pb και In δίνουν συνήθως υψηλές αποδόσεις ρεύματος, αλλά το κύριο προϊόν είναι το μυρμηκικό οξύ (HCOOH), μια ένωση που δύσκολα απομακρύνεται από το διάλυμα της ηλεκτρόλυσης και έχει χαμηλό ενεργειακό περιεχόμενο.
2. Μέταλλα όπως Ag, Au και Zn δίνουν υψηλές αποδόσεις ρεύματος, όμως το κύριο προϊόν είναι το μονοξείδιο του άνθρακα.
3. Σε Pt, Fe, Ni, Ti και Al, η απόδοση ρεύματος αναγωγής του CO_2 είναι πολύ μικρή λόγω της μεγάλης έλκυσης υδρογόνου.
4. Ο χαλκός είναι το μόνο μέταλλο που έδωσε αξιόλογα αποτελέσματα. Τα κύρια προϊόντα της αναγωγής είναι μεθάνιο και αιθυλένιο, τα οποία παράγονται με ταυτόχρονα υψηλή απόδοση ρεύματος και ταχύτητα. Η αποτελεσματικότητα του χαλκού εξαρτάται σημαντικά από την καθαρότητά του και τη μέθοδο κατεργασίας της επιφάνειάς του (Sanchez-Sanchezetal, 2001). Η απόδοση ρεύματος δεν παραμένει σταθερή κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης εξαιτίας της απόθεσης ανθρακούχων ενώσεων, οι οποίες τον απενεργοποιούν.
5. Το ρουθίνιο σε $-0,5 \text{ V vs. SCE}$ και το μολυβδαίνιο σε $-1,0 \text{ V}$ δίνουν μεθανόλη. Η ταχύτητα της αναγωγής όμως και στα δύο μέταλλα είναι μικρή, αν και η απόδοση ρεύματος σε μολυβδαίνιο, σε μερικές περιπτώσεις, φθάνει το 100%.

Η ηλεκτροχημική αναγωγή του CO₂ δίνει HCOOH με απόδοση ρεύματος που πλησιάζει το 100%. Το κύριο πρόβλημα είναι ότι το παραγόμενο HCOOH έχει χαμηλό ενεργειακό περιεχόμενο, λίγες χρήσεις και μετατρέπεται δύσκολα προς άλλα προϊόντα. Για να είναι αποτελεσματική η αναγωγή του CO₂ πρέπει το HCOOH που παράγεται να αναχθεί αποτελεσματικά σε άλλα προϊόντα.

Όπως προκύπτει από την βιβλιογραφία η αναγωγή του HCOOH είναι εξαιρετικά δύσκολη, επειδή όταν αυτό βρίσκεται ως ουδέτερο μόριο (όξινο διάλυμα) δεν προσροφάται εύκολα στα ηλεκτρόδια, ενώ σε ουδέτερα ή βασικά διαλύματα το HCOO⁻ που επικρατεί στο διάλυμα δεν προσροφάται λόγω του όμοιου φορτίου που έχει με το αρνητικά φορτισμένο ηλεκτρόδιο. Η δυσκολία αυτή της αναγωγής του HCOOH είχε ως αποτέλεσμα να μην επιχειρείται καθόλου τα τελευταία χρόνια.

Η ηλεκτροχημική αναγωγή του HCOOH προς HCHO, η οποία είναι το πρώτο προϊόν της αναγωγής του, με βάση τη θερμοδυναμική είναι αρκετά εύκολη εφόσον το κανονικό δυναμικό είναι μόνο 0,056 V. Το αντίστοιχο κανονικό δυναμικό για τη μετατροπή της HCHO προς μεθανόλη είναι 0,232 V (Bennett et al., 1980). Παρόλο που οι αντιδράσεις δεν απαιτούν μεγάλη ενέργεια, εν τούτοις η ενέργεια ενεργοποίησης που απαιτείται (υπέρταση) είναι πολύ υψηλή με αποτέλεσμα η μετατροπή αυτή να είναι εξαιρετικά δύσκολη.

