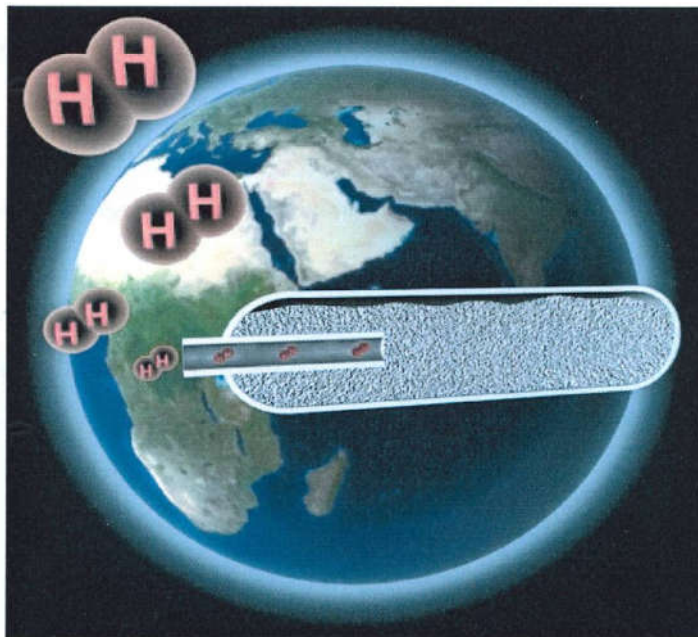


## ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Ανάπτυξη και Χαρακτηρισμός του Ψευδοδοιαδικού Συστήματος  
Μεταλλικών Υδριδίων  $\text{TiMn}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{V}_{0.4}$ ,  $\text{TiMn}_{0.1}\text{Fe}_{0.2}\text{V}_{0.7}$  και  
 $\text{Ti}_{0.4}\text{Zr}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{V}_{0.4}$ .

Κουλτούκης Δ. Ευάγγελος



A.E.M. 712

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ

Ευστάθιος Σ. Κικκινίδης, Αναπληρωτής Καθηγητής

ΚΟΖΑΝΗ 2010

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, που εκπονήθηκε στο εργαστήριο Τεχνολογίας Περιβάλλοντος του τμήματος Μηχανολόγων Μηχανικών, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους βοήθησαν για τη διεκπεραίωσή της. Πιο συγκεκριμένα, θα ήθελα να ευχαριστήσω την επίκουρη καθηγήτρια κ. Ελένη Παυλίδου του τμήματος Φυσικής του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης για την υποστήριξή της στην χρήση της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης, καθώς επίσης και τον κ. Γκκόκα Μαργαρίτη για τη βοήθειά του στις μετρήσεις περίθλασης ακτινών X των δειγμάτων μας.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον κ. Σοφοκλή Μακρίδη για την καθοδήγηση και την εμπιστοσύνη που μου έδειξε, καθώς επίσης και για τις γνώσεις που μου πρόσφερε καθ' όλη τη διάρκεια της διπλωματικής μου εργασίας. Ευχαριστώ επίσης και τον κ. Ευστάθιο Κικκινίδη που μου έδωσαν την ευκαιρία να συμμετέχω στο XXV Πανελλήνιο Συνέδριο Φυσικής Στερεάς Κατάστασης και Επιστήμης Υλικών, το οποίο πραγματοποιήθηκε στις 20-23 Σεπτεμβρίου 2009 στο Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, με την παρουσίαση poster (E.D. Kouloukris, S.S. Makridis, E. Pavlidou, A. Ioannidou and E. S. Kikkinides, "Hydrogen Storage in the Pseudobinary System of  $TiMn_{0.4}Fe_{0.2}V_{0.4}$ ,  $TiMn_{0.1}Fe_{0.2}V_{0.7}$  and  $Ti_{0.4}Zr_{0.6}Mn_{0.4}Fe_{0.2}V_{0.4}$ ").

Τέλος, δεν θα μπορούσα να μην ευχαριστήσω τους συναδέλφους και συμφοιτητές μου Τζουλιάννα Κράια, Νικία Μπατσούλη, Θανάση Αθανασιάδη, καθώς επίσης και την Αλεξάνδρα Ιωαννίδου, υποψήφια διδάκτορα, για την ηθική και υλικοτεχνική υποστήριξη και για τη βοήθεια τους όποτε τη χρειαζόμουν.

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΕΙΚΟΝΩΝ .....	4
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΠΙΝΑΚΩΝ .....	6
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	7
2. ΓΕΝΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ .....	10
2.1. Φυσικές ιδιότητες.....	10
2.2. Χημικές ιδιότητες.....	11
3. ΤΟ ΥΔΡΟΓΟΝΟ ΩΣ ΦΟΡΕΑΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΚΑΙ ΧΡΗΣΕΙΣ ΤΟΥ .....	13
4. ΟΙΚΟΝΟΜΙΑ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ.....	14
5. ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ.....	16
5.1 Πλεονεκτήματα υδρογόνου.....	16
5.2 Μειονεκτήματα υδρογόνου .....	17
6. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ .....	19
7. ΧΡΗΣΕΙΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ.....	22
8. ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ .....	25
9. ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΥΔΡΙΔΙΑ.....	26
9.1 Γενικά.....	26
9.2 Θερμοδυναμικές ιδιότητες των υδριδίων.....	27
9.3 Γενικές ομάδες Μεταλλικών Υδριδίων.....	29
9.4 Απορρόφηση υδρογόνου από τα μέταλλα.....	30
9.5 Βασικές δομές στις οποίες κρυσταλλώνονται τα μεταλλικά υδρίδια.....	33
10. ΔΙΑΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΤΥΠΟΥ AB.....	35
11. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ ΜΕΛΕΤΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ.....	39
11.1 Περίθλαση ακτίνων X (XRD) και ανάλυσή τους μέσω της μεθόδου Rietveld.....	39
11.2 Ηλεκτρονική μικροσκοπία SEM/Χημική ανάλυση EDAX.....	43
11.3 Διάταξη μέτρησης αποθήκευσης υδρογόνου (Ποροσίμετρο).....	46
12. ΣΥΝΘΕΣΗ, ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ .....	48
12.1 Χημική σύσταση και στοιχειομετρία.....	49
12.2 Παρασκευή των ενώσεων $TiMn_{0.4}Fe_{0.2}V_{0.4}$ , $TiMn_{0.1}Fe_{0.2}V_{0.7}$ και $Ti_{0.4}Zr_{0.6}Mn_{0.4}Fe_{0.2}V_{0.4}$ .....	51
12.3 Μελέτη και χαρακτηρισμός των ενώσεων.....	53
12.4 Διεργασίες υδρογόνωσης των δειγμάτων.....	63
13. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	72
ΑΝΑΦΟΡΕΣ.....	73
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α.....	75
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β.....	77

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1. Απεικόνιση του ατόμου Υδρογόνου συγκριτικά με το μοντέλο του Bohr [5] .....	10
Εικόνα 2. Ο Κύκλος του Υδρογόνου .....	14
Εικόνα 3. Κυψέλη καυσίμου .....	22
Εικόνα 4. Κόστος και χωρητικότητα διαφόρων μεθόδων αποθήκευσης υδρογόνου.....	25
Εικόνα 5. Χαρακτηριστική καμπύλη P-C-T για μια διαμεταλλική ένωση [13] .....	28
Εικόνα 6. Χαρακτηριστική καμπύλη P-C-T απορρόφησης/εκρόφησης Η διαμεταλλικών ενώσεων.....	29
Εικόνα 7. Δυναμική Ενέργεια Υδρογόνου συναρτήσει της απόστασής του από καθαρή επιφάνεια μετάλλων. ....	31
Εικόνα 8. Θέση του ατομικού Υδρογόνου μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα [13].....	32
Εικόνα 9. Καμπύλες Van't Hoff μερικών υδριδίων. ....	32
Εικόνα 10. Κρυσταλλική δομή του κυβικού TiNi (ωστενίτης) και του μονοφασικού TiNi (mastensite) [13].....	33
Εικόνα 11. Κατάταξη του ατόμου Α στην φάση Laves (αριθμός συνδιάταξης = 16). Οι μεγάλες και οι μικρές σφαίρες αντιπροσωπεύουν τα άτομα Α και Β, αντίστοιχα [13].....	33
Εικόνα 12. Κρυσταλλική δομή κραμάτων τύπου AB <sub>5</sub> (CaCu <sub>5</sub> ). Οι μεγάλες και οι μικρές σφαίρες αντιπροσωπεύουν τα άτομα Α και Β, αντίστοιχα [13].....	33
Εικόνα 13. Κρυσταλλική δομή της ένωσης TiNiH. Οι δυο οκταεδρικές θέσεις που καταλήφθηκαν από το υδρογόνο είναι εμφανείς [13].....	34
Εικόνα 14. Κρυσταλλική δομή των υδριδίων τύπου AB <sub>5</sub> . Τα μεγάλα άτομα αντιστοιχούν στο Α και τα μικρά στο Β. Οι θέσεις που καταλήφθηκαν από το υδρογόνο απεικονίζονται στο σχήμα σαν τετράεδρα: 6m, 12n, 12o, 4h σύμφωνα με την περιγραφή Wyckoff [13].....	34
Εικόνα 15. Κρυσταλλική δομή τύπου CsCl του TiFe. Το υδρογόνο τοποθετείται στο κέντρο του οκτάεδρου με 4 άτομα του Ti στη βάση και 2 άτομα του Fe στις κορυφές [18] .....	35
Εικόνα 16. Ισόθερμες καμπύλες πίεσης – συγκέντρωσης για ιδανικά συστήματα μεταλλοϋδριδίων [19].....	36
Εικόνα 17. Καμπύλες P-C-T του Ti <sub>1-x</sub> Zr <sub>x</sub> Fe της εκρόφησης υδρογόνου σε θερμοκρασία 30°C [18] .....	36
Εικόνα 18. Γραφική αναπαράσταση της περίθλασης ακτινών Χ στο πλέγμα .....	40
Εικόνα 19. Γραφική αναπαράσταση λειτουργίας ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM).....	44
Εικόνα 20. Σύγκριση δυο τεχνικών της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (SEM) [22].....	45
Εικόνα 21. Διάταξη Ποροσίμετρου.....	47
Εικόνα 22. Κώδικας για τη φύλαξη των πρώτων υλών σε συνθήκες αδρανούς ατμόσφαιρας ..	48
Εικόνα 23. Ζυγός ακριβείας (4 δεκαδικών) της εταιρίας Precisa, μοντέλο XT220A. Φωτογραφία από το Εργαστήριο Τεχνολογίας Περιβάλλοντος, Π.Δ.Μ. ....	49
Εικόνα 24. "Πολυσυσκευή τήξης βολταϊκού τόξου για απότομη στερεοποίηση λιωμένου κράματος", Αριθμός Πατέντας, 20060100532, 22 Σεπτεμβρίου 2006.....	52
Εικόνα 25. Ειδική διάταξη πλανητικού σφαιρόμυλου υψηλής ενέργειας .....	53
Εικόνα 26. Διάγραμμα ανάλυσης Rietveld των ακτινών Χ (XRD) για τις ενώσεις TiMn <sub>0,4</sub> Fe <sub>0,2</sub> V <sub>0,4</sub> , TiMn <sub>0,1</sub> Fe <sub>0,2</sub> V <sub>0,7</sub> και Ti <sub>0,4</sub> Zr <sub>0,6</sub> Mn <sub>0,4</sub> Fe <sub>0,2</sub> V <sub>0,4</sub> , αντίστοιχα. ....	53
Εικόνα 27. Συγκριτικό διαγραμμάτων περίθλασης ακτινών Χ για το δείγμα TiMn <sub>0,4</sub> Fe <sub>0,2</sub> V <sub>0,4</sub> και του υδρογονωμένου του .....	55
Εικόνα 28. Συγκριτικό διαγραμμάτων περίθλασης ακτινών Χ για το δείγμα TiMn <sub>0,1</sub> Fe <sub>0,2</sub> V <sub>0,7</sub> και του υδρογονωμένου του .....	55
Εικόνα 29. Συγκριτικό διαγραμμάτων περίθλασης ακτινών Χ για το δείγμα Ti <sub>0,4</sub> Zr <sub>0,6</sub> Mn <sub>0,4</sub> Fe <sub>0,2</sub> V <sub>0,4</sub> και του υδρογονωμένου του .....	56
Εικόνα 30. Διάγραμμα ακτινών Χ (XRD) για τις ενώσεις TiMn <sub>0,4</sub> Fe <sub>0,2</sub> V <sub>0,4</sub> -H, TiMn <sub>0,1</sub> Fe <sub>0,2</sub> V <sub>0,7</sub> -H και Ti <sub>0,4</sub> Zr <sub>0,6</sub> Mn <sub>0,4</sub> Fe <sub>0,2</sub> V <sub>0,4</sub> -H, αντίστοιχα.....	56
Εικόνα 31. Πλήρες Πλάτος στο Μισό Ύψος (FWHM) της θεωρητικής ανάλυσης Rietveld του κράματος TiMn <sub>0,4</sub> Fe <sub>0,2</sub> V <sub>0,4</sub> , για τις φάσεις Im3m και C14, αντίστοιχα.....	58

