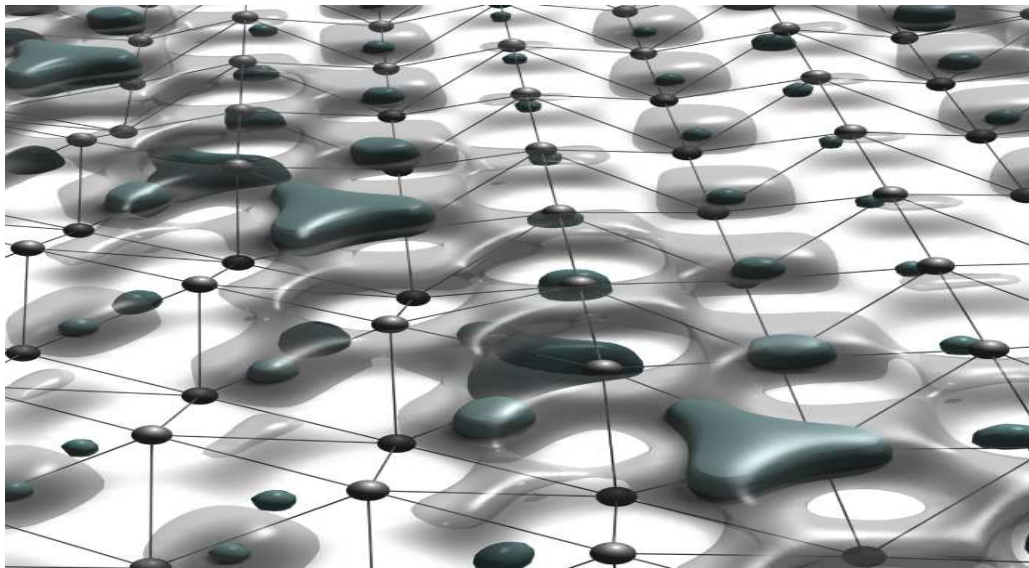


Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας
Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών

Αλεξάνδρα Α. Ιωαννίδου

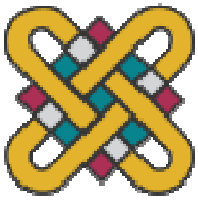
Περιβαλλοντολόγος

*«Μέθοδοι Αποθήκευσης Υδρογόνου Σε Προηγμένα
Υλικά»*



Διδακτορική Διατριβή

Κοζάνη 2011



Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας

Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών

Αλεξάνδρα Α. Ιωαννίδου

Περιβαλλοντολόγος

*«Μέθοδοι Αποθήκευσης Υδρογόνου Σε Προηγμένα
Υλικά»*

Υποβλήθηκε στο Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, του Πανεπιστημίου Δυτικής
Μακεδονίας

Ημερομηνία προφορικής εξέτασης: 15/04/2011

Τριμελής Συμβουλευτική Επιτροπή

Ευστάθιος Κικκινίδης, Καθηγητής Παν. Δυτικής Μακεδονίας (Επιβλέπων)

Αθανάσιος Στούμπος, Ερευνητής Α' ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος»

Ιωάννης Μπάρτζης, Καθηγητής Παν. Δυτικής Μακεδονίας

Επταμελής Εξεταστική Επιτροπή

Ευστάθιος Κικκινίδης, Καθηγητής Παν. Δυτικής Μακεδονίας (Επιβλέπων)

Αθανάσιος Στούμπος, Ερευνητής Α' ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος»

Ιωάννης Μπάρτζης, Καθηγητής Παν. Δυτικής Μακεδονίας

Θεόδωρος Στεριώτης, Ερευνητής Α' ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος»

Γεώργιος Μαργέλλος, Επίκουρος Καθηγητής Παν. Δυτικής Μακεδονίας

Σοφοκλής Μακρίδης, Λέκτορας Παν. Δυτικής Μακεδονίας

© Αλεξάνδρα Α. Ιωαννίδου

© Π.Δ.Μ

«Μέθοδοι Αποθήκευσης Υδρογόνου Σε Προηγμένα Υλικά»

ISBN



*Στην οικογένεια μου και στους φίλους μου
που ήταν δίπλα μου σε όλες τις στιγμές.*

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα μου κ. Ευστάθιο Κικκινίδη, Καθηγητή του τμήματος, που μου έδωσε την ευκαιρία να ενταχθώ στο χώρο της έρευνας με ένα τόσο ενδιαφέρον θέμα, όπως αυτό της αποθήκευσης υδρογόνου σε προηγμένα υλικά. Μέσα από τη συνεργασία μας η ερευνα αποτέλεσε ένα πλούσιο ταξίδι με πολλές εμπειρίες και εφόδια. Γνώρισα αξιόλογους ανθρώπους, με τους οποίους πιστεύω ότι θα συνεχίσω την έρευνα μου και μετά τη διατριβή αυτή. Μέσα σε αυτούς ήταν και ο κ. Σοφοκλής Μακρίδης, Λέκτορας του τμήματος, ο οποίος με στήριξε σε όλη τη διάρκεια της διδακτορικής διατριβής. Οι ατελείωτες συζητήσεις τόσο για τη δημιουργία και το στήσιμο του εργαστηρίου όσο και σε πολλά άλλα θέματα καθώς και όλη η βοήθεια που μου προσέφερε όχι μόνο στην εργαστηριακή μου δραστηριότητα, αλλά και σε θεωρητική βάση ήταν καταλυτική. Μοιράστηκε τις γνώσεις του μαζί μου, τις αγωνίες και τα άγχη μου και τον ευχαριστώ πολύ για αυτό.

Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Αθανάσιο Στούμπο Ερευνητή Α' του Ερευνητικού Κέντρου ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» που συμμετείχε στην συμβουλευτική τριμελή μου επιτροπή και με τίμησε με την εμπιστοσύνη του σε όλη τη διάρκεια της ερευνητικής μου δραστηριότητας. Επιπρόσθετα, με βοήθησε οικονομικά μέσα από ερευνητικά προγράμματα των οποίων ήταν επιστημονικά υπεύθυνος, δίνοντας μου τη δυνατότητα να συμμετέχω σε διεθνή συνέδρια αλλά να επισκεφτώ και εργαστήρια στο εξωτερικό κερδίζοντας περισσότερες γνώσεις στο αντικείμενο έρευνας μου αλλά και γνωρίζοντας νέες ερευνητικές ομάδες. Ευχαριστώ επίσης και τον Θεόδωρο Στεριώτη, Ερευνητές Α' του Ερευνητικού Κέντρου ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» για την συνεργασία μας καθ' όλη τη διάρκεια της διατριβής μου καθώς και για την τιμή που μου έκανε να δεχθεί να είναι στην επταμελή μου επιτροπή.

Ευχαριστώ τον κ. Ιωάννη Μπάρτζη, Καθηγητή του τμήματος που συμμετείχε στην συμβουλευτική τριμελή μου επιτροπή και τον κ. Γεώργιο Μαρνέλλο Επίκουρο Καθηγητή του τμήματος ο οποίος δέχθηκε να είναι στην επταμελή μου επιτροπή.

Ευχαριστώ πολύ για την πολύτιμη συνεργασία τους αλλά και τη φιλοξενία τους τον κ. Albert Prodan, Επιστημονικό Συνεργάτη του Ινστιτούτο Jožef Stefan στη Σλοβενία και τους συνεργάτες του Erik Zupanik και Gregor Karun, για τη συμβολή τους στις πειραματικές μετρήσεις με τη χρήση HR-SEM και STM.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω την Δρ. Ελένη Παυλίδου, Επίκουρο Καθηγήτρια του τμήματος Φυσικής Α.Π.Θ. για την πολύτιμη βοήθεια της πάνω στην

ανάλυση του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) και που με τίμησε με το να είναι μέλος της επταμελούς μου επιτροπής.

Ευχαριστώ πολύ τον κ. Γεώργιο Βουρλιά, Επίκουρο Καθηγητή (υπό διορισμό) του τμήματος Φυσικής Α.Π.Θ. για τη συμβολή του στις μετρήσεις ακτίνων-Χ, τον κ. Μαργαρίτη Γκιόκα, Ερευνητή, του Ινστιτούτου Επιστήμης Υλικών, ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» για την πραγματοποίηση ακτίνων Χ και SEM και τον Δρ. Κυριάκο Πανόπουλο για την παραχώρηση των ακτίνων Χ στο ΙΤΕΣΚ, ο οποίος με όρισε και ως κύριο αναλυτή του εργαστηρίου.

Ευχαριστώ πολύ επίσης, τον κ. Χριστόδουλο Χριστοδούλου και την εταιρεία Hystore Technologies Ltd που εδρεύει στη Λευκωσία της Κύπρου για τις μετρήσεις απορρόφησης/εκρόφησης υδρογόνου σε δεξαμενές.

Επίσης ευχαριστώ τον Lars Röntzsch, διευθυντή ομάδας στον Τομέα Αποθήκευσης Υδρογόνου του Ινστιτούτου Παραγωγής και Προηγμένων Υλικών, IFAM στην Δρέσδη.

Να ευχαριστήσω από καρδιάς τους φίλους και συναδέλφους μου Ελπίδα Σαμαρά, Κρύστη Καλημέρη, Ελένη Βακουφτού, Τάσο Κοπανίδη, Κώστα Ορδουμποζάνη, για την ψυχολογική συμπαράσταση, αλλά και τις ωραίες στιγμές, καθώς έζησαν την κάθε αγωνία, προβληματισμό και χαρά μου, μοιραστήκαμε τον ίδιο χώρο εργασίας και ανταλλάξαμε απόψεις και σκέψεις.

Σε όλη όμως αυτή την πορεία μου, με άκουσαν και με στήριξαν σε κάθε δυσκολία οι φίλες μου Αγγελική και Ρένα που η απόσταση δεν φάνηκε να αποτελεί εμπόδιο για να είναι κοντά μου σε όλους μου τους προβληματισμούς καθώς επίσης και η φίλη μου Τζουλιάννα, η οποία αποτέλεσε το στήριγμα μου στην Κοζάνη από την ημέρα που την γνώρισα και για αυτό κατέχουν ξεχωριστή θέση στην καρδιά μου και τις ευχαριστώ πολύ για αυτό.

Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ στους γονείς μου, Αγησίλαο και Ευγενία, για την αγάπη τους, την ηθική, ψυχολογική υποστήριξη και οικονομική ενίσχυση και τις πολύτιμες συμβουλές τους καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου και φυσικά στις δυο αγαπημένες αδερφές μου, Ουρανία και Μαρία, που ήταν πάντα δίπλα μου σε κάθε μου βήμα κάνοντας εποικοδομητικές συζητήσεις και βρίσκοντας πάντα λύση σε όλους μου τους προβληματισμούς.

Περίληψη

Τα περιβαλλοντικά προβλήματα λόγω της των αερίων θερμοκηπίου και η ταυτόχρονη μείωση ορυκτών καυσίμων, έχουν οδηγήσει στην εντατική έρευνα για εναλλακτικά, φιλικά προς το περιβάλλον, καύσιμα. Η αύξηση του παγκόσμιου πληθυσμού και οι εκπομπές αερίων που παράγονται από τα συμβατικά καύσιμα, επιβάλλουν την αντικατάστασή τους από τα καθαρότερα καύσιμα όπως το υδρογόνο.

Στην παρούσα διατριβή μελετήθηκε η αποθήκευση υδρογόνου σε προηγμένα υλικά. Η έρευνα εστιάστηκε στη σύνθεση και στο χαρακτηρισμό μεταλλικών υδριδίων δομής AB_2 και συγκεκριμένα ενώσεων με βάση το ζιρκόνιο (Zr). Κύριος σκοπός αυτής της έρευνας αποτέλεσε η εύρεση κατάλληλης ένωσης ώστε να επιτευχθεί η μεγαλύτερη δυνατή αντιστρεπτή χωρητικότητα αποθήκευσης υδρογόνου για σταθερές εφαρμογές.

Στο πρώτο κεφάλαιο το οποίο είναι το εισαγωγικό, γίνεται αναφορά στο περιβαλλοντικό πρόβλημα που υφίσταται λόγω της αυξημένης εκπομπής αέριων ρύπων και στην ανάγκη για στροφή σε ήπιες και ανανεώσιμες μορφές ενέργειας, ενώ γίνεται αναφορά στην πρώτη χρήση του υδρογόνου ως ενεργειακός φορέας.

Στο δεύτερο κεφάλαιο αναφέρονται τα γενικά χαρακτηριστικά του υδρογόνου, οι φυσικές και χημικές ιδιότητες. Στη συνέχεια, στο τρίτο κεφάλαιο προσδιορίζονται οι μέθοδοι αποθήκευσης υδρογόνου και τα υλικά που χρησιμοποιούνται ως σήμερα για να επιτευχθεί η αποθήκευση.

Στο τέταρτο κεφάλαιο, παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά των κρυστάλλων, τα κρυσταλλικά συστήματα που έχουν αναγνωριστεί ως τώρα, οι κύριες δομές των διαμεταλλικών υλικών αποθήκευσης υδρογόνου, ενώ γίνεται αναφορά στη διεθνή βιβλιογραφία για το τι έχει μελετηθεί ως τώρα στις συγκεκριμένες ενώσεις.

Στο πέμπτο κεφάλαιο περιγράφονται τα κύρια χαρακτηριστικά των μεταλλικών υδριδίων, οι θερμοφυσικές ιδιότητες τους, οι κρυσταλλικές δομές που ακολουθούν καθώς επίσης και οι παράμετροι που λαμβάνονται υπόψη για τη δημιουργία τους. Εκτενής αναφορά γίνεται και για τα συστήματα των μεταλλικών υδριδίων που έχουν αναπτυχθεί ως σήμερα.

Στο έκτο κεφάλαιο και έβδομο κεφάλαιο, αναφέρονται οι τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν για τον χαρακτηρισμό των διαμεταλλικών ενώσεων και οι μέθοδοι που ακολουθήθηκαν για να προσδιοριστούν οι ισόθερμες καμπύλες απορρόφησης/εκρόφησης του υδρογόνου.

Στο όγδοο κεφάλαιο, έχουμε περάσει στο πειραματικό μέρος, όπου παρουσιάζεται ο τρόπος παρασκευής των δειγμάτων και τα αποτελέσματα χαρακτηρισμού και ανάλυσης τους. Μελετήθηκαν οι ενώσεις με στοιχειομετρία $Zr_{1-x}Ti_xCr_{2-y-z}V_yNi_z$ όπου $x=0, 0.1$ και 0.2 , $y,z=0.4$ και 0.8 . Η ανάλυση Rietveld των διαγραμμάτων περίθλασης ακτίνων Χ έδειξε ότι οι ενώσεις αυτές ακολουθούν ένα πολυφασικό σύστημα, με κύριες δομές την εξαγωνική δομή Laves (C14) και την κυβική δομή (C15). Σε απόλυτη συμφωνία ήρθαν και τα αποτελέσματα της μελέτης των εικόνων ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της μικροδομής. Οι φάσεις που βρέθηκαν στην επιφάνεια των υλικών είναι η εξαγωνική C14 που αποτελεί και την κύρια φάση και εμφανίζεται με το γκρι χρώμα ενώ άλλες φάσεις διακρίνονται με διάφορες διαβαθμίσεις του γκρι.

Μετά τον χαρακτηρισμό των ενώσεων με τις μεθόδους που αναφέρθηκαν παραπάνω, ακολούθησε η μελέτη της ικανότητας απορρόφησης/εκρόφησης του υδρογόνου σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος με δυο μεθόδους, την ογκομετρική και τη σταθμική. Στην ογκομετρική μέθοδο, τα δείγματα αρχικά ενεργοποιήθηκαν στους $150\text{ }^\circ\text{C}$ με σκοπό να απομακρυνθούν ακαθαρσίες και οξείδια ώστε να ελευθερωθούν οι ενδόθετες θέσεις που καταλαμβάνει το υδρογόνο. Οι ισόθερμες καμπύλες απορρόφησης/εκρόφησης μετρήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου. Τα δείγματα τα οποία έδωσαν τη μεγαλύτερη αντιστρεπτή χωρητικότητα υδρογόνου ακολουθούν τη στοιχειομετρία $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.8}V_{0.8}Ni_{0.4}$ και $Zr_{0.8}Ti_{0.2}Cr_{0.8}V_{0.8}Ni_{0.4}$ με ποσοστό 1.25 %κ.β. και 1.16 %κ.β., αντίστοιχα.

Λόγω της ιδιαίτερης μορφολογίας της αλλά και της μεγάλης χωρητικότητας αποθήκευσης, η ένωση με στοιχειομετρία $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.8}V_{0.8}Ni_{0.4}$ μελετήθηκε περαιτέρω με τη μέθοδο Σαρωτικής Μικροσκοπίας Σήραγγας (STM) και τη σταθμική μέθοδο αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων της μικροσκοπίας έδειξαν την ύπαρξη στρόγγυλων συσσωματωμάτων διαμέτρου 5 nm και την ύπαρξη ενός συνόρου μεταξύ δυο μεγάλων τομέων. Η μέτρηση ισόθερμων καμπυλών με τη σταθμική μέθοδο έδειξε ότι σε θερμοκρασία περιβάλλοντος μπορεί να επιτευχθεί μέγιστη απορρόφηση περίπου 4 %κ.β. ενώ αντιστρεπτά εκροφάται περίπου το 2.3 %κ.β..

Τέλος, με σκοπό να μελετηθεί η εφαρμογή των υλικών σε πραγματικές διαστάσεις, χρησιμοποιήθηκε μεταλλική δεξαμενή, όπου σε θερμοκρασία $25\text{ }^\circ\text{C}$ και πίεση 12bar το δείγμα απορρόφησε περίπου 328 λίτρα υδρογόνου ενώ κατά την εκρόφηση απελευθερώθηκαν 280 λίτρα υδρογόνου ποσοστό περίπου 1.1 %κ.β. σε χρόνο 120 λεπτών.

Στο ένατο κεφάλαιο, αναφέρονται οι εφαρμογές οι οποίες χρησιμοποιούν τα μεταλλικά υδρίδια ως μέσο αποθήκευσης υδρογόνου στον τομέα της βιομηχανίας.

Στο δέκατο κεφάλαιο, ολοκληρώνετε η διατριβή αυτή με τα συμπεράσματα που προέκυψαν από την μελέτη των μεταλλικών υδριδίων δομής AB_2 . Τα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν, έδειξαν ότι με τις απαραίτητες υποκαταστάσεις στη συγκεκριμένη δομή, μειώνοντας το κόστος των υλικών που χρησιμοποιούνται μπορούν να δημιουργηθούν κατάλληλες στοιχειομετρίες οι οποίες έχουν μεγάλη ικανότητα αντιστρεπτής αποθήκευσης υδρογόνου σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε μεγάλες εγκαταστάσεις.

Abstract

Environmental problems related to the emission of greenhouse gases in conjunction with the depletion of fossil-fuel natural resources, have led to intensive research on alternative, environmentally friendly, fuels. The simultaneous growth of the world population and air-pollutant emissions produced by conventional fuels, impose their replacement by cleaner fuels such as hydrogen.

In the present thesis was studied the storage of hydrogen in advanced materials. The research was focused in the composition and characterization of metal hydrides of structure AB_2 and more specific in Zr-based materials. The purpose of this research was focused in the development of suitable compounds capable to absorb/desorb large quantity of hydrogen for portable applications.

In the first chapter which is the introduction chapter, the environmental problem that exists because of the increased gas emissions of pollutants and the need for turn in soft and renewable forms of energy, is mentioned.

In chapter two are reported the general characteristics of hydrogen, the natural and chemical properties, while in the third chapter are determined the methods of hydrogen storage and the materials that are used until today in order to achieve storage.

In chapter four, the characteristics of crystals and crystal systems are described, the main structures of Intermetallic compounds for hydrogen storage, whereas international bibliography is reported for what it has been studied until now in the particular materials.

In the fifth chapter are reported the main characteristics of metal hydrides, their thermophysical properties, the crystal structures as well as the parameters that are taken into consideration for their creation. Extensive report becomes also for the systems of metal hydrides that have been developed until today.

Chapter seven and eight, are describing the techniques that were used for the characterization of intermetallic compounds and the methods that were followed in order to determine the pressure/composition isotherms of hydrogen, are reported.

In the eighth chapter, we continued to the experimental part, where the preparation of the samples and the results of characterization and their analysis are presented. We studied the compounds with stoichiometry $Zr_{1-x}Ti_xCr_{2-y-z}V_yNi_z$ where $x=0, 0.1$ and 0.2 , $y,z =0.4$ and 0.8 . Rietveld analysis of X-ray diffraction diagrams showed that this materials follow a multiphase system, with main structures the hexagonal Laves phase (C14) and cubic Laves phase (C15). Scanning electron microscopy was also used for the

determination of microstructure. The results from this study also came in absolute agreement with xrd results where C14 constitutes the main phase and is presented with grey colour while other phases are distinguished with various gradations of grey.

After the characterization of the materials with the methods reported above, next step was the study of hydrogen absorption/desorption capacity in ambient pressure and temperature, with two methods, volumetric and gravimetric. In the volumetric method, the samples initial were activated in the 150°C in order to remove impurities and oxides and release the interstitial sites occupied by hydrogen. Pressure/composition curves were measured in room temperature. The samples with the larger amount of hydrogen capacity where the ones with stoichiometry $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.8}V_{0.8}Ni_{0.4}$ and $Zr_{0.8}Ti_{0.2}Cr_{0.8}V_{0.8}Ni_{0.4}$, resulted 1.25 wt% and 1.16 wt%, respectively.

Due to the particular morphology and high storage capacity, the compound with stoichiometry $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.8}V_{0.8}Ni_{0.4}$ was further more studied with the method Scanning Tunelling Microscopy (STM) and the gravimetric method, respectively. The results of microscope analysis showed the existence of round agglomerates with diameter 5 nm and the existence of boundaries between two big domains. The pressure/composition measurement with the gravimetric method showed that in room temperature can be achieved high absorption capacity of 4 wt% while reversible can desorb almost 2.3 wt%.

Finally, in order to study the application of materials in real magnitude, a tank was used, where in temperature 25 °C and pressure 12 bar the sample absorbed almost 328 litres of hydrogen while it desorbed 280 litres of hydrogen almost 1.1 wt% in 120 min.

In chapter nine, are reported applications that use metal hydrides as means of hydrogen storage in the space industry.

In the tenth chapter, where this thesis is completed, the conclusions of this study are presented. The results showed that with the essential substitutions in the particular structure of AB_2 intermetallic compounds, while also decreasing the cost of materials that were used, suitable stoichiometries can be created with high hydrogen storage capacity in ambient temperature and can be used in large-scale applications.

Πίνακας Περιεχομένων

Περίληψη.....	I
Abstract.....	IV
1 Εισαγωγή.....	17
1.1 Περιβαλλοντικό πρόβλημα.....	17
1.2 Υπερθέρμανση της γης και φαινόμενο θερμοκηπίου.....	18
1.3 Στροφή προς την αειφορία και την αειφόρο ανάπτυξη.....	22
1.4 Τεχνολογία Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας (Τεχνολογία ΑΠΕ).....	23
1.5 Υδρογόνο – Χρήση ως ενεργειακός φορέας.....	25
1.6 Σκοπός διατριβής.....	27
1.7 Βιβλιογραφικές αναφορές.....	28
2 Υδρογόνο.....	30
2.1 Γενικά για το υδρογόνο.....	30
2.2 Φυσικές ιδιότητες του υδρογόνου.....	31
2.3 Χημικές ιδιότητες του υδρογόνου.....	33
2.4 Θερμοφυσικές ιδιότητες του υδρογόνου.....	34
2.5 Βιβλιογραφικές αναφορές.....	41
3 Αποθήκευση υδρογόνου.....	42
3.1 Αποθήκευση υδρογόνου σε Φιάλες Αερίου Υψηλής Πίεσης.....	42
3.2 Αποθήκευση του υδρογόνου ως υγρό σε Κρυογενείς Δεξαμενές.....	44
3.3 Αποθήκευση του υδρογόνου σε Μέταλλα και Κράματα Μετάλλων.....	45
3.3.1 Εισαγωγή.....	45
3.3.2 Σύμπλοκα υδρίδια μετάλλων (ή υδρίδια των μεταλλικών κραμάτων) - Σταθερότητα των μεταλλικών υδριδίων.....	49
3.3.3 Αποθήκευση υδρογόνου σε «καθαρά» ναοκρυσταλλικά μέταλλα και σε ναοκρυσταλλικά μεταλλικά κράματα – Μετάβαση στην κλίμακα του ναομέτρου	51
3.3.4 Αποθήκευση του υδρογόνου σε Νανοδομημένες Ενώσεις Άνθρακα.....	52
3.4 Βιβλιογραφικές αναφορές.....	55
4 Δομή Υλικών.....	56
4.1 Εισαγωγή.....	56
4.2 Κρυσταλλικά συστήματα και κρυσταλλικά πλέγματα.....	57

4.3	Δομή των μετάλλων	59
4.4	Διαμεταλλικές ενώσεις	61
4.5	Βιβλιογραφικές αναφορές	67
5	Μεταλλικά Υδρίδια.....	70
5.1	Θερμοδυναμική των Μεταλλικών Υδριδίων.....	70
5.1.1	Εισαγωγή.....	70
5.1.2	Χαμηλή Συγκέντρωση	72
5.1.3	Υψηλή Συγκέντρωση	73
5.2	Κρυσταλλικές Δομές Μεταλλικών Υδριδίων.....	75
5.3	Θέματα μελέτης των μεταλλικών υδριδίων	77
5.4	Σύνθεση.....	78
5.5	Ενεργοποίηση	78
5.6	Υστέρηση.....	79
5.7	Κλίση Πλατό	81
5.8	Αντιστρεπτή χωρητικότητα	81
5.9	Κινητική Υδρογόνωσης.....	82
5.10	Κύκλος ζωής	83
5.11	Συστήματα Μεταλλικών Υδριδίων.....	83
5.11.1	AB ₅	83
5.11.2	TiFe	85
5.11.3	AB ₂ Φάσεις Laves.....	86
5.11.4	BCC Στερεά Διαλύματα	88
5.11.5	Νανοκρυσταλλικό Mg και ενώσεις Mg	90
5.12	Βιβλιογραφικές αναφορές	91
6	Τεχνικές χαρακτηρισμού υλικών – Μέθοδοι μέτρησης απορρόφησης/εκρόφησης υδρογόνου.....	100
6.1	Περίθλαση ακτίνων Χ (X-ray Diffraction)	100
6.2	Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy-SEM).....	101
6.3	Μέθοδοι μέτρησης απορρόφησης/εκρόφησης υδρογόνου	102
6.3.1	Ογκομετρική μέθοδος (Volumetric method).....	103
6.3.2	Σταθμική μέθοδος (Gravimetric method)	103

6.4	Βιβλιογραφικές αναφορές.....	105
7	Πειραματικό μέρος.....	107
7.1	Παρασκευή υλικών	107
7.2	Περίθλαση Ακτινών – Χ (X-ray diffraction)	108
7.3	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)	124
7.4	Καμπύλες απορρόφησης – εκρόφησης υδρογόνου	143
7.5	Βιβλιογραφικές αναφορές.....	154
7.6	Βιβλιογραφικές αναφορές.....	Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.
8	Οικονομία υδρογόνου – Εφαρμογές υλικών	155
8.1	Κόστος υδρογόνου.....	157
8.2	Κόστος υποδομής.....	157
8.3	Βιβλιογραφία	159
9	Συμπεράσματα	161
9.1	Δημοσιεύσεις που προέκυψαν από την διατριβή.....	164
9.2	Προτάσεις για μελλοντική έρευνα.....	165
10	Παραρτήματα	166
10.1	Εγχειρίδιο λειτουργίας οργάνου Ποροσίμετρου	166

Λίστα Σχημάτων

Σχήμα 1-1: Διάγραμμα σύστασης όπου φαίνονται οι κύκλοι των διαφόρων υλικών στην ατμόσφαιρα της Γης [7].	19
Σχήμα 1-2: Μεταβολή συγκέντρωσης CO ₂ στην ατμόσφαιρα συναρτήσει του χρόνου [9]....	19
Σχήμα 1-3: Μεταβολή μέσης θερμοκρασίας της γης συναρτήσει του χρόνου. Το 0 στον άξονα y αναφέρεται στη μέση θερμοκρασία της γης στην περίοδο 1961-1990 [13]......	20
Σχήμα 2-1: Περιγραφή του ατόμου του υδρογόνου με πιθανά επίπεδα ενέργειας στο ηλεκτρονιακό νέφος [3]......	32
Σχήμα 2-2: Θεωρητικός υπολογισμός της ηλεκτρονιακής πυκνότητας για τα πρώτα ηλεκτρονιακά τροχιακά του ατόμου του υδρογόνου που φαίνεται με διαφορετικό χρώμα ανάλογα με την πιθανή πυκνότητα [4]......	33
Σχήμα 2-3: Διάγραμμα πίεσης, θερμοκρασίας και διαφορετικών θερμοφυσικών φάσεων σε ισορροπία για το υδρογόνο [6]......	35
Σχήμα 3-1: Αριστερά: Sciencenews.gr, Αποθήκευση σαν υγρό ή αέριο [3], Δεξιά: A. Niedzwiecki (Quantum Technologies): “Storage”, Proc. Hydrogen Vision Meeting, US DOE, Washington, 15-16 Nov. 2001 [4].	43
Σχήμα 3-2: Κατανομή ατόμων υδρογόνου μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα ενός μετάλλου, κατά την απορρόφησή τους από αυτό [7]......	45
Σχήμα 3-3: Διάγραμμα πίεσης-συγκέντρωσης του υδρογόνου κατά την αποθήκευσή του σε μεταλλικό υδρίδιο(α-φάση – μη υδρογονωμένη, β-φάση – υδρογονωμένη) [8].	47
Σχήμα 3-4: Φαινόμενο υστέρησης κατά την απορρόφηση και εκρόφηση του υδρογόνου [9].	48
Σχήμα 3-5: Σχηματική αναπαράσταση της δυναμικής ενέργειας υδρογόνου συναρτήσει της απόστασης του από καθαρή επιφάνεια μετάλλου.	49
Σχήμα 3-6: Αποθήκευση υδρογόνου σε νανοσωλήνες άνθρακα [16]......	53
Σχήμα 3-7: Νανοσωλήνες άνθρακα: Πάνω: Πολυφλοιώδες νανοσωλήνες άνθρακα (MWNT), Κάτω: Μονοφλοιώδες νανοσωλήνες άνθρακα (SWNT) (κόκκινο σχήμα) που κατασκευάστηκε από ένα μοναδιαίο επίπεδο γραφίτη. Πειραματικά, οι παραγόμενοι νανοσωλήνες αυτής της	

κατηγορίας έχουν τελείωμα, όπως φαίνεται δεξιά με διάμετρο 1-2 nm και μήκος ~10 μm [17, 18].	53
Σχήμα 4-1: Κρυσταλλικό πλέγμα – Κυψελίδα.....	57
Σχήμα 4-2: Κρυσταλλική δομή κωροκεντρωμένου κυβικού (bcc) [41].	59
Σχήμα 4-3: Κρυσταλλική δομή κωροκεντρωμένου κυβικού (fcc) [41].	60
Σχήμα 4-4: Κρυσταλλική δομή <i>μέγιστης πυκνότητας</i> εξαγωνικού (hcp) [41].....	60
Σχήμα 5-1: a) Σχηματική παράσταση ισόθερμης πίεσης – συγκέντρωσης, όπου α είναι το στερεό διάλυμα του υδρογόνου και β η φάση του υδριδίου, b) διάγραμμα Van't Hoff από το οποίο λαμβάνεται η ενθαλπία σχηματισμού του υδριδίου ΔH [6].....	71
Σχήμα 5-2: Θερμότητα διάλυσης του υδρογόνου στα αλκάλια, στις αλκαλικές γαίες και στα μεταβατικά μέταλλα [8, 15].	73
Σχήμα 5-3: Ενδόθετες οκταεδρικές (O) και τετραεδρικές (T) θέσεις στις δομές face-centered cubic (fcc), hexagonal close packed (hcp) και body-centered cubic (bcc).	76
Σχήμα 5-4: Τετραεδρικές θέσεις(αριστερά) και οκταεδρικές θέσεις (δεξιά) στην δομή fcc (πάνω) και bcc (κάτω), αντίστοιχα [138].....	77
Σχήμα 5-5: Σχηματική διάταξη βρόχου υστέρησης ισόθερμης πίεσης–σύνθεσης [43].	80
Σχήμα 5-6: Ισόθερμες καμπύλες PCI της ένωσης LaNi ₅ μετά από διάφορες διεργασίες [78].	84
Σχήμα 5-7: Καμπύλες απορρόφησης PCI στους 273 K της ένωσης Ti-xCr-20V [122].....	89
Σχήμα 6-1: Λειτουργία SEM.....	102
Σχήμα 6-2: Συσκευή ρόφησης αερίων υψηλών πιέσεων.	103
Σχήμα 6-3: Αρχή λειτουργίας μαγνητικού ζυγού.	104
Σχήμα 7-1: Σύστημα τήξης με βολταϊκό τόξο.....	107
Σχήμα 7-2: Πλανητικός μύλος RETSCH PM400/1	108
Σχήμα 7-3: Μοναδιαία κυψελίδα εξαγωνικής δομής Laves C14 (a) και κυβικής δομής C15 (b) της ένωσης ZrCr ₂	109
Σχήμα 7-4: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X της δομής Laves C14.	110
Σχήμα 7-5: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X της δομής Laves C15.	110

Σχήμα 7-6: Συγκριτικό διάγραμμα περιθλασης ακτίνων X των διαμεταλλικών φάσεων C14 και C15.	111
Σχήμα 7-7: Διάγραμμα διάθλασης ακτίνων X της ένωσης $ZrCr_2$	112
Σχήμα 7-8: Διάγραμμα διάθλασης ακτίνων X της ένωσης $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{1.2}V_{0.8}$	114
Σχήμα 7-9: Διάγραμμα ακτίνων X της ένωσης $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.8}V_{0.8}Ni_{0.4}$ μετά από ανάλυση Rietveld.	116
Σχήμα 7-10: Διάγραμμα ακτίνων X της ένωσης $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.8}V_{0.4}Ni_{0.8}$ μετά από ανάλυση Rietveld.	118
Σχήμα 7-11: Μοναδιαία κυψελίδα δεύτερης εξαγωνικής δομή Laves C14 (φάση Zr)	120
Σχήμα 7-12: Διάγραμμα ακτίνων X της ένωσης $Zr_{0.8}Ti_{0.2}Cr_{1.2}V_{0.8}$ μετά από ανάλυση Rietveld.	121
Σχήμα 7-13: Αποτελέσματα Ακτίνων X υδρογονωμένων ενώσεων.	123
Σχήμα 7-14: Ανάλυση HR-SEM της ένωσης $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{1.2}V_{0.8}$ (a) χωρίς χημική προσβολή, (b) με χημική προσβολή (πλάτος 660 μm)	125
Σχήμα 7-15: Γραφική απεικόνιση των περιοχών της εικόνας SEM ($Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{1.2}V_{0.8}$) ανά στοιχείο ένωσης και ανά φάση.	125
Σχήμα 7-16: Ανάλυση HR-SEM της ένωσης $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.8}V_{0.8}Ni_{0.4}$ (πλάτος 264 μm)	126
Σχήμα 7-17: Γραφική απεικόνιση των περιοχών της εικόνας SEM ($Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.8}V_{0.8}Ni_{0.4}$) ανά στοιχείο ένωσης και ανά φάση.	126
Σχήμα 7-18: Υπολογισμός μεγέθους κόκκων στην ένωση $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.8}V_{0.8}Ni_{0.4}$	127
Σχήμα 7-19: Εικόνες STM σε θερμοκρασία δωματίου για την ένωση $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.8}V_{0.8}Ni_{0.4}$	128
Σχήμα 7-20: Ανάλυση HR-SEM της ένωσης $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.8}V_{0.4}Ni_{0.8}$	129
Σχήμα 7-21: Χαρτογράφηση στην εικόνα SEM της ένωσης $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.8}V_{0.4}Ni_{0.8}$	130
Σχήμα 7-22: Γραφική απεικόνιση των περιοχών της εικόνας SEM ($Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.8}V_{0.4}Ni_{0.8}$) ανά στοιχείο ένωσης και ανά φάση.	131
Σχήμα 7-23: Ανάλυση συσσωματωμάτων και ατελειών της μικροδομής στην ένωση $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.8}V_{0.4}Ni_{0.8}$	132
Σχήμα 7-24: Ανάλυση HR-SEM της ένωσης $Zr_{0.8}Ti_{0.2}Cr_{1.2}V_{0.4}Ni_{0.4}$	133

Σχήμα 7-25: Γραφική απεικόνιση των περιοχών της εικόνας SEM ($Zr_{0.8}Ti_{0.2}Cr_{1.2}V_{0.4}Ni_{0.4}$) ανά στοιχείο ένωσης και ανά φάση.....	133
Σχήμα 7-26: Χαρτογράφηση της εικόνας SEM της ένωσης $Zr_{0.8}Ti_{0.2}Cr_{1.2}V_{0.4}Ni_{0.4}$	134
Σχήμα 7-27: Ανάλυση συσσωματωμάτων και ατελειών της μικροδομής στην ένωση $Zr_{0.8}Ti_{0.2}Cr_{1.2}V_{0.4}Ni_{0.4}$	135
Σχήμα 7-28: Ανάλυση HR-SEM της ένωσης $Zr_{0.8}Ti_{0.2}Cr_{0.8}V_{0.8}Ni_{0.4}$	136
Σχήμα 7-29: Χαρτογράφηση της εικόνας SEM της ένωσης $Zr_{0.8}Ti_{0.2}Cr_{0.8}V_{0.8}Ni_{0.4}$	137
Σχήμα 7-30: Γραφική απεικόνιση των περιοχών της εικόνας SEM ($Zr_{0.8}Ti_{0.2}Cr_{0.8}V_{0.8}Ni_{0.4}$) ανά στοιχείο ένωσης και ανά φάση.....	138
Σχήμα 7-31: Ανάλυση συσσωματωμάτων και ατελειών της μικροδομής στην ένωση $Zr_{0.8}Ti_{0.2}Cr_{0.8}V_{0.8}Ni_{0.4}$	139
Σχήμα 7-32: Ανάλυση HR-SEM της ένωσης $Zr_{0.8}Ti_{0.2}Cr_{0.8}V_{0.4}Ni_{0.8}$	140
Σχήμα 7-33: Χαρτογράφηση της εικόνας SEM της ένωσης $Zr_{0.8}Ti_{0.2}Cr_{0.8}V_{0.4}Ni_{0.8}$	141
Σχήμα 7-34: Ανάλυση συσσωματωμάτων και ατελειών της μικροδομής στην ένωση $Zr_{0.8}Ti_{0.2}Cr_{0.8}V_{0.4}Ni_{0.8}$	142
Σχήμα 7-35: Γραφική απεικόνιση των περιοχών της εικόνας SEM ($Zr_{0.8}Ti_{0.2}Cr_{0.8}V_{0.4}Ni_{0.8}$) ανά στοιχείο ένωσης και ανά φάση.....	143
Σχήμα 7-36: Καμπύλες απορρόφησης/εκρόφησης της ένωσης $ZrCr_2$. Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.	
Σχήμα 7-37: Καμπύλες απορρόφησης/εκρόφησης της ένωσης $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{1.2}V_{0.8}$ Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.	
Σχήμα 7-38: Καμπύλες απορρόφησης/εκρόφησης της ένωσης $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.8}V_{0.8}Ni_{0.4}$ Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.	
Σχήμα 7-39: Καμπύλες απορρόφησης/εκρόφησης της ένωσης $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.8}V_{0.4}Ni_{0.8}$ Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.	
Σχήμα 7-40: Καμπύλες απορρόφησης/εκρόφησης της ένωσης $Zr_{0.8}Ti_{0.2}Cr_{1.2}V_{0.4}Ni_{0.4}$ Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.	
Σχήμα 7-41: Καμπύλες απορρόφησης/εκρόφησης της ένωσης $Zr_{0.8}Ti_{0.2}Cr_{0.8}V_{0.8}Ni_{0.4}$ Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.	

- Σχήμα 7-42: Μέτρηση ισόθερμης καμπύλης απορρόφησης υδρογόνου της ένωσης $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.8}V_{0.8}Ni_{0.4}$ **Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.**
- Σχήμα 7-43: Μέτρηση ισόθερμης καμπύλης απορρόφησης υδρογόνου της ένωσης $Zr_{0.8}Ti_{0.2}Cr_{0.8}V_{0.8}Ni_{0.4}$ **Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.**
- Σχήμα 7-44: Μέτρηση ισόθερμης καμπύλης απορρόφησης υδρογόνου της ένωσης $Zr_{0.8}Ti_{0.2}Cr_{0.8}V_{0.4}Ni_{0.8}$ **Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.**
- Σχήμα 7-45: Διάταξη δεξαμενής για αποθήκευση υδρογόνου. **Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.**
- Σχήμα 8-1: Οικογένεια κραμάτων και πολυσύνθετων ενώσεων (όπου TM= Μεταβατικά Μέταλλα) [2]. 155

Λίστα Πινάκων

Πίνακας 2-1: Σημαντικότερα μεγέθη θερμοφυσικής συμπεριφοράς υδρογόνου σε Κανονικές Συνθήκες Πίεσης και Θερμοκρασίας.....	37
Πίνακας 2-2: Σημαντικότερα μεγέθη θερμοφυσικής συμπεριφοράς υδρογόνου στο Κρίσιμο Σημείο.....	38
Πίνακας 2-3: Σημαντικότερα μεγέθη θερμοφυσικής συμπεριφοράς υδρογόνου στο Τριπλό Σημείο (συνύπαρξη αέριας, υγρής και στερεής φάσης)	39
Πίνακας 4-1: Τα επτά κρυσταλλικά συστήματα και τα 14 πλέγματα του Bravais.	58
Πίνακας 4-2: Ιδιότητες απορρόφησης/εκρόφησης υδρογόνου των διαμεταλλικών ενώσεων	63
Πίνακας 4-3: Ιδιότητες απορρόφησης/εκρόφησης υδρογόνου των ενώσεων LaNi ₅	64
Πίνακας 6-1: Συνθήκες ανάκλασης ακτίνων X για τις συνήθεις κρυσταλλικές δομές των μετάλλων.	101
Πίνακας 7-1: Παράμετροι πλέγματος και συντεταγμένες εξαγωνικής και κυβικής δομής Laves C14 και C15, αντίστοιχα.....	109
Πίνακας 7-2: Παράμετροι πλέγματος μετά από ανάλυση Rietveld της ένωσης ZrCr ₂	113
Πίνακας 7-3: Παράμετροι πλέγματος μετά από ανάλυση Rietveld της ένωσης Zr _{0.9} Ti _{0.1} Cr _{1.2} V _{0.8}	115
Πίνακας 7-4: Παράμετροι πλέγματος μετά από ανάλυση Rietveld της ένωσης Zr _{0.9} Ti _{0.1} Cr _{0.8} V _{0.8} Ni _{0.4}	117
Πίνακας 7-5: Παράμετροι πλέγματος μετά από ανάλυση Rietveld της ένωσης Zr _{0.9} Ti _{0.1} Cr _{0.8} V _{0.4} Ni _{0.8}	119
Πίνακας 7-6: Παράμετροι πλέγματος και συντεταγμένες δεύτερης εξαγωνικής Laves C14	120

Πίνακας 7-7: Παράμετροι πλέγματος μετά από ανάλυση Rietveld της ένωσης $Zr_{0.8}Ti_{0.2}Cr_{1.2}V_{0.8}$	122
Πίνακας 7-8: Αποτελέσματα ποσοτικής ανάλυσης EDAX της εικόνας SEM για την ένωση $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{1.2}V_{0.8}$	125
Πίνακας 7-9: Αποτελέσματα ποσοτικής ανάλυσης EDAX της εικόνας SEM για την ένωση $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.8}V_{0.8}Ni_{0.4}$	126
Πίνακας 7-10: Αποτελέσματα ποσοτικής ανάλυσης EDAX της εικόνας SEM για την ένωση $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.8}V_{0.4}Ni_{0.8}$	131
Πίνακας 7-11: Αποτελέσματα ποσοτικής ανάλυσης EDAX της εικόνας SEM για την ένωση $Zr_{0.8}Ti_{0.2}Cr_{1.2}V_{0.4}Ni_{0.4}$	133
Πίνακας 7-12: Αποτελέσματα ποσοτικής ανάλυσης EDAX της εικόνας SEM για την ένωση $Zr_{0.8}Ti_{0.2}Cr_{0.8}V_{0.8}Ni_{0.4}$	138
Πίνακας 7-13: Αποτελέσματα ποσοτικής ανάλυσης EDAX της εικόνας SEM για την ένωση $Zr_{0.8}Ti_{0.2}Cr_{0.8}V_{0.8}Ni_{0.4}$	143
Πίνακας 7-14: Διαστάσεις δεξαμενής αποθήκευσης υδρογόνου. Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.	
Πίνακας 8-1: Αποθήκευση ενέργειας και εφαρμογές για τα μεταλλικά υδρίδια	156
Πίνακας 8-2: Στόχοι αποθήκευσης υδρογόνου σε κινητές εφαρμογές που έθεσε η US DOE [6]	157
Πίνακας 8-3: Εκτίμηση των τιμών υδρογόνου σε σύγκριση και με τις τιμές των συμβατικών καυσίμων για το 2010	158

Α΄ ΜΕΡΟΣ

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1 Εισαγωγή

1.1 Περιβαλλοντικό πρόβλημα

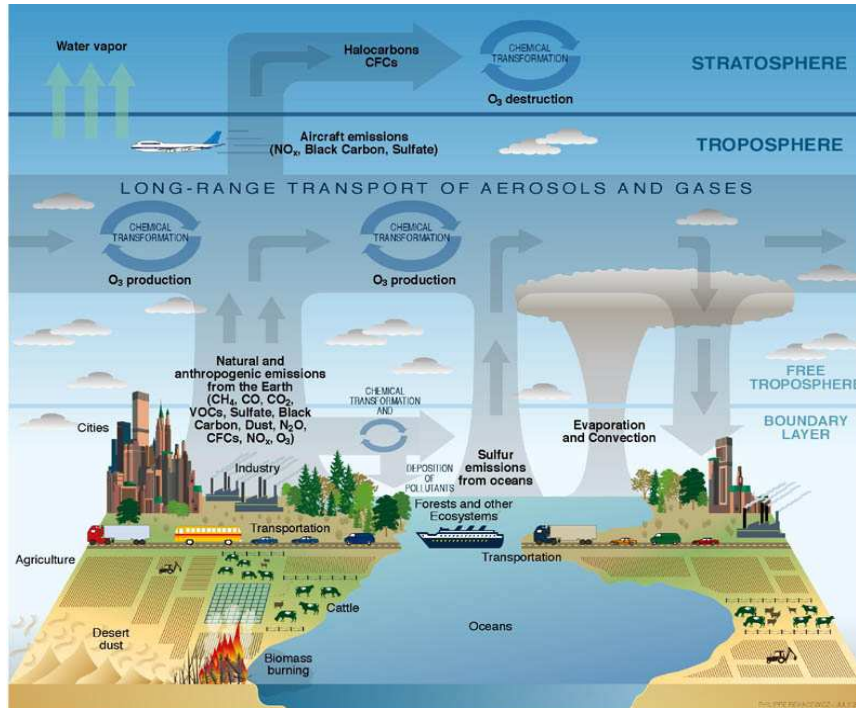
Εδώ και μερικές χιλιάδες χρόνια, ο άνθρωπος έχει αναπτύξει τη μοναδική ικανότητα να δημιουργεί εργαλεία προκειμένου να ικανοποιήσει τις καθημερινές του ανάγκες σε υλικά και πνευματικά αγαθά. Η ικανότητά του αυτή, γνωστή και ως τεχνολογία, εξελίχθηκε στο διάβα των αιώνων σε σταθερό χαρακτηριστικό της οργανωμένης κοινωνίας του, διαδραματίζοντας ολοένα και μεγαλύτερη δυναμική στην εξέλιξη και διαμόρφωση του παγκόσμιου πολιτισμού του. Για τον σημερινό άνθρωπο, η μαζική χρήση της τεχνολογίας, σε όλους σχεδόν τους τομείς της καθημερινής του δραστηριότητας, αποτελεί πλέον την αναγκαία προϋπόθεση για την εξασφάλιση των απαραίτητων μέσων διαβίωσης, αλλά και για την ανάπτυξη του σύνθετου και πολυδιάστατου πλέγματος σχέσεων που έχει πλέον δημιουργήσει με τον συνάνθρωπό του σε παγκόσμιο επίπεδο. Οι ραγδαίοι ρυθμοί της τεχνολογικής ανάπτυξης των τελευταίων δεκαετιών και τα αλματώδη επιστημονικά επιτεύγματα, βελτίωσαν το μέσο βιοτικό επίπεδο του ανθρώπου, σε σημείο, που οι προγονοί μας του περασμένου αιώνα, δεν θα μπορούσαν καν να φανταστούν. Η εντυπωσιακή ομολογουμένως εξέλιξη της σύγχρονης τεχνολογικής του δραστηριότητας, έχει πλέον αρχίσει σταδιακά να επιφέρει σημαντικές επιπτώσεις στο φυσικό περιβάλλον του πλανήτη του, διαταράσσοντας την οικολογική ισορροπία αυτού και επιβαρύνοντας την ύπαρξη και διαβίωση των υπόλοιπων ζώντων οργανισμών πάνω σ' αυτόν [1].

Η εντατική όμως, χρήση των ορυκτών καυσίμων για την κάλυψη των διαρκώς αυξανόμενων ενεργειακών απαιτήσεων, έχει ως αποτέλεσμα αφ' ενός, την υπερβολική αύξηση του διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα, κι αφετέρου τον κίνδυνο μιας επικείμενης, παγκόσμιας ενεργειακής κρίσης λόγω της μείωσης των ενεργειακών αποθεμάτων [2]. Οι μεγάλες ποσότητες αυτών που καταναλώθηκαν και συνεχίζουν να καταναλώνονται ακόμα, εδώ και ενάμιση περίπου αιώνα έχουν ήδη αρχίσει να έχουν ορατά αποτελέσματα στην οικολογική ισορροπία του πλανήτη και έχουν εντείνει, κυρίως μέσω της έκλυσης του CO₂ που προκύπτει κατά την καύση τους, το γνωστό και ως **«φαινόμενο του θερμοκηπίου»** στην ατμόσφαιρά του. Η έντονη κλιματική αλλαγή που προκύπτουν από την ενίσχυση του συγκεκριμένου φαινομένου, έχουν επηρεάσει σημαντικά το κλίμα του πλανήτη και την καθημερινή ζωή του σύγχρονου ανθρώπου, μιας και η τελευταία βασίζεται άμεσα στην ομαλή λειτουργία αυτού. Παρολαυτά, τόσο οι λεγόμενες σύγχρονες **«αναπτυγμένες»** χώρες του πλανήτη, όσο και οι **«αναπτυσσόμενες»** χώρες, συνεχώς αυξάνουν τα ποσοστά κατανάλωσής τους σε ορυκτά καύσιμα (ιδιαίτερα σε πετρέλαιο), με ρυθμούς οι οποίοι τείνουν να αυξάνουν εκθετικά σε συνάρτηση με τον χρόνο. Το γεγονός αυτό, όπως είναι προφανές, καθιστά επιτακτική την υιοθέτηση ορισμένων άμεσων μέτρων για τη ριζική

μείωση των ποσοτήτων ορυκτών καυσίμων που χρησιμοποιούνται ενεργειακά σε παγκόσμια κλίμακα και την συγκρότηση ενός αειφόρου τρόπου ανάπτυξης του σύγχρονου τεχνολογικού πολιτισμού με το φυσικό περιβάλλον του πλανήτη.

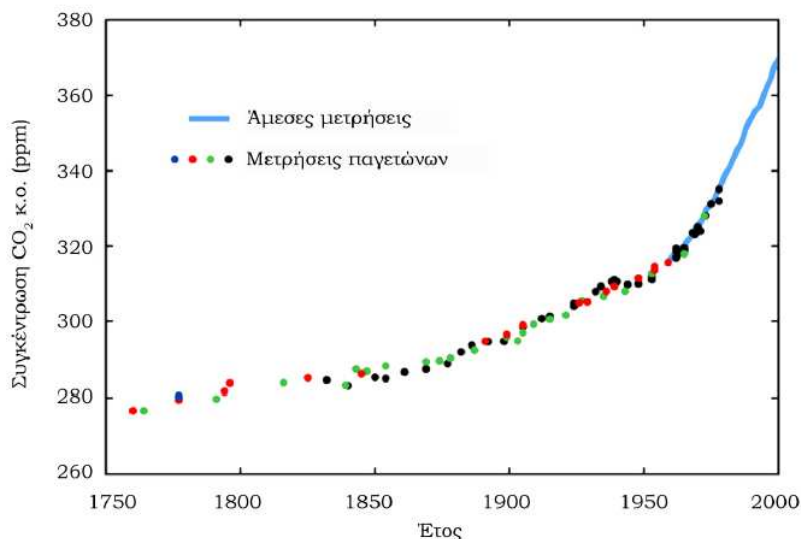
1.2 Υπερθέρμανση της γης και φαινόμενο θερμοκηπίου

Το φαινόμενο του θερμοκηπίου ανακαλύφθηκε για πρώτη φορά από τον Γάλλο μαθηματικό και φυσικό Joseph Fourier το 1824, ενώ διερευνήθηκε συστηματικά από τον Svante Arrhenius το 1890 [3]. Το μεγαλύτερο μέρος της ορατής και υπεριώδους ηλιακής ακτινοβολίας που δεν απορροφάται από την ατμόσφαιρα ή δεν ανακλάται προς το διάστημα, κινείται διαμέσου της ατμόσφαιρας προς την επιφάνεια της Γης, όπου και απορροφάται προκαλώντας τη θέρμανσή της. Ένα τμήμα από την παραπάνω ενέργεια ακτινοβολείται ξανά προς την ατμόσφαιρα με τη μορφή υπέρυθρης ακτινοβολίας. Η ατμόσφαιρα όμως δεν είναι πλήρως διαφανής σε αυτήν, τμήμα της οποίας ακτινοβολεί και πάλι προς την επιφάνεια του εδάφους. Το φαινόμενο του θερμοκηπίου αναφέρεται σε αυτή τη φυσική διαδικασία κατά την οποία η απορρόφηση και εκπομπή υπέρυθρης ακτινοβολίας από ατμοσφαιρικά αέρια ενός πλανήτη συμβάλλουν στη θέρμανση της κατώτερης ατμόσφαιράς του και της επιφάνειάς του. Τα φυσικής προέλευσης αέρια του θερμοκηπίου προκαλούν κατά μέσο όρο θέρμανση της γης ίση με 33 °C (από -18 °C σε 15 °C), χωρίς την οποία ο πλανήτης δεν θα ήταν κατοικήσιμος [4]. Στη γη, τα κύρια αέρια του θερμοκηπίου είναι οι υδρατμοί, οι οποίοι προκαλούν 36–70 % του φαινομένου (εξαιρώντας τα σύννεφα); το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂), που προκαλεί 9–26 %, το μεθάνιο (CH₄), που προκαλεί 4–9 % και το όζον, που προκαλεί 3–7 % [5]. Το ζήτημα που προκύπτει είναι το αν και κατά πόσο η ανθρώπινη δραστηριότητα αυξάνει τη συγκέντρωση κάποιων από αυτά τα αέρια. Έχει επιβεβαιωθεί ότι η βιομηχανική επανάσταση έχει οδηγήσει σε αύξηση της συγκέντρωσης διαφόρων αερίων του θερμοκηπίου (CO₂, CH₄, τροποσφαιρικό όζον, χλωροφθοράνθρακες (CFCs) και οξείδια του αζώτου (NO_x)), προκαλώντας αύξηση στη ροή ακτινοβολίας στο έδαφος. Συγκεκριμένα, η ατμοσφαιρική συγκέντρωση των CO₂ και CH₄ έχει αυξηθεί κατά 31 % και 149 % αντίστοιχα από την αρχή της βιομηχανικής επανάστασης στα μέσα του 18ου αιώνα. Η καύση ορυκτών καυσίμων οφείλεται για το 75 % της αύξησης της συγκέντρωσης του CO₂. Το υπόλοιπο μέρος οφείλεται κυρίως σε αλλαγές που συντελούνται στο έδαφος, κυρίως μέσω της αποψίλωσης των δασών όπως φαίνεται και στο Σχήμα 1-1 [6].



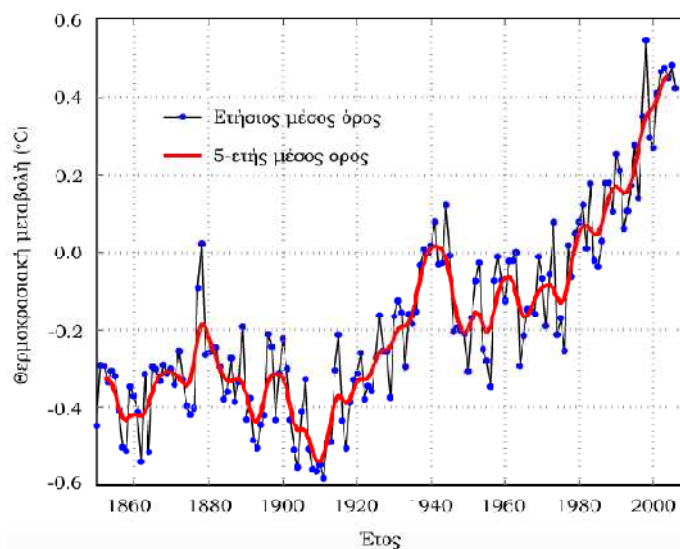
Σχήμα 1-1: Διάγραμμα σύστασης όπου φαίνονται οι κύκλοι των διαφόρων υλικών στη ατμόσφαιρα της Γης [7].

Η παρούσα ατμοσφαιρική συγκέντρωση του CO₂ είναι ίση με 385 ppm κ.ο, ενώ τα μελλοντικά επίπεδα αναμένεται να αυξηθούν σημαντικά σε 541 έως 970 ppm μέχρι το 2100 [8]. Στο Σχήμα 1-2 παρουσιάζει τη συνεχή αύξηση της συγκέντρωσης CO₂ στην ατμόσφαιρα τα τελευταία 250 χρόνια, όπου διαπιστώνεται η σχεδόν εκθετική αύξηση της κ.ο. περιεκτικότητας του τα τελευταία 100 χρόνια.



Σχήμα 1-2: Μεταβολή συγκέντρωσης CO₂ στην ατμόσφαιρα συναρτήσει του χρόνου [9].

Η μέση θερμοκρασία της ατμόσφαιρας κοντά στην επιφάνεια της γης αυξήθηκε κατά $0.74 \pm 0.18^\circ\text{C}$ κατά τη χρονική περίοδο 1905-2005, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1-3. Η Διακυβερνητική Επιτροπή για την Αλλαγή του Κλίματος (IPCC) συμπέρανε ότι το μεγαλύτερο ποσοστό της παρατηρηθείσας αύξησης των παγκοσμίων μέσων θερμοκρασιών από τα μέσα του 20^{ου} αιώνα οφείλεται στην αύξηση συγκέντρωσης των ανθρωπογενών αερίων του θερμοκηπίου μέσω του φαινομένου του θερμοκηπίου [6]. Φυσικά φαινόμενα, όπως η ηλιακή και ηφαιστειακή δραστηριότητα, είχαν μικρή θερμαντική επιρροή στην προβιομηχανική εποχή έως το 1950, ενώ αντίθετα έδρασαν ψυκτικά από το 1950 και μετά [10,11]. Η τάση αύξησης της θερμοκρασίας της επιφάνειας της Γης από τις αρχές της δεκαετίας του 1970 συνοδεύεται από επαναλαμβανόμενες ξηρασίες στην Ινδία, στην Αυστραλία και στην Αφρική. Εκτός από τις ξηρασίες που μαρτυρούν την αλλαγή του κλίματος, στα τροπικά κλίματα οι καταιγίδες και οι τυφώνες έχουν γίνει πιο καταστροφικοί. Από το 1000 π.Χ. έως την αρχή του 19ου αιώνα, η στάθμη της θάλασσας ήταν σχεδόν σταθερή, αυξάνοντας κατά 0.1-0.2 mm/έτος. Από το 1900 το επίπεδο αυξανόταν με ρυθμό 1-2 mm/έτος, ενώ από το 1993 δορυφορικές μετρήσεις υποδηλώνουν ρυθμό αύξησης ίσο με 3.1 ± 0.7 mm/έτος [12]. Προβλέψεις μοντέλων υπολογίζουν ότι η μέση επιφανειακή θερμοκρασία της γης θα αυξηθεί περαιτέρω κατά 1.1 έως 6.4°C κατά τη διάρκεια του 21^{ου} αιώνα. Η αύξηση αυτή θα προκαλέσει άνοδο της στάθμης της θάλασσας (λόγω τήξης των πολικών πάγων και θερμικής διαστολής), πλημμύρες εκτεταμένων παράκτιων περιοχών της υδρογείου και αναμένεται να οδηγήσει σε αυξημένη συχνότητα ακραίων καιρικών φαινομένων. Η υπερθέρμανση του πλανήτη αναμένεται να έχει επίσης σοβαρές επιπτώσεις στην αγροτική παραγωγή, στις εμπορικές οδούς και στην εξαφάνιση ειδών.



Σχήμα 1-3: Μεταβολή μέσης θερμοκρασίας της γης συναρτήσει του χρόνου. Το 0 στον άξονα y αναφέρεται στη μέση θερμοκρασία της γης στην περίοδο 1961-1990 [13].

Ο χρόνος για να προσαρμοσθεί η ατμόσφαιρα στις αλλαγές των εκπομπών CO₂ είναι 50-200 χρόνια γεγονός που οφείλεται στη μικρή εναλλαγή άνθρακα μεταξύ επιφάνειας νερού και ατμόσφαιρας [14]. Ακόμα και αν οι ανθρωπογενείς εκπομπές CO₂ σταματούσαν, η ατμοσφαιρική συγκέντρωση θα μειωνόταν πολύ αργά, και δεν θα προσέγγιζε την προβιομηχανική της τιμή για εκατοντάδες χρόνια. Για να σταθεροποιηθεί η συγκέντρωση στη σημερινή τιμή (385 ppm) είναι απαραίτητη μια άμεση μείωση των ανθρωπογενών εκπομπών στα 60-80 %. Η αντίδραση της διεθνούς κοινότητας στη διαφαινόμενη απειλή της κλιματικής μεταβολής επικυρώθηκε στη διάσκεψη του Ρίο (Ιούνιος 1992), όπου 154 χώρες, καθώς και η Ευρωπαϊκή Ένωση, υπέγραψαν τη Συνθήκη για την Κλιματική Μεταβολή με στόχο τη δραστική μείωση των εκπομπών του CO₂ και των άλλων αερίων του θερμοκηπίου. Τα μέτρα που έπρεπε να ληφθούν ήταν η υιοθέτηση πολιτικής εξοικονόμησης ενέργειας σε όλους τους τομείς και η προώθηση νέων τρόπων παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας (π.χ χρήση φυσικού αερίου και ανανεώσιμων πηγών ενέργειας) με στόχο την υποκατάσταση συμβατικών καυσίμων. Στη συνάντηση του Kyoto (1997) για την κλιματική αλλαγή έγιναν πιο συγκεκριμένα τα μέτρα που πρέπει να αναληφθούν από τις κυβερνήσεις. Συγκεκριμένα, οι βιομηχανικές χώρες συμφώνησαν να μειώσουν, όχι όμως μέσα σε ένα δεσμευτικό χρονοδιάγραμμα, τις εκπομπές των αερίων του θερμοκηπίου (CO₂, CH₄, πρωτοξειδίου του αζώτου (N₂O), εξαφθοριούχου θείου (SF₆), υδροφθορανθράκων (HFC_s), υπερφθοριωμένων υδρογονανθράκων (PFC_s)) κάτω από τα επίπεδα εκπομπής του 1990 κατά περίπου 8 %. Είναι φανερό ότι οι πλέον αναπτυγμένες βιομηχανικές χώρες του κόσμου φέρουν το μεγαλύτερο μέρος της ευθύνης για τη ρύπανση του πλανήτη με αέρια που προκαλούν το φαινόμενο του θερμοκηπίου. Φυσικά πρωτοπόρος είναι οι Η.Π.Α. με 20% συνεισφορά στις εκπομπές CO₂ (στοιχεία CDIAC 2004). Η Κίνα με πληθυσμό πέντε φορές μεγαλύτερο από τον πληθυσμό των ΗΠΑ εκπέμπει το 18.4% των εκπομπών, ενώ η Ευρωπαϊκή Ένωση το 11.4%. Ακολουθούν η Ρωσία, Ινδία και Ιαπωνία με ποσοστά 5.6%, 4.9% και 4.6% αντίστοιχα. Τα δεδομένα αυτά θεωρούνται από πολλούς ήδη ξεπερασμένα, καθώς σύμφωνα με προκαταρκτικές αναφορές η Κίνα είναι στη κορυφή της λίστας από το 2006 [15]. Θα πρέπει ακόμη να σημειωθεί ότι για τις επόμενες δεκαετίες προβλέπεται παγκοσμίως σημαντική αύξηση των εκπομπών CO₂, κυρίως λόγω της εκβιομηχάνισης στην Ασία και στη Λατινική Αμερική, αλλά και της αύξησης του πληθυσμού. Περίπου τα τρία τέταρτα της προβλεπόμενης αύξησης εκπομπών CO₂ θα προέλθει από αναπτυσσόμενες χώρες.