Από τις αρχές του 20^{ου} αιώνα (Ellis and McElroy, 1907) έγιναν πολλές προσπάθειες για την αναγωγή του HCOOH, οι οποίες έδειξαν ότι σε κάθοδο κασσίτερου παράγεται μεθανόλη με απόδοση ρεύματος που πλησιάζει το 100% σε μία στενή περιοχή δυναμικού, η ταχύτητα της αναγωγής όμως ήταν μόνο 4 μΑ/cm² (Russell et al., 1977) μια τιμή που είναι πολύ μικρή για βιομηχανική εφαρμογή, δεδομένου ότι για τη βιομηχανική αξιοποίηση της μεθόδου απαιτούνται συνήθως πυκνότητες ρεύματος υψηλότερες από 100 mA/cm². Όλες οι προσπάθειες που έγιναν μέχρι το 1985 ήταν άκαρπες με αποτέλεσμα το θέμα αυτό να εγκαταλειφθεί στη συνέχεια από την επιστημονική κοινότητα. Ο κύριος λόγος για τον οποίο η αναγωγή του HCOOH δεν γίνεται αποτελεσματικά είναι η έκλυση του υδρογόνου από την ηλεκτρόλυση του νερού που είναι ανταγωνιστική της αναγωγής του HCOOH, η οποία μάλιστα επιταχύνεται με την παρουσία του HCOOH (Miles et al., 1984), οδηγώντας σε μικρή %CE.

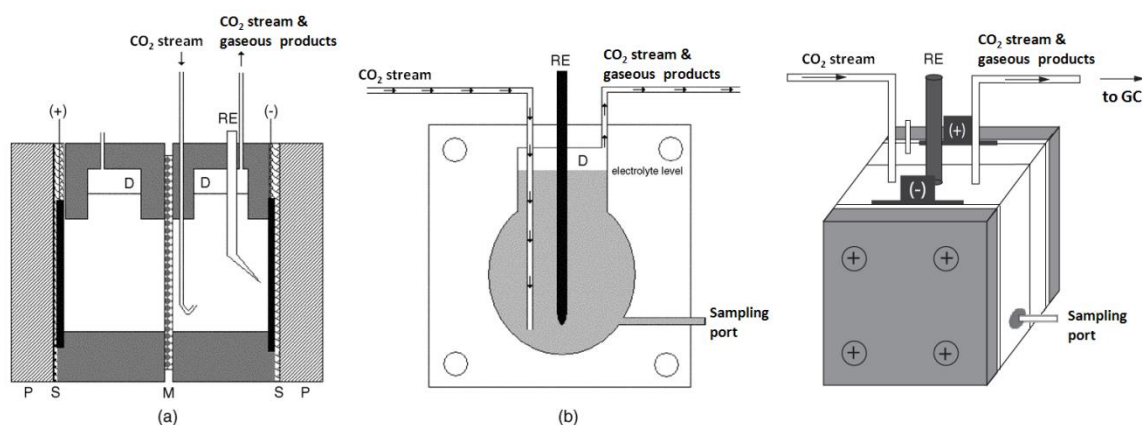
Το κύριο πρόβλημα της αναγωγής είναι ότι η αύξηση της ταχύτητας αναγωγής του HCOOH με το δυναμικό συνοδεύεται από μια μεγαλύτερη αύξηση της ταχύτητας

έκλυσης του υδρογόνου, με συνέπεια να ελαττώνεται η %CE του HCOOH. Για το λόγο αυτό η εργασία στράφηκε στην κατεύθυνση καταστολής της αντίδρασης έκλυσης του υδρογόνου. Για το σκοπό αυτό προστέθηκαν στο διάλυμα ενώσεις που τροποποιούν την αντίδραση έκλυσης του υδρογόνου.

4. Πειραματικό μέρος

4.1. Πειραματική διάταξη

Τα πειράματα έγιναν σε ένα ηλεκτρολυτικό κελί από Teflon Σχήμα 5.1. το οποίο χωρίζονταν με μια μεμβράνη Nafion 117(H⁺form) σε δύο τμήματα όγκου 10 mL το καθένα. Η στεγανότητα του κελιού επιτεύχθηκε με VitonO-rings. Η φαινόμενη επιφάνεια της ανόδου (Pt) και της καθόδου ήταν 7 cm². Το καθοδικό ηλεκτρόδιο λειάνθηκε με γυαλόχαρτο και πλύθηκε με απεσταγμένο νερό. Για την εφαρμογή του δυναμικού χρησιμοποιήθηκε ένας ποτενσιοστάτης/γαλβανοστάτης WenkingPOS 73 (BankElectronic). Για τον έλεγχο του καθοδικού δυναμικού χρησιμοποιήθηκε το ηλεκτρόδιο αναφοράς, το οποίο τοποθετήθηκε κοντά στην κάθοδο ώστε να ελαχιστοποιείται η επίδραση της ωμικής πτώσης τάσεως (IR) μεταξύ ανόδου και καθόδου στη διαφορά δυναμικού μεταξύ καθόδου και ηλεκτροδίου αναφοράς. Ως ηλεκτρόδιο αναφοράς χρησιμοποιήθηκε το κορεσμένο ηλεκτρόδιο Ag/AgCl.