Εικόνα 32. Σχήμα των κορυφών για την κάθε φάση του δείγματος της ανάλυσης Rietveld, του δείγματος $TiMn_{0.4}Fe_{0.2}V_{0.4}$ .....	58
Εικόνα 33. Πλήρες Πλάτος στο Μισό Ύψος (FWHM) της θεωρητικής ανάλυσης Rietveld του κράματος $TiMn_{0.1}Fe_{0.2}V_{0.7}$ , για τις φάσεις Im3m και C14, αντίστοιχα.....	58
Εικόνα 34. Σχήμα των κορυφών για την κάθε φάση του δείγματος της ανάλυσης Rietveld, του δείγματος $TiMn_{0.1}Fe_{0.2}V_{0.7}$ .....	59
Εικόνα 35. Πλήρες Πλάτος στο Μισό Ύψος (FWHM) της θεωρητικής ανάλυσης Rietveld του κράματος $Ti_{0.4}Zr_{0.6}Mn_{0.4}Fe_{0.2}V_{0.4}$ , για τις φάσεις Im3m, C14 και C15, αντίστοιχα. ....	59
Εικόνα 36. Σχήμα των κορυφών για την κάθε φάση του δείγματος της ανάλυσης Rietveld, του δείγματος $Ti_{0.4}Zr_{0.6}Mn_{0.4}Fe_{0.2}V_{0.4}$ .....	59
Εικόνα 37. Εικόνα SEM για το κράμα $TiMn_{0.4}Fe_{0.2}V_{0.4}$ .....	60
Εικόνα 38. Εικόνα SEM για το κράμα $TiMn_{0.1}Fe_{0.2}V_{0.7}$ .....	61
Εικόνα 39. Εικόνα SEM για το κράμα $Ti_{0.4}Zr_{0.6}Mn_{0.4}Fe_{0.2}V_{0.4}$ .....	61
Εικόνα 40. Εικόνες SEM ανάλυσης σύστασης (mapping) για την ένωση $TiMn_{0.1}Fe_{0.2}V_{0.7}$ .....	62
Εικόνα 41. Καμπύλη κινητικής κατά τον κύκλο ενεργοποίησης του κράματος $TiMn_{0.4}Fe_{0.2}V_{0.4}$ .....	64
Εικόνα 42. Κινητικές απορρόφησης του κράματος $TiMn_{0.1}Fe_{0.2}V_{0.7}$ .....	66
Εικόνα 43. Ισόθερμες καμπύλες Πίεσης – Συγκέντρωσης για το δείγμα α) $TiMn_{0.4}Fe_{0.2}V_{0.4}$ , β) $TiMn_{0.1}Fe_{0.2}V_{0.7}$ και γ) $Ti_{0.4}Zr_{0.6}Mn_{0.4}Fe_{0.2}V_{0.4}$ .....	67
Εικόνα 44. Ισόθερμες καμπύλες Πίεσης – Συγκέντρωσης απορρόφησης για το δείγμα $TiMn_{0.4}Fe_{0.2}V_{0.4}$ .....	69
Εικόνα 45. Περιοχή πίεσης ισορροπίας των ισόθερμων απορρόφησης για το δείγμα $TiMn_{0.4}Fe_{0.2}V_{0.4}$ και διάγραμμα Van't Hoff.....	70

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1. Τα διαμεταλλικά υλικά $AB_5$ , $AB_2$ , $AB$ , $A_2B$ και $bcc$ και οι ιδιότητες αποθήκευσης υδρογόνου αυτών .....	30
Πίνακας 2. Περιεχόμενο σε υδρογόνο διαφόρων μέσων αποθήκευσης .....	38
Πίνακας 3. Χαρακτηριστικά της δομής των ενώσεων $TiMn_{0.4}Fe_{0.2}V_{0.4}$ , $TiMn_{0.1}Fe_{0.2}V_{0.7}$ και $Ti_{0.4}Zr_{0.6}Mn_{0.4}Fe_{0.2}V_{0.4}$ .....	57
Πίνακας 4. Χαρακτηριστικά της δομής των ενώσεων $TiMn_{0.4}Fe_{0.2}V_{0.4}$ , $TiMn_{0.1}Fe_{0.2}V_{0.7}$ και $Ti_{0.4}Zr_{0.6}Mn_{0.4}Fe_{0.2}V_{0.4}$ .....	63
Πίνακας 5. Παράγοντες προσομοίωσης πολωνύμου $9^{00}$ βαθμού.....	71

# 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Μόλις το 1769, ο Βρετανός James Watt, κατοχύρωσε την πατέντα της πρώτης ατμομηχανής. Στην ουσία, τη χρονική αυτή περίοδο τοποθετείται και η απαρχή της βιομηχανικής επανάστασης στην Αγγλία που υποδηλώνει τη συστηματική εγκατάσταση και λειτουργία της εργοστασιακής βιομηχανίας. Το 1807 για πρώτη φορά εισάγεται στη Φυσική η έννοια και ο ορισμός της ενέργειας ως φυσικού μεγέθους. Το 1829 στο Kentucky των ΗΠΑ, αναβλύζει η πρώτη πετρελαιοπηγή και τέλος το 1859 στη Πενσυλβάνια εξορύσσεται πετρέλαιο από βάθος 211 μέτρων με ρυθμό 20 βαρέλια ημερησίως [1].

Όπως φαίνεται από τις χρονολογίες που αναφέρθηκαν, το ενεργειακό πρόβλημα με τη μορφή που το ξέρουμε σήμερα, είναι σχετικά πρόσφατο και η ανθρωπότητα επί δύο περίπου αιώνες ζούσε και καταναλώνει ενέργεια χωρίς τον παραμικρό ενδοιασμό. Γύρω στη δεκαετία του 1960-70 όμως, άρχισε πλέον να γίνεται εμφανές πρώτον ότι, τα ορυκτά καύσιμα, ο άνθρακας και το πετρέλαιο έχουν πεπερασμένα αποθέματα και δεύτερον ότι, η καύση τους προξενεί ανεπανόρθωτες αλλοιώσεις στο κλίμα και κατ' επέκταση στη μορφή του πλανήτη [1]. Επιπλέον, αναπόφευκτο γεγονός ήταν και η αύξηση του πληθυσμού του πλανήτη, αφού ειδικά μετά το τέλος του 2<sup>ου</sup> Παγκοσμίου Πολέμου, τα διάφορα τεχνολογικά επιτεύγματα άρχισαν να κάνουν τις συνθήκες διαβίωσης πολύ καλύτερες. Από την άλλη όμως, η αύξηση της ζήτησης ενέργειας άρχισε να μην είναι γραμμική συνάρτηση της αύξησης του πληθυσμού. Έτσι, πολλοί ερευνητές και επιστήμονες υπολογίζουν πως σύντομα η ζήτηση σε ενέργεια θα υπερκαλύψει την προσφορά.

Μέχρι το τέλος του 20<sup>ου</sup> αιώνα, τα ευρωπαϊκά και τα άλλα βιομηχανικά κράτη απολάμβαναν φθηνό και άφθονο ενεργειακό εφοδιασμό. Οι εύκολα διαθέσιμοι ενεργειακοί πόροι, η ανυπαρξία περιορισμών για το διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>) και οι πιέσεις των δυνάμεων της αγοράς κατέστησαν τα βιομηχανικά κράτη εξαρτημένα από τα ορυκτά καύσιμα και υποβάθμισαν το ενδιαφέρον για καινοτομία και επενδύσεις σε νέες ενεργειακές τεχνολογίες. Μόλις πρόσφατα αναγνωρίστηκε η ανάγκη προώθησης των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, δεδομένου ότι η εκμετάλλευσή τους συμβάλλει στον μετριασμό της αλλαγής του κλίματος μέσω της μείωσης των εκπομπών αερίων θερμοκηπίου, στη βιώσιμη ανάπτυξη, στην ασφάλεια του εφοδιασμού και στην ανάπτυξη μιας βιομηχανίας βασιζόμενης στη γνώση η οποία δημιουργεί θέσεις απασχόλησης, οικονομική μεγέθυνση, ανταγωνιστικότητα, περιφερειακή και αγροτική ανάπτυξη [2].

Το 1997, η Ευρωπαϊκή Ένωση έθεσε τον στόχο να ανέλθει σε 12% το μερίδιο που καταλαμβάνουν οι ανανεώσιμες πηγές στην ακαθάριστη εσωτερική κατανάλωση ενέργειας μέχρι το 2010, δηλαδή να διπλασιάσει το μερίδιο των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας σε σύγκριση με το 1997. Έκτοτε, το μερίδιο των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας έχει αυξηθεί κατά 55% σε απόλυτα ενεργειακά μεγέθη. Παρά την πρόοδο αυτή, από τις πρόσφατες προγνώσεις προκύπτει ότι δεν θα επιτευχθεί ο στόχος του 12%, ενώ δεν αποτελεί ενθαρρυντικό γεγονός ότι η παραπάνω πρόοδος είναι αποτέλεσμα των προσπαθειών μερικών μόνον κρατών μελών [2].

Στο 'Χάρτη πορείας για τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας' που έχει ανακοινώσει η Ευρωπαϊκή Ένωση, παρουσιάζεται η μακροπρόθεσμη στρατηγική της στον τομέα των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας. Με τη στρατηγική αυτή επιδιώκεται να επιτευχθεί ο διττός στόχος της μεγαλύτερης ασφάλειας του ενεργειακού εφοδιασμού και της μείωσης των εκπομπών αερίων θερμοκηπίου. Η ανάλυση του μεριδίου των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας στο συνολικό ενεργειακό μείγμα καθώς και η πρόοδος που έχει συντελεστεί την τελευταία δεκαετία δείχνουν ότι οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας μπορούν να αξιοποιηθούν περισσότερο και καλύτερα. Στο χάρτη πορείας, η ΕΕ προτείνει να καθοριστεί ως δεσμευτικός στόχος μερίδιο 20% των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας στην κατανάλωση ενέργειας της ΕΕ για το 2020 καθώς και ένας ελάχιστος δεσμευτικός στόχος ύψους 10% για τα βιοκαύσιμα [3].

