**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ**
**«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ**
**імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»**

**Факультет електроніки**

**Кафедра мікроелектроніки**

«На правах рукопису»
УДК _____

До захисту допущено:

Завідувач кафедри

_____ Дмитро ТАТАРЧУК
«___»_____20__ р.

# Магістерська дисертація

**на здобуття ступеня магістра**

**за освітньо-професійною програмою «Мікро- та наноелектроніка»**

**зі спеціальності 153 «Мікро- та наносистемна техніка»**

**на тему: «Воднева енергетика - замкнутий цикл»**

Виконав:
студент II курсу, групи ДП-21мп
Грабар Олександр Олександрович _____

Науковий керівник: проф. каф. МЕ. д.ф.-м.н., с.н.с.
Королюк Дмитро Володимирович _____

Консультант з нормоконтролю: доц.каф.МЕ, к.ф.-м.н., с.н.с.,
Свєчніков Георгій Сергійович _____

Консультант з інформаційних питань: доц.каф.МЕ, к.т.н., доц.,
Діденко Юрій Вікторович _____

Рецензент: Посада, науковий ступінь, вчене звання,
Прізвище, ім’я, по батькові _____

Засвідчую, що у цій магістерській дисертації немає запозичень з праць інших авторів без відповідних посилань.
Студент _____

Київ – 2023 року

**Національний технічний університет України**
**«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»**
**Факультет електроніки**
**Кафедра мікроелектроніки**

Рівень вищої освіти – другий (магістерський)

Спеціальність – 153 «Мікро- та наносистемна техніка»

Освітньо-професійна програма «Мікро- та наноелектроніка»

ЗАТВЕРДЖУЮ
В.о. завідувача кафедри
_____ Дмитро ТАТАРЧУК
«___»_____20__ р.

**ЗАВДАННЯ**
**на магістерську дисертацію студенту**
**Грабару Олександру Олександровичу**

1. Тема дисертації «Воднева енергетика - замкнутий цикл», науковий керівник дисертації Королюк Дмитро Володимирович, проф. каф. МЕ. д.ф.-м.н., с.н.с., затверджені наказом по університету від «___»_____ 20__ р. №_____

2. Термін подання студентом дисертації
_____

3. Об’єкт дослідження

Воднева енергетика

4. Вихідні дані

Квантові обчислення у водневій енергетиці

5. Перелік завдань, які потрібно розробити

1) Дослідити технологію отримання водню, 2) Дослідити системи зберігання водню та енергії 3) Дослідити квантові обчислення в області водневих перетворень 4) Проведення аналізу результатів _____

6. Орієнтовний перелік графічного (ілюстративного) матеріалу
_____

7. Орієнтовний перелік публікацій

8. Консультанти розділів дисертації*

| Розділ | Прізвище, ініціали та посада консультанта | Підпис, дата | |
|---|---|---|---|
| | | завдання видав | завдання прийняв |
| | | | |

9. Дата видачі завдання _____

Календарний план

| № з/п | Назва етапів виконання магістерської дисертації | Термін виконання етапів магістерської дисертації | Примітка |
|---|---|---|---|
| 1. | Огляд літератури | Вересень 2023 | |
| 2. | Дослідження технології отримання водню | Жовтень 2023 | |
| 3. | Дослідження систем зберігання водню та енергії | Листопад 2023 | |
| 4. | Дослідження квантових обчислень в області водневих перетворень | Листопад 2023 | |
| 5. | Аналіз результатів досліджень | Грудень 2023 | |
| 6. | Оформлення магістерської дисертації | Грудень 2023 | |

Студент Олександр ГРАБАР

Науковий керівник Андрій ВОРОНЬКО

* Якщо визначені консультанти. Консультантом не може бути зазначено наукового керівника магістерської дисертації.

# ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ ТА УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ……. 3
ВСТУП……..4
РОЗДІЛ 1. ТЕХНОЛОГІЯ ОТРИМАННЯ ВОДНЮ……... 5
1.1. Загальні передумови використання водню …….. 5
1.2. Отримання водню методом електролізу…..... 7
1.3. Отримання водню за допомогою природних палив……....14
1.4. Отримання водню за допомогою відновлюваних джерел енергії…. 17
1.5. Порівняння методів отримання водню….....19
Висновки до розділу……..22
РОЗДІЛ 2. СИСТЕМИ ЗБЕРІГАННЯ ВОДНЮ ТА ЕНЕРГІЇ……...23
2.1. Класифікація систем зберігання водню.....…… 23
Висновки до розділу……..29
ЛІТЕРАТУРНІ ДЖЕРЕЛА.....……. 30

# ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ ТА УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

AFC – Alkaline fuel cell

АПЕ – Алкалічний паливний елемент

APU – Auxiliary Power Unit

ДДЕА – Допоміжне джерело енергії

CHP – Combined heat and power unit

КБТЕ Когенераційний блок тепла та електроенергії

CHG – Compressed hydrogen gas

СГВ – Скомпресований газ водню

CNG – Compressed natural gas

СПГ – Скомпресований природний газ

EV – Electric vehicle

ЕТЗ – Електротранспортний засіб

LH2 – Hydrogen liquefied

РВ – Рідкий водень

ICE – Internal combustion engine

ДВЗ – Двигун внутрішнього згоряння

GHG – Greenhouse gas

ПГ – Парниковий газ

MeOH – Метанол

Nox – Оксиди нітрогерну

# ВСТУП

З введенням енергетичної трансформації використання водню стало більш розповсюдженим. Спочатку водень розглядався як засіб для енергетики і альтернативне паливо, яке використовувалося разом із відновлювальною енергією для вирішення проблеми вичерпання традиційних джерел енергії та проблеми забруднення, яке виникає внаслідок використання цих джерел.

Водень набуває статусу нового енергетичного вектора поза межами його традиційної ролі і набуває все більшого визнання на міжнародному рівні як життєздатне джерело палива. Серед найбільш потенційних відновлюваних джерел енергії для виробництва водню є сонячна та вітрова енергія. Виробництво $H_2$ з відновлюваних джерел, отриманих з сільськогосподарських або інших відходів, підвищує гнучкість та поліпшує економіку розподіленого та напівцентралізованого реформування з мінімальними або ж жодними викидами парникових газів. Обладнання для електролізу води, яке працює на сонячній або вітровій енергії поза мережею, також може бути використане в віддалених районах, які віддалені від електричної мережі. Кожен метод виробництва водню має технологічні виклики, включаючи тип вихідної сировини, ефективність перетворення і необхідність безпечної інтеграції систем виробництва водню з технологіями очищення та зберігання водню.