1.3 Στροφή προς την αειφορία και την αειφόρο ανάπτυξη

Η αειφορία ή αειφόρος ανάπτυξη αποτελεί μια σχετικά καινούργια έννοια που υιοθετήθηκε, τα τελευταία είκοσι χρόνια με αφορμή την περιβαλλοντική έκθεση Brundtland η οποία συντάχθηκε το 1987 από την Παγκόσμια Επιτροπή για το Περιβάλλον και την Ανάπτυξη υπό την αιγίδα του Οργανισμού των Ηνωμένων Εθνών (ΟΗΕ). Η εν λόγω έκθεση προέκυψε σαν αποτέλεσμα των προβληματισμών που είχαν αρχίσει να αναπτύσσονται τότε, όσον αφορά το διαφαινόμενο πρόβλημα των κλιματικών αλλαγών εξαιτίας της μαζικής καύσης των ορυκτών καυσίμων.

Σύμφωνα με τον κλασικό ορισμό, Αειφόρος Ανάπτυξη είναι η «ανάπτυξη που καλύπτει τις ανάγκες του παρόντος χωρίς να θέτει σε κίνδυνο τη δυνατότητα των μελλοντικών γενεών να καλύψουν τις δικές τους ανάγκες», με άλλα λόγια η μέριμνα ώστε η σημερινή μεγέθυνση να μην υπονομεύει τις δυνατότητες μεγέθυνσης των μελλοντικών γενεών. Η αειφόρος ανάπτυξη έχει επομένως τρεις συνιστώσες - οικονομική, κοινωνική και περιβαλλοντική - που απαιτούν ισόρροπη πολιτική συνεκτίμηση [16].

Το 1992 στο Rio de Janeiro της Βραζιλίας, πραγματοποιήθηκε μια νέα συνδιάσκεψη του ΟΗΕ, με θέμα το Περιβάλλον και την Ανάπτυξη. Εκεί συντάχθηκε η λεγόμενη «**Ατζέντα 21**», το πρώτο επίσημο κείμενο που υιοθετήθηκε ποτέ από διεθνή φορέα πάνω στο περιβαλλοντικό ζήτημα και την ανάπτυξη του σύγχρονου τεχνολογικού πολιτισμού. Από την ψήφιση της «**Ατζέντας 21**» και μετά, η έννοια της αειφορίας έχει αρχίσει να γίνεται, ολοένα και περισσότερο, πεδίο προβληματισμού και σχεδιασμού σε παγκόσμιο επίπεδο και να αποτελεί πρακτικό στόχο οικονομικής και κοινωνικής ανάπτυξης πολλών κοινωνιών. Αποτέλεσμα αυτού είναι, ότι όλο και περισσότερα κράτη, σε παγκόσμια κλίμακα, έχουν αρχίσει σταδιακά να στρέφουν τις ενεργειακές τους οικονομίες προς την κατεύθυνση της αειφορίας, υιοθετώντας προς αυτού μέτρα που έχουν σχέση με τη διαφύλαξη του περιβάλλοντος (π.χ. ανακύκλωση υλικών, χρήση των λεγόμενων «πράσινων» προϊόντων, αξιοποίηση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (ΑΠΕ) κ.λ.π.). Ταυτόχρονα, σε όλο σχεδόν τον κόσμο, πολυάριθμες περιβαλλοντικές οργανώσεις έχουν αρχίσει να ασχολούνται εντατικά με το ζήτημα της αειφορίας, συμβάλλοντας στην επίτευξη αυτής και πιέζοντας ενίοτε τις κυβερνήσεις τους προς αυτήν την κατεύθυνση. Είναι φανερό, ότι προκειμένου ο σύγχρονος άνθρωπος να συνεχίσει να αναπτύσσει στο μέλλον τον τεχνολογικό του πολιτισμό, θα πρέπει να υιοθετήσει, σε παγκόσμια και μαζική κλίμακα, νέες τεχνολογίες παραγωγής ενέργειας, οι οποίες αφενός θα στηρίξουν τις μεγάλες ανάγκες του σε κατανάλωση αυτής, όπως έχουν διαμορφωθεί μέχρι σήμερα, και αφετέρου δεν θα επιβαρύνουν σημαντικά το φυσικό περιβάλλον του πλανήτη του μέσα στο οποίο διαβιώνει. Οι νέες αυτές τεχνολογίες είναι πλέον γνωστές ως εναλλακτικές τεχνολογίες (alternative technologies) και παρουσιάζουν το χαρακτηριστικό να συνδυάζουν τη μαζική παραγωγή ενέργειας με την ανανεωσιμότητα και

την αειφορία. Προκειμένου, αυτές οι τεχνολογίες να βοηθήσουν ουσιαστικά στη λύση του περιβαλλοντικού ζητήματος, θα πρέπει η χρήση τους να εφαρμοστεί σε εκτεταμένη και παγκόσμια κλίμακα. Κι αυτό γιατί, όπως έχει διαπιστωθεί από επιστημονικές μελέτες, προκειμένου το φυσικό περιβάλλον της Γης να μπορέσει να επανέλθει στην φυσική ισορροπία που είχε πριν την εποχή των ορυκτών καυσίμων, θα πρέπει τα επίπεδα της μόλυνσής του (στο έδαφος, στην ατμόσφαιρα και στους υδάτινους πόρους του) να μειωθούν κατά ένα ποσοστό της τάξης του 95 % περίπου [17].

1.4 Τεχνολογία Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας (Τεχνολογία ΑΠΕ)

Η αξιοποίηση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (ΑΠΕ) αποτελεί ένα αποτελεσματικό μέτρο για τις ανθρώπινες κοινωνίες σε παγκόσμιο επίπεδο, προκειμένου αυτές να αντικαταστήσουν τη χρησιμοποίηση των ορυκτών καυσίμων σαν κύρια μέσα μαζικής παραγωγής της ενέργειας τους και να μειώσουν τις επιπτώσεις που προκαλούνται από αυτά στη κλιματική ισορροπία του πλανήτη. Επιπλέον, στο επίπεδο των διαφόρων κρατών που δεν διαθέτουν πλούσια φυσικά αποθέματα σε ορυκτά καύσιμα (π.χ. πετρέλαιο), οι ΑΠΕ αποτελούν την καλύτερη λύση προκειμένου αυτά να στηρίξουν από μόνα τους τις ενεργειακές τους οικονομίες, χωρίς να χρειάζεται να εξαρτιούνται ενεργειακά από άλλα κράτη – παραγωγούς και προμηθευτές τους σε ορυκτές πρώτες ύλες. Τέλος, οι ΑΠΕ θεωρούνται, τουλάχιστον μέχρι σήμερα, ως η μόνη πρακτικά εφαρμόσιμη εναλλακτική λύση έναντι της μαζικής χρήσης της πυρηνικής ενέργειας, μιας και τα αδιέξοδα που προκύπτουν από την εκτεταμένη χρησιμοποίηση αυτής είναι ως γνωστόν πολλά (π.χ. χρησιμοποίησή της για μη ειρηνικούς σκοπούς, ενδεχόμενα πυρηνικά ατυχήματα, μη ύπαρξη ολοκληρωμένου σχεδίου ασφαλούς και μακροπρόθεσμης διαχείρισης των πυρηνικών αποβλήτων της κ.λπ.). Το πλεονέκτημα που προκύπτει από την χρησιμοποίηση των ΑΠΕ έναντι της πυρηνικής ενέργειας ενισχύεται εξάλλου και από την άποψη, ότι προκειμένου να προσπαθήσει μελλοντικά η ανθρωπότητα να δημιουργήσει πολλούς «μικρούς τεχνητούς ήλιους» πάνω στη γη, με τη μορφή των πυρηνικών αντιδραστήρων, είναι πιο ασφαλές και πιο σίγουρο να εδραιώσει και να αναπτύξει την τεχνολογία των ΑΠΕ, η οποία είναι περισσότερο ήπια απ' ότι η πυρηνική ενέργεια και βασίζεται εξάλλου και η ίδια στη μετατροπή της ενέργειας του ήλιου σε εκμεταλλεύσιμη ενέργεια για τον άνθρωπο. Θα πρέπει πάντως να τονίσουμε, ότι κάθε τεχνολογία ΑΠΕ στην πράξη, προκαλεί λιγότερο ή περισσότερο, ορισμένες μικρές αρνητικές συνέπειες στο φυσικό περιβάλλον. Κι αυτό γιατί οι διάφορες διαδικασίες μετατροπής της ενέργειας που παράγει, υφίστανται σε κάποιο βαθμό και κάποιες μη αναστρέψιμες μεταβολές. Ωστόσο αυτές οι μεταβολές είναι προφανώς πολύ μικρότερες από αυτές που προκαλούν στο περιβάλλον οι συμβατικές τεχνολογίες των μη ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, με αποτέλεσμα η μαζική χρήση των ΑΠΕ συνολικά να καθίσταται πολύ λιγότερο επιζήμια σε σχέση μ' αυτές. Συνήθως, μια σειρά από περιβαλλοντικά

κριτήρια/κατευθυντήριες γραμμές χρησιμοποιούνται προκειμένου να καθορίσουν πότε μια οποιαδήποτε νέα τεχνολογία μπορεί να θεωρηθεί σημαντική ως προς τις προοπτικές της αειφορίας της. Τα κριτήρια αυτά είναι τα εξής [18]:

- ❖ Η αποφυγή της χρήσης, κατά την εφαρμογή της, καυσίμων που εξαντλούνται εύκολα ή σχετικά εύκολα.
- ❖ Η βελτίωση της ενεργειακής αποδοτικότητάς της, στην περίπτωση που βασίζεται σε ορυκτά καύσιμα, δηλαδή η αύξηση της εκμετάλλευσης του ενεργειακού περιεχομένου των ορυκτών καυσίμων που χρησιμοποιεί σε σχέση με τις προγενέστερες τεχνολογίες της, αλλά αυτό μόνο με το σκεπτικό, ότι η χρήση της θα αποτελέσει ένα προσωρινό μέτρο το οποίο δεν θα ισχύει όταν θα αντικατασταθεί από μία νέα τεχνολογία πραγματικών ΑΠΕ.
- ❖ Η βελτίωση της αποδοτικότητας των ενεργειακών συστημάτων μετατροπής της πρωτογενούς ενέργειας που χρησιμοποιεί, η οποία θα πρέπει οπωσδήποτε να είναι υψηλή.
- ❖ Η χρησιμοποίηση των καταλληλότερων καυσίμων για την εκάστοτε ενεργειακή μετατροπή που πραγματοποιεί και η σωστή συσχέτιση αυτών με τις τελικές ανάγκες του χρήστη.
- ❖ Η θεώρηση των τοπικών περιβαλλοντικών επιπτώσεων που συνεπάγεται η χρήση της σαν σημαντικού παράγοντα κατά την εφαρμογή της και ο συμψηφισμός των επιπτώσεων αυτών με τα ευρύτερα περιβαλλοντικά οφέλη που συνεπάγεται η χρήση σε παγκόσμια κλίμακα.
- ❖ Η αποφυγή απόσπασης, από τις φυσικές ενεργειακές της ροές, ποσοτήτων ενέργειας μεγαλύτερων από αυτές που χρειάζονται τα εκάστοτε τοπικά οικοσυστήματα από τα οποία τις αντλεί προκειμένου αυτά να λειτουργήσουν ομαλά.
- ❖ Ο συνυπολογισμός, κατά τον ενεργειακό της σχεδιασμό, των άμεσων αλλά και των έμμεσων επιπτώσεων για τις τοπικές ανθρώπινες κοινωνίες εκτός από το ευρύτερο κοινωνικό σύνολο.
- ❖ Η ήπια και οργανωμένη ανάπτυξή της, έτσι ώστε να διασφαλίζεται η μη υπέρβαση της μέγιστης ικανότητας του φυσικού περιβάλλοντος σε παραγωγή πρώτων υλών της, μιας και ως γνωστόν το περιεχόμενο αυτού σε φυσικούς ενεργειακούς πόρους δεν είναι ανεξάντλητο.
- ❖ Η συνεκτίμηση του περιβαλλοντικού κόστους της με τα καθαρά οικονομικά κόστη που προκύπτουν από την εφαρμογή της και η συνεκτίμηση αυτών με το συνολικό κόστος που συνεπάγεται παγκοσμίως ο άνθρωπος.
- ❖ Η στενή παρακολούθηση των εκπεμπόμενων ρύπων της, μέσα από μία λεπτομερή ανάλυση του ενεργειακού κύκλου ζωής της ως προς το περιβάλλον της Γης.

Είναι γνωστό, ότι οι περισσότερες μη ανανεώσιμες πηγές ενέργειας που χρησιμοποιούνται σήμερα προέρχονται, άμεσα ή έμμεσα, από την ενέργεια του Ηλίου. Τα ορυκτά καύσιμα για παράδειγμα, τα οποία ως γνωστόν αποτελούν σήμερα την «κινητήρια» δύναμη της σύγχρονης παγκόσμιας ενεργειακής οικονομίας, δεν είναι τίποτε άλλο παρά η αποθηκευμένη ποσότητα της ενέργειας του Ηλίου η οποία δεσμεύτηκε κάποια στιγμή από διάφορους φυτικούς και ζωικούς οργανισμούς και οι ποίοι στη συνέχεια, κάτω από ειδικές συνθήκες και με την πάροδο πολλών εκατομμυρίων ετών, μετατράπηκαν τελικά σε διάφορες μορφές ορυκτών καυσίμων. Επειδή όμως οι ποσότητες των διαφόρων ορυκτών καυσίμων της Γης απαιτούν τόσο μεγάλα χρονικά διαστήματα προκειμένου να σχηματιστούν, μόλις τα αποθέματά τους που βρίσκονται στο υπέδαφος της υπερκαταναλωθούν από τον άνθρωπο, δεν προλαβαίνουν να αντικατασταθούν άμεσα από άλλα νέα αποθέματα προκειμένου να εξυπηρετήσουν τις επόμενες ανθρώπινες γενεές, με αποτέλεσμα στην ουσία να χάνονται για πάντα. Αντιθέτως, οι διάφορες μορφές ΑΠΕ βασίζονται σε συνεχείς ενεργειακές εισροές από τον Ήλιο, οι οποίες έχουν σαν αποτέλεσμα να δημιουργούνται ανεξάντλητα αποθέματα ανανεώσιμων πηγών ενέργειάς τους, τα οποία με τη σειρά τους μπορούν να εκμεταλλευτούν σε πιο μακροπρόθεσμη κλίμακα από τον άνθρωπο. Τα τεράστια αυτά αποθέματα υπάρχουν στις διάφορες μορφές ΑΠΕ, είτε στην πρωτογενή τους μορφή, δηλαδή σαν «καθαρή» ηλιακή ενέργεια, είτε σε δευτερογενείς μορφές ενέργειας μέσα στα διάφορα φυσικά υλικά του πλανήτη (π.χ. στον αέρα με τη μορφή της αιολικής ενέργειας, στο υπέδαφος της γης με τη μορφή των ζεστών υδάτων και πετρωμάτων της (γεωθερμία), στους υδάτινους όγκους των θαλασσών, των ποταμών και των λιμνών με τη μορφή της κινητικής ενέργειας των κυμάτων ή της δυναμικής ενέργειας των υδάτινων ροών, στους φυτικούς και στους ζωικούς οργανισμούς με τη μορφή της βιομάζας κ.τ.λ.). Στις διάφορες μορφές ΑΠΕ που δημιουργούνται κατά την αποθήκευση της ηλιακής ενέργειας μέσα στη μάζα των διαφόρων φυσικών υλικών του πλανήτη, ανήκει και η χημική ενέργεια που βρίσκεται αποθηκευμένη στο φυσικό στοιχείο υδρογόνο (H_2), του αφθονότερου στοιχείου του σύμπαντος.

1.5 Υδρογόνο – Χρήση ως ενεργειακός φορέας

Το υδρογόνο ανακαλύφτηκε για πρώτη φορά από τον Βρετανό επιστήμονα Χένρι Κάβεντις. Σε ένα κείμενο που παρουσίασε ενώπιον της Βασιλικής Ένωσης του Λονδίνου το 1776, ανέφερε με το οποίο είχε παραγάγει νερό συνθέτοντας οξυγόνο και υδρογόνο με τη βοήθεια ενός ηλεκτρικού σπινθήρα. Καθώς τα στοιχεία δεν είχαν βρεθεί ακόμη τα ονόμασε το ένα «ζωογόνο αέρα» και το άλλο «εύφλεκτο αέρα». Ο Γάλλος χημικός Αντουάν Λοράν Λαβουαζιέ επανέλαβε με επιτυχία το πείραμα του Κάβεντις το 1785 και ονόμασε τον «ζωογόνο αέρα» οξυγόνο και τον «εύφλεκτο αέρα» υδρογόνο [10]. Η πρώτη πρακτική χρήση του υδρογόνου ήταν στον πόλεμο. Ένας χημικός με το όνομα Γκουιτόν Ντε Νορβό, ο οποίος ήταν παράλληλα και μέλος της Επιτροπής Λαϊκής Σωτηρίας, μιας από τις αντίπαλες

παρατάξεις κατά τη διάρκεια των συγκρούσεων που ξέσπασαν μετά την κατάληψη της Βασιλίας το 1793, έκανε πρόταση να παραχθεί υδρογόνο σε μεγάλες ποσότητες και να χρησιμοποιηθεί σε αναγνωριστικά αερόστατα. Η πρώτη γεννήτρια υδρογόνου κατασκευάστηκε σε ένα στρατόπεδο λίγο έξω από το Παρίσι το 1794.

Τη δεκαετία 1920 το υδρογόνο συνέχιζε να παράγεται για εμπορικούς σκοπούς τόσο στην Ευρώπη όσο και στην Βόρεια Αμερική. Η Electrolyser Corporation Limited είναι η πρώτη εταιρεία που άνοιξε το δρόμο κατασκευάζοντας και πουλώντας ηλεκτρολύτες. Σήμερα η εταιρεία αυτή είναι μια από τις μεγαλύτερες κατασκευάστριες εταιρείες εργοστασίων ηλεκτρολυτικού υδρογόνου στον κόσμο [19].

Ο πρώτος επιστήμων που οραματίστηκε το πλήρες φάσμα των δυνατοτήτων που προσέφερε το υδρογόνο ήταν ο Τζον Μπέρντεν Σάντερσον Χαλντέιν, ο οποίος το 1923 έδωσε μια διάλεξη στο Πανεπιστήμιο του Κέμπριτζ στην οποία προέβλεψε ότι η ενέργεια από υδρογόνο θα αποτελούσε το καύσιμο του μέλλοντος. Υπερασπίζοντας την άποψη του αυτή έγραψε ότι «το υγρό υδρογόνο είναι, όσον αφορά το βάρος, η πλέον αποδοτική γνωστή μέθοδος αποθήκευσης ενέργειας, καθώς αποδίδει τρεις φορές περισσότερη θερμότητα ανά λίτρο από ότι το πετρέλαιο» [20].

Μετά την πετρελαϊκή κρίση του 1973, επιστήμονες, μηχανικοί και κυβερνήσεις αποφάσισαν να εξετάσουν το υδρογόνο ως μορφή ενέργειας γενικής χρήσης. Έτσι πραγματοποιήθηκε η πρώτη Διεθνής Διάσκεψη για το Υδρογόνο ενώ ταυτόχρονα ιδρύθηκε η Διεθνής Ένωση για την Ενέργεια Υδρογόνου, παράλληλα με την δημιουργία ενός μηνιαίου περιοδικού με τίτλο «International Journal of Hydrogen Energy».

Το 1988 η Σοβιετική Ένωση τροποποίησε με επιτυχία ένα επιβατικό αεροσκάφος ώστε να κινείται εν μέρει με υγρό υδρογόνο ενώ το 1992, το ινστιτούτο Ηλιακών Ενεργειακών Συστημάτων Fraunhofer στη Γερμανία δημιούργησε την πρώτη ηλιακή κατοικία, χρησιμοποιώντας υδρογόνο για την μακροπρόθεσμη αποθήκευση ενέργειας. Αυτά τα ορόσημα και άλλες σημαντικές προσπάθειες βοήθησαν στην ενίσχυση της εικόνας του υδρογόνου. Τον Φεβρουάριο του 1999 η Ισλανδία ανακοίνωσε ένα φιλόδοξο και τολμηρό σχέδιο που είχε ως στόχο να μετατρέψει την χώρα στην πρώτη οικονομία υδρογόνου στον κόσμο [21]. Ένα αντίστοιχο σχέδιο εξελίσσεται και στη Χαβάη όπου το Πανεπιστήμιο της χώρας έλαβε 2 εκ. δολάρια από τον αμερικανικό υπουργείο Άμυνας προκειμένου να προωθηθεί το πρόγραμμα που αφορά την χρήση του υδρογόνου. Η αξιωματούχος της πολιτείας, η οποία προεδρεύει της νομοθετικής επιτροπής για την μείωση εξάρτησης της Χαβάης από το πετρέλαιο, δήλωσε ότι «ο μακροπρόθεσμος στόχος της χώρας είναι να είναι σε θέση να παράγουν περισσότερο υδρογόνο από ότι χρειάζονται ώστε να στέλνουν πλεόνασμα στην Καλιφόρνια» [22].

1.6 Σκοπός διατριβής

Η ανάγκη για μια καθαρή, ασφαλή και αξιόπιστη παροχή ενέργειας που να μπορεί να στηρίξει μια υψηλά βιώσιμη ποιότητα ζωής και να ελαττώσει τις συνέπειες που προκαλούν αλλαγή στο κλίμα της γης έστρεψε τα βλέμματα στην οικονομία του υδρογόνου. Ο συνδυασμός του υδρογόνου και της ηλεκτρικής ενέργειας αντιπροσωπεύει έναν πολλά υποσχόμενο τρόπο για την επίτευξη ενός μέλλοντος χωρίς εκπομπές που θα βασίζεται στην βιώσιμη ενέργεια. Το υδρογόνο και η ηλεκτρική ενέργεια είναι φορείς ενέργειας που αν συνδυαστούν μπορούν να οδηγήσουν σε μια μετάβαση από μια οικονομία ορυκτών καυσίμων σε ένα ενεργειακό μέλλον ουσιαστικά χωρίς άνθρακα.

Λόγω του υψηλού ενεργειακού του περιεχομένου (243 kJ/mol), το υδρογόνο αποτελεί ένα ιδιαίτερα ελκυστικό φορέα ενέργειας. Ωστόσο η αποθήκευση του, αποτελεί ένα σημαντικό πρόβλημα για την ασφαλή μεταφορά του.

Τα υδρίδια των μετάλλων είναι ενώσεις που έχουν τραβήξει τα βλέμματα των ερευνητών λόγω των ιδιοτήτων που παρουσιάζουν πάνω από μια δεκαετία. Στην παρούσα διατριβή μελετήθηκαν οι ενώσεις δομής τύπου AB_2 και συγκεκριμένα η ένωση $ZrCr_2$ με υποκαταστάσεις που ακολούθησαν τη στοιχειομετρία $Zr_xTi_{1-x}Cr_{2-y}V_yNi_z$ με $x=0, 0.1$ και 0.2 , $y,z=0.4$ και 0.8 .

Στόχος της εργασίας αυτής ήταν η ανάπτυξη νέων σύνθετων προηγμένων διαμεταλλικών υλικών με χαμηλό κόστος, γρήγορες κινητικές απορρόφησης/εκρόφησης υδρογόνου, με μεγάλη διάρκεια ζωής και με υψηλή αντιστρεπτή χωρητικότητα αποθήκευσης υδρογόνου. Πέραν από την ερευνητική μελέτη, επιπλέον σκοπός ήταν και η μελέτη της εφαρμογής των υλικών σε πραγματικές διαστάσεις για εφαρμογές αποτελεσματικής αποθήκευσης υδρογόνου χαμηλών θερμοκρασιών.

1.7 Βιβλιογραφικές αναφορές

[1] ecocrete.gr, Οκτώβριος 2005, Περιεχόμενο και κανονιστική σημασία της αειφόρου ανάπτυξης, Διαθέσιμο στην ιστοσελίδα:

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

[2] Department of Energy, Carbon sequestration. State of the Science, Draft Report, February 1999

[3] Arrhenius, S., Philosophical Magazine and Journal of Science,. 5(41) pp. 237-276 1896

[4] Le Treut, H., Somerville R., Cubasch U., Ding Y., Mauritzen C., Mokssit A., Peterson T. and M. Prather, The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, pp 95-127, 2007.

[5] Kiehl, J.T. and K.E. Trenberth, Bulletin of the American Meteorological Society 78(2) pp.197-208. 1997

[6] Solomon S., Qin D., Manning M., Chen Z., Marquis M., Averyt K.B., Tignor M. and Miller H.L., IPCC, 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge University Press: Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, pp 1-18, 2007.

[7] Strategic Plan for the U.S. Climate Change Science Program, 2003, Διαθέσιμο στην ιστοσελίδα:

http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Atmosphere_composition_diagram.svg

[8] Prentice, I.C., Farquhar G.D., Fasham M.J.R., Goulden M.L., Heimann M., Jaramillo V.J., Keshgi H.S., Le Quéré C, . Scholes R.J., Wallace D.W.R., The Scientific Basis. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change., Cambridge University Press: Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, pp. 185-237, 2001.

[9]Rohde, R.A. Global Warming Art. (04-04-2008), Διαθέσιμο στην ιστοσελίδα:

www.globalwarmingart.com/wiki/Image:Carbon_History_and_Flux_Rev.png

[10] Hegerl, G.C., Zwiers F.W. Braconnot P., Gillett N.P., Luo Y., Marengo J.A., Nicholls N., Penner J.E., Stott P.A., The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change,

Cambridge University Press: Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA pp. 665-745, 2007.

[11] Ammann C.M., Schimel D.S., Otto-Bliesner B.L., Tomas R.A., PNAS 104 pp. 3713-3718, 2007.

[12] Church, J.A. and White N.J., Geophysical Research Letter 33 (1) pp. 1-4, 2006.

[13] Rohde, R.A. Global Warming Art. Διαθέσιμο στην ιστοσελίδα:

http://www.globalwarmingart.com/wiki/Image:Instrumental_Temperature_Record_png

[14] Archer, D., Journal of Geophysical Research 110 pp. 1-6 (C09S05) 2005.

[15] China now no. 1 in CO2 emissions; USA in second position. Διαθέσιμο στην ιστοσελίδα:

www.mnp.nl/en/dossiers/Climatechange/moreinfo/Chinanowno1inCO2emissionsUSAinsecondposition.html (04-04-2008).

[16] Europa, Σύνοψη της Νομοθεσίας της Ε.Ε., Περιβάλλον, Αειφόρος Ανάπτυξη, Διαθέσιμο στην ιστοσελίδα:

http://europa.eu/legislation_summaries/environment/sustainable_development/index_el.htm

[17] Νόμος και Φύση, Νοέμβριος 2004, Δίκαιο Περιβάλλοντος και Αειφόρου Ανάπτυξης–Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας. Η εναλλακτική τεχνολογία για ένα αειφόρο μέλλον, Διαθέσιμο στην ιστοσελίδα:

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

[18] Μιλτιάδης Τσοσκούνου, «ΕΒΕΑ, 21 Σεπτεμβρίου 2006 –Η γεωλογική διάσταση: τελειώνει το πετρέλαιο;», Διαθέσιμο στην ιστοσελίδα:

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

[19] Peter Hoffman, Tomorrow's Energy: Hydrogen, Fuel Cells and the Prospects for a Cleaner Planet, The MIT Press, pp. 22-30, 2001.

[20] Briggs G.E. and Haldane J.B.S. Biochemical Journal 19 pp. 338-339, 1925.

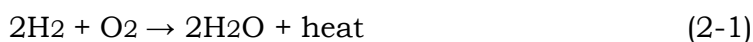
[21] Peter Hoffman, Tomorrow's Energy: Hydrogen, Fuel Cells and the Prospects for a Cleaner Planet, Cambridge, Massachusetts: The MIT Press, pp. 46-50, 2001.

[22] Dunn S., International Journal of Hydrogen Energy 27 pp. 235–264, 2002.

2 Υδρογόνο

2.1 Γενικά για το υδρογόνο

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



Η ονομασία του, οφείλεται στον Γάλλο χημικό Antoine Lavoisier και προέρχεται από τη σύμπτυξη δύο αρχαιοελληνικών λέξεων: “ὕδωρ” και “γίγνομαι”. Ως ξεχωριστό χημικό στοιχείο αναγνωρίστηκε για πρώτη φορά από τον Άγγλο χημικό Henry Cavendish το 1766. Το υδρογόνο κατέχει την πρώτη θέση στον περιοδικό πίνακα των χημικών στοιχείων και το άτομό του συμβολίζεται με το λατινικό γράμμα ‘H’. Κάθε άτομο του αποτελείται από ένα πρωτόνιο και από ένα ηλεκτρόνιο, ενώ κατά την ένωση δύο διαφορετικών ατόμων του παράγεται ένα μόριο υδρογόνου με μοριακό τύπο: H₂ (H–H). Το υδρογόνο μπορεί να συνδυαστεί χημικά με σχεδόν οποιοδήποτε άλλο χημικό στοιχείο και έτσι δίνει τις περισσότερες χημικές ενώσεις από οποιοδήποτε άλλο του περιοδικού πίνακα. Στις σημαντικότερες από τις ενώσεις του συγκαταλέγονται το νερό, οι ενώσεις του με τον άνθρακα (οργανικές ενώσεις) και οι διάφοροι φυσικοί υδρογονάνθρακες όπως το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο.

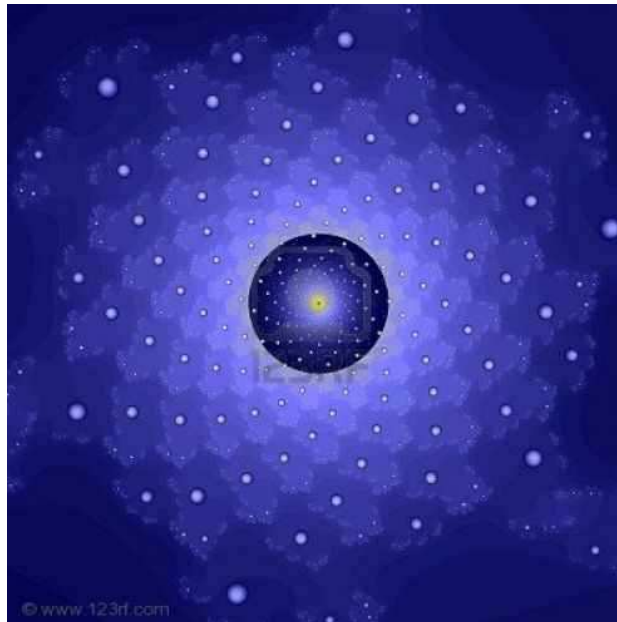
2.2 Φυσικές ιδιότητες του υδρογόνου

Όπως συμβαίνει με τα μόρια των περισσοτέρων αερίων, το μόριο του αερίου υδρογόνου είναι όπως έχουμε πει διατομικό. Υπό ίδιες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, το υδρογόνο σαν αέριο είναι πολύ ελαφρύτερο από τον ατμοσφαιρικό αέρα. Συγκεκριμένα, σε κανονικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας (Κ.Σ.), δηλαδή πίεση 1 atm (101.325 kPa) και θερμοκρασία 0 °C (273.15 K), το υδρογόνο έχει πυκνότητα 0.0899 kgm⁻³, δηλαδή περίπου δέκα φορές μικρότερη από αυτήν του αέρα. Για τον λόγο αυτό και σε συνδυασμό με την πολύ μικρή μάζα του μορίου του, το υδρογόνο διαφεύγει πολύ εύκολα από το βαρυτικό πεδίο της γης και έτσι βρίσκεται σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις στην ατμόσφαιρα αυτής. Με εξαίρεση το αέριο He, το αέριο υδρογόνο έχει το χαμηλότερο σημείο βρασμού (20 K σε P=1 atm) και το χαμηλότερο σημείο πήξεως (14 K στην ίδια P) από όλα τα υπόλοιπα αέρια. Όταν η θερμοκρασία του αερίου υδρογόνου κατεβεί κάτω από τους 20,268 K σε Κ.Σ. πίεσης (δηλαδή σε P=1 atm), αρχίζει να υγροποιείται, περνώντας σταδιακά από την αέρια στην υγρή του φάση. Η πρώτη ποσότητα υγρού υδρογόνου που παρασκευάστηκε ποτέ από τον άνθρωπο, οφείλεται στον Άγγλο χημικό Sir James Dewar, ο οποίος την παρήγαγε το 1898. Το υγρό υδρογόνο σε μικρές ποσότητες είναι άχρωμο, αλλά όταν μελετάται σε λεπτά δείγματα παίρνει ένα ανοικτό μπλε. Με συνεχή μείωση της θερμοκρασίας του σε Κ.Σ. πίεσης (P= 1atm), το υγρό υδρογόνο τελικά στερεοποιείται στους 14.025 K. Το στερεό υδρογόνο σαν υλικό, είναι κι αυτό άχρωμο όπως και το υγρό υδρογόνο.

Στη φύση, το υδρογόνο συναντιέται με τρία διαφορετικά ισότοπα ατόμου του μορίου του. Το ισότοπο που αποτελεί το 99,98 % της συνολικής του ποσότητας σ' αυτήν, ονομάζεται πρώτιο (¹H) και αποτελείται από ένα πρωτόνιο και από ένα ηλεκτρόνιο. Σε ποσοστό 0,02 % συναντούμε ένα δεύτερο ισότοπο του υδρογόνου, το δευτέριο (²H ή ²D), το οποίο αποτελείται από ένα πρωτόνιο, ένα νετρόνιο και ένα ηλεκτρόνιο.

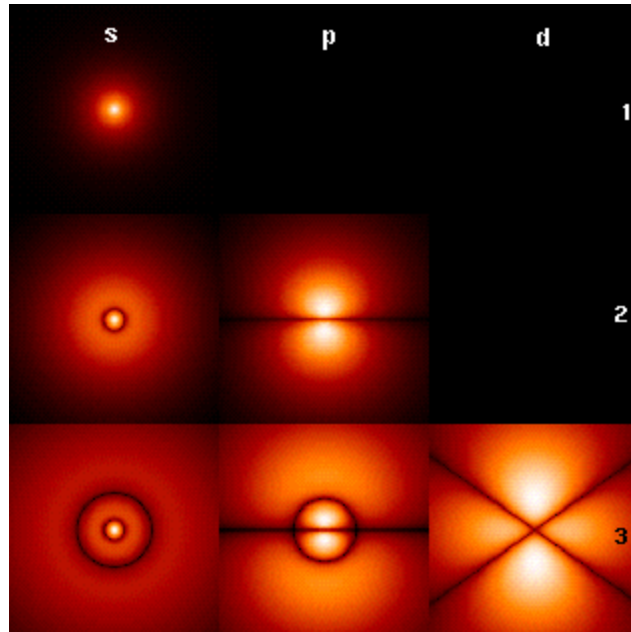
Το δευτέριο χρησιμοποιείται σήμερα στις περισσότερες από τις εργαστηριακές εφαρμογές του υδρογόνου. Το τρίτο, κατά φθίνουσα σειρά ποσότητας, αέριο ισότοπο του υδρογόνου στη φύση, είναι το λεγόμενο τρίτιο (³H ή ³T), το οποίο αποτελείται από ένα πρωτόνιο, δύο νετρόνια και ένα ηλεκτρόνιο. Το τρίτιο βρίσκεται σε αναλογία στη φύση με τα υπόλοιπα άτομα του υδρογόνου σε έναν συντελεστή της τάξης των 1/10000 άτομα υδρογόνου και είναι ραδιενεργό, με χρόνο ημίσειας ζωής που προσεγγίζει τα 12,4 χρόνια περίπου. Μέχρι σήμερα, εκτός των τριών παραπάνω ισωτόπων που αναφέρθηκαν προηγουμένως, έχει γίνει δυνατό να παραχθούν σε εργαστηριακή κλίμακα μερικά άλλα ισότοπα του υδρογόνου, τα οποία περιλαμβάνουν μέχρι και 6 νετρόνια στον πυρήνα του ατόμου τους [2]. Κατά τη κβαντομηχανική προσέγγιση του μορίου του υδρογόνου, τα πρωτόνια των δύο ατόμων του, περιβάλλονται από ένα ηλεκτρονιακό νέφος. Η πυκνότητα πιθανότητας του ηλεκτρονιακού αυτού νέφους είναι αυξημένη στον χώρο μεταξύ των

πρωτονίων των ατόμων του, έτσι ώστε το κάθε ένα από τα άτομα του μορίου του να θωρακίζεται από το ομόσημο φορτίο του απέναντι ατόμου του. Η συγκεκριμένη κατάσταση των ατόμων του μορίου του υδρογόνου περιγράφεται ικανοποιητικά μέσω μιας άρτιας κυματοσυνάρτησης (δηλαδή μέσω μιας συμμετρική συνάρτησης), η οποία αποδίδει τη χωρική κατανομή των ηλεκτρονίων των ατόμων του μέσα στο μόριό του. Η συνολική όμως κατανομή των ηλεκτρονίων του μορίου του (δηλαδή το γινόμενο της χωρικής κατανομής τους και της κατανομής τους λόγω των spin τους), αναγκαστικά περιγράφεται από μία αντισυμμετρική κυματοσυνάρτηση κατανομής, σύμφωνα και με την αρχή του Pauli. Έτσι, η κυματοσυνάρτηση κατανομής η οποία περιγράφει την κατανομή των spin των ηλεκτρονίων μέσα στο μόριο του υδρογόνου, θα πρέπει αναγκαστικά κι αυτή να είναι αντισυμμετρική, δηλαδή τα spin των ηλεκτρονίων μέσα στο μόριο του υδρογόνου είναι μεταξύ τους αντιπαράλληλα. Στο Σχήμα 2-1, φαίνεται η σχηματική αναπαράσταση του ατόμου του υδρογόνου και το ηλεκτρονιακό νέφος γύρω από το μόριο του.



Σχήμα 2-1: Περιγραφή του ατόμου του υδρογόνου με πιθανά επίπεδα ενέργειας στο ηλεκτρονιακό νέφος [3].

Επίσης, στο Σχήμα 2-2, παριστάνεται η πυκνότητα των ηλεκτρονίων του καθενός από τα άτομα του μορίου του υδρογόνου, σε συνάρτηση με την μεταβολή των τιμών του κύριου κβαντικού αριθμού n και του δευτερεύον κβαντικού αριθμού l . Ο μαγνητικός κβαντικός αριθμός m_l και ο κβαντικός αριθμός του spin m_s είναι μηδέν.



Σχήμα 2-2: Θεωρητικός υπολογισμός της ηλεκτρονιακής πυκνότητας για τα πρώτα ηλεκτρονιακά τροχιακά του ατόμου του υδρογόνου που φαίνεται με διαφορετικό χρώμα ανάλογα με την πιθανή πυκνότητα [4].

2.3 Χημικές ιδιότητες του υδρογόνου

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



Η θερμότητα αυτή ισούται περίπου με 285.83kJ / mol παραγόμενου H₂O. Οι δεσμοί που σχηματίζουν τα άτομα μέσα στο μόριο του υδρογόνου είναι ομοιοπολικής φύσης. Η σταθερότητα, όσον αφορά την ομοιοπολική τους φύση, ισχύει και για τους δεσμούς που σχηματίζονται μεταξύ των ατόμων του υδρογόνου και μεταξύ των ατόμων άλλων στοιχείων μέσα στις διάφορες χημικές ενώσεις. Κάτι τέτοιο συμβαίνει για παράδειγμα μεταξύ των ατόμων του μορίου του H₂O, στο οποίο τα δύο άτομα H που περιέχει ενώνονται με το ένα και μοναδικό άτομο του O μέσω ομοιοπολικών δεσμών (H–O–H). Επίσης το ίδιο παρατηρούμε και στο μόριο του μεθανίου (CH₄) που σχηματίζεται κατά την ένωση του υδρογόνου με τον άνθρακα, στο οποίο τα τέσσερα άτομα του H σχηματίζουν 4 ομοιοπολικούς δεσμούς με το μοναδικό άτομο του C. Ως προς την σταθερότητά τους, οι

ομοιοπολικοί δεσμοί που σχηματίζουν τα άτομα του υδρογόνου με τα άτομα άλλων στοιχείων μέσα στις διάφορες χημικές ενώσεις, δεν είναι πάντοτε πολύ ισχυροί και γι' αυτό συχνά διασπώνται σχετικά εύκολα. Κάτι τέτοιο παρατηρείται κατά κανόνα στην περίπτωση των ομοιοπολικών δεσμών που σχηματίζονται μεταξύ του υδρογόνου και διαφόρων άλλων ατόμων μέσα στα μόρια των οξέων. Έτσι, για παράδειγμα, στο μόριο του μεθανικού οξέως (CH_3COOH), το υδρογόνο σχηματίζει εξαιρετικά ασταθείς ομοιοπολικούς δεσμούς με τα άτομα του C και του O, με αποτέλεσμα όταν το μεθανικό οξύ διαλυθεί στο νερό, να διασπάται εύκολα σε αρνητικά και θετικά ιόντα (CH_3COO^- και H^+). Να αναφερθεί τέλος, ότι το υδρογόνο σε ορισμένες περιπτώσεις μπορεί να σχηματίσει και δεσμούς ιοντικής φύσης με ορισμένα στοιχεία, κάτι που συμβαίνει για παράδειγμα κατά την αντίδρασή του με το χλώριο και τον σχηματισμό του HCl .

Μια τρίτη κατηγορία δεσμών που μπορεί να σχηματίσει το υδρογόνο με άτομα άλλων χημικών στοιχείων και η οποία συναντιέται μόνο σ' αυτό, είναι οι λεγόμενοι δεσμοί υδρογόνου (*hydrogen bonds*). Τα διάφορα άλλα χημικά στοιχεία με τα οποία το υδρογόνο μπορεί να σχηματίσει αυτούς τους δεσμούς υδρογόνου είναι τα: O, S, N, F και Cl. Η ενέργεια του συγκεκριμένου δεσμού είναι σχετικά μικρή. Δεσμοί υδρογόνου σχηματίζονται επίσης και μεταξύ των διαφορετικών μορίων των χημικών ενώσεων που περιέχουν στο μόριό τους το υδρογόνο και κάποιο από τα παραπάνω στοιχεία. Χαρακτηριστικότερο γι' αυτό παράδειγμα, αποτελούν τα μόρια του H_2O σε χαμηλές θερμοκρασίες, τα οποία υπό τις συνθήκες αυτές ενώνονται μεταξύ τους μέσω δεσμών υδρογόνου σε συμπλέγματα μορίων H_2O . Ο δεσμός του υδρογόνου, σαν χημικός δεσμός, κατά το μεγαλύτερο του μέρος οφείλεται σε δυνάμεις Van Der Waals, ενώ κατά ένα μικρότερο ποσοστό έχουμε και συμμετοχή δυνάμεων καθαρά χημικού δεσμού [5].

Τέλος, στις χημικές ιδιότητες του υδρογόνου ανήκει και το γεγονός, ότι όταν αυτό βρεθεί κάτω το από πολύ μεγάλη πίεση ($1.5 \times 10^6 \text{ atm}$) και θερμοκρασία ($3000 \text{ }^\circ\text{C}$ - $5000 \text{ }^\circ\text{C}$), μπορεί να συμπεριφερθεί σαν μέταλλο, αντανakλώντας το φως και άγοντας το ηλεκτρικό ρεύμα.

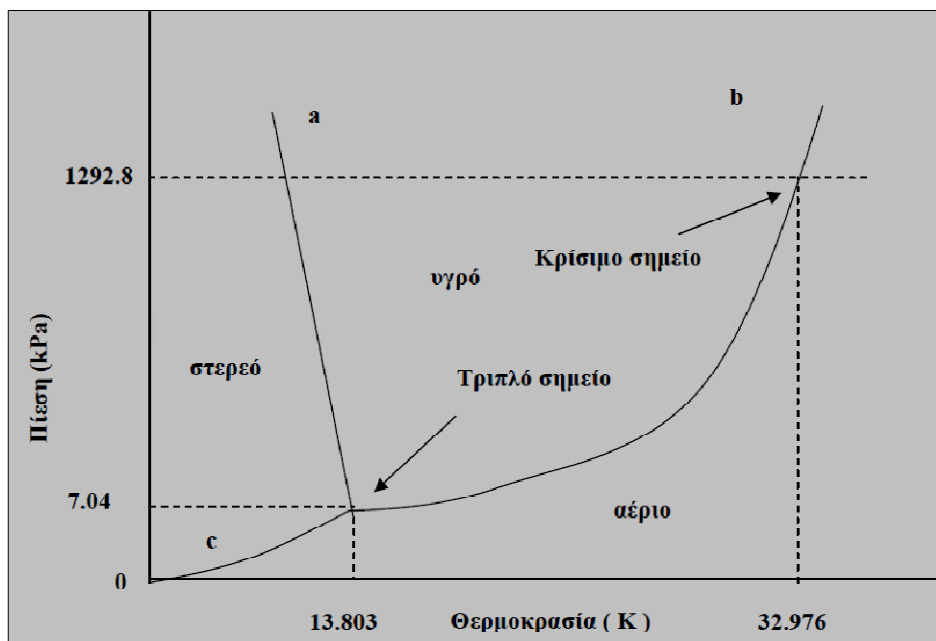
2.4 Θερμοφυσικές ιδιότητες του υδρογόνου

Οι ιδιότητες της ύλης που συνδέονται με τη μετάδοση της θερμότητας, συνήθως χαρακτηρίζονται σαν θερμοφυσικές ιδιότητες. Τέτοιες ιδιότητες είναι η ειδική θερμοχωρητικότητα και η πυκνότητα, ο συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας k , που σχετίζεται άμεσα με την αγωγή θερμότητας και η κινηματική συνεκτικότητα ν που σχετίζεται με τη συναγωγή της θερμότητας. Κάθε υλικό (απλό ή σύνθετο), χαρακτηρίζεται από διάφορες θερμοφυσικές φάσεις στο εσωτερικό της μάζας του. Γενικά, ως θερμοφυσική φάση, ορίζεται η ομογενής περιοχή της μάζας ενός υλικού, η οποία διαφέρει σε δομή ή σύσταση από κάποια άλλη γειτονική της περιοχή. Σε κάθε σταθερό υλικό, κάτω από κατάλληλες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας και ανάλογα με τη μέθοδο που έχει ακολουθηθεί για

την παρασκευή του, μπορούν να σχηματιστούν περισσότερες από μία ομογενείς περιοχές της μάζα του, δηλαδή περισσότερες φάσεις. Η ισορροπία των διαφόρων θερμοφυσικών φάσεων στο εσωτερικό της μάζας ενός σταθερού υλικού περιγράφεται από τον νόμο του Gibbs, ο οποίος αποδίδεται μαθηματικά με την παρακάτω εξίσωση:

$$F = C - P + 2 \quad (2-3)$$

Οι βαθμοί ελευθερίας F ενός οποιουδήποτε διαλύματος που αποτελείται από ένα ή περισσότερα διαφορετικά υλικά σε ισορροπία διαφορετικών φάσεων μεταξύ τους, είναι συνάρτηση του αριθμού C των υλικών αυτών και του αριθμού των φάσεων τους P μέσα στο συγκεκριμένο διάλυμα. Όσον αφορά το υδρογόνο, ανάλογα με τις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας στις οποίες βρίσκεται, μπορεί να υπάρξει σε τρεις διαφορετικές φάσεις (υγρή, αέρια και στερεή). Οι φάσεις αυτές μπορούν να εμφανιστούν και ταυτόχρονα στη μάζα του σε θερμοδυναμική ισορροπία μεταξύ τους, ανάλογα πάλι με τις συνθήκες της πίεσης και της θερμοκρασίας. Στο Σχήμα 2-3, απεικονίζεται προσεγγιστικά το διάγραμμα σχηματισμού των διαφόρων φάσεων που μπορούν να υπάρξουν σε θερμοδυναμική ισορροπία μεταξύ τους μέσα στη μάζα μιας ορισμένης ποσότητας υδρογόνου, όταν η πίεση και η θερμοκρασία αυτού μεταβάλλονται:



Σχήμα 2-3: Διάγραμμα πίεσης, θερμοκρασίας και διαφορετικών θερμοφυσικών φάσεων σε ισορροπία για το υδρογόνο [6].

Όπως παρατηρείται από το παραπάνω διάγραμμα, τόσο η στερεά όσο και η υγρή και η αέρια φάση του υδρογόνου χαρακτηρίζεται από συγκεκριμένες περιοχές πίεσης και θερμοκρασίας. Οι τρεις αυτές φάσεις οριοθετούνται από τρεις αντίστοιχες καμπύλες (τις a , b και c), οι οποίες παριστάνουν η καθεμία τους ισόογκη μεταβολή. Πάνω σε κάθε μία από αυτές τις καμπύλες, το υδρογόνο συνυπάρχει σαν διάλυμα δύο φάσεων του, οι οποίες

χαρακτηρίζουν και τις περιοχές εκτός της εκάστοτε καμπύλης. Η συγκεκριμένη κατάσταση παραμένει αμετάβλητη σε όλο το μήκος κάθε καμπύλης. Στις περιοχές που βρίσκονται εκτός των τριών καμπυλών του παραπάνω διαγράμματος, το υδρογόνο χαρακτηρίζεται από μία και μοναδική φάση (μονοφασική περιοχή) και μόνο σε ένα και μοναδικό σημείο του διαγράμματος, στο οποίο οι τρεις καμπύλες συναντιούνται μεταξύ τους, μπορεί να συνυπάρξει και με τις τρεις διαφορετικές του φάσεις. Οι τρεις διαφορετικές καμπύλες μεταβολής που οριοθετούν τις τρεις μονοφασικές περιοχές του υδρογόνου στο παραπάνω διάγραμμα έχουν την εξής ονομασία:

1. Καμπύλη a: Ονομάζεται καμπύλη τήξης και το υδρογόνο βρίσκεται πάνω σ' αυτή με την μορφή διφασικού διαλύματος στερεάς και υγρής φάσης.
2. Καμπύλη b: Ονομάζεται καμπύλη εξάτμισης και το υδρογόνο βρίσκεται πάνω σ' αυτή με την μορφή διφασικού διαλύματος αέριας και υγρής φάσης.
3. Καμπύλη c: Ονομάζεται καμπύλη εξάχνωσης και το υδρογόνο βρίσκεται πάνω σ' αυτή με τη μορφή διφασικού διαλύματος στερεάς και αέριας φάσης.

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

$$F = C - P + 2 \Rightarrow F = 1 - 3 + 2 \Rightarrow F = 0 \quad (2-4)$$

Επομένως, στο τριπλό σημείο, οι βαθμοί ελευθερίας του τριφασικού διαλύματος του υδρογόνου είναι ίσοι με 0 και καμιά από τις μεταβλητές (πίεση ή θερμοκρασία) δεν μπορεί να μεταβληθεί ανεξάρτητα η μία από την άλλη, έτσι ώστε οι τρεις φάσεις του να συνεχίσουν να συνυπάρχουν σε ισορροπία μεταξύ τους.

Ένα άλλο σημαντικό σημείο που χαρακτηρίζει το διάγραμμα πίεσης, θερμοκρασίας και μεταβολής των φάσεων του υδρογόνου και απεικονίζεται στο Σχήμα 2-3, είναι και το κρίσιμο σημείο, το οποίο αντιπροσωπεύει για το υδρογόνο τη χαμηλότερη τιμή πίεσης και θερμοκρασίας στην οποία μπορούν να συνυπάρξουν σε ισορροπία μεταξύ τους δύο συγκεκριμένες φάσεις του: η υγρή του και η αέρια. Το συγκεκριμένο σημείο έχει σαν θερμοδυναμικές τιμές: Θερμοκρασία: $T = 32.976 \text{ K}$ και Πίεση: $P=1292.8 \text{ kPa}$. Για υψηλότερες τιμές πίεσης και θερμοκρασίας από αυτές που επικρατούν στο κρίσιμο σημείο

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

Στην συνέχεια ακολουθούν τρεις πίνακες με τα σημαντικότερα μεγέθη που χαρακτηρίζουν την θερμοφυσική συμπεριφορά του υδρογόνου. Στον Πίνακα 2-1 δίνονται οι τιμές για κανονικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας ενώ τον Πίνακα 2-2 φαίνονται οι τιμές στο Κρίσιμο Σημείο. Στο σημείο όπου οι τρεις φάσεις του υδρογόνου συνυπάρχουν οι τιμές μεταβάλλονται σύμφωνα με τον Πίνακα 2-3.

Πίνακας 2-1: Σημαντικότερα μεγέθη θερμοφυσικής συμπεριφοράς υδρογόνου σε Κανονικές Συνθήκες Πίεσης και Θερμοκρασίας	
Ιδιότητες	Ευρωπαϊκές μονάδες μέτρησης
Θερμοκρασία	273.15 K
Πίεση	101.325 kPa
Πυκνότητα αερίου H₂, ρ	83.764 g/m ³
Πυκνότητα αέρα	1,198 g/m ³
Ειδική θερμότητα υπό σταθερή πίεση, C_p	14.89 kJ/kg·K
Συντελεστής ενεργότητας, γ = C_p/C_v	1.383
Ενθαλπία, H	4097.7 kJ/kg
Εσωτερική ενέργεια, U	2888.0 kJ/kg
Εντροπία, S	64.44 kJ/kg·K
Ταχύτητα του ήχου, ω (αδιαβατικά)	1294 m/s
Ιξώδες, η	8.81 μPa·s
Θερμική αγωγιμότητα, k	19.14 mW/m·K
Βαθμός διαμοριακού δυναμικού, ε	1.00026
Παράγοντας συμπιεστότητας, Z	1.0006
Συντελεστής διάθλασης, IR	1.00012

Πίνακας 2-2: Σημαντικότερα μεγέθη θερμοφυσικής συμπεριφοράς υδρογόνου στο Κρίσιμο Σημείο	
Ιδιότητες	Ευρωπαϊκές μονάδες μέτρησης
Θερμοκρασία	32.976 K
Πίεση	1,292.8 kPa
Πυκνότητα αέριου H ₂ , ρ	31.43 kg/m ³
Πυκνότητα αέρα	Πολύ μεγάλη
Ειδική θερμότητα υπό σταθερή πίεση, C_p	Πολύ μεγάλη
Συντελεστής ενεργότητας, $\gamma = C_p/C_V$	Μεγάλος
Ενθαλπία, H	38.49 kJ/kg
Εσωτερική ενέργεια, U	2.83 kJ/kg
Εντροπία, S	17.6 kJ/kg·K
Ταχύτητα του ήχου, ω (αδιαβατικά)	350 m/s
Ιξώδες, η	3.5 μ Pa·s
Θερμική αγωγιμότητα, k	Σχεδόν άπειρη
Βαθμός διαμοριακού δυναμικού, ϵ	1.098
Παράγοντας συμπίεσότητας, Z	0.3025

Πίνακας 2-3: Σημαντικότερα μεγέθη θερμοφυσικής συμπεριφοράς υδρογόνου στο Τριπλό Σημείο (συνύπαρξη αέριας, υγρής και στερεής φάσης)

Ιδιότητες	Ευρωπαϊκές μονάδες μέτρησης
Θερμοκρασία	13.803 K
Πίεση	7.04 kPa
Θερμότητα τήξης	58.29 kJ/kg
Θερμότητα αεριοποίησης	449.17 kJ/kg
Θερμότητα στερεοποίησης	507.39 kJ/kg
Πυκνότητα αέριου H₂, ρ	
Αέρια φάση H ₂	0.1258 kg/m ³
Υγρή φάση H ₂	77.03 kg/m ³
Στερεή φάση H ₂	86.50 kg/m ³
Ειδική θερμότητα υπό σταθερή πίεση, C_p	
Αέρια φάση H ₂	10.52 kJ/kg·K
Υγρή φάση H ₂	6.513 kJ/kg·K
Ειδική θερμότητα κορεσμού, C_s	
Αέρια φάση H ₂	-23.28 kJ/kg·K
Υγρή φάση H ₂	6.87 kJ/kg·K
Στερεή φάση H ₂	2.84 kJ/kg · K
Ενθαλπία, H	
Αέρια φάση H ₂	140.3 kJ/kg
Υγρή φάση H ₂	-308.9 kJ/kg
Στερεή φάση H ₂	-367.2 kJ/kg
Εσωτερική ενέργεια, U	
Αέρια φάση H ₂	84.23 kJ/kg
Υγρή φάση H ₂	-309.0 kJ/kg
Στερεή φάση H ₂	-367.3 kJ/kg

Πίνακας 2-3 (συνέχεια): Σημαντικότερα μεγέθη θερμοφυσικής συμπεριφοράς υδρογόνου στο Τριπλό Σημείο (συνύπαρξη αέριας, υγρής και στερεής φάσης)

<i>Ιδιότητες</i>	<i>Ευρωπαϊκές μονάδες μέτρησης</i>
Εντροπία, S	
<i>Αέρια φάση H₂</i>	37.52 kJ/kg·K
<i>Υγρή φάση H₂</i>	20.16 kJ/kg·K
<i>Στερεή φάση H₂</i>	0.739 kJ/kg·K
Ταχύτητα του ήχου, ω (αδιαβατικά)	
<i>Αέρια φάση H₂</i>	305 m/s
<i>Υγρή φάση H₂</i>	1273 m/s
Ιξώδες, η	
<i>Αέρια φάση H₂</i>	0.74 μPa·s
<i>Υγρή φάση H₂</i>	26.0 μPa·s
Θερμική αγωγιμότητα, κ	
<i>Αέρια φάση H₂</i>	1.24 μW/m·K
<i>Υγρή φάση H₂</i>	7.3 μW/m·K
<i>Στερεή φάση H₂</i>	90 μW/m·K
Βαθμός διαμοριακού δυναμικού, ε	
<i>Αέρια φάση H₂</i>	1.00038
<i>Υγρή φάση H₂</i>	1.252
<i>Στερεή φάση H₂</i>	1.286
Παράγοντας συμπίεσότητας, Z	
<i>Αέρια φάση H₂</i>	0.9850
<i>Υγρή φάση H₂</i>	0.001606

2.5 Βιβλιογραφικές αναφορές

[1] Wikipedia, «Υδρογόνο», Διαθέσιμο στην ιστοσελίδα: <http://el.wikipedia.org/>

[2] hy2.gr , «Φυσικές ιδιότητες υδρογόνου», Διαθέσιμο στην ιστοσελίδα:
<http://www.hy2.gr/> (Απρίλιος 2007)

[3] An Overview of Atoms, Διαθέσιμο στην ιστοσελίδα:
<http://hubpages.com/hub/An-Overview-of-Atoms>

[4] Wikipedia, Διαθέσιμο στην ιστοσελίδα:
http://en.wikipedia.org/wiki/Quantum_mechanics

[5] hy2.gr, «Χημικές ιδιότητες υδρογόνου», Διαθέσιμο στην ιστοσελίδα:
<http://www.hy2.gr/reference.php?item=6> (Απρίλιος 2007)

[6] Phase Diagrams Of Pure Substances, Διαθέσιμο στην ιστοσελίδα:
<http://www.chemguide.co.uk/physical/phaseeqia/phasediags.html>

3 Αποθήκευση υδρογόνου

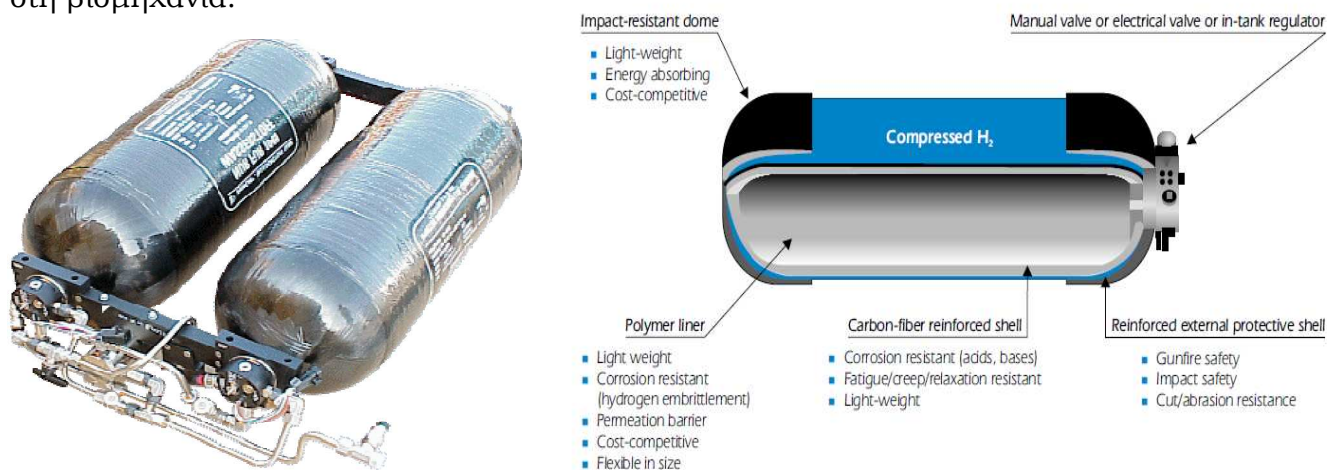
Σε κανονικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας περιβάλλοντος ($T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ και $P=0.987\text{ atm}$), το υδρογόνο βρίσκεται υπό μορφή αερίου. Σαν αέριο, χαρακτηρίζεται από πολύ μεγάλους όγκους για περιορισμένες ποσότητες μάζας του, γεγονός που οφείλεται στην πολύ χαμηλή του πυκνότητα. Είναι γνωστό, ότι 1 kg αερίου υδρογόνου, καταλαμβάνει όγκο ίσο με 11 m^3 περίπου, πολύ μεγάλο για να αξιοποιηθεί πρακτικά από τον άνθρωπο. Για τον λόγο αυτό, θα πρέπει να μειωθεί ο όγκος του υπό συγκεκριμένες συνθήκες, ουσιαστικά να αυξηθεί η πυκνότητά του. Αυτό επιτυγχάνεται με τη χρήση διαφόρων τεχνικών αποθήκευσής του σε κατάλληλες διατάξεις ή σε διάφορα υλικά. Η αύξηση της πυκνότητας της αέριας μάζας του (ή αντίστοιχα η μείωση του αερίου όγκου του), επιτυγχάνεται με τρεις διαφορετικούς τρόπους: είτε μέσω της αύξησης της πίεσης, είτε μέσω της μείωσης της θερμοκρασίας, είτε, τέλος, μέσω της μείωσης της άπωσης που ασκείται μεταξύ των μορίων του, κατά τη διοχέτευσή του σε διάφορα στερεά υλικά (μεταλλικά υδρίδια, νανοσωλήνες κ.τ.λ.). Ένα πολύ σημαντικό κριτήριο είναι κατά πόσο η διαδικασία της αποθήκευσης είναι αντιστρεπτή, δηλαδή κατά πόσο το αποθηκευμένο υδρογόνο δύναται να ανακτηθεί στη συνέχεια, κατά την φάση της κατανάλωσής του. Οι κυριότερες μέθοδοι που έχουν ανακαλυφθεί μέχρι σήμερα για την αποτελεσματική αποθήκευση του υδρογόνου είναι οι εξής [1]:

- Σε Φιάλες Αερίου Υψηλής Πίεσης.
- Σε Κρυογενείς Δεξαμενές (κρυοστατικά συστήματα).
- Ως αέριο χαμηλής πίεσης σε Μέταλλα και Κράματα Μετάλλων.
- Σε Ενώσεις Άνθρακα.

3.1 Αποθήκευση υδρογόνου σε Φιάλες Αερίου Υψηλής Πίεσης.

Το πιο κοινό σύστημα που χρησιμοποιείται σήμερα για την αποθήκευση του υδρογόνου, είναι οι φιάλες αερίου οι οποίες το αποθηκεύουν σε υψηλές πιέσεις. Οι πιέσεις στις οποίες το υδρογόνο αποθηκεύεται στις συγκεκριμένες φιάλες κυμαίνονται συνήθως στα 34473.78 kPa . Κάτω από αυτές τις πιέσεις, το αποθηκευμένο υδρογόνο αποκτά μια ογκομετρική πυκνότητα η οποία βρίσκεται στα 36 kg/m^3 περίπου, δηλαδή σχεδόν μισή από αυτή που το χαρακτηρίζει όταν είναι υγρό και υπό θερμοκρασία κορεσμού (δηλαδή για $T=32,976\text{ K}$ ή $-252,732\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P=7,04\text{ kPa}$, με $\rho=31,43\text{ kg/m}^3$) [2]. Οι μέγιστες πιέσεις που έχουν επιτευχθεί ποτέ κατά την αποθήκευση του υδρογόνου σε αέρια φάση, είναι περίπου 68.95 MPa . Οι συνηθισμένες φιάλες αερίου που χρησιμοποιούνται σήμερα στη βιομηχανία και στην τεχνολογία παραγωγής ενέργειας υδρογόνου για την αποθήκευση αυτού,

κατασκευάζονται από πολλαπλά ομοκυλινδρικά μεταλλικά τοιχώματα, καθώς οι πιέσεις που επικρατούν στο εσωτερικό τους είναι πολύ υψηλές για να συγκρατηθούν από ένα και μοναδικό εξωτερικό μεταλλικό τοίχωμα (όπως συμβαίνει στις κοινές φιάλες αερίου πιέσεων που χρησιμοποιούνται για την αποθήκευση των λοιπών αερίων). Επιπλέον, για την ενίσχυση της ανθεκτικότητάς τους έχουν χρησιμοποιηθεί και εξωτερικά τοιχώματα κατασκευασμένα από νανοσωλήνες άνθρακα με αρκετή επιτυχία ή με επικρύσωση εσωτερικών τοιχωμάτων (αύξηση των πιέσεων συμπίεσης στα 6895 MPa). Στο παρακάτω σχήμα απεικονίζεται μία τυπική διάταξη φιαλών αποθήκευσης του αερίου υδρογόνου που χρησιμοποιείται κυρίως στη βιομηχανία:



Σχήμα 3-1: Αριστερά: Sciencenews.gr, Αποθήκευση σαν υγρό ή αέριο [3], Δεξιά: A. Niedzwiecki (Quantum Technologies): “Storage”, Proc. Hydrogen Vision Meeting, US DOE, Washington, 15-16 Nov. 2001 [4].