Η Ευρώπη χρειάζεται μια καθαρή, ασφαλή, αξιόπιστη και σίγουρη παροχή ενέργειας που να μπορεί να στηρίζει μια βιώσιμη υψηλή ποιότητα ζωής. Η μελλοντική παροχή ενέργειας θα πρέπει να ελαττώσει τις συνέπειες αλλαγής του κλίματος, χωρίς να παράγει βλαβερές εκπομπές, και βοηθώντας στη μείωση της εξάρτησης της Ευρώπης από εισαγόμενες πηγές ενέργειας [4].

Η απομάκρυνση της Ευρώπης από την εξάρτησή της του 20ου αιώνα σε ορυκτά καύσιμα προς μια εποχή που θα κινείται με υδρογόνο και ηλεκτρική ενέργεια θα απαιτήσει προσεκτικό στρατηγικό σχεδιασμό. Θα χρειαστεί μια σταδιακή μετάβαση και έχει σχεδιαστεί ένας προκαταρκτικός ευρωπαϊκός χάρτης για την παραγωγή και διανομή του υδρογόνου – καθώς και των στοιχείων καυσίμου και των συστημάτων υδρογόνου – με στόχο τη μετάβαση σε μια οικονομία με βάση το υδρογόνο ως το 2050 [4].

Ο συνδυασμός υδρογόνου και ηλεκτρικής ενέργειας αντιπροσωπεύει έναν πολλά υποσχόμενο τρόπο για την επίτευξη ενός μέλλοντος χωρίς εκπομπές που θα βασίζεται στη βιώσιμη ενέργεια. Ούτε το υδρογόνο, ούτε η ηλεκτρική ενέργεια είναι πρωτογενείς πηγές ενέργειας – όπως το κάρβουνο ή το φυσικό αέριο – είναι όμως φορείς ενέργειας.



Μαζί θα μπορούσαν να μας παρέχουν ένα δρόμο προς μια σταδιακή μετάβαση από μια οικονομία ορυκτών καυσίμων σε ένα ενεργειακό μέλλον ουσιαστικά χωρίς άνθρακα, χρησιμοποιώντας τη βασική αναδυόμενη τεχνολογία των στοιχείων καυσίμου για την μετατροπή μεταξύ υδρογόνου και ηλεκτρικής ενέργειας. Αυτό θα διευκολύνει την αυξανόμενη εισαγωγή των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, όπως η αιολική και η ηλιακή ενέργεια, και άλλων αποτελεσματικών τεχνολογιών ενέργειας ορυκτών καυσίμων με τεχνικές σύλληψης και αποθήκευσης διοξειδίου του άνθρακα [4].

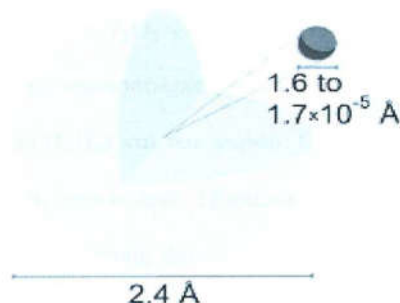
## 2. ΓΕΝΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

Η λέξη υδρογόνο προέρχεται από τις ελληνικές λέξεις «ὕδωρ» + «γεννώ», δηλαδή δηλώνει την βασική χημική ιδιότητά του να καίγεται σχηματίζοντας *ὕδωρ*, δηλαδή νερό. Το χημικό στοιχείο Υδρογόνο ( $H_2$ ) (ή ακριβέστερα διυδρογόνο, στη συνηθισμένη διατομική στοιχειακή του μορφή) είναι ένα άχρωμο, άοσμο, άγευστο, εξαιρετικά εύφλεκτο αμέταλλο διατομικό αέριο. Είναι επίσης, το ελαφρύτερο χημικό στοιχείο [5].

Το υδρογόνο είναι το πιο άφθονο χημικό στοιχείο και θεωρείται ότι αποτελεί το ~75% της μάζας του σύμπαντος. Τα άστρα της κύριας ακολουθίας αποτελούνται κυρίως από υδρογόνο σε κατάσταση πλάσματος. Ωστόσο, το στοιχειακό υδρογόνο (διυδρογόνο,  $H_2$ ) είναι σχετικά σπάνιο στη Γη και βιομηχανικά παράγεται από υδρογονάνθρακες, όπως το μεθάνιο και συνήθως καταναλώνεται επιτόπου, δηλαδή κοντά στη μονάδα παραγωγής του, κυρίως στην αναβάθμιση των ορυκτών καυσίμων (π.χ. με υδροπυρόλυση), στην παραγωγή αμμωνίας, που κυρίως προορίζεται για παραγωγή αζωτούχων λιπασμάτων και στην παρασκευή μαργαρίνης. Το υδρογόνο επίσης μπορεί εναλλακτικά να παραχθεί και με ηλεκτρόλυση νερού, αλλά η μέθοδος αυτή γενικά αποφεύγεται ως σημαντικά λιγότερο οικονομική [5].

### 2.1. Φυσικές ιδιότητες

Σε κανονικές συνθήκες το υδρογόνο έχει πυκνότητα  $0,0899 \text{ kg/m}^3$ , περίπου δέκα φορές μικρότερη από αυτή του αέρα και, για αυτό το λόγο, δεν βρίσκεται σε μεγάλες ποσότητες στην ατμόσφαιρα, αφού, σε συνδυασμό με τη μικρή του μάζα, μπορεί να διαφύγει από τις βαρυτικές δυνάμεις της Γης. Με εξαίρεση το ήλιο, το υδρογόνο έχει το χαμηλότερο σημείο βρασμού ( $20,268 \text{ K}$ ) και πήξεως ( $14,025 \text{ K}$ ). Το υδρογόνο σε υγρή φάση είναι άχρωμο σε μικρές ποσότητες αλλά ανοιχτό μπλε σε δείγματα με σημαντικό βάθος. Το στερεό υδρογόνο είναι επίσης άχρωμο [5].



Εικόνα 1. Απεικόνιση του ατόμου Υδρογόνου συγκριτικά με το μοντέλο του Bohr [5]

Στη φύση συναντώνται τρία διαφορετικά ισότοπα. Το ισότοπο που αποτελεί το 99,98% των ατόμων υδρογόνου ονομάζεται πρώτιο ( $^1\text{H}$ ) και αποτελείται από ένα πρωτόνιο και ένα ηλεκτρόνιο. Σε ποσοστό 0,02% συναντούμε ένα δεύτερο ισότοπο, το δευτέριο (ή  $^2\text{D}$ ) το οποίο αποτελείται από ένα πρωτόνιο, ένα νετρόνιο και ένα ηλεκτρόνιο. Το δευτέριο χρησιμοποιείται σε πλήθος επιστημονικών εφαρμογών. Τέλος, το τρίτο ισότοπο ονομάζεται τρίτιο (ή  $^3\text{T}$ ) αποτελούμενο από ένα πρωτόνιο, δύο νετρόνια και ένα ηλεκτρόνιο και αντιστοιχεί ένα σε 10000 άτομα υδρογόνου. Το τρίτιο είναι ραδιενεργό με χρόνο ημίσειας ζωής τα 12,4 χρόνια [5].

Κατά την κβαντομηχανική προσέγγιση, συνοπτικά, τα πρωτόνια των μορίων υδρογόνου περιβάλλονται από το ηλεκτρονικό νέφος δύο ηλεκτρονίων. Η πυκνότητα πιθανότητας αυτού του νέφους είναι αυξημένη στο χώρο μεταξύ των πρωτονίων έτσι, ώστε το καθένα να θωρακίζεται από το ομόσημο φορτίου του άλλου. Η κατάσταση αυτή προκύπτει από άρτια (συμμετρική) κυματοσυνάρτηση να περιγράφει την ηλεκτρονική κατανομή στο μόριο. Όμως η ολική κυματοσυνάρτηση του συστήματος του μορίου του υδρογόνου (ως γινόμενο της χωρικής και αυτής των spins) πρέπει να είναι αντισυμμετρική σαν συνέπεια της αρχής του Pauli. Η κυματοσυνάρτηση των spins, επομένως, πρέπει να είναι αντισυμμετρική, δηλαδή τα spins των ηλεκτρονίων του μορίου να είναι αντιπαράλληλα [5].

## 2.2. Χημικές ιδιότητες

Το αέριο υδρογόνο συνήθως δεν αντιδρά με άλλα χημικά σε θερμοκρασία δωματίου. Αυτό διότι ο δεσμός μεταξύ των ατόμων του είναι εξαιρετικά δυνατός και απαιτεί μεγάλες ποσότητες ενέργειας για να διασπαστεί ώστε τα ξεχωριστά πια άτομα να αντιδράσουν με άλλα στοιχεία ή ενώσεις. Ωστόσο θερμαινόμενο με φλόγα αντιδρά βίαια με το οξυγόνο του αέρα ώστε να δώσει νερό σύμφωνα με την αντίδραση:



Τα άτομα υδρογόνου σχηματίζουν ομοιοπολικούς δεσμούς εκτός μεταξύ τους και με τα άλλα στοιχεία, όπως στις ενώσεις του μεθανίου ( $\text{CH}_4$ ) και του νερού. Οι δεσμοί αυτοί δεν είναι πάντα ισχυροί αλλά σπάνε εύκολα όπως στην περίπτωση των οξέων. Παράδειγμα είναι το αιθανικό οξύ ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), ένα ασθενές οξύ. Διαλυόμενα σε νερό, ο ασθενής δεσμός του υδρογόνου σπάει, με το υδρογόνο να αφήνει πίσω το ηλεκτρόνιο του και να μετατρέπεται σε ιόν υδρογόνου ( $\text{H}^+$ ). Επίσης, το υδρογόνο σχηματίζει ιοντικούς δεσμούς, όπως για παράδειγμα στο  $\text{LiH}$  και τα άλλα υδρίδια μετάλλων [5].

Τέλος, το υδρογόνο μπορεί να σχηματίσει το λεγόμενο δεσμό υδρογόνου (hydrogen bond). Ο δεσμός αυτός γίνεται μόνο μεταξύ υδρογόνου και ενός ηλεκτραρνητικού στοιχείου, όπως: O, S, N, F ή Cl. Η ενέργεια του δεσμού αυτού είναι μικρή. Χαρακτηριστικότερο παράδειγμα αυτού αποτελεί το νερό όπου κάθε μόριο του -σε μη υψηλές θερμοκρασίες- συνδέεται με γειτονικά δημιουργώντας συμπλέγματα πολλών μορίων νερού. Ο δεσμός υδρογόνου κατά ένα μέρος οφείλεται σε δυνάμεις Van Der Waals ενώ έχουμε επιπρόσθεση δυνάμεων καθαρά χημικού δεσμού [5].

### 3. ΤΟ ΥΔΡΟΓΟΝΟ ΩΣ ΦΟΡΕΑΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΚΑΙ ΧΡΗΣΕΙΣ ΤΟΥ

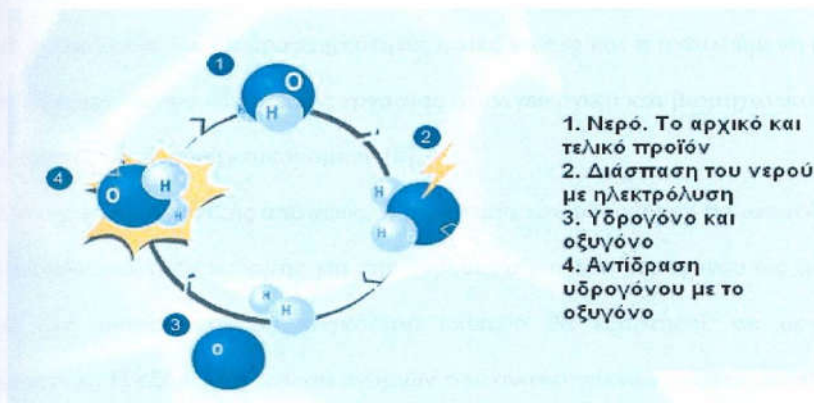
Το υδρογόνο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως φορέας ενέργειας, δηλαδή ως μια μορφή ενεργειακού νομίματος. Μάλιστα αυτή τη στιγμή γίνονται σημαντικές προσπάθειες, κυρίως στα ιδιαίτερα ανεπτυγμένα κράτη, για τη μετατροπή της προσαρμοσμένης στα συμβατικά καύσιμα υποδομής, σε υποδομή με βάση το υδρογόνο [5].