Σχήμα 5.1. Το ηλεκτρολυτικό κελί: (P) μεταλλικές πλάκες, (S) φλάντζα σιλικόνης, (M) μεμβράνη Nafion, (D) νεκρός όγκος, (RE) ηλεκτρόδιο αναφοράς. Η απόσταση του ηλεκτροδίου αναφοράς ήταν 1 mm.

Τα αέρια προϊόντα της αναγωγής H₂, CO, CH₄, C₂H₄ που εξέρχονταν από το ηλεκτρολυτικό κελί, με τη βοήθεια ρεύματος He που είχε σταθερή ροή 6 mL/min. Τα αέρια H₂, CO αναλύθηκαν με αέριο χρωματογράφο τύπου TCD. Τα αέρια CH₄, C₂H₄ καθώς και τα υγρά προϊόντα που παρέμεναν στο κελί (CH₃OH και CH₃CH₂OH) αναλύθηκαν σε χρωματογράφο τύπου FID. Για την ανάκτηση των πτητικών υγρών

προϊόντων (CH_3OH και $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) χρησιμοποιήθηκαν τρεις πλυντρίδες συνδεδεμένες σε σειρά οι οποίες περιείχαν νερό.

4.2. Ανάλυση προϊόντων

Τα προϊόντα CH_4 , C_2H_4 ανιχνεύτηκαν με αέριο χρωματογράφο της εταιρίας Shimadzu, μοντέλο GC-14A στις ακόλουθες συνθήκες. Στον ίδιο χρωματογράφο έγινε και η ανάλυση των υγρών προϊόντων (CH_3OH και $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)

Η δειγματοληψία των αερίων προϊόντων γινόταν στα 25, 80 και 135 min με σύριγγα τύπου Hamilton χωρητικότητας 500 μl ενώ η δειγματοληψία των υγρών προϊόντων γινόταν στα 30, 90 και 150 min με τύπου Hamilton χωρητικότητας 1 μl .

Οι συνθήκες λειτουργίας του χρωματογράφου FID ήταν:

Στήλη : HPPlot-Q , 30m 0,530mm

Θερμοκρασία στήλης : 120 °C

Ανιχνευτής : FID (ιονισμού με φλόγα)

Θερμοκρασία FID : 240 °C

Θερμοκρασία Inj. Port : 235 °C

Τα αέρια προϊόντα H_2 , CO ανιχνεύτηκαν με αέριο χρωματογράφο της εταιρίας AgilentTechnologies, μοντέλο 6920 ενώ η δειγματοληψία γινόταν με σύριγγα τύπου Hamilton χωρητικότητας 500 μl στα 30, 60 και 75 min.

Οι συνθήκες λειτουργίας του χρωματογράφου TCD ήταν:

Στήλες: PorapakQS, 6ft 1/8 in που έφερε τοιχώματα από Teflon και

MolecularSieve 5A 30 m, 0,530 mm συνδεδεμένες σε σειρά.

Θερμοκρασία στήλης : 120 °C

Ανιχνευτής : TCD (θερμικής αγωγιμότητας)

Θερμοκρασία ανιχνευτή : 210 °C

Θερμοκρασία Inj. Port : 150 °C

Ο χρόνος που απαιτείται για τη διέλευση ενός συστατικού από το ένα άκρο της στήλης ονομάζεται χρόνος παραμονής του συστατικού. Η ποσοτική και ποιοτική ανάλυση των προϊόντων έγινε με τη σύγκριση των χρόνων παραμονής με εκείνων γνωστών ενώσεων (Standards).