# РОЗДІЛ 1. ТЕХНОЛОГІЯ ОТРИМАННЯ ВОДНЮ

## 1.1. Загальні передумови використання водню.

Вважається, що водень є одним з найпоширеніших елементів у всесвіті. Тепловий викид на одиницю маси водню теоретично у три рази більше, ніж у випадку бензину. Крім того, він є чистим, відновлюваним джерелом енергії і під час згоряння виділяє лише водяний пар. Тому воднева енергія є життєздатним рішенням для майбутніх потреб у енергії, враховуючи поточні проблеми з забрудненням навколишнього середовища внаслідок згоряння кам'яновугільних палив; фактично, вона вже є ключовою складовою деяких енергетичних систем. Проаналізовано, що глобальний попит на водень становив 255,3 мільярди кубічних метрів у 2013 році, і до 2025 року зросте до 364,8 мільярдів кубічних метрів [1]. Також, на даний момент понад 90% водню в світі виробляється з кам'яновугільних палив. Водневу енергію можна використовувати у різних формах, включаючи використання в паливних елементах, які можуть досягти високої ефективності перетворення енергії.

Водень виробляється з використанням як відновлюваних, так і невідновлюваних ресурсів за допомогою різних технологічних рішень. Існують технології отримання водню, такі як реформування природного газу, газифікація вугілля і біомаси, розщеплення води електролізом, фотоелектроліз, фотобіологічна продукція, гідротермічний термохімічний цикл і високотемпературне розкладання. Основні методи отримання водню включають процеси електролізу води і природного газу. Зростаючий попит на водень по всьому світу, наприклад, на водневі паливні елементи, робить вирішальним завданням пошуку способів отримання водню з простих і дешевих процесів, тому багато дослідників запропонували інноваційні шляхи.

Розглянемо технології виробництва водню на основі різних джерел енергії, включаючи енергію вітру, сонячну енергію та ядерну енергію, технології виробництва водню на основі біомаси, включаючи розкладання

біомаси за допомогою хімічних, мікробіологічних та електролітичних процесів, що представлені на рис. 1. Загалом, порівняно з іншими методами виробництва водню на основі відновлюваних джерел енергії, виробництво водню за допомогою електролізу біомаси має кілька переваг, включаючи можливість безпосереднього використання сирової біомаси. Крім того, його вплив на навколишнє середовище менший, ніж у інших підходах. Більше того, використання аноду з благородного металу без каталізатора для цього підходу може гарантувати значно менше споживання електроенергії, що робить його перспективним кандидатом для чистого та ефективного виробництва водню в майбутньому.

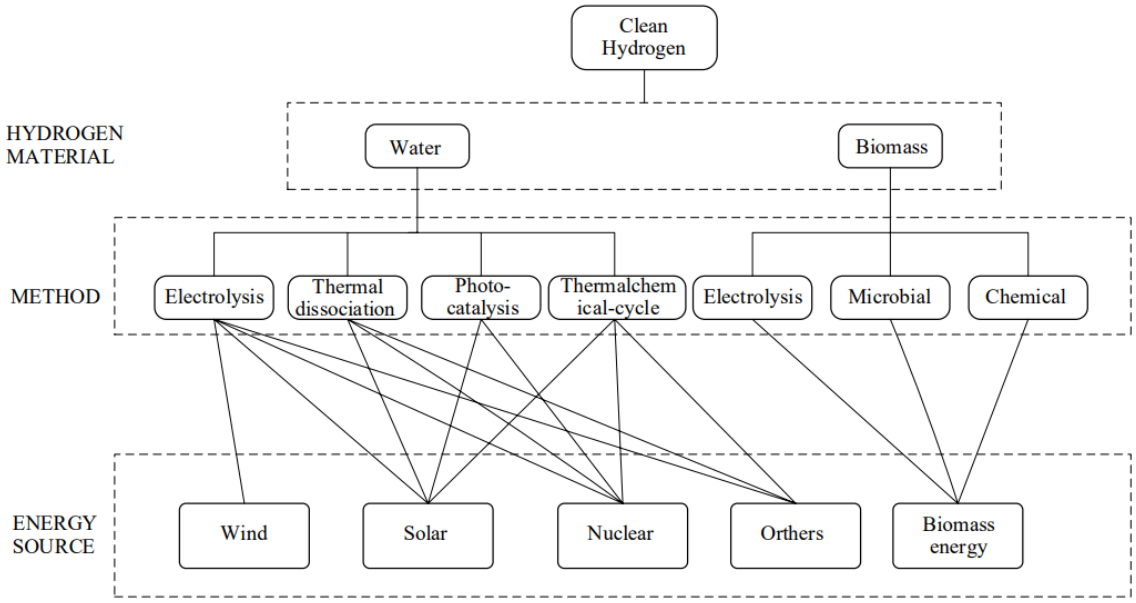


Рисунок 1.1 – Технології виробництва відновлюваного водню [2]

Як видно з діаграми, існує декілька методів отримання водню із води, таких як водний електроліз, водна термалізація, фотокаталітичний розклад води та термохімічний розклад води. Ці методи можуть бути успішно реалізовані, використовуючи відновлювані джерела енергії, такі як вітряна, сонячна та ядерна енергія. Зокрема, тепло, світло чи електроенергія, згенеровані за допомогою цих відновлюваних джерел, можуть бути

використані для виробництва водню. Використання цих джерел енергії для виробництва водню з води розглядається в подальших розділах.

## 1.2. Отримання водню методом електролізу.

В найближчому майбутньому методи отримання водню з використанням вуглецевої сировини стануть основними. Проте сировинні та екологічні обмеження процесу парової конверсії метану спонукають до розробки процесів виробництва водню з води. Серед методів отримання водню з води найбільший інтерес в контексті атомно-водневої енергетики представляють електроліз, термохімічні та термоелектрохімічні цикли.

Електроліз води є найбільш перспективною технологією для отримання водню у майбутньому, хоча в даний час через високі витрати, частка цього методу в світовому виробництві водню не перевищує 5%. Найбільш привабливими особливостями електролізної технології є екологічна чистота (звісно, за умови, що виробництво первинної енергії не супроводжується забрудненням навколишнього середовища), можливість створення установок з широким діапазоном продуктивності (від декількох літрів до сотень м$^3$ водню на годину), простота експлуатації та зручність роботи, висока чистота отриманого водню та наявність цінного бічного продукту - газоподібного кисню. Цей метод знайшов широке застосування в кількох країнах, які мають значні ресурси дешевої гідроенергетики.

Серед різних методів розкладання води (електрохімічний, термічний, термохімічний, біохімічний, фотохімічний тощо) технічно найбільш розвинутий електролітичний метод, який дозволяє виробляти водень з корисним використанням близько 70% витраченої електричної енергії. З подальшим вдосконаленням процесу теоретично можливе підвищення цього показника до 80%, а при високотемпературному електролізі навіть до 80-90%.