Χαρακτηριστικό παράδειγμα για το πώς το υδρογόνο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να παραχθεί ενέργεια είναι οι λεγόμενες κυψέλες καυσίμου (fuel cells), στοιχεία τα οποία χρησιμοποιούνται για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας με βάση το υδρογόνο. Επίσης, το υδρογόνο μπορεί να καεί για να παράγει θερμότητα, ή να κινεί στροβίλους, ή να χρησιμοποιηθεί σε κινητήρες εσωτερικής καύσης για κινητήρια ή ηλεκτρική ενέργεια. Εντούτοις, τα στοιχεία καυσίμου προσφέρουν μια πιο αποτελεσματική χρήση του υδρογόνου.

Αρχικά, η χρήση του υδρογόνου σε κινητήρες εσωτερικής καύσης μπορεί να παρέχει ένα σημαντικό μέσο για να καταστήσει δυνατή την εισαγωγή του υδρογόνου όσο θα ωριμάζει η τεχνολογία στοιχείων καυσίμου. Τελικά όμως, η ευρεία εισαγωγή των στοιχείων καυσίμου θα επιτρέψει την διάδοση της τοπικής (διανεμημένης) παραγωγής ενέργειας – ακόμα και σε οικιακό επίπεδο [6].

## 4. ΟΙΚΟΝΟΜΙΑ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

Με τον όρο «οικονομία υδρογόνου» ονομάζουμε την υποδομή για την κάλυψη ενεργειακών αναγκών της μελλοντικής κοινωνίας, βασισμένη στο υδρογόνο και περικλείει τις έννοιες της παραγωγής, της διανομής, της αποθήκευσης και της χρήσης του. Επιπλέον, αν η παραγωγή του βασιστεί σε ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, οι παραπάνω διαδικασίες αποτελούν μέρη μίας καθαρής από περιβαλλοντικές επιπτώσεις κυκλικής διαδικασίας, το λεγόμενο κύκλο του υδρογόνου [7].



Εικόνα 2. Ο Κύκλος του Υδρογόνου

Υπάρχουν αρκετές διαφορετικές προσεγγίσεις αυτή τη στιγμή για τη μορφή του δικτύου διανομής, το οποίο θα κατανέμει το υδρογόνο. Από αυτές, δύο βασικές αν και διαφορετικής νοοτροπίας μεταξύ τους είναι οι εξής: Η πρώτη προσέγγιση έχει μορφή παρόμοια με αυτή των σημερινών ηλεκτρικών δικτύων. Πολλές μονάδες παραγωγής υδρογόνου, ικανές να παράγουν μεγάλες ποσότητες υδρογόνου, είναι συνδεδεμένες μεταξύ τους με κατάλληλους αγωγούς. Μέρος του δικτύου θα αποτελούν και κέντρα ελέγχου διανομής του υδρογόνου. Αυτά τα κέντρα με τη σειρά τους θα αναλαμβάνουν την τροφοδότηση με υδρογόνο μικρότερων σταθμών ανεφοδιασμού [7].

Η δεύτερη προσέγγιση είναι μη κεντροποιημένη σε αντίθεση με τη προηγούμενη. Το υδρογόνο, σε αυτή την περίπτωση, παράγεται τοπικά στα κέντρα ανεφοδιασμών με κάποια κατάλληλη μέθοδο σε ποσότητες αρκετές, για να καλυφθεί η τοπική ζήτηση. Ένα βήμα παραπέρα είναι η παραγωγή κατευθείαν στο σημείο ζήτησης αν μιλάμε για οικιακή χρήση. Σημαντικό πλεονέκτημα της δεύτερης προσέγγισης ως προς την πρώτη είναι η ανεξαρτησία που αυτή προσφέρει. Δυσλειτουργία σε κάποιο σημείο του δικτύου

δεν θα επηρεάσει την ομαλή λειτουργία σε άλλα. Συνεπώς, ένα τέτοιο σύστημα θα συνεχίσει να λειτουργεί ικανοποιητικά και σε περιπτώσεις έκτακτης ανάγκης, όπως κάποια φυσική καταστροφή.

Η οικονομία υδρογόνου είναι μία ιδέα, η οποία ακόμα κι αν δεν υιοθετηθεί ποτέ θα έχει συντελέσει σε μεγάλο βαθμό στην κίνηση προς την εκμετάλλευση ανανεώσιμων και φιλικών προς το περιβάλλον πηγών ενέργειας και στην ανάπτυξη ανάλογων νέων τεχνολογιών [7].

Η οικονομία του υδρογόνου ενέχει σημαντικές αναπτυξιακές διαστάσεις και προοπτικές, κυρίως λόγω του τοπικού χαρακτήρα της παραγωγής ενέργειας (κατανεμημένα συστήματα), της τοπικής παραγωγής και επεξεργασίας πρώτων υλών (π.χ. βιομάζας) και της αξιοποίησης αποβλήτων και απορριμμάτων σε τοπικό επίπεδο. Οι δραστηριότητες αυτές καθώς και η απαιτούμενη ανάπτυξη δικτύων και υποδομών θα δημιουργήσουν νέες θέσεις εργασίας στον γεωργικό και βιομηχανικό τομέα, καθώς και πολλές ευκαιρίες ανάπτυξης τοπικών οικονομιών [8].

Από πολιτικής και κοινωνικής απόψεως, η οικονομία του υδρογόνου θα απαιτήσει ανάπτυξη των αναγκαίων τεχνολογιών και της υποδομής για την ευρεία χρήση του υδρογόνου ως φορέα ενέργειας. Η υλοποίηση αυτής της μετεξέλιξης σε παγκόσμιο επίπεδο θα εξαρτηθεί, σε μεγάλο βαθμό, από κυβερνητικές αποφάσεις. Η εξάρτηση των οικονομιών των αναπτυγμένων χωρών από άλλα κράτη- συχνά πολιτικά ασταθή-, η συνειδητοποίηση του συνολικού ή πραγματικού κόστους της χρήσης ορυκτών καυσίμων, η συνειδητοποίηση των κλιματικών αλλαγών και η ενεργοποίηση της κοινής γνώμης και του ιδιωτικού τομέα (σε επενδύσεις) θα συμβάλουν προς αυτή την κατεύθυνση [8].

## 5. ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

### 5.1 Πλεονεκτήματα υδρογόνου

Το ότι υπάρχει ένας σαφής προσανατολισμός προς την κατεύθυνση του υδρογόνου δεν είναι τυχαίο:

- Από άποψη ρύπων, είναι το τέλειο καύσιμο.

Εφόσον το CO<sub>2</sub> είναι το κύριο αέριο του φαινομένου του θερμοκηπίου και οι εκπομπές CO<sub>2</sub> και άλλων ρύπων κατά την καύση του είναι μηδενικές, δεν επιβαρύνει το περιβάλλον (επίτευξη του στόχου για αυτοκίνητο μηδενικών ρύπων) [9].

- Δυνατότητα αποθήκευσης της ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές (ΑΠΕ).

Η μετατροπή όλης ή της επιπλέον ενέργειας που θα παράγεται από αιολικές ή φωτοβολταϊκές πηγές σε υδρογόνο, μπορεί να εξομαλύνει την αστάθεια παροχής των πηγών αυτών και τον συγχρονισμό τους με τη ζήτηση [9].

- Πλήρης εκμετάλλευση της θερμογόνου του δύναμης.

Αν χρησιμοποιείται για εφαρμογές θέρμανσης, μπορεί να γίνει πλήρης εκμετάλλευση της θερμότητας που απελευθερώνεται κατά την καύση του (όπως μπορεί να γίνει και με το φυσικό αέριο) με συμπίκνωση του ατμού των καυσαερίων. Στους λέβητες πετρελαίου, αναγκάζομαστε να κρατάμε την θερμοκρασία των αποβαλλόμενων καυσαερίων σε ψηλές τιμές (>200 C) για να αποφύγουμε το σχηματισμό διαβρωτικού θεικού οξέος στα τοιχώματα από το θείο που περιέχει το πετρέλαιο [9].

- Μεγάλη τιμή πυκνότητας ενέργειας ανά μονάδα βάρους.

Το υδρογόνο έχει το υψηλότερο ενεργειακό περιεχόμενο ανά μονάδα βάρους από οποιοδήποτε άλλο γνωστό καύσιμο (120,7 kJ/gr) και περίπου τρεις φορές μεγαλύτερο από αυτό της συμβατικής βενζίνης [5].

- Δεν είναι τοξικό σε περίπτωση διαρροής [9].
- Η παραγωγή του μπορεί να γίνει στη χώρα κατανάλωσης.

σε αντίθεση με τα ορυκτά καύσιμα, που τα κοιτάσματά τους είναι συγκεντρωμένα σε συγκεκριμένες περιοχές της γης [9].



## 5.2 Μειονεκτήματα υδρογόνου

Ωστόσο, υπάρχουν και μειονεκτήματα στη χρήση του υδρογόνου ως καυσίμου, τα περισσότερα από τα οποία σχετίζονται με την ελλειπή σημερινή υποδομή και αποτελούν κυρίως τεχνικά προβλήματα τα οποία αναζητούν λύση.

- Η αποθήκευση του.

Δεδομένου του ότι το υδρογόνο είναι πολύ ελαφρύ, η συμπίεση μεγάλης ποσότητας σε μικρού μεγέθους δεξαμενή είναι δύσκολη λόγω των υψηλών πιέσεων που χρειάζονται για να επιτευχθεί η υγροποίηση [5].

- Προέλευση της ενέργειας που δαπανάται για την παραγωγή του.

Αν, για παράδειγμα, χρησιμοποιηθεί ενέργεια προερχόμενη από ανθρακούχα ορυκτά, το συνολικό περιβαλλοντολογικό όφελος είναι πρακτικά αρνητικό (συνυπολογίζοντας και την ενέργεια συμπίεσης/διαχείρισης) [5]. Για να μη συμβάλλει όμως στο φαινόμενο του θερμοκηπίου το χρησιμοποιούμενο υδρογόνο πρέπει να παράγεται από ανανεώσιμες πηγές ή πρώτες ύλες. Για παράδειγμα, από πλεονάζουσα ηλεκτρική ισχύ παραγόμενη από ανεμογεννήτριες ή φωτοβολταϊκά, από βιομάζα μέσω ενδιάμεσων προϊόντων όπως η βιο-αιθανόλη, το βιοαέριο, η μεθανόλη, κτλ. Κατάλληλες πηγές βιομάζας αποτελούν τα ενεργειακά φυτά και δένδρα, κατάλοιπα καλλιεργειών και αγροτοβιομηχανιών, κατάλοιπα δασικών εκμεταλλεύσεων, απόβλητα ζώων καθώς και αστικά και βιομηχανικά απόβλητα [8].

- Η έλλειψη οργανωμένου δικτύου διανομής του.

- Η τιμή του είναι σχετικά υψηλή σε σύγκριση με αυτή της βενζίνης ή του πετρελαίου.

Η περισσότερο διαδεδομένη λόγω χαμηλού κόστους μέθοδος παραγωγής υδρογόνου αυτή τη στιγμή είναι η μετατροπή του φυσικού αερίου. Ωστόσο όσο εξελίσσονται και άλλες μέθοδοι, όπως η μετατροπή της αιολικής ενέργειας, το κόστος θα συνεχίσει να μειώνεται [10].