5. Αποτελέσματα

5.1. Αναγωγή σε ηλεκτρόδιο Cu(88)Sn(6)Pb(6)

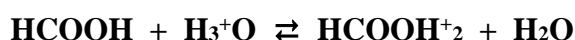
Χρησιμοποιήθηκε αρχικά ηλεκτρόδιο Cu(88)Sn(6)Pb(6) επειδή από την βιβλιογραφία προκύπτει ότι το μόνο μέταλλο κατάλληλο για την αναγωγή του HCOOH είναι ο κασσίτερος (Sn) και τα κράματα του (SrinivasanandSteinberg, 1977). Από την άλλη πλευρά ο χαλκός (Cu) αποδείχτηκε ότι είναι το αποτελεσματικότερο μέταλλο για την αναγωγή του CO₂ (Vayaenas, 2008).

Τα στάδια της αναγωγής του CO₂ είναι:



5.2. Αναγωγή σε όξινο διάλυμα

Στα ισχυρά όξινα διαλύματα το HCOOH πρωτονιώνεται και ενεργεί ως βάση σύμφωνα με την θεωρία Bronsted-Lewry:



Σύμφωνα με την υπόθεση αυτή το πρωτονιομένο μυρμηκικό οξύ (HCOOH⁺) ως θετικά φορτισμένο αναμένεται να προσροφάται ευκολότερα από το ουδέτερο μόριο σε αρνητικά φορτισμένες ηλεκτροδιακές επιφάνειες. Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται η εύκολη προσρόφιση του που είναι το δυσκολότερο στάδιο για την αναγωγή του. Για το λόγο αυτό τα πειράματα έγιναν σε ισχυρά όξινο ηλεκτρολύτη που περιείχε HCl 2M. Θα πρέπει να αναφερθεί ότι οι μέχρι τώρα προσπάθειες που αναφέρονται στη βιβλιογραφία έγιναν σε pH 1 ή μεγαλύτερες τιμές.

5.3. Προϊόντα της αναγωγής και απόδοση ρεύματος

Τα κύρια προϊόντα ήταν η μεθανόλη και η αιθανόλη, καθώς και μικρές ποσότητες μεθανίου και αιθανίου. Όλη σχεδόν η ποσότητα της αιθανόλης παράγονταν στα πρώτα 15 min της ηλεκτρόλυσης, ενώ η ποσότητα των άλλων προϊόντων αυξανόταν σταδιακά με το χρόνο.

Στις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις ισχύει ονόμος του Faraday (Bagotsky, 2006):

$$m = \frac{1 \cdot M_r \cdot Q}{F \cdot n} \quad (6.1)$$

όπου: F: η σταθερά του Faraday (C)

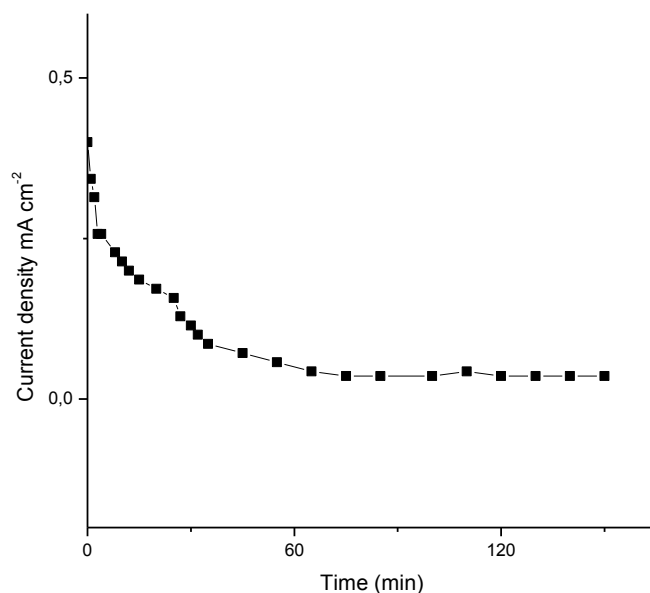
M_r : μοριακό βάρος (g/mol)

n: ο αριθμός των ηλεκτρονίων

Q: φορτίο (C)

Από την εξίσωση (6.1) αναμένεται μια γραμμική σχέση μεταξύ της παραγόμενης ποσότητας κάθε προϊόντος και του φορτίου Q που πέρασε από το ηλεκτρολυτικό κελί. Τα προϊόντα δεν ακολουθούν τη σχέση αυτή. Αυτό μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι έχουμε μια απενεργοποίηση του ηλεκτροδίου.