Για τον υπολογισμό του έργου το οποίο απαιτείται για τη συμπίεση του αερίου υδρογόνου μέσα στη φιάλη, υποθέτοντας ιδανική μεταβολή, και το H₂ ιδανικό αέριο, χρησιμοποιείται ο τύπος:

$$\Delta G = RT \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (3-1)$$

όπου P₀ είναι η αρχική πίεση και P η τελική πίεση. Το θεωρητικό έργο που υπολογίζεται με αυτόν τον τρόπο συνοδεύεται από κάποιο σφάλμα μέτρησης σε σχέση με την τιμή που θα είχε υπό πραγματικές συνθήκες, το οποίο δεν είναι μεγαλύτερο από 6 % περίπου για εύρος πιέσεων μεταξύ των 0.1 και 100 MPa. Το θεωρητικό έργο που απαιτείται για ισόθερμη συμπίεση ποσότητας υδρογόνου από 0.1 MPa σε 80 MPa, ισούται περίπου με 2,21 kWh/kg. Η πραγματική τιμή του έργου, όπως αποδεικνύεται από πειραματικές μετρήσεις, κυμαίνεται στα 2,32 kWh/kg (σφάλμα μέτρησης ~5 %), γεγονός που οφείλεται στην μη ισόθερμη πραγματική του συμπίεση κατά την αέρια αποθήκευση και στις μικρές απώλειες θερμότητας που παρουσιάζονται κατά τη διαδικασία.

Τα μειονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναι η χαμηλή πυκνότητα του υδρογόνου καθώς και οι υψηλές πιέσεις που απαιτούνται. Επίσης, οι περισσότερες φιάλες σήμερα χρησιμοποιούν κράματα χαλκού ή αλουμινίου. Φιάλες από υλικά μετάλλων όπως ο σίδηρος ή το τιτάνιο δεν είναι κατάλληλα καθώς το υδρογόνο μπορεί να προκαλέσει θρυματοποίηση [5].

3.2 Αποθήκευση του υδρογόνου ως υγρό σε Κρυογενείς Δεξαμενές.

Το υδρογόνο μπορεί να αποθηκευτεί σαν υγρό μέσα σε ειδικές διατάξεις που ονομάζονται κρυογενείς δεξαμενές. Οι εξαιρετικά χαμηλές θερμοκρασίες που επικρατούν στο εσωτερικό των δεξαμενών αυτών, επιτυγχάνονται με τη βοήθεια διαφόρων αερίων (π.χ. υγρό οξυγόνο, αργό, άζωτο, αιθυλένιο κ.τ.λ.), τα οποία, λόγω του χαμηλού σημείου υγροποίησής τους, έχουν την δυνατότητα να αφαιρούν θερμότητα από άλλα υλικά με υψηλότερο σημείο υγροποίησης, ενώ οι υψηλές και σταθερές πιέσεις, οφείλονται σε διατάξεις απαγωγής κενού και σωστής στεγανοποίησης των δεξαμενών. Κατά την αποθήκευση του υδρογόνου σε μία κρυογενή δεξαμενή, η πυκνότητα του ανέρχεται συνήθως στα $70,8 \text{ kgm}^{-3}$ και παραμένει σχεδόν σταθερή σε όλο το εύρος των πιέσεων και των θερμοκρασιών που χαρακτηρίζουν την υγρή του κατάσταση μέσα στον ταμιευτήρα. Η πυκνότητα που αποκτά το υγρό υδρογόνο, είναι λίγο μεγαλύτερη από αυτή που χαρακτηρίζει τη στερεή του κατάσταση στο σημείο τήξης του η οποία είναι $70,6 \text{ kgm}^{-3}$. Η αποθήκευση του υδρογόνου ως υγρό, είναι μια εξώθερμη διαδικασία και η ποσότητα της θερμότητας που εκλύεται, εξαρτάται από το τελικό σημείο στο οποίο σταματάει η υγροποίηση του αέριου υδρογόνου και ο ρυθμός της έκλυσής της από το εκάστοτε σημείο της υγροποίησης. Λαμβάνοντας υπόψη εκτός από τα spin και τα πυρηνικά spin οδηγούμαστε στο διαχωρισμό των μορίων υδρογόνου σε δύο ομάδες. Ανάλογα με το ολικό πυρηνικό spin έχουμε και δύο διαφορετικά είδη υδρογόνου. Αν $I=0$ (αντιπαράλληλα πυρηνικά spin) έχουμε το λεγόμενο παρά-υδρογόνο και για $I=1$ (παράλληλα πυρηνικά spin) το όρθο-υδρογόνο. Σε θερμοκρασίες δωματίου 25 % του υδρογόνου βρίσκεται στην πάρα μορφή του και το υπόλοιπο 75 % στην όρθο. Οι δύο αυτές μορφές διαφέρουν στην ενέργεια κι επομένως στις φυσικές ιδιότητες τους. Η θερμοκρασία τήξης και βρασμού του παρα-υδρογόνου διαφέρουν κατά 0.1 K από αυτές του όρθο-υδρογόνου. Όταν το υδρογόνο ψύχεται από τη θερμοκρασία δωματίου στη θερμοκρασία βρασμού του (21.2 K), το όρθο-υδρογόνο από το αρχικό ποσοστό του 75 % μειώνεται σε 50 % αρχικά σε θερμοκρασία 77 K και σε 0.2 % στους 21.2 K. Η μετατροπή από τη μια μορφή στην άλλη είναι εξαιρετικά αργή, με χρόνο ημιζώης μεγαλύτερο από έτος για τη θερμοκρασία των 77 K. Η μετατροπή αυτή είναι εξώθερμη και η θερμότητα η οποία παράγεται εξαρτάται από τη θερμοκρασία.

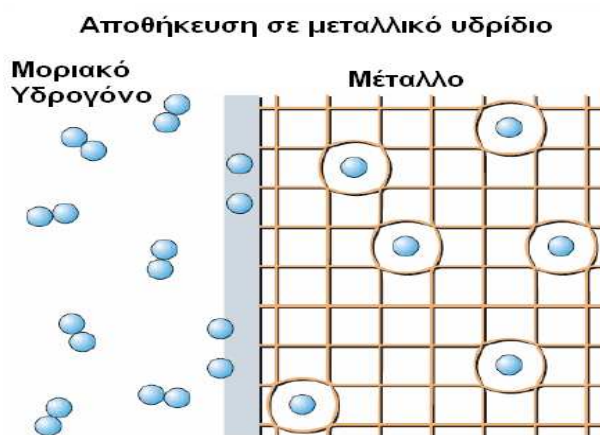
Η συνέπεια των παραπάνω είναι ότι αν αρχικά αποθηκευτεί υγρό υδρογόνο σε κάποια δεξαμενή κατά τη μετατροπή από το ένα είδος υδρογόνου στο άλλο θα εκλυθεί θερμότητα η οποία θα προκαλέσει την εξάτμιση του υγρού υδρογόνου. Για να αποφευχθεί αυτό, η μετατροπή επιταχύνεται καταλυτικά από κατάλληλες επιφάνειες παραμαγνητικών υλικών (όπως βολφράμιο, οξείδιο του χρωμίου). Η διαδικασία μπορεί να κρατήσει μέχρι και μερικά λεπτά ενώ ο δεσμός μεταξύ των ατόμων του υδρογόνου παραμένει ανεπηρέαστος.

Το μειονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι τα μεγάλα ποσά ενέργειας που πρέπει να καταναλωθούν για την υδροποίηση του υδρογόνου. Για αυτό και αυτή η μέθοδος χρησιμοποιείται σε εφαρμογές όπου δεν τίθεται θέμα κόστους ενώ παράλληλα χρειάζεται να γίνει κατανάλωση του υδρογόνου σε μικρό χρονικό διάστημα, όπως σε διαστημικές εφαρμογές [6].

3.3 Αποθήκευση του υδρογόνου σε Μέταλλα και Κράματα Μετάλλων

3.3.1 Εισαγωγή

Μία σημαντική μέθοδος αποθήκευσης του υδρογόνου, η οποία ανακαλύφθηκε σχετικά πρόσφατα, αποτελεί η αποθήκευσή του σε μέταλλα ή κράματα μετάλλων. Τα σύνθετα μεταλλικά σώματα που σχηματίζονται από αυτά, περιγράφονται με τον όρο των μεταλλικών υδριδίων (ή των κραμάτων των μετάλλων). Η ιδιότητα του υδρογόνου να αποθηκεύεται ή αλλιώς να απορροφάται, στα παραπάνω υλικά, παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, καθώς οι ενώσεις αυτές έχουν αρκετά μεγάλες αποθηκευτικές δυνατότητες όταν γίνεται αντιστρεπτό, τότε λέμε ότι συμβαίνει αποτελεσματική αποθήκευση. Στο Σχήμα 3-2 φαίνεται η κατανομή των ατόμων του υδρογόνου στο κρυσταλλικό πλέγμα ενός μετάλλου.



Σχήμα 3-2: Κατανομή ατόμων υδρογόνου μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα ενός μετάλλου, κατά την απορρόφησή τους από αυτό [7].

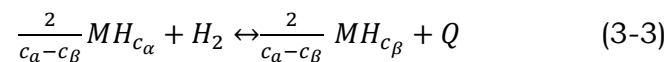
Ο μηχανισμός αποθήκευσης του υδρογόνου σε ένα τυχαίο μεταλλικό σώμα, καθώς και οι χημικές και φυσικές ιδιότητες που χαρακτηρίζουν το εκάστοτε μεταλλικό υδρίδιο, αποτελούν βασικές παραμέτρους για τη μελέτη της ποσότητας του υδρογόνου που απορροφάται στα υλικά αυτά.

3.3.1.1 Σχηματισμός Μεταλλικών Υδριδίων

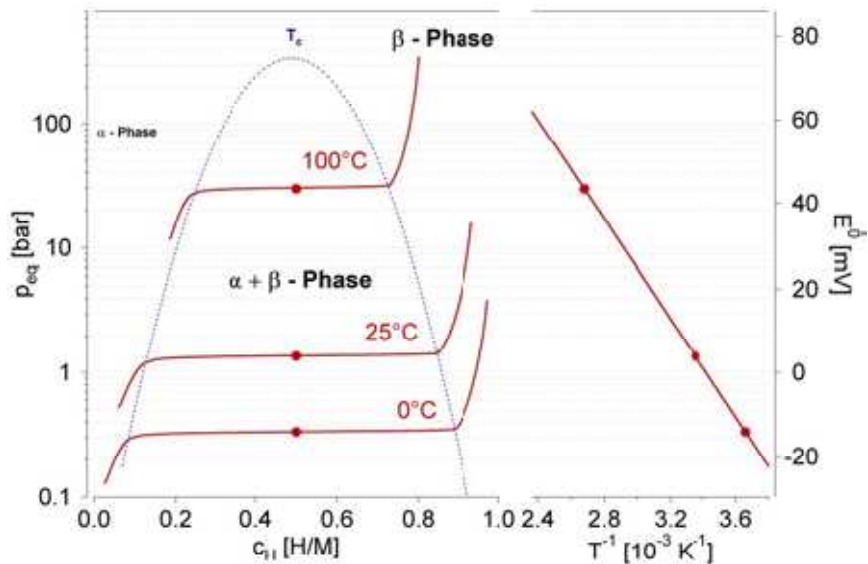
Στην αρχή της απορρόφησης στο στερεό το υδρογόνο καταλαμβάνει τυχαίες ενδοπλεγματικές θέσεις (interstitial solid solution) του μετάλλου (α-φάση). Η αντίδραση που περιγράφει την διαδικασία μεταξύ της α-φάσης και του αερίου υδρογόνου είναι η ακόλουθη:



όπου c είναι συγκέντρωση του υδρογόνου της α φάσης (H/M). Μία νέα φάση (β-φάση) σχηματίζεται βαθμιαία λόγω της απορρόφησης του υδρογόνου, η οποία συνυπάρχει με την α-φάση μέχρι η πρώτη να μετασχηματιστεί πλήρως. Η δεύτερη φάση είναι το λεγόμενο υδρίδιο (hydride). Η διαδικασία σχηματισμού της φάσης β του υδριδίου (συγκέντρωσης c_β) από την α-φάση (συγκέντρωσης c_α) περιγράφεται από την εξής αντίδραση:



Οι θερμοδυναμικές πτυχές του σχηματισμού υδριδίων από το αέριο υδρογόνο περιγράφονται από τις ισόθερμες καμπύλες πίεσης-σύστασης (Σχήμα 3-3). Κατά την αύξηση της πίεσης, η α-φάση αρχίζει να μετατρέπεται σε β-φάση. Για μικρές αλλαγές πίεσης H_2 , όταν συνυπάρχουν οι α και β φάσεις λέμε ότι έχουμε πλατό πίεσης και η συγκέντρωση αυξάνεται απότομα. Για να κορεστεί το υλικό με υδρογόνο θα πρέπει να αυξηθεί πολύ περισσότερο η πίεση τότε φτάνουμε στο C_{max} .



Σχήμα 3-3: Διάγραμμα πίεσης-συγκέντρωσης του υδρογόνου κατά την αποθήκευσή του σε μεταλλικό υδρίδιο(α-φάση – μη υδρογονωμένη, β-φάση – υδρογονωμένη) [8].

Η πίεση ισορροπίας, p_{eq} , σχετίζεται με τις μεταβολές των μεγεθών ΔH και ΔS της ενθαλπίας και της εντροπίας, αντίστοιχα, σύμφωνα με την εξίσωση Van't Hoff:

$$\ln \left(\frac{p_{eq}}{p_{eq}^0} \right) = \frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T} - \frac{\Delta S}{R} \quad (3-4)$$

όπου:

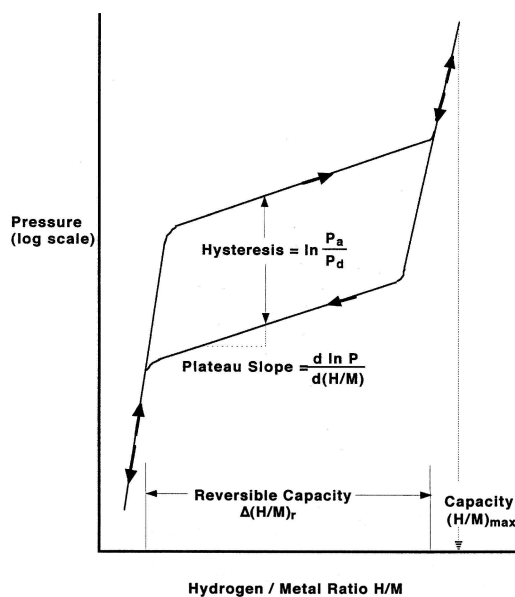
- ✓ $\ln \left(\frac{p_{eq}}{p_{eq}^0} \right)$, είναι ο φυσικός λογάριθμος της πίεσης
- ✓ T , η θερμοκρασία σε K ($273.15 + \theta$), θ σε $^{\circ}\text{C}$
- ✓ ΔH , η μεταβολή της ενθαλπίας (σε KJ/mol H_2)
- ✓ ΔS , η μεταβολή της εντροπίας (σε KJ/mol H_2)
- ✓ R , η παγκόσμια σταθερά των αερίων (0,0083145 KJ/Kmol)

Δεδομένου ότι η μεταβολή της εντροπίας αντιστοιχεί συνήθως στην αλλαγή από το μοριακό αέριο υδρογόνο στο ατομικό υδρογόνο και ότι η εντροπία του υδρογόνου είναι $S_0=130 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ θα ισχύει $\Delta S_f=-130 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \text{ H}_2$ για όλα τα συστήματα μετάλλου-υδρογόνου. Ο όρος ενθαλπία χαρακτηρίζει τη σταθερότητα του χημικού δεσμού του υδρογόνου με το μέταλλο. Η εντροπία του όρου σχηματισμού για τα μεταλλικά υδρίδια οδηγεί σε μια σημαντική έκλυση θερμότητας $\Delta Q=T\Delta S$ (εξώθερμη αντίδραση) κατά τη διάρκεια απορρόφησης του υδρογόνου. Η ίδια θερμότητα πρέπει να παρασχεθεί στο

μεταλλικό υδρίδιο για να εκροφήσει το υδρογόνο (ενδόθερμη αντίδραση). Εάν το υδρογόνο εκροφά θερμοκρασία δωματίου, αυτή η θερμότητα μπορεί να δοθεί από το περιβάλλον. Εντούτοις, εάν η εκρόφηση πραγματοποιείται πάνω θερμοκρασία δωματίου, η απαραίτητη θερμότητα πρέπει να δοθεί από μια εξωτερική πηγή, όπως η καύση του υδρογόνου. Για ένα σταθερό υδρίδιο όπως το MgH_2 , η θερμότητα που είναι απαραίτητη για την εκρόφηση του υδρογόνου στους $300\text{ }^\circ\text{C}$ και σε 1 bar είναι $\sim 25\%$ της υψηλότερης αξίας θέρμανσης του υδρογόνου [6].

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

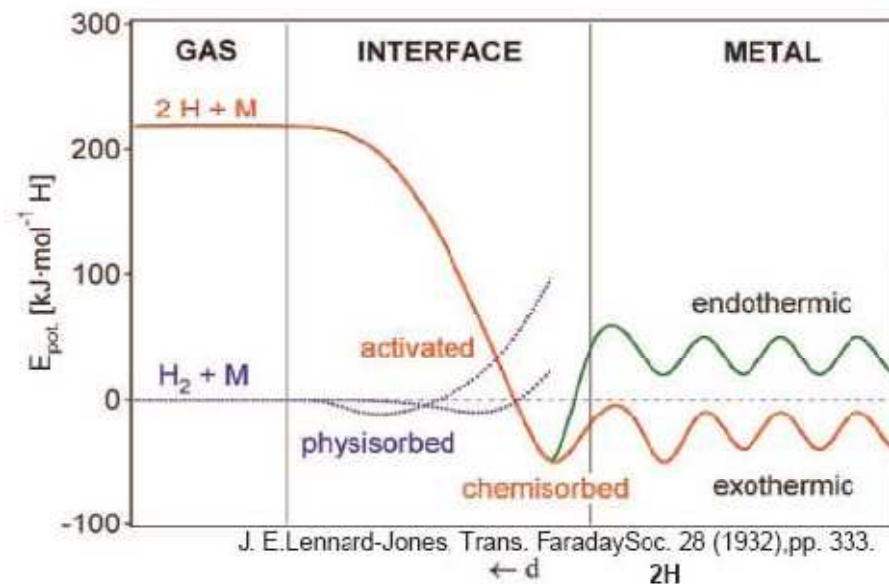
Το φαινόμενο των μειωμένων πιέσεων κατά την απομάκρυνση του υδρογόνου από την μάζα ενός μεταλλικού υδριδίου, ονομάζεται φαινόμενο υστέρησης (hysteresis phenomenon) και παριστάνεται διαγραμματικά ως εξής:



Σχήμα 3-4: Φαινόμενο υστέρησης κατά την απορρόφηση και εκρόφηση του υδρογόνου [9].

3.3.1.2 Μηχανισμός Ρόφησης Υδρογόνου στο Μέταλλο

Για να γίνει κατανοητός ο μηχανισμός ρόφησης του υδρογόνου σε μέταλλα, μελετήθηκε η σχέση δυναμικής ενέργειας του ατομικού και μοριακού υδρογόνου σε συνάρτηση με την απόσταση του από την επιφάνεια του μετάλλου. Από το Σχήμα 3-5, είναι εμφανές ότι η δυναμική ενέργεια του μοριακού υδρογόνου είναι μικρότερη από την αντίστοιχη του ατομικού υδρογόνου και ίση με την ενέργεια διάσπασης του στα δύο άτομα που το αποτελούν. Για μικρότερες αποστάσεις το δυναμικό που βλέπει το μοριακό υδρογόνο λόγω της επιφάνειας αυξάνεται απότομα ενώ οι καμπύλες ατομικού και μοριακού τέμνονται σε κάποιο μεταβατικό σημείο αμέσως μετά το οποίο παρατηρείται η χημειορόφηση του ατομικού. Όσο μικραίνουν οι αποστάσεις, το μόριο χάνει συνεχώς κινητική ενέργεια ενώ ο διατομικός δεσμός γίνεται όλο και πιο ασθενής. Πάνω στην επιφάνεια τα άτομα υδρογόνου βρίσκουν κατάλληλα σημεία και εισχωρούν βαθύτερα στο μέταλλο. Συνέπεια του παραπάνω βήματος είναι η διάχυση (diffusion) του υδρογόνου στο μέταλλο [10].



Σχήμα 3-5: Σχηματική αναπαράσταση της δυναμικής ενέργειας υδρογόνου συναρτήσει της απόστασης του από καθαρή επιφάνεια μετάλλου.

3.3.2 Σύμπλοκα υδρίδια μετάλλων (ή υδρίδια των μεταλλικών κραμάτων) - Σταθερότητα των μεταλλικών υδριδίων.

Εκτός από τα «καθαρά» μέταλλα, το υδρογόνο μπορεί να αποθηκευτεί και σε διάφορα σύμπλοκα μετάλλων. Τα υδρίδια που προκύπτουν από αυτήν του την αποθήκευση ονομάζονται σύμπλοκα υδρίδια μετάλλων ή υδρίδια των συμπλοκοποιημένων κραμάτων (complex metal hydrides [11] και μπορούν να δημιουργηθούν από διάφορα μέταλλα μετάπτωσης και μέταλλα μη μετάπτωσης με το υδρογόνο.

Με τον όρο «μέταλλα μεταπτώσεως», γενικά, εννοούμε όλα εκείνα τα μεταλλικά στοιχεία τα οποία βρίσκονται μεταξύ των II και III ομάδων του περιοδικού πίνακα. όπως ο Fe, το Mg, το Ni, το Mn και ο Cu. Αντίθετα, σαν «μέταλλα μη μεταπτώσεως», ορίζονται γενικά όλα εκείνα τα μέταλλα τα οποία ανήκουν στις IA, IIA και IIB ομάδες του περιοδικού πίνακα όπως, το Li, το Na, το Al και το Mg. Ο γενικός τύπος που περιγράφει τα σύμπλοκα μεταλλικά υδρίδια είναι:



όπου x και y είναι οι ατομικοί αριθμοί με τους οποίους συμμετέχουν τα μέταλλα μεταπτώσεως του M και M' αντίστοιχα, ενώ το n παριστάνει τον ατομικό αριθμό με τον οποίο συμμετέχει το υδρογόνο σ' αυτό. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αυτής της κατηγορίας των ενώσεων αποτελούν το σύμπλοκο υδρίδιο σιδήρου-μαγνησίου (Mg_2FeH_6) και το σύμπλοκο υδρίδιο νικελίου-μαγνησίου $MgNiH_4$. Στην περίπτωση αποθήκευσης του υδρογόνου σε κράματα μετάλλων μη μεταπτώσεως, τα σύμπλοκα μεταλλικά υδρίδια που προκύπτουν περιγράφονται από τον τύπο:



όπου n ο ατομικός αριθμός του μετάλλου M. Το δεύτερο μέταλλο M' και το υδρογόνο συμμετέχουν με ατομικό αριθμό ίσο πάντα με 1. Χαρακτηριστικότερα παραδείγματα γι' αυτήν την κατηγορία μεταλλικών υδριδίων είναι το σύμπλοκο υδρίδιο αργιλίου-νατρίου ($NaAlH_4$) και το σύμπλοκο υδρίδιο αργιλίου-λιθίου ($LiAlH_4$). Γενικά, και για τις δυο κατηγορίες ενώσεων το σημαντικότερο χαρακτηριστικό τους είναι ότι μπορούν να αποθηκεύσουν μεγάλες ποσότητες υδρογόνου στη μάζα τους. Χαρακτηριστικό αποτελεί το σύμπλοκο μεταλλικό υδρίδιο $NaAlH_4$ το οποίο μπορεί, βάσει του χημικού του τύπου, να αποθηκεύσει υδρογόνο σε ποσοστό 7,5 % κ.β. της συνολικής του σύστασης.

Η σταθερότητα των διαφόρων μεταλλικών υδριδίων παίζει καθοριστικό ρόλο στην ευκολία με την οποία απορροφούν το υδρογόνο στη μάζα τους ή το αποβάλλουν από αυτή κατά την αντίστροφη διαδικασία της αποδέσμευσης. Τα μεταλλικά υδρίδια διακρίνονται σε δυο κατηγορίες:

- Πολύ σταθερά, όπου η απορρόφηση του υδρογόνου πραγματοποιείται σχετικά εύκολα, αλλά η αποδέσμευσή του από αυτά να απαιτεί υψηλές θερμοκρασίες (όπως LiH , TiH_2 , CaH_2 , ZrH_2),
- Πολύ ασταθή, όπου η αποδέσμευση του υδρογόνου πραγματοποιείται σχετικά εύκολα, αλλά η απορρόφησή του στη μάζα τους να απαιτεί σχετικά υψηλές πιέσεις (AlH_3 και $LiAlH_4$).

Οι πιέσεις απορρόφησης του υδρογόνου σε ασταθή μεταλλικά υδρίδια είναι συχνά τόσο υψηλές, ώστε η υδρογόνωση να επιτυγχάνεται μόνο μέσω διαφόρων ενδιάμεσων

αντιδράσεων τους. Αντίθετα, οι πιέσεις απορρόφησης του υδρογόνου σε σταθερά μεταλλικά υδρίδια είναι συνήθως μικρότερες από τις πρώτες και ο σχηματισμός των σταθερών μεταλλικών υδριδίων επιτυγχάνεται με απευθείας δέσμευση του στο εσωτερικό του κρυσταλλικού τους πλέγματος [12]. Η ικανότητα των διαφόρων μεταλλικών υδριδίων να αποβάλλουν το απορροφημένο υδρογόνο από τη μάζα τους, αποτελεί απαραίτητη προϋπόθεση για την επιλογή τους ως υλικά για αποθήκευση υδρογόνου. Η αύξηση της αντιστρεπτότητας της αποθήκευσης του υδρογόνου στη μάζα των διαφόρων μεταλλικών υδριδίων επιτυγχάνεται, είτε μέσω της μείωσης της απαιτούμενης θερμοκρασίας αποδέσμευσής του από αυτά (για τα σταθερά κυρίως μεταλλικά υδρίδια), είτε μέσω της μείωσης της απαιτούμενης πίεσης απορρόφησης του σε αυτά (για τα μη σταθερά μεταλλικά υδρίδια).

3.3.3 Αποθήκευση υδρογόνου σε «καθαρά» νανοκρυσταλλικά μέταλλα και σε νανοκρυσταλλικά μεταλλικά κράματα – Μετάβαση στην κλίμακα του νανομέτρου

Πολλές ενώσεις μεταλλικών υδριδίων δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν για αποθήκευση υδρογόνου παρόλο που αποθηκεύουν μεγάλες ποσότητες υδρογόνου, λόγω της χαμηλής κινητικής αποδέσμευσης του υδρογόνου σε κανονικές συνθήκες. Επιπλέον, λόγω της ευκολίας που αντιδρούν με το οξυγόνο, σχηματίζουν στρώματα από οξείδια στο εξωτερικό τους τα οποία εμποδίζουν γενικά το υδρογόνο να εισέλθει στη μάζα τους ή να εξέλθει από αυτή, με αποτέλεσμα να απαιτείται η εφαρμογή της διαδικασίας της **ενεργοποίησης** πριν την αποθήκευση ή την αποδέσμευση του H_2 . Προκειμένου να επιλεγεί ένα μεταλλικό υλικό ως ικανό αποθηκευτικό μέσο του υδρογόνου, θα πρέπει να χαρακτηρίζεται από τα παρακάτω στοιχεία [13]:

1. Υψηλή ικανότητα αποθήκευσης (τουλάχιστον θεωρητικά).
2. Γρήγοροι μηχανισμοί αντίδρασης κατά την απορρόφηση/εκρόφηση του υδρογόνου.
3. Γρήγορη και εύκολη ενεργοποίηση.
4. Μικρή αλλοίωση στη σύσταση της μάζας του, κατά τους συνεχείς κύκλους υδρογόνωσης και αφυδρογόνωσης του.

Παρά τις αντικειμενικές δυσκολίες που παρουσιάζουν τα περισσότερα μεταλλικά υδρίδια, κατά τη χρήση τους σαν αποθηκευτικά μέσα του υδρογόνου, τα τελευταία χρόνια έχει αυξηθεί σημαντικά το ενδιαφέρον γι' αυτά, καθώς η δημιουργία νανοδομής οδήγησε στην εμφάνιση ιδιαίτερων ιδιοτήτων για την αποθήκευση του υδρογόνου.

3.3.4 Αποθήκευση του υδρογόνου σε Νανοδομημένες Ενώσεις Άνθρακα

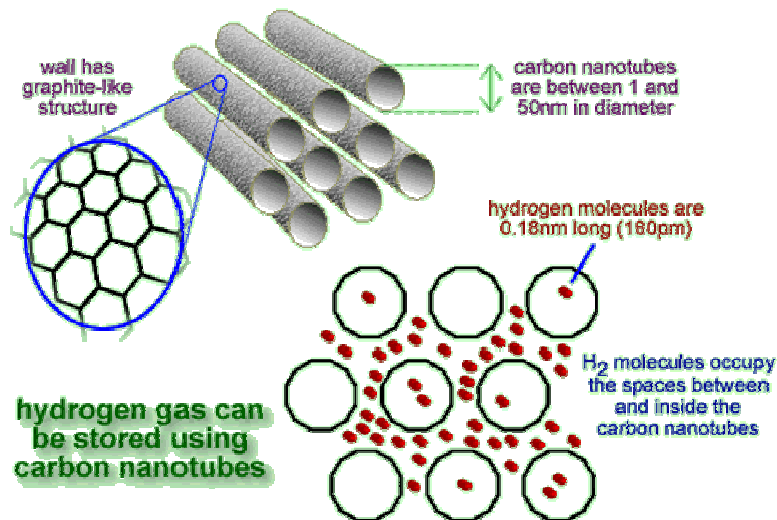
Το υδρογόνο, στα διάφορα νανοκρυσταλλικά υλικά, μπορεί να αποθηκευτεί και σε διάφορες ανθρακικές ενώσεις οι οποίες, προκειμένου να δεσμεύσουν το H_2 αποτελεσματικότερα στο εσωτερικό τους, πρέπει να είναι σε διαστάσεις νανομέτρου.

3.3.4.1 Οι κρυσταλλικές και νανοδομημένες μορφές του άνθρακα

Δυο από τις σημαντικότερες και πολυπληθέστερες κρυσταλλικές μορφές του άνθρακα, που βρίσκονται ελεύθερες στη φύση, αποτελούν το διαμάντι και ο γραφίτης (ή αλλιώς το κάρβουνο). Το διαμάντι σχηματίζεται από πολυάριθμα άτομα του άνθρακα, καθένα από τα οποία περιγράφεται από 4 υβριδικά τροχιακά sp^3 στο άτομό του. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα, το διαμάντι να συγκροτείται από ένα τρισδιάστατο κρυσταλλικό δίκτυο, με αποτέλεσμα να εμφανίζει την γνωστή κρυσταλλική και λαμπερή όψη που το χαρακτηρίζει. Από την άλλη μεριά, ο γραφίτης αποτελείται κι αυτός από πολυάριθμα άτομα του άνθρακα, τα οποία όμως περιγράφονται το καθένα από 3 υβριδικά τροχιακά sp^2 στο άτομό τους. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να ενώνονται μεταξύ τους σε πολυάριθμους εξαμελείς δακτυλίους και να σχηματίζουν επίπεδα φύλλα μέσα σ' αυτόν. Τα επίπεδα αυτά φύλλα έλκονται μεταξύ τους μέσα στη μάζα του γραφίτη, με δεσμούς Van Der Waals οι οποίοι αναπτύσσονται μεταξύ των ατόμων του άνθρακα.

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

Από τις τρεις αυτές νανοδομημένες μορφές του άνθρακα (φουλερένια, νανοσωλήνες και νανοϊνες) το μεγαλύτερο ενδιαφέρον για την τεχνολογία του υδρογόνου παρουσιάζουν, μέχρι στιγμής, οι νανοσωλήνες. Θα πρέπει πάντως να τονιστεί, ότι τόσο οι νανοσωλήνες, όσο τα φουλερένια και οι νανοϊνες του άνθρακα, εξασφαλίζουν κατά την αποθήκευση του υδρογόνου πολύ μεγαλύτερη ασφάλεια σε σχέση με τις συνηθισμένες μεθόδους αποθήκευσής του (αέρια και υγρή αποθήκευσή του) γεγονός που οφείλεται στο ότι το αποθηκεύουν προσροφημένο μεταξύ των ατόμων του άνθρακα και υπό αρκετά χαμηλές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας [14].

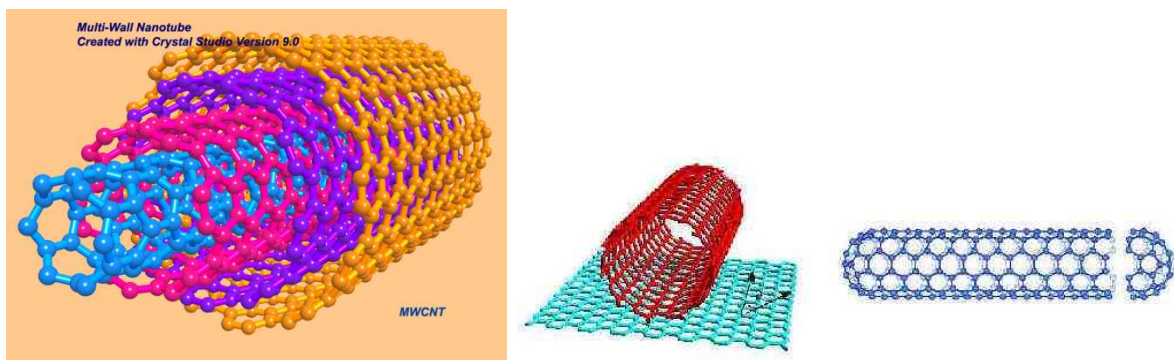


Σχήμα 3-6: Αποθήκευση υδρογόνου σε νανοσωλήνες άνθρακα [16].

3.3.4.2 Νανοσωλήνες του άνθρακα

Οι νανοσωλήνες του άνθρακα (carbon-nanotubes ή απλά nanotubes (νανοσωλήνες)) αποτελούνται από ομόκεντρους κοίλους κυλίνδρους από γραφίτη, οι οποίοι, στην παράπλευρη επιφάνειά τους, συγκροτούνται από πολυάριθμους πενταμελείς δακτυλίους ατόμων άνθρακα. Κατασκευάστηκαν για πρώτη φορά από τον Ιάπωνα φυσικό Sumio Iijima το 1991. Οι δύο βασικές κατηγορίες τους είναι:

- Οι πολυφλοιώδες νανοσωλήνες του άνθρακα (multi-wall nanotubes ή MWNT)
- Οι μονοφλοιώδες νανοσωλήνες του άνθρακα (single – wall nanotubes ή SWNT).



Σχήμα 3-7: Νανοσωλήνες άνθρακα: Πάνω: Πολυφλοιώδες νανοσωλήνες άνθρακα (MWNT), Κάτω: Μονοφλοιώδες νανοσωλήνες άνθρακα (SWNT) (κόκκινο σχήμα) που κατασκευάστηκε από ένα μοναδιαίο επίπεδο γραφίτη. Πειραματικά, οι παραγόμενοι νανοσωλήνες αυτής της κατηγορίας έχουν τελείωμα, όπως φαίνεται δεξιά με διάμετρο 1-2 nm και μήκος ~10 μm [17, 18].

Οι πολυφλοιώδες νανοσωλήνες του άνθρακα αποτελούνται από έναν κεντρικό σωλήνα ατόμων άνθρακα, ο οποίος περιβάλλεται εξωτερικά από ένα ή περισσότερα ομόκεντρα, σε σχέση μ' αυτόν, κυλινδρικά στρώματα από άτομα άνθρακα. Αντίθετα, οι μονοφλοιώδες νανοσωλήνες άνθρακα, αποτελούνται από έναν μοναδικό κυλινδρικό σωλήνα που συγκροτείται από πολυάριθμα άτομα άνθρακα. Όταν οι νανοσωλήνες του άνθρακα ομαδοποιηθούν, προκύπτουν οι λεγόμενες συστοιχίες τους (nanotubes bundles) [15].

3.3.4.3 *Μηχανισμοί αποθήκευσης υδρογόνου σε νανοσωλήνες άνθρακα*

Το υδρογόνο μπορεί να αποθηκευτεί σαν αέριο μέσα στους νανοσωλήνες του άνθρακα προσροφημένο πάνω στην εξωτερική τους επιφάνεια και όχι απορροφημένο μέσα στη μάζα τους (όπως συμβαίνει με τα μεταλλικά υδρίδια). Η διαδικασία της προσρόφησης μιας οποιασδήποτε αέριας ουσίας μέσα σε ένα στερεό υλικό διαφέρει από την απορρόφησή της μέσα στη μάζα του. Όταν το αέριο υδρογόνο αποθηκεύεται μέσα στα διάφορα μεταλλικά υδρίδια, κατανέμεται στο εσωτερικό τους κατά ομοιόμορφο τρόπο. Αντίθετα, κατά την προσρόφησή του στους νανοσωλήνες, το αέριο υδρογόνο κατανέμεται ομοιόμορφα μέσω δέσμησης πάνω στην εξωτερική τους επιφάνεια, χωρίς όμως να υπεισέρχεται στο εσωτερικό τους. Η διαφορά δηλαδή μεταξύ της απορρόφησης και της προσρόφησης του υδρογόνου από στερεά υλικά, έγκειται στο αν διασπάται το υδρογόνο ή όχι αντίστοιχα. Η προσρόφηση του υδρογόνου στους διάφορους νανοσωλήνες άνθρακα μπορεί να γίνει με φυσική προσρόφηση όπου, το υδρογόνο διατηρεί τη μοριακή του δομή και συγκρατείται από την εξωτερική επιφάνεια των νανοσωλήνων με δυνάμεις τύπου Van Der Waals.

3.4 Βιβλιογραφικές αναφορές

- [1] Andreas Züttel, "Hydrogen Storage Methods and Materials", University of Fribourg April 2004.
- [2] National Aeronautics and Space Administration (NASA), Διαθέσιμο στην ιστοσελίδα: www.hq.nasa.gov/office/codeq/doctree/canceled/871916.pdf (July 25 2005)
- [3] <http://www.sciencenews.gr/>
- [4] Διαθέσιμο στην ιστοσελίδα: http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/hv_report_12-17.pdf
- [5] Hydrogen embrittlement, Διαθέσιμο στην ιστοσελίδα: http://www.uni-saarland.de/fak8/wwm/research/phd_barnoush/hydrogen.pdf
- [6] «Αποθήκευση υδρογόνου σε υγρή φάση», Διαθέσιμο στην ιστοσελίδα: <http://www.hy2.gr/reference.php?item=155> (Απρίλιος 2007)
- [7] <http://www.sciencenews.gr/afieromata/ydrogono/ydrogono5.asp>
- [8] Louis Schlapbach, Andreas Züttel, Nature, 414 (353-358) pp. 23 – 31, 2001.
- [9] Gary Sandrock, Journal of Alloys and Compounds 293-295 pp.877-888, 1999.
- [10] Διαθέσιμο στην ιστοσελίδα: www.hy2.gr/reference.php?item=161 (Απρίλιος 2007)
- [11] B. -H. Liu, Encyclopedia of Materials: Science and Technology, Elsevier, Oxford, pp. 3953-3969, 2001 (ISBN 978-0-08-043152-9).
- [12] «Σταθερότητα υδριδίων», Διαθέσιμο στην ιστοσελίδα: <http://www.hy2.gr/reference.php?item=166> (Απρίλιος 2007)
- [13] «Μετάβαση στην κλίμακα του νανομέτρου», Διαθέσιμο στην ιστοσελίδα: <http://www.hy2.gr/reference.php?item=169> (Απρίλιος 2007)
- [14] «Παρουσίαση μορφών άνθρακα», Διαθέσιμο στην ιστοσελίδα: <http://www.hy2.gr/reference.php?item=178> (Απρίλιος 2007)
- [15] «Τύποι νανοσωλήνων άνθρακα», Διαθέσιμο στην ιστοσελίδα: <http://www.hy2.gr/reference.php?item=182> (Απρίλιος 2007)
- [16] Greener Industry, Διαθέσιμο στην ιστοσελίδα: http://www.greener-industry.org.uk/pages/greener_cars/5_greener_cars_PM2.htm
- [17] Διαθέσιμο στην ιστοσελίδα: <http://www.crystalsoftcorp.com/gallery/44-mwcnt.png>
- [18] Διαθέσιμο στην ιστοσελίδα: http://www.nano.ir/paper_en.php?PaperCode=309

4 Δομή Υλικών

4.1 Εισαγωγή

Ο προσδιορισμός της μικροδομής και της συμπεριφοράς ενός στερεού υλικού είναι ιδιαίτερα σημαντικός και αφορά τον τρόπο διάταξης των δομικών μονάδων (ατόμων, ιόντων, μορίων). Δυο ορισμοί που χρησιμοποιούνται για την περιγραφή των στερεών υλικών είναι η κρυσταλλική κατάσταση και η άμορφη κατάσταση.

Κρυσταλλική κατάσταση, ορίζεται αυτή όπου τα άτομα, ιόντα ή μόρια που αποτελούν το υλικό, διατάσσονται με κανονικό, επαναλαμβανόμενο και συμμετρικό τρόπο. Η κανονικότητα της δομής διακρίνεται σε δυο κατηγορίες:

- ❖ Μεγάλης κλίμακας, που σημαίνει ότι ο ίδιος συμμετρικός τρόπος τοποθέτησης των δομικών μονάδων εκτείνεται μέσα στο υλικό σε αποστάσεις μεγαλύτερες από το μήκος των μεταξύ τους δεσμών.
- ❖ Μικρής κλίμακας, που σημαίνει ότι σε τοπικούς ομίλους γειτονικών δομικών μονάδων μπορεί να υπάρχει κανονικότητα και συμμετρία αλλά, αυτοί συνδέονται μεταξύ τους με ακανόνιστο και τυχαίο τρόπο.

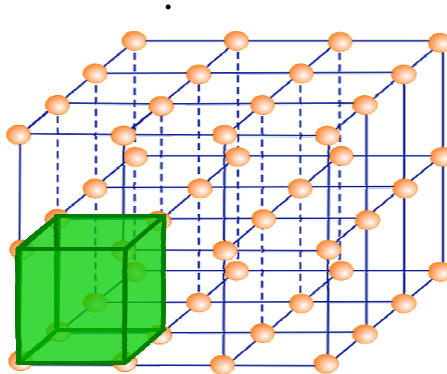
Άμορφη κατάσταση, είναι ο όρος που χρησιμοποιείται για την περιγραφή μη κρυσταλλικών δομών ακόμη αν και σε αυτές τις δομές υπάρχει κανονικότητα μικρής κλίμακας.

Ο σχηματισμός κρυσταλλικού ή άμορφου υλικού εξαρτάται από την ευκολία με την οποία μια κατάσταση τυχαίας θέσης των δομικών μονάδων στην υγρή κατάσταση μπορεί να μετασχηματιστεί σε κανονική διάταξη αυτών κατά τη διάρκεια της στερεοποίησης. Ο σχηματισμός μη κρυσταλλικού υλικού επιτυγχάνεται ευκολότερα κατά τη διαδικασία ταχείας ψύξης κάτω από την θερμοκρασία στερεοποίησης εξαιτίας του μικρού χρόνου που διατίθεται για τη διαδικασία κανονικής διάταξης των δομικών μονάδων.

Επομένως, μπορούμε να πούμε ότι τα άμορφα στερεά παρουσιάζουν μόνο μικρής κλίμακας κανονικότητα και άρα έλλειψη συστηματικής, συμμετρικής και κανονικής διάταξης των δομικών μονάδων σε μεγάλες αποστάσεις σχετικά με το μήκος των μεταξύ τους δεσμών, σε αντίθεση με τα κρυσταλλικά που εμφανίζουν και μεγάλης και μικρής κλίμακας κανονικότητα.

4.2 Κρυσταλλικά συστήματα και κρυσταλλικά πλέγματα

Στα κρυσταλλικά υλικά που παρουσιάζεται κανονικότητα μεγάλης κλίμακας η τοποθέτηση των δομικών μονάδων γίνεται σε τρισδιάστατη διάταξη η οποία επαναλαμβάνεται στον χώρο. Αυτό το δίκτυο είναι γνωστό ως **κρυσταλλικό πλέγμα**. (Σχήμα 4-1).



Σχήμα 4-1: Κρυσταλλικό πλέγμα – Κυψελίδα

Το κρυσταλλικό πλέγμα διαφέρει από υλικό σε υλικό, ανάλογα με το μέγεθος των δομικών μονάδων και όχι μεταξύ των μονάδων αυτών. Το μικρότερο τμήμα του κρυσταλλικού πλέγματος το οποίο διατηρεί όλα τα χαρακτηριστικά του όλου πλέγματος ονομάζεται *μοναδιαία κυψελίδα*.

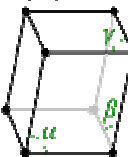
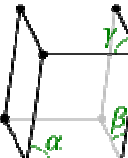

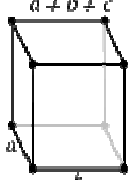
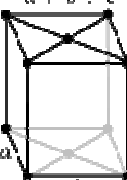
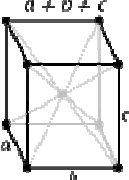
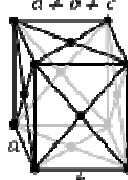
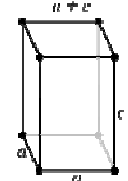
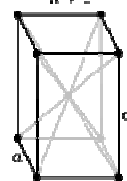
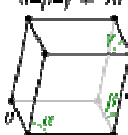
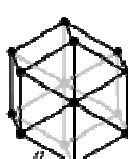
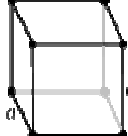
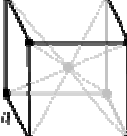
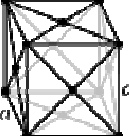
Το μέγεθος και το σχήμα της περιγράφονται από τρία ανύσματα , και που έχουν κοινή αρχή σε τρισσορθογώνιο σύστημα. Τα μήκη των ανυσμάτων (, και) που είναι ίσα με τις αντίστοιχες πλευρές της κυψελίδας και οι γωνίες α , β και γ μεταξύ των πλευρών της κυψελίδας ονομάζονται *παράμετροι* της κυψελίδας και επηρεάζουν σημαντικά της μακροσκοπικές ιδιότητες των κρυσταλλικών υλικών.

Τα κρυσταλλικά πλέγματα διακρίνονται σε τέσσερις βασικούς τύπους:

- Απλό,
- Χωροκεντρωμένο,
- Εδροκεντρωμένο και
- Βασικεντρωμένο.

Μόνο επτά διαφορετικοί τύποι γεωμετρικού σχήματος κυψελίδας (κρυσταλλικά συστήματα) είναι απαραίτητα για τη δημιουργία όλων των κρυσταλλικών πλεγμάτων. Ο Bravais έδειξε ότι 14 τύποι κυψελίδας μπορούν να περιγράψουν όλα τα δυνατά κρυσταλλικά πλέγματα. Αυτά τα πλέγματα φαίνονται αναλυτικά στον Πίνακα 4-1.

Πίνακας 4-1: Τα επτά κρυσταλλικά συστήματα και τα 14 πλέγματα του Bravais.

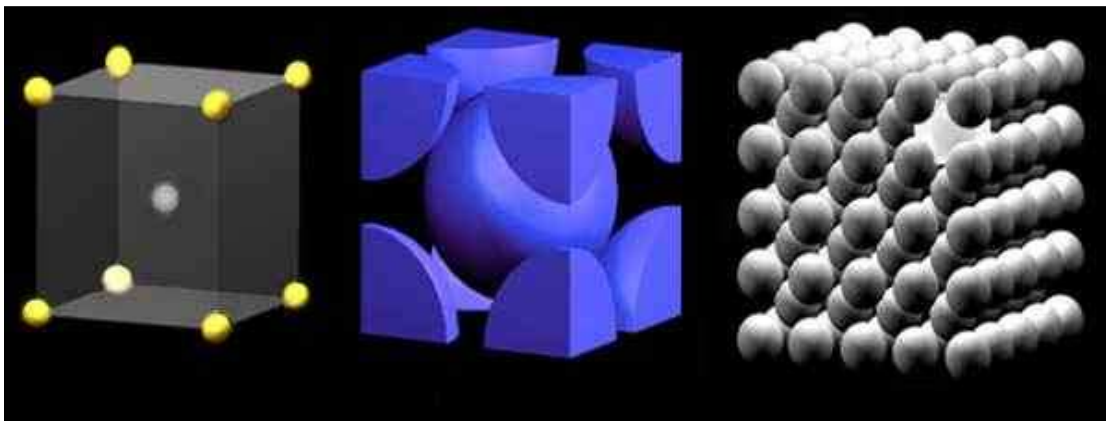
Κρυσταλλικό σύστημα	Κρυσταλλικά πλέγματα			
Τρικλινές	$\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$ 			
Μονοκλινές	Απλό	Κεντρωμένο		
	$\alpha \neq 90^\circ$ $\beta, \gamma = 90^\circ$ 	$\alpha \neq 90^\circ$ $\beta, \gamma = 90^\circ$ 		
Ορθορομβικό	Απλό	Μονοεδρικά κεντρωμένα	Ενδοκεντρωμένο	Ολοεδρικά κεντρωμένο
	$a \neq b \neq c$ 	$a \neq b \neq c$ 	$a \neq b \neq c$ 	$a \neq b \neq c$ 
Τετραγωνικό	Απλό	Ενδοκεντρωμένο		
	$a \neq c$ 	$a \neq c$ 		
Ρομβοεδρικό	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ 			
Εξαγωνικό				
Κυβικό	Απλό	Ενδοκεντρωμένο	Ολοεδρικά κεντρωμένο	
				

4.3 Δομή των μετάλλων

Η κρυσταλλική δομή των περισσότερων μετάλλων στην θερμοκρασία περιβάλλοντος είναι μια από τις παρακάτω:

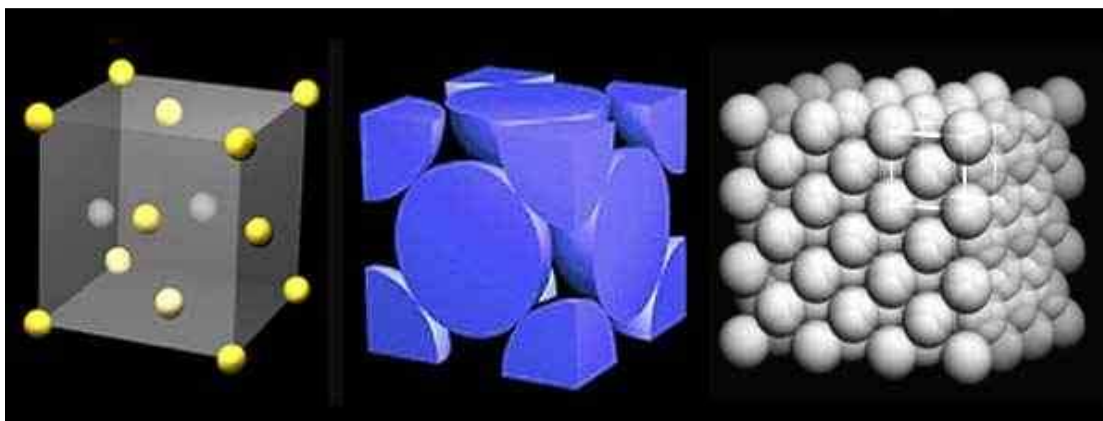
- Κρυσταλλική δομή *χωροκεντρωμένου* κυβικού (bcc).
- Κρυσταλλική δομή *εδροκεντρωμένου* κυβικού (fcc).
- Κρυσταλλική δομή *μέγιστης πυκνότητας εξαγωνικού* (hcp).

Αναλυτικότερα, η δομή bcc που φαίνεται στο Σχήμα 4-2 αφορά ένα κυβικό πλέγμα όπου υπάρχει ένα άτομο στο κέντρο βάρους της κυψελίδας και $1/8$ του ατόμου σε κάθε μια από τις οκτώ κορυφές της κυψελίδας. Κάθε άτομο της κορυφής μοιράζεται μεταξύ οκτώ γειτονικών κυψελίδων. Επομένως, μέσα σε μια κυψελίδα bcc υπάρχουν δυο άτομα. Ο *συντελεστής ατομικής πλήρωσης (APF)* για αυτή τη δομή είναι 0,68 και αντιπροσωπεύει το κλάσμα όγκου της κυψελίδας που καταλαμβάνεται από τα δυο άτομα. Μέταλλα που παρουσιάζουν αυτή τη δομή είναι τα V, Cr, Mo και W καθώς επίσης και κράματα των οποίων ένα από είναι τα παραπάνω στοιχεία.



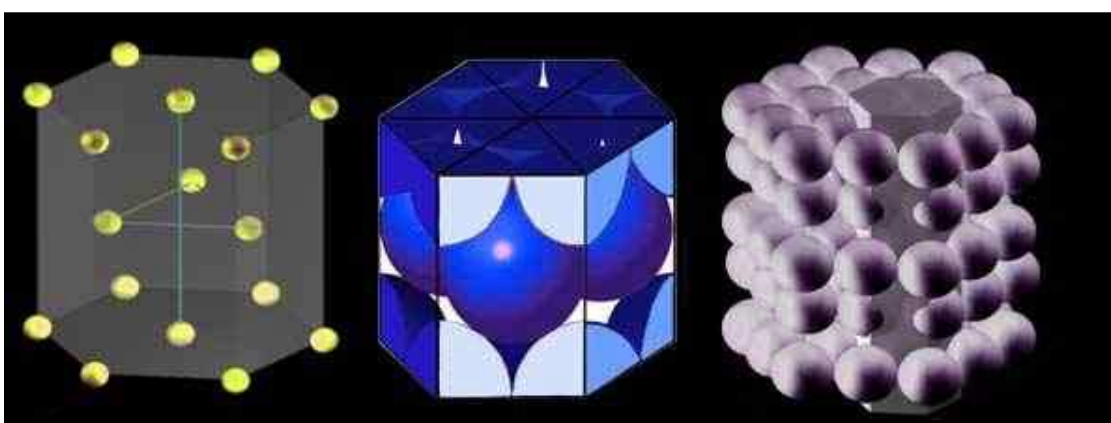
Σχήμα 4-2: Κρυσταλλική δομή χωροκεντρωμένου κυβικού (bcc) [41].

Στο Σχήμα 4-3 παρουσιάζεται η δομή εδροκεντρωμένου κυβικού fcc. Σε αυτή τη δομή υπάρχει μισό άτομο στο κέντρο βάρους κάθε έδρας (δηλαδή ένα άτομο μοιράζεται μεταξύ δυο γειτονικών κυψελίδων) και $1/8$ του κάθε ατόμου σε κάθε μία από τις οκτώ κορυφές της κυψελίδας. Επομένως, υπάρχουν τέσσερα άτομα μέσα σε κάθε fcc κυψελίδα και ο *συντελεστής ατομικής πλήρωσης (APF)* είναι 0,74. Αυτή η τιμή αποτελεί την μεγαλύτερη δυνατή που επιτυγχάνεται στην πλήρωση ενός χώρου με ισομεγέθης σφαίρες. Μέταλλα που εμφανίζουν αυτή τη δομή είναι ο γ -Fe, Al, Ni, Cu, Ag, Pt και Au.



Σχήμα 4-3: Κρυσταλλική δομή κωροκεντρωμένου κυβικού (fcc) [41].

Η δομή του εξαγωνικού συστήματος γίνεται καλύτερα αντιληπτή θεωρώντας τρεις κυψελίδες τοποθετημένες τη μια δίπλα στην άλλη, ώστε να σχηματίζουν μια μεγαλύτερη σύνθετη κυψελίδα (Σχήμα 4-4). Η απλή εξαγωνική δομή δεν είναι συνηθισμένη με αποτέλεσμα να μελετάται μια πιο σύνθετη μορφή της, η δομή μέγιστης πυκνότητας εξαγωνικού (hcp), η οποία είναι χαρακτηριστική σε πολλά μέταλλα όπως, Be, Cd, Co, Mg, Ti, Y, Zn και Zr σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Στη δομή αυτή υπάρχουν έξι άτομα στις κορυφές της πάνω και κάτω έδρας και καθένα μοιράζεται από έξι «μεγάλες» κυψελίδες, ένα άτομο στο κέντρο των δυο εξαγωνικών εδρών που μοιράζεται από δυο «μεγάλες» κυψελίδες και τρία άτομα στο επίπεδο της μεσαίας τομής του πρίσματος. Επομένως, ο συνολικός αριθμός ατόμων στη «μεγάλη» κυψελίδα είναι έξι και ο *συντελεστής ατομικής πλήρωσης (APF)* για αυτή τη δομή θα έχει τη μέγιστη δυνατή τιμή η οποία είναι 0,74.



Σχήμα 4-4: Κρυσταλλική δομή μέγιστης πυκνότητας εξαγωνικού (hcp) [41].

4.4 Διαμεταλλικές ενώσεις

Η έρευνα στις διαμεταλλικές ενώσεις για την αποθήκευση του υδρογόνου έχει ξεκινήσει εδώ και 20 χρόνια. Η ανακάλυψη της απορρόφησης υδρογόνου από το LaNi_5 [1] και το FeTi [2], άνοιξε νέους ορίζοντες για βιομηχανικές εφαρμογές. Ωστόσο, για τις κινητές εφαρμογές παραμένουν ακόμη στα πρώιμα στάδια λόγω του μεγάλου βάρους και της μικρής αποθηκευτικής ικανότητας [3].

Οι διάφορες οικογένειες των διαμεταλλικών ενώσεων που διακρίνονται βάση της κρυσταλλικής δομής τους, όπως η δομή τύπου AB_2 (Laves φάση), η AB_5 και η κυβικά κεντροκεντρική Ti-based BCC (Body Centered Cubic), είναι γνωστές για την αποθηκευτική τους ικανότητα για το υδρογόνο. Οι διαμεταλλικές ενώσεις επιτυγχάνονται με τον συνδυασμό ενός στοιχείου που σχηματίζει ένα σταθερό υδρίδιο με ένα στοιχείο που σχηματίζει ένα μη-σταθερό υδρίδιο. Όσον αφορά τα μεταλλικά υδρίδια, η διάσπαση του υδρογόνου ακολουθείται από την διάχυση αυτού στις ενδόθετες θέσεις.

Οι ιδιότητες υδρογόνωσης αυτών των ενώσεων συνοψίζονται στους Πίνακες 4-2 και 4-3. Για πρακτικές εφαρμογές σε θερμοκρασία και πίεση περιβάλλοντος, η χαμηλή πυκνότητα υδρογόνου κατά βάρος είναι ένα σημαντικό μειονέκτημα. Για παράδειγμα, οι ενώσεις με βάση το LaNi_5 που μελετώνται σε μέτριες θερμοκρασίες δεν υπερβαίνουν το 1.4 %κ.β..

Ανάμεσα στα κράματα τύπου AB_5 , λόγω των χαμηλών συνθηκών θερμοκρασίας και πίεσης που απαιτείται, τα μεταλλικά κράματα με υψηλές ποσότητες LaNi_5 έχουν μελετηθεί παγκοσμίως από πολλές ερευνητικές ομάδες [4-8]. Κάποιες από τις μελέτες έγιναν σε καθαρές ενώσεις ενώ άλλες έγιναν σε σύνθετες ενώσεις ψευδοδυαδικές ή τριαδικές με τη μέθοδο της τήξης ή της μηχανικής άλεσης. Σημαντικά αποτελέσματα των ερευνών αυτών αναφέρονται παρακάτω.

Η ένωση LaNi_5 απορροφά περίπου 6.0 H/M, ωστόσο το κόστος είναι ιδιαίτερα υψηλό και το πλατό πίεσης πολύ χαμηλό. Τα διαγράμματα Πίεσης – Συγκέντρωσης δείχνουν ένα επίπεδο πλατό, χαμηλή υστέρηση, αλλά δυστυχώς η χωρητικότητα υδρογόνου μειώνεται μετά από μερικούς κύκλους. Αυτός είναι και ο βασικότερος λόγος που τα υλικά αυτά είναι αρκετά μακριά από τον στόχο που έθεσε το γραφείο ενέργειας της Αμερικής (US DOE) που απαιτεί 6.5 %κ.β. αντιστρεπτή ποσότητα υδρογόνου για κινητές εφαρμογές. Λόγω των προοπτικών για εμπορικές χρήσεις, μελετήθηκε η επίδραση της άλεσης, της μηχανικής κραματοποίησης και της τήξης με άλλα μέταλλα και τεχνικές επιφανειακής κατεργασίας όπως αυτή του μονοξειδίου του άνθρακα. Ωστόσο τα LaNi_5 χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές

υποβρυχίων της USA. Ο Πίνακας 4-3 παρουσιάζει τα κύρια αποτελέσματα από έναν αριθμό μελετών της δομής τύπου AB₅ για αποθήκευση υδρογόνου.