- Ασφάλεια.

Αν και στις περισσότερες των περιπτώσεων το υδρογόνο θεωρείται περισσότερο ασφαλές από οποιοδήποτε άλλο καύσιμο, κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες μπορεί να γίνει εξαιρετικά επικίνδυνο [10].

- Η αυξημένη τιμή των κυψέλων καυσίμου με τις οποίες αυτή τη στιγμή γίνεται η μεγαλύτερη εκμετάλλευση του υδρογόνου ως καύσιμο.

Επιπλέον η τεχνολογία τους δε μπορεί να θεωρηθεί ολοκληρωτικά αξιόπιστη αφού προς το παρόν υπάρχουν αρκετά τεχνικά προβλήματα τα οποία αναζητούν αξιόπιστες λύσεις. Κυψέλες προσανατολισμένες για οικιακή και μεταφορική χρήση χαρακτηρίζονται από μικρή ανοχή σε καύσιμα μη υψηλής καθαρότητας. Αυτό με τη σειρά του αυξάνει το κόστος παραγωγής του καυσίμου. Κυψέλες καυσίμου προσανατολισμένες για βιομηχανική χρήση πάλι χαρακτηρίζονται από πολύ υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας [10].

## 6. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

Το υδρογόνο, αν και υπάρχει σε πολύ μεγάλες ποσότητες στη φύση, δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί άμεσα ως καύσιμο επειδή βρίσκεται ενωμένο ισχυρά με άλλα άτομα (κυρίως οξυγόνου και άνθρακα). Για να αποσπαστεί από τις ενώσεις του, προφανώς απαιτείται δαπάνη ενέργειας.

Οι τρόποι παραγωγής υδρογόνου, που φαίνεται ότι είναι οι περισσότερο αποδοτικοί, είναι οι παρακάτω:

- Υδρογόνο από φυσικό αέριο

Είναι η μέθοδος που σήμερα μπορεί να δώσει υδρογόνο με το χαμηλότερο κόστος. Η παραγωγή γίνεται είτε με 'αναμορφωτές' (reformers) ατμού, είτε με αυτοθερμαινόμενους και η απόδοση ποικίλλει από 0,8 έως 1 KWh/KWh, δηλαδή για παραγωγή ποσότητας υδρογόνου, που περιέχει ενέργεια μιας KWh, χρειάζεται να δαπανηθεί άλλη μία (κυρίως σε θερμότητα). Τα αέρια του θερμοκηπίου που παράγονται κατά την παρασκευή του υδρογόνου με την μέθοδο αυτή, κυμαίνονται από 90 g/MJ έως 150 g/MJ ανάλογα με τον τρόπο παραγωγής της θερμότητας και τον τύπο της μονάδας παραγωγής [11].

- Υδρογόνο από ηλεκτρόλυση νερού.

Η μέθοδος αυτή είναι η παλαιότερη και με πολύ καλή απόδοση (55% σήμερα με προοπτική να φτάσει το 70%). Ωστόσο, χρειάζεται ηλεκτρικό ρεύμα, άρα το κόστος του υδρογόνου καθορίζεται από το κόστος του ηλεκτρικού ρεύματος. Η τελική απόδοση, όταν το ρεύμα προέρχεται από σταθμό παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από συμβατικά καύσιμα μπορεί να φθάσει στην καλύτερη περίπτωση έως 33% με αντίστοιχα μεγάλη παραγωγή αερίων θερμοκηπίου.

Έτσι, για μαζική παραγωγή υδρογόνου, ακόμη και σε χώρες με φθινό ηλεκτρικό ρεύμα όπως η Νορβηγία, η ηλεκτρόλυση έχει αντικατασταθεί από την προηγούμενη μέθοδο, που αν και δεν έχει μεγαλύτερη ενεργειακή απόδοση, παράγει μεγάλες ποσότητες με χαμηλότερο κόστος.

Εκεί όμως που η ηλεκτρόλυση είναι κυρίαρχη μέθοδος, είναι στην παραγωγή υδρογόνου από αιολική και ηλιακή ενέργεια. Διάφορες βελτιώσεις της μεθόδου την τελευταία δεκαετία, έχουν επιτρέψει την αρκετά αποδοτική παραγωγή υδρογόνου με κυμαινόμενη ισχύ ηλεκτρικού ρεύματος. Ωστόσο, το κόστος παραγωγής υδρογόνου με τον τρόπο αυτό, παραμένει ακόμη πολύ υψηλό [11].

- Υδρογόνο από άνθρακα ή πετρέλαιο.

Η μέθοδος αυτή συνίσταται στην αεριοποίηση του άνθρακα ή των υδρογονανθράκων σε θερμοκρασίες 1300 – 1400°C και πιέσεις 10 – 100 bar. Από το αέριο που παράγεται, διαχωρίζεται το

H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub> και από αυτό, μετά από διάφορα στάδια διαχωρισμού, παράγεται το υδρογόνο. Η μέθοδος μπορεί να εφαρμοστεί μόνο για παραγωγή μεγάλης κλίμακας, όπου η ενεργειακή της απόδοση μπορεί να φτάσει έως το 50%. Οι ποσότητες αέριων του θερμοκηπίου όμως είναι πολύ υψηλές (252 g/MJ), γι' αυτό έχει προταθεί για τις μεθόδους αυτές, διαχωρισμός και κατακράτηση του CO<sub>2</sub>. Η διαδικασία αυτή, συζητείται αρκετά τα τελευταία χρόνια (για χρήση της σε μεθόδους παραγωγής ενέργειας από καύση), αλλά αντιμετωπίζει πολλά τεχνικά προβλήματα και έχει μεγάλο κόστος [11].

- Υδρογόνο από διάσπαση νερού σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες.

Η μέθοδος αυτή απαιτεί θερμοκρασίες 2000 K, όπου υπάρχει πρόβλημα υλικών και φαίνεται ότι θα είναι οικονομικά ασύμφορη. Παρόμοιες μέθοδοι που συνδυάζουν χημικές αντιδράσεις με θετικό οξύ και ηλεκτρόλυση, χρειάζονται θερμοκρασίες των 1000-1200 K και φαίνονται τεχνικά εφικτότερες. Το κόστος τους όμως εξαρτάται από τις τιμές της ενέργειας υψηλών θερμοκρασιών που θα χρησιμοποιηθεί (π.χ. πυρηνικής ενέργειας) [11].

- Υδρογόνο από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας.

Είναι η μέθοδος που είναι η περισσότερο ελπιδοφόρα, τουλάχιστον σε ότι αφορά την ρύπανση του περιβάλλοντος και την διάρκεια των πηγών. Μπορεί να διακριθεί στους παρακάτω τρόπους παραγωγής:

- Παραγωγή υδρογόνου από ηλιακή ενέργεια μέσω ηλεκτρόλυσης.

Έχει το πλεονέκτημα της μηδενικής ρύπανσης και της παραγωγής υδρογόνου χωρίς άλλο ενεργειακό κόστος. Επιπλέον η απόδοση δεν επηρεάζεται από τις διακυμάνσεις της ηλιακής ενέργειας και η παραγωγή είναι συσσωρευτική. Όμως το κόστος των φωτοβολταϊκών και των υπόλοιπων διατάξεων είναι πολύ υψηλό ακόμη και οι αποδόσεις είναι μικρές. Ένας πρόχειρος υπολογισμός μπορεί να δείξει, ότι για την παραγωγή υδρογόνου αντίστοιχου με την κατανάλωση ενέργειας μόνο για τις μεταφορές της Ελλάδας το 2000 (7,37X10<sup>9</sup> lt πετρελαίου), θα χρειαζόταν 400 Km<sup>2</sup> φωτοβολταϊκά, δηλαδή μια περιοχή πλάτους 1Km από την Κατερίνη ως την Αθήνα. Επομένως, πρέπει να περιμένουμε μικρή ποσοστιαία συμμετοχή της μεθόδου αυτής στην παγκόσμια παραγωγή υδρογόνου.

- Παραγωγή υδρογόνου από αιολική ενέργεια μέσω ηλεκτρόλυσης.

Η μέθοδος αυτή, έχει αντίστοιχα πλεονεκτήματα με την προηγούμενη, με επιπρόσθετο την σχετικά μεγάλη συγκέντρωση ισχύος. Όμως θα πρέπει να αναλογιστούμε αν συμφέρει περισσότερο η μετατροπή της ηλεκτρικής ενέργειας που παράγεται σε υδρογόνο (με το επιπλέον κόστος μετατροπής, συμπίεσης και μεταφοράς του) ή η άμεση διάθεσή της στους καταναλωτές.

- Υδρογόνο από βιομάζα.

Μπορεί να παραχθεί είτε με αεριοποίηση της βιομάζας είτε με 'αναμόρφωση' (reforming) ατμού του βιοαερίου, το οποίο παράγεται από αναερόβια κατεργασία της βιομάζας. Και οι δύο μέθοδοι για να είναι αποδοτικές, πρέπει να γίνονται σε μεγάλη κλίμακα, αλλά η βιομάζα σπάνια μπορεί να συγκεντρωθεί σε μεγάλες ποσότητες και δεν συμφέρει η μεταφορά της σε μεγάλες αποστάσεις. Προβλέπεται ότι θα μπορεί να γίνεται μεσαίας κλίμακας παραγωγή υδρογόνου από τέτοιους σταθμούς, με τα αέρια του θερμοκηπίου να κυμαίνονται ανάμεσα στα 7 και 25 g/MJ.

- Βιολογική παραγωγή υδρογόνου

Το υδρογόνο παράγεται από την μετατροπή διαλύματος γλυκόζης με την ενέργεια του φωτός μέσω φυκών, σύμφωνα με την αντίδραση:



Η γλυκόζη, προβλέπεται να παράγεται από απόβλητα. Η μέθοδος αυτή, βρίσκεται ακόμη στο στάδιο της βασικής έρευνας.

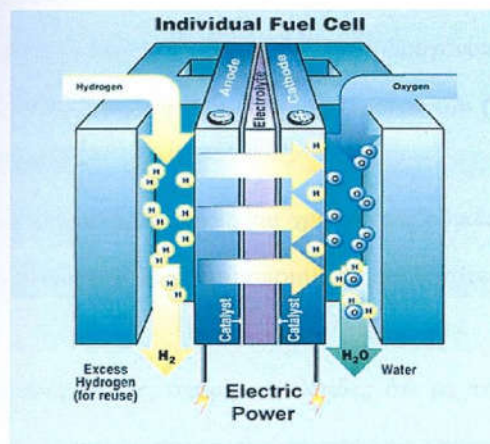
- Παραγωγή υδρογόνου με φωτο-ηλεκτροχημικές μεθόδους.

Είναι μέθοδος αντίστοιχη των φωτοβολταϊκών, δηλαδή παράγεται άμεσα υδρογόνο από διάσπαση του νερού με την ενέργεια του φωτός. Δυστυχώς όμως, το υδρογόνο παράγεται αναμεμιγμένο με το οξυγόνο με όλα τα προβλήματα που προκαλεί η ανάμιξη αυτή. Επιπλέον, τα υλικά μετατροπής έχουν πολύ υψηλό κόστος, μικρή διάρκεια ζωής και μικρή απόδοση. Η μέθοδος, βρίσκεται ακόμη στο στάδιο της βασικής έρευνας [11].

## 7. ΧΡΗΣΕΙΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

### 1. Κυψέλες καυσίμου

Με τον όρο κυψέλη καυσίμου, αναφέρονται οι συσκευές οι οποίες καταναλώνουν ως καύσιμο υδρογόνο (ή / και υδρογονάνθρακες) και με την συνδρομή οξυγόνου ή αέρα, χωρίς κινούμενα μέρη, παράγουν ηλεκτρική ισχύ. Έχοντας ως κατάλοιπο μόνο νερό, εκπέμπουν μηδενικούς ρύπους [14].