Το σχήμα 6.1. δείχνει τη μεταβολή της έντασης του ρεύματος συναρτήσει του χρόνου ηλεκτρόλυσης σε δυναμικό -0,8 V. Η ένταση του ρεύματος παρουσίασε μια σχεδόν εκθετική ελάττωση συναρτήσει του χρόνου και αυτό ήταν κοινό χαρακτηριστικό σε όλα τα πειράματά μας. Αυτό δείχνει μια απενεργοποίηση του ηλεκτροδίου, η οποία μπορεί να ερμηνεύσει και το λόγο στον οποίο οφείλονται οι αποκλίσεις από το νόμο του Faraday.



Σχήμα 6.1. Μεταβολή της έντασης του ρεύματος συναρτήσει του χρόνου ηλεκτρόλυσης σε δυναμικό -0,8 V.

Οι αποδόσεις ρεύματος της μεθανόλης και της αιθανόλης ελαττώνονταν σημαντικά με το χρόνο, ενώ των αερίων και κυρίως του μεθανίου και του υδρογόνου αυξάνονταν σημαντικά και αυτό συνηγορεί υπέρ της απενεργοποίησης του ηλεκτροδίου. Οι λόγοι στους οποίους θα μπορούσε να οφείλεται το φαινόμενο αυτό είναι οι ακόλουθοι:

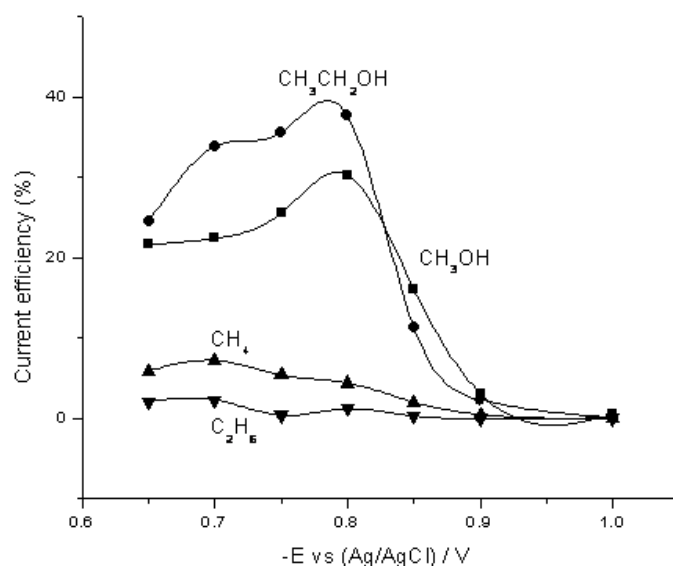
- 1) Απόθεση μεταλλικών ιόντων που περιέχονται στο διάλυμα π.χ. Fe^{+2} ή Pb^{+2} με αποτέλεσμα την αλλοίωση της επιφανειακής του σύστασης που οδηγεί στην απενεργοποίησή του.
- 2) Δημιουργία επιφανειακών ενώσεων οι οποίες δεν ανάγονται περαιτέρω π.χ. απόθεση στοιχειακού άνθρακα με αποτέλεσμα την κάλυψη μεγάλου μέρους της ηλεκτροδιακής επιφάνειας.
- 3) Καθοδική διάβρωση του Sn που περιέχει το ηλεκτρόδιο που οδηγεί στην αποσάθρωσή του, ένα φαινόμενο που είναι γνωστό από πολύ παλιά (Gladyshev, 1975).

Η αύξηση της απόδοσης ρεύματος του υδρογόνου οδηγεί στο συμπέρασμα ότι πιθανότερος λόγος της απενεργοποίησης είναι ο πρώτος λόγος, δηλαδή, η απόθεση μεταλλικών προσμίξεων και κυρίως Fe^{+2} που σύμφωνα με τις εταιρίες παρασκευής περιέχουν τα αντιδραστήρια (HCl και HCOOH). Η απόθεση σιδήρου αναμένεται να αυξάνει την έλκυση υδρογόνου δεδομένου ότι ο σίδηρος έχει μικρότερη υπέρταση υδρογόνου από τον χαλκό και τον κασσίτερο.