Πίνακας 4-2: Ιδιότητες απορρόφησης/εκρόφησης υδρογόνου των διαμεταλλικών ενώσεων

Υλικό	Μέθοδος	Θερμοκρασία (°C)	Πίεση (bar)	Κινητική (min)	Κυκλική σταθερότητα	Μέγιστο %κ.β. H ₂	Αναφορά
MgS	BM	T_{abs} : -196	P_{abs} : 50	No data	No data	0.50	[27]
La _{0.90} Ce _{0.05} Nd _{0.04} Pr _{0.01} Ni _{4.63} Sn _{0.32}	Melting	T_{abs} and T_{des} : 100, 25	P_{abs} : 5–10, P_{des} : 0.24	t_{abs} and t_{des} : 6.6	No data	0.95	[28]
Zr(Cr _{0.8} Mo _{0.2}) ₂	Induction melting	T_{abs} : 120	P_{abs} : 30	No data	No data	0.99	[20]
Ml _{0.85} Ca _{0.15} Ni ₅	RF melting	T_{des} : 25	P_{des} : 10	t_{des} : 60	100 cyc.: stable	1.10	[29]
LaNi _{4.8} Sn _{0.2}	Arc melting	T_{des} and T_{abs} : 80	P_{des} : 3–4	No data	1000 cyc.: stable	1.16	[30]
La _{0.55} Y _{0.45} Ni ₅	Induction melting	T_{des} : -20	P_{des} : 3.5	No data	5 cyc.: stable	1.30	[31]
Ti _{0.9} Zr _{0.15} Mn _{1.6} Cr _{0.2} V _{0.2}	RF melting	T_{des} : 25	P_{des} : 10	t_{des} : 60	100 cyc.: stable	1.30	[29]
MmNi _{4.6} Al _{0.4}	Melting	T_{abs} and T_{des} : 25	P_{des} : 25	t_{des} : 5	11 cyc.: stable after ninth cycle	1.30	[32]
MmNi _{4.6} Fe _{0.4}	Melting	T_{abs} and T_{des} : 25	P_{abs} : 35	t_{abs} : 15	11 cyc.: stable after ninth cycle	1.44	[32]
Ml _{0.75} Ca _{0.25} Ni ₅	RF levitation melting	T_{abs} : 20	P_{abs} : 100, P_{des} : 6.8	No data	No data	1.45	[33]
80 wt% TiCr _{1.1} V _{0.9} –20 wt% LaNi ₅	Melting+BM	T_{abs} and T_{des} : 30	P_{abs} : 17, P_{des} : 0.5	No data	No data	1.50	[34]
Ti _{0.97} Zr _{0.03} Cr _{1.6} Mn _{0.4}	RF levitation melting	T_{abs} : 20	P_{abs} : 100, P_{des} : 81	No data	No data	1.55	[33]
La _{0.7} Mg _{0.3} Ni _{2.65} Mn _{0.1} Co _{0.90}	Melting	T_{abs} and T_{des} : 30	P_{abs} : 5, P_{des} : 0.33	No data	No data	1.56	[35]
Zr _{0.75} Ti _{0.25} Cr _{1.5} Ni _{0.5}	Arc melting	T_{abs} : 40	P_{abs} : 47	No data	No data	1.75	[36]
Ti _{1.1} CrMn	Arc melting	T_{abs} and T_{des} : 23	P_{abs} : 33, P_{des} : 1	t_{abs} : 1, t_{des} : 5	1000 cyc.: stable	1.80	[37]
FeTi	BM	T_{abs} : 25	P_{abs} : 100	No data	No data	1.92	[23]
V–7.4%Zr–7.4%Ti–7.4%Ni	Arc melting	T_{abs} : 40	P_{abs} : 10, P_{des} : 1	No data	10 cyc.: not stable	2.00	[19]
V _{0.375} Ti _{0.25} Cr _{0.30} Mn _{0.075}	Arc melting	T_{abs} and T_{des} : 30	P_{abs} : 50, P_{des} : 0.2	No data	No data	2.20	[26]
Ti ₄₅ Zr ₃₈ Ni ₁₇ , Quasicrystal powders	BM	T_{abs} : 300, T_{des} : 427	P_{abs} : 80	t_{abs} : 1200	No data	2.23	[38]
Ti–V–Cr	Arc melting	T_{abs} and T_{des} : 40	P_{abs} : 100	No data	No data	2.80	[39]
Ti–10Cr–18Mn–27V–5Fe	Magnetic levitation melting	T_{abs} : 60	P_{abs} : 30, P_{des} : 1	t_{abs} : 8.3	No data	3.01	[24]
Ti–10Cr–18Mn–32V	Magnetic levitation melting	T_{abs} : 60	P_{abs} : 30, P_{des} : 1	t_{abs} : 8.3	No data	3.36	[24]
TiCr _{1.1} V _{0.9}	Melting+BM	T_{abs} and T_{des} : 30	P_{abs} : 17, P_{des} : 0.5	No data	No data	3.50	[34]
Ti _{43.5} V ₄₉ Fe _{7.5}	Arc melting	T_{abs} : -20, T_{des} : 300	P_{abs} : 100, P_{des} : 10	t_{abs} : 20	50 cyc.:stable	3.90	[40]
Ti–V–Cr–Mn	Magnetic levitation melting	T_{des} : 247–472	P_{abs} : 30, P_{des} : 0.03	No data	No data	3.98	[25]
La _{1.8} Ca _{0.2} Mg ₁₄ N ₁₃	BM	T_{abs} and T_{des} : 27–327	P_{abs} : 40, P_{des} : 1	t_{abs} : 15, t_{des} : 10	6 cyc.: not stable	5.00	[41]

Πίνακας 4-3: Ιδιότητες απορρόφησης/εκρόφησης υδρογόνου των ενώσεων LaNi₅

Υλικό	Μέθοδος	Θερμοκρασία (°C)	Πίεση (bar)	Κινητική (min)	Κυκλική σταθερότητα	Μέγιστο %κ.β. H ₂	Αναφορά
LaNi ₅	BM	T_{abs} : 20	P_{abs} : 20	t_{abs} : 1.6	8 cyc.: not stable	0.25	[9]
La _{0.59} Ce _{0.29} Pr _{0.03} Ni ₄ Co _{0.45} Mn _{0.45} Al _{0.3}	Twin-rolling	T_{abs} : 60	P_{abs} : 10	No data	No data	1.27	[13]
			P_{des} : 0.6				
La _{0.9} Ce _{0.1} Ni ₅	CO surface treatment	T_{abs} : 0–100	P_{abs} : 50	t_{des} : 1.8	20 cyc.: stable after fifth cycle	1.40	[12]
		T_{des} : 25					
LaNi ₅	CO surface treatment	T_{abs} : 0–100	P_{abs} : 50	t_{des} : 13.6	20 cyc.: stable after fifth cycle	1.44	[12]
		T_{des} : 25					

Η αρχική μελέτη της ένωσης LaNi₅ ως υλικό για αποθήκευση υδρογόνου έγινε από τους Aoyagi et al [9]. Η επίδραση της άλεσης με σφαιρόμυλο μελετήθηκε για τις ιδιότητες αποθήκευσης υδρογόνου και το μέγιστο ποσό που αναφέρθηκε ήταν της τάξης του 0.25 %κ.β.. Το συμπέρασμα που ενώ απαραίτητη κρίθηκε η ενεργοποίηση για το LaNi₅. Οι Kaplan et al [10], μελέτησαν την απορρόφηση του υδρογόνου στο καθαρό LaNi₅ τόσο θεωρητικά όσο και πειραματικά. Η ομάδα ανέφερε το ποσοστό του 1.28 %κ.β. για 8.3 λεπτά διαδικασίας υδρογόνωσης. Χαρακτήρισαν τη διαδικασία υδρογόνωσης από μια εξώθερμη αντίδραση μεταξύ του LaNi₅ και του H₂ που οδηγεί στη γρήγορη αύξηση της θερμοκρασίας αποτέλεσμα που ήταν σε απόλυτη συμφωνία με τους θεωρητικούς υπολογισμούς.

Οι ερευνητικές ομάδες Chen et al [11], Corre et al [12] και Lu et al [13] ασχολήθηκαν με τη μελέτη ενώσεων LaNi₅ με την προσθήκη άλλων μετάλλων με διαφορετικές στοιχειομετρίες. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων έδειξαν ότι η αποθηκευτική ικανότητα των υλικών ήταν 1, 1.44 και 1.32 %κ.β. αντίστοιχα. Οι Chen et al [11] εφάρμοσαν χημική επικάλυψη με χαλκό και επιτεύχθηκαν κινητικές και κυκλική συμπεριφορά κατά τη διάρκεια της διαδικασίας υδρογόνωσης/αφυδρογόνωσης. Με επεξεργασία της επιφάνειας με CO, το ποσοστό αποθήκευσης υδρογόνου στην ένωση LaNi₅ έφτασε το 1.44 %κ.β.. Οι Lu et al [13] επεξεργάστηκαν το LaNi₅ χρησιμοποιώντας τη διαδικασία δίδυμου τροχού (twin roll process) με στόχο να επιτευχθεί ομοιόμορφη νανοκρυσταλλική δομή με ποσοστό αποθήκευσης 1.32 %κ.β..

Μια άλλη μέθοδος που μελετήθηκε από τους Liu et al [14], Wang et al [15] και Suda et al [16], ήταν η (fluorination) φθορίωση των υδρογονωμένων κραμάτων και της επίδρασης αυτής στις ιδιότητες τους. Σκοπός αυτών των πειραμάτων ήταν η δημιουργία ενός στρώματος Ni ώστε να βελτιωθεί η αρχική ενεργοποίηση και η ανοχή στους ρύπους.

Θεωρητικές μελέτες πραγματοποιήθηκαν επίσης για τη χρησιμοποίηση του LaNi₅ για αποθήκευση υδρογόνου, σχεδιασμό δεξαμενών και στην βελτιστοποίηση. Οι Kikkinides et al [17] έδειξε την απευθείας σχέση μεταξύ υδρογόνου-αποθήκευσης και βελτιστοποίησης για τα συστήματα LaNi₅. Ο χρόνος αποθήκευσης μπορεί να βελτιωθεί κατά 60 % μέσω της βελτιστοποίησης.

Ο μηχανισμός της διάχυσης του υδρογόνου στο LaNi₃BH_x έχει επίσης μελετηθεί. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το υδρογόνο καταλαμβάνει τις θέσεις των συντεταγμένων από το λανθάνιο και το νικέλιο μόνο, ενώ το βασικό επίπεδο La – B συμπεριφέρεται ως εμπόδιο στη διάχυση του υδρογόνου κατά μήκος του εξαγωνικού άξονα. Το βόριο έχει μια δυσμενή επίδραση στις ιδιότητες ρόφησης του υδρογόνου των διαμεταλλικών ενώσεων καθώς συμπεριφέρεται ως εμπόδιο για τη διάχυση του υδρογόνου στις επιθυμητές θέσεις κατάληψης των ατόμων υδρογόνου στο κύριο μέταλλο μακριά από τις θέσεις που καταλαμβάνει το βόριο [18].

Οι ενώσεις τύπου AB₂ αποτελούνται από τις κρυσταλλικές δομές φάσεων Laves. Οι κύριοι τύποι αποκτώνται με το Ti και Zr να καταλαμβάνουν τη θέση A, ενώ η θέση B αποτελείται από άτομα 3d με διαφορετικούς συνδυασμούς, V, Cr, Mn και Fe. Η χωρητικότητα αποθήκευσης του υδρογόνου μπορεί να φτάσει το 2%κ.β. στη φάση Laves V-7.4%Zr-7.4%Ti-7.4%Ni [19]. Οι ενώσεις αυτού του τύπου έχουν τραβήξει το ενδιαφέρον την τελευταία δεκαετία λόγω της καλής ικανότητας αποθήκευσης του υδρογόνου. Τα περισσότερα από αυτά τα κράματα έχουν σχετικά γρηγορότερες κινητικές, μεγάλη διάρκεια ζωής και χαμηλό κόστος σε σχέση με τα συστήματα που σχετίζονται με το LaNi₅ [20]. Παρόλα αυτά, τα υδρίδια τους είναι πολύ σταθερά σε θερμοκρασία δωματίου [21]. Γενικά οι ενώσεις τύπου AB₂ είναι πιο ευαίσθητες σε αέριους ρύπους από ότι οι δομές τύπου AB₅. Συνεπώς, ακόμη και το οξυγόνο αποτελεί «δηλητήριο» για τις ενώσεις AB₂ ενώ για τις AB₅ δρα καταλυτικά, μειώνοντας ελαφρώς την αποθηκευτική χωρητικότητα. Το CO είναι «δηλητήριο» και για τους δυο τύπους ενώσεων παρόλο που η ανάκτηση της χωρητικότητας είναι πιθανή με την ανακύκλωση σε καθαρό υδρογόνο [22].

Η απορρόφηση του υδρογόνου στις σκόνες FeTi έχουν μελετηθεί εκτενέστερα και στο παρελθόν. Η ένωση FeTi απορροφά υδρογόνο περίπου 1.90 %κ.β. με φθηνά στοιχεία. Το ποσοστό αυτό μπορεί να επιτευχθεί με την καταλυτική επίδραση 1 %κ.β. προσθήκης Pd [23]. Ωστόσο, η διαδικασία ενεργοποίησης αποτελεί πρόβλημα λόγω της δημιουργίας στρώματος οξειδίου του τιτανίου. Για την μέγιστη ποσότητα απορρόφησης υδρογόνου απαιτείται υψηλή πίεση και θερμοκρασία [2, 21].

Νέες ενώσεις δομής BCC (Body-Centered Cubic), έχουν αναφερθεί ότι απορροφούν περισσότερο υδρογόνο από τις συμβατικές διαμεταλλικές ενώσεις. Πρόσφατα η μελέτη των ενώσεων τιτανίου (Ti-based BCC φάσης), έχει αυξηθεί λόγω της αξιοσημείωτης χωρητικότητας υδρογόνου.

Το υψηλό κόστος όμως, αποτελεί ανασταλτικό παράγοντα για επιτυχημένες πρακτικές εφαρμογές. Οι ενώσεις Ti-10Cr-18Mn-27V-5Fe και Ti-10Cr-18Mn32V παρουσίασαν χωρητικότητες της τάξης του 3.01 %κ.β. και 3.36 %κ.β. αντίστοιχα [24]. Η αύξηση του V είναι αποτελεσματική στην επιτάχυνση της απορρόφησης υδρογόνου ενισχύοντας την αύξηση της χωρητικότητας, εξομαλύνοντας το πλατό εκρόφησης και ταυτόχρονα μειώνοντας και το πλατό πίεσης εκρόφησης. Η μέγιστη αποτελεσματική ποσότητα που επετεύχθη των κραμάτων Ti-V-Cr-Mn ήταν 3.98 %κ.β. και 2.51%κ.β., αντίστοιχα [25].

Είναι γνωστό ότι το V είναι ιδιαίτερα ακριβό και τοξικό και για αυτό οι ερευνητές έθεσαν ως στόχο τη μείωση του βαναδίου στις μελέτες τους. Στις ενώσεις Ti-V-Cr-Mn, η αύξηση του Cr και η προσθήκη Mn είναι απαραίτητη για την αύξηση της αποτελεσματικής αποθήκευσης με την αύξηση της πίεσης πλατό και βασικά με τη μείωση του βαναδίου. Η BCC φάση της ένωσης V_{0.375}Ti_{0.25}Cr_{0.30}Mn_{0.075} παρουσίασαν αποτελεσματική χωρητικότητα υδρογόνου της τάξης του 2.20 %κ.β. [26].

Με στόχο να επιτευχθεί βελτίωση των ιδιοτήτων αποθήκευσης υδρογόνου και μείωσης του κόστους των βασικών ενώσεων BCC Ti-V, μελετήθηκε η επίδραση της υποκατάστασης του Fe στο κράμα Ti-10Cr-18Mn-32V. Τα αποτελέσματα της μελέτης αυτής έδειξαν ότι η προσθήκη Fe αύξησε την απόδοση της ενεργοποίησης, την πίεση πλατό απορρόφησης/εκρόφησης και την χωρητικότητα εκρόφησης υδρογόνου ενώ μείωσε την υστέρηση και το κόστος του κράματος [24].

4.5 Βιβλιογραφικές αναφορές

- [1] Vucht JV, Kuijpers FA, Bruning H., Philips Research Reports 133 pp.25, 1970.
- [2] Reilly JJ, Wiswall RH., Inorganic Chemistry 13(1) pp.218–22, 1974.
- [3] Reilly JJ, Sandrock GD., Scientific American 242(2) pp.118–119, 1980.
- [4] Broom DP, Kemali M, Ross DK., Journal of Alloys Compounds 293–295 pp.255–259, 1999.
- [5] Joubert J-M, Cerny R, Latroche M, Percheron-Guegan A, Schmitt B., Acta Materialia 54 pp.713–9, 2006.
- [6] Joubert J-M, Latroche M, Cerny R, Percheron-Guegan A, Yvon K., Journal of Alloys Compounds 330–332 pp.208–214, 2002.
- [7] Joubert J-M, Cerny R, Latroche M, Leroy M, Guenee L, Percheron-Guegan A., Journal of Solid State Chemistry 166 pp.1–, 2002.
- [8] Joubert J-M, Latroche M, Cerny R, Bowman RC, Percheron-Guegan A, Yvon K., Journal of Alloys Compounds 293–295 pp.124–129, 1999.
- [9] Aoyagi H, Aoki K, Masumoto T. Journal of Alloys Compounds 231 pp.804–809, 1995.
- [10] Demircan A, Demiralp M, Kaplan Y, Mat MD, Veziroglu TN., International Journal of Hydrogen Energy 30 pp.1437–1446, 2005.
- [11] Chen Y, Sequeira CAC, Chen C, Wang X, Wang Q. International Journal of Hydrogen Energy 28 pp. 329–333, 2003.
- [12] Corre S, Bououdina M, Fruchart D, Adachi G-Y., Journal of Alloys and Compounds 275(277) pp. 99–104, 1998.
- [13] Lu D, Li W, Hu S, Xiao F, Tang R International Journal of Hydrogen Energy 31(6) pp. 678–682, 2006.
- [14] Liu FJ, Suda S., Journal of Alloys and Compounds 231 pp.742–750, 1995.
- [15] Wang XL, Suda S., Journal of Alloys and Compounds 231 pp.380–386, 1995.
- [16] Suda S, Sun Y-M, Liu B-H, Zhou Y, Morimitsu S, Arai K. Applied Physics A 72 pp.209–212, 2001.
- [17] Kikkinides ES, Georgiadis MC, Stubos AK., International Journal of Hydrogen Energy 31(6) pp.737–751, 2006.

- [18] Filinchuk YE, Yvon K., *Inorganic Chemistry* 44 pp.4398–4406, 2005.
- [19] Kuriwa T, Tamura T, Amemiya T, Fuda T, Kamegawa A, Takamura H., *Journal of Alloys and Compounds* 293–295 pp.433–461, 1999.
- [20] Bououdina M, Soubeyroux JL, Rango P de, Fruchart D., *International Journal of Hydrogen Energy* 25 p.1059–1068, 2000.
- [21] Bououdina M, Grant D, Walker G., *International Journal of Hydrogen Energy* 31(2) pp. 177–182, 2006.
- [22] Dantzer P., *Materials Science and Engineering: A* 329-331 pp.313–320, 2002.
- [23] Zaluski L, Zaluska A, Tessier P, Strom-Olsen JO, Schulz R., *Journal of Alloys and Compounds* 227 pp.53–57, 1995.
- [24] Yu XB, Yang ZX, Feng SL, Wu Z, Xu NX., *International Journal of Hydrogen Energy* 31(9) pp.1176–1181, 2006.
- [25] Yu XB, Wu Z, Xia BJ, Xu NX., *Journal of Alloys and Compounds* 372 pp.272–27, 2004.
- [26] Seo C-Y, Kim J-H, Lee PS, Lee J-Y., *Journal of Alloys and Compounds* 348 pp.252–257, 2003.
- [27] Goo NH, Hirscher M., *Journal of Alloys and Compounds* 404–406 pp. 503–506, 2005.
- [28] Iosub V, Latroche M, Joubert J-M, Percheron-Guigan A., *International Journal of Hydrogen Energy* 31 pp.101–108, 2006.
- [29] Chen Y, Sequeira CAC, Chen C, Wang X, Wang Q., *International Journal of Hydrogen Energy* 28 pp. 329–333, 2003.
- [30] Dehouche Z, Grimard N, Laurencelle F, Goyette J, Bose TK., *Journal of Alloys and Compounds* 399 pp.224–236, 2005.
- [31] Challet S, Latroche M, Percheron-Guegan A, Heurtaux F., *Journal of Alloys and Compounds* 404–406 pp.85–88, 2005.
- [32] Muthukumar P, Maiya MP, Murthy SS., *International Journal of Hydrogen Energy* 30 pp.1569–1581, 2005.
- [33] Wang X, Chen R, Zhang Y, Chen C, Wang Q., *Journal of Alloys and Compounds* 420(1–2) pp.322–325, 2006.

- [34] Santos DS dos, Bououdina M, Fruchart D., International Journal of Hydrogen Energy 28 pp.1237–1241, 2003.
- [35] Liu Y, Pan H, Gao M, Li G, Sun X, Lei Y., Journal of Alloys and Compounds 387 p.147–153, 2005.
- [36] Bououdina M, Enoki H, Akiba E., Journal of Alloys and Compounds 281 pp.290–300, 1998.
- [37] Kojima Y, Kawai Y, Towata S-I, Matsunaga T, Shinozawa T, Kimbara M. Journal of Alloys and Compounds 419 (1-2) pp.256-261, 2006
- [39] Okada M, Kuriwa T, Tamura T, Takamura H, Kamegawa A., Journal of Alloys and Compounds 330–332 pp.511–516, 2002.
- [40] Nomura K, Akiba E., Journal of Alloys and Compounds 231 pp.513–517, 1995.
- [41] Gao L, Chen C, Chen L, Wang X, Zhang J., Journal of Alloys and Compounds 399 pp.178–182, 2005.
- [42] Primary Metallic Crystalline Structures(BCC, FCC, HCP), Διαθέσιμο στην ιστοσελίδα:
http://www.ndt-ed.org/index_flash.htm

5 Μεταλλικά Υδρίδια

Τα περισσότερα υδρίδια που χρησιμοποιούνται για την αποθήκευση του υδρογόνου έχουν μεταλλικό χαρακτήρα [1]. Τα μεταλλικά υδρίδια σχηματίζονται από μεταβατικά μέταλλα και συμπεριλαμβάνουν επίσης τις σπάνιες γαίες και τη σειρά ακτινιδών. Σε αυτά τα υδρίδια, το υδρογόνο δρα ως μέταλλο και σχηματίζει μεταλλικό δεσμό. Εμφανίζουν υψηλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα και σε αντίθεση με τα άλλα μέταλλα είναι πολύ πιο εύθρυπτα [2]. Η επικρατούσα εξήγηση για αυτό είναι ότι στα μεταλλικά υδρίδια το ηλεκτρόνιο 1s στο άτομο του υδρογόνου συμμετέχει στη ζώνη αγωγιμότητας του μετάλλου για να παράγει ένα νέο δεσμό M-H [3,4]. Τα μεταλλικά υδρίδια έχουν ένα ευρύ φάσμα με στοιχειομετρικές και μη-στοιχειομετρικές ενώσεις και σχηματίζονται με απευθείας αντίδραση του υδρογόνου με το μέταλλο ή με ηλεκτροχημική αντίδραση όπως για παράδειγμα τα υδρίδια των στοιχείων TiH_2 και ThH_2 . Παρόλα αυτά, ο διαχωρισμός αυτός δεν θα πρέπει να ληφθεί κυριολεκτικά καθώς τα περισσότερα από τα μεταλλικά υδρίδια έχουν ένα μίγμα διαφορετικών τύπων δέσμευσης. Παραδείγματος χάρη, στο LiH , οι δεσμοί είναι κυρίως ιοντικοί αλλά παρουσιάζουν και στοιχεία ομοιοπολικού χαρακτήρα [5]

5.1 Θερμοδυναμική των Μεταλλικών Υδριδίων

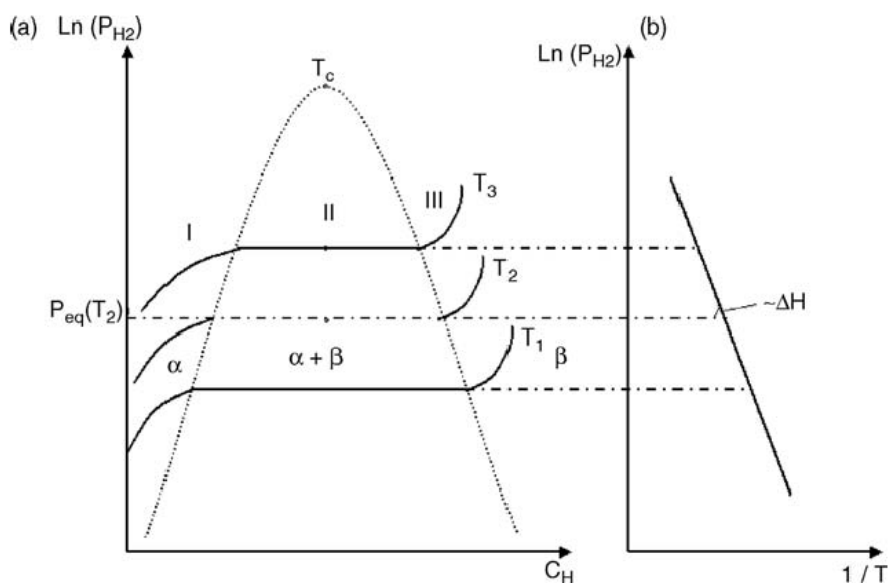
5.1.1 Εισαγωγή

Τα περισσότερα υδρίδια, σχηματίζονται με απευθείας αντίδραση με το αέριο υδρογόνο για αυτό και σημαντικό κομμάτι μελέτης αποτελεί η θερμοδυναμική άποψη του σχηματισμού τους [6-11].

Όταν ένα μέταλλο (M) εκτίθεται στο υδρογόνο σχηματίζει ένα μεταλλικό υδρίδιο βάσει της εξίσωσης:



όπου το Q είναι η θερμότητα της αντίδρασης που απαιτείται για τον σχηματισμό του υδριδίου. Η θερμοδυναμική πλευρά αυτής της αντίδρασης περιγράφεται καλύτερα από τις ισόθερμες πίεσης – συγκέντρωσης (PCI) όπως φαίνεται στην Σχήμα 5-1



Σχήμα 5-1: α) Σχηματική παράσταση ισόθερμης πίεσης – συγκέντρωσης, όπου α είναι το στερεό διάλυμα του υδρογόνου και β η φάση του υδριδίου, β) διάγραμμα Van't Hoff από το οποίο λαμβάνεται η ενθαλπία σχηματισμού του υδριδίου ΔH [6].

Σε χαμηλές συγκεντρώσεις ($x < 1$) το υδρογόνο διαχέεται στο μεταλλικό πλέγμα και σχηματίζει ένα στερεό διάλυμα (φάση α). Έπειτα διασκορπίζεται στο μεταλλικό πλέγμα και συγκέντρωση ποικίλλει με τη θερμοκρασία. Η δομή που υφίσταται στη φάση α είναι αυτή που έχει το κύριο μέταλλο. Η συνθήκη για την θερμοδυναμική εξίσωση δίνεται από τη σχέση:

$$\frac{1}{2} \mu_{H_2}(p, T) = \mu_H(p, T, c_H) \quad (5-2)$$

όπου, μ_{H_2} είναι το χημικό δυναμικό του μοριακού υδρογόνου, μ_H το χημικό δυναμικό του ατομικού υδρογόνου στο μέταλλο και c_H είναι η συγκέντρωση του υδρογόνου ($c_H = \frac{H}{M}$, H: άτομα υδρογόνου και M: άτομα μετάλλου μέσα στη μοναδιαία κυψελίδα).

Καθώς η πίεση αυξάνεται, αυξάνεται και η συγκέντρωση ώσπου η φάση-α να μετασχηματιστεί σε φάση-β (υδρογονωμένη). Στο σύστημα υπάρχουν τρεις φάσεις (α, β και αέριου υδρογόνου) και δυο στοιχεία. Από το νόμο του Gibbs οι βαθμοί ελευθερίας (f) είναι:

$$f = C - P + 2 \quad (5-3)$$

όπου C είναι ο αριθμός των στοιχείων και P ο αριθμός των φάσεων. Για αυτό το λόγο και στην περιοχή των δυο φάσεων η συγκέντρωση αυξάνεται ενώ η πίεση του υδρογόνου παραμένει σταθερή. Όταν η καθαρή φάση β επιτευχθεί (πλήρη εξαφάνιση της φάσης α) το

σύστημα έχει δυο βαθμούς ελευθερίας. Το υδρογόνο εισέρχεται στο στερεό διάλυμα στη β φάση και η πίεση του υδρογόνου συνεχίζει να αυξάνεται με τη συγκέντρωση.

5.1.2 Χαμηλή Συγκέντρωση

Σε χαμηλές συγκεντρώσεις ($P < 100$ bar) το υδρογόνο μπορεί να θεωρηθεί ιδανικό αέριο με αποτέλεσμα το χημικό δυναμικό του να δίνεται από τη σχέση [13]:

$$\frac{1}{2}\mu_{H_2} = \frac{1}{2}H_{H_2}^0 - \frac{1}{2}TS_{H_2}^0 + RT\ln p_{H_2}^{1/2} \quad (5-4)$$

όπου $H_{H_2}^0$ και $S_{H_2}^0$ είναι η αρχική κατάσταση της ενθαλπίας και της εντροπίας αντίστοιχα. (Από την άλλη πλευρά, το χημικό δυναμικό του διασπασμένου H_2) [12]:

$$\mu_s = H_s - TS_s^{id} + RT\ln\left(\frac{c}{b-c}\right) \quad (5-5)$$

όπου H_s είναι η ενθαλπία, S_s^{id} είναι η εντροπία του υδρογόνου σε στερεό διάλυμα. Το τρίτο μέρος είναι η εντροπία όπου το b είναι ο αριθμός των ενδόθετων θέσεων ανά μεταλλικά άτομα και c ο αριθμός των θέσεων που καταλαμβάνει το άτομο του υδρογόνου. Σύμφωνα με την εξίσωση (4.2), η συνθήκη ισορροπίας εκφράζεται ως:

$$\Delta H_s - T\Delta S_s = RT\ln p_{H_2}^{1/2} + RT\ln\left(\frac{b}{b-c}\right) \quad (5-6)$$

όπου:

$$\Delta H_s = H_s - \frac{1}{2}H_{H_2}^0 \quad (5-7)$$

$$\Delta S_s = S_s^{id} - \frac{1}{2}S_{H_2}^0 \quad (5-8)$$

Για πολύ αραιωμένα διαλύματα $c \ll b$, η πίεση περιγράφεται από το Νόμο του Sievert ο οποίος είναι ουσιαστικά ο Νόμος του Henry για τα διαχωρισμένα διαλύματα [14].

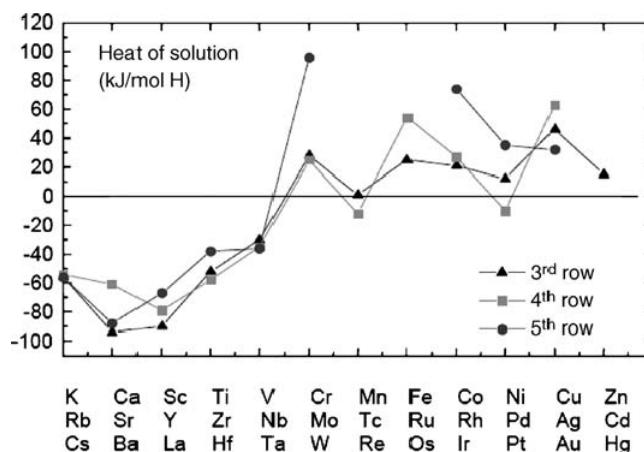
$$p_{H_2}^{1/2} = K_s \quad (5-9)$$

όπου το K_s είναι μια σταθερά που δίνεται από τη σχέση:

$$K_s = \exp\left\{\frac{1}{RT}[\Delta H_s - T\Delta S_s - RT\ln b]\right\} \quad (5-10)$$

Ο Νόμος του Sievert μπορεί να θεωρηθεί έγκυρος γιατί το αέριο υδρογόνο μπορεί να θεωρηθεί ως ιδανικό αέριο καθώς τα μόρια του υδρογόνου διαχωρίζονται σε άτομα πριν διαχυθούν στο μέταλλο [12].

Το Σχήμα 5-2 παρουσιάζει τη θερμότητα διάλυσης των αλκαλίων, των αλκαλικών γαιών και των μεταβατικών μετάλλων. Όπως φαίνεται η θερμότητα διάλυσης έχει την ίδια ροπή κατά μήκος του περιοδικού πίνακα για τις τρεις σειρές των στοιχείων. Αυτό αποτελεί ένδειξη ότι η θερμότητα διάλυσης προσδιορίζεται από την ηλεκτρονιακή δομή των μετάλλων [12]. Στην περίπτωση της εντροπίας, η μέγιστη συνεισφορά είναι από την απώλεια της σχηματιζόμενης εντροπίας του αέριου υδρογόνου και είναι κατά προσέγγιση σταθερή για όλα τα μέταλλα ($\Delta S_S \approx -65 \text{ kJ} (\text{mol H})^{-1}$)



Σχήμα 5-2: Θερμότητα διάλυσης του υδρογόνου στα αλκάλια, στις αλκαλικές γαίες και στα μεταβατικά μέταλλα [8, 15].

5.1.3 Υψηλή Συγκέντρωση

Γενικά, η θερμότητα του διαλύματος είναι συνάρτηση της συγκέντρωσης του υδρογόνου. Στην προηγούμενη παράγραφο μελετήθηκε η έκφραση για μεγάλη αραιώση (μικρές συγκεντρώσεις). Σε αυτό το κομμάτι αναφέρεται η περίπτωση των μεγάλων συγκεντρώσεων (περιοχή II της Εικόνας 4.1). Έχει βρεθεί ότι ο κανόνας της φάσης απαιτεί η πίεση να είναι αμετάβλητη σε κάθε θερμοκρασία κάτω από την κρίσιμη. Η πίεση ισορροπίας P_{eq} στον μετασχηματισμό από τη φάση α στη φάση β δίνεται από το Νόμο του Van't Hoff.

$$\ln P_{ep} = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad (5-11)$$

Όπου ΔH και ΔS είναι η ενθαλπία και η εντροπία του μετασχηματισμού από τη φάση $\alpha \rightarrow \beta$, αντίστοιχα.

Σε γενικές γραμμές, η αλλαγή της εντροπίας δίνεται κυρίως από την απώλεια της πρότυπης εντροπίας του αέριου υδρογόνου καθώς αυτό εισέρχεται στο μεταλλικό πλέγμα.

Αυτό σημαίνει ότι, ο λόγος της εντροπίας δεν εξαρτάται από τη φύση του μετάλλου και έτσι μπορεί να θεωρηθεί σταθερό [16]. Για τον υπολογισμό της ενθαλπίας, η αλληλεπίδραση των ατόμων H-H δεν λαμβάνεται υπόψη. Στην παρακάτω εξίσωση, λαμβάνεται θεωρείται ότι η ενθαλπία του σχηματισμού (ΔH) της φάσης β ποικίλλει γραμμικά με τη συγκέντρωση του υδρογόνου. Η εξάρτηση της ΔH στον x μπορεί να εκφραστεί ως [12]:

$$\frac{\partial \Delta H}{\partial x} = \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial V} \right)_x \frac{\partial V}{\partial x} + \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial V} \right)_V \quad (5-12)$$

Το πρώτο σκέλος στο δεξί μέρος της εξίσωσης είναι η ελαστική συμβολή και εκφράζεται ως [12]:

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial V} \right)_x \frac{\partial V}{\partial x} \cong -\gamma K_0 \frac{V_H^2}{v_0} \equiv -u_{els} \quad (5-13)$$

όπου το v_0 είναι ο ατομικός όγκος, το V_H^2 είναι η αύξηση του όγκου ανά άτομο υδρογόνου (συνήθως 2 και 3 \AA^3 [17], το K_0 είναι το μέγεθος του υλικού (bulk) και το γ δίνεται από τη σχέση:

$$\gamma = \frac{2(1-2\sigma)}{3(1-\sigma)} \quad (5-14)$$

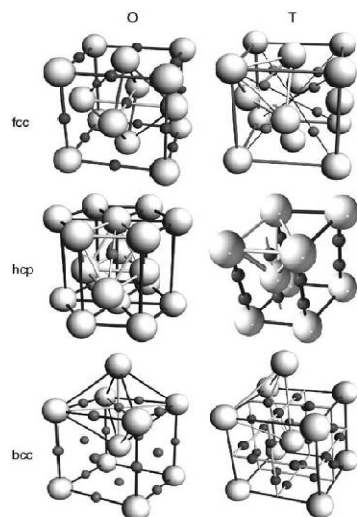
όπου, σ είναι ο λόγος Poisson. Συνήθως, το K_0 είναι σχεδόν σταθερό με την συγκέντρωση υδρογόνου. Κατά συνέπεια, για ένα δεδομένο μέταλλο, η ελαστική συμβολή μπορεί να θεωρηθεί σταθερή. Η συνεισφορά της ελαστικής αλληλεπίδρασης στη θερμότητα του διαλύματος ανακαλύφθηκε από τον Alefeld και μπορεί να γίνει αντιληπτό με τον παρακάτω τρόπο [18,19]:

Όταν ένα άτομο υδρογόνου εισέρθει σε ένα ελαστικό μέσο σημείο, προκαλεί την παραμόρφωση του πλέγματος. Η δύναμη που ασκείται είναι γενικά απωθητική, για αυτό το πλέγμα διαστέλλεται, μειώνοντας τη δυναμική ενέργεια του ατόμου του υδρογόνου και αυξάνοντας την ενέργεια του πλέγματος στο πλέγμα. Αυτή η μεγάλου μήκους μετατόπιση του πεδίου ελαττώνεται κατά $1/r^2$ και η συμμετρία εξαρτάται από την κρυσταλλική συμμετρία και από την τοπική συμμετρία στη θέση του ατόμου του υδρογόνου. Όταν ένα δεύτερο άτομο υδρογόνου προστεθεί, εισέρχεται σε ένα προ-διευρυμένο πλέγμα. Η δυναμική ενέργεια του δεύτερου ατόμου υδρογόνου επομένως, θα είναι μικρότερη αν το πρώτο άτομο ήταν απών. Η δυναμική ενέργεια του κρυστάλλου μειώνεται καθώς τα δυο άτομα του υδρογόνου έρχονται πιο κοντά, ώσπου η απώθηση να γίνει πολύ σημαντική. Η θερμότητα του διαλύματος είναι συνεπώς χαμηλότερη σε σχέση με τη συγκέντρωση του υδρογόνου.

Το δεύτερο μέρος της εξίσωσης 4.12 που περιλαμβάνει όλες τις επιδράσεις του όγκου ονομάζεται «ηλεκτρονιακή» συνεισφορά (u_{eln}). Η κύρια ερμηνεία αυτού του μέρους προέρχεται από τα επιπλέον ηλεκτρόνια που εισέρχονται στο πλέγμα από τα άτομα του υδρογόνου. Ωστόσο, μια προσεκτική εξέταση της θερμότητας του διαλύματος για έναν αριθμό στοιχείων δείχνει ότι η ηλεκτρονιακή συνεισφορά ποικίλει συστηματικά με τον αριθμό ομάδας και μπορεί να είναι και αρνητική. Μια πρώτη έρευνα σε αλκάλια, αλκαλικές γαίες και υδρίδια μεταβατικών μετάλλων που έγινε από την ομάδα του Smithson [20] έδειξε όντως ότι το ηλεκτρονιακό σκέλος είναι αρνητικό και παρέχει σταθερότητα για το υδρίδιο. Επιπλέον, έδειξαν ότι αυτός ο όρος γίνεται πιο θετικός κατά μήκος της σειράς των μεταβατικών μετάλλων.

5.2 Κρυσταλλικές Δομές Μεταλλικών Υδριδίων

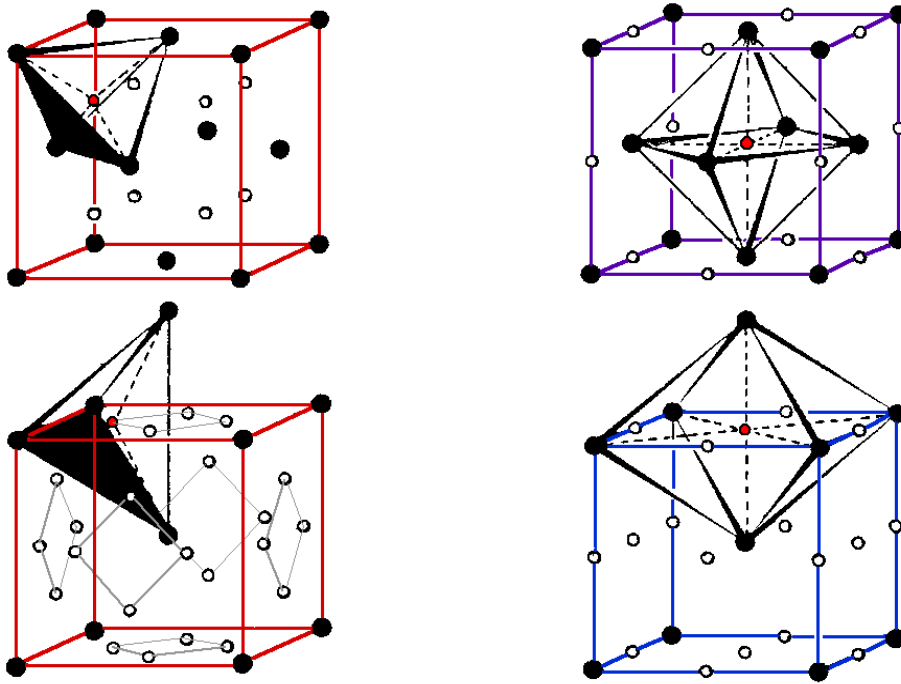
Τα δυαδικά κράματα κατά την υδρογόνωση οδηγούνται σε διόγκωση και παραμόρφωση του πλέγματος με τη δομή όμως του κρυστάλλου να παραμένει ίδια. Ωστόσο, για μερικά υδρίδια, όπως το TiFe, το Mg₂Ni, το CaNi₅ και το LaNi₅, η δομή του κρυστάλλου αλλάζει με την προσθήκη του υδρογόνου. Από γεωμετρικούς υπολογισμούς και εκτιμήσεις για διάφορες συγκεντρώσεις υδρογόνου στα υδρίδια AB₂ του τύπου – φάσεων Friauf Laves, οι Westlake et al [21, 22] βρήκαν τον εμπειρικό κανόνα ότι το ελάχιστο μέγεθος τρυπών είναι 0.4Å ενώ η ελάχιστη απόσταση δεσμών μεταξύ των ατόμων υδρογόνου είναι 2.1Å. Υπάρχουν μόνο μερικές εξαιρέσεις σε αυτόν τον κανόνα και οι αναφερόμενες αποκλίσεις μπορεί να οφείλονται στις δυσκολίες σταθεροποίησης της δομής όπως φάνηκε με τη χρήση διάθλασης νετρονίων. Οι Gross et al [23] έδειξαν για τις ενώσεις LaNi₅ και MgNi₃B₂, ότι αυτό το κριτήριο αποτελεί πολύτιμο εργαλείο στην αναζήτηση της δημιουργίας υδριδίου των διαμεταλλικών ενώσεων.



Σχήμα 5-3: Ενδόθετες οκταεδρικές (O) και τετραεδρικές (T) θέσεις στις δομές face-centered cubic (fcc), hexagonal close packed (hcp) και body-centered cubic (bcc).

Στην υδρογόνωση, τα άτομα υδρογόνου καταλαμβάνουν συγκεκριμένες ενδόθετες θέσεις όπως φαίνονται στο Σχήμα 5-3. Το άτομο του υδρογόνου καταλαμβάνει μόνο οκταεδρικές (O) και τετραεδρικές (T) οι οποίες διαφοροποιούνται μεταξύ των διαφορετικών δομών. Στο πλέγμα της δομής fcc, οι θέσεις των T and O εσωκλείονται, αντίστοιχα, σε κανονικά τετράεδρα και οκτάεδρα που διαμορφώνονται από τα άτομα των μετάλλων. Σε χαμηλές ή μέσες συγκεντρώσεις H προτιμώνται οι οκταεδρικές θέσεις. Στο πλέγμα hcp, οι οκταεδρικές και οι τετραεδρικές παραμορφώνονται καθώς η αναλογία των παραμέτρων του πλέγματος c/a παρεκκλίνουν από την ιδανική τιμή 1.633. Επομένως, στα μέταλλα hcp και σε χαμηλές συγκεντρώσεις ευνοούνται οι τετραεδρικές θέσεις. Λαμβάνοντας υπόψη το κριτήριο Westlake, στα πλέγματα fcc και hcp, για κάθε άτομο μετάλλου, υπάρχει μια οκταεδρική θέση και 2 τετραεδρικές διαθέσιμες για το υδρογόνο.

Στα πλέγματα της δομής fcc, οι τετραεδρικές και οκταεδρικές θέσεις περιβάλλονται από κανονικά πολύεδρα ενώ, σε ένα πλέγμα bcc, τα πολύεδρα είναι πολύ παραμορφωμένα. Για τις οκταεδρικές θέσεις, δύο άτομα μετάλλων είναι πολύ πιο κοντά στη διαμεταλλική θέση από ότι τα άλλα τέσσερα άτομα μετάλλων. Επομένως, οι θέσεις (O) είναι υποδιαιρεμένες σε O_x , O_y , και O_z σύμφωνα με την κατεύθυνση του τετραπλού άξονα συμμετρίας. Με τον ίδιο τρόπο, και οι θέσεις (T) ενός πλέγματος bcc διαιρούνται σύμφωνα με τον άξονα συμμετρίας τους και υποδηλώνονται ως T_x , T_y και T_z .



Σχήμα 5-4: Τετραεδρικές θέσεις(αριστερά) και οκταεδρικές θέσεις (δεξιά) στην δομή fcc (πάνω) και bcc (κάτω), αντίστοιχα [138].

Το άτομο του υδρογόνου έχει τρεις οκταεδρικές και έξι τετραεδρικές θέσεις διαθέσιμες ανά άτομο μετάλλου. Το υδρογόνο θα καταλάβει κατά προτίμηση τις τετραεδρικές θέσεις στα μέταλλα bcc [12] και κατά τη διάρκεια της υδρογόνωσης, οι θέσεις θα γεμίσουν από τις χαμηλότερες ενέργειες στις υψηλότερες. Εντούτοις, μερικές θέσεις θα παραμείνουν κενές λόγω της αμοιβαίας άπωσης μεταξύ των ατόμων του H και της αναδιοργάνωσης των ενδόθετων υποπλεγμάτων λόγω της κατάληψης [12].

5.3 Θέματα μελέτης των μεταλλικών υδριδίων

Η πρώτη και κύρια μελέτη, είναι η σύνθεση του κράματος ενώ ακολουθεί διαδικασία της ενεργοποίησης η οποία πρέπει να γίνει σε συνθήκες όσο το δυνατόν πιο κοντά στην αληθινή θερμοδυναμική ισορροπία. Για τις τεχνολογικές χρήσεις, η απορρόφηση/εκρόφιση του υδρογόνου θα πρέπει να γίνει σε ένα μικρό διάστημα θερμοκρασίας/πίεσης, το οποίο αποτελεί ένα από τα κύρια πλεονεκτήματα των υδριδίων έναντι των δεξαμενών υψηλής πίεσης. Αυτό σημαίνει ότι το σύστημα πρέπει να παρουσιάσει επίπεδο πλατό και μικρή υστέρηση.

Για την πλειοψηφία των εφαρμογών, η σημαντικότερη παράμετρος είναι η ποσότητα του υδρογόνου που μπορεί να αποθηκευτεί και να εξαχθεί αντιστρεπτά από το μεταλλικό

υδρίδιο. Κάθε εφαρμογή έχει ιδιαίτερες απαιτήσεις όσον αφορά τις κινητικές απορρόφησης/εκρόφησης και του κύκλου ζωής. Τέλος, η αντίσταση του κράματος στην κονιοροποίηση είναι μια ακόμη παράμετρος που πρέπει να αξιολογηθεί.

5.4 Σύνθεση

Δεδομένου ότι περισσότερα περίπλοκα μεταλλικά υδρίδια αναπτύσσονται, όπως νανοκρυσταλλικά, πολυσύνθετα συστήματα, σύνθετα και νανοσύνθετα, γραφίτης/μέταλλα ή παρόμοιο υβριδικά συστήματα, οι συστάδες, κ.λπ., είναι σημαντικό να γνωρίζουμε ότι, για πρακτικές εφαρμογές, ο μεγάλος όγκος των υλικών πρέπει να υποβληθεί σε επεξεργασία με έναν γρήγορο, ανέξοδο και αξιόπιστο τρόπο, όπως η τήξη. Οι εργαστηριακές τεχνικές επιτρέπουν πολύ καλό έλεγχο για την δημιουργία του τελικού προϊόντος και επιτρέπουν την επεξεργασία νέων ενώσεων. Όταν βρεθεί μια ελκυστική ένωση τότε προκύπτει νέα πρόκληση που θα πρέπει να αντιμετωπιστεί: να μεγαλώσει η κλίμακα της σύνθεσης. Για αυτό το λόγο είναι σημαντικό για τους ερευνητές των μεταλλικών υδριδίων να μελετηθούν μεγάλης κλίμακας τεχνικές παραγωγής προκειμένου να κατασταθεί η μετάβαση από το εργαστήριο στη βιομηχανική κλίμακα ευκολότερη.

5.5 Ενεργοποίηση

Ένα πολύ σημαντικό πρόβλημα για τις πρακτικές εφαρμογές των υδριδίων είναι το γεγονός ότι οι επιφάνειες των μετάλλων καλύπτονται συνήθως με οξειδία διαφόρων παχών, ανάλογα με τη διαδικασία σχηματισμού κάθε μετάλλου. Αυτό το στρώμα οξειδίων ενεργεί ως εμπόδιο για την είσοδο του υδρογόνου στο κράμα και πρέπει να σπάσει. Για αυτό, η πρώτη υδρογόνωση εκτελείται συνήθως (για τα συμβατικά κράματα) σε υψηλή θερμοκρασία και πίεση υδρογόνου προκειμένου να αντιδράσει το υδρογόνο διαμέσου του στρώματος οξειδίων. Κατά τη διάρκεια της υδρογόνωσης, ο όγκος του πλέγματος αυξάνει σημαντικά ενώ κατά την αφυδρογόνωση το πλέγμα επανέρχεται στο αρχικό μέγεθός του. Αυτή η έναρξη απορρόφησης, δημιουργεί μια νέα καθαρή επιφάνεια και ταυτόχρονα μειώνει το μέγεθος κόκκων [10]. Σημαντικές αλλαγές θέσεων και ανισότροπη διόγκωση του πλέγματος πραγματοποιούνται με τη διαδικασία της ενεργοποίησης [24–27].

Στην ενεργοποίηση του LaNi_5 , ισοτροπικές και ανισότροπες τάσεις στο πλέγμα εμφανίζονται μόνο στη φάση του υδριδίου ενώ η τάση του κράματος είναι τόσο μικρή όσο στη φάση του μη-υδριδίου [27]. Η πυκνότητα αυτών των προκληθέντων διογκώσεων είναι αρκετά υψηλή και υπολογίστηκε ότι είναι της τάξης των 10^{12} cm^{-2} [28]. Η φάση του υδριδίου

ξεκινά να εμφανίζεται στις ατέλειες του πλέγματος όπου η ελαστική τάση (strain) είναι κατά ένα μεγάλο μέρος εφηρεασμένη (αποσβένουσα) [29].

Για το Mg_2Ni , η ομάδα του Chen [30] ανέφερε ότι η ενεργοποίηση είναι ευκολότερη μετά από τη μηχανική άλεση λόγω της αύξησης της ειδικής επιφάνειας και της δημιουργίας νέων ατελειών. Εντούτοις, διαπίστωσαν ότι η μηχανική άλεση δεν έχει καμία θετική επίδραση στην ενεργοποίηση του $La_2Mg_{18}Ni$. Για τα χονδρόκοκκα υλικά, έχουν υπάρξει διάφορες μέθοδοι με σκοπό να διευκολύνουν τη διαδικασία ενεργοποίησης, όπως η μέθοδος φθορίωσης όπου η επιφάνεια των κρυστάλλων αποθήκευσης υδρογόνου μεταβάλλεται αντιδρώντας με διάλυμα φθορίου [31–33]. Αφαιρώντας τα οξείδια της επιφάνειας, αυξάνοντας την ειδική επιφάνεια και δημιουργώντας περισσότερες καταλυτικές θέσεις στην επιφάνεια, η επεξεργασία φθορίωσης μπορεί να βελτιώσει την ενεργοποίηση και τις κινητικές ροφησης του υδρογόνου.

Για τις πρακτικές εφαρμογές, η ενεργοποίηση είναι ένας σημαντικός παράγοντας που πρέπει να ληφθεί υπόψη σχεδιάζοντας ένα σύστημα ταμιευτήρων H_2 . Εάν η ενεργοποίηση πρέπει να εκτελεσθεί μέσα στη δεξαμενή πρέπει να σχεδιαστεί για ένα εύρος θερμοκρασιών και πιέσεων μεγαλύτερων από των συνθηκών εργασίας. Από την άλλη πλευρά, το γέμισμα της δεξαμενής με ενεργοποιημένα υδρίδια είναι δύσκολο δεδομένου ότι τα ενεργοποιημένα κράματα είναι συνήθως ευαίσθητα στη μόλυνση από τον αέρα.

5.6 Υστέρηση

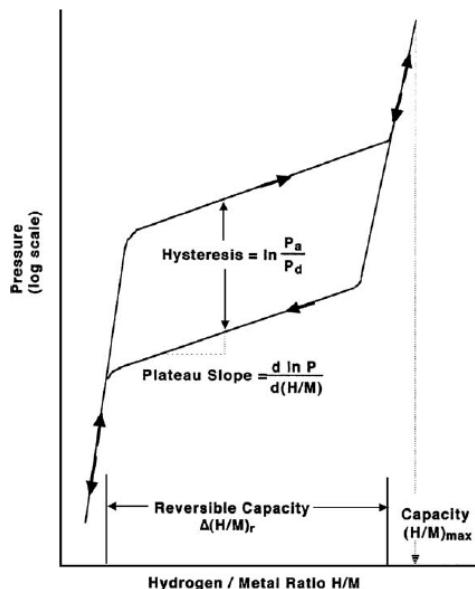
Η υστέρηση είναι ένα σύνθετο φαινόμενο στο οποίο το πλατό απορρόφησης είναι σε υψηλότερη πίεση από το πλατό εκρόφησης, διαμορφώνοντας κατά συνέπεια έναν «βρόχο υστέρησης», όπως φαίνεται στο Σχήμα 5-4.

Μια εξήγηση της υστέρησης είναι ότι η συνεισφορά της ελαστικής και της πλαστικής παραμόρφωσης σχετιζόμενες με την ενέργεια πλέγματος κατά την απορρόφηση και την εκρόφηση δεν είναι όμοιες [34–38].

Ένα άλλο μοντέλο εξηγεί την υστέρηση μέσω συγχρονισμένων τάσεων κατά τις διαδικασίες απορρόφησης και εκρόφησης [39, 40].

Σε αυτό το μοντέλο σύστημα μετάλλου – υδρογόνου αντιμετωπίζεται ως μερικώς ανοικτή δομή δυο φάσεων στην ισορροπία με μια μεγάλη πηγή ενδόθετων, και μια συνοχή τάσεων μεταξύ των δύο φάσεων παράγει ένα εμπόδιο μακροσκοπικό. Αυτό το εμπόδιο δεν μπορεί να υπερνικηθεί με θερμική διακύμανση και κατά συνέπεια, μια μετασταθής φάση είναι σταθερή έως ότου το χημικό δυναμικό φθάσει σε τέτοια τιμή ώστε να υπερνικήσει αυτό

το ενεργειακό φράγμα. Το εμπόδιο αυτό επίσης, εξαρτάται από τη φύση του κράματος και είναι ανεξάρτητο από τον τρόπο που συνεχίζεται ο μετασχηματισμός [40]. Ωστόσο, ένα μοντέλο βασισμένο σε αλληλοεξαρτόμενες τάσεις επιφέρει μικρότερη διόγκωση του πλέγματος. Για τυπικά υδρίδια οι διογκώσεις είναι της τάξης του 20 % και πάνω. Πρόσφατα, οι Rabkin και Skriptyuk [41] πρότειναν μια ψευδο-διφασική έννοια ισορροπίας όπου είναι δυνατή η συνύπαρξη μεταξύ μιας κύριας μη-υδρογονωμένης και υδρογονωμένης φάσης. Αυτό το μοντέλο προβλέπει μείωση της υστέρησης με τη μείωση του μεγέθους των κόκκων.



Σχήμα 5-5: Σχηματική διάταξη βρόχου υστέρησης ισόθερμης πίεσης-σύνθεσης [43].

Ποσοτικά, η υστέρηση αντιπροσωπεύεται από τη διαφορά της ελεύθερης ενέργειας:

$$\Delta G_{H_2}(hyst) = RT \ln \left(\frac{P_A}{P_D} \right) \quad (5-15)$$

όπου P_A και P_D είναι οι πιέσεις απορρόφησης και εκρόφησης, αντίστοιχα. Υπάρχουν μερικές απόψεις ότι το P_D αντιπροσωπεύει το «αληθινό» πλατό πίεσης ισορροπίας, αλλά η ομάδα του Flanagan απέδειξε ότι η πίεση ισορροπίας βρίσκεται κάπου μεταξύ του P_A και του P_D [8]. Ο Sandrock και η ομάδα του επισήμαναν ότι η υστέρηση δεν είναι μια μοναδική ιδιότητα του υλικού και εξαρτάται από την επεξεργασία του δείγματος [42]. Για πρακτικές εφαρμογές, η υστέρηση αποτελεί ένα σημαντικό χαρακτηριστικό γνώρισμα, επειδή ασκεί σημαντική επίδραση στην πίεση της δεξαμενής αποθήκευσης. Στην πραγματικότητα, θα μπορούσε να μεταφραστεί ως απώλεια της αποδοτικότητας του υλικού λόγω της μη αντιστρεπτής παραμόρφωσης κατά τη διάρκεια της απορρόφησης και της εκρόφησης του υδρογόνου. Στις περισσότερες εφαρμογές, η υστέρηση πρέπει να είναι όσο το δυνατόν

μικρότερη. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με υποκατάσταση στοιχείων και με θερμική επεξεργασία.

5.7 Κλίση Πλατό

Ένα άλλο σημαντικό χαρακτηριστικό μιας «πραγματικής» καμπύλης PCI είναι η κλίση πλατό που αντιπροσωπεύεται συνήθως από τη σχέση [42]:

$$slope = \frac{d(\ln P)}{d(H/M)} \quad (5-16)$$

Η κλίση πλατό δεν είναι απαραίτητως σταθερή σε ολόκληρο το μήκος του, γεγονός που αποδίδεται στις ανομοιογένειες που δημιουργούνται κατά τη διάρκεια της σύνθεσης των κραμάτων [44, 45, 46]. Για τα κράματα που δημιουργήθηκαν με τη μέθοδο της τήξης με βολταϊκό τόξο, η θερμική επεξεργασία έχει τη δυνατότητα να μειώσει την κλίση πλατό. Συνήθως, η πίεση στη μέση του πλατό χρησιμοποιείται για να χαρακτηρίσει το κράμα. Όπως και με την υστέρηση, οι κλίσεις πλατό ασκούν σημαντική τεχνολογική επίδραση σε μερικές εφαρμογές με κύριο στόχο να αποτελεί η μείωση της κλίσης πλατό.

5.8 Αντιστρεπτή χωρητικότητα

Για τις πρακτικές εφαρμογές, ένας σημαντικός παράγοντας είναι η αντιστρεπτή χωρητικότητα $\Delta(H/M)_r$ η οποία προσδιορίζεται όπως και το πλάτος του πλατό. Η αντιστρεπτή ποσότητα μπορεί να είναι αρκετά λιγότερη από τη μέγιστη ποσότητα που μπορεί να αποθηκευτεί $(H/M)_{max}$ [43]. Ένα κλασικό παράδειγμα είναι το υδρίδιο του βαναδίου (VH_x) το οποίο στους 353 K το βανάδιο σχηματίζει το αποκαλούμενο μονο-υδρίδιο VH_x ($x \approx 1$) σε πίεση υδρογόνου της τάξης του 10^{-6} έως 10^{-7} MPa. Σε πολύ υψηλότερες πιέσεις (περίπου 1MPa), δημιουργείται το δι-υδρίδιο VH_x ($x \approx 2$). Για πρακτικά συστήματα, η αφυδρογόνωση του μονο-υδριδίου είναι αδύνατη και η αντιστρεπτή ποσότητα του βαναδίου είναι μεταξύ $VH_{\approx 1}$ και $VH_{\approx 2}$. Η χωρητικότητα του υδρογόνου μπορεί να αναφερθεί είτε με τη μορφή της ατομικής αναλογίας (H/M) είτε με τη μορφή επί τοις εκατό κατά βάρος (κ.β.%). Η ατομική αναλογία είναι ο αριθμός των ατόμων υδρογόνου που αποθηκεύονται όσον αφορά τον αριθμό μεταλλικών ατόμων.

5.9 Κινητική Υδρογόνωσης

Στην κινητική απορρόφησης ή και εκρόφησης παίζει σημαντικό ρόλο η μεταφορά θερμότητας και φυσικά η ταχύτητα διάσπασης του H_2 . Το ατομικό υδρογόνο όταν απορροφηθεί θα επιφέρει μικρή αύξηση στη θερμοκρασία των κόκκων, με αποτέλεσμα να απαιτείται η γρήγορη διάχυση συνδυασμένη με την θερμική αγωγιμότητα. Ο ρυθμός αυτός λοιπόν που καθορίζει την κινητική εξαρτάται από δυο μηχανισμούς, τη διάσπαση του υδρογόνου και τη διάχυση κατά την απορρόφηση και τον επανασχηματισμό του κατά την εκρόφηση. Παράδειγμα αυτού αποτελεί, η υδρογόνωση του μαγνησίου.

Οι γρηγορότερες κινητικές που έχουν επιτευχθεί από το αλεσμένο MgH_2 είναι αυτές στις οποίες έχει προστεθεί 1 mol% NB_2O_5 όπου, στους 150 και 250 °C, μπορεί να απορροφήσει περισσότερα από 5,0 κ.β.% μέσα σε 30s [48]. Αυτό σημαίνει ότι μια ισχύς της τάξης των 2kW/mol υδρογόνου πρέπει να αφαιρεθεί από το κράμα προκειμένου να κρατηθεί σε σταθερή θερμοκρασία, το οποίο είναι ένα μεγάλο ποσό θερμότητας που πρέπει να μεταφερθεί έξω από τη δεξαμενή αποθήκευσης. Ακόμη και για τους χρόνους απορρόφησης 300s, που είναι κατά προσέγγιση ο χρόνος φόρτισης που ζητάτε από τη βιομηχανία, και για μια δεξαμενή που αποθηκεύει 5 kg υδρογόνου, αυτό σημαίνει 500kW ισχύς θερμότητας! Αυτός ο απλός υπολογισμός δείχνει ότι για τις πρακτικές εφαρμογές οι κινητικές υδρογόνωσης θα ελέγχονται από τη μεταφορά θερμότητας, τουλάχιστον για τα υδρίδια με υψηλές θερμοκρασίες σχηματισμού.

Για το χαρακτηρισμό των μεταλλικών υδριδίων, η καμπύλη των κινητικών για μια δεδομένη αντίδραση είναι το μετασχηματισμένο μέρος έναντι του χρόνου. Η εξάρτηση αυτής της καμπύλης από την πίεση και τη θερμοκρασία πρέπει να ερευνηθεί προκειμένου να εξαχθούν συμπεράσματα για τα στάδια της αντίδρασης. Στην περίπτωση της αντίδρασης – μετάλλου – υδρογόνου, η κατάσταση είναι ιδιαίτερα σύνθετη λόγω της θερμότητας της αντίδρασης, των σχετικά γρήγορων ποσοστών αντίδρασης, της χαμηλής θερμικής αγωγιμότητας της φάσης των υδριδίων, και της ευθραυστότητας των προϊόντων [47]. Το μέγεθος δειγμάτων, το μέγεθος των κόκκων, οι ιδιότητες επιφάνειας, και η καθαρότητα της στερεάς και αέριας φάσης είναι επίσης παράγοντες που θα μπορούσαν να ασκήσουν σημαντική επίδραση στις κινητικές ενός δείγματος. Επιπλέον, η ομάδα του Mintz [49] υποστήριξε ότι ο προσδιορισμός του εγγενούς σταδίου θα μπορούσε να εκτελεσθεί μόνο στα ογκώδη δείγματα και όχι στις σκόνες.

5.10 Κύκλος ζωής

Για τις πρακτικές εφαρμογές είναι επίσης σημαντικό οι ιδιότητες ρόφησης (χωρητικότητα, κινητικές, αντιστρεψιμότητα, πίεση πλατό, κ.λπ.) από των συστημάτων αποθήκευσης υδρογόνου να είναι σχετικά σταθερές κατά τη διάρκεια ολόκληρης της ζωής της συσκευής. Διαφορετικές εφαρμογές χρειάζονται διαφορετικό αριθμό κύκλων αλλά συνήθως, για τις περισσότερες, ο αριθμός αυτός πρέπει να είναι μεταξύ μερικών εκατοντάδων σε πολλές χιλιάδες. Cycling έχει μελετηθεί κυρίως για τις ενώσεις μαγνησίου και ενώσεις δομής τύπου AB_5 [50-58]. Ο κύκλος ζωής εξαρτάται από πολλές παραμέτρους όπως είναι το γεγονός ότι τα υδρίδια των διαμεταλλικών ενώσεων είναι μετασταθής λόγω της αποσύνθεσης, οδηγώντας κατά συνέπεια σε σύντομο κύκλο ζωής. Άλλοι λόγοι που οδηγούν σε μείωση του κύκλου ζωής είναι οι ακαθαρσίες στο αέριο υδρογόνου που οδηγεί στη δηλητηρίαση [59-63], η συσσωμάτωση των μορίων [64], η δομική χαλάρωση και η κρυστάλλινη αύξηση [65] η αλλαγής φάσης/ή ο σχηματισμός φάσεων μη-υδριδίων [66,67]. Ωστόσο, το μαγνήσιο και οι ενώσεις μαγνησίου - θα μπορούσαν να στηρίξουν μέχρι μερικές χιλιάδες κύκλους χωρίς δραστικές αλλαγές στις ιδιότητες ρόφησης του υδρογόνου [65, 68-70]. Ένας ειδικός τρόπος να βελτιωθεί η σταθερότητα κύκλων (cycling) είναι από την υποκατάσταση στοιχείων [71-77].

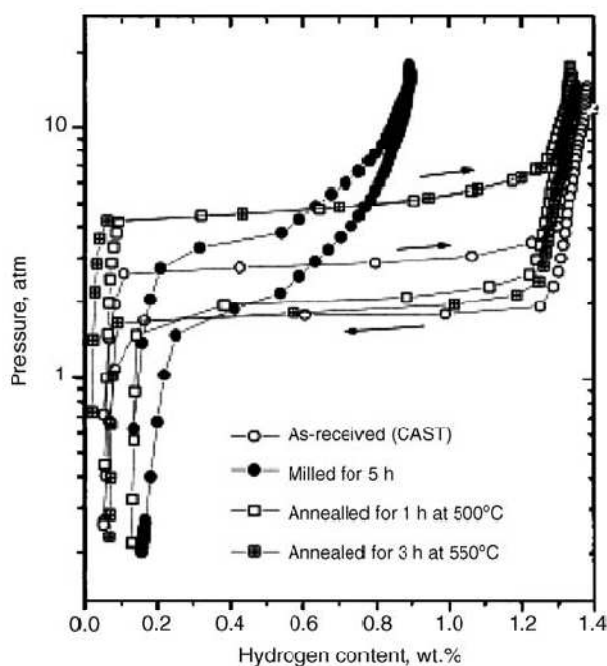
5.11 Συστήματα Μεταλλικών Υδριδίων

5.11.1 AB_5

Η βιβλιογραφία στα κράματα δομής τύπου AB_5 είναι άφθονη, καθώς αυτή η κατηγορία κραμάτων παρουσιάζει ενδιαφέρουσες ηλεκτροχημικές ιδιότητες. Ένα ευρύ φάσμα ενώσεων AB_5 μπορεί να συντεθεί επειδή είναι σχετικά εύκολο να υποκατασταθούν τα στοιχεία στις περιοχές A και B. Το στοιχείο A είναι συνήθως ένα από τις λανθανίδες, το ασβέστιο, το ύτριο ή το ζirkόνιο αλλά για βιομηχανικές εφαρμογές χρησιμοποιούνται συνήθως μίγματα μετάλλων (mischmetal). Το όνομα αυτό είναι ένα γενικό όνομα που χρησιμοποιείται για ένα κράμα στοιχείων σπάνιας γαίας σε διάφορες φυσικές αναλογίες. Η σύνθεση ποικίλλει ανάλογα με την πηγή αλλά κυρίως περιλαμβάνει το δημήτριο (Ce) περίπου 50% και το λανθάνιο (La) 45%, με τα μικρά ποσά νεοδύμιου (Nd) και πρασεοδύμιου (Pr). Η περιοχή B είναι κυρίως το νικέλιο αλλά γίνεται και υποκατάσταση αυτού με άλλα στοιχεία μετάβασης όπως το Sn, το Si, το Ti ή το Al. Με τις υποκαταστάσεις τόσο στις θέση A όσο και στη θέση B μπορούν να ελεγχθούν οι ιδιότητες αποθήκευσης υδρογόνου όπως η πίεση και η κλίση πλατό, η υστέρηση, η αντίσταση στους κύκλους

γήρανσης και η μόλυνση. Δυστυχώς, σε πολλές περιπτώσεις η βελτίωση μιας ιδιότητας μπορεί να οδηγήσει στην επιδείνωση κάποιας άλλης. Κατά συνέπεια, η βελτιστοποίηση από την πολλαπλή υποκατάσταση είναι ένα ενεργό πεδίο έρευνας των κραμάτων AB_5 .