Εικόνα 3. Κυψέλη καυσίμου

Η πρώτη κυψέλη καυσίμου κατασκευάστηκε το 1839 από τον Sir William Grove, έναν Ουαλλέζο δικαστή και πειραματικό επιστήμονα. Σοβαρό όμως ενδιαφέρον για τη κυψέλη καυσίμων ως πρακτική γεννήτρια δεν άρχισε παρά μόνο τη δεκαετία του '60, όταν επέλξετο το διαστημικό πρόγραμμα των ΗΠΑ τις κυψέλες καυσίμων και όχι την επικίνδυνη πυρηνική ενέργεια και την ακριβότερη ηλιακή ενέργεια [13].

Η ενεργειακή κυψέλη, αποτελείται από δύο ξεχωριστά ηλεκτρόδια (άνοδο και κάθοδο) ανάμεσα στα οποία υπάρχει ένας υγρός ή στερεός ηλεκτρολύτης, ο οποίος άγει ηλεκτρικά φορτισμένα ιόντα. Το υδρογόνο εισάγεται στην άνοδο, το οξυγόνο στην κάθοδο και τα παραγόμενα ιόντα υδρογόνου και οξυγόνου ενώνονται παράγοντας ηλεκτρική ενέργεια και νερό. Τα ηλεκτρόδια έχουν καταλυτική επίστρωση για την επιτάχυνση των αντιδράσεων. Οι κυψέλες καυσίμου κατατάσσονται ανάλογα με τον τύπο του ηλεκτρολύτη που διαθέτουν, ο οποίος καθορίζει και την θερμοκρασία λειτουργίας τους [14].

Υπάρχουν 6 τύποι κυψελών καυσίμου:

- **Αλκαλική Κυψέλη Καυσίμου (Alkaline fuel cell - AFC)**

Οι κυψέλες του τύπου αυτού χρησιμοποιήθηκαν σε διαστημικά προγράμματα. Είναι κυψέλες χαμηλών θερμοκρασιών με αρκετά καλή απόδοση. Επειδή δεν χρησιμοποιούν ευγενή μέταλλα ως καταλύτες, η τιμή τους είναι σχετικά χαμηλότερη των άλλων τύπων (PEM). Από την άλλη, έχουν μικρή πυκνότητα ενέργειας και είναι ευαίσθητες στο CO<sub>2</sub> και CO τα οποία πρέπει να αφαιρούνται από τον αέρα τροφοδοσίας τους, πράγμα που αυξάνει την πολυπλοκότητα και το κόστος τους. Για τους παραπάνω λόγους, δεν προβλέπεται ότι θα χρησιμοποιηθούν σε αυτοκίνητα υδρογόνου [14].

- **Κυψέλη Καυσίμου με Μembrάνη Ανταλλαγής Πρωτονίου (Proton exchange membrane fuel cell - PEM FC)**

Είναι οι κυψέλες με τις καλύτερες προοπτικές για χρήση στις οδικές μεταφορές. Απαιτείται όμως ακόμη έρευνα και ανάπτυξη στα υλικά που θα χρησιμοποιηθούν και ιδιαίτερα στην ανάπτυξη μεμβρανών μεσαίων θερμοκρασιών.

Λόγω της σχετικά απλής τους δομής, υπάρχουν ελπίδες ότι με την μαζική τους παραγωγή θα μπορέσουν να γίνουν οικονομικά ανταγωνιστικές των κινητήρων εσωτερικής καύσης. Όμως, για να επιτευχθεί αυτό, πρέπει να βρεθεί τρόπος σημαντικής μείωσης της ποσότητας της πλατίνας που χρησιμοποιούν στον καταλύτη τους. Επίσης αναμένεται ότι οι κυψέλες του τύπου αυτού, θα έχουν μεγαλύτερη απόδοση από τις μηχανές εσωτερικής καύσης, κυρίως σε λειτουργία με μειωμένη ισχύ (όπου λειτουργούν στο μεγαλύτερο ποσοστό του χρόνου ζωής τους οι κινητήρες των αυτοκινήτων). Ωστόσο, φαίνεται ότι για την παραγωγή τους θα απαιτείται διπλάσια κατανάλωση ενέργειας σε σχέση με έναν αντίστοιχο κινητήρα εσωτερικής καύσης και τα αντίστοιχα αέρια θερμοκηπίου που θα παραχθούν για την κατασκευή ενός αυτοκινήτου υδρογόνου τύπου PEM, θα είναι 10% έως 60% περισσότερα από αυτά που παράγονται για την κατασκευή ενός συμβατικού [14].

- **Κυψέλη Καυσίμου Στερεού Οξειδίου (Solid oxide fuel cell - SOFC)**

Οι κυψέλες του τύπου αυτού βρίσκονται στο στάδιο της ανάπτυξης κυρίως για στατικές εφαρμογές ή για χρήση ως βοηθητικές πηγές ισχύος σε οχήματα. Έχουν το πλεονέκτημα ότι μπορούν να λειτουργήσουν είτε με υδρογόνο είτε με υδρογονάνθρακες ή και με 'αναμορφωμένα' καύσιμα (δηλαδή μίγμα υδρογόνου, CO<sub>2</sub>, CO και μεθανίου), που προκύπτουν από επεξεργασία υδρογονανθράκων. Απαιτούν όμως το καύσιμο να είναι καθαρό από θείο.

Για την μείωση του κόστους τους, απαιτείται έρευνα ώστε να επιτευχθεί η λειτουργία τους σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (700-900°C), ώστε να αντικατασταθούν τα κεραμικά υλικά κατασκευής τους

με σχετικά φθηνότερα μέταλλα. Ακόμη, με την υπάρχουσα τεχνολογία, οι κυψέλες SOFC δεν είναι ικανές στις γρήγορες μεταβολές φορτίου και χρειάζονται μεγάλο χρόνο εκκίνησης [14].

- **Κυψέλη Καυσίμου Χυτού Αλατος Ανθρακικού Οξέος (Molten carbonate fuel cell - MCFC)**

Είναι κυψέλες που λειτουργούν με ανθρακούχα καύσιμα όπως φυσικό αέριο, βιοαέριο ή άλλους υδρογονάνθρακες. Προορίζονται για συμπαραγωγή θέρμανσης και ηλεκτρικής ενέργειας σε στατικές μονάδες. Τα πρώτα συστήματα του τύπου αυτού έχουν εμφανιστεί στην αγορά σε ισχύ της τάξης των 250 kW αλλά σε πολύ υψηλές, μη ανταγωνιστικές των συμβατικών συστημάτων τιμές [14].

- **Κυψέλη Καυσίμου Φωσφορικού Οξέος (Phosphoric acid fuel cell - PAFC)**

Αυτού του τύπου κυψέλες είναι από τις πιο προηγμένες τεχνολογικά και εμπορικά. Μπορούν να λειτουργούν σε υψηλή θερμοκρασία και ταιριάζουν έτσι με τις συνθήκες που επικρατούν συνήθως. Το φωσφορικό οξύ είναι σε υψηλή συγκέντρωση το οποίο ενώνεται με ένα τζέλ που παίζει το ρόλο του καταλύτη. Το PAFC θέλει ατμοσφαιρικό οξυγόνο και υδρογόνο σαν αέρια αναγωγής. Υπάρχει όμως ένα μειονέκτημα. Το φωσφορικό οξύ χαλάει όταν η θερμοκρασία βρίσκεται κάτω από τους 42°C και τότε δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί η ενεργειακή κυψέλη [13].

- **Direct methanol fuel cell (DMFC)**

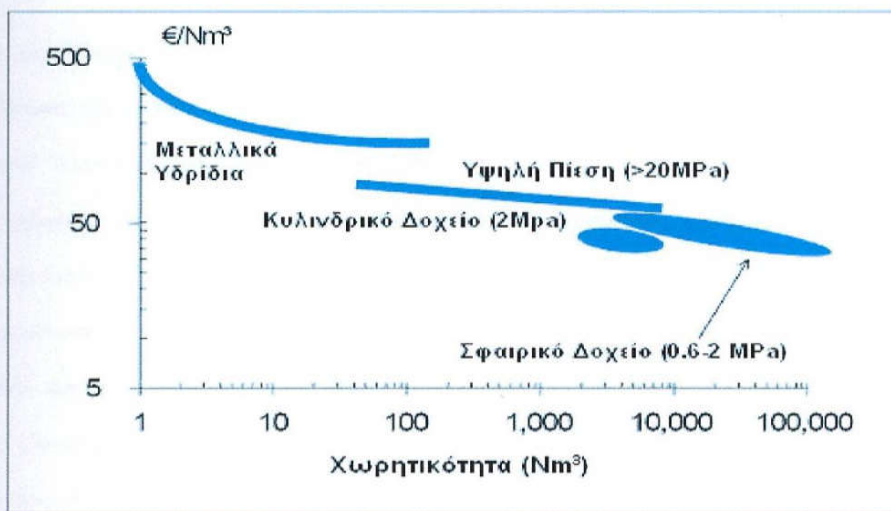
Λειτουργούν με μεθανόλη και είναι τεχνολογικά παρόμοιες με τις κυψέλες υδρογόνου τύπου PEM. Ωστόσο, η μικρή πυκνότητα ισχύος που έχουν, τις περιορίζει σε εφαρμογές φορητών συσκευών μικρής ισχύος [14].



## 8. ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

Η αποθήκευση του υδρογόνου μπορεί να γίνει είτε με την μορφή του αερίου υπό πίεση, είτε ως υγρό, που ουσιαστικά συνεπάγεται τη μείωση ενός πολύ μεγάλου όγκου αερίου υδρογόνου. Επίσης, το χαμηλό σημείο ζέσης του ( $-252^{\circ}\text{C}$ ) καθιστά δύσκολη και επικίνδυνη την αποθήκευση, μεταφορά, διαχείριση και χρήση του. Αυτό συνεπάγεται αυξημένους κινδύνους και πολύ μεγάλο κόστος ( κόστος ασφάλειας, συμπίεσης, δεξαμενών). Η υπερπήδηση των δυσκολιών αυτών μπορεί να γίνει με την εύκολη, αποδοτική και ακίνδυνη αποθήκευση του αερίου υδρογόνου με διάφορες μεθόδους όπως:

1. Υγρό υδρογόνο
2. Πεπιεσμένο αέριο
3. Νανοσωλήνες άνθρακα
4. Χημικά υδρίδια
5. Συμπλοκοποιημένα μεταλλικά υδρίδια
6. Μεταλλικά υδρίδια [13]



Εικόνα 4. Κόστος και χωρητικότητα διαφόρων μεθόδων αποθήκευσης υδρογόνου.

Έχουν προταθεί, κυρίως για λόγους ασφάλειας, μέθοδοι αποθήκευσης υδρογόνου σε στερεά μορφή. Η επικρατέστερη όμως, είναι η μέθοδος αποθήκευσης σε μεταλλικά υδρίδια.

## 9. ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΥΔΡΙΔΙΑ

### 9.1 Γενικά

Τα υδρίδια του μετάλλου αποτελούν μια εναλλακτική πρόταση ασφαλούς και πυκνής αποθήκευσης του υδρογόνου. Το μειονέκτημα που παρουσιάζει αυτή η μέθοδος είναι ότι το υδρογόνο προς αποθήκευση υπό μορφή υδριδίων του μετάλλου πρέπει να είναι πολύ υψηλής καθαρότητας. Οι τυχόν προσμίξεις, υπάρχει περίπτωση να αλλοιώσουν τη δομή της επιφάνειας των υδριδίων του μετάλλου με αποτέλεσμα την παύση της απορρόφησης του υδρογόνου. Η αποθήκευση υδρογόνου σε ένα μέταλλο γίνεται με την εισχώρηση του ατομικού υδρογόνου στο πλέγμα του μετάλλου. Η διαδικασία αυτή προκειμένου να έχει πρακτική αξία πρέπει να είναι αντιστρεπτή.