5.4. Επίδραση του καθοδικού δυναμικού

Το δυναμικό είναι μια από τις σπουδαιότερες παραμέτρους των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων και παίζει συνήθως ένα ρόλο παρόμοιο με αυτόν της θερμοκρασίας στις κοινές καταλυτικές αντιδράσεις. Πραγματοποιήθηκαν πειράματα στις ακόλουθες τιμές καθοδικού δυναμικού: $-0,65 \text{ V}$, $-0,7 \text{ V}$, $-0,8 \text{ V}$, $-0,85 \text{ V}$ και $-0,9 \text{ V}$ και -1 V . Ο ηλεκτρολύτης ήταν ένα διάλυμα $0,5 \text{ M HCOOH}$ και 2M HCl . Οι καμπύλες της απόδοσης ρεύματος για το καθένα από τα προϊόντα συναρτήσεως του δυναμικού για τα πειράματα αυτά φαίνονται στο σχήμα 6.2. Όπως παρατηρήθηκε από το σχήμα παρουσιάζεται ένα κοινό μέγιστο όλων των προϊόντων της αναγωγής σε δυναμικό $-0,8 \text{ V}$ και στη συνέχεια η απόδοση όλων των προϊόντων σχεδόν

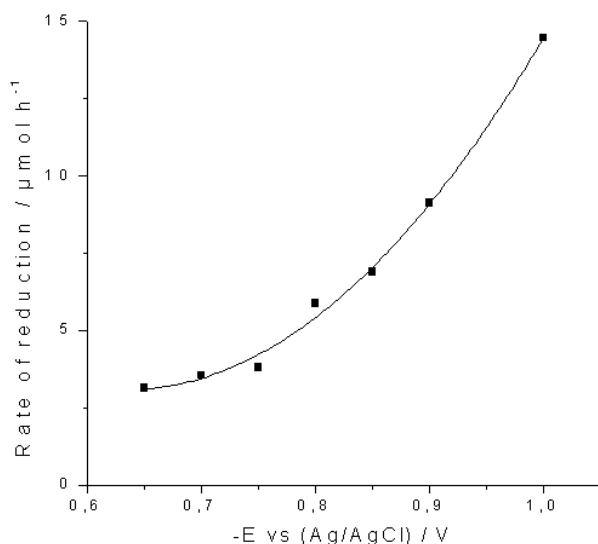
μηδενίζεται με παράλληλη αύξηση της απόδοσης του H_2 . Αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η βέλτιστη περιοχή δυναμικού για την αναγωγή είναι μεταξύ $-0,7$ και $-0,8$ V.



Σχήμα 6.2. Αποδόσεις ρευματος των προϊόντων της αναγωγής συναρτήσει του καθοδικού δυναμικού.

5.4.1. Επίδραση του δυναμικού στο ρεύμα αναγωγής

Το σχήμα 6.3 δείχνει μία εκθετική αύξηση της ταχύτητας αναγωγής του $HCOOH$ με την αύξηση του καθοδικού δυναμικού. Η εκθετική αύξηση είναι αναμενόμενη σύμφωνα με την εξίσωση Butler-Volmer. Το γεγονός ότι η ταχύτητα αυξάνει συνεχώς με την αύξηση του καθοδικού δυναμικού σημαίνει ότι και η προσρόφηση του $HCOOH$ στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου που είναι και το καθορίζον της ταχύτητας της αντίδρασης στάδιο αυξάνει. Αυτό μπορεί να ερμηνευτεί αν δεχθούμε ότι η μορφή του $HCOOH$ που προσροφάται είναι θετικά φορτισμένη ($HCOOH^+$) που είναι σύμφωνο με την αρχική μας υπόθεση.



Σχήμα 6.3. Ταχύτητα αναγωγής συναρτήσει του δυναμικού

5.5. Επίδραση της σύστασης του ηλεκτρολύτη

Για την διερεύνηση της επίδρασης της σύστασης του ηλεκτρολύτη έγιναν πειράματα με διάλυμα 0,5 M HCOOH και 2M HCL που περιείχε ενώσεις που έχουν την ιδιότητα να ελαττώνουν την ταχύτητα της αντίδρασης έκλυσης του υδρογόνου (Hydrogen Evolution Reaction HER) η οποία είναι ανταγωνιστική της αναγωγής του HCOOH. Οι ουσίες που χρησιμοποιήθηκαν είναι η υδροχλωρική χολίνη και διυδροχλωρική N-(1-ναφθυλο) αιθυλενοδιαμίνη.