Όπως φαίνεται στην Σχήμα 5-5, η άλεση με μεταλλικές σφαίρες μειώνει δραστικά την ικανότητα αποθήκευσης υδρογόνου του $LaNi_5$ η οποία όμως μπορεί να ανακτηθεί με την διαδικασία της ανόπτησης [78]. Από την άλλη πλευρά, η μηχανική άλεση φαίνεται να είναι μια κατάλληλη διαδικασία για τη σύνθεση νανοκρυσταλλικών κραμάτων AB_5 [79-81]. Όταν η άλεση λειτουργεί κάτω από μια αδρανή ατμόσφαιρα, το υδρογόνο μπορεί να απορροφηθεί εύκολα εάν η αλεσμένη σκόνη δεν εκτίθεται στον αέρα [82]. Έναντι του μη-αλεσμένου κράματος, το αλεσμένο με μεταλλικές σφαίρες $LaNi_5$ είναι ευκολότερο να ενεργοποιηθεί και έχει γρηγορότερες αρχικές κινητικές υδρογόνωσης [83]. Επιπλέον, λόγω της μεγάλης διαφοράς στο σημείο τήξης μεταξύ του La και του Ni, η μηχανική άλεση θα μπορούσε να είναι μια καλή μέθοδος για τη σύνθεση των ενώσεων $LaNi_5$ [84].



Σχήμα 5-6: Ισόθερμες καμπύλες PCI της ένωσης $LaNi_5$ μετά από διάφορες διεργασίες [78].

Η πίεση πλατό αυξάνεται για τα νανοκρυσταλλικά υλικά με μείωση της χωρητικότητας υδρογόνου και της κλίσης πλατό [83, 85, 86]. Στην αναφορά [85] χρησιμοποιήθηκε ένας μύλος υψηλής ενέργειας (SPEX 8000), ενώ για τις αναφορές [83, 86] η άλεση εκτελέστηκε σε έναν P7 πλανητικό μύλο της Fritsch. Παρόλα αυτά, λόγω του

μεγέθους του συνόλου, των σφαιρών άλεσης και της ταχύτητας άλεσης, η άλεση στον μύλο P7 ήταν πιο ενεργητική από τον SPEX 8000. Αυτό εξηγεί γιατί στον πλανητικό μύλο η απώλεια χωρητικότητας είναι πιο σημαντική και η κλίση πλατό είναι μεγαλύτερη. Η ομάδα του Fujii κατέληξε στο συμπέρασμα ότι δεν αναμένεται καμία βελτίωση στις ιδιότητες ρόφησης υδρογόνου από το ναοκρυσταλλικό LaNi_5 λόγω του σχηματισμού ενός πάρα πολύ σταθερού υδριδίου στα όρια των κόκκων [86]. Επιπλέον έρευνα για την επίδραση της άλεσης σε ένα πολυ-υποκαθιστούμενο κράμα έγινε από την ομάδα του Ares [87].

5.11.2 *TiFe*

Η ένωση TiFe αναγνωρίστηκε ως μεταλλικό υδρίδιο από τους Reilly και Wiswall το 1974 [88]. Αν και είναι καλός υποψήφιος για εφαρμογές αποθήκευσης υδρογόνου -παρά τη μάλλον χαμηλή συνολική χωρητικότητα υδρογόνου του (1,9κ.β. %)- ένα από τα σημαντικότερα μειονεκτήματα που παρουσιάζει είναι η ανάγκη για ενεργοποίηση υπό τους δραστικές συνθήκες. Συνήθως, η ενεργοποίηση γίνεται με θέρμανση του κράματος στους 623 – 673 K υπό κενό ή ατμόσφαιρα υδρογόνου, και η υδρογόνωση ξεκινά όταν κρυώσει το κράμα σε θερμοκρασία δωματίου [89]. Αυτό το κράμα φαίνεται να είναι αυτό που χρησιμοποιείται στις δεξαμενές υδρογόνου των κελιών καυσίμου των τροφοδοτημένων υποβρυχίων [90].

Η αρχική εργασία για το αλεσμένο TiFe έδειξε ότι τα ναοκρυσταλλικά κράματα είναι ευκολότερα να ενεργοποιηθούν από ότι τα συμβατικά κράματα [91, 92]. Το τελικό στάδιο μετά από την άλεση με σφαιρόμυλο εξαρτάται από την περιεκτικότητα σε οξυγόνο. Η υψηλή περιεκτικότητα σε O_2 (> 2,9 άτομα %) οδηγεί στο σχηματισμό μιας άμορφης φάσης TiFe [91]. Εάν η περιεκτικότητα σε οξυγόνο είναι μεγαλύτερη από 5 άτομα %, διαμορφώνεται μια άμορφη φάση πλούσια σε Ti με μη αντιδρώντα υπόλοιπα Fe [93]. Παρόμοια αποτελέσματα αναφέρθηκαν και από την ομάδα του Sun [94]. Η μελέτη του ναοκρυσταλλικού TiFe που προετοιμάζεται με άλεση με σφαιρόμυλο έδειξε ότι αυτό το υλικό τείνει να οξειδωθεί εύκολα, διαμορφώνοντας κατά συνέπεια TiO_2 , Fe_2TiO_5 , και συστάδες σιδήρου στη ναοκόκκη επιφάνεια [95]. Η ένταση της άλεσης είναι επίσης ένας σημαντικός παράγοντας για την επίτευξη μιας συγκεκριμένης δομής: σε χαμηλή ενέργεια άλεσης συντίθεται η διαμεταλλική ένωση $\text{Fe}_{50}\text{Ti}_{50}$ ενώ σε υψηλότερες εντάσεις άλεσης διαμορφώνεται ένα εν μέρει άμορφο υλικό [96]. Το βήμα ενεργοποίησης έχει αποδειχθεί ότι είναι περιττό όταν η ένωση TiFe αλέθεται υπό ατμόσφαιρα αργού με την ταυτόχρονη προσθήκη ενός μικρού ποσού νικελίου [97]. Πέραν της ευκολότερης ενεργοποίησης, το ναοκρυσταλλικό TiFe έχει πολύ υψηλότερη διαλυτότητα υδρογόνου σε χαμηλή πίεση σε σχέση με το συμβατικό TiFe [94, 98]. Η απλούστερη διαδικασία ενεργοποίησης είχε συσχετιστεί με την παρουσία του μεταλλικού

σιδήρου στην επιφάνεια του κράματος το οποίο ενεργεί ως καταλύτης για το διαχωρισμό του μορίου του υδρογόνου [95]. Το ναοκρυσταλλικό TiFe διαμορφώνεται από δύο συστατικά: από κρυσταλλικούς ναο-κόκκους και καρως άτακτα (άμορφα) όρια κόκκων [99]. Η προσθήκη ενός μικρού ποσοστού παλλάδιου (<1κ.β.%) μείωσε την ανάγκη για ενεργοποίηση και επέτρεψε τη μελέτη της επίδρασης χαλάρωσης (relaxation) στα ναοκρυσταλλικά υλικά [100]. Στο TiFe με καταλύτη παλλάδιου, διαπιστώθηκε ότι η δομική χαλάρωση οδηγεί σε αύξηση του κενού διαλυτότητας και σε αλλαγή της κλίσης του πλατό στην καμπύλη PCI [101]. Η ομάδα του Tessier έδειξαν ότι το πλατό απορρόφησης του ναοκρυσταλλικού Fe₅₀Ti₅₀ είναι στενότερο και σε χαμηλότερη πίεση από το χονδρόκοκκο TiFe [102]. Η φάση γ ήταν επίσης απύσα στο υδρίδιο του Fe₅₀Ti₅₀. Ερευνήθηκαν δύο πιθανές εξηγήσεις για αυτά τα αποτελέσματα: η ελαστική πίεση από την άμορφη φάση που παράγεται κατά τη διάρκεια της άλεσης και η χημική ανακατάταξη (disorder). Το σφαιρικό πρότυπο κελιών της ελαστικής πίεσης ήταν σε μεγαλύτερη συμφωνία με τα πειραματικά αποτελέσματα [102]. Μια πρόσφατη έρευνα των Abe και Kujii έδειξε ότι η ένωση του TiFe θα μπορούσε να συντεθεί με την άλεση του Ti και του Fe, ακολουθούμενη με ανόπτηση σε θερμοκρασία υψηλότερη από 773 K [103].

5.11.3 AB₂ Φάσεις Laves

Οι φάσεις Laves αποτελούνται από τρεις τύπους δομών, οι οποίοι ονομάζονται από τους αντιπροσώπους τους που είναι η κυβική δομή τύπου MgCu₂ (C15), η εξαγωνική δομή τύπου MgZn₂ (C14) και η δεύτερη εξαγωνική τύπου MgNi₂ (C36). Οι φάσεις Laves διαμορφώνουν τη μεγαλύτερη ομάδα διαμεταλλικών ενώσεων και επομένως έχουν και ένα ευρύ φάσμα ιδιοτήτων. Η σταθερότητά τους εξαρτάται από τους διάφορους παράγοντες όπως: γεωμετρία, πυκνότητα δόμησης, η συγκέντρωση ηλεκτρονίων σθένους ή η διαφορά στο ηλεκτρικότητα. Εντούτοις, αυτές οι έννοιες έχουν περιορισμένη αξία για την πρόβλεψη των νέων κραμάτων [104].

Οι φάσεις Laves έχει θεωρηθεί ότι είναι ιδιαίτερα ελκυστικά υλικά για αποθήκευση υδρογόνου και, ιδιαίτερα τα κράματα του Zr [105-108]. Έχουν σχετικά καλές χωρητικότητες αποθήκευσης υδρογόνου και κινητικές, μεγάλη διάρκεια ζωής σε κυκλικές φορτίσεις και χαμηλότερο κόστος αλλά είναι συνήθως πάρα πολύ σταθερές σε θερμοκρασία δωματίου και είναι ευαίσθητες σε ακαθαρσίες αερίου [109, 110, 113]. Προκειμένου να επιτευχθούν βέλτιστες ιδιότητες αποθήκευσης υδρογόνου, παρασκευάζονται πολυσύνθετα συστήματα Zr_{1-x}T_x(Mn,Cr)₂ όπου T=Ti, Y, Hf, Sc, Nb και M=V, Mo, Mn, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Al, Si, Ge. Έχει δειχθεί στο σύστημα Zr_{1-x}Ti_xCr_{2-y}M_y ότι το μονοφασικό κράμα απορροφά περισσότερο

υδρογόνου αλλά έχει πιο αργές κινητικές από τα πολυφασικά κράματα [111]. Σε μία προσπάθεια να παρασκευαστεί ένα κράμα που να περιέχει μαγνήσιο και ζιρκόνιο, οι Cracco και Percheron-Guegan άλεσαν ένα μίγμα από προ-κράμα $Zr_{0.9}(Mn_{0.6}Ni_{1.15}V_{0.2}Cr_{0.1})$ με Mg_2Ni [112]. Διαπίστωσαν ότι το μαγνήσιο δεν εισάγεται στο κελί του προ-κράματος αλλά αντ' αυτού σχηματίζει ένα μίγμα σε νανοκλίμακα με το προ-κράμα και βελτιώνει την χωρητικότητα του υδρογόνου καθώς επίσης και τις κινητικές υδρογόνωσης [112].

Οι Bououdina et al [139] μελέτησαν την επίδραση της υποκατάστασης του Ti στη θέση του Zr καθώς επίσης και την ταυτόχρονη επίδραση της υποκατάστασης του Ni στη θέση του Cr. Τα αποτελέσματα της έρευνας αυτής έδειξαν ότι η αύξηση Ti και Ni οδήγησαν σε μείωση του όγκου του κελιού. Μεμονωμένα, η αύξηση του Ti στη θέση A μείωσε τη συγκέντρωση του υδρογόνου ενώ αύξησε το πίεση πλατό και την κλίση. Οι Su et al [140], Yu et al [141], Klein et al [142], Visintin et al [143] και οι Wu et al [144] παρατήρησαν ότι η υποκατάσταση του Ti δεν επιδρά στην μικροδομή και την διαδικασία της ενεργοποίησης αλλά βελτιώνει την ικανότητα εκφόρτισης και τον κύκλο ζωής εξαιτίας του μικρού ατομικού του βάρους σε σχέση με αυτό του Zr. Επιπλέον, η μείωση της σταθερότητας των υδριδίων έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της δυναμικής εκρόφησης υδρογόνου. Από την άλλη πλευρά, το Ti έχει μικρή ατομική ακτίνα από ότι το Zr με αποτέλεσμα να μειώνεται ο όγκος του κελιού και επομένως η χωρητικότητα και η το πλατό απορρόφησης/εκρόφησης να μειώνεται [145].

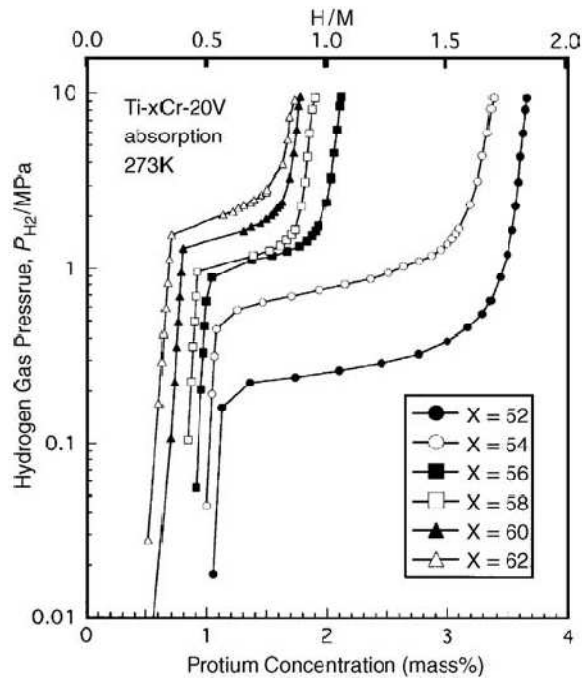
Οι Jain et al [146] μελέτησαν την υποκατάσταση της θέσης B από το Ni και παρατήρησαν ότι η αύξηση του νικελίου οδήγησε σε μείωση του όγκου του κελιού με ταυτόχρονη αύξηση της πίεσης πλατό. Επιπλέον βρέθηκε ότι μειώθηκε και η ενθαλπία ΔH γεγονός που οδήγησε στο συμπέρασμα ότι δημιουργούνται ασταθή υδρίδια κατάλληλα για πρακτικές εφαρμογές.

Η ταυτόχρονη υποκατάσταση τόσο στη θέση A του Zr όσο και στη θέση B του Cr μελετήθηκε από πολλούς ερευνητές. Οι Blazina et al [147] βρήκαν ότι η υποκατάσταση του Cr από το Ni (ως 50 %) αύξησε την πίεση πλατό αλλά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος τα υδρίδια ήταν ιδιαίτερα σταθερά. Οι Joubert et al [148], Ioannidou et al [149], Makridis et al [150] επιπλέον έδειξαν ότι τα συστήματα αυτά, είναι πολυφασικά γεγονός που ευνοεί τη δημιουργία μη-σταθερών υδριδίων που είναι κατάλληλα για πρακτικές εφαρμογές.

5.11.4 BCC Στερεά Διαλύματα

Αναφέρθηκε ότι τα κράματα φάσεων Laves τύπου AB_2 με βάση το Ti είναι πολυφασικά που αποτελούνται από τις φάσεις Laves και την BCC, όπου και οι δύο συμβάλλουν σημαντικά στη φάση της υδρογόνωσης [114–116]. Στην πραγματικότητα, και οι δύο παρουσίασαν ίδια πίεση ισορροπίας. Για αυτόν τον λόγο, αυτή η νέα κατηγορία κραμάτων ονομάστηκε φάση Laves-συσχετισμένη με την BCC (*Laves phase-related BCC solid solution*) [117,118]. Οι αρχικές μελέτες της ένωσης $Zr_{0.5}Ti_{0.5}VMn$ έδειξαν ότι αυτό το κράμα αποτελείται από τρεις φάσεις: μια κύρια C14 (σύσταση $Zr_{0.6}Ti_{0.4}V_{0.9}Mn_{1.1}$), αποκίτες BCC και λίγα μόρια α - ZrO_2 [114,115]. Μεταγενέστερη έρευνα για το σύστημα Ti-V-Mn με ανάλυση TEM αποκάλυψε ότι η φάση BCC αποτελείται από δύο φάσεις σε επίπεδο νανοκλίμακας με μια φολιδωτή δομή πάχους 10 nm [119, 120]. Αυτές οι φολιδωτές δομές διαμορφώθηκαν από κράματα διαμορφωμένης σύστασης που μπορούν να παραχθούν με φυσικούς μηχανισμούς (spinodal decomposition). Στην περίπτωση αυτή ένα ομογενές κράμα συγκεκριμένης σύστασης υπόκειται σε ένα αυθόρμητο (φυσικό) διαχωρισμό των συστατικών του στοιχείων και μια νέα περιοδικότητα της σύστασης μπορεί να ανιχνευθεί. Για το σύστημα Ti-Cr-V βρέθηκε ότι η χωρητικότητα του υδρογόνου είναι υψηλότερη από 2 % κ.β. με μικρότερη υστέρηση να παρατηρείται όταν το Cr αντικαθίσταται από το Mn ενώ χρειάζεται μόνο έναν κύκλο ενεργοποίησης [121].

Συνήθως, τα κράματα στερεού διαλύματος BCC διαμορφώνουν δύο τύπους υδριδίων: το πρώτο (ένα περίπου μονο-υδρίδιο) το οποίο είναι πολύ σταθερό και δεν μπορεί συνήθως να εκροφηθεί υπό τους πρακτικές συνθήκες και ο δεύτερος (δι-υδρίδιο) το οποίο είναι κυρίως υπεύθυνο για την αντιστρεπτή χωρητικότητα. Επομένως, η πρόκληση είναι να αποσταθεροποιηθεί το πρώτο υδρίδιο ή να αυξηθεί η εγγενής αντιστρεπτή χωρητικότητα του δι-υδριδίου. Ένα παράδειγμα δίνεται στην Σχήμα 5-6 για το σύστημα Ti-xCr-20V (x=52-62) [122]. Από το διάγραμμα φαίνεται ότι μια μικρή μεταβολή του x έχει μεγάλη επίδραση στην καμπύλη PCI. Η ομάδα του Tamura διαπίστωσε ότι για το σύστημα Ti-Cr-V το μονο-υδρίδιο έχει δομή fcc ή hcp ενώ το δι-υδρίδιο παίρνει μια δομή της fcc με διαφορετικές παραμέτρους πλέγματος σε σχέση με την fcc του μονο-υδριδίου [122, 123].



Σχήμα 5-7: Καμπύλες απορρόφησης PCI στους 273 K της ένωσης Ti-xCr-20V [122]

Πρόσφατα, πολλές ομάδες έχουν αναφέρει κράματα BCC διάφορων συνθέσεων που θα μπορούσαν να αποθηκεύσουν υδρογόνο με μια μέγιστη χωρητικότητα κοντά σε 4κ.β.% και με αντιστρέψιμες ικανότητες περισσότερες από 2κ.β.% [122, 124-126]. Έχει αποδειχθεί ότι οι παράμετροι του πλέγματος παίζουν σημαντικό ρόλο στις ιδιότητες ρόφησης. Παραδείγματος χάριν, στο κράμα Ti-V-Cr-Fe η μέγιστη αντιστρεπτή χωρητικότητα επιτυγχάνεται για μια παράμετρο πλέγματος της τάξης του 3.036 Å [125]. Επίσης σημαντικό ρόλο παίζει και ο λόγος ηλεκτρονίου προς άτομο e/a (όπου e είναι ο αριθμός ηλεκτρονίων σθένους και a είναι ο αριθμός ατόμων). Η κρίσιμη τιμή υπολογίστηκε ότι είναι $e/a=5.25$, όπου για τιμές υψηλότερες από αυτήν η χωρητικότητα του υδρογόνου μειώνεται δραστικά [127]. Λόγω της ύπαρξης μεγάλης ποσότητας βαναδίου, τα κράματα αυτά είναι σχετικά δαπανηρά.

Προκειμένου να μειωθεί το κόστος, μελετήθηκε η επίδραση της υποκατάστασης του Fe στο σύστημα Ti-Cr-Mn-V από την ομάδα του Yu [128] ενώ η ομάδα του Taizhong προχώρησε σε ένα πιο δραστικό βήμα με την υποκατάσταση του βαναδίου (V) από το σιδηροβανάδιο (FeV) [129-131]. Ανέφεραν ότι η σύνθεση $TiCr_{1.2}(FeV)_{0.6}$, που έχει ως κύρια φάση την BCC και μια C14 φάση Laves ως δεύτερη φάση, μπόρεσε να φθάσει σε σχεδόν

3.2 % κ.β. της αποθηκευτικής χωρητικότητας υδρογόνου και 2,0κ.β.% της αντιστρεπτής αποθηκευτικής χωρητικότητας αποθήκευσης υδρογόνου.

5.11.5 *Νανοκρυσταλλικό Mg και ενώσεις Mg*

Λόγω του χαμηλότερου κόστους και της μεγάλης χωρητικότητας αποθήκευσης υδρογόνου του, το μαγνήσιο αποτελεί ένα ελκυστικό μέσο για την αποθήκευση υδρογόνου. Ακόμα κι αν το Mg-H μελετήθηκε προς το τέλος του δέκατου ένατου αιώνα, οι θερμοδυναμικές παράμετροι του καθαρού μαγνησίου αναφέρθηκαν μόλις το 1955 [132]. Το μαγνήσιο είναι δύσκολο να ενεργοποιηθεί, λόγω της υψηλής θερμοκρασία λειτουργίας (της τάξης των 573–673 K) και οι κινητικές απορρόφησης/εκρόφησης υδρογόνου είναι ιδιαίτερα αργές. Επιπλέον, λόγω του χαμηλού σημείου τήξης και της υψηλής εξάτμισης του μαγνησίου, η προετοιμασία των κραμάτων Mg με τις συμβατικές διαδικασίες είναι αρκετά δύσκολη [133]. Η βιβλιογραφία που αφορά τις ενώσεις Mg και το καθαρό Mg είναι αρκετά σημαντική και εκτενής με αποτέλεσμα μια ολοκληρωμένη μελέτη όλων των πτυχών σχετικών με την αποθήκευση υδρογόνου είναι αδύνατη. Περισσότερες λεπτομέρειες μπορούν να βρεθούν στις πρόσφατες αναφορές [113, 134-137].

Βασικά, η βελτίωση των ιδιοτήτων ρόφησης υδρογόνου θα μπορούσε να επιτευχθεί με την προσθήκη ενός καταλύτη ώστε να κάνει την αντίδραση αρκετά γρήγορη για πρακτικές εφαρμογές ή/και για να αλλάξει τη θερμοδυναμική της αντίδρασης προκειμένου να υπάρξει θερμοκρασία λειτουργίας σε επιθυμητό εύρος. Αυτές οι βελτιώσεις δεν πρέπει αποτελούν αρνητικό παράγοντα για την χωρητικότητα αποθήκευσης του υδρογόνου για αυτό και αποτελεί μεγάλη πρόκληση ο συνδυασμός των τεχνικών και επιστημονικών προδιαγραφών. Οι θεαματικές βελτιώσεις με την προσθήκη καταλυτών έχουν επιτευχθεί, ιδιαίτερα με τη χρήση της μηχανικής άλεσης και της κραματοποίησης, οι οποίες δημιουργούν νανοκρυσταλλικότητα και υψηλότερη ειδική επιφάνεια (μειωμένο μέγεθος κόκκων).

5.12 Βιβλιογραφικές αναφορές

- [1] Ivey D.G., Northwood D.O., Journal of Material Science 18 (2) pp. 321-347, 1983.
- [2] Maeland AJ, presented at the Hydrides for Energy Storage, Geilo, Norway, Pergamon (eds A.F. Andresen and A.J. Maeland).
- [3] Maeland A.J., Elsevier p.531, 2001.
- [4] Switendick, A.C., Z. Phys. Chem. (N.F.)117 p.89, 1979.
- [5] Libowitz G.G. presented at the Hydrogen Storage Materials, Batteries and Electrochemistry, Phoenix, Arizona, Electrochemical Society Proceedings 92-5 p.3, 1991.
- [6] L. Schlapbach, I. Anderson, J.P. Burger, Hydrogen in Metals, Electronic and Magnetic Properties of Metals and Ceramics Part II, 3B, VCH, Weinheim, p.271, 1994.
- [7] Flanagan, T.B. and Oates, W.A., Thermodynamics of Intermetallic Compound-Hydrogen Systems, in Hydrogen in Intermetallic Compounds I, Springer Verlag, Berlin, p. 49, 1988.
- [8] Griessen, R. and Riesterer, T., Heat of formation models, in Hydrogen in Intermetallic Compounds I, Springer-Verlag, Berlin, p.219, 1988.
- [9] Yamaguchi, M. and Akiba, E., Ternary hydrides, in Electronic and Magnetic Properties of Metals and Ceramics Part II, vol. 3 VCH, Weinheim, p.333, 1994.
- [10] Fukai, Y. and Okuma, N., Japanese Journal of Applied Physics, 32 pp.1256-1259, 1993.
- [11] Flanagan, T.B., presented at the Hydrides for Energy Storage, Geilo, Norway, Pergamon p.395, 1977
- [12] Fukai, Y., The Metal-Hydrogen System, Springer Series in Materials Science, 2nd edn, vol. 21, Springer-Verlag, Berlin, p. 497, 2005.
- [13] Swalin, R.A., Thermodynamics of Solids, John Wiley & Sons, New York, 1962
- [14] Wiswall, R., Hydrogen storage in metals, in Hydrogen in Metals II, vol. 29, Springer-Verlag, Berlin, pp. 201, 1978.
- [15] Griessen, R., Science and Technology of Hydrogen in Metals, 2007, Διαθέσιμο στην ιστοσελίδα: <http://www.nat.vu.nl/CondMat/griessen/STofHinM/STHM.htm>.
- [17] Fukai, Y., Journal of the Less-Common Metals, 172-174 pp.8-19, 1991.
- [18] Alefeld, G., Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 76 (8) 746-755, 1972.

- [19] Tessier, P., Hydrogen Storage in Metastable Fe-Ti, in Dept. Phys. Ph.D. thesis, McGill, Montreal, Canada, p.143, 1995.
- [20] Smithson, H., Marianetti, C.A., Morgan, D., Physical Review B 66 pp.144107-144111, 2002.
- [21] Westlake, D.G., Journal of the Less-Common Metals 91 (1) pp.1-20, 1983.
- [22] Westlake, D.G. Journal of the Less-Common Metals 90 pp.251-273, 1983.
- [23] Gross, K.J., Zuttel, A., and Schlapbach, L., Journal of Alloys and Compounds 274 239-247,1998.
- [24] Percheron-Guegan, A., Lartigue, C., Achard, J.C., Journal of the Less-Common Metals 74 pp.1-12, 1980.
- [25] Nomura, K., Uruno, H., Ono, S., Journal of the Less-Common Metals, 107, pp.221-230, 1985.
- [26] Nakamura, Y., Oguro, K., Uehara, I. Journal of Alloys and Compounds, 298 pp.138-145, 2000.
- [27] Nakamura, Y. and Akiba, E., Journal of Alloys and Compounds 308 pp.309-318, 2000.
- [28] Yamamoto, T., Inui, H., and Yamaguchi, M., Intermetallics 9 (10-11), pp.987-991, 2001.
- [29] Tanaka, K., Okazaki, S., Ichitsubo, T., Intermetallics 8 613-618, 2000.
- [30] Chen, C.P., Liu, B.H., Li, Z.P., Z. Phys. Chem. N. F., 181 p.259, 1993.
- [31] Liu, F.-J., Sandrock, G., and Suda, S., Journal of Alloys and Compounds, 190 pp.57-60, 1992.
- [32] Liu, F.-J., Suda, S., and Sandrock, G., Journal of Alloys and Compounds, 232 pp.232-237, 1996.
- [33] Li, Z.P., Hydrogen-metal systems: fluorinated metal hydrides, in Encyclopedia of Materials: Science and Technology, Elsevier, Amsterdam, 2001.
- [34] Balasubramaniam, R., Journal of Alloys and Compounds 253-254 pp.203-206,1997.
- [35] Flanagan, T.B., The thermodynamics of hydrogen solution in perfect and defective metals alloys, in Progress in Hydrogen Treatment of Materials, Donetsk State Technical University, Donetsk, pp. 37, 2001.
- [36] Flanagan, T.B. and Clewley, J.D. Journal of the Less-Common Metals 83 pp. 127-141, 1982.

- [37] Flanagan, T.B., Park, C.N., and Everett, D.H., *Journal of Chemistry Education* 64 (11) pp.944-946, 1987.
- [38] Flanagan, T.B., Park, C.N., and Oates, W.A., *Progress in Solid State Chemistry* 23 pp.291-369, 1995.
- [39] Schwarz, R.B. and Khachatryan, A.G., *Physical Review Letters* 74 (13) pp.2523-2526, 1995.
- [40] Schwarz, R.B. and Khachatryan, A.G., *Acta Materialia* 54 (2) pp.313-323, 2006.
- [41] Rabkin, E. and Skripnyuk, V.M., *Scripta Materialia* 49, pp.477-483, 2003.
- [42] Sandrock, G., Suda, S., and Schlapbach, L., *Applications. Hydrogen in Intermetallic Compounds II* Springer-Verlag, Berlin p.197, 1992.
- [43] Sandrock, G., *Journal of Alloys and Compounds* 293–295 pp.877-888, 1999.
- [44] Lototsky, M.V., Yartys, V.A., Marinin, V.S., *Journal of Alloys and Compounds* 356–357 pp.27-31, 2003.
- [45] Park, C.N., Luo, S., and Flanagan, T.B., *Journal of Alloys and Compounds* 384 pp.203-207, 2004.
- [46] Luo, S., Park, C.N., and Flanagan, T.B., *Journal of Alloys and Compounds* 384 pp.208-216, 2004.
- [48] Hanada, N., Ichikawa, T., Hino, S., *Journal of Alloys and Compounds* 420 pp.46-49, 2006.
- [49] Mintz, M.H. and Bloch, *Journal of Progress in Solid State Chemistry*, 16 pp.163-1994, 1985.
- [50] Sandrock, G.D., Goodell, P.D., Huston, E.L., *Z. Phys, Chem. N. F.*, 164 p.1285, 1989.
- [51] Cohen, R.L., West, K.W., and Wernick, J.H., *Journal of the Less-Common Metals.*, 73 pp.273-279, 1980.
- [52] Cohen, R.L., West, K.W., and Wernick, J.H., *Journal of the Less-Common Metals.*, 70 pp.229-241, 1980.
- [53] Schroder Pedersen, A., Kjoller, J., Larsen, B., *International Journal of Hydrogen Energy* 9 (9) pp.799-802, 1984.
- [54] Bogdanovic, B. and Spliethoff, B., *International Journal of Hydrogen Energy* 12 (12) pp.863-873,1987.
- [55] Bogdanovic, B., Spliethoff, B., and Ritter, A., *Z. Phys. Chem. N.F.*, 164 p1497,1989.
- [56] Uchida, H., Terao, K., and Huang, Y.C., *Z. Phys. Chem. N.F.*, 164 p.1275, 1989.
- [57] Wang, Q.-D. and Wu, J., *Z. Phys. Chem. N.F.* 164 p.1305, 1989.

- [58] Bowman, R.C., Lynch, F.E., Marmaro, R.W., *Z. Phys. Chem.* 181 p.269, 1993.
- [59] Pedersen, A.S. and Larsen, B., *International Journal of Hydrogen Energy* 18 (4) pp.297-300,1993.
- [60] Dehouche, Z., Goyette, J., Bose, T.K., *International Journal of Hydrogen Energy* 28 pp.983-988, 2003.
- [61] Bouaricha, S., Huot, J., Guay, D., *International Journal of Hydrogen Energy* 27 pp.909-913,2002.
- [62] Goodell, P.D. (1983) *Journal of the Less-Common Metals* 89, 45.
- [63] Sandrock, G.D. and Goodell, P.D., *Journal of the Less-Common Metals* 104 pp.159-173,1984.
- [64] Song, M.Y., Bobet, J.-L., and Darriet, B., *Journal of Alloys and Compounds* 340 pp.256-262, 2002.
- [65] Dehouche, Z., Klassen, T., Oelerich, W., *Journal of Alloys and Compounds* 347 pp.319-323, 2002.
- [66] Gross, K.J., Spatz, P., Zuttel, A., *Journal of Alloys and Compounds* 240 pp.206-213,1996.
- [67] Dehouche, Z., Djaozandry, R., Goyette, J., *Journal of Alloys and Compounds* 288 (1-2) pp.312-318, 1999.
- [68] Reiser, A., Bogdanovic, B., and Schlichte, K., *International Journal of Hydrogen Energy* 25 pp.425-430,2000.
- [69] Dehouche, Z., Djaozandry, R., Huot, J., Boily S., Goyette J., Bose T.K., Schulz R. *Journal of Alloys and Compounds* 305 pp.264-271, 2000.
- [70] Friedlmeier, G.,Manthey, A.,Wanner, M., Groll M., *Journal of Alloys and Compounds*231 pp.880-887, 1995.
- [71] Bowman, R.C., Luo, C.H., Ahn, C.C., Witham C.K., Fultz B., *Journal of Alloys and Compounds* 217 pp.185-192, 1995.
- [72] Kabutomori, T., Takeda, H., Wakisaka, Y., Ohnishi K., *Journal of Alloys and Compounds* 231 pp.528-532, 1995.
- [73] Nishimura, K., Sato, K., Nakamura, Y., Inazumi C., Oguro K., Uehara I., Fujitani S., Yonezu I., *Journal of Alloys and Compounds* 268 pp.207-210, 1998.
- [74] Suzuki, K., Ishikawa, K., Aoki, K. *Material Transactions, JIM* 41 (5) pp.581-584, 2000.

- [75] Joubert, J.-M., Latroche, M., Cerny, R., Percheron-Guégan A, Yvon K, *Journal of Alloys and Compounds* 330–332 pp.208-214, 2002.
- [76] Shen, C.-C., Lee, S.-M., Tang, J.-C., Perng T.P., *Journal of Alloys and Compounds* 356–357 pp.800-803, 2003.
- [77] Laurencelle, F., Dehouche, Z., Goyette, J., *Journal of Alloys and Compounds* 424 pp.266-271, 2006.
- [78] Liang, G., Huot, J., Schulz, R., *Journal of Alloys and Compounds* 320 pp.133-139, 2001.
- [79] Smardz, L., Smardz, K., Jurczyk, M. *Journal of Alloys and Compounds* 313 pp.192-200, 2000.
- [80] Sakaguchi, H., Sugioka, T., Adachi G., *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry* 33 p.101, 1996.
- [81] Sakaguchi, H., Sugioka, T., Adachi, G.-Y. *Chemistry Letters (Jpn)* 24 p.561, 1995.
- [82] Aoyagi, H., Aoki, K., Masumoto T., *Journal of Alloys and Compounds* 231 pp.804-809, 1995.
- [83] Corre, S., Bououdina, M., Kuriyama N., Fruchart D., Adachi G., *Journal of Alloys and Compounds* 292 pp.166-173, 1999.
- [84] Koch, C.C., Whittenberger, J.D., *Intermetallics* 4 pp.339-, 1996.
- [85] Jurczyk M., Smardz K., Rajewski W., *Materials Science and Engineering: A* 303, pp.70-76, 2001.
- [86] Fujii, H., Munehiro, S., Fujii, K., *Journal of Alloys and Compounds* 330–332 pp.747-751, 2002.
- [87] Ares, J.R., Cuevas, F., and Percheron- Gu_egan, A. *Acta Materialia* 53 pp.2157-2167, 2005.
- [88] Reilly, J.J. Wiswall R.H., *Inorganic Chemistry* 13 (1) pp.218-222, 1974.
- [89] Schlapbach, L., *Surface Properties and Activation in Hydrogen in Intermetallic Compounds II*, vol. 67, Springer-Verlag, Berlin, p. 15, 1992.
- [90] Psoma, A. Sattler, G., *Journal Power Sources* 106 pp.381-383, 2002.
- [91] Tessier,P., Zaluski,L., Yan,Z.-H. *Materials Research Society Symposium Proceedings* 286 p.209, 1993.
- [92] Chiang, C.-H., Chin, Z.-H., Perng, T.P., *Journal of Alloys and Compounds* 307 pp.259-265, 2000.

- [93] Zaluski, L., Tessier, P., Ryan, D.H., Doner C.B., Zaluska A., Ström-Olsen J.O., Trudeau M.L., Schulz R., *Journal of Materials Research* 8 (12) pp.3059-3068,1993.
- [94] Sun, L., Liu, H., Bradhurst, D.H., Dou S. *Journal of Materials Science Letters* 17 pp.1825-1830, 1998.
- [95] Trudeau, M.L., Dignard-Bailey, L.,Schulz, R.etal., *Nanostruct.Mater* 1 p.457, 1992.
- [96] Trudeau, M.L., Schulz, R.,Zaluski, L. *Material Science Forum*, 88–90, 537, 1992.
- [97] Bououdina, M., Fruchart, D., Jacquet, S. *International Journal of Hydrogen Energy*, 24 (9),885, 1999.
- [98] Zaluski, L., Hosatte, S., Tessier, P. et al.(1994) *Z. Phys. Chem.*, 183, 45.
- [99] Zaluski, L., Zaluska, A., Tessier, P. et al. (1995) *Journal of Alloys and Compounds.*, 227 (1), 53.
- [100] Zaluski, L., Zaluska, A., Tessier, P. et al. (1996) *Journal of Material Science* , 31, 695.
- [101] Zaluski, L., Zaluska, A., Tessier, P. et al. (1996) *Material Science Forum*, 225–227, 875.
- [102] Tessier, P., Schulz, R., and Ström-Olsen, J.O. (1998) *J. Mater. Res.*, 13, 1538.
- [103] Abe, M. and Kuji, T. (2007) *Journal of Alloys and Compounds.*, 446–447, 200.
- [104] Stein, F., Palm, M., and Sauthoff, G.(2004) *Intermetallics*, 12, 713.
- [105] Shaltiel, D., Jacob, I., and Davidov, D. (1977) *Journal of the Less-Common Metals.*, 53, 117.
- [106] Shoemaker, D.P. and Shoemaker, C.B. (1979) *Journal of the Less-Common Metals.*, 68, 43.
- [107] Semenenko, K.N., Verbetskii, V.N., Mitrokhin, S.V. et al. (1980) *Zh. Neorganich. Khim.*, 25 (7), 1731.
- [108] Ivey, D.G. and Northwood, D.O. (1986) *Z. Phys. Chem. N. F.*, 147, 191.
- [109] Bououdina, M., Soubeyroux, J.L., de Rango, P. et al. (2000) *International Journal of Hydrogen Energy*, 25, 1059.
- [110] Bououdina, M., Grant, D., andWalker, G. (2006) *International Journal of Hydrogen Energy*, 31 (2), 177.
- [111] Bououdina, M., Enoki, H., and Akiba, E. (1998) *Journal of Alloys and Compounds.*, 281, 290.
- [112] Cracco, D. and Percheron-Guegan, A. (1998) *Journal of Alloys and Compounds.*, 268, 248.

- [113] Sakintuna, Billur, Lamari-Darkrim, Farida, and Hirscher, Michael. (2007) *International Journal of Hydrogen Energy*, 32 (9), 1121.
- [114] Iba, H. and Akiba, E. (1995) *Journal of Alloys and Compounds.*, 231, 508.
- [115] Huot, J., Akiba, E., and Iba, H. (1995) *Journal of Alloys and Compounds.*, 228, 181.
- [116] Huot, J., Akiba, E., Ogura, T. et al. (1995) *Journal of Alloys and Compounds.*, 218, 101.
- [117] Akiba, E., Huot, J., and Iba, H. (1994) presented at the The Electrochemical Society Conference, Pennington, NJ, The Electrochemical Society (eds P.D. Bannet and T. Sakai), 94-27, 165.
- [118] Akiba, E. (1999) *Curr. Opin. Solid St. Mater.*, 4, 267.
- [119] Iba, H. and Akiba, E. (1997) *Journal of Alloys and Compounds.*, 253–254, 21.
- [120] Iba, H., Shionoya, M., and Akiba, E. (1996) *Toyota Tech. Rev.*, 45 (2), 111.
- [121] Akiba, E. and Iba, H. (1998) *Intermetallics*, 6 (6), 461.
- [122] Tamura, T., Kazumi, T., Kamegawa, A. et al. (2003) *Journal of Alloys and Compounds.*, 356–357, 505.
- [123] Tamura, T., Kamegawa, A., Takamura, H. et al. (2002) *Mater. T. JIM*, 43 (3), 410.
- [124] Challet, S., Latroche, M., and Heurtaux, F. (2007) *Journal of Alloys and Compounds.*, 439, 294.
- [125] Yan, Yigang, Chen, Yungui, Liang, Hao et al. (2008) *Journal of Alloys and Compounds.*, 454 (1–2), 427.
- [126] Cho, Sung-Wook, Shim, Gunchoo, Choi, Good-Sun et al. (2007) *Journal of Alloys and Compounds.*, 430 (1–2), 136.
- [127] Yan, Yigang, Chen, Yungui, Zhou, Xiaoxiao et al. (2008) *Journal of Alloys and Compounds.*, 453 (1–2), 428.
- [128] Yu, X.B., Yang, Z.Y., Feng, S.L. et al. (2006) *International Journal of Hydrogen Energy*, 31 (9), 1176.
- [129] Taizhong, H., Zhu, W., Baojia, X. et al. (2003) *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 4 (6), 491.
- [130] Taizhong, H., Zhu, W., Jinzhou, C. et al. (2004) *Mat. Sci. Eng. A-Struct.*, 385, 17.
- [131] Taizhong, H., Zhu, W., Baojia, X. et al. (2005) *Intermetallics*, 13 (10), 1075.
- [132] Ellinger, F.H., Holley, C.E., McInteer, B.B. et al. (1955) *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 2647.

- [133] Percheron-Guégan, A. and Welter, J.-M. (1988) Preparation of intermetallics and hydrides, in *Hydrogen in Intermetallic Compounds I* (ed. L. Schlapbach), Springer-Verlag, Berlin, p. 11.
- [134] Leon, A. (2009) *Green Energy and Technology*, Springer.
- [135] Varin, R.A., Czujko, T., and Wronski, Z.S. (2009) *Nanomaterials for Solid State Hydrogen Storage*, Springer.
- [136] Dornheim, M., Doppiu, S., Barkhordarian, G. et al. (2007) *Scr.Mater.*, 56, 841.
- [137] Guo, Z.X., Shang, C., and Aguey-Zinsou, K.F. (2008) *J. Eur. Ceram. Soc.*, 28 (7), 1467.
- [138] <http://www.tf.uni-kiel.de/>
- [139] M. Bououdina, P. Menier, J. L. Soubeyroux, D. Fruchart, *Journal of Alloys and Compounds* 253-254 pp.302-307, 1997.
- [140] Shu K., Zhang S., Lei Y., Lü G., Wang Q., *Journal of Alloys and Compounds* 349 (1-2) pp.237-241, 2003.
- [141] J.S. Yu, Lee S.M., Cho K., Lee J.Y., *Journal of the Electrochemical Society* 147 (6) pp. 2013-2017, 2000.
- [142] Klein B., Simon N., Klyamkine S., Latroche M., Percheron-Guegan A., *Journal of Alloys and Compounds* 280 pp.284-289, 1998.
- [143] Visintin A., Peretti H.A., Tori C.A., Triaca W.E., *International Journal of Hydrogen Energy* 26 pp.683-689, 2001.
- [144] Guo X., Wu E., *Journal of Alloys and Compounds* 455 pp.191-196, 2008.
- [145] Sun J.C., Li S., Ji S.J., *Journal of Alloys and Compounds* 404-406 (8) pp.687-690, 2005
- [146] Jain A., Jain R.K., Agarwal S., Ganesan V., Lalla N.P., Phase D.M., Jain I.P., *International Journal of Hydrogen Energy* 32 pp.3965-3971, 2007.
- [147] Drašner A., Blažina Ž., *Journal of the Less Common Metals* 163 (1) pp.151-157, 1990.
- [148] Joubert J.M., Latroche M., Percheron-Guégan A., Bouet J., *Journal of Alloys and Compounds* 240 (1-2) pp.219-228, 1996.
- [149] Ioannidou A., Makridis S.S., Zupanic E., Prodan A., Kikkinides E.S., Stubos A.K., , *Materials Science Forum* 636-637 pp.880-886, 2010.

[150] Makridis S.S., Ioannidou A., Zupanic E., Prodan A., Kikkinides E.S., Stubos A.K.,
Materials Science Forum 636-637 pp.887-894, 2010.

6 Τεχνικές χαρακτηρισμού υλικών – Μέθοδοι μέτρησης απορρόφησης/εκρόφησης υδρογόνου

6.1 Περίθλαση ακτίνων X (X-ray Diffraction)

Η κρυσταλλική περίθλαση είναι το φαινόμενο της σκέδασης ακτινοβολίας (ακτίνες-X) ή σωματιδίων (ηλεκτρόνια, νετρόνια) και της εποικοδομητικής συμβολής, η οποία δίνει μέγιστα έντασης της σκεδαζόμενης δέσμης σε ορισμένες διευθύνσεις. Η ακριβής διεύθυνση του παρατηρούμενου σκεδασμού είναι συνάρτηση της ακριβούς απόστασης μεταξύ των αμυκών στη διάταξη περίθλασης, που σχετίζεται με το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας.

Η σχέση που περιγράφει την συνθήκη περίθλασης είναι η εξίσωση του Bragg, σύμφωνα με την οποίον ισχύει:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (7-1)$$

όπου θ είναι η γωνία σκέδασης και αναφέρεται ως γωνία του Bragg και η γωνία 2θ αναφέρεται ως γωνία περίθλασης επειδή αυτή μετράτε πειραματικά. Η d_{hkl} είναι η απόσταση μεταξύ παράλληλων διαδοχικών κρυσταλλικών επιπέδων που χαρακτηρίζονται από τους ίδιους δείκτες Miller h, k, l , και n ένας ακέραιος αριθμός (στις περισσότερες περιπτώσεις μπορεί να ληφθεί $n=1$).

Η εξίσωση Bragg είναι απαραίτητη αλλά όχι ικανή συνθήκη για να συμβεί περίθλαση. Εκφράζει την προϋπόθεση περίθλασης για τα απλά κρυσταλλικά πλέγματα Bravais, δηλαδή για αυτά στα οποία δομικές μονάδες τοποθετούνται μόνο στις κορυφές της κυψελίδας (Πίνακας 7-1). Για τις συνήθεις κρυσταλλικές δομές των μετάλλων οι συνθήκες ανάκλασης δίνονται στον Πίνακα 7-1 ο οποίος δείχνει τις τριάδες των δεικτών Miller για τις οποίες δε συμβαίνει περίθλαση σύμφωνα με το νόμο του Bragg.

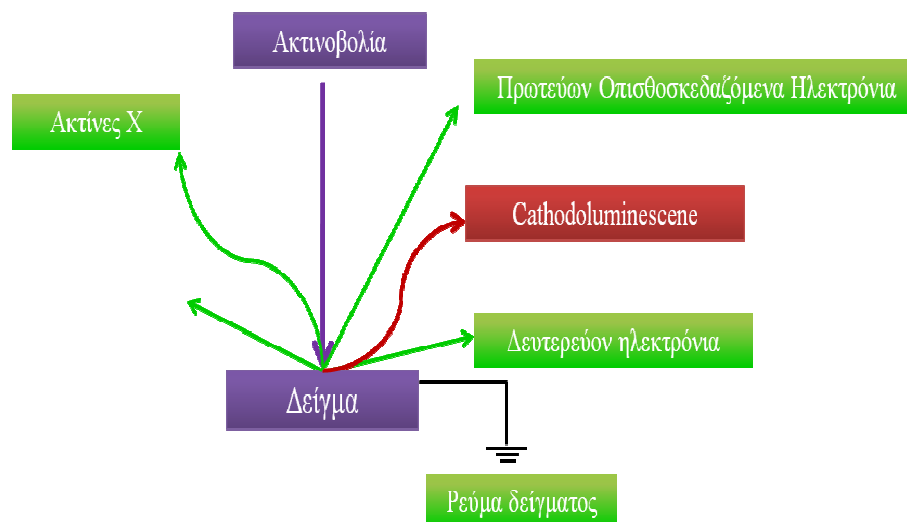
Πίνακας 6-1: Συνθήκες ανάκλασης ακτίνων X για τις συνηθεις κρυσταλλικές δομές των μετάλλων.		
Κρυσταλλική δομή	Περίθλαση δεν συμβαίνει όταν	Περίθλαση συμβαίνει όταν
Χωροκεντρωμένη κυβική (bcc)	$h+k+l$ =περιττός αριθμός	$h+k+l$ =άρτιος αριθμός
Εδρωκεντρωμένη κυβική (fcc)	h,k,l ανάμικτοι (δηλ. και άρτιοι και περιττοί αριθμοί)	h,k,l όλοι ανάμικτοι (δηλ. όλοι άρτιοι ή όλοι περιττοί αριθμοί)
Μέγιστης πυκνότητας εξαγωνική (hcp)	$(h+2k)=3n$, l άρτιος (n =ακέραιος)	Όλες οι άλλες περιπτώσεις

Η μέθοδος της περίθλασης ακτίνων X είναι η βασικότερη τεχνική ανάλυσης της κρυσταλλικής δομής και χαρακτηρισμού των υλικών. Εκτός του προσδιορισμού των χαρακτηριστικών της κυψελίδας, είναι δυνατή η ποιοτική και ποσοτική ανάλυση φάσεων, το μέγεθος και ο προσανατολισμός των κρυσταλλιτών [1].

6.2 Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy-SEM)

Το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM), είναι από τα πιο σημαντικά όργανα πολλαπλών χρήσεων αφού προσφέρει τη δυνατότητα για τοπογραφική και μορφολογική μελέτη καθώς και τον προσδιορισμό της σύστασης της άμορφης, της κρυσταλλικής και της βιολογικής ύλης γιατί συνδυάζει τη μεγάλη μεγέθυνση και το μεγάλο βάθος πεδίου.

Η μελέτη των υλικών με τη χρήση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου γίνεται με σάρωση από δέσμη ηλεκτρονίων. Ασθενείς διαφοροποιήσεις στην τοπογραφία της επιφάνειας των υλικών προκαλούν ισχυρές διαφοροποιήσεις στην ένταση της δέσμης των δευτερογενών ηλεκτρονίων. Η δέσμη των δευτερογενών ηλεκτρονίων σαρώνει μια οθόνη τηλεόρασης σε συγχρονισμό με τη σάρωση της δέσμης ηλεκτρονίων στην επιφάνεια του υλικού. Η επιφάνεια αυτή πρέπει να είναι αγωγίμη, σε διαφορετική περίπτωση επικαλύπτεται με λεπτό μεταλλικό στρώμα. Οι μεγεθύνσεις που μπορούν να επιτευχθούν με το συγκεκριμένο μικροσκόπιο είναι από 10 μέχρι και 10000x [2].



Σχήμα 6-1: Λειτουργία SEM.

6.3 Μέθοδοι μέτρησης απορρόφησης/εκρόφησης υδρογόνου

Ένα σημαντικό βήμα στην πειραματική έρευνα είναι η ανάλυση της αποδοτικότητας της αποθήκευσης του υδρογόνου των νέων υλικών και η μελέτη των κινητικών απορρόφησης/εκρόφησης. Υπάρχουν δυο δυνατότητες πειραματικής προσέγγισης. Σε συγκεκριμένη θερμοκρασία, το δείγμα βρίσκεται σε θάλαμο με δεδομένη πίεση H_2 και η ποσότητα του απορροφούμενου υδρογόνου υπολογίζεται:

- Θερμο-σταθμική: μετρώντας τις αλλαγές της μάζας του δείγματος με μικροζυγό.
- Ογκομετρικά: μετρώντας τις αλλαγές της πίεσης του υδρογόνου σε ένα θάλαμο.

Η ακρίβεια της ογκομετρικής τεχνικής είναι καλύτερη σε σχέση με τη σταθμική καθώς είναι δυνατόν να μετρηθούν ευκολότερα οι μεγάλες αλλαγές στην πίεση του αερίου από ότι οι μικρές αλλαγές στη μάζα του δείγματος. Αυτό το πλεονέκτημα είναι ιδιαίτερα εύχρηστο όταν το αέριο που λαμβάνει μέρος στα πειράματα είναι το υδρογόνο.

Στον πιο απλό σχεδιασμό η ογκομετρική συσκευή καταγράφει την αλλαγή της πίεσης του υδρογόνου για ένα συγκεκριμένο όγκο δείγματος. Στις πιο εξελιγμένες συσκευές η πίεση του H_2 στο θάλαμο του δείγματος παραμένει σταθερή κατά τη διάρκεια του πειράματος, μεταβάλλοντας το μήκος μιας φουσούνας που είναι μέρος του θαλάμου [3].

6.3.1 Ογκομετρική μέθοδος (*Volumetric method*)

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε για τις πειραματικές μετρήσεις φαίνεται στην Εικόνα 6-2. Η συσκευή αυτή αποτελείται από:

1. Τρία μανόμετρα μέτρησης πίεσης (0-2bar, 0-10bar και 0-160bar), γεγονός που δίνει δυνατότητα να μετρήσουμε από πολύ χαμηλές σε πολύ υψηλές πιέσεις.
2. Πνευματικές βαλβίδες ανοίγματος – κλεισίματος (on-off).
3. Αντλία λαδιού.
4. Κοφλέρ για την παροχή αέρα.
5. Θερμοζεύγος τύπου – Κ το οποίο χρησιμοποιείται για τον έλεγχο της θερμοκρασίας του δείγματος ($0 < T (^{\circ}\text{C}) < 300$).

Κατά τη διάρκεια του πειράματος τα αποτελέσματα των μετρήσεων καθώς και η λειτουργία του οργάνου ελέγχεται από ένα λογισμικό πρόγραμμα. Η λειτουργία του λογισμικού αυτού αναλύεται διεξοδικά στο Παράρτημα.



Σχήμα 6-2: Συσκευή ρόφησης αερίων υψηλών πιέσεων.

6.3.2 Σταθμική μέθοδος (*Gravimetric method*)

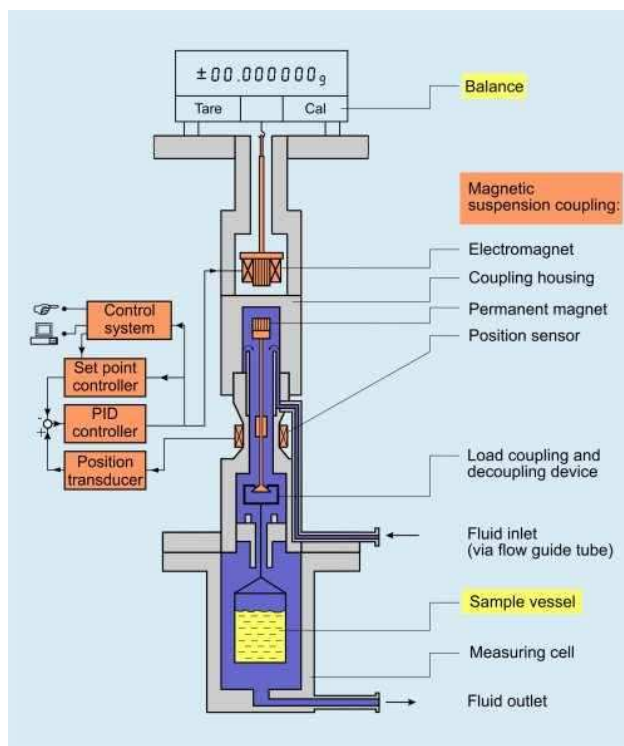
Η τεχνική είναι μια από τις ακριβέστερες μεθόδους μέτρησης για τις πειραματικές έρευνες. Με τη βοήθεια του μαγνητικού ζυγού είναι δυνατή η μέτρηση της αλλαγής βάρους

ενός δείγματος που βρίσκεται σε ένα κλειστό κελί κατασκευασμένο από μέταλλο ή γυαλί. Ο ζυγός βρίσκεται έξω από το κελί στην ατμόσφαιρα περιβάλλοντος. Το δείγμα ζυγίζεται contactlessly "μέσω του τοίχου" του κελιού μέτρησης. Η αρχή λειτουργίας του μαγνητικού ζυγού ισορροπίας φαίνεται στο Σχήμα 6-3.

Το βασικό εξάρτημα του μαγνητικού ζυγού το μαγνητικό ζεύγος που αποτελείται από έναν ηλεκτρομαγνήτη (πυρήνας μαλακού σιδήρου), έναν μαγνήτη αιώρησης (μόνιμος μαγνήτης), έναν αισθητήρα θέσης και ένα σύστημα ελέγχου.

Ο ηλεκτρομαγνήτης είναι συνδεδεμένος με το γάντζο ζύγισης του ζυγού και διατηρεί μια ελεύθερα αιωρούμενη κατάσταση του μαγνήτη.

Το δείγμα συνδέεται με το μόνιμο μαγνήτη μέσω μιας συσκευής σύζευξης και της αποσύζευξης (όπως φαίνεται στο Σχήμα 6-3). Με τη βοήθεια του μαγνητικού ζεύγους, μεταφέρονται οι αλλαγές βάρους του δείγματος στο ζυγό. Για να αποφευχθεί οποιαδήποτε επίδραση μετατόπισης του σημείου μηδέν το δείγμα μπορεί να αποσυνδεθεί από το μαγνήτη αιώρησης με το να χαμηλώσει στη θέση του σημείου μηδέν (θέση απόβαρου) περίπου 5 mm κάτω από τη θέση μέτρησης. Όλες οι κινήσεις του μαγνήτη και του δοχείου του δείγματος, ελέγχονται ηλεκτρονικά έτσι ώστε να αποφευχθεί οποιαδήποτε δόνηση [4].



Σχήμα 6-3: Αρχή λειτουργίας μαγνητικού ζυγού.

6.4 Βιβλιογραφικές αναφορές

[1] Διαθέσιμο στην ιστοσελίδα: http://en.wikipedia.org/wiki/X-ray_crystallography

[2] Διαθέσιμο στην ιστοσελίδα:

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

[3] Διαθέσιμο στην ιστοσελίδα: <http://www.particulatesystems.com/Products.aspx>

[4] Διαθέσιμο στην ιστοσελίδα:

<http://www.rubotherm.de/Download/Magnetic%20Suspension%20Balance%20Brochure.pdf>

Β' ΜΕΡΟΣ

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

7 Πειραματικό μέρος

7.1 Παρασκευή υλικών

Τα κράματα που μελετήθηκαν στη διατριβή αυτή ετοιμάστηκαν από καθαρά μέταλλα (Zirconium 99.8%, Vanadium 99.7%, Titanium 99.9% Chromium 99% and Nickel 99,9%) χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της τήξης με βολταϊκό τόξο (arc-melting). Τα υλικά τοποθετήθηκαν σε μια πλάκα χαλκού που αποτελείται από τέσσερις υποδοχές πάνω σε ένα σύστημα το οποίο ψύχεται διαρκώς.

Αρχικά, το σύστημα κλείνει αεροστεγώς και γίνονται πλύσεις με αργό (99.999% καθαρότητας) ώστε να απομακρυνθεί το οξυγόνο. Έπειτα σε συνεχόμενη ροή αργού πραγματοποιήθηκε η τήξη των μετάλλων με τη βοήθεια βελόνας βολφραμίου και ηλεκτροσυγκόλλησης όπως φαίνεται στο Σχήμα 7-1. Για την καλύτερη ομογενοποίηση των υλικών τα κράματα που δημιουργήθηκαν επανατήχθηκαν τρεις φορές. Παρόλο που το οξυγόνο απουσιάζει από το κώδωνα, δημιουργούνται οξειδία και βρωμιά στην επιφάνεια των υλικών, η οποία απομακρύνεται με τη χρήση γυαλόχαρτου.



Σχήμα 7-1: Σύστημα τήξης με βολταϊκό τόξο.

Στη συνέχεια τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε έναν πλανητικό μύλο της Retsch (Retsch PM 400/2) με ανοξειδωτά μεταλλικά σφαιρίδια υπό ατμόσφαιρα αργού και οξυγόνου για να ξεκινήσει η κονιοροποίηση όπως φαίνεται στην Σχήμα 7-2.



Σχήμα 7-2: Πλανητικός μύλος RETSCH PM400/1

7.2 Περίθλαση Ακτινών – X (X-ray diffraction)

Για να μελετηθεί η κρυσταλλική δομή των ενώσεων καθώς και οι παράμετροι του πλέγματος χρησιμοποιήθηκε η ανάλυση ακτίνων X (Siefert 3003 TT, Siemens XD-500) με ακτίνα χαλκού (Cu-K_α , $\lambda=1.54059 \text{ \AA}$) στα 40 kV και 30 mA.

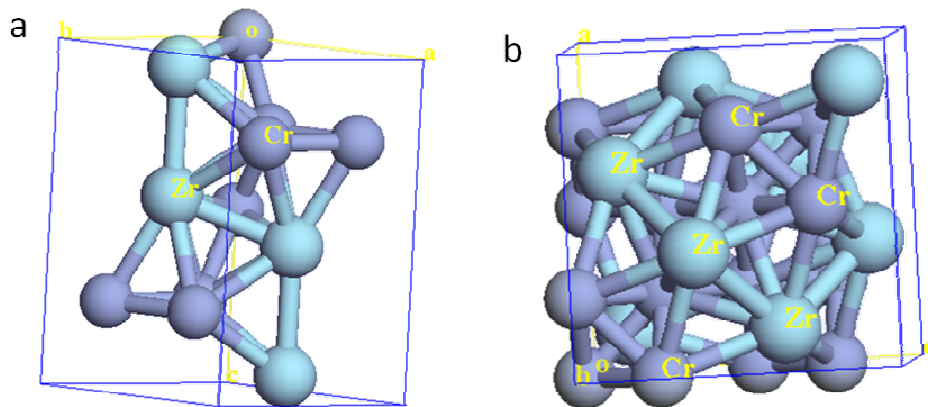
Τα συμπαγή κράματα προέκυψαν από την τήξη των μετάλλων, Zr, Ti, Cr, V και Ni μετά από τρεις επαναλαμβανόμενες τήξεις με τη βοήθεια του βολταϊκού τόξου. Για όλες τις στοιχειομετρίες τα υλικά ζυγίστηκαν ώστε να παραχθεί μείγμα 2 gr. Τα τελικά κρυσταλλωμένα κράματα θρυμματίστηκαν και έγιναν σκόνη με σκοπό να καταγραφεί διάγραμμα σκόνης με την περίθλαση ακτίνων X. Παρακάτω, φαίνονται τα διαγράμματα των ακτίνων X που καταγράφηκαν για όλη τη σειρά με στοιχειομετρία $\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Cr}_{2-y-z}\text{V}_y\text{Ni}_z$ όπου $x=0, 0.1$ και 0.2 , $y,z=0.4$ και 0.8 .

Ο προσδιορισμός της κρυσταλλικής δομής και η ταυτοποίηση των διαγραμμάτων X έγινε με ανάλυση Rietveld με τη χρήση του λογισμικού RIETICA [1]. Οι βασικές δομές των ενώσεων AB_2 που χρησιμοποιήθηκαν για την μελέτη των διαγραμμάτων X είναι οι εξαγωνική

Laves φάση C14 και η κυβική Laves φάση C15 οι οποίες φαίνονται στον Πίνακα 7-1. Με τη χρήση του προγράμματος CAESAR [2] δημιουργήθηκαν οι δομές των δυο φάσεων που μελετήθηκαν, στις οποίες φαίνεται σε κάθε περίπτωση η θέση των ατόμων στο πλέγμα (Σχήμα 7-3).