Τα μεταλλικά υδρίδια έχουν την ιδιότητα να απορροφούν αέριο υδρογόνο κάτω από μικρές πιέσεις (0.1-10bar) και να το ελευθερώνουν εύκολα με μείωση της πίεσης ή με αύξηση της θερμοκρασίας που κυμαίνεται κάτω από 100°C. Η πυκνότητα του υδρογόνου που μπορεί να αποθηκευτεί στα μεταλλικά υδρίδια μπορεί να ξεπεράσει κατά πολύ τη πυκνότητα αυτού του καθαρού υγρού υδρογόνου (0.07g/cm<sup>3</sup>) [13].

Τα δοχεία αποθήκευσης του υδρογόνου υπό μορφή υδριδίων του μετάλλου είναι βαρύτερα σε σύγκριση με τα αντίστοιχα αποθήκευσης υδρογόνου στην υγρή κατάσταση. Ωστόσο, το επιπλέον αυτό βάρος των δοχείων αποτελεί ανασταλτικό παράγοντα κυρίως σε εφαρμογές που αφορούν μέσα μεταφοράς. Δε συμβαίνει όμως το ίδιο όταν πρόκειται για σταθερές εφαρμογές όπου το βάρος δεν αποτελεί το πρωταρχικό κριτήριο επιλογής.

Η δυνατότητα αποθήκευσης του υδρογόνου σε μεταλλικά κράματα έγκειται στο γεγονός ότι το μέγεθος του ατόμου του υδρογόνου είναι μικρό (ατομικής ακτίνας 0.32 Å). Αυτό διεισδύει μέσα στις ενδόθετες θέσεις (interstitials) του κρυσταλλικού πλέγματος των διαμεταλλικών ενώσεων όπου παραμένει ή όχι, σύμφωνα με τη θερμοκρασία και πίεση του συστήματος. Η θερμοκρασία και η πίεση συγκράτησης και ελευθέρωσης του υδρογόνου, γενικά, εξαρτάται από το μέγεθος της ενδόθετης θέσης (interstitial) και τη σταθερότητα των δεσμών του υδρογόνου με τα γειτονικά άτομα γύρω από αυτό [13].

Επίσης ο βαθμός καθαρότητας και η ενεργότητα της επιφάνειας των μεταλλικών υδριδίων αποτελούν πολύ σημαντικούς παράγοντες στη διεργασία απορρόφησης του υδρογόνου [13]. Στην αντίθετη περίπτωση, όπου διάφορα οξειδία ή λοιπές προσμίξεις έχουν σχηματιστεί πάνω σε αυτήν την

επιφάνεια, η διαδικασία της απορρόφησης γίνεται πολυπλοκότερη. Σε αυτή τη περίπτωση χρειάζεται ενεργοποίηση ( activation ) του μετάλλου, τη διάσπαση δηλαδή του στρώματος των προσμίξεων αυτών, τα οποία εμποδίζουν τόσο την εισχώρηση του υδρογόνου στο μέταλλο όσο και τη διαδικασία διάσπασης του μοριακού υδρογόνου σε ατομικό. Ο καθαρισμός του επιφανειακού αυτού στρώματος απαιτεί υψηλότερες θερμοκρασίες και πιέσεις. Η ταχύτητα της όλης διαδικασίας επηρεάζεται από αρκετούς παράγοντες, όπως τη δομή του μετάλλου, την καθαρότητα της επιφάνειας, την παρουσία καταλυτών κ.α.

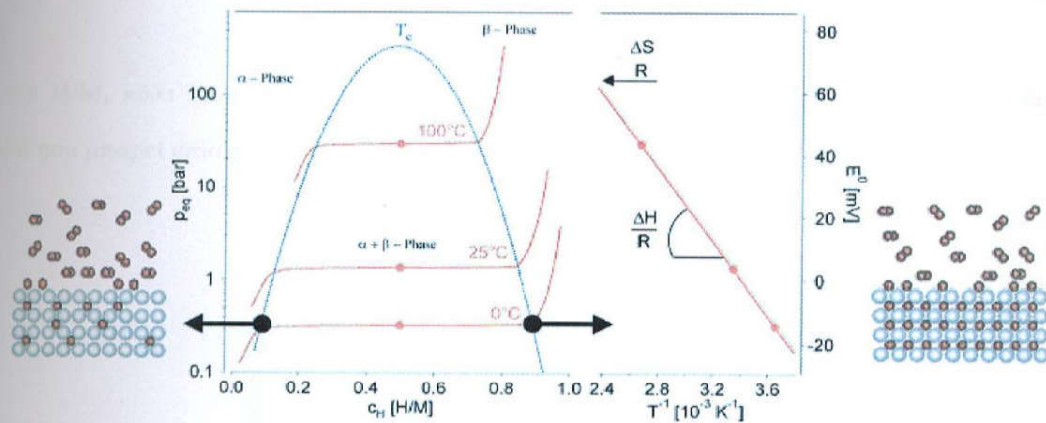
Επίσης, σημαντικό παράγοντα αποτελεί η μεταφορά θερμότητας δεδομένου του ότι ο σχηματισμός του υδριδίου είναι εξώθερμη διαδικασία. Επόμενο είναι πως σε περίπτωση που η θερμότητα αυτή δεν διοχετεύεται αρκετά γρήγορα μακριά από το υδρίδιο, να μειώνεται η ταχύτητα σχηματισμού του.

Τα κράματα υδριδίων του μετάλλου κατηγοριοποιούνται σε διάφορες ομάδες σύμφωνα με την αναλογία των κραματικών στοιχείων. Τα στοιχεία με ηλεκτραρνητικότητα μεταξύ 1,35-1,82 δεν σχηματίζουν σταθερά υδρίδια. Εξαιρέσεις αποτελούν το Βανάδιο, V(1,45) και το Χρόμιο, Cr(1,56) [13].

## 9.2 Θερμοδυναμικές ιδιότητες των υδριδίων

Οι θερμοδυναμικές ιδιότητες του σχηματισμού υδριδίων από αέριο υδρογόνο περιγράφεται από τις ισόθερμες καμπύλες πίεσης – σύνθεσης (PCI) (Σχήμα 5.). Όταν συνυπάρχουν οι φάσεις στερεάς διάλυσης και υδριδίου, υπάρχει ένα πλατώ στις ισόθερμες, το μήκος του οποίου καθορίζει το ποσό υδρογόνου που αποθηκεύεται. Στην καθαρή φάση β, η πίεση του υδρογόνου ανεβαίνει απότομα με τη συγκέντρωση. Η διφασική περιοχή τελειώνει σε ένα κρίσιμο σημείο,  $T_c$ , επάνω από το οποίο η μετάβαση από την α- στη β- φάση είναι συνεχής. Η πίεση ισορροπίας,  $p_{eq}$ , συσχετίζεται με τις μεταβολές  $\Delta H$  και  $\Delta S$  της ενθαλπίας και την εντροπίας, αντίστοιχα, σε συνάρτηση της θερμοκρασίας από την εξίσωση Van't Hoff (1). [15]

$$\ln P = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad (1)$$

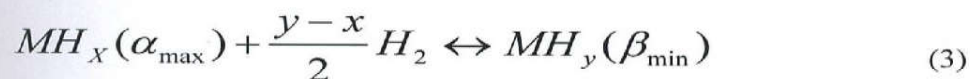


Εικόνα 5. Χαρακτηριστική καμπύλη P-C-T για μια διαμεταλλική ένωση [13]

Μια χαρακτηριστική καμπύλη PCI για μια διαμεταλλική ένωση που είναι ικανή να απορροφήσει αντιστρεπτά υδρογόνο μέχρι 1 H/M παρουσιάζεται στο Σχήμα 6. Τρεις περιοχές μπορούν να παρατηρηθούν. Σε χαμηλό περιεχόμενο H ( $x < 0.1$  H/M), εμφανίζεται μια μονοφασική περιοχή στερεάς διάλυσης, η αποκαλούμενη  $\alpha$  - φάση, όπου απορρόφηση / εκρόφιση υδρογόνου μπορεί να περιγραφεί από την αντίδραση



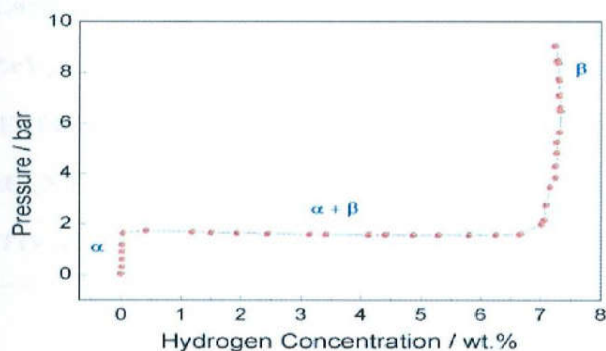
Για  $0.1 < x < 0.8$  H/M, υπάρχει μια διφασική περιοχή, όπου η κορεσμένη φάση  $\alpha$ , με σύνθεση  $x = \alpha_{\max}$ , μετατρέπεται στη  $\beta$  - φάση, με σύνθεση  $x = \beta_{\min}$ . Αντιστοιχεί σε μια πίεση πλατώ που επεκτείνεται στη σύνθεση εφ' όσον πραγματοποιείται η ακόλουθη αντίδραση ισορροπίας:



Ο σχηματισμός και η αποσύνθεση του υδριδίου εμφανίζονται στο πλατώ και χαρακτηρίζονται συνήθως από ένα φαινόμενο υστέρησης. Η πίεση του υδρογόνου για το σχηματισμό του υδριδίου είναι γενικά διαφορετική από αυτή που απαιτείται για την αποσύνθεσή του η οποία είναι μικρότερη της πρώτης. Αυτό εξηγείται λαμβάνοντας υπόψη ότι η πυκνότητα του υδριδίου είναι μεγαλύτερη από αυτή

του μετάλλου με αποτέλεσμα να ασκούνται μεγάλες πιέσεις από τη β φάση στο μεταλλικό πλέγμα γύρω από αυτή.

Για  $x > 0.8$  Η/Μ, πάλι εμφανίζεται μια μονοφασική περιοχή στερεάς διάλυσης, που αντιστοιχεί στη φάση β, και που μπορεί επίσης να περιγραφεί σύμφωνα με την εξίσωση (2) [16].



Εικόνα 6. Χαρακτηριστική καμπύλη P-C-T απορρόφησης/εκρόφισης Η διαμεταλλικών ενώσεων

### 9.3 Γενικές ομάδες Μεταλλικών Υδριδίων

Τα μεταλλικά υδρίδια χωρίζονται στις εξής κατηγορίες:  $AB_2$ ,  $AB_5$ ,  $AB$ ,  $A_2B$ , σύνθετα υλικά, υλικά Mg, διάφορες άλλες διαμεταλλικές ενώσεις και στερεά διαλύματα. Τα τελευταία βασίζονται κυρίως σε δυαδικού τύπου διαμεταλλικές ενώσεις όπως  $A_2B_{17}$ ,  $A_6B_{23}$ ,  $A_2B_7$ ,  $AB_3$ ,  $A_3B$  και άλλα [13].