Στον Πίνακα 6.1. παρουσιάζεται η ταχύτητα αναγωγής του HCOOH σε ηλεκτρολυτικά διαλύματα που περιέχουν τις παραπάνω ουσίες. Στην πρώτη στήλη ο φέρων ηλεκτρολύτης περιέχει μόνο 0.5 M HCOOH και 2 M HCl, ενώ στις επόμενες δυο έχει προστεθεί 0.5 M χλωριδίου της χολίνης και 0.5 M διυδροχλωρικής N-(1-ναφθυλο) αιθυλενοδιαμίνης αντίστοιχα.

Πίνακας 1. Ταχύτητα αναγωγής του HCOOH συναρτήσει του καθοδικού δυναμικού και του φέροντα ηλεκτρολύτη.

Καθοδικό Δυναμικό	Ταχύτητα αναγωγής ($\mu\text{mol h}^{-1}$)		
	0.5 M HCOOH 2 M HCl	0.5 M HCOOH 2 M HCl 0.5 M χλωρίδιο της χολίνης	0.5 M HCOOH 2 M HCl 0.5 M μαμίνης
-0.8V	5.9	8.6	8.8
-0.9V	9.1	15.2	16.4
-1.0V	14.4	19.3	20.5

Όπως παρατηρούμε από τον πίνακα 6.1. η προσθήκη στο διάλυμα των ουσιών αυτών αύξησε την ταχύτητα της αναγωγής κατά 40%.

6. Συμπεράσματα- προτάσεις

Τα σπουδαιότερα συμπεράσματα που προέκυψαν από τα πειραματικά αποτελέσματα είναι τα ακόλουθα:

- Τα κύρια προϊόντα της αναγωγής που βρέθηκαν στα ηλεκτρολυτικά πειράματα ήταν $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, CH_3OH και μικρές ποσότητες CH_4 και C_2H_6 , προϊόντα που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως καύσιμα.
- Η ταχύτητα της αναγωγής και η κατανομή των προϊόντων εξαρτώνται από το καθοδικό δυναμικό.
- Η προσθήκη στο διάλυμα υδροχλωρικής χολίνης και διυδροχλωρικής N-(1-ναφθυλο) αιθυλενοδιαμίνης, ενώσεων που τροποποιούν την αντίδραση έκλυσης του υδρογόνου, οδήγησε σε αύξηση της ταχύτητας της αναγωγής κατά 40%.

Για την περαιτέρω μελέτη του θέματος προτείνονται τα ακόλουθα:

- Μελέτη της αναγωγής σε άλλους ηλεκτρολύτες που περιέχουν άλλα οξέα όπως H_2SO_4 και HClO_4 τα οποία είναι ισχυρότερα οξέα από το HCl .
- Μελέτη της αναγωγής και σε άλλους ηλεκτρολύτες που περιέχουν ουσίες που ελαττώνουν την ταχύτητα της αντίδρασης έκλυσης του υδρογόνου.
- Μελέτη της αναγωγής σε ηλεκτρόδιο με διαφορετική σύσταση Cu-Sn είτε με περισσότερο είτε με λιγότερο Sn.

7. Βιβλιογραφία

ΚΑΠΕ, “Οδηγός Τεχνολογιών Ηλεκτροπαραγωγής από ΑΠΕ”, 2001.

Ζερβός Α., «Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας», Ε.Μ.Π., 2007.

Αναγνώστοπουλος, Α. Κ., « Σύγχρονη Ανόργανη Χημεία – Εφαρμοσμένη », Τρίτος Τόμος, Θεσσαλονίκη (1998).

Αναγνώστοπουλος, Α. Κ., « Σύγχρονη Ανόργανη Χημεία –Ειδικά Κεφάλαια», Δεύτερος Τόμος, Θεσσαλονίκη (1996).

Κατσάνου, Ν. Α, « Φυσικοχημεία – Βασική Θεώρηση », 3^η έκδοση, Εκδόσεις Παπαζήση, Αθήνα (1993).

Κυριάκου Γ. Ζ., « Ηλεκτροχημική αναγωγή του CO₂ σε καθόδους χαλκού και χαλκού – χρυσού», Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πολυτεχνική Σχολή (ΑΠΘ), Θεσσαλονίκη, (1992).