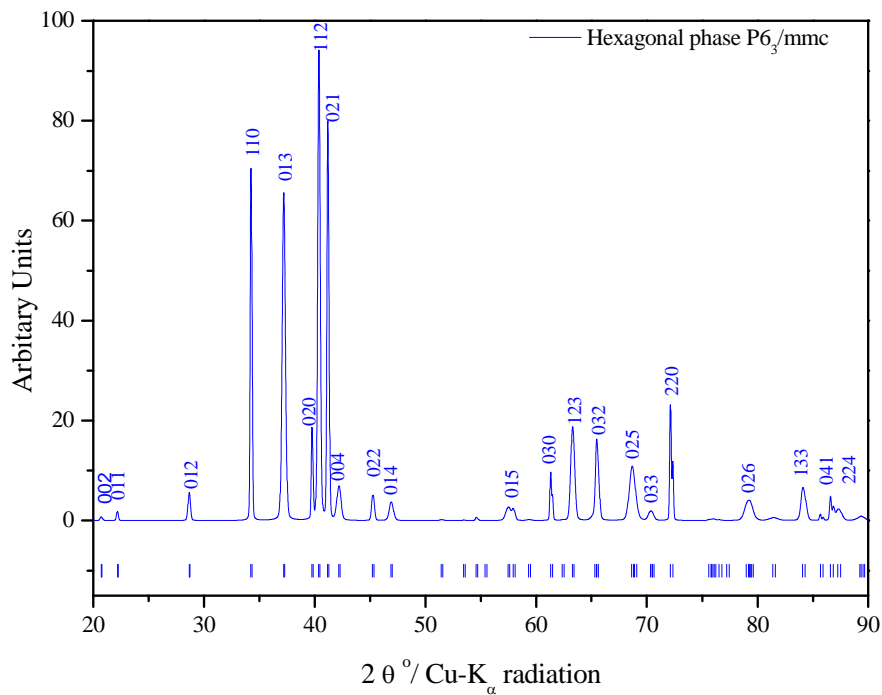
Πίνακας 7-1: Παράμετροι πλέγματος και συντεταγμένες εξαγωνικής και κυβικής δομής Laves C14 και C15, αντίστοιχα.

Παράμετροι πλέγματος	Formula unit /unit cell (Z)	Ομάδα συμμετρίας	Άτομα	Site	Συντεταγμένες			n(full occupancy)
					X	Y	Z	
a=b=5.233 c=8.566	4	P6 ₃ /mmc (194)	Zr	4f	0.33333	0.6667	0.0629	0.16667
			Cr	2a	0	0	0	0.0833
			Cr	6h	-0.1695	0.339	0.25	0.25
a=b=c=7.023	8	Fd3m (227)	Zr	8a	0.125	0.125	0.125	0.04167
			Cr	16d	0.5	0.5	0.5	0.0833

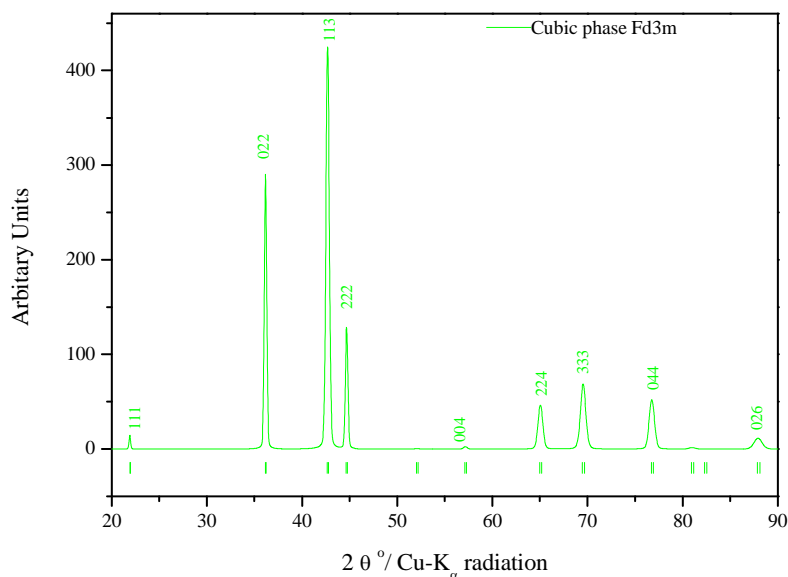


Σχήμα 7-3: Μοναδιαία κυψελίδα εξαγωνικής δομής Laves C14 (a) και κυβικής δομής C15 (b) της ένωσης ZrCr₂.

Η εξαγωνική δομή AB_2 είναι δομή τύπου $MgZn_2$ με ομάδα συμμετρίας χώρου $P6_3/mmc$ (Σχήμα 7-4) ενώ η κυβική δομή είναι τύπου $MgCu_2$ με ομάδα συμμετρίας χώρου $Fd\bar{3}m$ (Σχήμα 7-5).

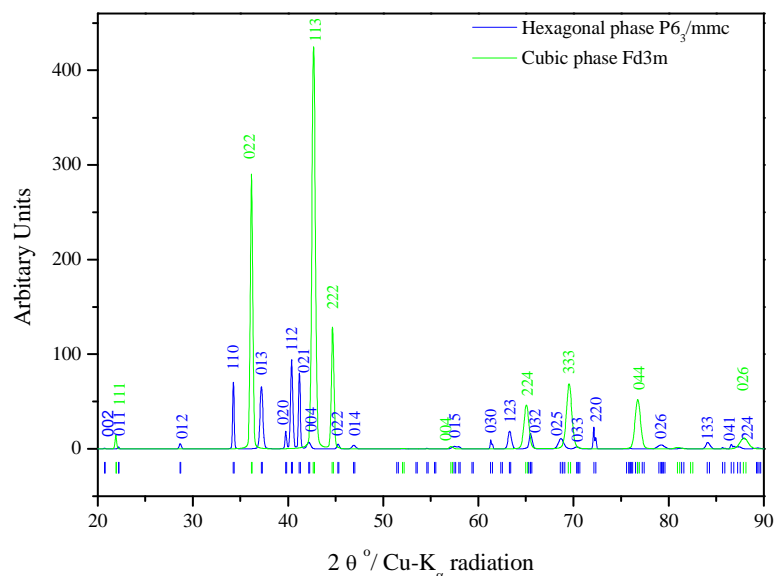


Σχήμα 7-4: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X της δομής Laves C14.



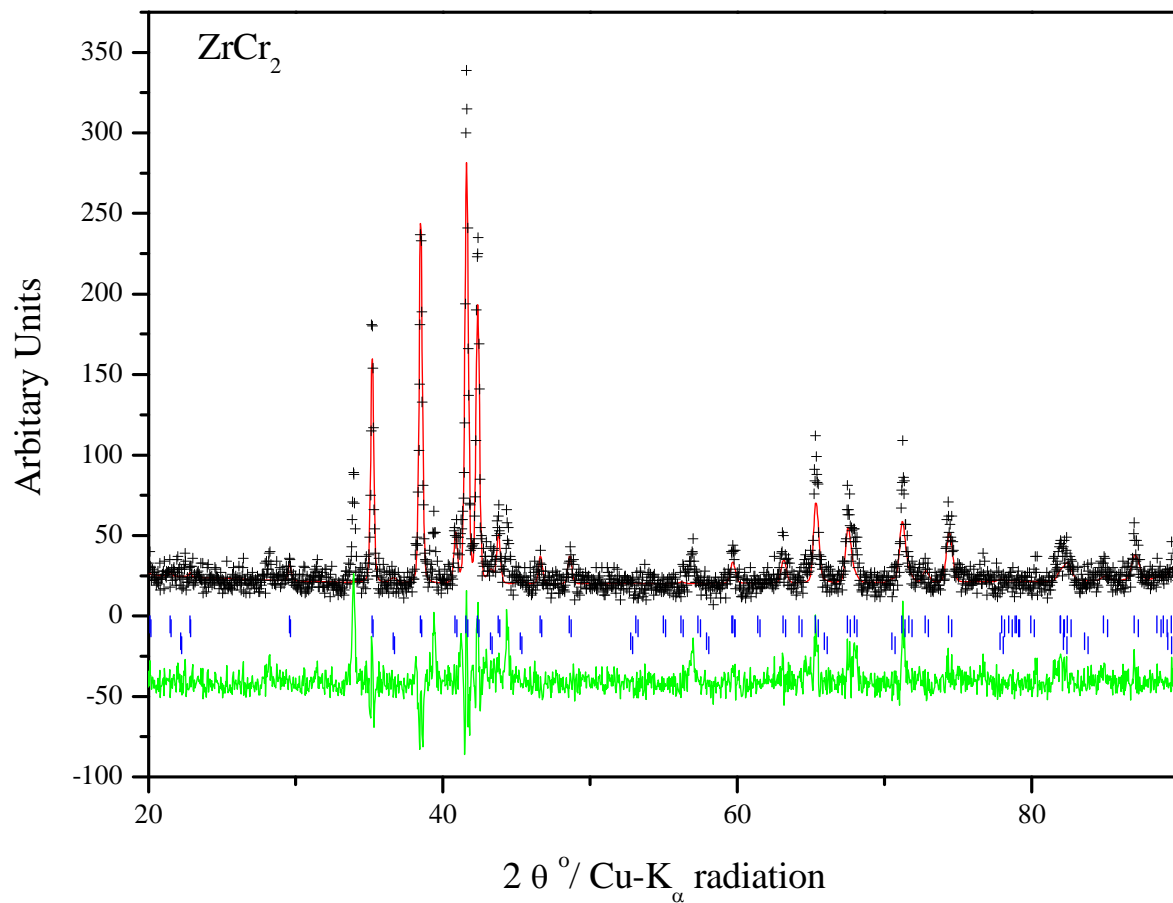
Σχήμα 7-5: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X της δομής Laves C15.

Παρακάτω φαίνονται όλα τα διαγράμματα κρυσταλλικών φάσεων που μελετήθηκαν για τα κράματα αυτής της διατριβής.



Σχήμα 7-6: Συγκριτικό διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X των διαμεταλλικών φάσεων C14 και C15.

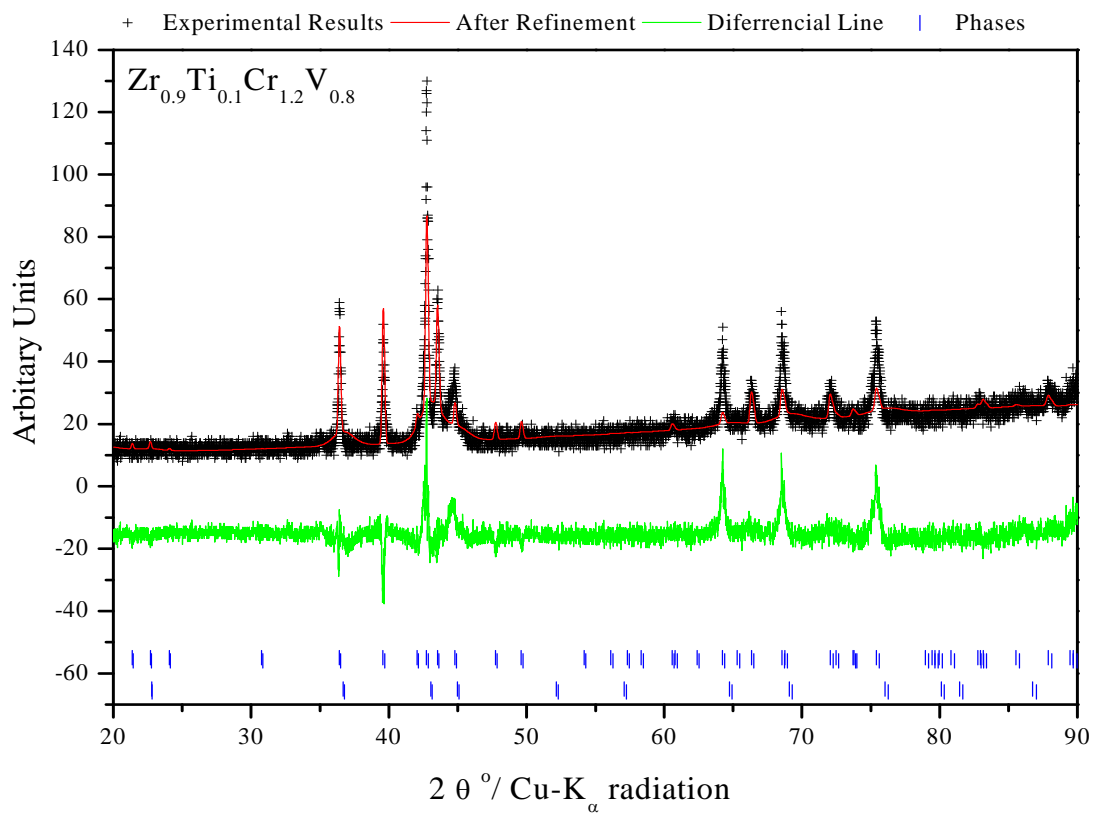
Η κύρια ένωση που χρησιμοποιήθηκε και πάνω στην οποία έγιναν υποκαταστάσεις είναι η ένωση $ZrCr_2$ (Σχήμα 7-7). Οι φάσεις από τις οποίες αποτελείται αυτή η ένωση είναι η εξαγωνική με ποσοστό 97.42κ.β.% και η κυβική με ποσοστό 2.58κ.β.%. Στον Πίνακα 7-2 φαίνονται οι παράμετροι που μελετήθηκαν με την ανάλυση Rietveld. Η πρώτη υποκατάσταση που έγινε στην ένωση $ZrCr_2$, ήταν με ταυτόχρονη υποκατάσταση στη θέση A του Zr από το Ti κατά 10% και στη θέση B του Cr από το V κατά 40%. Η ένωση που προέκυψε με ονομαστική σύνθεση ήταν $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{1.2}V_{0.8}$. Το διάγραμμα ακτίνων X που προέκυψε μετά την ανάλυση Rietveld φαίνεται στην Σχήμα 7-8 ενώ οι παράμετροι πλέγματος στον Πίνακα 7-3. Η προσθήκη του V στη θέση του Cr οδήγησε σε μείωση του ποσοστού της εξαγωνικής φάσης με ταυτόχρονη αύξηση της κυβικής φάσης.



Σχήμα 7-7: Διάγραμμα διάθλασης ακτίνων X της ένωσης $ZrCr_2$.

Πίνακας 7-2: Παράμετροι πλέγματος μετά από ανάλυση Rietveld της ένωσης ZrCr₂.

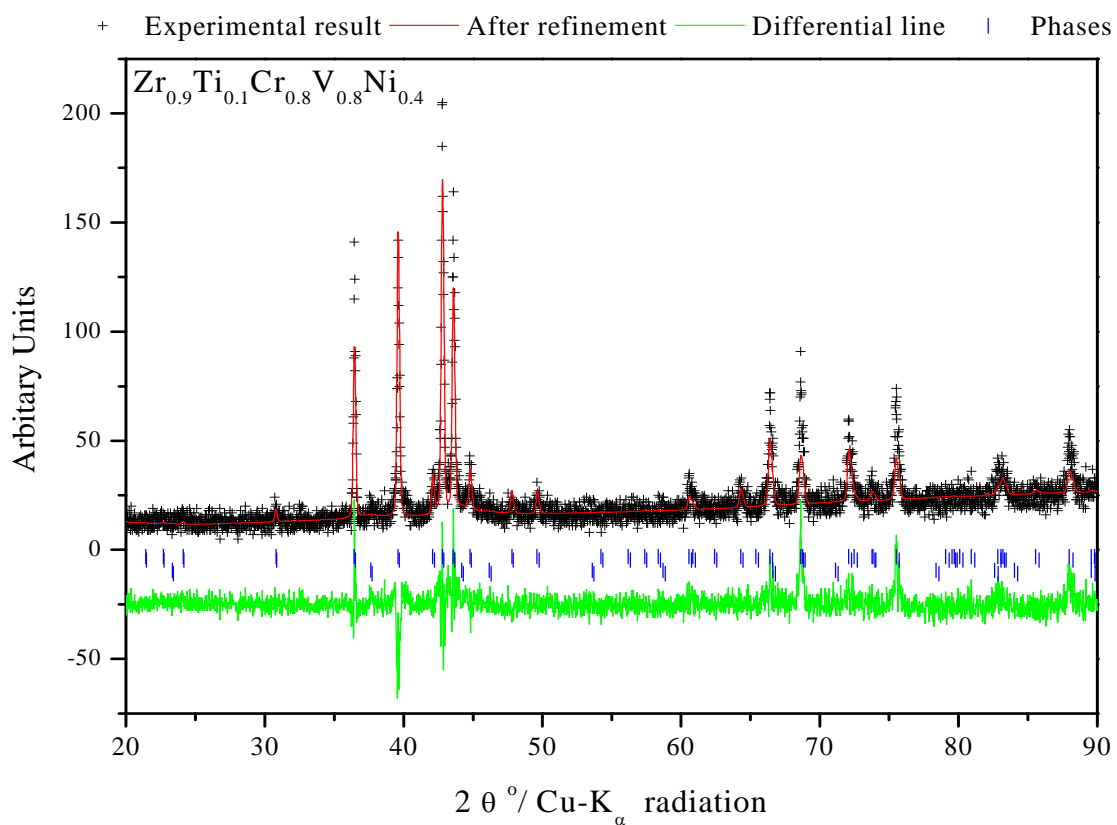
	Εξαγωνική φάση	Κυβική φάση
Παράμετροι πλέγματος	$a=b=5.0920$ $c=8.2702$	$a=b= c=6.9354$
	Άτομο	Άτομο
n(full occupancy)	Zr 0.14510	Zr 03235
	Cr 0.08345	Cr 08333
	Cr 0.23000	
Derived R_{Bragg}	9.58	10.70
Molar % of phase	97.39	2.61
Weight % of phase	97.42	2.58
R_p	18.92	
R_{wp}	24.02	
R_{exp}	18.57	
χ²	1.673	
Όγκος κελιού	186.23	333.59
Πυκνότητα	6.318	6.959



Σχήμα 7-8: Διάγραμμα διάθλασης ακτίνων X της ένωσης $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{1.2}V_{0.8}$.

Πίνακας 7-3: Παράμετροι πλέγματος μετά από ανάλυση Rietveld της ένωσης $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{1.2}V_{0.8}$.				
Παράμετροι πλέγματος	<i>Εξαγωνική φάση</i>		<i>Κυβική φάση</i>	
	$a=b=5.12$		$a=b=c=6.9509$	
	$c=8.3309$			
$n(\text{full occupancy})$	<i>Άτομο</i>		<i>Άτομο</i>	
	<i>Zr</i>	0.11399	<i>Zr</i>	05
	<i>Cr</i>	0.10115	<i>Cr</i>	43
	<i>Cr</i>	0.19798		
Derived R_{Bragg}	17.30		10.36	
Molar % of phase	92.29		7.71	
Weight % of phase	87.56		12.44	
R_p	10.75			
R_{wp}	14.60			
R_{exp}	22.62			
χ^2	0.416			
Όγκος κελιού	189.131		335.832	
Πυκνότητα	5.466		10.471	

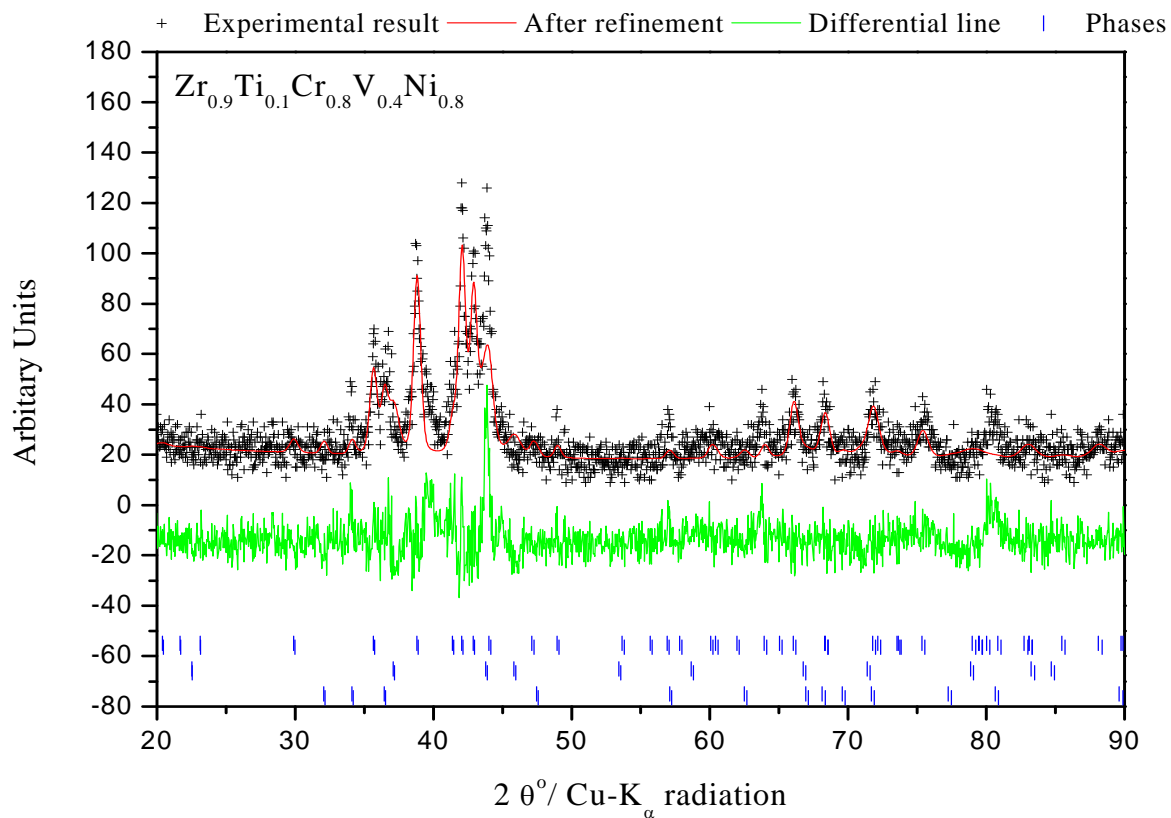
Διατηρώντας τη θέση A (90% Zr – 10% Ti) σταθερή προχωρήσαμε στη δεύτερη υποκατάσταση στη θέση B όπου μειώθηκε το V κατά 20% και προστέθηκε νικέλιο αντίστοιχης ποσότητας. Η ένωση που προέκυψε ακολουθεί τη ονομαστική στοιχειομετρία $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.8}V_{0.8}Ni_{0.4}$. Το διάγραμμα ακτίνων X και τα αποτελέσματα από την ανάλυση Rietveld φαίνονται στην Σχήμα 7-9 και στον Πίνακα 7-4, αντίστοιχα. Ως κύρια φάση παραμένει η εξαγωνική φάση Laves με ποσοστό 88.25% ενώ ο συνδυασμός Ni και V δεν επηρέασε την μεταβολή των φάσεων.



Σχήμα 7-9: Διάγραμμα ακτίνων X της ένωσης $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.8}V_{0.8}Ni_{0.4}$ μετά από ανάλυση Rietveld.

Πίνακας 7-4: Παράμετροι πλέγματος μετά από ανάλυση Rietveld της ένωσης $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.8}V_{0.8}Ni_{0.4}$.

	Εξαγωνική φάση	Κυβική φάση
Παράμετροι πλέγματος	$a=b=5.1132$ $c=8.3321$	$a=b=c=6.98430$
<i>n</i>(full occupancy)	Ατομο	Ατομο
	Zr 0.14015	Zr 0.04179
	Cr 0.08078	Cr 0.08194
	Cr 0.23697	
Derived R_{Bragg}	12.83	3.98
Molar % of phase	95.13	4.87
Weight % of phase	94.56	5.34
R_p		15.36
R_{wp}		19.53
R_{exp}		21.43
χ^2		0.831
Όγκος κελιού	188.656	340.697
Πυκνότητα	6.188	7.552



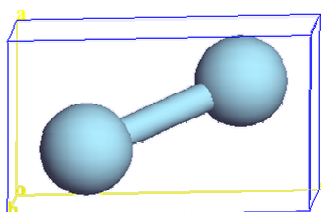
Σχήμα 7-10: Διάγραμμα ακτίνων X της ένωσης $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.8}V_{0.4}Ni_{0.8}$ μετά από ανάλυση Rietveld.

Πίνακας 7-5: Παράμετροι πλέγματος μετά από ανάλυση Rietveld της ένωσης $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.8}V_{0.4}Ni_{0.8}$.

	Εξαγωνική φάση	Κυβική φάση	Εξαγωνική φάση
Παράμετροι πλέγματος	$a=b=5.1121$ $c=8.2384$	$a=b=c=6.8665$	$a=b=3.2305$ $c=5.2619$
	Άτομο	Άτομο	Άτομο
n(full occupancy)	Zr .14319	Zr .02901	0.08002
	Cr .08300	Cr .08333	
	Cr .23057		
Derived R_{Bragg}	4.46	12.57	9.72
Molar % of phase	62.50	28.09	9.41
Weight % of phase	66.45	28.93	4.62
R_p		18.322	
R_{wp}		23.501	
R_{exp}		19.20	
χ^2		1.498	
Όγκος κελιού	181.588	323.252	185.936
Πυκνότητα	8.102	9.826	6.494

Πίνακας 7-6: Παράμετροι πλέγματος και συντεταγμένες δεύτερης εξαγωνικής Laves C14

Παράμετροι πλέγματος	Formula unit / unit cell (Z)	Ομάδα συμμετρίας χώρου	Άτομα	Θέση	Συντεταγμένες			n(full occupancy)
					X	Y	Z	
a=b=3.232	2	P6 ₃ /mmc (194) Hexagonal	Zr	2c	X	Y	Z	0.08333
c=5.147					0.3333	0.6667	0.25	

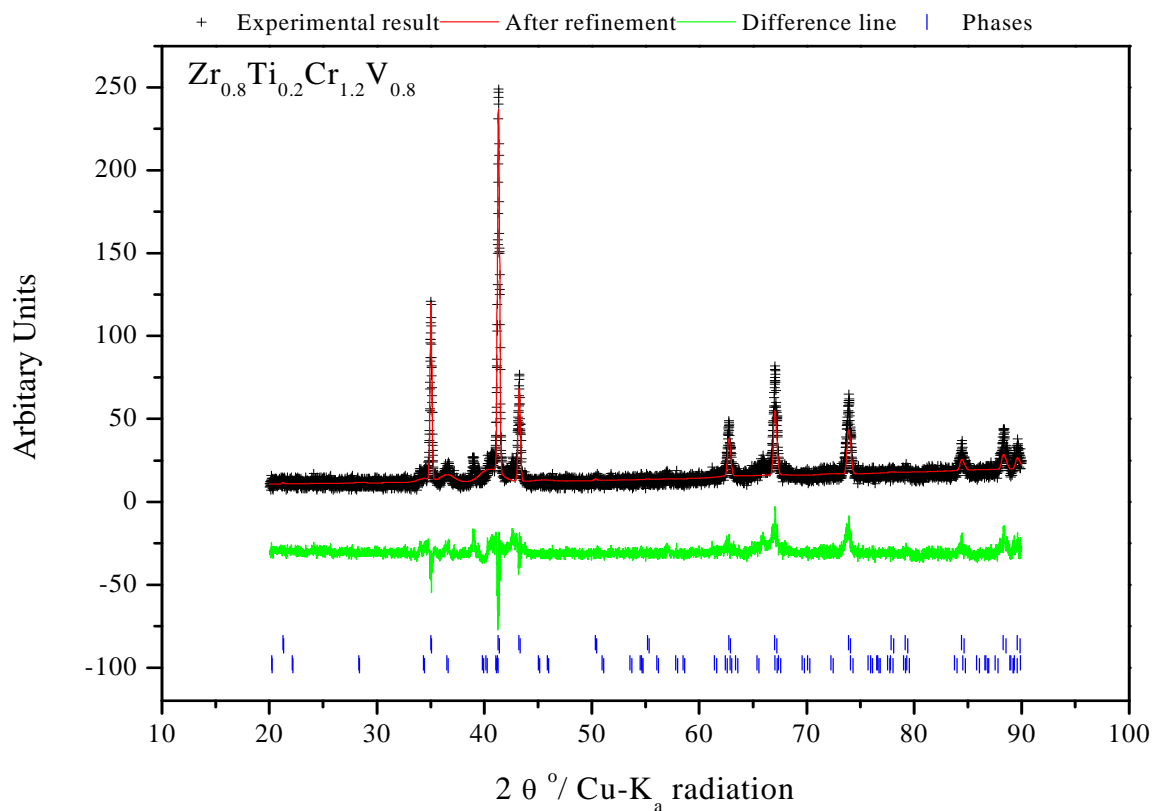


Σχήμα 7-11: Μοναδιαία κυψελίδα δεύτερης εξαγωνικής δομή Laves C14 (φάση Zr)

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσίασε η αύξηση του νικελίου κατά 40% από την αρχική ένωση με ταυτόχρονη μείωση του βαναδίου. Η ένωση που παρασκευάστηκε ακολουθεί την στοιχειομετρία $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.8}V_{0.4}Ni_{0.8}$. Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν μετά την ανάλυση Rietveld καθώς και το διάγραμμα περίθλασης φαίνονται στον Πίνακα 7-5 και στην Σχήμα 7-10, αντίστοιχα. Οι κορυφές του διαγράμματος περίθλασης είναι πιο διευρυμένες σε σχέση με τις αναλύσεις που έγιναν στα προηγούμενα κράματα, γεγονός που οφείλεται στην δημιουργία μικρότερων κόκκων λόγω της προσθήκης του Ni. Επιπρόσθετα, βρέθηκε η ύπαρξη μια τρίτης φάσης η οποία ακολουθεί την ομάδα συμμετρίας χώρου P6₃/mmc, είναι δηλαδή εξαγωνική φάση Laves αλλά οφείλεται αποκλειστικά στην ύπαρξη Zr μέσα στην ένωση, ενώ φαίνεται ότι η κυβική φάση αυξάνεται περαιτέρω. Οι παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν για την ταυτοποίηση με τη μέθοδο Rietveld καθώς και η δομή της φάσης Zr φαίνονται στον Πίνακα 7-6 και στην Σχήμα 7-11, αντίστοιχα.

Ενδιαφέροντα αποτελέσματα έδειξε η ανάλυση του δείγματος με στοιχειομετρία $Zr_{0.8}Ti_{0.2}Cr_{1.2}V_{0.8}$. Στη συγκεκριμένη ένωση έγινε μεταβολή της θέσης A, όπου το ποσοστό του Zr μειώθηκε κατά 20% και αυξήθηκε το Ti, ενώ ταυτόχρονα μειώθηκε και το Cr με το ίδιο ποσοστό με την προσθήκη V στη θέση του, σε σχέση με την αρχική ένωση $ZrCr_2$. Οι

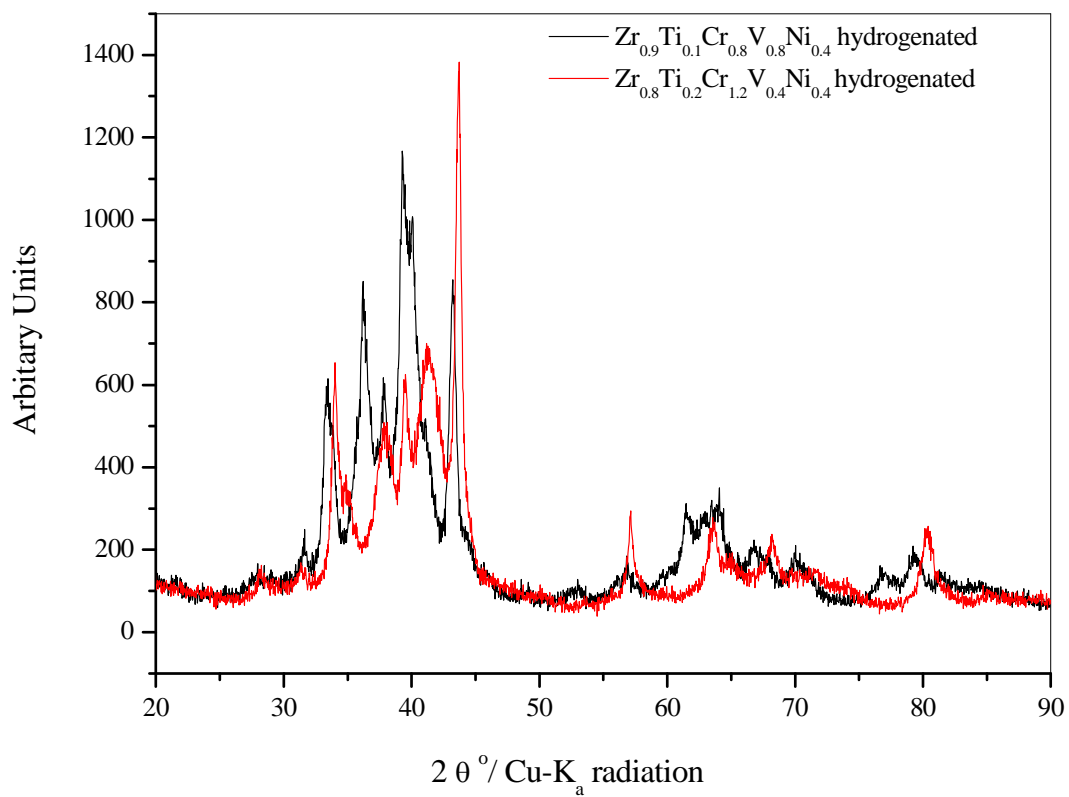
υποκαταστάσεις αυτές έδειξαν ότι η ένωση αυτή εμφανίζει δυο δομές όπως και οι προηγούμενες, με τη διαφορά ότι πλέον ως κύρια φάση είναι η κυβική Laves (C15) και δευτερεύουσα η εξαγωνική (C14) με ποσοστό 75%κ.β. περίπου για την κυβική και 25%κ.β. για την εξαγωνική. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων και το διάγραμμα περίθλασης μετά την ανάλυση Rietveld φαίνονται στον Πίνακα 7-7 και στην Σχήμα 7-12.



Σχήμα 7-12: Διάγραμμα ακτίνων X της ένωσης $Zr_{0.8}Ti_{0.2}Cr_{1.2}V_{0.8}$ μετά από ανάλυση Rietveld.

Πίνακας 7-7: Παράμετροι πλέγματος μετά από ανάλυση Rietveld της ένωσης $Zr_{0.8}Ti_{0.2}Cr_{1.2}V_{0.8}$.			
		<i>Εξαγωνική φάση</i>	<i>Κυβική φάση</i>
Παράμετροι πλέγματος		$a=b=5.23$	$a=b=c=7.2573$
		$c=8.8055$	
n(full occupancy)	<i>Άτομο</i>	<i>Άτομο</i>	
	Zr	90	Zr 54
	Cr	11	Cr 68
	Cr	67	
Derived R_{Bragg}		5.52	12.46
Molar % of phase		23.93	76.07
Weight % of phase		24.25	75.75
R_p			13.03
R_{wp}			16.59
R_{exp}			24.27
χ^2			0.467
Όγκος κελιού		208.587	382.230
Πυκνότητα		6.542	7.015

Η υδρογόνωση επηρεάζει σημαντικά τη μικροδομή του υλικού. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι τα αποτελέσματα των ακτίνων X πριν την υδρογόνωση και μετά το τέλος της διεργασίας αυτής. Όπως παρατηρείται και στο Σχήμα 7-13 μετά την εκρόφηση του υδρογόνου οι κορυφές έχουν διευρυνθεί ενώ υπάρχει και μια μικρή μετατόπιση αυτών προς χαμηλότερες γωνίες. Αυτό συμβαίνει γιατί μετά την είσοδο του υδρογόνου στην ένωση οι κόκκοι της σκόνης έχουν μικρύνει. Μια πολύ σημαντική παρατήρηση στα αποτελέσματα των ακτίνων X είναι ότι στον κρύσταλλο παραμένουν σταθερές η εξαγωνική και η κυβική φάση που υφίστανται στο υλικό πριν υδρογόνωση.

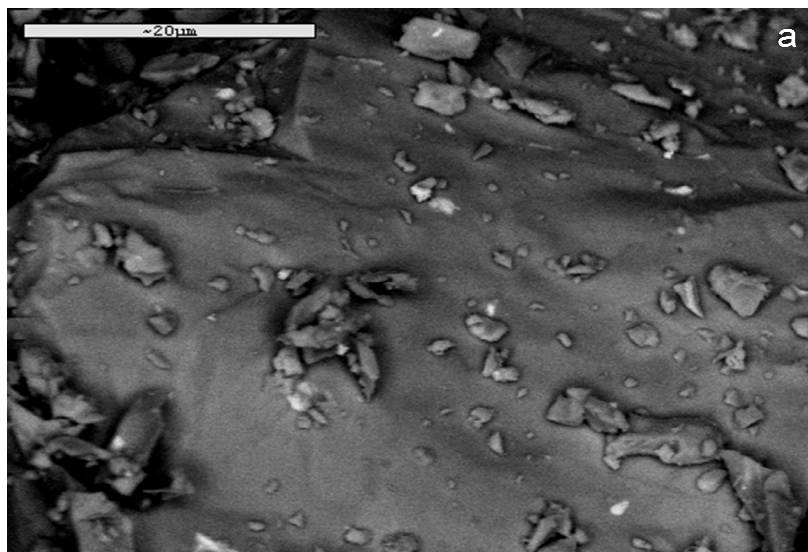


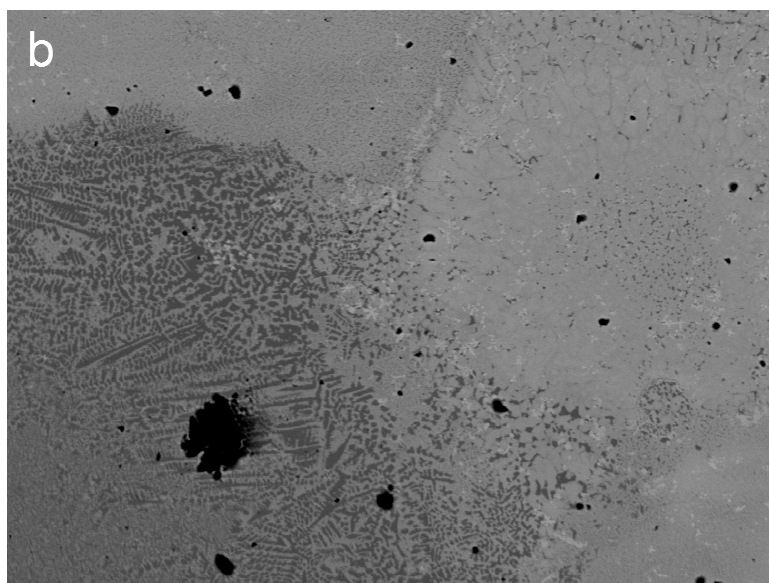
Σχήμα 7-13: Αποτελέσματα Ακτίνων Χ υδρογονωμένων ενώσεων.

7.3 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Για να γίνει περισσότερο αντιληπτή η μικροδομή των δειγμάτων που μελετήθηκαν χρησιμοποιήθηκε υψηλής ανάλυσης Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης, τα αποτελέσματα των οποίων φαίνονται στις παρακάτω εικόνες. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την ανάλυση των εικόνων SEM έρχονται σε απόλυτη συμφωνία με τα αποτελέσματα των διαγραμμάτων περίθλασης ακτίνων Χ. Όλα τα δείγματα ακολουθούν ένα πολυφασικό σύστημα όπου η εξαγωνική φάση Laves καταλαμβάνει την γκρι περιοχή ενώ οι υπόλοιπες φάσεις εμφανίζονται με διαφορετικές διαβαθμίσεις του γκρι.

Από την ανάλυση SEM χωρίς χημική προσβολή (etching) διαπιστώνουμε ότι το υλικό στο παρακάτω σχήμα φαίνεται μονοφασικό αλλά μετά από χημική προσβολή διαπιστώνουμε ότι το υλικό $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{1.2}V_{0.8}$ (Σχήμα 7-13, 7-14) είναι διφασικό σύνθετο με ανομοιογενή κατανομή. Οι δενδρίτες που εμφανίζονται είναι ένδειξη της ανάπτυξης ιδιαίτερης μικροχημείας. Διαπιστώνουμε ότι η διφασική συμπεριφορά γίνεται πιο έντονη με την προσθήκη Ti, ένωση $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.8}V_{0.8}Ni_{0.4}$ (Σχήμα 7-15).

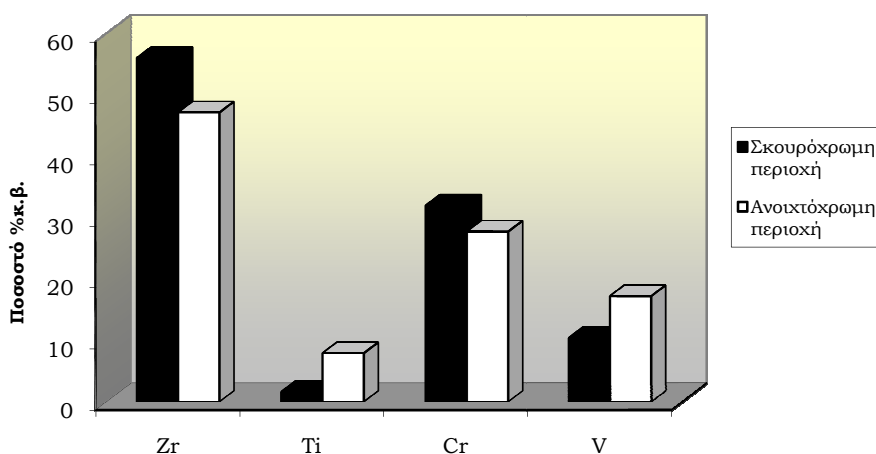




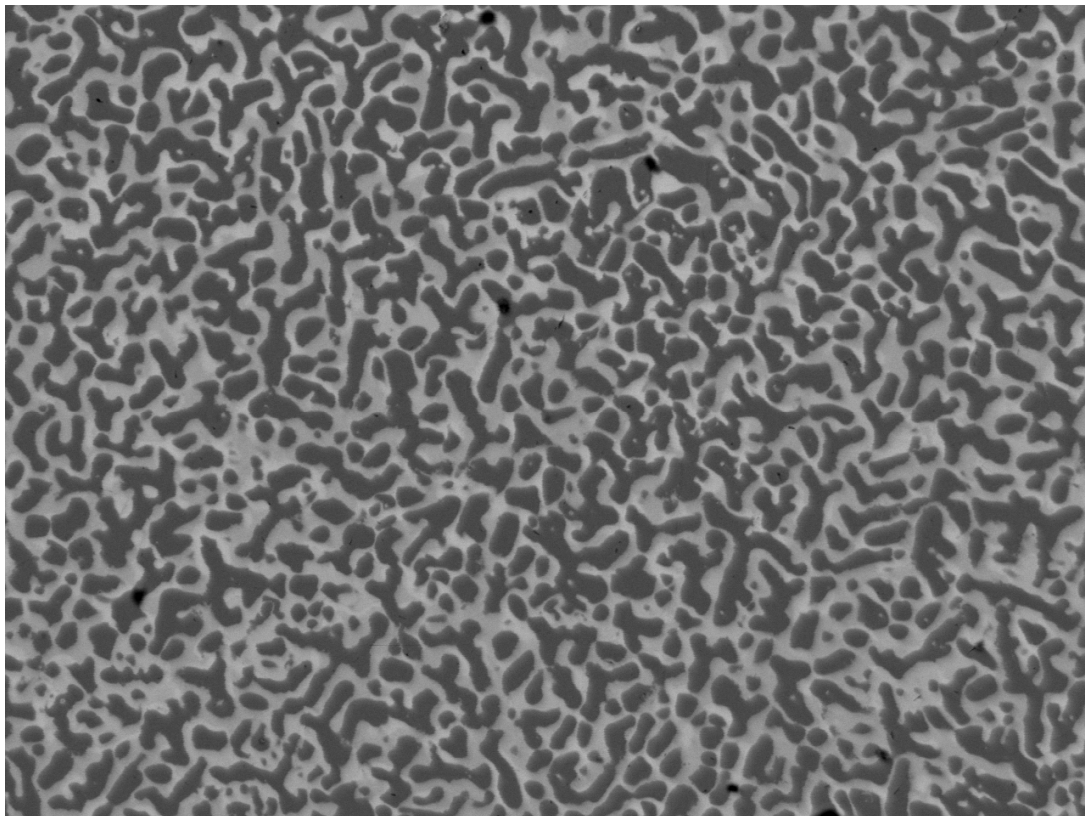
Σχήμα 7-14: Ανάλυση HR-SEM της ένωσης $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{1.2}V_{0.8}$ (a) χωρίς χημική προσβολή, (b) με χημική προσβολή (πλάτος 660 μm) .

Πίνακας 7-8: Αποτελέσματα ποσοτικής ανάλυσης EDAX της εικόνας SEM για την ένωση $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{1.2}V_{0.8}$.

Στοιχείο	Ανοιχτόχρωμη περιοχή	Σκουρόχρωμη περιοχή
Zr	47.15	56.03
Ti	7.91	1.60
Cr	27.73	31.96
V	17.21	10.41



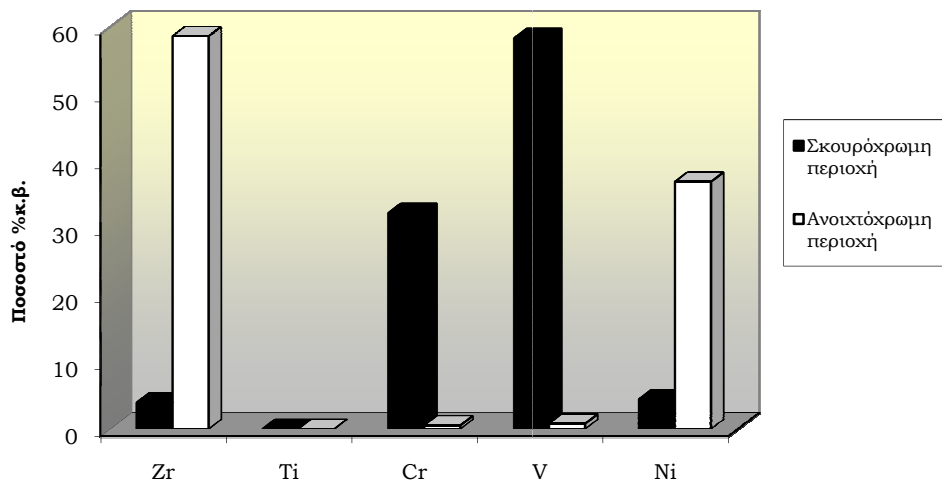
Σχήμα 7-15: Γραφική απεικόνιση των περιοχών της εικόνας SEM ($Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{1.2}V_{0.8}$) ανά στοιχείο ένωσης και ανά φάση.



Σχήμα 7-16: Ανάλυση HR-SEM της ένωσης $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.8}V_{0.8}Ni_{0.4}$ (πλάτος 264 μm) .

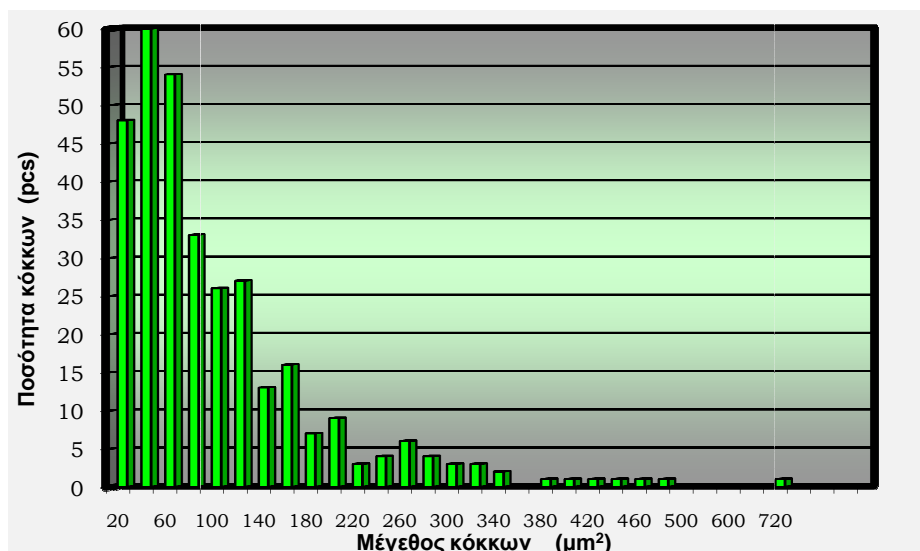
Πίνακας 7-9: Αποτελέσματα ποσοτικής ανάλυσης EDAX της εικόνας SEM για την ένωση $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.8}V_{0.8}Ni_{0.4}$.

Στοιχείο	Ανοιχτόχρωμη περιοχή	Σκουρόχρωμη περιοχή
Zr	57.79	2.01
Ti	21.68	19.19
Cr	2.21	7.10
V	17.99	71.70
Ni	0.34	-----



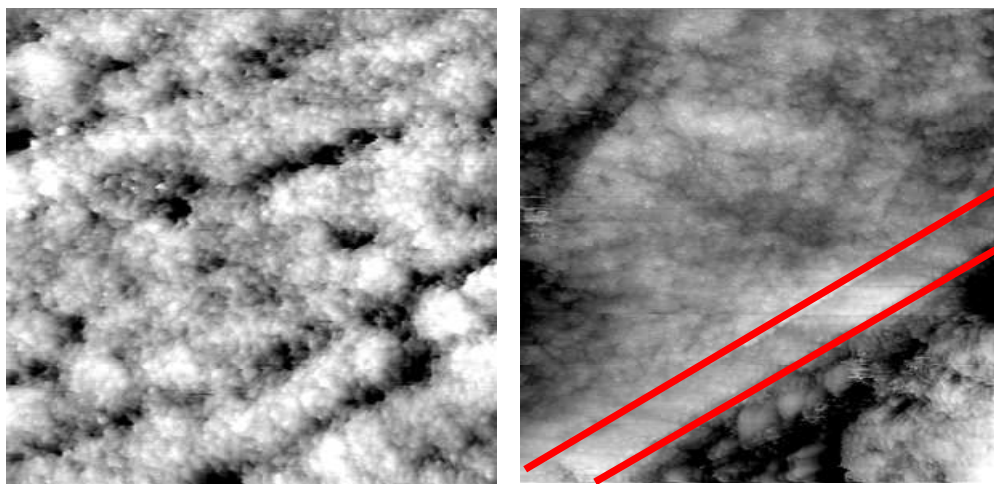
Σχήμα 7-17: Γραφική απεικόνιση των περιοχών της εικόνας SEM ($Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.8}V_{0.8}Ni_{0.4}$) ανά στοιχείο ένωσης και ανά φάση.

Η ένωση $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.8}V_{0.8}Ni_{0.4}$ ξεχώρισε ανάμεσα σε όλα τα δείγματα λόγω της πιο ομοιόμορφης μικροδομής που παρουσίασε. Η εικόνα της μικροδομής στο υλικό $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.8}V_{0.8}Ni_{0.4}$ είναι πολύ χαρακτηριστική με εντοπισμένες δύο περιοχές που χαρακτηρίζονται από διαφορετική μικροχημεία, όπως φαίνεται στον Πίνακα 7-9 και στο Σχήμα 7-16. Η σύνθετη κατάσταση που εμφανίζεται σε όλη την μικροδομή είναι εμφανώς συνδεδεμένη με τις ιδιότητες υδρογόνωσης. Η μια φάση είναι στη λευκή περιοχή η οποία είναι φτωχή σε V και η άλλη είναι η μαύρη περιοχή η οποία είναι πλούσια σε V. Αυτό σημαίνει ότι, η εξαγωνική P63/mmc η οποία είναι περίπου 88% (από ανάλυση Rietveld) είναι AB_2 και χαρακτηρίζεται στη θέση A με $A=Zr, Ti$ και στη θέση B, τη μια φορά με $B=Cr, V$ και τη δεύτερη φορά με $B=Cr, Ni$. Με τη χρήση του προγράμματος SCION image υπολογίστηκε το μέγεθος των κόκκων του δείγματος η κατανομή των οποίων φαίνεται στο Σχήμα 7-17.



Σχήμα 7-18: Υπολογισμός μεγέθους κόκκων στην ένωση $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.8}V_{0.8}Ni_{0.4}$.

Η μικροσκοπία σωληνωτής σάρωσης εφαρμόστηκε στην ένωση με δυο διαφορετικούς μεθόδους. Στην πρώτη μέθοδο η μέτρηση έλαβε χώρα μετά την αρχική ιοντική χάραξη όπου μικρά στρόγγυλα συσσωματώματα εμφανίστηκαν με μέση διάμετρο κάτω από 5nm. Στη δεύτερη περίπτωση έγινε ανόπτηση του υλικού στρόγγυλα μερικώς διατεταγμένα συσσωματώματα και ένα σύνορο μεταξύ δυο μεγάλων τομέων γεγονός που εμφανίστηκε στις εικόνες SEM.

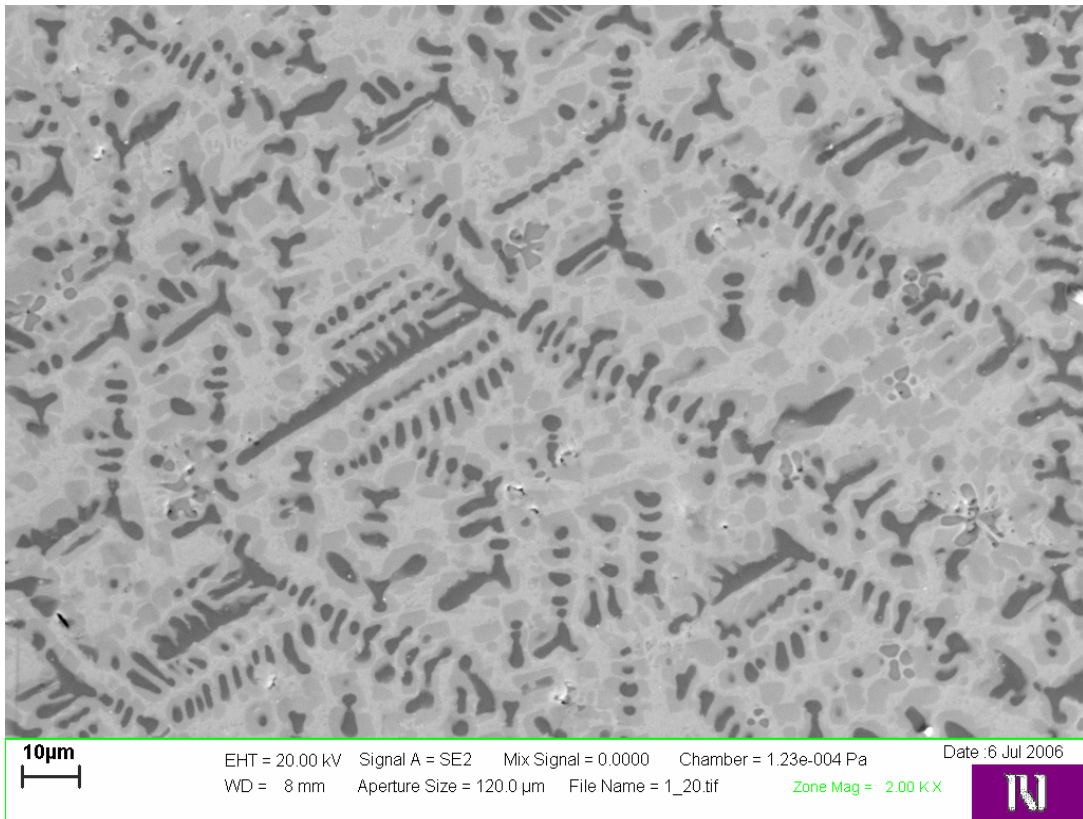


Σχήμα 7-19: Εικόνες STM σε θερμοκρασία δωματίου για την ένωση $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.8}V_{0.8}Ni_{0.4}$.

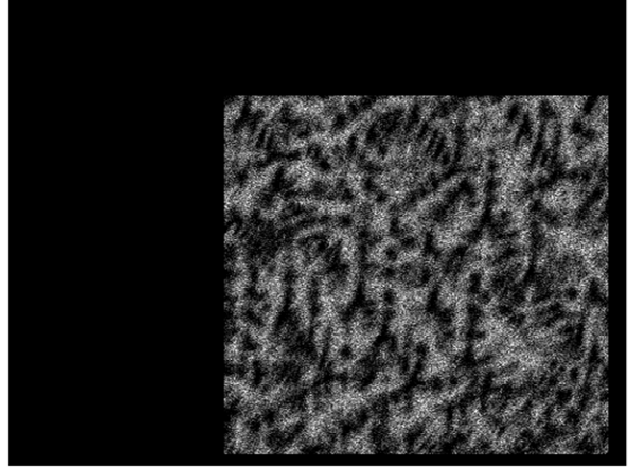
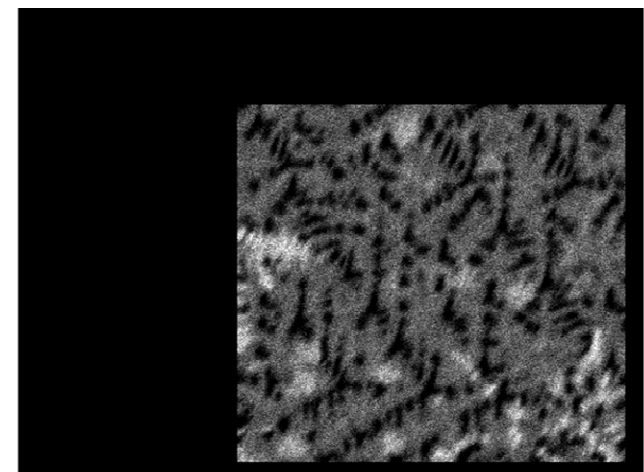
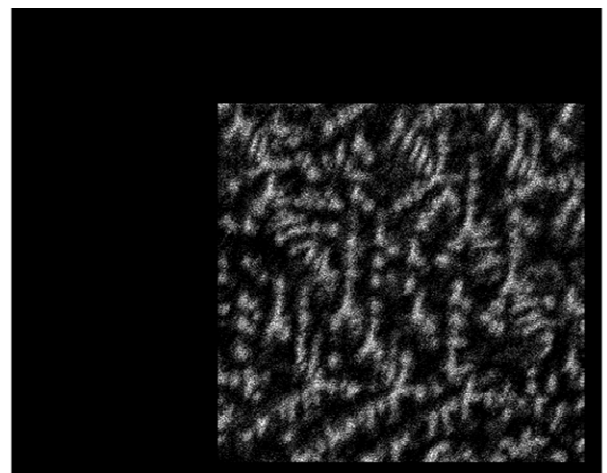
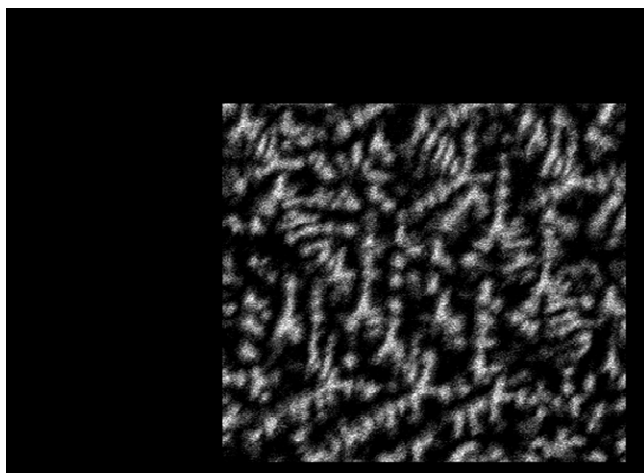
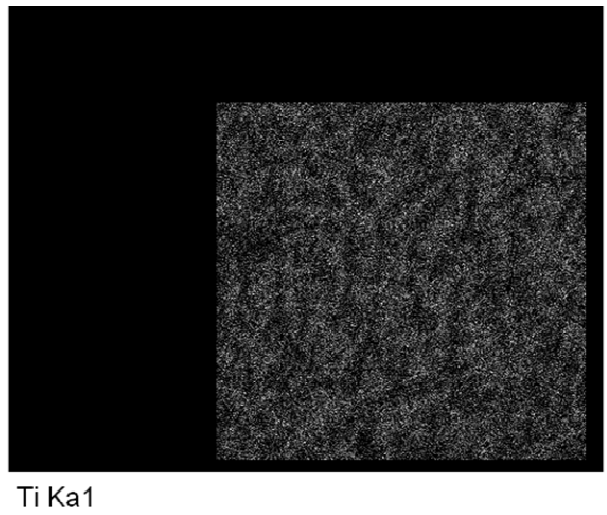
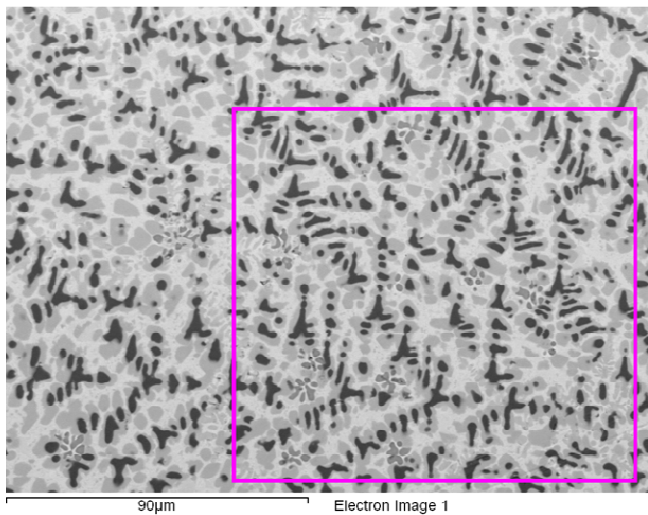
Η διαδικασία ανάλυσης των εικόνων SEM καθώς και τις χαρτογράφησης που έγινε ακολουθήθηκε για όλα τα δείγματα. Τα αποτελέσματα φαίνονται στα Σχήματα από 7-19 έως 7-35, όπου έγινε υποκατάσταση επιπλέον και στη θέση A με το Zr να μειώνεται κατά 20%. Η μικροδομή που εμφανίστηκε ακολουθεί την ίδια δενδριτική μορφή όπως στις παραπάνω ενώσεις με μικρότερα ποσοστά εκτός από το δείγμα $Zr_{0.8}Ti_{0.2}Cr_{1.2}V_{0.4}Ni_{0.4}$, (Cr=60 %) το οποίο εμφάνισε μια μη-δενδριτική μορφή.

Η αύξηση του V με ταυτόχρονη μείωση του Cr οδήγησε στο σχηματισμό δενδριτικής δομής. Η μαύρη περιοχή είναι αυτή η οποία είναι υπεύθυνη για τη δημιουργία αυτής της δομής και οφείλεται στην πλούσια παρουσία του V. Μείωση του βαναδίου με αύξηση του νικελίου έδειξε ότι διατήρησε την δενδριτική δομή αλλά σε μικρότερα ποσοστό καθώς η ποσότητα του βαναδίου ήταν μικρότερη (Σχήμα 7-19). Επιπλέον, έγινε και χημική χαρτογράφηση των κραμάτων με σκοπό την καλύτερη κατανόηση της διαχυτότητας των ατόμων στα δείγματα.

Αναλυτικά στο Σχήμα 7-20 η χαρτογράφηση του υλικού $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.8}V_{0.4}Ni_{0.8}$ δείχνει μια πολύ χαρακτηριστική δενδριτική μικροδομή με τους δενδρίτες να είναι πλούσιοι σε Cr και V ενώ περιφερειακά εντοπίζονται το Zr, το Ti και το Ni. Έτσι λοιπόν οι δύο αυτές φάσεις έχουν δημιουργηθεί με αραιή διαμόρφωση των δενδριτών.