В даний час існують три способи реалізації електролітичної технології виробництва водню, які відрізняються типом використовуваного електроліту та умовами проведення електролізу [3]:

Табл. 1.2.1 Способи реалізації електролізної технології виробництва водню

| **Тип електролізера** | **Енергозатрати, $H_2$м$^3$/кВт-год** | **Темпера-тура, К** | **Продуктивність, $H_2$ м$^3$/ч** | **Тиск, МПа** | **ККД, %** |
|---|---|---|---|---|---|
| лужний | 4,5-5,5 | 320-370 | до 500 | 0,1-5 | 50-70 |
| З твердим полімерним електролітом | 3,5-4,5 | 350-370 | до 100 | 0,1-15 | 80-90 |
| З твердим оксидним електролітом | 2,5-4 | 1070-1270 | — | 0,1-3 | >85 |

Лужний електроліз - це процес, при якому електричний струм проходить через розчин електроліту (20-30% розчин КОН або NaOH) від анода до катода, що призводить до утворення газів, а саме водню та кисню, на відповідних електродах:

$$\begin{aligned} &2OH^- \rightarrow 0.5O_2 + H_2O + 2e^- \text{катод} \\ &2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^- \text{анод} \\ &H_2O \rightarrow H_2 + 0.5O_2 \text{сумарна реакція} \end{aligned} \tag{1.1}$$

Особливість процесу лужного електролізу — можливість працювати в широких межах навантаження (починаючи з 20% від номінальної потужності). Дослідження, спрямовані на вдосконалення традиційного процесу електролізу води та підвищення його економічної ефективності, включають розробку електролізерів з твердим полімерним електролітом (ТПЕ). Цей метод виробництва водню має історичні зв'язки з появою перфторованої іонообмінної мембрани "Нафіон" від компанії DuPont.

Слід відзначити, що при певних умовах, крім виробництва водню і кисню, в процесі електролізу води з ТПЕ може виділятися озон. Мембрана таких електролітів - непористий полімер на основі перфторованого вуглецю, що володіє механічною міцністю, хімічною стійкістю і високою електропровідністю. Переносник заряду в таких мембранах є гідратований протон:

$$\begin{aligned} 4H^{+}+4e^{-} &\rightarrow 2H_2\text{катод} \\ H_2O &\rightarrow O_2+4H^{+}\text{анод} \end{aligned} \qquad (1.2)$$

Електролізери з ТПЕ коштують в 5-7 разів дорожче водно-лужних з аналогічними характеристиками, але при цьому вони є екологічно чистими, мають значно менші габаритні характеристики і вимоги до енергозатрат, підвищений рівень безпеки, можливість роботи в нестаціонарних режимах, просте обслуговування і, крім того, дозволяють отримувати стиснуті гази (до 30 атмосфер і більше) безпосередньо в електролізері. Важливою особливістю систем електролізу води з ТПЕ є те, що чистота виробленого водню (а також кисню) відповідає якості газів, необхідних для використання у паливних елементах з ТПЕ, які сьогодні починають впроваджуватися в транспорті та децентралізованій енергетиці (наприклад, чистота водню, отриманого електролізом з ТПЕ, складає не менше 99,98%). Проте самі електролізні системи на основі ТПЕ ставлять високі вимоги до чистоти води, що подається.

Електролізер з катодним каталізатором на основі Pd (включаючи Pd на вуглецевому носії) також має досить хороші характеристики. Робочі характеристики таких електролізерів включають:

- Енергозатрати 3,9-4,1 кВт·год/м$^3$ водню при i = 1 А/см$^2$ і t = 90 °C і напруга на ділянці U = 1,65-1,72 В;
- Чистота водню > 99,98%;
- Виходу по струму для водню > 98% при 1 А/см2;

- Робочий тиск до 30 атмосфер (триває розробка електролізерів, що працюють під тиском до 50 атмосфер);
- Витрати благородних металів 0,3-1,0 мг/см3 на катоді і 1,5-2,0 мг/см3 на аноді;
- Ресурс роботи до 10000 годин.

Як вже було зазначено, важливою є можливість проведення електролізу води з ТПЕ під підвищеним тиском. Дослідження показали, що під час проведення процесу електролізу при підвищеному тиску (до 30 атмосфер) спостерігається покращення вольт-амперних характеристик при робочих густинах струму порівняно з електролізом під атмосферним тиском. Це пояснюється, в першу чергу, зменшенням анодної напруги. Наприклад, при густині струму 2 А/см$^2$ на видиму поверхню напруга електролізу зменшується на 70-80 мВ. Крім того, підвищений тиск дозволяє проводити електроліз при температурі вище 100 °С, тим самим зменшуючи витрати енергії за рахунок зменшення опору мембрани і зниження напруги. Зокрема, при температурі 120 °С і тиску 25 атмосфер при густині струму 1 А/см$^2$ на видиму поверхню напруга на ділянці складала 1,64 В. Теоретичний аналіз дозволяє передбачати, що підвищення тиску призводить до зменшення об'єму газових бульбашок, що виділяються під час електролізу, що, в свою чергу, сприяє покращенню транспорту води, зменшенню омічних втрат в каталітичному шарі і покращенню електричного контакту між каталітичним шаром і колектором струму.

Незважаючи на великий обсяг досліджень і розробок у галузі електролізерів з ТПЕ, висока вартість мембрани (близько 200 доларів за 1 м$^3$ водню при густині струму 1 А/см$^2$), електрокаталізаторів з використанням дорогоцінних металів (Pt, Ir, Ru), високі вимоги до чистоти води та конструкційних матеріалів (головним чином, Ti) призводять до відносно високої вартості електролізерів цього типу. З іншого боку, вартість водню, виробленого методом електролізу, зазвичай становить приблизно 70% від вартості електроенергії, тому зниження енергоспоживання електролізерами з

ТПЕ дозволяє знизити капітальні витрати. Оцінка, проведена при однаковому строку служби (близько 5 років), показує, що вартість водню, виробленого методом електролізу з ТПЕ, навіть менша, ніж вартість водню, виробленого іншими методами.

Важливо зауважити, що при виробництві електролізерів з ТПЕ використовуються ті самі матеріали та технології, що і для паливних елементів з ТПЕ (наприклад, одні й ті ж мембрани, електрокаталізатори на основі металів групи Pt, подібні технології їх синтезу та нанесення і таке інше). З цього погляду існують реальні передумови для зниження вартості електролізерів з ТПЕ, пов'язані з розпочатком широкомасштабного виробництва паливних елементів з ТПЕ. Наприклад, вже сьогодні оптова ціна мембрани "Nation" може бути знижена до 200 доларів за квадратний метр, а очікувана ціна в найближчому майбутньому становитиме менше 200 доларів за квадратний метр (або 50 доларів за 1 м3 / годину виробленого водню при густині струму 1 А/см2).

Аналіз літературних даних і експериментальних результатів дозволяє зробити висновок, що в найближчому майбутньому очікується значний розвиток виробництва електролізерів з ТПЕ, і їх вартість буде наближатися до вартості щелочних електролізерів. Отже, високоефективні електролізери з ТПЕ можуть стати дуже корисними для децентралізованого виробництва водню, його використання в транспортних засобах і енергоустановках на основі паливних елементів.