Κούπαρη, Μ. Α., Χατζηγιάννου, Θ. Π., « Ενόργανη Ανάλυση », 2^η έκδοση, Εκδόσεις Μαυρομάτη, Αθήνα (1997).

Hadjipaschalis, I., Poullikkas, A., Efthimiou, V., Overview of current and future energy storage technologies for electric power applications, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 13 (2009) 1513–1522.

Faias, S., Santos, P., Sousa, J., Castro, R., An Overview on Short and Long -Term Response Energy Storage Devices for Power Systems Applications, 2008.

Naish, C., McCubbin, I., Edberg, O., Harfoot, M., “Outlook of energy storage technologies”, 2006.

Austria Energy Agency. Fuel cell Research strategy for Europe. 1998 edition.

Hirschenhofer, J., H. Fuel Cell Status 1994. IEEE AES Systems Magazine Nov. (1994) 10 – 15.

Summers, D.P., Leach S. Freese K.W. Jr., The electrochemical reduction of aqueous carbon dioxide to methanol at molybdenum electrodes with low overpotentials, *J. Electroanal. Chem.*, 205 (1986) 219-232.

Hori, Y., Electrochemical CO₂ reduction on metal electrodes, *Modern Aspects of Electrochemistry*, Volume 42, 2008.

Jitaru, M., Electrochemical carbon dioxide reduction-fundamental and applied topics, *J. Appl. Electrochem.* 27 (1997) 875.

Sanchez-Sanchez, C.M., Montiel, V., Tryk, D.A., Aldaz, A., Fujishima, A., Electrochemical approaches to alleviation of the problem of carbon dioxide accumulation, *Pure Appl. Chem.*, 73(2001) 1917.

Kyriacou G., Anagnostopoulos, Electroreduction of CO₂ on differently prepared copper electrodes: The influence of electrode treatment on the current efficiencies, *J. Electroanal. Chem.*, 322 (1992) 233.

Summers, D.P., Freese, K.W. Jr., Electrochemical reduction of carbon dioxide. Characterization of the formation of methane at ruthenium electrodes in carbon dioxide saturated aqueous solution, *Langmuir*, 4(1988)51.

Kyriacou, G., Anagnostopoulos, Influence CO₂ partial pressure and the supporting electrolyte cation on the product distribution in CO₂ electroreduction, *J. Appl. Electrochem.*, 23(1993) 483.

Bennett, E.M., Eggins, B.R., McNeill, J., McMullan E.A., Recycling Carbon Dioxide from Fossil Fuel Combustion, *Anal. Proc.* 17:356-359 (1980).

Ellis C., McElroy K.P., Process of Reducing Formic Acid. U.S. Patent 867, 575, 262 (1907).

Russell, P.G., Kovac, N., Srinivasan, S., Steinberg, M., The Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide, Formic Acid and Formaldehyde. *J. Electrochem. Soc.* 124:1159-1338 (1977).

Miles, M.H., Fletcher, A.N., McManis G.E., Electrochemical Reduction Reactions Involving Formic Acid. *J. Electroanal Chem.* 163:429-436 (1984).

Schizodimou, A., Kyriacou, G., "Acceleration of the reduction of carbon dioxide in the presence of multivalent cations", *Electrochimica Acta*, 78 (2012) 171– 176.

Kotoulas, I., Schizodimou, A., Kyriacou, G., "Electrochemical reduction of formic acid on a copper-tin-lead cathode", *The Open Electrochemistry Journal*, 2013, 5, 8-12.

Zhang, C.J., Lynch, M., Hu, P., A density functional theory study of stepwise addition reactions in ammonia synthesis on Ru (0001), *Surface Science*, 496 (2002), pp 221-230.

Bagotsky, V., 2006. *Fundamentals of Electrochemistry*. 2nd ed. New Jersey: John Wiley & Sons.

Srinivasan S. and Steinberg M., *J. Electrochem. Soc.* Volume 124(1977) 1329.

Vayenas C., *Modern Aspects of Electrochemistry*. Volume 42 Springer: New York. 2008.

Gladyshev, V., Mechanism of cathodic disintegration of metals, *Appl. Chem.*, 48 (1975) 522.

Frankin, A. A., Influence of cation adsorption on the kinetics of electrode processes, *Trans. Faraday Soc.*, 55 (1959) 156.