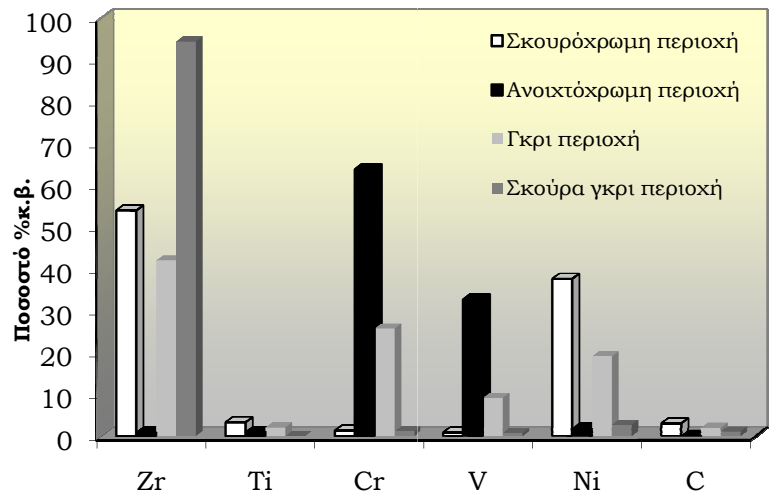
Σχήμα 7-20: Ανάλυση HR-SEM της ένωσης $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.8}V_{0.4}Ni_{0.8}$



Σχήμα 7-21: Χαρτογράφηση στην εικόνα SEM της ένωσης $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.8}V_{0.4}Ni_{0.8}$

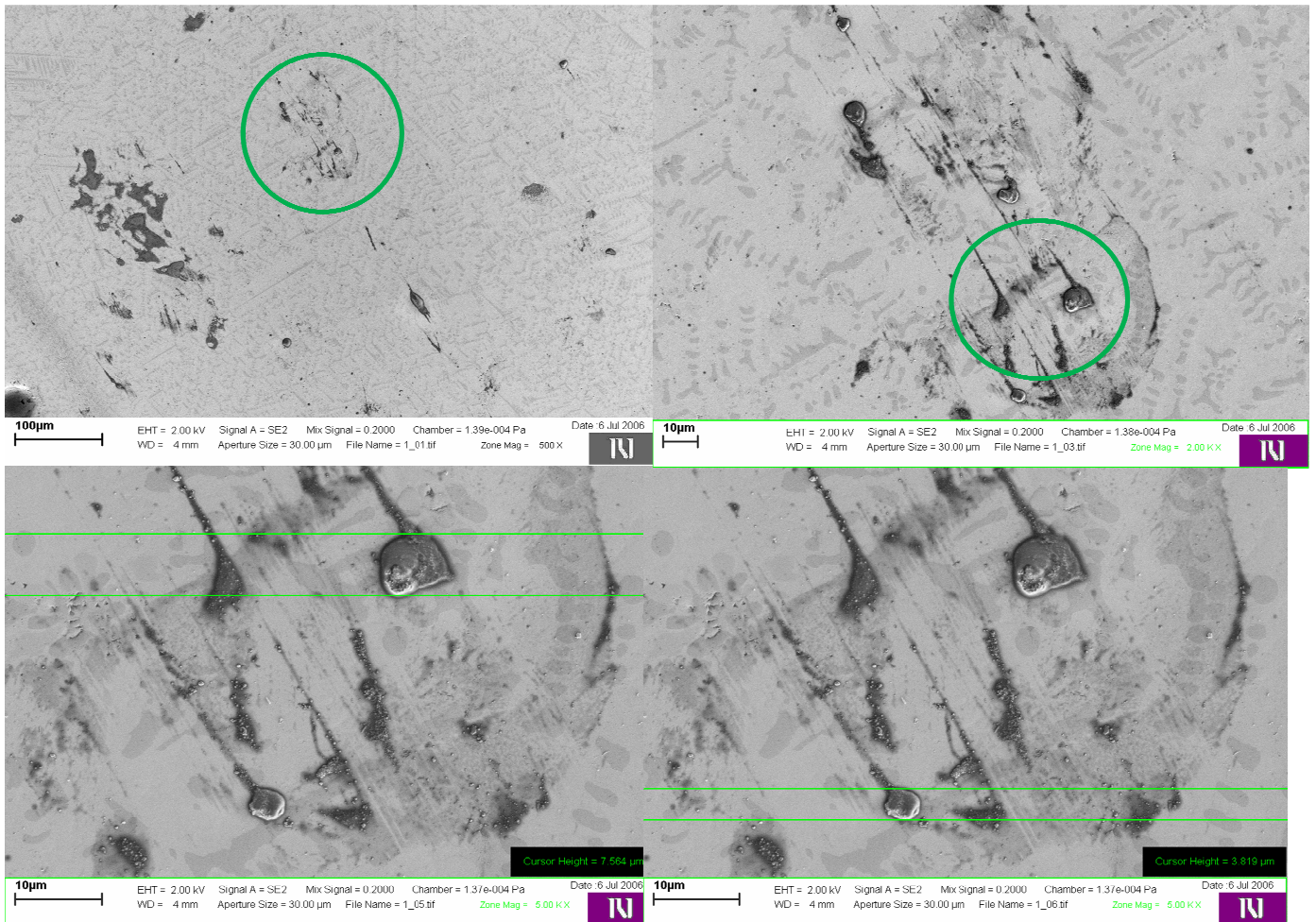
Πίνακας 7-10: Αποτελέσματα ποσοτικής ανάλυσης EDAX της εικόνας SEM για την ένωση $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.8}V_{0.4}Ni_{0.8}$.

Στοιχείο	Ανοιχτόχρωμη περιοχή	Σκουρόχρωμη περιοχή	Γκρι περιοχή	Σκούρα γκρι περιοχή
Zr	53.95	0.82	41.98	94.38
Ti	3.29	0.95	2.07	0
Cr	1.3	63.81	25.74	1.14
V	0.82	32.68	9.13	0.71
Ni	37.58	1.74	19.07	2.7
C	3.04	0	2.02	1.08



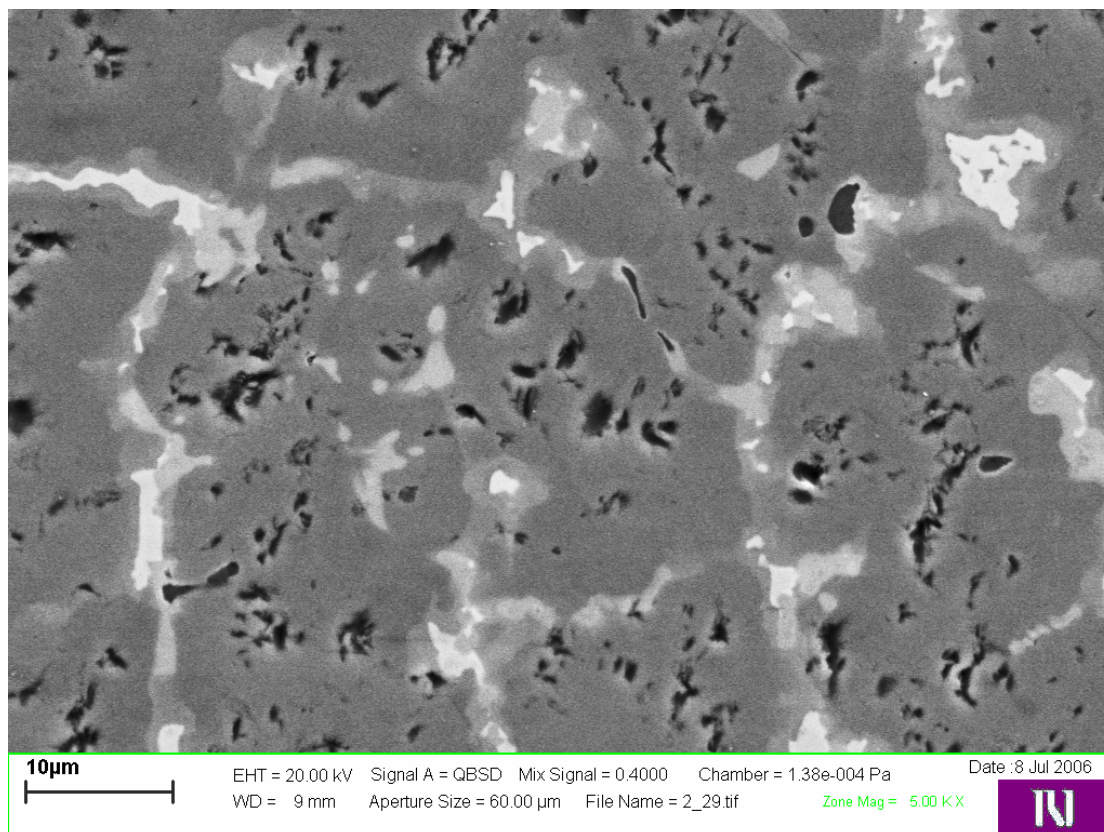
Σχήμα 7-22: Γραφική απεικόνιση των περιοχών της εικόνας SEM ($Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.8}V_{0.4}Ni_{0.8}$) ανά στοιχείο ένωσης και ανά φάση.

Παρά την ύπαρξη δενδριτικής δομής, διαπιστώνονται περιοχές ανομοιογενούς διαμόρφωσης που πολλές φορές σχετίζονται με την διαδικασία ενεργοποίησης/υδρογόνωσης/αφυδρογόνωσης. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 7-22 η πυκνότητα των δενδριτών μπορεί να υποβαθμίσει την ανάπτυξη ανομοιογενούς διασποράς.



Σχήμα 7-23: Ανάλυση συσσωματωμάτων και ατελειών της μικροδομής στην ένωση $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.8}V_{0.4}Ni_{0.8}$.

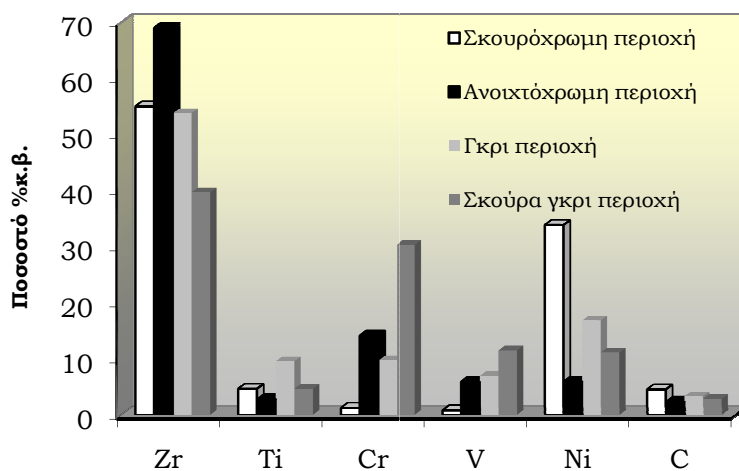
Με την μείωση του ποσοστού (V,Ni) κάτω από την αναλογία του 80 % κατά άτομο στη Β θέση (ή αντίστοιχα με αύξηση του ποσοστού του Cr-Σχήμα 7-23) φαίνεται η μικροδομή να αλλάζει μορφολογία και οι δενδρίτες χάνονται. Αρχίζει το υλικό να έχει σύνθετη μικροχημεία, όπως φαίνεται από τις αλλαγές στη φωτεινότητα που συνδέεται με μεταβολή στη χημεία. Στον Πίνακα 7-11 φαίνονται οι διαφορετικές φάσεις.



Σχήμα 7-24: Ανάλυση HR-SEM της ένωσης $Zr_{0.8}Ti_{0.2}Cr_{1.2}V_{0.4}Ni_{0.4}$.

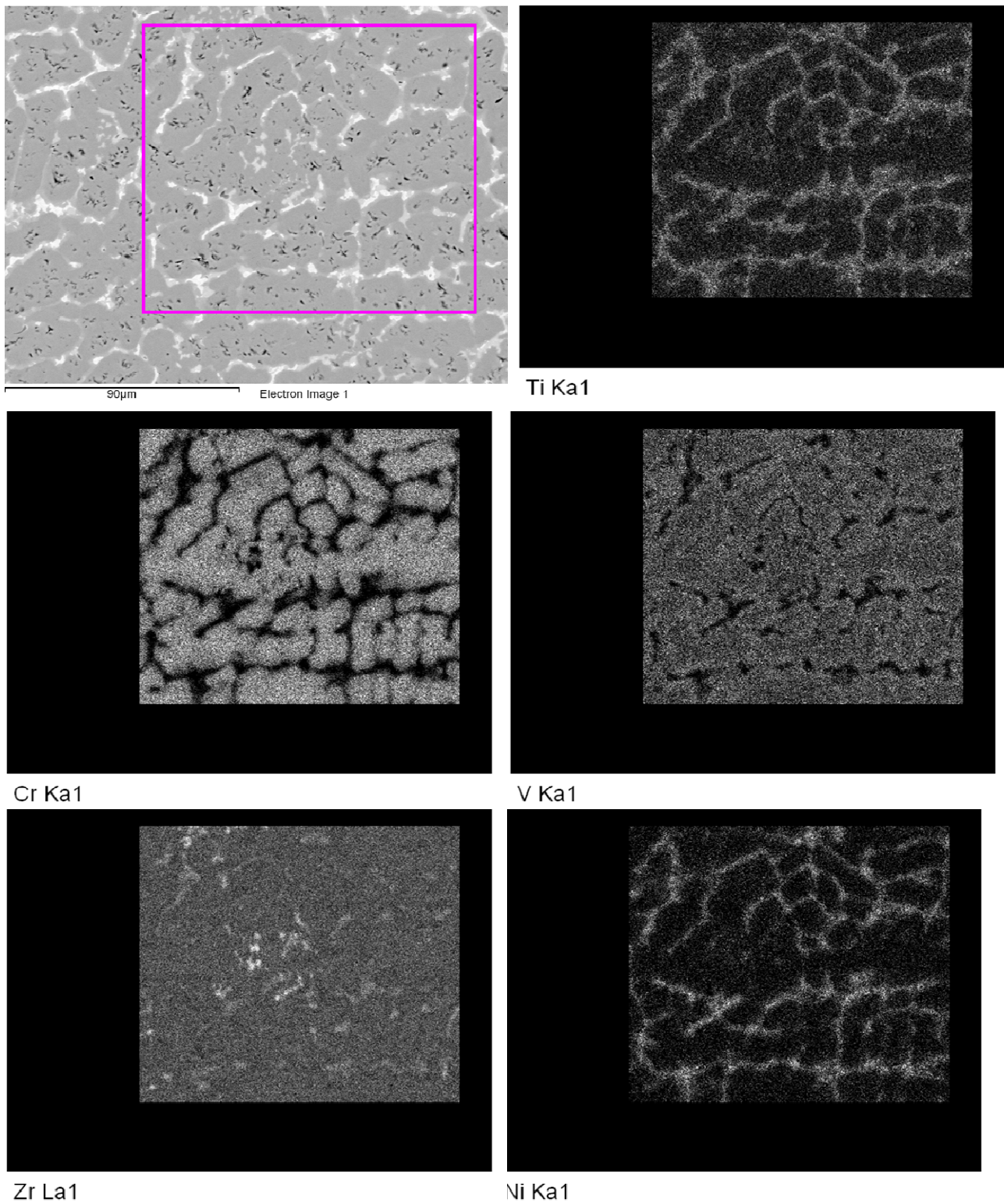
Πίνακας 7-11: Αποτελέσματα ποσοτικής ανάλυσης EDAX της εικόνας SEM για την ένωση $Zr_{0.8}Ti_{0.2}Cr_{1.2}V_{0.4}Ni_{0.4}$.

Στοιχείο	Ανοιχτόχρωμη περιοχή	Σκουρόχρωμη περιοχή	Γκρι περιοχή	Σκούρα γκρι περιοχή
Zr	55	69	53.77	39.67
Ti	4.63	2.77	9.53	4.63
Cr	1.22	14.11	9.69	30.3
V	0.79	5.88	6.93	11.48
Ni	33.84	5.91	16.81	11.09
C	4.52	2.33	3.28	2.83

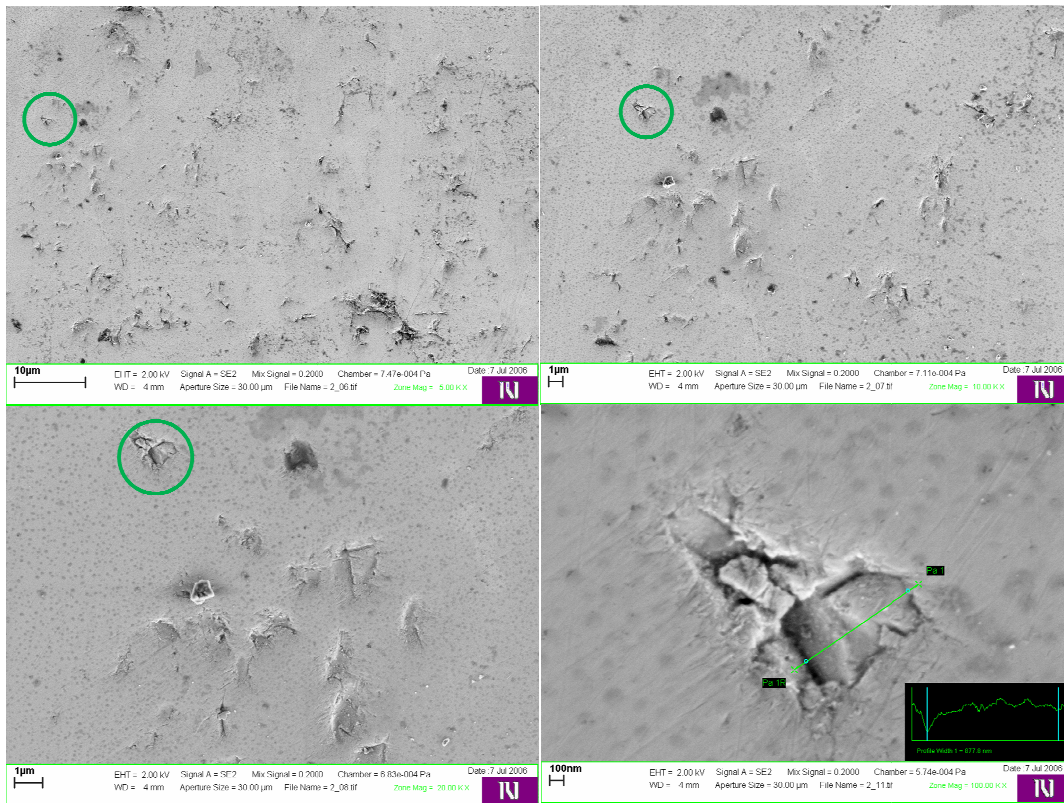


Σχήμα 7-25: Γραφική απεικόνιση των περιοχών της εικόνας SEM ($Zr_{0.8}Ti_{0.2}Cr_{1.2}V_{0.4}Ni_{0.4}$) ανά στοιχείο ένωσης και ανά φάση.

Η χαρτογράφηση αναδεικνύει περιοχές που είναι πλούσιες σε (Ni,Ti,Zr) και (Cr,V) ανά ομάδα στοιχείων. Διαπιστώνουμε ότι οι ανομοιογένειες που εμφανίζονται είναι πιο εμφανείς ακόμα και μετά τη χημική επεξεργασία.

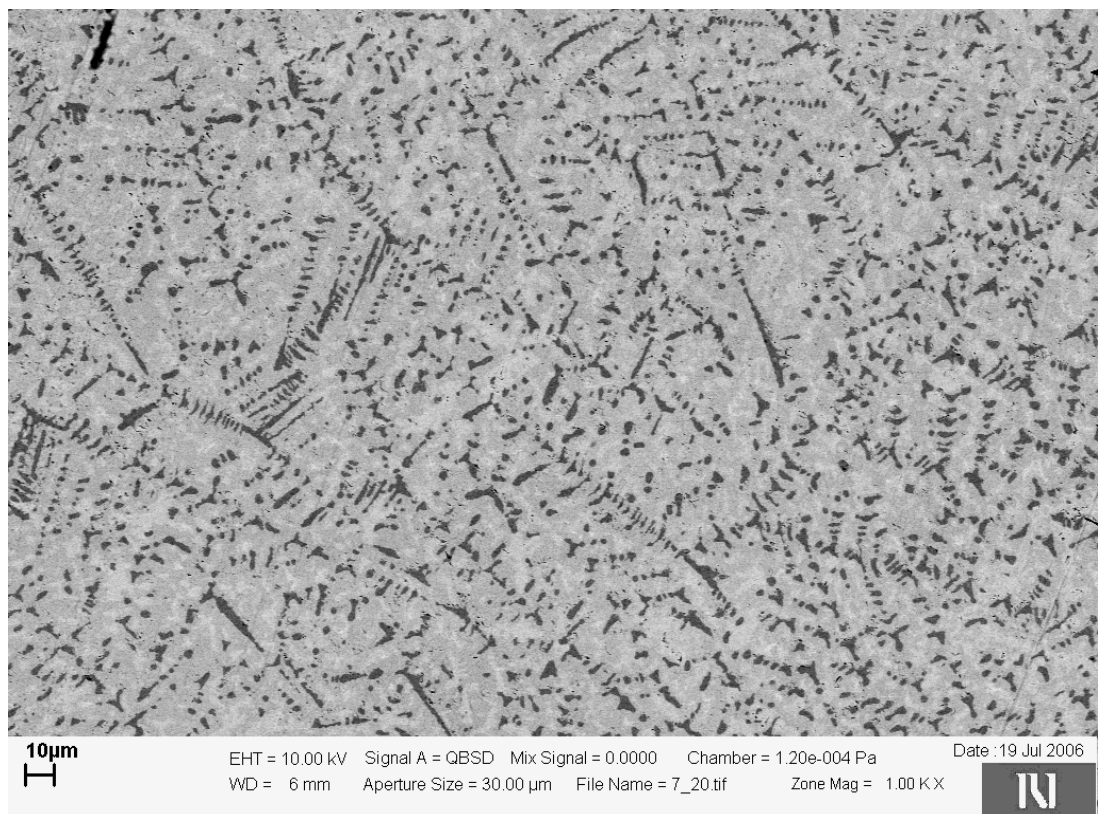


Σχήμα 7-26: Χαρτογράφηση της εικόνας SEM της ένωσης $Zr_{0.8}Ti_{0.2}Cr_{1.2}V_{0.4}Ni_{0.4}$



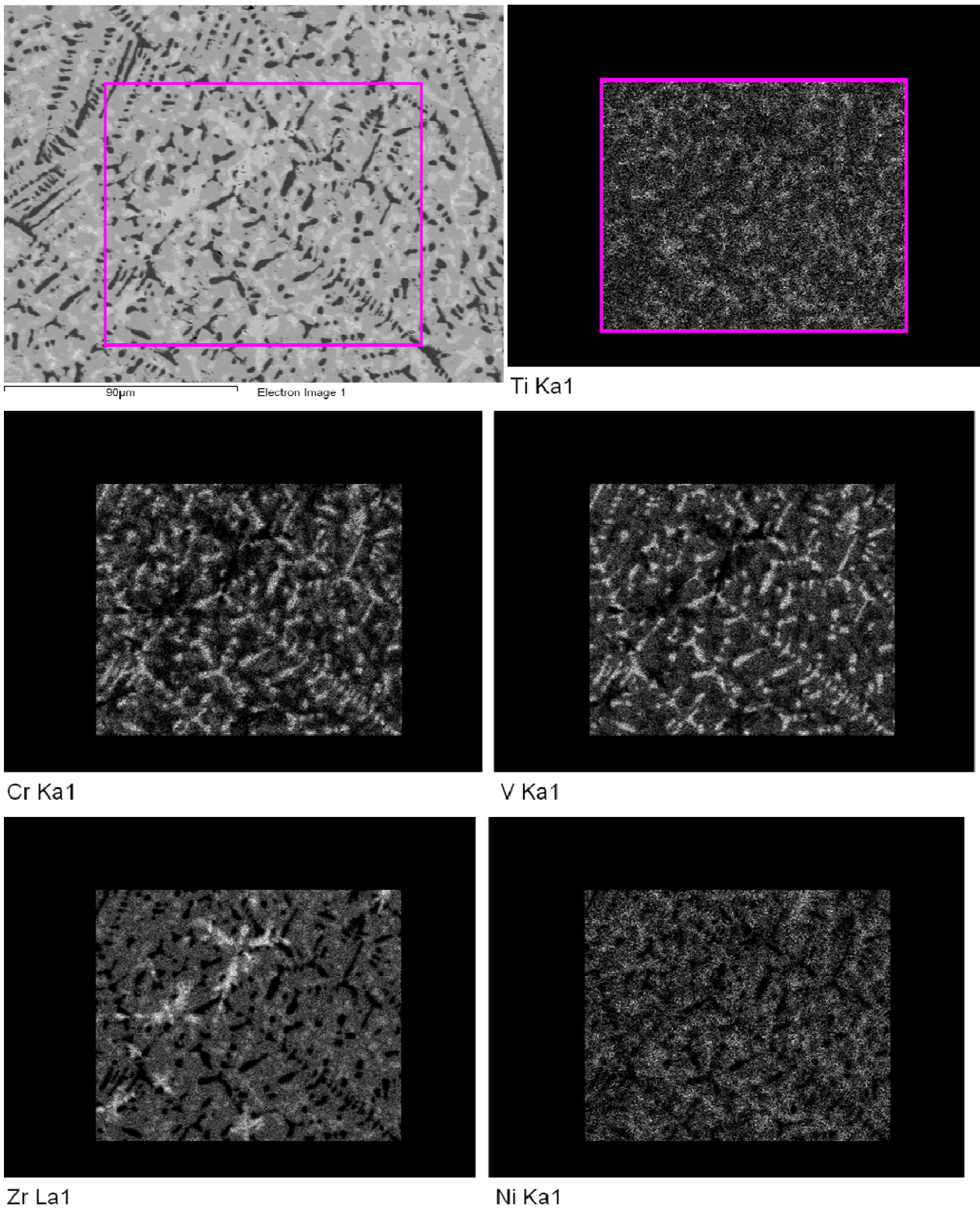
Σχήμα 7-27: Ανάλυση συσσωματωμάτων και ατελειών της μικροδομής στην ένωση $Zr_{0.8}Ti_{0.2}Cr_{1.2}V_{0.4}Ni_{0.4}$

Με αλλαγή του ποσοστού (V,Ni) που αυξήθηκε πάνω από 80 %, εμφανίζεται πάλι η δενδριτική μικροδομή με πολύ λεπτές δενδρίτες όπως φαίνεται στην ένωση $Zr_{0.8}Ti_{0.2}Cr_{0.8}V_{0.8}Ni_{0.4}$ στο Σχήμα 7-27.



Σχήμα 7-28: Ανάλυση HR-SEM της ένωσης $Zr_{0.8}Ti_{0.2}Cr_{0.8}V_{0.8}Ni_{0.4}$.

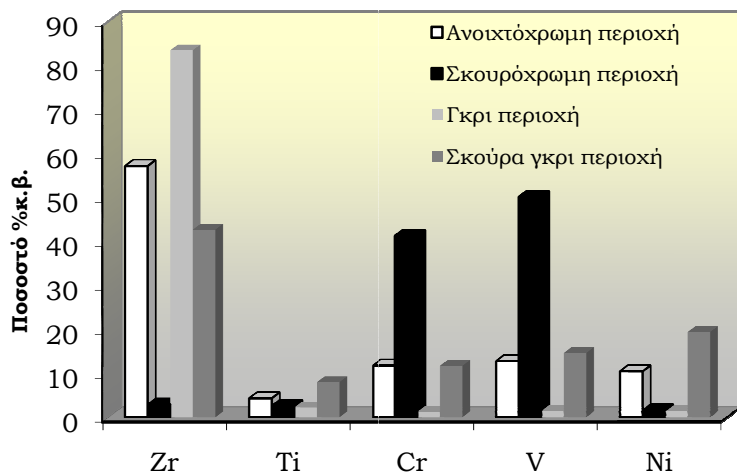
Στο Σχήμα 7-28 παρατηρείται ότι συνεχίζεται η εμφάνιση διαφορετικής μικροχημείας μεταξύ των δενδριτών και της περιφερειακής διάταξης. Έχοντας υπόψη την διαμόρφωση, οι μικροδενδρίτες διαμορφώνουν μικροχημεία που φαίνεται να επιδρά δραστικά στις συνθήκες υδρογόνωσης και στην κινητική.



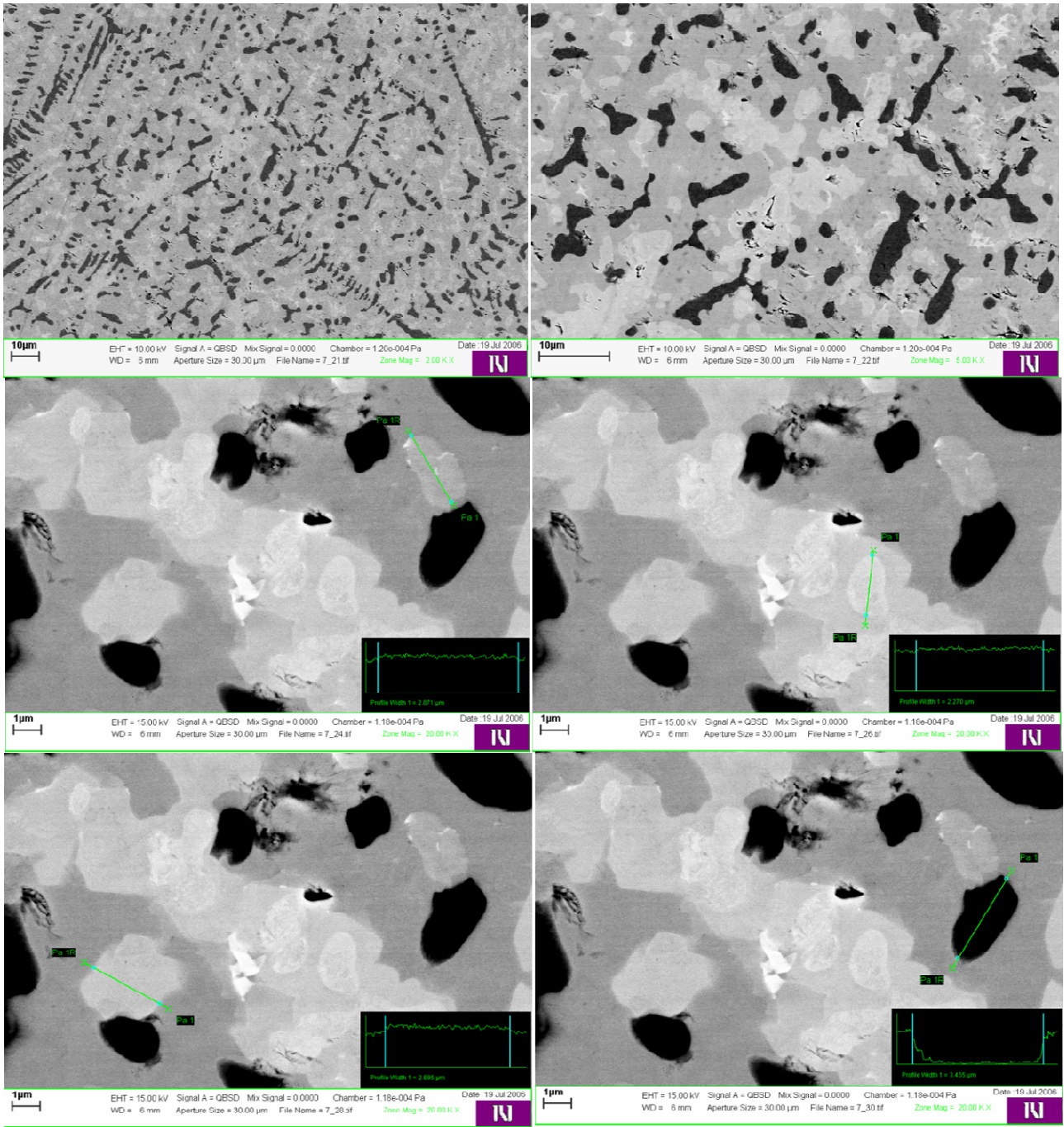
Σχήμα 7-29: Χαρτογράφηση της εικόνας SEM της ένωσης $Zr_{0.8}Ti_{0.2}Cr_{0.8}V_{0.8}Ni_{0.4}$

Πίνακας 7-12: Αποτελέσματα ποσοτικής ανάλυσης EDAX της εικόνας SEM για την ένωση $Zr_{0.8}Ti_{0.2}Cr_{0.8}V_{0.8}Ni_{0.4}$.

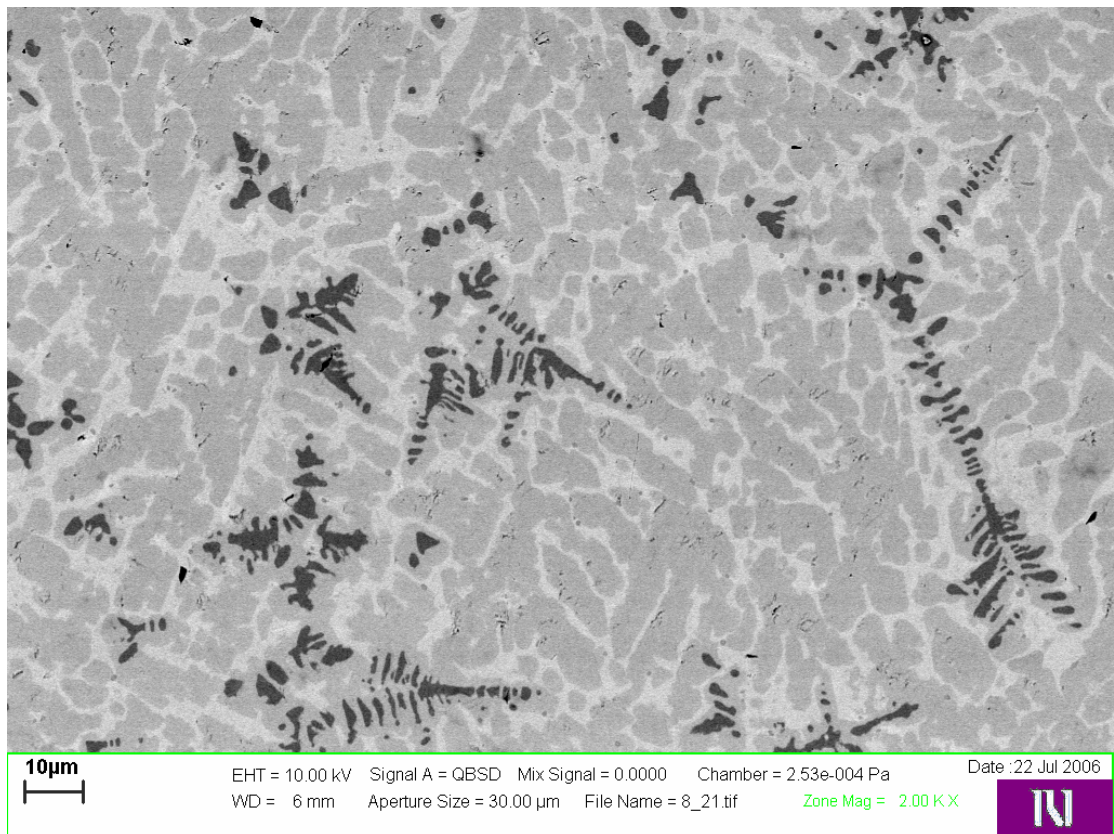
Στοιχείο	Ανοιχτόχρωμη περιοχή	Σκουρόχρωμη περιοχή	Γκρι περιοχή	Σκούρα γκρι περιοχή
Zr	57.15	2.9	83.48	42.69
Ti	4.31	2.63	2.24	8
Cr	11.76	41.27	1.25	11.72
V	12.75	50.15	1.43	14.63
Ni	10.45	1.61	1.38	19.39



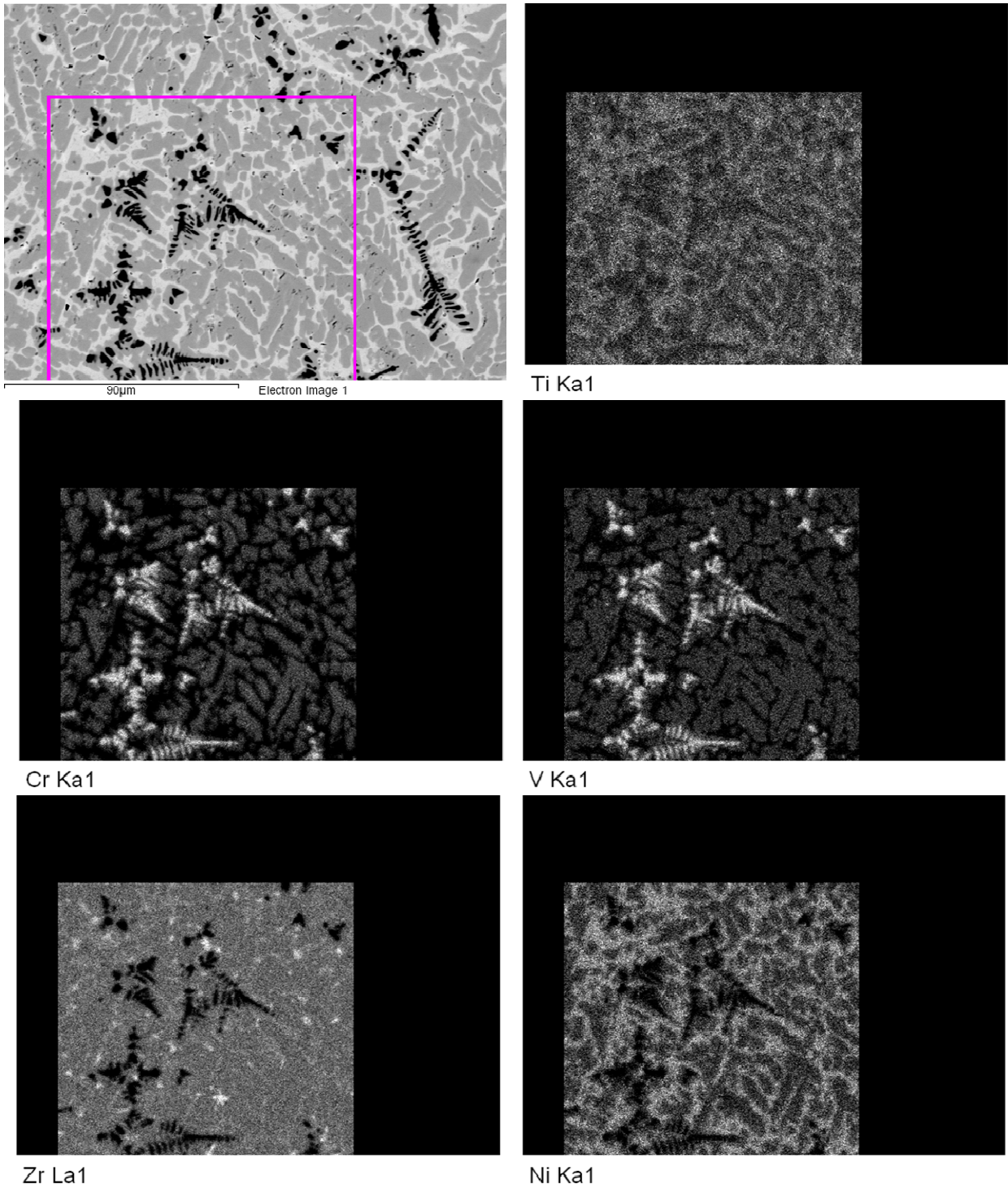
Σχήμα 7-30: Γραφική απεικόνιση των περιοχών της εικόνας SEM ($Zr_{0.8}Ti_{0.2}Cr_{0.8}V_{0.8}Ni_{0.4}$) ανά στοιχείο ένωσης και ανά φάση.



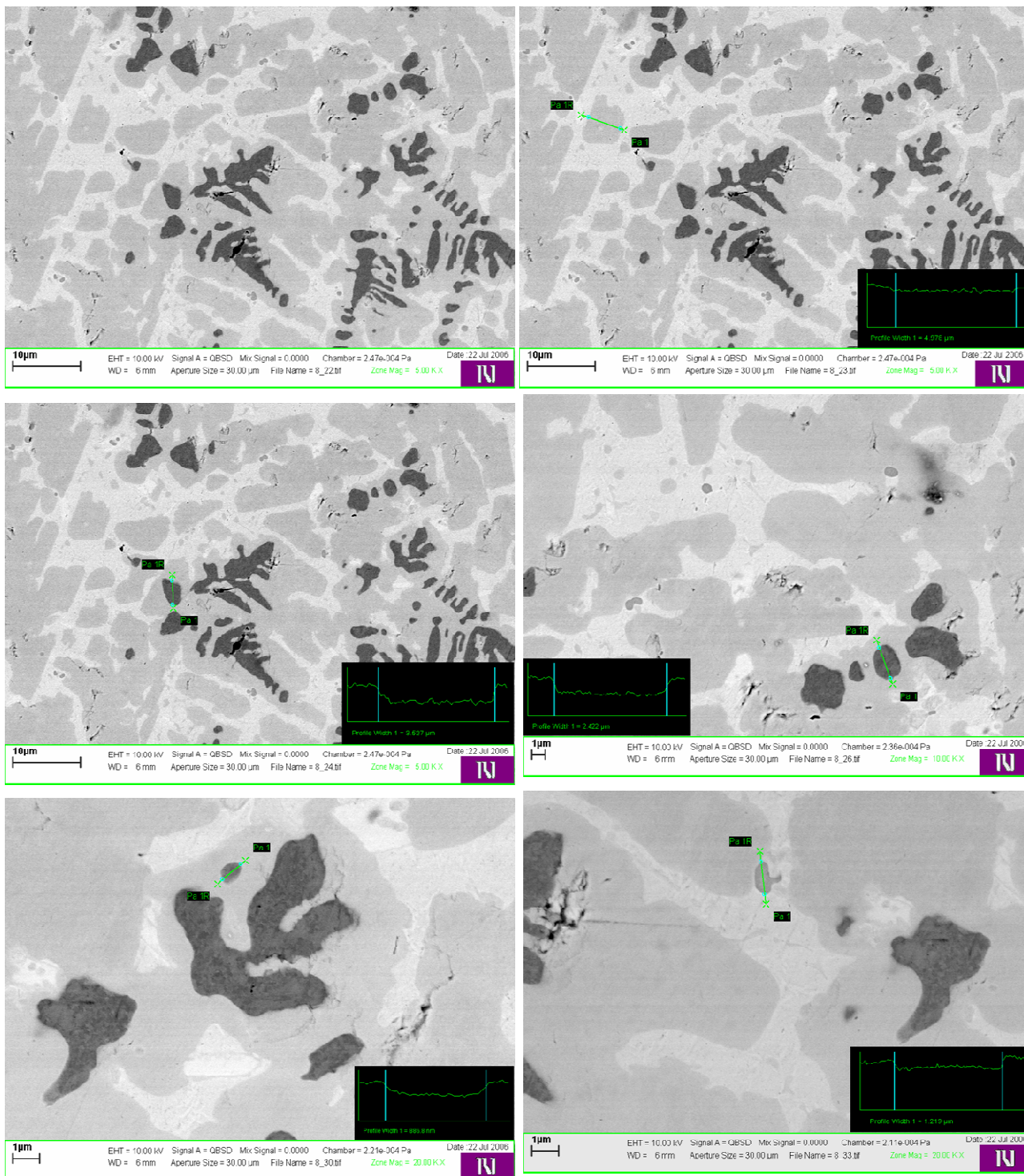
Σχήμα 7-31: Ανάλυση συσσωματωμάτων και ατελειών της μικροδομής στην ένωση $Zr_{0.8}Ti_{0.2}Cr_{0.8}Vo_{0.8}Ni_{0.4}$



Σχήμα 7-32: Ανάλυση HR-SEM της ένωσης $Zr_{0.8}Ti_{0.2}Cr_{0.8}V_{0.4}Ni_{0.8}$



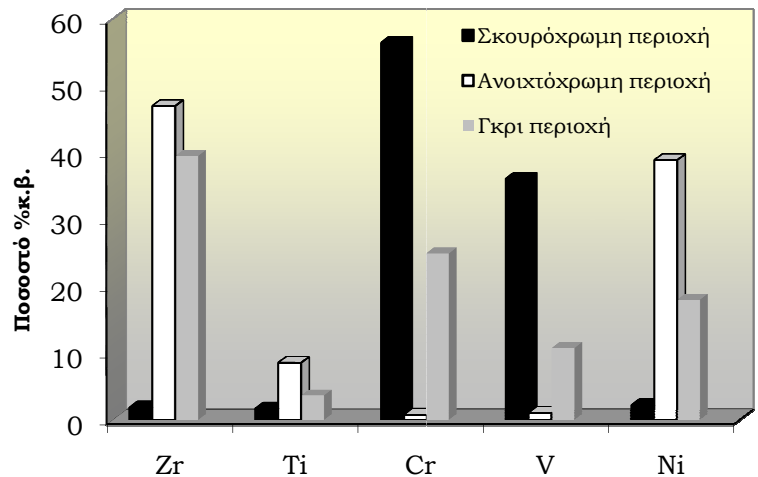
Σχήμα 7-33: Χαρτογράφηση της εικόνας SEM της ένωσης $Zr_{0.8}Ti_{0.2}Cr_{0.8}V_{0.4}Ni_{0.8}$



Σχήμα 7-34: Ανάλυση συσσωματωμάτων και ατελειών της μικροδομής στην ένωση $Zr_{0.8}Ti_{0.2}Cr_{0.8}V_{0.4}Ni_{0.8}$

Πίνακας 7-13: Αποτελέσματα ποσοτικής ανάλυσης EDAX της εικόνας SEM για την ένωση $Zr_{0.8}Ti_{0.2}Cr_{0.8}V_{0.8}Ni_{0.4}$.

Στοιχείο	Ανοιχτόχρωμη περιοχή	Σκουρόχρωμη περιοχή	Γκρι περιοχή
Zr	46.99	1.85	39.52
Ti	8.55	1.69	3.67
Cr	0.77	56.47	24.93
V	1.06	36.11	10.75
Ni	38.89	2.21	18.00



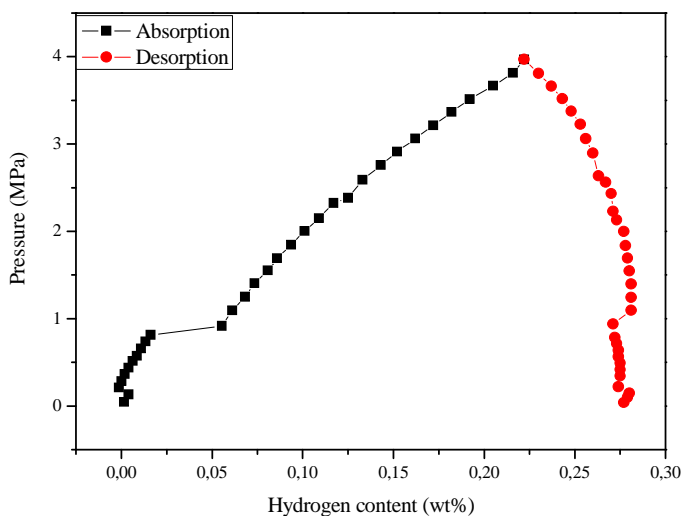
Σχήμα 7-35: Γραφική απεικόνιση των περιοχών της εικόνας SEM ($Zr_{0.8}Ti_{0.2}Cr_{0.8}V_{0.4}Ni_{0.8}$) ανά στοιχείο ένωσης και ανά φάση.

7.4 Καμπύλες απορρόφησης – εκρόφησης υδρογόνου

Στη συνέχεια της μελέτης των διαμεταλλικών ενώσεων, μελετήθηκε η ικανότητα απορρόφησης/εκρόφησης του υδρογόνου σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος με δυο μεθόδους, την ογκομετρική και τη σταθμική. Στην ογκομετρική μέθοδο, τα δείγματα αρχικά ενεργοποιήθηκαν στους 150 °C με σκοπό να απομακρυνθούν ακαθαρσίες και οξείδια ώστε να ελευθερωθούν οι ενδόθετες θέσεις που καταλαμβάνει το υδρογόνο. Μετά από ένα κύκλο ενεργοποίησης πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις σε θερμοκρασία από 25 °C – 30 °C και πίεση 40 bar.

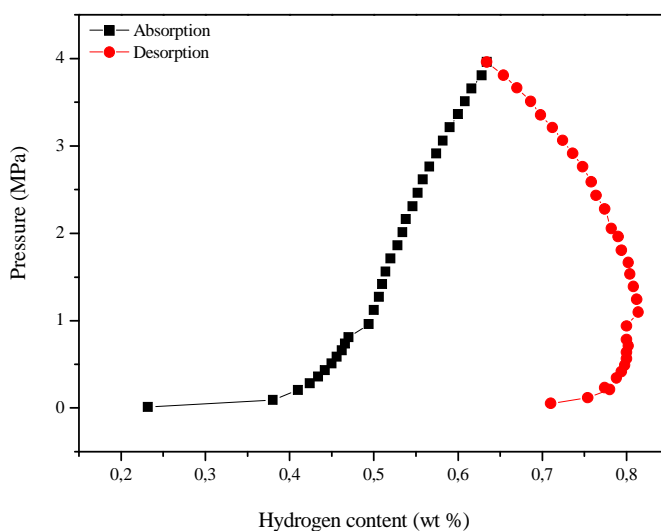
Η πρώτη μέτρηση έγινε στην ένωση $ZrCr_2$ η οποία ως είναι γνωστό και από τη βιβλιογραφία, δεν απορροφά μεγάλες ποσότητες υδρογόνου γιατί δημιουργεί μια σταθερή ένωση [3-5]. Τα αποτελέσματα της μέτρησης φαίνονται στην Εικόνα 7-36. Παρατηρήθηκε, ότι ο βρόχος υστέρησης είναι πολύ μεγάλος ενώ το ποσοστό απορρόφησης φτάνει στο περίπου στο 0.2 % κ.β. χωρίς όμως να μπορεί να το εκροφήσει. Παρατηρούμε ότι όσο αυξάνεται η πίεση υδρογόνου, σχεδόν γραμμικά αλλάζει σε σχέση με την απορρόφηση του υδρογόνου. Μετά την πίεση των 4 MPa διαπιστώνουμε ότι παρά τη μείωση της εφαρμοζόμενης πίεσης, το ποσοστό του υδρογόνου συνεχίζει να αυξάνει. Η συμπεριφορά αυτή καταδεικνύει ότι το υλικό κατά την διαδικασία μέτρησης ενεργοποιείται περαιτέρω.

Όταν η πίεση πέσει στην ατμοσφαιρική διαπιστώνουμε ότι έχει απορροφήσει περισσότερο από το 30 % της ποσότητας που είχε στα 4 MPa.



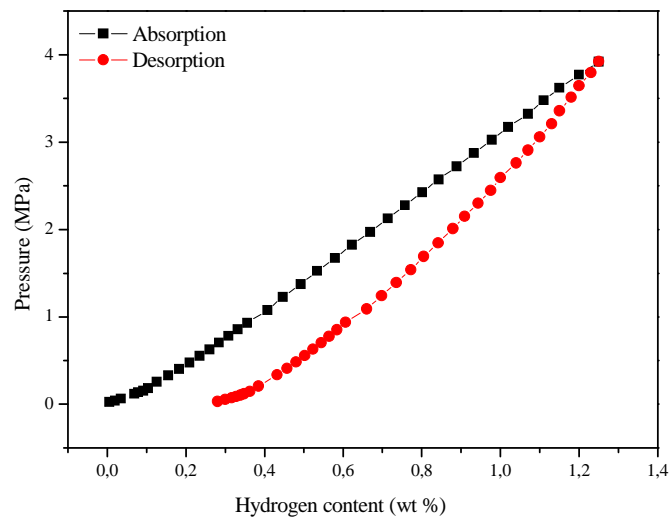
Σχήμα 7-36: Καμπύλες απορρόφησης/εκρόφησης της ένωσης $ZrCr_2$.

Για τη δημιουργία μια δυναμικής ένωσης που να απορροφά και να εκροφά πιο εύκολα το υδρογόνο, προχωρήσαμε αντίστοιχα στην υποκατάσταση του Zr με Ti και του Cr με V με ποσοστό προσθήκης 10 % και 40 % με γνώμονα τη βιβλιογραφία. Η ένωση που προέκυψε και ακολουθεί τη στοιχειομετρία $Zr_{0,9}Ti_{0,1}Cr_{1,2}V_{0,8}$ έδωσε τα αποτελέσματα που φαίνονται στο Σχήμα 7-37.



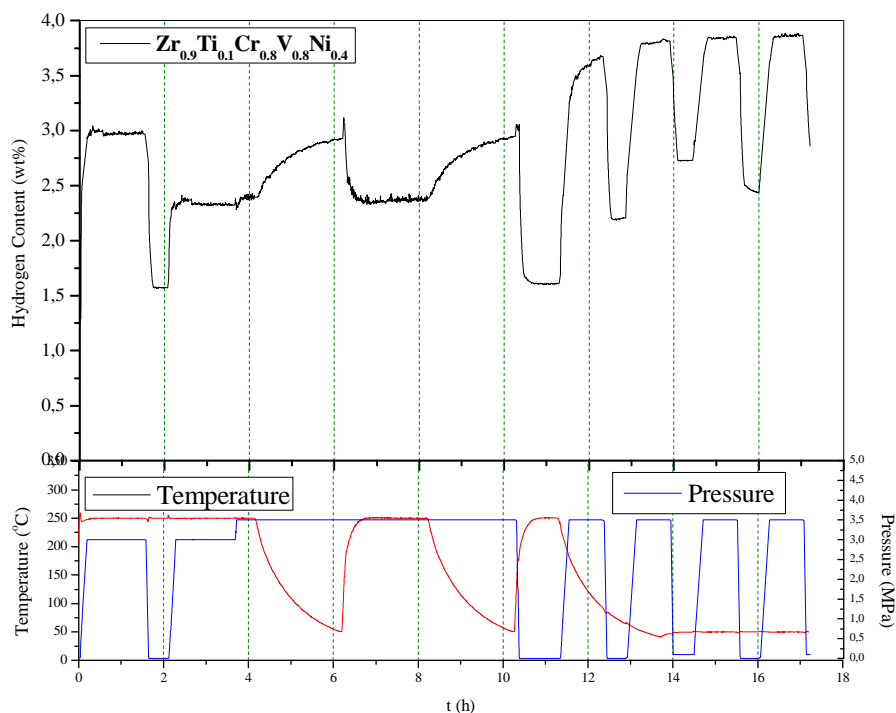
Σχήμα 7-37: Καμπύλες απορρόφησης/εκρόφησης της ένωσης $Zr_{0,9}Ti_{0,1}Cr_{1,2}V_{0,8}$.

Ο βρόχος υστέρησης έχει μειωθεί ενώ η ποσότητα υδρογόνου που απορροφάται φτάνει στο 0.6 % κ.β.. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσίασε το δείγμα με στοιχειομετρία $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.8}V_{0.8}Ni_{0.4}$. Η μέτρηση έγινε στους 30 °C και η ισόθερμη καμπύλη Πίεσης (P)-Σύστασης (C) φαίνεται στο Σχήμα 7-38.



Σχήμα 7-38: Καμπύλες απορρόφησης/εκρόφησης της ένωσης $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.8}V_{0.8}Ni_{0.4}$.

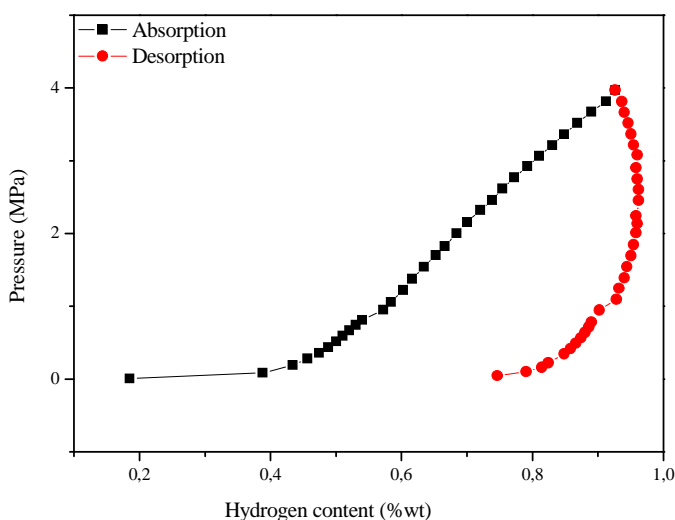
Η προσθήκη Ni με τη μείωση του V κατά 20 % οδήγησε σε εξαιρετική μείωση της υστέρησης και σε αύξηση της αποθηκευτικής ικανότητας του κράματος, ~1.25 % κ.β. (2.42 H/M). Η ποσότητα που εκροφήθηκε ήταν περίπου 1 % κ.β., γεγονός που καθιστά την ένωση αυτή ικανή για χρήση σε εφαρμογές για αποθήκευση υδρογόνου σε χαμηλές θερμοκρασίες. Φαίνεται ότι η επίδραση των υποκαταστατών είναι πολύ σημαντική στην συμπεριφορά των υλικών. Η απορρόφηση και η εκρόφηση πλέον ακολουθούν πιο γρήγορες διαδικασίες με αποτέλεσμα να είναι αποδοτικότερη η μέτρηση. Το ίδιο δείγμα μετρήθηκε και με τη σταθμική μέθοδο τα αποτελέσματα της οποίας φαίνονται στο Σχήμα 7-42.



Σχήμα 7-39: Μέτρηση ισόθερμης καμπύλης απορρόφησης υδρογόνου της ένωσης $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.8}V_{0.8}Ni_{0.4}$.

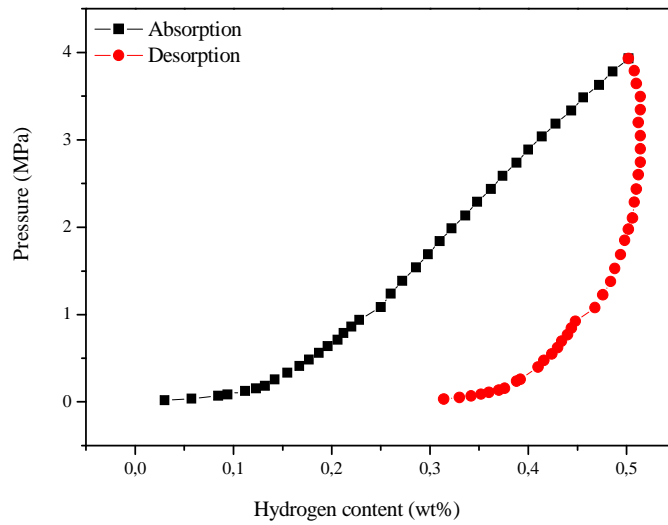
Αρχικά έγινε ενεργοποίηση του υλικού στους 250 °C και μετά από 3 κύκλους πραγματοποιήθηκε μέτρηση στους 30 °C. Η συνολική ποσότητα του απορροφημένου υδρογόνου ήταν 4 % περίπου ενώ η αντιστρεπτή ποσότητα ήταν μόνο 1.5 % κ.β.. επομένως φαίνεται ότι μέσα στο υλικό παραμένει ένα ποσοστό υδρογόνου της τάξης του 2.3 % κ.β. σταθερό, το οποίο μπορεί να εκροφηθεί με την αύξηση της θερμοκρασίας στο σύστημα. Στις πρώτες 10 ώρες το υλικό υπέστη αυξομείωση θερμοκρασίας υδρογόνου με σκοπό σε σταθερή πίεση να αποκτήσει το υλικό ενεργοποιημένους κόκκους. Η απορρόφηση του υδρογόνου συμβαίνει όταν μειώνεται η θερμοκρασία αλλά και όταν αυξάνεται η πίεση. Μετά τις 13,5 ώρες που η θερμοκρασία είναι σταθερή στους 30 °C διαπιστώνουμε ότι η αυξομείωση της πίεσης από 0 σε 2,5 MPa και αντίστροφα ή στο 0.1 MPa εμφανίζει τάσεις αυξομείωσης αποθηκευτικής ικανότητας με συνεχή αύξηση του μέγιστου ποσοστού απορρόφησης στα 2.5 MPa. Αυτή η συμπεριφορά σχετίζεται με τη συνεχή ενεργοποίηση των κόκκων του υλικού κατά την διαδικασία της μέτρησης και η προσέγγιση του 4 % κατά βάρος υδρογόνου στην ένωση, παρά την παραμένουσα ποσότητα στα 0 MPa είναι σχετιζόμενη με την δεύτερη φάση AB₂ που αναλύθηκε στην μικροδομή και έχει διαφορετικές ιδιότητες από τη φάση που απορροφά αντιστρεπτά στους 30 °C το 1.5 %. Επειδή δεν υπάρχουν

σταθερά υδρίδια στην ένωση, η περίπτωση των σταθερών υδριδίων δεν υφίσταται και η μόνη πιθανή διαδικασία που μπορεί να επιτρέψει την απομάκρυνση του υδρογόνου είναι η θέρμανση του υλικού σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Η εκρόφηση, που είναι ενδόθερμη διαδικασία, μπορεί να συμβεί στις δυναμικές φάσεις μεταλλο-υδριδίων σε σχετικά συνηθισμένες θερμοκρασίες, όπως οι (100 - 150) °C. Αντίθετα η μείωση του V και η αύξηση του Ni έδειξε, στο σχήμα 7-39, ότι η αποθηκευτική ικανότητα μειώνεται ενώ αυξάνεται πάλι η υστέρηση, παρότι δεν είναι εξαιρετικά καταστροφικές για την εν γένει συμπεριφορά του υλικού στην διαδικασία απορρόφησης-εκρόφησης.



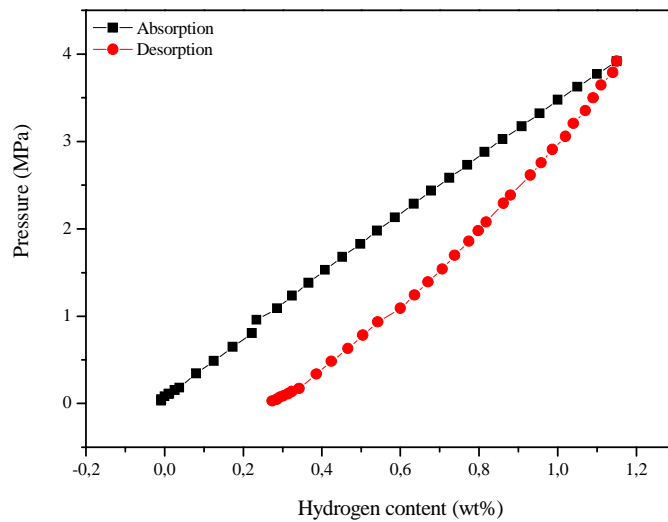
Σχήμα 7-40: Καμπύλες απορρόφησης/εκρόφησης της ένωσης $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.8}V_{0.4}Ni_{0.8}$.

Η δεύτερη σειρά ενώσεων που μελετήθηκε αφορά αυτές όπου είχαμε περαιτέρω αύξηση του Ti στη θέση A έναντι του Zr με συνολικό ποσοστό τιτανίου 20 %.



Σχήμα 7-41: Καμπύλες απορρόφησης/εκρόφησης της ένωσης $Zr_{0.8}Ti_{0.2}Cr_{1.2}V_{0.4}Ni_{0.4}$.

Η προσθήκη του Ti μείωσε την χωρητικότητα αποθήκευσης του υδρογόνου και αύξησε την πίεση πλατό σε θερμοκρασία δωματίου όπως φαίνεται στα Σχήματα 7-37 ως 7-41.

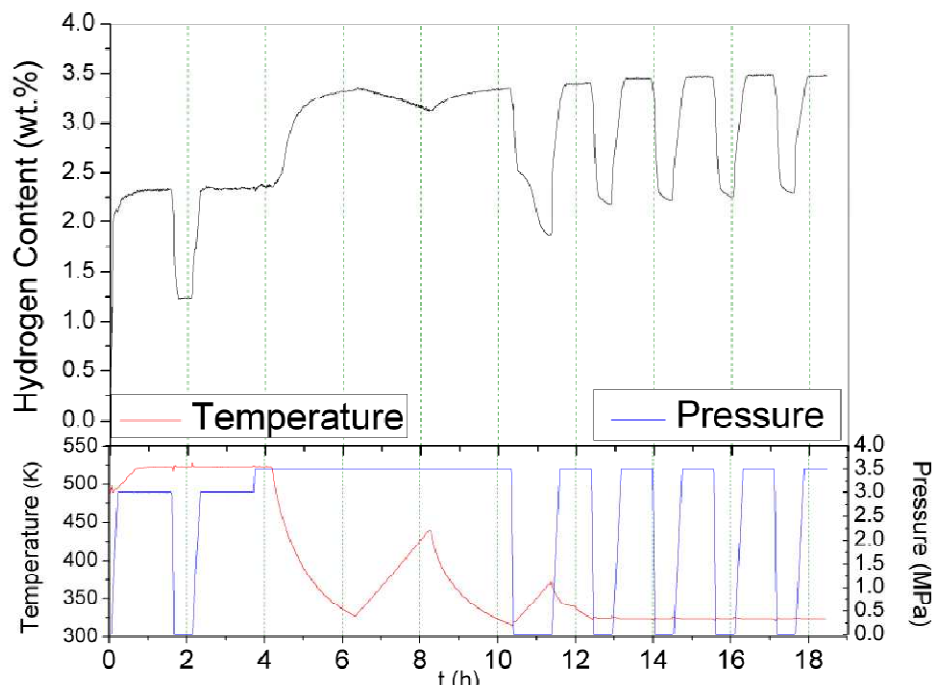


Σχήμα 7-42: Καμπύλες απορρόφησης/εκρόφησης της ένωσης $Zr_{0.8}Ti_{0.2}Cr_{0.8}V_{0.8}Ni_{0.4}$.