**Високотемпературний електроліз водяного пару** проводиться в сполуках з твердим електролітом на основі оксидів цирконію, змішаних з додатками в кількості 10-15% (мас.) оксидів деяких елементів для підвищення його електропровідності. До таких оксидів належать оксиди кальцію, ітрія, іттербію, селену, ванадію. Подібний електроліт володіє уніполярною провідністю; струм через нього переноситься іонами кисню, які утворюються при дисоціації води і виділяються воднем на катоді згідно з наступними виразами:

$$H_2O+2e^- \rightarrow O_2+H_2(\text{газ})\text{катод}$$
$$O^{2-} \rightarrow 0.5O_2(\text{газ})+2e^- \qquad (1.3)$$

Водень відводиться з катодного простору разом з незрозчиненим паром. Принципова схема високотемпературного електролізу водяного пару наведена на рис. 1.2. Електролізерна ячейка складається з електролітичної трубки невеликого діаметра (~10 мм) з певною кількістю електродів (наприклад, 20 штук), розташованих на внутрішній (катоди) і зовнішній поверхні трубки (аноди). Окремі електролітичні елементи з'єднані між собою в серію за допомогою провідників першого роду, розміщених в твердому електроліті.

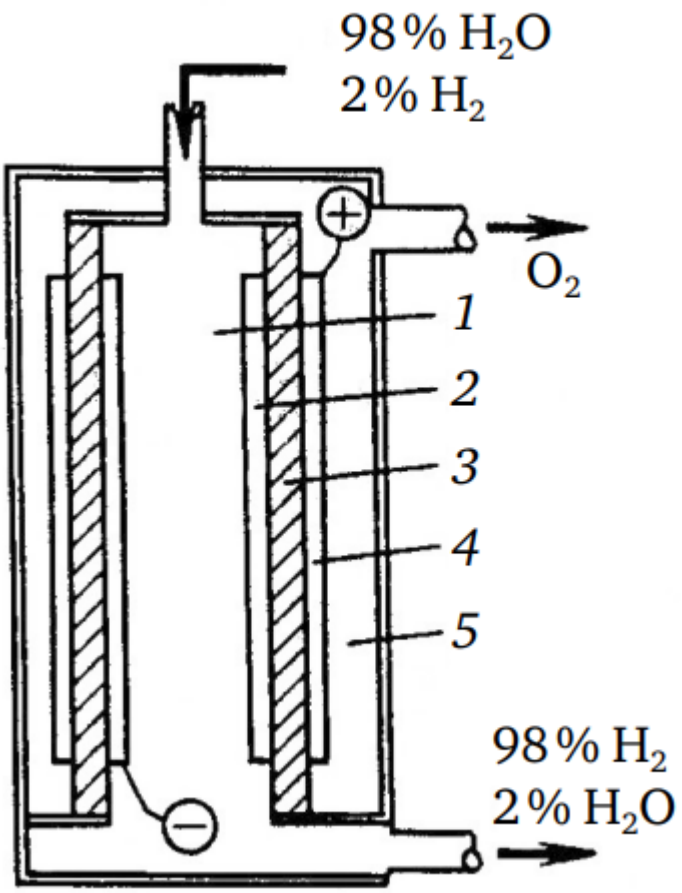


Рисунок 1.2 – Принципова схема комірки для високотемпературного електролізу водяного пару з коаксіальним розташуванням електродів:
1 — катодний простір комірки; 2 — катод; 3 — твердий електроліт на основі оксидів цирконію; 4 — анод; 5 — анодний простір комірки [4]

У ролі катода може використовуватися нікель з додатком 10% (мас.) цирконію, а в ролі анода - кобальтит лантана і празеодима. Суворі умови роботи ускладнюють вибір матеріалів для анода, які витримують анодну поляризацію та створення надійної комірки анод-електроліт-катод, які витримують зміну температури від кімнатної до робочої температури електролізу.

При реалізації цього процесу виникає можливість різкого скорочення споживаної електроенергії на виробництво електролітичного водню шляхом заміни частини електроенергії тепловою енергією, наприклад, від ядерного реактора. Найкраще використання теплової енергії досягається на комбінованій установці, яка поєднує високотемпературний електроліз із системою енергетичної утилізації тепла у паровому котлі та турбогенераторі.

Процес електролізу водяного пару можна проводити при значно нижчому напруги порівняно з електролізом водних розчинів. При високотемпературному електролізі практично напруга вища за термодинамічну рівновагу, і частина електричної енергії, яка витрачається на розкладання, перетворюється в тепло.

Незалежно від способу реалізації, основний внесок у вартість водню, виробленого методом електролізу (70–90%), складають витрати на електроенергію. Таким чином, на відміну від розглянутого методу отримання водню з природного газу, зі збільшенням продуктивності електролізної установки вартість водню суттєво не зменшиться, і основним фактором, який визначає конкурентоздатність електролізера, буде не вартість, а ефективність його роботи (КПД). Тим часом, при наявності дешевої електроенергії (наприклад, у "пікові" періоди її споживання), електролітичне виробництво водню може стати прибутковим.

Під час електролізу вода розпадається на водень і кисень. Як водень, так і кисень знаходять широке використання в сучасній промисловості, проте найціннішим продуктом серед них є водень. Кисень може бути отриманий практично в необмежених кількостях шляхом низькотемпературної екстракції

з повітря. При сучасному рівні технології електролізу води та економіки виробництва водню електрохімічний метод отримання водню та кисню для великих споживачів не може конкурувати з хімічними методами, його частка у виробництві водню зменшилася.

## 1.3. Отримання водню за допомогою природних палив.

**Парова конверсія метану.** Отримання водню з природних органічних палив на сьогоднішній день є найбільш поширеним методом. Основною технологією є парова конверсія метану. Цим методом виробляють приблизно 85% всього водню у світі. Це обумовлено досить високою (понад 80%) ефективністю процесу, його реалізацією на великому виробництві, відносно невисокою (на сьогоднішній день) вартістю і відточеною інфраструктурою для транспортування вихідної сировини. В результаті ця технологія має найнижчу вартість водню порівняно з вартістю водню, отриманого іншими способами. При цьому вартість суттєво зменшується зі збільшенням продуктивності. За даними Міненерго США, в 1995 році вартість водню для великого заводу становила 7 доларів за гігаджоуль [5]. Це еквівалентно вартості 0,24 долара за літр бензину при вартості природного газу 2,30 долара за гігаджоуль (80 доларів за 1000 м$^3$).

Процес відокремлення водню від вуглецевої основи в метані відбувається в трубчастих печах (хімічних парових реформерах) за наявності зовнішнього нагріву при температурах 750-850 градусів Цельсія через стінку труби на каталітичних поверхнях (нікель, корунд та інші). Основні реакції процесу:

$$\begin{aligned} &CH_4+H_2O \leftrightarrow CO+3H_2 \\ &CO+H_2O \leftrightarrow CO_2+H_2. \end{aligned} \qquad (1.3)$$

Перший крок реакції розщеплює метан і водяну пару на водень і монооксид вуглецю (синтез-газ). Після цього "реакція зміщення" перетворює монооксид вуглецю і воду на діоксид вуглецю і водень. Ця реакція відбувається при температурах 200-250 градусів Цельсія. Для здійснення ендотермічного процесу половина вихідного газу піддається спалюванню. З метою зекономити природний газ і зменшити забруднення навколишнього середовища в результаті його згоряння, розробляють технології парової конверсії метану з введенням тепла від високотемпературного гелієвого реактора (ВТГР). Територіальна модель такого комплексу складається з ядерної частини, яка виробляє синтез-газ (суміш $H_2$ і CO), який транспортується до технологічної частини виробництва, де цей газ використовується для виробництва кінцевої продукції.

**Конверсія парокиснем.** Окрім парової конверсії метану (ПКМ), існує конверсія парокиснем, де, разом із гарячою парою, кисень подається в активну зону реактора. Це робить установку дорожчою на 5-10%. Основні реакції процесу залишаються тими ж, що і для ПКМ, але додається окислення метану киснем:

$$CH_4+O_2 \leftrightarrow 2CO+3H_2 \qquad (1.4)$$

Склад реагентів для парокисневої конверсії метану такий, що загальні реакції дають нульовий тепловий ефект. Значущою перевагою парокисневої конверсії порівняно з паровою конверсією метану є те, що передача тепла відбувається безпосередньо, а не через стінку теплообмінника. Використовується більш економічний реактор шахтного типу замість дорогого трубчастого, який використовується в попередньому випадку [6]. Для отримання водню методом парової та парокисневої каталітичної конверсії на нафтопереробних заводах, окрім природного газу, використовуються гази, нафтові залишки або будь-які фракції нафтопродуктів (таблиця 1.3.1).

Табл. 1.3.1 Порівняння характеристик ПКМ та парокисневої конверсії

| **Характеристика** | **ПКМ** | | | | | **Парокиснева конверсія** | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| тиск, МПа | 2—4 | | | | | 2-4 | | | | |
| температура, К | 1000-1100 | | | | | 1000-1300 | | | | |
| ККД, % | 60-65 | | | | | 67-70 | | | | |
| склад синтез-газу, % | $H_2$ | $CO_2$ | CO | $CH_4$ | $N_2$ | $H_2$ | $CO_2$ | CO | $CH_4$ | $N_2$ |
| | 75,5 | 6 | 16 | 1,5 | 0 | 71,5 | 24,4 | 2,4 | 1 | 1 |

Основні недоліки отримання водню з природних палив полягають у викидах в атмосферу великих обсягів $CO_2$, утилізація якого вимагає значних капітальних та експлуатаційних витрат, що значно підвищує вартість кінцевого продукту. Крім того, хоча цей метод ідеально підходить для великомасштабного виробництва, він погано адаптується для установок малої продуктивності, які необхідні для децентралізованого виробництва водню (наприклад, для заправочних станцій, автономних енергетичних систем і т. д.).

Ще одним недоліком цього методу є наявність домішок CO та $CO_2$ в кінцевому продукті, що ставить додаткові вимоги до очищення водню при його використанні в ряді пристроїв (наприклад, в паливних елементах з водно-лужним або твердим полімерним електролітом). З цих причин отримання водню з природних палив зазвичай розглядається як перехідна технологія від існуючої інфраструктури енергетичного ринку до водневої економіки майбутнього. В далекій перспективі, ця технологія, ймовірно, буде витіснятися іншими методами.

**Вугільна газифікація**. Даний метод є найстарішим методом отримання водню. Перший газогенератор був побудований у Великобританії в 1840-х роках XIX століття. Отримання водню з вугілля пов'язане з термічним розкладанням води, а вугілля використовується як енергетичний ресурс і хімічний реагент, при цьому в одному процесі вугілля взаємодіє як з водяним паром, так і з киснем, що становить парокисневу конверсію. Для всіх цих

виробництв характерні великі потужності агрегатів та відсутність обмежень на потоки енергії. Основні реакції процесу вугільної газифікації:

$$\begin{gathered} C+O_2 \leftrightarrow CO_2 \\ C+2H_2O \leftrightarrow CO_2+2H_2 \\ C+H_2O \leftrightarrow CO\ +H_2 \\ C+CO_2 \leftrightarrow 2CO_2. \end{gathered} \tag{1.4}$$

Виробництво синтез-газу може також ґрунтуватися на переробці біомаси та промислово-побутових відходів, що одночасно сприяє вирішенню екологічних питань. Під час термохімічної обробки біомаси вона піддається нагріванню без доступу кисню до температури від 770 до 1070 К, і в результаті цього утворюються водень, метан та оксид вуглецю (див. таблицю 4.2). Для виділення водню з синтез-газу використовуються різні методи, включаючи глибоке охолодження, адсорбцію, абсорбцію, дифузію через мембрани, каталіз та електрохімічну конверсію.

## 1.4. Отримання водню за допомогою відновлюваних джерел енергії

**Отримання водню з біомаси**. Водень може бути вироблений з біомаси термохімічним або біохімічними методами. При термохімічному методі біомасу нагрівають без доступу кисню до температури 500–800 °С (для деревинних відходів), що значно нижче температури процесу газифікації вугілля. У результаті процесу виділяються $H_2$, CO і $CH_4$. Собівартість процесу становить 5–7 доларів за кілограм водню. У майбутньому можливе зниження до 1,0–3,0 доларів. У біохімічному процесі водень виробляють різні бактерії, наприклад, Rodobacter speriodes. Можливе застосування різних ферментів для прискорення виробництва водню з полісахаридів (крохмал, целюлоза), які містяться в біомасі. Процес відбувається при температурі 30 °С при

нормальному тиску. Собівартість водню становить близько 2 доларів за кілограм.

Біохімічне виробництво водню. Багатообіцяючою та перспективною альтернативою промисловим процесам отримання водню є розкладання води з використанням сонячної енергії в процесах фотосинтезу та біоконверсії. Під час фотосинтезу зелені рослини та морські водорості (мікроскопічні одноклітинні рослини) перетворюють вуглекислий газ, воду і сонячне світло (зелений світло з довжиною хвилі 500 нм) на вуглеводи, воду і кисень:

$$CO_2+2H_2O \rightarrow CH_2+H_2O+3/2O_2 \qquad (1.5)$$

Сонячне світло поглинається світлочутливим пігментом, наприклад білком хлорофілу. За допомогою активних центрів цього білка енергія передається електронам, джерелом яких є певна донорна речовина. Потім, так само, як під час фотосинтезу, електрони через проміжні сполуки ферродоксину транспортуються до іонів водню, які відновлюються до молекулярного стану під дією каталізатора біологічного походження:

$$\begin{gathered} 2H_2O+hn \rightarrow O_2+4H^{+}+4e^{-} \\ 4H^{+}+4e^{-} \rightarrow 2H_2 \end{gathered} \qquad (1.6)$$

При вирощуванні морських водоростей як "енергетичного врожаю" необхідно підтримувати високу температуру. Зайве тепло від охолодження ядерного реактора потужністю 100 МВт забезпечує 4047 гектари водоймища з морськими водоростями. Це водоймище призведе до 4,5 кг органічного матеріалу на квадратний метр. Постачання додаткового вуглекислого газу збільшує цей показник на 50%, і 22 680 кг морських водоростей можуть бути розумно перетворені в 10 кВт · год метану.

Фотохімічні процеси, які базуються на використанні сонячної енергії, надають найтриваліше рішення проблеми постачання нашої планети вторинною формою енергії у найбільш екологічно прийнятному вигляді та практично без обмежень за масштабами, тому вони заслуговують на найбільше уваги [6].