Τα αποτελέσματα αυτά έρχονται σε συμφωνία με τη διεθνή βιβλιογραφία [4, 6]. Επιπρόσθετα, η προσθήκη του V στις ενώσεις βελτιώνει την χωρητικότητα υδρογόνου και λύνει σε σημαντικό βαθμό το πρόβλημα της υστέρησης. Παρά το γεγονός ότι τα δείγματα με

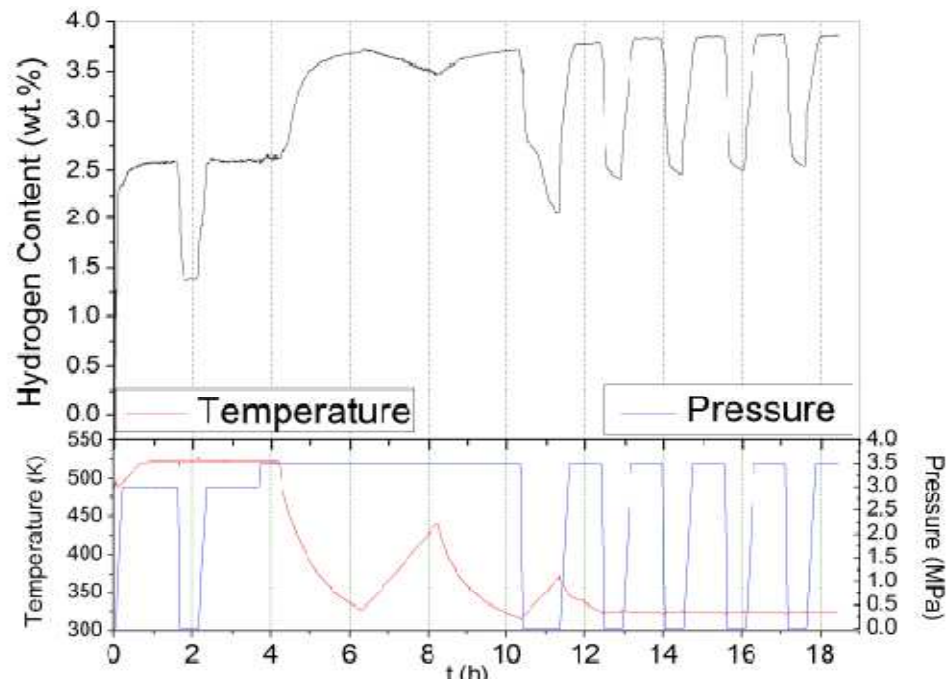
Τι οδηγούν στη μείωση του μέγιστου ποσοστού απορρόφησης είναι χρήσιμη η υποκατάσταση ως προς την κινητική και την υστέρηση. Το V είναι εξαιρετικά απαραίτητο για την ανάπτυξη πολύ αποδοτικότερων διαδικασιών που σχετίζεται φυσικά με την ανάπτυξη της σύνθετης μικροδομής.

Με τη σταθμική μέθοδο επιπλέον μετρήθηκαν και οι ενώσεις με στοιχειομετρία $Zr_{0.8}Ti_{0.2}Cr_{0.8}V_{0.8}Ni_{0.4}$ και $Zr_{0.8}Ti_{0.2}Cr_{0.8}V_{0.4}Ni_{0.8}$ όπως φαίνεται στα Σχήματα 7-43 και 7-44. Η συνολική ποσότητα του απορροφούμενου υδρογόνου και στα δυο κράματα ήταν ~3.5 % κ.β. περίπου ενώ η αντιστρεπτή ποσότητα ήταν μόνο 1.5 % κ.β.. επομένως φαίνεται ότι μέσα στο υλικό παραμένει ένα ποσοστό υδρογόνου της τάξης του 2 % κ.β. σταθερό το οποίο απαιτεί υψηλότερη θερμοκρασία για να εκροφηθεί.



Σχήμα 7-43: Μέτρηση ισόθερμης καμπύλης απορρόφησης υδρογόνου της ένωσης $Zr_{0.8}Ti_{0.2}Cr_{0.8}V_{0.8}Ni_{0.4}$.

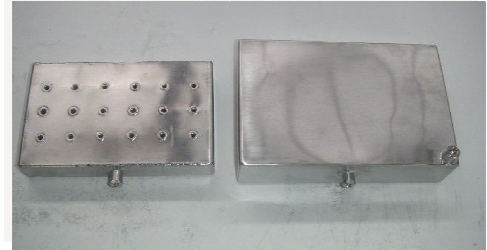
Στις πρώτες 10 ώρες το υλικό υπέστη αυξομείωση θερμοκρασίας υδρογόνου με σκοπό σε σταθερή πίεση να αποκτήσει το υλικό ενεργοποιημένους κόκκους. Η απορρόφηση του υδρογόνου συμβαίνει όταν μειώνεται η θερμοκρασία αλλά και όταν αυξάνεται η πίεση. Μετά τις 13,5 ώρες που η θερμοκρασία είναι σταθερή στους 30 °C διαπιστώνουμε ότι η αυξομείωση της πίεσης από 0 σε 2,5 MPa και αντίστροφα ή στο 0.1 MPa εμφανίζει τάσεις αυξομείωσης αποθηκευτικής ικανότητας με συνεχή αύξηση του μέγιστου ποσοστού απορρόφησης στα 2.5 MPa. Αυτή η συμπεριφορά σχετίζεται με τη συνεχή ενεργοποίηση των κόκκων του υλικού κατά την διαδικασία της μέτρησης και η προσέγγιση του 3.5 % κατά βάρος υδρογόνου στην ένωση, παρά την παραμένουσα ποσότητα στα 0 MPa είναι σχετιζόμενη με την δεύτερη φάση AB₂ που αναλύθηκε στην μικροδομή και έχει διαφορετικές ιδιότητες από τη φάση που απορροφά αντιστρεπτά στους 30 °C το 1.5 %. Επειδή δεν υπάρχουν σταθερά υδρίδια στην ένωση, η περίπτωση των σταθερών υδριδίων δεν υφίσταται και η μόνη πιθανή διαδικασία που μπορεί να επιτρέψει την απομάκρυνση του υδρογόνου είναι η θέρμανση του υλικού σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Η εκρόφηση, που είναι ενδόθερμη διαδικασία, μπορεί να συμβεί στις δυναμικές φάσεις μεταλλο-υδριδίων σε σχετικά συνηθισμένες θερμοκρασίες, όπως οι (100 - 150) °C.



Σχήμα 7-44: Μέτρηση ισόθερμης καμπύλης απορρόφησης υδρογόνου της ένωσης $Zr_{0.8}Ti_{0.2}Cr_{0.8}V_{0.4}Ni_{0.8}$.

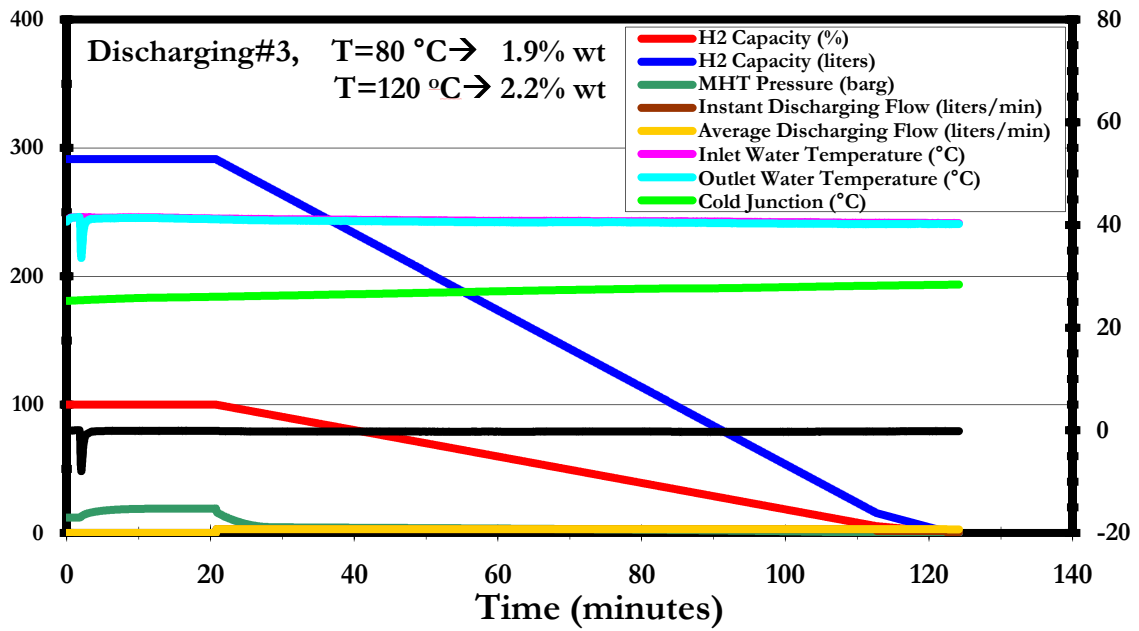
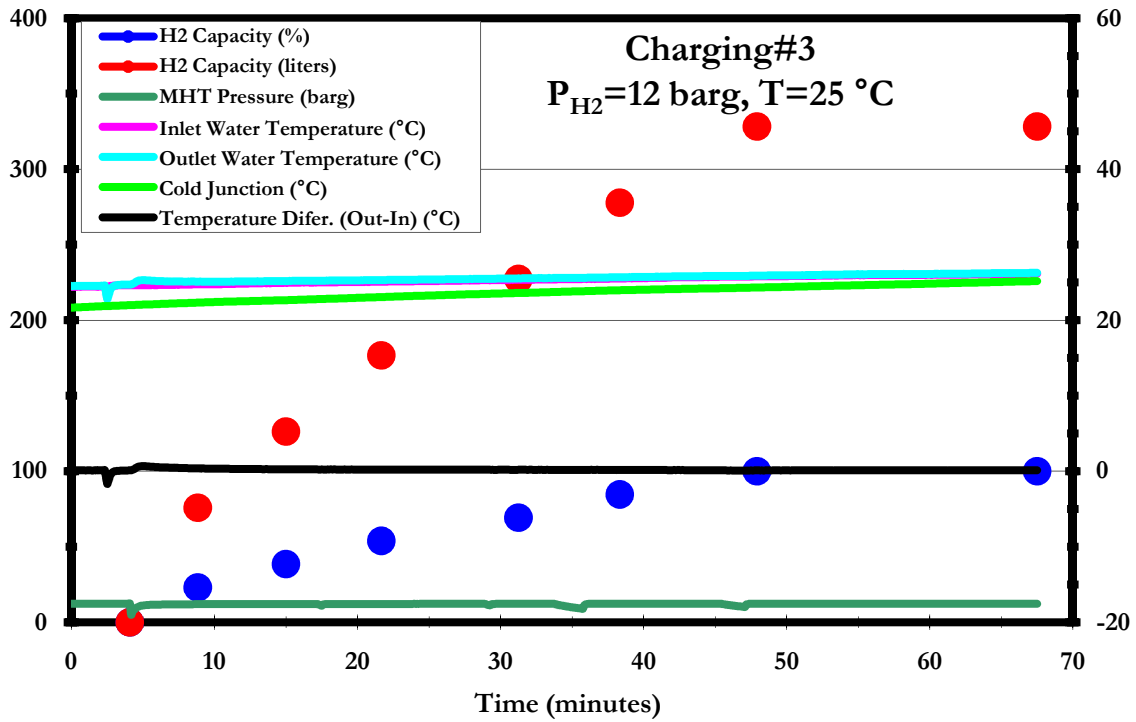
Σημαντικό μέρος όλης της μελέτης είναι να μπορούν τα υλικά αυτά να εφαρμοστούν και σε μεγάλες εγκαταστάσεις. Έτσι έγινε μελέτη απορρόφησης και εκρόφησης μιας ένωσης σε τανκ. Η ένωση που επιλέχθηκε ήταν η $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.8}V_{0.8}Ni_{0.4}$ καθώς παρουσίασε την μεγαλύτερη αντιστρεπτή ικανότητα αποθήκευσης υδρογόνου. Στο Σχήμα 7-45 φαίνεται η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την εφαρμογή αυτής της μέτρησης ενώ στον Πίνακα 7-14 περιγράφονται οι διαστάσεις της δεξαμενής.

Κατά τη διάρκεια της απορρόφησης στους 25 °C το υλικό απορρόφησε περίπου 328 l υδρογόνου σε πίεση 12 bar ενώ κατά την εκρόφηση απελευθερώθηκαν 280 l υδρογόνου σε χρόνο 120 λεπτών (περίπου 1.1 % κ.β.) (Σχήμα 7-46) .



Σχήμα 7-45: Διάταξη δεξαμενής για αποθήκευση υδρογόνου.

Πίνακας 7-14: Διαστάσεις δεξαμενής αποθήκευσης υδρογόνου.		
External L-dimension (mm)	190,0	Μήκος
External W-dimension (mm)	120,0	Πλάτος
External H-dimension (mm)	33,0	Βάθος
Top Plate L-dimension (mm) exact	247,0	
Top Plate W-dimension (mm) exact	117,0	
Top Plate Thicknes (mm)	1,5	
Bottom Plate L-dimension (mm)	177,0	
Bottom Plate W-dimension (mm)	187,0	
Bottom Plate Thickness (mm)	1,5	



Σχήμα 7-46: Απορρόφηση και εκρόφηση υδρογόνου της ένωσης με στοιχειομετρία $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.8}V_{0.8}Ni_{0.4}$ σε μεταλλική δεξαμενή.

7.5 Βιβλιογραφικές αναφορές

[1] RIETICA (www.rietica.org)

[2] CAESAR (<http://www.primec.com>)

[3] Klein B., Simon N., Klyamkine S., Latroche M., Journal of Alloys and Compounds 280 pp.284-289, 1998.

[4] **Visintin A., Peretti H.A., Tori C.A., Triaca W.E.**, International Journal of Hydrogen Energy 26 pp.683-689, 2001.

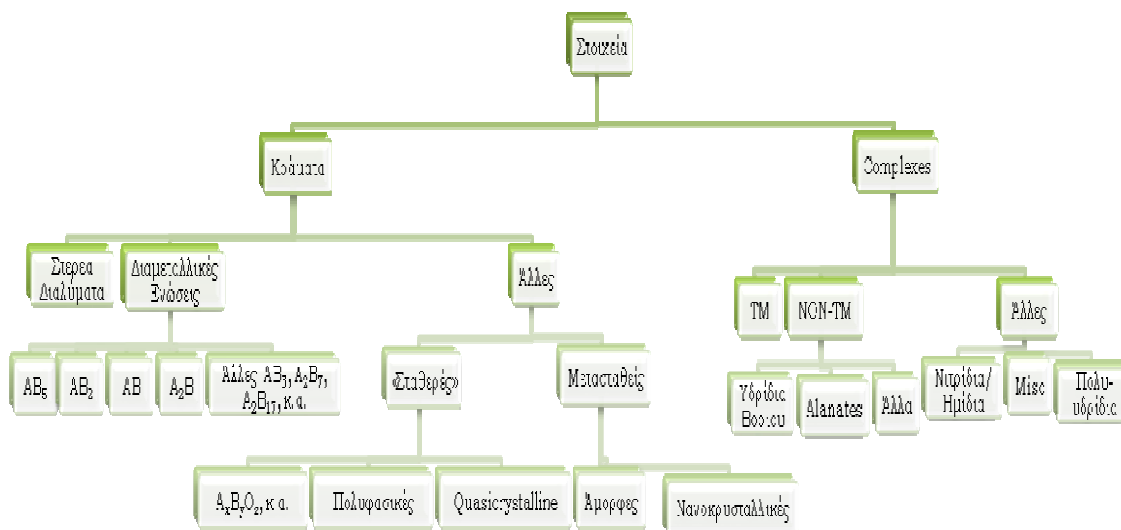
[5] Soubeyroux J.L., Bououdina M., Fruchart D., Pontonnier L., Journal of Alloys and Compounds 219 pp.48-54, 1995.

[6] **Bououdina M., Menier P., Soubeyroux J.L., Fruchart D.**, Journal of Alloys and Compounds 253-254 pp.302-307, 1995.

8 Οικονομία υδρογόνου – Εφαρμογές υλικών

Τα μεταλλικά υδρίδια μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε πολλές εφαρμογές όπως φαίνεται στον Πίνακα 8-1 [1, 3]. Πολλές από τις διαμεταλλικές ενώσεις μπορούν εύκολα να απορροφήσουν και να εκροφήσουν το αέριο υδρογόνου σε θερμοκρασία δωματίου και να πλησιάσουν στις ατμοσφαιρικές πιέσεις. Δυστυχώς αυτά τα υδρίδια μπορούν αντιστρεπτά να αποθηκεύσουν μόνο 1-3 %κ.β. H_2 , το οποίο δεν είναι αρκετό για εφαρμογές σε οχήματα. Αφ' ετέρου, τα ομοιοπολικά και ιοντικά υδρίδια (π.χ., MgH_2 και LiH , αντίστοιχα) είναι σε θέση να αποθηκεύσουν 7-12 %κ.β. υδρογόνο, αλλά πρέπει να θερμανθούν πάνω από 600 K για να απελευθερώσουν το αέριο σε πίεση πάνω από 1 bar. Εντούτοις, μια πρόσφατη έρευνα έδειξε ότι τα σύνθετα υδρίδια [4] που περιέχουν μικτό ιοντικό-ομοιοπολικό δεσμό μπορούν αντιστρεπτά να αποθηκεύσουν > 4 %κ.β. H_2 σε θερμοκρασίες λειτουργίας κάτω των 400 K.

Επιπλέον, τα μεταλλικά υδρίδια έχουν προταθεί και χρησιμοποιηθεί, σε στρατιωτικές εφαρμογές (ελαφριά θωρακισμένα αυτοκίνητα-LAV 25), σε υποβρύχια (U212/U214 επιθετικά υποβρύχια Γερμανίας), σε υποθαλάσσια επανδρωμένα οχήματα και σε μπαταρίες Ni-Υδρογόνου. Η αποθήκευση του υδρογόνου στα υποβρύχια, γίνεται σε δεκαοκτώ κυλίνδρους όπου κάθε κύλινδρος αποθηκεύει 1 MWh H_2 , ζυγίζει 4.4 T και αποθηκεύει 1.5 %κ.β. το οποίο αντιστοιχεί σε 46 gr H_2/L [5].



Σχήμα 8-1: Οικογένεια κραμάτων και πολυσύνθετων ενώσεων (όπου TM= Μεταβατικά Μέταλλα) [2].

Πίνακας 8-1: Αποθήκευση ενέργειας και εφαρμογές για τα μεταλλικά υδρίδια

Εφαρμογές	Απαιτούμενες ιδιότητες MH_x	Υποψήφια Μεταλλικά Κράματα
Σταθερές εφαρμογές αποθήκευσης	$P_d \sim (1-10)$ bar, πολύ χαμηλό κόστος, χρήση καταναλωμένης θερμότητας, χωρητικότητα υδρογόνου >2 %κ.β., ασφάλεια	TiFe, V alloys, Mg-alloys, AB_2 alloys
Κινητές εφαρμογές αποθήκευσης (εσωτερική καύση, κελιά καυσίμου)	$P_d \sim (1-10)$ bar, κόστος, χρήση καταναλωμένης θερμότητας, χωρητικότητα υδρογόνου >5 %κ.β., ανθεκτικότητα κατά τη διάρκεια κύκλων, ασφάλεια, μόλυνση	Mg-alloys, AB_2 alloys, alanates, (TiFe, AB_5 used in the past but with low capacity)
Ηλεκτρόδια/Μπαταρίες Ni-MH	Κόστος, αντιστρεπτή χωρητικότητα ενέργειας, πυκνότητα ισχύος, ενεργοποίηση, $P_d < 1$ bar	AB_5 , AB_2 , AB
Χημικές αντλίες θέρμανσης και καταψύκτες (Chemical heat pumps and refrigerators)	Πολύ γρήγορες κινητικές, κόστος, χωρητικότητα υδρογόνου, χρήση καταναλωμένης θερμότητας, $P_d \sim (1-10)$ bar	AB_5 , AB_2 , AB
Καθαρισμός, χημικός διαχωρισμός και διαχωρισμός ισotόπων (Fusion Energy)	Κινητικές, ενεργοποίηση, ρύποι, μόλυνση, αποδοτικότητα αντίδρασης, σταθερότητα, αντοχή, ασφάλεια	Pd, V-alloys, Zr-alloys (AB_2 , AB)
Reversible gettering (vacuum)	Πολύ χαμηλή πίεση, κινητικές, ταχύτητα άντλησης, αντοχή ενεργοποίησης	U, Zr-alloys (AB_2 , AB, $A_xB_yO_z$)
Gas gap thermal switches	$P_d < 0.05$ bar, γρήγορες κινητικές, χαμηλή ισχύ (~10 mW), αντοχή κατά τη διάρκεια κύκλου θερμοκρασίας, μόλυνση, αξιοπιστία	ZrNi, U, Zr-alloys (AB_2 , $A_xB_yO_z$)
Συμπιεστές (ως ~500 bar) για υγροποίηση η γέμισμα δεξαμενών υψηλής πίεσης για αποθήκευση αερίων	Θερμική αποδοτικότητα (i.e., υψηλή αναλογία $\Delta P/\Delta T$) γρήγορες κινητικές, σταθερότητα κύκλων, ασφάλεια, κόστος	V-alloys, AB_5 , AB_2 , AB
Ψύκτες ρόφησης (εφαρμογές σε διαστημικές πιτήσεις)	Γρήγορες κινητικές, σταθερότητα κύκλων, σταθερό πλατώ απορρόφησης P_a , ισχύς, αξιοπιστία	$LaNi_{4.8}Sn_{0.2}$, V-alloys, AB_5 , AB_2

Επιπρόσθετα το γραφείο ενέργειας της Αμερικής έθεσε για τις κινητές εφαρμογές ορισμένους στόχους που πρέπει να πραγματοποιηθούν ως το 2015 τόσο για την ογκομετρική χωρητικότητα όσο και για την σταθμική (Πίνακας 10-2).

Πίνακας 8-2: Στόχοι αποθήκευσης υδρογόνου σε κινητές εφαρμογές που έθεσε η US DOE [6]

Παράμετροι αποθήκευσης	2005	2010	2015
Σταθμική χωρητικότητα (<i>gravimetric capacity</i>) (<i>Specific energy</i>)	1.5 kWh/kg 0.045 kg H ₂ /kg	2.0 kWh/kg 0.060 kg H ₂ /kg	3.0 kWh/kg 0.090 kg H ₂ /kg
Βάρος Συστήματος	111 kg	83 kg	53.6 kg
Ογκομετρική χωρητικότητα (<i>volumetric capacity</i>) (<i>Energy Density</i>)	1.2 kWh/L 0.036 kg H ₂ /L	1.5 kWh/L 0.045 kg H ₂ /L	2.7 kWh/L 0.081 kg H ₂ /L
Όγκος Συστήματος	139 L	111 L	62 L
Κόστος Συστήματος Αποθήκευσης	\$6 /kWh	\$4 /kWh	\$2 /kWh
Κόστος Συστήματος	\$1000	\$666	\$333
Ρυθμός ανεφοδιασμού	0.5 Kg H ₂ /min	1.5 Kg H ₂ /min	2 Kg H ₂ /min
Χρόνος ανεφοδιασμού	10 min	3.3 min	2.5 min

8.1 Κόστος υδρογόνου.

Με οποιονδήποτε τρόπο και αν παραχθεί, φαίνεται ότι το κόστος του υδρογόνου θα είναι τουλάχιστο διπλάσιο σε σχέση με τις σημερινές τιμές καυσίμου (Πίνακας 8-2). Βέβαια, αν θεωρηθεί ότι οι κυψέλες καυσίμου θα έχουν πολύ μεγάλη ενεργειακή απόδοση, το τελικό κόστος μειώνεται αρκετά (2^η στήλη του Πίνακα 8-2). Ωστόσο, θα πρέπει να ληφθεί υπ' όψη η επιβάρυνση στο περιβάλλον και στα αποθέματα ενέργειας, που προκύπτει από την παραγωγή υδρογόνου από μη ανανεώσιμες πηγές.

8.2 Κόστος υποδομής

Θα πρέπει να δημιουργηθεί νέα υποδομή για την μεταφορά του υδρογόνου υπό πίεση μέσω δικτύου αγωγών. Πέρα από το κόστος της κατασκευής του, το δίκτυο θα πρέπει να είναι πολύ πιο πολύπλοκο, λόγω της παραγωγής του υδρογόνου σε πολλούς μικρούς σταθμούς.

Για την εξυπηρέτηση των αυτοκινήτων υδρογόνου, θα πρέπει να δημιουργηθούν νέοι σταθμοί ανεφοδιασμού τους, όσοι περίπου είναι σήμερα οι σταθμοί βενζίνης. Το κόστος όμως των σταθμών αυτών, αναμένεται να είναι πολλαπλάσιο των συμβατικών τόσο λόγω πολύ ακριβότερου εξοπλισμού, όσο και επειδή θα χρειάζονται πολλαπλάσιο ελεύθερο χώρο για λόγους ασφαλείας.

Υπάρχει και η άποψη ότι το υδρογόνο θα πρέπει να παράγεται τοπικά με ηλεκτρόλυση και όχι να μεταφέρεται σε μεγάλες αποστάσεις [7]. Σε μια τέτοια περίπτωση, πέρα από το πρόβλημα του πώς θα παραγόταν όλο αυτό το επιπλέον ηλεκτρικό ρεύμα, θα χρειαζόταν ενίσχυση ή και ανακατασκευή, όλα τα υπάρχοντα ηλεκτρικά δίκτυα.

Πίνακας 8-3: Εκτίμηση των τιμών υδρογόνου σε σύγκριση και με τις τιμές των συμβατικών καυσίμων για το 2010

Είδος καυσίμου	Κόστος καυσίμου (€/GJ)	Κόστος καυσίμου (€/km)	Χρήση
CGH ₂ από φυσικό αέριο	14–18	0.017	Οχήματα κυψελών καυσίμου (μη-υβριδοποιημένο)
CGH ₂ από άνθρακα	19–21	0.021–0.023	Οχήματα κυψελών καυσίμου (μη-υβριδοποιημένο)
CGH ₂ από υπολείμματα ξυλείας	22 – 28	0.023–0.035	Οχήματα κυψελών καυσίμου
LH ₂ από υπολείμματα ξυλείας	33 – 36	0.033 – 0.042	Οχήματα κυψελών καυσίμου
CGH ₂ από υπεράκτια αιολική ενέργεια	41 – 46	0.048 – 0.055	Οχήματα κυψελών καυσίμου
LH ₂ από υπεράκτια αιολική ενέργεια	49 – 55	0.053 – 0.063	Οχήματα κυψελών καυσίμου
LH ₂ από ηλιακή ενέργεια (Νότια Αφρική)	Περίπου 66	0.074 – 0.086	Οχήματα κυψελών καυσίμου
Fischer Tropsch ντίζελ από υπολείμματα ξύλου	21 – 25	0.040 – 0.048	Οχήματα με μηχανές εσωτερικής καύσης
Βενζίνη/Ντίζελ	7 – 10	0.014 – 0.023	Otto cycle- μηχανές εσωτερικής καύσης

8.3 Βιβλιογραφία

- [1] Dantzer P., Hydrogen in Metals III, Wipf H., Springer Berlin pp.279-340, 1997.
- [2] Sandrock G., Journal of Alloys and Compounds 293-295 pp.877-888 (1999).
- [3] Sandrock G. and Bowman R.C., Journal of Alloys and Compounds 356-357, pp.794-799, 2003.
- [4] Bogdanovic B. and Sandrock G., MRS Bulletin 27 p.712-716 2002.
- [5] Browning D., Military applications for hydrogen storage, Defence Science & Technology Laboratory, Διαθέσιμο στην ιστοσελίδα: <http://www.dstl.gov.uk/> (Ιανουάριος 2005).
- [6] Διαθέσιμο στην ιστοσελίδα: <http://www.hydrogen.energy.gov/>
- [7]. Fuel cells-power the future, Διαθέσιμο στην ιστοσελίδα: <http://europa.eu.int/comm/research/energy>
- [8] Matthias A., “Potential for Hydrogen as a Fuel for Transport in the Long Term (2020 - 2030)” Institute for Prospective Technological Studies, European Commission, Joint Research Centre, EUR 21090 EN, 2004.
- [9] Schneider M.T., Technology Analysis & Strategic Management 16 (2) pp. 147-172, 2004.

Γ' ΜΕΡΟΣ

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

9 Συμπεράσματα

Σε αυτήν την διατριβή μελετήθηκε η επίδραση των υποκαταστάσεων στην ένωση AB_2 (ακολουθώντας την $ZrCr_2$) τόσο στη θέση A όσο και στη θέση B προκειμένου να δημιουργηθούν κατάλληλες ενώσεις με υψηλή ικανότητα αποθήκευσης υδρογόνου σε πίεση και θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Τα κράματα που δημιουργήθηκαν από καθαρά μέταλλα Zr, Cr, Ti, V και Ni (99.9999% καθαρότητας) με τη μέθοδο της τήξης με βολταϊκό τόξο ακολούθησαν τη δομή AB_2 με στοιχειομετρία $Zr_{1-x}Ti_xCr_{2-y-z}V_yNi_z$, όπου $x=0, 0.1$ και 0.2 , $y,z=0.4$ και 0.8 . Αλέστηκαν σε πλανητικό μύλο για τη δημιουργία λεπτόκοκκης σκόνης η οποία χρησιμοποιήθηκε τόσο για τον χαρακτηρισμό των υλικών όσο και για τις μετρήσεις ισόθερμων καμπυλών απορρόφησης/εκρόφησης υδρογόνου.

Με τη μέθοδο Rietveld αναλύθηκαν τα διαγράμματα περίθλασης των ακτίνων X όπου και προσδιορίστηκαν οι δομές που εμφανίζονται στις ενώσεις οι οποίες είναι η εξαγωνική φάση Laves C14 με ομάδα συμμετρίας $P63/mmc$ που αποτέλεσε την κύρια φάση και η C15 κυβική φάση με ομάδα συμμετρίας $Fd3m$.

Για τον προσδιορισμό της μικροδομής χρησιμοποιήθηκε η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης υψηλής ανάλυσης (HR-SEM). Με την τεχνική αυτή μελετήθηκε η επιφάνεια των υλικών και με συνδυασμό της χημικής ανάλυσης EDAX υπολογίστηκε το ποσοστό του κάθε στοιχείου στην ένωση. Επιπλέον έγινε χημική ανάλυση μέσω χαρτογράφησης ώστε να μελετηθεί περαιτέρω η διασπορά των ατόμων. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων αυτών έδειξαν ότι τα συστήματα που επικρατούν έρχονται σε απόλυτη συμφωνία με τα αποτελέσματα αναλύσεων των ακτίνων X, όπου εμφανίζονται οι δυο δομές που αναφέρθηκαν παραπάνω. Η μικροδομή όμως είναι υπεύθυνη για τις αλλαγές στις ιδιότητες υδρογόνωσης και αφυδρογόνωσης διότι οι ακτίνες X ενώ βοηθούν στον εντοπισμό των φάσεων, διαπιστώνεται ότι δεν μπορούν να βοηθήσουν στην κατανόηση των διαφορετικών συμπεριφορών κατά την καταγραφή των ισοθερμών. Ως εκ τούτου η μικροχημεία - μικροδομή είναι σημαντική παράμετρος για τις φυσικοχημικές ιδιότητες των μεταλλικών υδριδίων στην παρούσα διδακτορική διατριβή. Η εξαγωνική φάση καταλαμβάνει το μεγαλύτερο μέρος στις αναλύσεις της μικροχημείας και αυτό διότι από τις ακτίνες X διαπιστώνουμε ότι αυτή η φάση είναι σε μεγαλύτερα ποσοστά. Η εικόνα της μικροδομής που εμφανίζεται στα υπό μελέτη υλικά είναι η δενδριτική και μεταβάλλεται ανάλογα με τις υποκαταστάσεις που γίνονται στη θέση B της στοιχειομετρίας AB_2 . Έτσι λοιπόν στη θέση του Cr όταν μπαίνει το V και το Ni, τροποποιείται η μικροδομή και από εκεί που διαμορφώνεται

με διάσπαρτες φάσεις σύνθετης μορφής, μετασχηματίζεται σε δενδριτική αραϊής ή πυκνής διασποράς. Η μικροδομή σε συνδυασμό με την μικροχημεία που ελέγχεται με τα ποσοστά των υποκαταστάσεων στο Cr, είναι υπεύθυνες για τις ιδιότητες υδρογόνωσης μιας και οι αναλύσεις των διαγραμμάτων περίθλασης των ακτίνων X δεν έχουν εμφανίσει ιδιαίτερες διαφορές μεταξύ των δειγμάτων παρόμοιων στοιχειομετριών. Ιδιαίτερη μορφολογία παρουσίασε η ένωση με στοιχειομετρία $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.8}V_{0.8}Ni_{0.4}$ η οποία ήταν ομοιόμορφη και όχι δενδριτική με την ύπαρξη διπλής εξαγωνικής με διαφορετική μικροχημεία όπου η μία ήταν πλούσια σε V ενώ η δεύτερη φτωχή σε V. Δηλαδή χαρακτηρίζεται τη μια φορά με δομή AB_2 όπου $A=(Zr, Ti)$ and $B=(Cr, V)$ και τη δεύτερη φορά με $A=(Zr, Ti)$ and $B=(Cr, Ni)$. Λόγω της ιδιαιτερότητας αυτού του κράματος μελετήθηκε περαιτέρω, με τη μέθοδο της σαρωτικής μικροσκοπία σήραγγας (STM) η οποία έδειξε την ύπαρξη στρόγγυλων συσσωματωμάτων διαμέτρου 5 nm και την ύπαρξη ενός συνόρου μεταξύ δυο μεγάλων τομέων. Τα αποτελέσματα έρχονται σε συμφωνία με τις εικόνες του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης της συγκεκριμένης στοιχειομετρίας.

Στη συνέχεια μελετήθηκε η ικανότητα αποθήκευσης υδρογόνου με τον υπολογισμό των ισόθερμων καμπυλών των κραμάτων με δυο μεθόδους: α) τη σταθμική μέθοδο και β) την ογκομετρική μέθοδο. Οι υποκαταστάσεις στην ένωση $ZrCr_2$ είχαν ως αποτέλεσμα την αύξηση της ποσότητας υδρογόνου σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ειδικά για την ένωση με στοιχειομετρία $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.8}V_{0.8}Ni_{0.4}$ οι μετρήσεις έδειξαν ότι μπορεί να επιτευχθεί μέγιστη απορρόφηση περίπου 1.25 % κ.β. (με την ογκομετρική) και 4 % κ.β. ενώ αντιστρεπτά εκροφάται ~1.5 % κ.β. (με την σταθμική). Η διαδικασία είναι αντιστρεπτή και το παραμένον υδρογόνο δεν οφείλεται σε σταθερά υδρίδια που σχηματίστηκαν αλλά σε δυναμικά υδρίδια με μικρότερη πίεση ισορροπίας κατά την εκρόφηση από αυτή των 0.1 MPa. Ως εκ τούτου η άνοδος της θερμοκρασίας είναι απαραίτητη για την απομάκρυνση του ποσοστού υδρογόνου που δεν εκροφάται στους 30 °C. Σε παρόμοιες στοιχειομετρίες που μετρήθηκαν με το σταθμικό όργανο διαπιστώθηκε σταθερό ποσοστό υδρογόνου απορροφούμενου πάνω από 3.5 % κ.β. που είναι αρκετά μεγάλο για εφαρμογές αποθήκευσης χαμηλών θερμοκρασιών. Για να γίνει όμως πιο αποτελεσματική η διαδικασία χρειάζεται να μελετηθεί η φάση με την χαμηλή πίεση ισορροπίας περαιτέρω ώστε να επιτευχθεί εκρόφηση ολοκληρωτικά σε κοντινές θερμοκρασίες με αυτή του πειράματος. Παρόλα αυτά δεν είναι αποτρεπτικά τα αποτελέσματα για εφαρμογές από τη στιγμή που όλες αυτές οι φάσεις που βρέθηκαν έχουν θερμοκρασίες λειτουργίας από 20 °C μέχρι και 150 °C όπως άλλωστε αποδεικνύεται από την θερμοκρασία που ενεργοποιήθηκαν.

Τέλος, με σκοπό να μελετηθεί η εφαρμογή των υλικών σε πραγματικές διαστάσεις, χρησιμοποιήθηκε μεταλλική δεξαμενή παραλληλεπιπέδου, όπου σε θερμοκρασία 25 °C και

πίεση 1.2 MPa το υλικό απορρόφησε περίπου 328 l υδρογόνου ενώ κατά την εκρόφηση απελευθερώθηκαν 280 l υδρογόνου ποσοστό περίπου 1.1 % κ.β. σε χρόνο 120 min. Η διαδικασία απορρόφησης - εκρόφησης είναι ιδιαίτερα γρήγορη και παρά το γεγονός του μικρού αντιστρεπτού ποσοστού υπάρχει και η δυνατότητα άντλησης του παραμένουτος μέσω αύξησης της θερμοκρασίας. Τα υλικά τύπου AB₂ φαίνεται τελικά ότι είναι υποψήφια για εφαρμογές αποτελεσματικής αποθήκευσης υδρογόνου χαμηλών θερμοκρασιών και μπορούν να αντικαταστήσουν επάξια τα πλέον γνωστά υλικά τύπου LaNi₅ που παρουσιάζουν σοβαρό μειονέκτημα με την ύπαρξη σπάνιας γαίας στη στοιχειομετρία. Η διαδικασία μεταφοράς κλίμακας στα υλικά που μελετήθηκαν είναι επιτυχημένη και μπορεί να βελτιωθεί ακόμα περισσότερο σε σχέση με τα τύπου LaNi₅ που δυστυχώς εμφανίζουν πολλά προβλήματα κατά την αλλαγή κλίμακας αλλά και του μικρού ποσοστού απορρόφησης. Η μείωση του V μπορεί να μειώσει λίγο το μέγιστο ποσοστό απορρόφησης κάτω από το 4 % κ.β. αλλά καθιστά τα υλικά αυτά του τύπου AB₂ ιδιαίτερα ανταγωνιστικά και εύκολα στην χρήση τους.

9.1 Δημοσιεύσεις που προέκυψαν από την διατριβή

- 1) S. S. Makridis, M. Konstantakou, Th. A. Steriotis, K. G. Efthimiadis, M. Daniil, A. Ioannidou, E. S. Kikkinidis and A.K. Stubos, «Intermetallic Hydrides Based on (Zr-Ti)(Fe-Cr)₂ Type of Compounds», Materials Science Forum V. 514-516, 2006.
- 2) Sofoklis S. Makridis, Mary Konstantakou, Th.A. Steriotis, Eleni Pavlidou, K.G. Efthimiadis, M. Daniil, A. Ioannidou, E.S. Kikkinidis, Athanasios K. Stubos «Structural and Magnetic Properties of New Zr(Fe_{0.8}Cu_{0.2})₂ and Zr(Fe_{0.8}Cu_{0.1}Co_{0.1})₂ Hydrogen Storage Materials», Materials Science Forum V. 514-516, 2006.
- 3) A. Ioannidou, S.S. Makridis, E.S. Kikkinides and A.K. Stubos Structural and Hydrogenation Properties of Composite Zr-Ti-Cr-(V,Ni) Compounds, International Symposium on Metal-Hydrogen Systems (MH2008), Iceland, 24-28 June, 2008
- 4) S.S.Makridis*, Alexandra Ioannidou, Erik Zupanič, Albert Prodan, Eustathios S. Kikkinides, Athanasios K. Stubos, ‘Effect of V Substitution on the Composite Zr-Ti-Cr-V-Ni Intermetallic Hydrides’, Materials Science Forum, Vols. 636-637, pp. 887-894, 2010.
- 5) Alexandra Ioannidou, S.S. Makridis*, Erik Zupanič, Albert Prodan, Eustathios S. Kikkinides, and Athanasios K. Stubos, ‘Structural and Hydrogenation Properties of Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{1.2-x}V_{0.8}Ni_x (x=0, 0.4) Compounds’, Materials Science Forum, Vols. 636-637, pp. 880-886, 2010.
- 6) A. Ioannidou, S.S. Makridis, G. Kapun, A. Prodan, E. Zupanič , K. Panopoulos, E.S. Kikkinides, A.K. Stubos, “The effect of Ti and Ni substitution on the morphology, microchemistry, structural and hydrogenation characteristics of Zr based AB₂ intermetallic compounds”, 5th International Conference on surfaces, coatings and nanostructured materials, Reims, France, 2010, under review in IJHE

9.2 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Προτείνεται να μελετηθεί η περαιτέρω διερεύνηση των υποκαταστάσεων στις θέσεις Α και Β των ενώσεων με δομή AB_2 και ειδικά της ένωσης $ZrCr_2$ από μεταβατικά μέταλλα με κατάλληλη στοιχειομετρία ώστε να βελτιωθούν οι ιδιότητες απορρόφησης/εκρόφησης υδρογόνου σε χαμηλές πιέσεις και θερμοκρασίες. Επιπρόσθετα, θα πρέπει να μελετηθεί η μεταβολή της ενθαλπίας ΔH στη μεταλλική δεξαμενή που χρησιμοποιήθηκε για την εφαρμογή των υλικών σε πραγματικές διαστάσεις. Η μείωση της ποσότητας του βαναδίου λόγω υψηλού κόστους και τοξικότητας με την προσθήκη άλλων μετάλλων π.χ. Fe, Mn, αποτελεί ένα επιπλέον παράγοντα μελέτης.

Τέλος, προτείνεται η χρήση των μεταλλικών υδριδίων για βιο-ιατρικές εφαρμογές. Οι ενώσεις Ti-Ni έχουν καλές ιδιότητες για αποθήκευση ενέργειας και ιδιαίτερα για το υδρογόνο καθώς έχει ήδη μελετηθεί ότι αποθηκεύει μεγάλες ποσότητες. Ο σκοπός της πρότασης αυτής είναι η μελέτη των ιδιοτήτων των υδρογονωμένων μεταλλικών γυαλιών τιτανίου όπως η αντοχή στη διάβρωση, η αντοχή σε εφελκυσμό, η πλαστικότητα, η ηλεκτρική αντίσταση και η θερμική σταθερότητα. Η πρόταση αυτή έχει ήδη υποβληθεί για μεταδιδακτορική μελέτη στο πρόγραμμα της Γ.Γ.Ε.Τ. για «Ενίσχυση Μεταδιδακτορικών Φοιτητών».

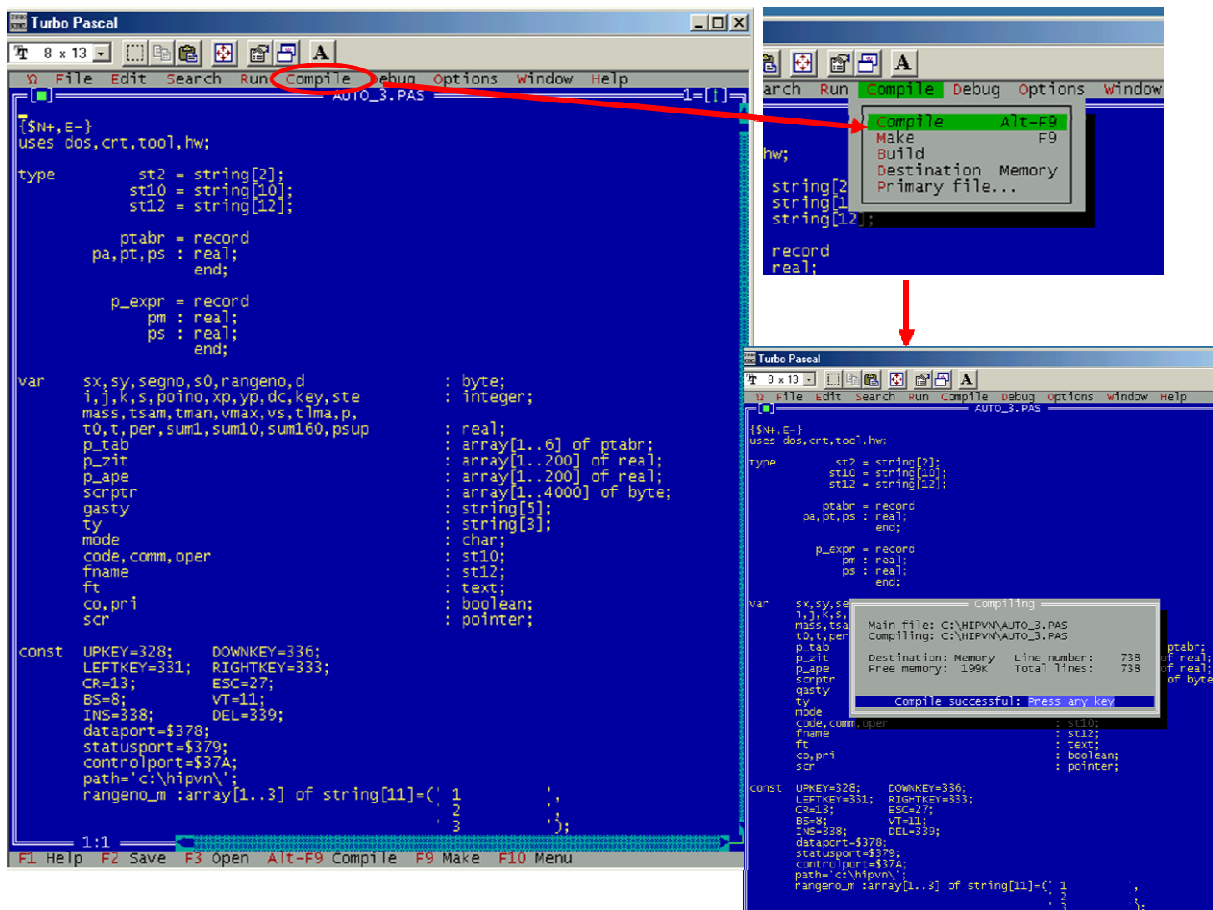
[1] Dolors Baro, Biomaterials Ti-Ni-hydrides for tissue engineering, Autonomia de Barcelona (FP7 program)

10 Παραρτήματα

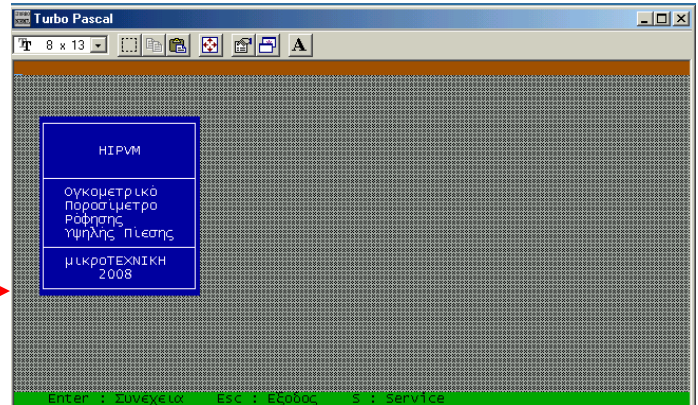
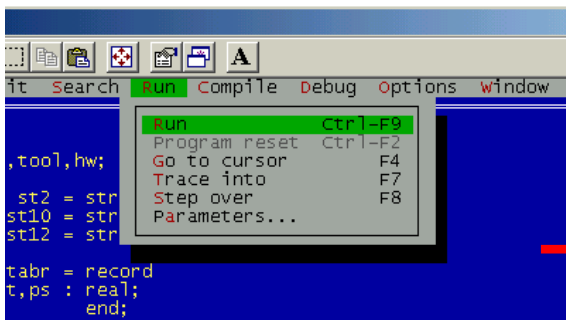
10.1 Εγχειρίδιο λειτουργίας οργάνου Ποροσίμετρου

Όταν ανοίγει το πρόγραμμα εμφανίζει την οθόνη που φαίνεται στην παρακάτω εικόνα. Τα βήματα που πρέπει να ακολουθηθούν για να γίνει εισαγωγή στο κυρίως μενού του προγράμματος είναι τα παρακάτω:

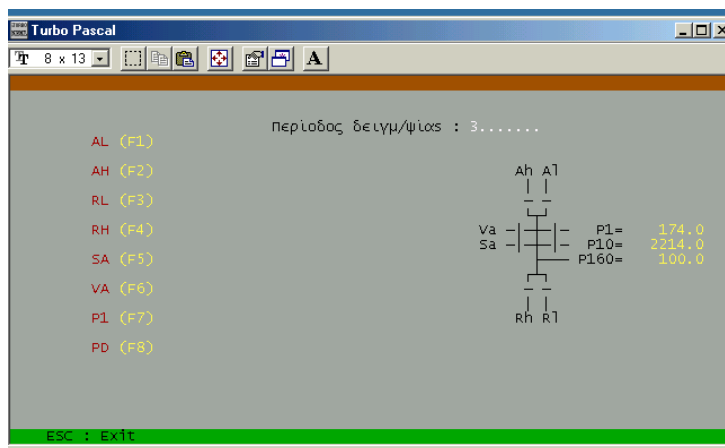
1. Πατάμε το compile όπου μας εμφανίζεται η εικόνα δίπλα στο βέλος. Επιβεβαιώνουμε το compile και μετά πηγαίνουμε στο επόμενο βήμα όπως μας λέει η εντολή του προγράμματος.



2. Το επόμενο βήμα είναι να τρέξουμε το πρόγραμμα με την εντολή Run η οποία φαίνεται δίπλα από το compile το οποίο θα μας μεταφέρει στο βασικό μενού του προγράμματος που φαίνεται στις παρακάτω δυο εικόνες.



3. Το βασικό μενού αποτελείται από υπομενού:
4. Enter (Συνέχεια)→Εισάγει το μενού για ογκομέτρηση και αυτόματη μέτρηση του δείγματος που έχει εισαχθεί.
5. Esc (Εξοδος)→ Η εντολή αυτή εκτελείται για την έξοδο του χειριστή από το σύστημα
6. S (Service)→ Με την εντολή αυτή μπαίνουμε σε χειροκίνητη διαδικασία όπου τα πάντα ελέγχονται από τις εντολές που δίνει ο χειριστής στο όργανο μέσω πληκτρολογίου. Για να μπούμε στο Service πληκτρολογούμε τον κωδικό :314 και εισάγουμε στην εντολή «Περίοδος Δειγματοληψίας» έναν αριθμό ανάλογα με τον χρόνο που θέλουμε να δουλέψουμε χειροκίνητα (συνήθως βάζουμε 5).



Στην παραπάνω εικόνα βλέπουμε όλη τη λειτουργία του οργάνου. Αναλυτικά το κάθε τμήμα είναι το παρακάτω:

- AL (F1): Είναι η βαλβίδα που παρέχει υδρογόνο με χαμηλό ρυθμό αύξησης (Admit Low)
- AH (F2): Είναι η βαλβίδα που παρέχει υδρογόνο με υψηλό ρυθμό αύξησης (Admit High)
- RL (F3): Είναι η βαλβίδα που εξάγει υδρογόνο με χαμηλό ρυθμό μείωσης (Relief Low)
- RH (F3): Είναι η βαλβίδα που εξάγει υδρογόνο με υψηλό ρυθμό μείωσης (Relief High)

SA (F5): Είναι η βαλβίδα που ανοίγει την είσοδο του δοχείου του δείγματος (Sample)

VA (F6): Είναι η βαλβίδα που ανοίγει την άντληση του υδρογόνου με τη χρήση κοφλέρ (Vacuum)

P1 (F7): Είναι η βαλβίδα που ανοίγει το μανόμετρο για πίεση ως 2bar (Pressure 1)

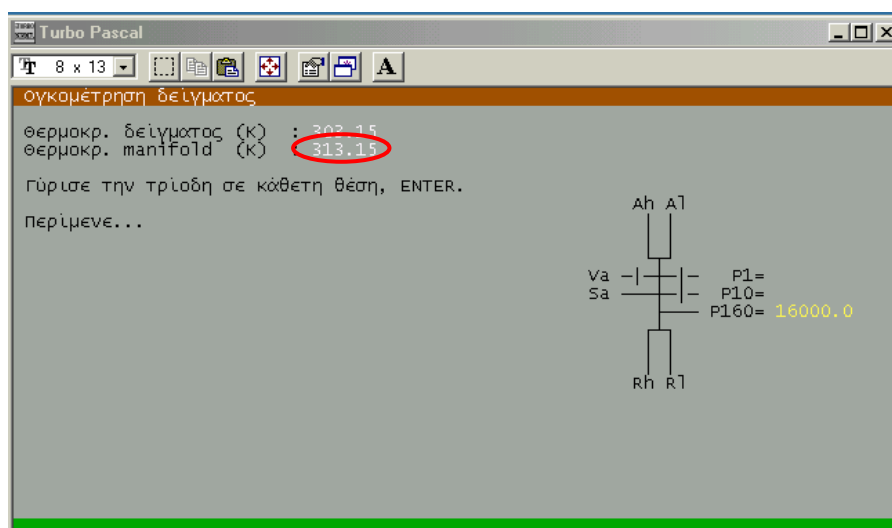
P10 (F8): Είναι η βαλβίδα που ανοίγει το μανόμετρο για πίεση ως 10bar (Pressure 10)

Η P1 και η P10 παρουσιάζουν μεγάλη ευαισθησία και πρέπει να ανοίγουν με ιδιαίτερη προσοχή καθώς υπάρχει κίνδυνος να κολλήσουν αν ξεπεράσουν τις πιέσεις για τις οποίες είναι σε λειτουργία. Η ευαισθησία αυτή μας δίνει τη δυνατότητα να κάνουμε χειροκίνητη μέτρηση με όσο το δυνατόν μεγαλύτερη ακρίβεια.

Όταν τελειώσουμε τη χειροκίνητη εργασία βγαίνουμε στο κυρίως μενού με Esc και έπειτα με Enter συνεχίζουμε στην ογκομέτρηση του δείγματος μας και στην αυτόματη μέτρηση απορρόφησης – εκρόφησης υδρογόνου.

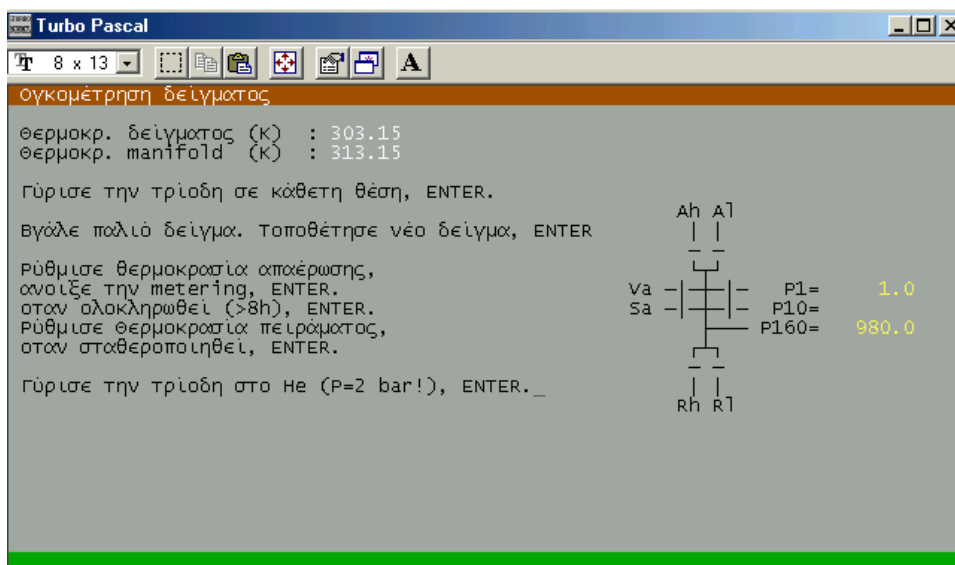
ΟΓΚΟΜΕΤΡΗΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ

Αρχικά γράφουμε τις θερμοκρασίες που μας ζητάει το πρόγραμμα σε βαθμούς Kelvin ($T=273.15+\theta$ °C). Η θερμοκρασία του manifold είναι αυτή που έχει το όργανο και είναι πάντα σταθερή στους 40 °C

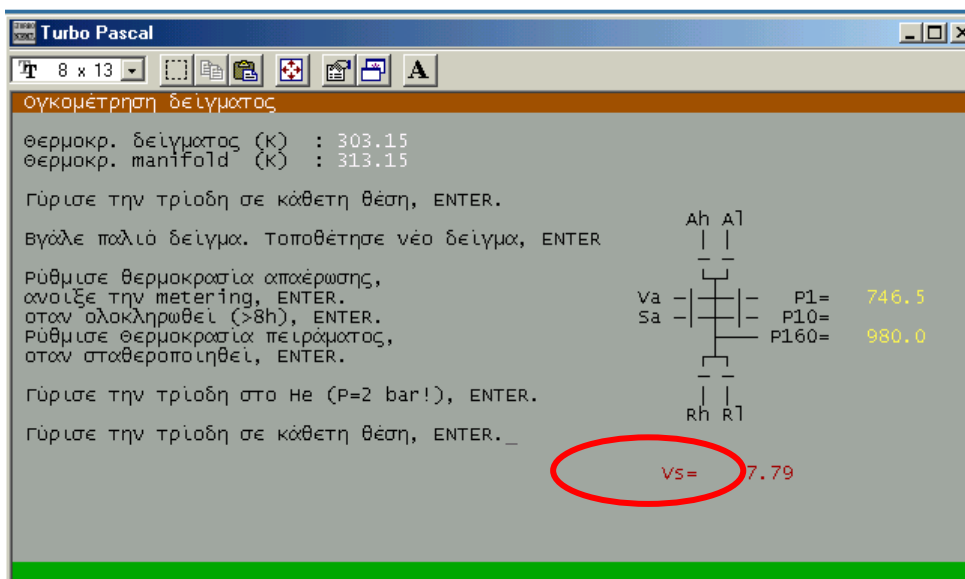


Ακολουθώντας τα βήματα της διαδικασίας γυρνάμε την τρίοδη σε κάθετη θέση όπου ανοίγουν όπως φαίνεται παραπάνω οι βαλβίδες Ah, Al, Sa, Rl και Rh προκειμένου να αδειάσουν οι βαλβίδες από το αέριο που έχουν κρατημένο μέσα στο όργανο. Ακολουθούμε τα βήματα κανονικά ώσπου να πέσει η πίεση στο P1 στο μηδέν όπου και πατάμε ENTER. Τότε φτάνουμε στο στάδιο που πρέπει να γυρίσουμε την τρίοδη στο He για να ξεκινήσει το

πρόγραμμα να υπολογίσει τον όγκο του δείγματος. Εδώ πατάμε δυο (2) φορές το ENTER για να ξεκινήσει. Η μέγιστη πίεση που φτάνει το όργανο για την ογκομέτρηση είναι 800mbar και φαίνεται στην P1.

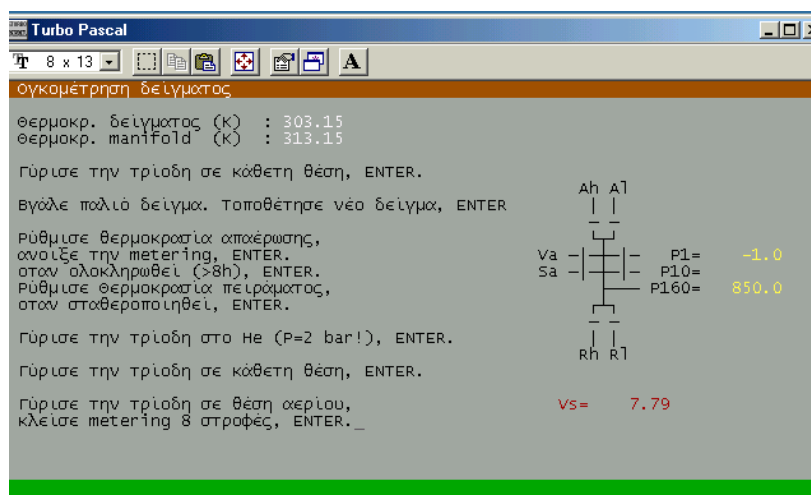


Ο υπολογισμένος όγκος φαίνεται στην οθόνη του μενού κάτω δεξιά. Την τιμή αυτήν την καταγράφουμε γιατί θα την εισάγουμε στο υπολογιστικό πρόγραμμα του οργάνου (αρχείο Excel). **Προσοχή γιατί είναι το μοναδικό σημείο που εμφανίζεται.**

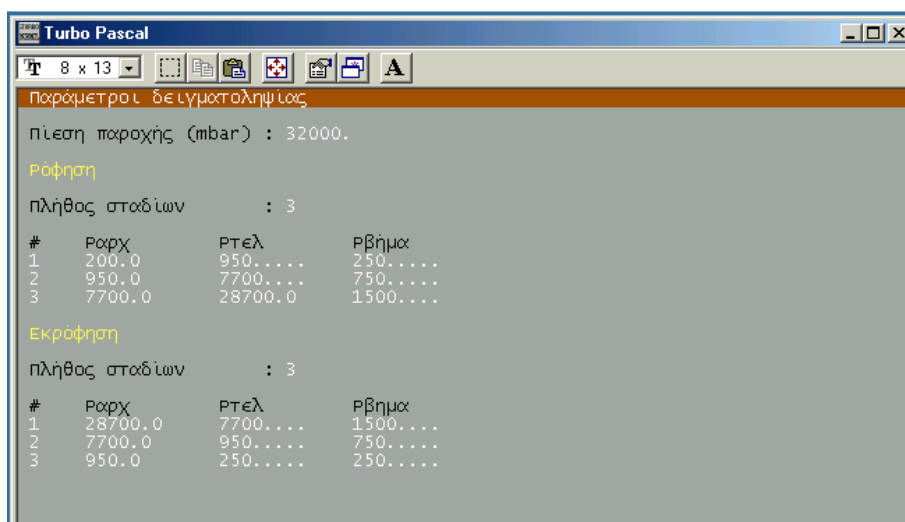


Μόλις τελειώσει η διαδικασία της ογκομέτρησης συνεχίζουμε αντίστροφα πλέον προκειμένου να ετοιμάσουμε το όργανο για την αυτόματη μέτρηση, ακολουθώντας τα βήματα του προγράμματος.

Η metering που αναφέρεται 2 φορές στη διαδικασία της ογκομέτρησης είναι μια στρόφιγγα δίπλα στο δοχείο του δείγματος η οποία επιτρέπει με αργό ή γρήγορο ρυθμό την εκκένωση των σωλήνων.



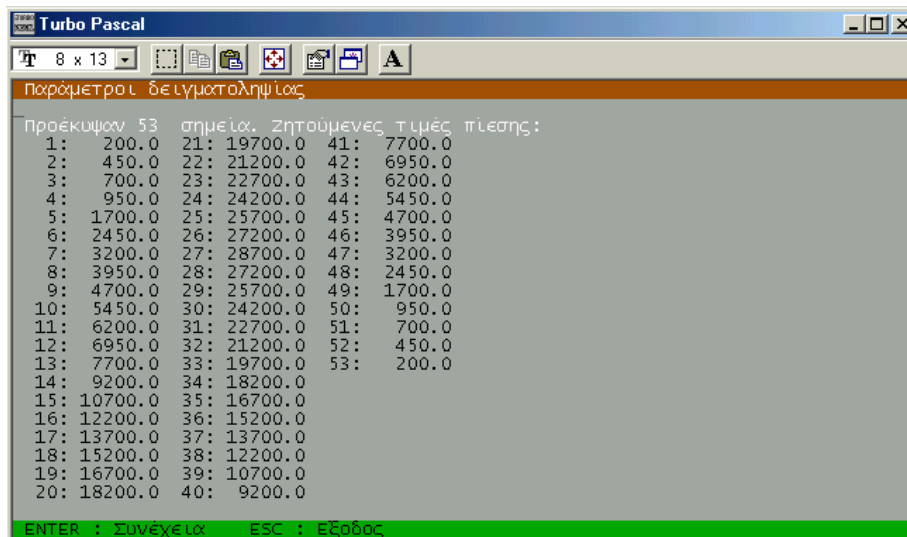
Το επόμενο βήμα μετά την ογκομέτρηση είναι η εισαγωγή των παραμέτρων που θέλουμε για την διαδικασία της δειγματοληψίας (αυτόματης μέτρησης)



- Πίεση παροχής: Είναι η πίεση που έχει η μπουκάλα παροχής του υδρογόνου σε mbar
- Ρόφηση-Εκρόφηση: Εμφανίζει τα στάδια που θέλουμε να κάνει το όργανο τη μέτρηση μας το οποίο εξαρτάται από το βήμα που θέλουμε να ανεβαίνει και σε τι πιέσεις θέλουμε να

πάμε. Τα στάδια μπορεί να είναι από ένα (1) έως τρία (3). Ενδεικτικά στην παραπάνω εικόνα εμφανίζονται 3 στάδια.

Τα σημεία που προκύπτουν συνολικά εμφανίζονται με το πάτημα ENTER ως εξής:



```
Turbo Pascal
8 x 13
Παράμετροι δείγματοληψίας
Πρόεγκυβων 53 σημεία. Ζητούμενες τιμές πίεσης:
1: 200.0 21: 19700.0 41: 7700.0
2: 450.0 22: 21200.0 42: 6950.0
3: 700.0 23: 22700.0 43: 6200.0
4: 950.0 24: 24200.0 44: 5450.0
5: 1700.0 25: 25700.0 45: 4700.0
6: 2450.0 26: 27200.0 46: 3950.0
7: 3200.0 27: 28700.0 47: 3200.0
8: 3950.0 28: 27200.0 48: 2450.0
9: 4700.0 29: 25700.0 49: 1700.0
10: 5450.0 30: 24200.0 50: 950.0
11: 6200.0 31: 22700.0 51: 700.0
12: 6950.0 32: 21200.0 52: 450.0
13: 7700.0 33: 19700.0 53: 200.0
14: 9200.0 34: 18200.0
15: 10700.0 35: 16700.0
16: 12200.0 36: 15200.0
17: 13700.0 37: 13700.0
18: 15200.0 38: 12200.0
19: 16700.0 39: 10700.0
20: 18200.0 40: 9200.0
ENTER : Συνέχεια ESC : Εξόδος
```

Τέλος συμπληρώνουμε τις παραμέτρους που εμφανίζονται στην τελευταία εικόνα όπως είναι

- a) Μάζα δείγματος (gr)
- b) Αέριο δοκιμής
- c) Κωδικός δείγματος
- d) Σχόλια
- e) Χειριστής
- f) Όνομα αρχείου και
- g) Max χρόνος ισορροπίας: ο χρόνος που παραμένει το πρόγραμμα σε ένα σημείο ώσπου να ισορροπήσει (sec)

Με το πέρας της εισαγωγής των παραμέτρων πατάμε 2 φορές το ENTER και ξεκινάει η διαδικασία μέτρησης.