## 1.5. Порівняння методів отримання водню

Водень може бути отриманий різними способами з використанням широкого спектру технологій. Деякі з них використовують вже наявні промислові процеси, тоді як інші знаходяться на етапі лабораторних досліджень; деякі можуть бути негайно впроваджені для розвитку систем постачання воднем, тоді як інші вимагають значних досліджень і розробки (таблиця 1.5.1, 1.5.2).

Табл. 1.5.1 Порівняння методів отримання водню

| **Технологія отримання водню** | **Переваги** | **Недоліки** |
|---|---|---|
| Електроліз | Стабільна та комерційно доступна технологія; докладно вивчений промисловий процес, який може бути модифікований; висока чистота кінцевого продукту, зручний для виробництва водню з відновлюваних джерел енергії, компенсує періодичний характер деяких джерел відновлюваної енергії. | Високі енергетичні витрати, конкуренція з прямим використанням відновлюваної електроенергії. |
| Конверсія вуглеводнів | Добре досліджений в широкому масштабі; широко поширений процес; низька вартість продукту. | Маломасштабні пристрої не мають комерційної цінності; кінцевий продукт містить домішки, потрібно проводити газоочищення; викиди |

| | | |
|---|---|---|
| | | вуглекислого газу; вихідне пальне може бути використане безпосередньо. |
| Газифікація твердого палива та біомаси | Технологія добре досліджена для важких вуглеводнів в великих масштабах; може бути використана для твердих і рідких палив; продемонстрована газифікація біомаси. | Маломасштабні пристрої рідко зустрічаються; кінцевий продукт вимагає інтенсивної очистки перед використанням; конкуренція зі синтетичними паливами із біомаси та вугіллям. |
| Термохімічні та комбіновані цикли | Принципово можливе виробництво великих обсягів продукції за низької вартості і без викидів парникових газів для важкої промисловості та транспорту | Процес складний, ще не має комерційної цінності, потребує тривалих досліджень матеріалів та вдосконалення хімічних технологій, а також високотемпературного ядерного реактора (ВТЯР) або сонячних концентраторів. |
| Біохімічні процеси | Потенційно великий ресурс | Маленька швидкість нагромадження водню; потрібні великі площі; найбільш підходячі об'єкти ще не знайдені. |

Табл. 1.5.2 Відношення вартості пального до одиниці отриманої енергії внаслідок його спалювання

| **Паливо** | **Частка вартості палива, %** |
|---|---|
| Природный газ | 48,0 |
| Кам’яне вугілля | 81,5 |
| Сире буре вугілля | 41,0 |
| Сухе буре вугілля | 67,0 |
| Мазут | 63,0 |

Табл. 1.5.3 Вартість тонни товарного водню при великосерійному виробництві різними методами

| **Процес виробництва водню** | **Джерело енергії** | **ККД, %** | **Темпера-тура, К** | **Вартість, тис. доларів/тонна** |
|---|---|---|---|---|
| Парова конверсія | Природний газ | 60-75 | 1100-1300 | 1,2-1,6 |
| Парокиснева конверсія | Природний газ | 67-70 | 1100-1200 | 1,1-1,5 |
| Цільове виробництво на НПЗ | Нефтяні фракції, сухі гази НПЗ | 67-70 | 1100-1200 | 2,0-2,6 |
| З вугільного сировини | Вугілля | 60-80 | 1200-1400 | 2,0-2,4 |
| Лужний електроліз | Електроенергія базисна та провальна | 20-30 | 350 | 3,9-5,1 |
| ТПЕ (твердополімерний електроліт) | | 20-36 | 450 | 2,5-3,2 |
| Лужний електроліз | Електроенергія від сонячних ЕС і ВДЕУ | >7<br>>10 | 350 | 7,0-10,0<br>10,0-30,0 |
| Високотемпературний електроліз | Електроенергія і тепло з АЕС | 40-42 | 1000-1300 | 2,3-3,5 |
| Термоелектрохімічні цикли | Електроенергія і тепло з ВТГР | 35-45 | 1100 | 1,6-6,7 |
| Термохімічні цикли | | >50 | 1100-1300 | 1,5-7,4 |
| Біохімічні процеси | Сонячна енергія | 10< | 310-340 | >12 |

Квантові обчислення відіграють важливу роль у водневій енергетиці, особливо в контексті розвитку нових матеріалів і каталізаторів для водневого виробництва, а також в розробці більш ефективних методів зберігання і транспортування водню. Ось деякі аспекти, де квантові обчислення можуть здійснювати важливий внесок:

**Прогнозування властивостей матеріалів:** Квантові обчислення можуть використовуватися для точного прогнозування електронних та структурних властивостей матеріалів, які використовуються в процесах водневого виробництва. Це може сприяти розробці більш ефективних каталізаторів для водневої електролізу та інших процесів.

**Дизайн каталізаторів:** Квантові обчислення дозволяють вивчати реакційні механізми на атомному рівні, що важливо для розуміння та раціонального дизайну каталізаторів для хімічних процесів, таких як розщеплення води для водневого виробництва.

**Оптимізація структури матеріалів для зберігання водню:** Квантові обчислення можуть бути використані для оптимізації структур матеріалів, призначених для зберігання водню, таких як металеві органічні рамки (Metal-Organic Frameworks, MOFs) або пористі полімери.

**Розуміння квантових ефектів в каталізі:** Квантові обчислення можуть допомогти в розумінні квантових ефектів, які відбуваються на поверхнях каталізаторів, що може бути важливо для вдосконалення ефективності каталізу водневого виробництва.

**Симуляція квантових систем для розв'язання складних завдань:** Квантові обчислення можуть бути використані для симуляції квантових систем, що дозволяє досліджувати фізичні та хімічні властивості матеріалів та процесів, які можуть бути складними для моделювання за допомогою класичних обчислень.

Загалом, квантові обчислення вносять великий внесок у дослідження та розробку нових технологій у сфері водневої енергетики, сприяючи розумінню та оптимізації процесів, які мають велике значення для створення стійких та ефективних систем водневого виробництва.

Квантові структури відносяться до області квантової механіки, яка вивчає властивості та поведінку матеріалів на квантовому рівні. Особливість квантових структур полягає в тому, що їх властивості визначаються квантовими ефектами, які виникають на дуже малих масштабах, порівняно з класичними масштабами, які ми спостерігаємо в повсякденному житті.

Основні аспекти, які роблять квантові структури унікальними, включають:

1. **Квантова невизначеність:** У квантовій механіці частка не має точного положення або імпульсу, але лише ймовірність перебувати в певному стані. Це може призводити до формування квантових точок, дротів або інших об'єктів, де розташування частинок визначається ймовірнісними законами.

2. **Квантові ями:** Це області, де частинка "закрита" і має дискретні енергетичні рівні. Квантові ями використовуються, наприклад, у напівпровідникових пристроях.

3. **Квантові точки:** Це нанометрові об'єкти, розміри яких знаходяться у масштабах довжини хвиль електронів. Вони використовуються в електроніці, освітлювальних технологіях та інших сферах.

4. **Квантові проводники та тунелювання:** В квантових структурах може відбуватися явище тунелювання, коли частинка проходить через бар'єри, які в класичній фізиці вважаються непрохідними.

5. **Квантові області:** Квантові ефекти можуть виникати при дуже низьких температурах, що призводить до утворення квантових рідин чи кристалів.

6. **Суперпозиція та квантовий паралелізм:** Об'єкти можуть існувати у суперпозиції різних станів, що відкриває можливість для квантового паралелізму та розвитку квантових обчислень.

Ці особливості дозволяють створювати нові матеріали та пристрої з унікальними властивостями, які важко або неможливо досягти за класичних умов. Квантові структури мають великий потенціал для розвитку нових технологій у багатьох галузях, включаючи електроніку, обчислення та фотоніку.

**Висновки до розділу:**

Слід відзначити, що з точки зору екології стратегія виробництва водневого палива з копалинних вуглеводнів мало відрізняється від безпосереднього спалювання природних палив. Якщо в останньому випадку шкідливі викиди в атмосферу виникають на стадії використання пального, то в першому ми маємо практично ті ж самі викиди на стадії його виробництва. Тому основними складовими нових технологій виробництва водню з органіки є процеси утилізації супутніх викидів в атмосферу, включаючи $CO_2$. В якості прикладу можна навести останні розробки з парової конверсії вугілля. Крім того, важливим непрямим фактором є підвищення ефективності використання пального, що призводить до менших викидів в атмосферу за того ж обсягу кінцевого споживання енергії, оскільки водневі енергетичні технології мають більший потенціал у цьому відношенні, ніж спалювання копалинних палив.

# РОЗДІЛ 2. СИСТЕМИ ЗБЕРІГАННЯ ВОДНЮ ТА ЕНЕРГІЇ

## 2.1. Класифікація систем зберігання водню

Згідно з класифікацією Департаменту енергетики США, методи зберігання водневого палива можна поділити на 2 групи [7].

Перша група включає фізичні методи, які використовують фізичні процеси, переважно стиснення або охолодження, для перетворення газоподібного водню в компактний стан. Водень, що зберігається за допомогою фізичних методів, складається з молекул $H_2$, які мало взаємодіють з середовищем зберігання. На сьогодні реалізовані такі фізичні методи зберігання водню:

1. Спресований газоподібний водень:
    - Газові балони;
    - Стаціонарні масштабні системи зберігання, включаючи підземні резервуари;
    - Зберігання в трубопроводах;
    - Скляні мікросфери.
2. Рідкий водень: стаціонарні та транспортні кріогенні контейнери.

Друга група включає хімічні методи, в яких зберігання водню забезпечується фізичними або хімічними процесами його взаємодії з деякими матеріалами. Ці методи відрізняються відмінними властивостями молекулярного або атомарного водню у взаємодії з матеріалом середовища зберігання і включають наступні підгрупи:

1. Адсорбційний водень:
    - цеоліти та споріднені сполуки;
    - активоване вугілля;
    - вуглеводневі наноматеріали.
2. Абсорбція в об'ємі матеріалу (металогідріди).

3. Хімічна взаємодія:
    - алонати;
    - фулерени та органічні гідриди;
    - аміак;
    - пориста залізо;
    - водореагуючі сплави на основі алюмінію і кремнію.

Табл. 2.1.1 Питомі показники методів зберігання

| Спосіб зберігання | Питоме споживання енергії, кВт•год/кг $H_2$ | Питомий об'єм зберігання, дм$^3$/кг $H_2$ | Питома маса зберігання, кг/кг $H_2$ |
|---|---|---|---|
| Газоподібний водень при низькому тиску | 0,39 | 1020 | — |
| Газоподібний водень при високому тиску | 0,93 | 81 | 16,0 |
| Водень у гідридах | 1,16 | 22 | 76,9 |
| Рідкий водень | 10,50 | 14 | 7,0 |
| Кріогенна адсорбція | 3,20 | 59 | 20,0 |

**Зберігання газоподібного водню** не є більш складною проблемою, ніж зберігання природного газу. На практиці для цього використовують газгольдери, природні підземні резервуари (водоносні породи, вже видобуті нафтові і газові родовища), а також сховища, створені за допомогою підземних ядерних вибухів. Була доведена можливість зберігання газоподібного водню в соляних кавернах, що формуються шляхом розчинення солі у воді через бурові свердловини.

Для зберігання газоподібного водню при тиску до 100 МПа використовують зварні резервуари з двошаровою або багатошаровою стінкою. Внутрішня стінка такого резервуара виготовлена з аустенітної нержавіючої сталі або іншого матеріалу, сумісного з воднем при високому тиску. Зовнішні

шари виготовлені з високоміцних сталей. Для цих цілей також використовують безшовні товстостінні резервуари з низьковуглецевих сталей, розрахованих на тиск до 40-70 МПа.

Завдяки тому, що газопроводи для природного газу фактично можуть служити необмежений час і можуть бути в будь-який момент використані для транспортування водню та його сумішей, більшість умов, які можуть знадобитися у майбутньому для розподілу водню, вже створені на сьогоднішній день. Водень може стати найбільш дешевим способом передачі енергії на великі відстані.

**Зберігання рідкого водню.** Однією з ключових властивостей водню, яку важливо враховувати при зберіганні його у рідкому стані, є той факт, що він знаходиться в дуже обмеженому діапазоні температур: від точки кипіння при 20 К до точки замерзання при 17 К, коли він переходить у твердий стан. Якщо температура піднімається вище точки кипіння, водень миттєво переходить з рідкого стану у газоподібний.

Для того, щоб уникнути місцевого перегріву, резервуари, які заповнюють рідким воднем, перед цим слід попередньо охолодити до температури, близької до точки кипіння водню, і лише потім можна заповнювати їх рідким воднем [8]. Для цього через систему пропускають охолоджуючий газ, що призводить до значних витрат водню на охолодження резервуара.

Перехід водню з рідкого стану у газоподібний пов'язаний з неминучими втратами від випаровування. Вартість та енергетична вмістимість випарюваного газу значні. Тому організація використання цього газу з економічної та технічної точки зору є необхідною. З погляду безпеки експлуатації кріогенного резервуара, після досягнення максимального робочого тиску в ємності, газовий простір повинен складати принаймні 5%.

До резервуарів для зберігання рідкого водню пред'являються певні вимоги:

- конструкція резервуара повинна забезпечувати міцність і надійність в роботі, тривалу безпечну експлуатацію;
- витрати рідкого водню на попереднє охолодження сховища перед його заповненням рідким воднем повинні бути мінімальними;
- резервуар для зберігання має бути обладнаний засобами для швидкого наповнення рідким воднем і швидкого видавання зберіганого продукту.

Основною частиною кріогенної системи для зберігання водню є теплоізольовані резервуари, маса яких приблизно в 4-5 разів менше на 1 кг зберіганого водню, ніж у разі баллонного зберігання під високим тиском. У кріогенних системах для зберігання рідкого водню на 1 кг водню припадає 6-8 кг маси кріогенного резервуара, і за об'ємними характеристиками кріогенні резервуари відповідають зберіганню газоподібного водню під тиском 40 МПа.

Великі обсяги рідкого водню зберігають у спеціальних сховищах об'ємом до 5 тис. м³. Велике сферичне сховище для рідкого водню об'ємом 2850 м³ має внутрішній діаметр алюмінієвої сфери 17,4 м.

**Гідридна система зберігання водню.** Зберігання водню у вигляді гідридів відкидає необхідність в великих і важких балонах, необхідних для зберігання газоподібного водню у стиснутій формі, або в ускладнених у виробництві та дорогих контейнерах для зберігання рідкого водню. При зберіганні водню у вигляді гідридів об'єм системи зменшується приблизно в 3 рази порівняно з об'ємом зберігання в балонах. Транспортування водню стає простішим. Відпадають витрати на конверсію і зрідження водню.

Водень можна видобути з гідридів металів за допомогою двох реакцій: гідролізу та дисоціації:

$$\begin{gathered} MeH_n + nH_2O \rightarrow Me(OH)_n + nH_2 \\ MeH_n \rightarrow Me + 0.5nH_2 \end{gathered} \qquad (2.1)$$

Методом гідролізу можна отримувати удвічі більше водню, ніж міститься в гідриді. Проте цей процес практично нереверсивний. Метод

отримання водню за допомогою термічної дисоціації гідрида надає можливість створити акумулятори водню, для яких невелика зміна температури і тиску в системі викликає суттєву зміну рівноваги реакції утворення гідрида.

Стаціонарні пристрої для зберігання водню у вигляді гідридів не мають жорстких обмежень за масою і об'ємом, тому обмежуючим фактором вибору конкретного гідрида, ймовірно, буде його вартість. Для деяких напрямків використання може бути корисним гідрид ванадію, оскільки він добре дисоціює при температурі, близькій до 270 К. Гідрид магнію є відносно недорогим, але має високу температуру дисоціації при 560–570 К і високу теплоту утворення [9]. За своєю вартістю досить доступним є залізо-титановий сплав, а гідрид цього сплаву дисоціює при температурах 320–370 К і має низьку теплоту утворення.

Використання гідридів має значущі переваги з точки зору безпеки. Пошкоджений контейнер з гідридом водню є набагато менш небезпечним, ніж пошкоджений резервуар з рідким воднем або резервуар під високим тиском, заповнений воднем.

Важливо враховувати, що зв'язування водню з металом супроводжується виділенням тепла. Процес утворення гідрида з воднем (зарядка) є екзотермічним, а процес вивільнення водню з гідрида (розрядка) є ендотермічним.

**Криоадсорбційне зберігання водню.** Перевага зберігання водню у кріогенно охолоджуваних контейнерах з адсорбуючим матеріалом порівняно зі зберіганням водню у вигляді гідридів полягає в тому, що кількість збереженого водню на одиницю маси адсорбента у випадку кріоадсорбції більша, ніж у випадку гідридного зберігання. Крім того, вартість одиниці маси адсорбента значно менша.

Вартість одиниці маси адсорбента менше, ніж вартість одиниці маси металевих сплавів, які використовуються для гідридного зберігання водню. Чим нижча температура кріоадсорбції, тим більший об'єм адсорбента, що

компенсує вищі витрати на охолодження водню. Реальна температура роботи кріоадсорбера знаходиться в діапазоні від 65 до 78 К. Надлишковий тиск при адсорбції становить приблизно 4,2 МПа, а при десорбції - 0,2 МПа [10].

Найкращим адсорбентом є активований вугіль з низькою щільністю та найбільш ефективною пористістю. Об'єм зберігання криогенно охолодженого активованого вугілля досягає 68 г/кг адсорбента при температурі 78 К і зростає до 82 г/кг при 65 К.

За масовими характеристиками ця система зберігання перевершує системи зберігання водню в балонах під тиском і металогідриди, але по об'ємним характеристикам поступається металогідридним і криогенним системам зберігання.

**Висновки до розділу:**

Краща система зберігання водню залежить від конкретного застосування і вимог. Для великих обсягів та далекого транспортування рідкий водень може бути оптимальним вибором, оскільки він має високу ємність. Для деяких застосувань, де важлива безпека та простота транспортування, системи зберігання в гідридній формі можуть бути практичними. Зберігання в газоподібному стані під високим тиском зручне для малих масштабів та коротких відстаней, але вимагає великих тискових систем. Криоадсорбційне зберігання може бути використано для поєднання високої ємності з роботою при низьких температурах. Таким чином, найкращий вибір залежить від конкретного контексту та вимог.

## ЛІТЕРАТУРНІ ДЖЕРЕЛА

1. Wang, Mengjiao; Wang, Guizhou; Sun, Zhenxin; Zhang, Yukui; Xu, Dong (2019). Review of renewable energy-based hydrogen production processes for sustainable energy innovation. Global Energy Interconnection, 2(5), 436–443. doi: 10.1016/j.gloei.2019.11.019

2. Abdallah Khellaf. Advances in Renewable Hydrogen and Other Sustainable Energy Carriers Edition Springer; 1st ed. 2021 edition (August 20, 2020) 535p.

3. Kim KC. A. Review on design strategies for metal hydrides with enhanced reaction thermodynamics for hydrogen storage applications. Int J Energy Res 2018; 42: 1455–68.

4. Srinivasan S, Rivera L, Escobar D, Stefanakos E. Light weight complex metal hydrides for reversible hydrogen storage. Adv Appl Hydrogen and Engineering Systems in the Automotive Industry. 2021:1-11.

5. Wu B, Lin R, O'Shea R, Deng C, Rajendran K, Murphy JD. Production of advanced fuels through integration of biological, thermo-chemical and power to gas technologies in a circular cascading bio-based system. Renew Sustain Energy Rev. 2021; 135:110371.

6. Hirscher M. Handbook of Hydrogen Storage. Federal Republic of Germany:WILEY-VCH Verlag GmbH & co; 2010.

7. Pimm AJ, Cockerill TT, Gale WF. Energy system requirements of fossil-free steelmaking using hydrogen direct reduction. J Clean Prod. 2021; 312:127665.

8. Züttel A. Hydrogen storage methods. Naturwissenschaften. 2004; 91: 157-172.

9. Koultoukis ED, Gkanas EI, Makridis SS, Christodoulou CN, Fruchart D, Stubos AK. High-temperature activated AB2 nanopowders for metal hydride hydrogen compression. Int J Ener Res. 2014; 38: 477-486.

10. Moradi, Ramin; Groth, Katrina M. (2019). Hydrogen storage and delivery: Review of the state of the art technologies and risk and reliability analysis.

International Journal of Hydrogen Energy, (), S0360319919309656–. doi:10.1016/j.ijhydene.2019.03.041

11. Rivard, Etienne; Trudeau, Michel; Zaghib, Karim (2019). Hydrogen Storage for Mobility: A Review. Materials, 12(12), 1973–. doi:10.3390/ma12121973