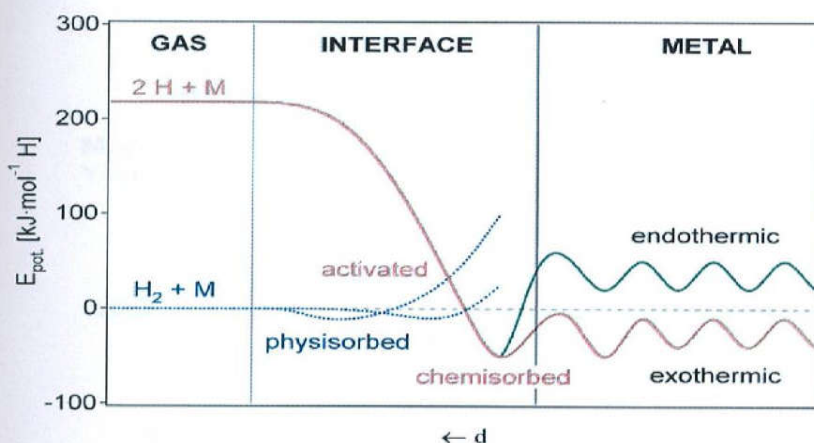
Ο πίνακας που ακολουθεί (Πίνακας 1) περιγράφει τύπους μετάλλων ή διαμεταλλικών ενώσεων, τα μεταλλικά τους υδρίδια, τον τύπο δομής που κρυσταλλώνονται, τη μέγιστη απορρόφηση σε υδρογόνο, και σε ποιες συνθήκες απορροφάται αυτή η ποσότητα.

Πίνακας 1. Τα διαμεταλλικά υλικά AB<sub>5</sub>, AB<sub>2</sub>, AB, A<sub>2</sub>B και bcc και οι ιδιότητες αποθήκευσης υδρογόνου αυτών

Τύπος	Μέταλλο	Υδρίδιο	Δομή	Απορρόφηση (wt%)	Πίεση Ισορροπίας	Θερμοκρασία
AB	Pd	PdH <sub>0.5</sub>	Fm3m	0.56	0.02 bar	298K
AB <sub>5</sub>	LaNi <sub>5</sub>	LaNi <sub>5</sub> H <sub>6</sub>	P6/mmm	1.37	2 bar	298K
AB <sub>2</sub>	ZrV <sub>2</sub>	ZrV <sub>2</sub> H <sub>5.5</sub>	Fd3m	3.01	10 <sup>-8</sup> bar	323 K
AB	FeTi	FeTiH <sub>2</sub>	Pm3m	1.89	5 bar	303 K
A <sub>2</sub> B	Mg <sub>2</sub> Ni	Mg <sub>2</sub> NiH <sub>4</sub>	P6222	3.59	1 bar	555 K
bcc	TiV <sub>2</sub>	TiV <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	bcc	2.6	10 bar	313 K

#### 9.4 Απορρόφηση υδρογόνου από τα μέταλλα

Το υδρογόνο αντιδρά σε υψηλές θερμοκρασίες με πολλά μεταβατικά μέταλλα και τα κράματά τους για να σχηματίσει υδρίδια. Τα ηλεκτροθετικά στοιχεία είναι τα πιο ενεργά, π.χ. Sc, Yt, λανθανίδες, ακτινίδες, και μέλη από ομάδες Tί και V. Τα δυαδικά υδρίδια των μεταβατικών μετάλλων μετάβασης είναι κυρίως μεταλλικά σε χαρακτήρα και αναφέρονται συνήθως ως μεταλλικά υδρίδια. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα μεταλλικά υδρίδια των διαμεταλλικών ενώσεων, στην απλούστερη περίπτωση το τριαδικό σύστημα AB<sub>x</sub>H<sub>n</sub>, επειδή η παραλλαγή των στοιχείων επιτρέπει στις ιδιότητες αυτών των υδριδίων να προσαρμόζονται ανάλογα. Το στοιχείο A είναι συνήθως μια σπάνια γαία ή ένα μέταλλο αλκαλικής γαίας και τείνει να διαμορφώσει ένα σταθερό υδρίδιο. Το στοιχείο B είναι συχνά ένα μέταλλο μετάβασης και σχηματίζει μόνο ασταθή υδρίδια. Μερικές καλά καθορισμένες αναλογίες B/A, όπου x= 0.5, 1, 2, 5, βρέθηκε να σχηματίζουν υδρίδια με μια αναλογία υδρογόνου-μετάλλου έως δύο [15].

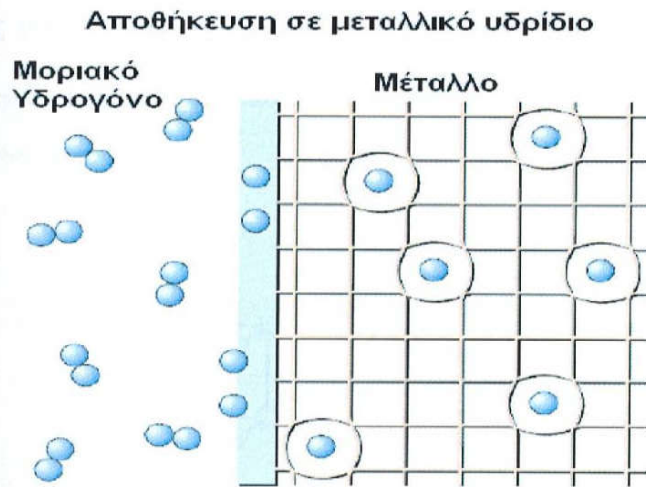


Εικόνα 7. Δυναμική Ενέργεια Υδρογόνου συναρτήσει της απόστασής του από καθαρή επιφάνεια μετάλλων.

Θέλοντας να προσεγγίσουμε αναλυτικότερα τη διαδικασία της απορρόφησης του υδρογόνου από μια καθαρή επιφάνεια μετάλλου μπορούμε να τη χωρίσουμε σε επιμέρους στάδια, έχοντας ως σημείο αναφοράς το διάγραμμα του σχήματος 2.1, που εκφράζει τη σχέση δυναμικής ενέργειας του ατομικού και μοριακού υδρογόνου σε συνάρτηση με την απόσταση του από την επιφάνεια του μετάλλου, παρατηρούμε ότι:

1. Μακριά από την επιφάνεια του μετάλλου η δυναμική ενέργεια του ατομικού υδρογόνου έχει μια ορισμένη τιμή, που είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη του μοριακού υδρογόνου κατά την ενέργεια διάσπασης.
2. Πλησιάζοντας στην επιφάνεια έχουμε τη φυσική προσρόφηση του μοριακού υδρογόνου από το μέταλλο, στο ελάχιστο της καμπύλης. Αυτή η ελκτική αλληλεπίδραση στηρίζεται στις αναπτυσσόμενες δυνάμεις Van Der Waals .
3. Για μικρότερες αποστάσεις, το δυναμικό που βλέπει το μοριακό υδρογόνο λόγω της επιφάνειας απειρίζεται ενώ οι καμπύλες ατομικού και μοριακού τέμνονται σε κάποιο μεταβατικό σημείο. Στο σημείο αυτό θα πρέπει να ξεπεραστεί ένα ενεργειακό φράγμα προκειμένου να προχωρήσει η διάσπαση του μοριακού υδρογόνου σε ατομικό, και εξαρτάται στην ουσία από το πόσο ενεργοποιημένη είναι η επιφάνεια.
4. Πάνω στην επιφάνεια, τα άτομα υδρογόνου αλληλεπιδρούν και σχηματίζουν μια επιφανειακή φάση, καθώς τα άτομα αυτά βρίσκουν κατάλληλα σημεία, εισχωρούν βαθύτερα στο μέταλλο.
5. Συνέπεια του παραπάνω βήματος είναι η διάχυση (diffusion) του υδρογόνου στο εσωτερικό του

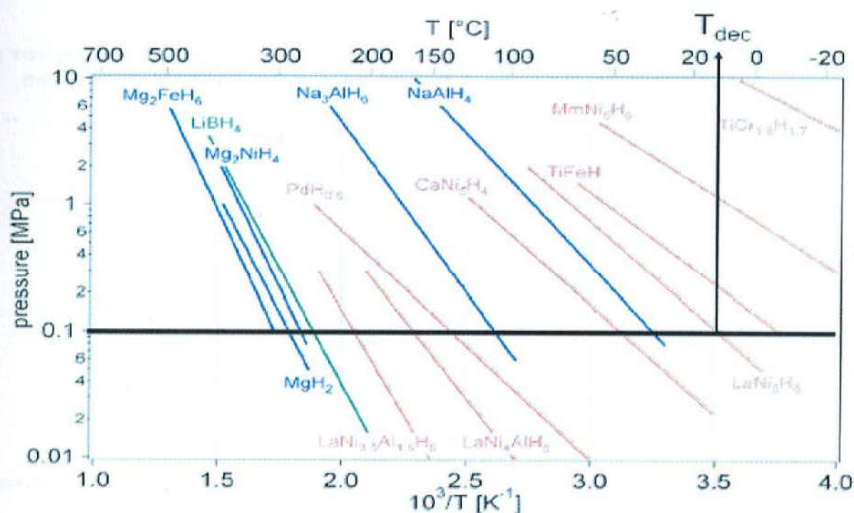
μετάλλου [13].



**Εικόνα 8. Θέση του ατομικού Υδρογόνου μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα [13]**

Τα παραπάνω βήματα αν αντιστραφούν μπορούν να περιγράψουν την εκρόφιση του υδρογόνου από τα μέταλλα.

Η σταθερότητα των μεταλλικών υδριδίων παρουσιάζεται συνήθως υπό μορφή καμπύλων Van't Hoff σύμφωνα με την εξίσωση που αναφέρθηκε και παραπάνω. Όσο πιο μεγάλη κλίση έχουν οι καμπύλες Van't Hoff τόσο πιο σταθερά είναι τα υδρίδια (απαιτούνται υψηλές θερμοκρασίες απορρόφησης), ενώ όσο πιο μικρή είναι η κλίση τόσο λιγότερη ενέργεια απαιτείται για την απορρόφηση του υδρογόνου [13].



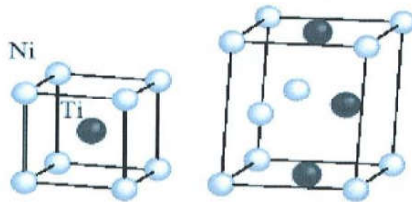
**Εικόνα 9. Καμπύλες Van't Hoff μερικών υδριδίων.**



## 9.5 Βασικές δομές στις οποίες κρυσταλλώνονται τα μεταλλικά υδρίδια

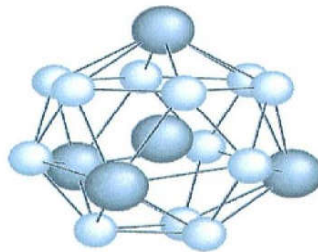
Οι βασικές δομές των μεταλλικών υδριδίων παρουσιάζονται παρακάτω:

*Δομή τύπου AB και του υδρογονωμένου του*



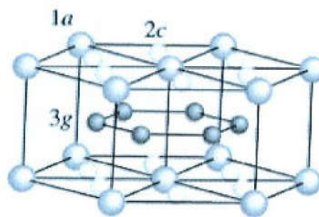
Εικόνα 10. Κρυσταλλική δομή του κυβικού TiNi (ωστενίτης) και του μονοφασικού TiNi (matsensite) [13]

*Δομή τύπου AB<sub>2</sub>*

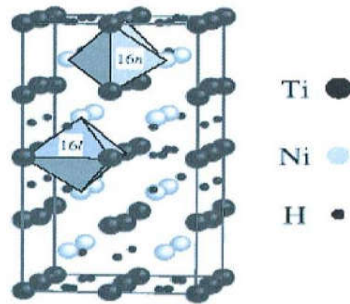


Εικόνα 11. Κατάταξη του ατόμου A στην φάση Laves (αριθμός συνδιάταξης = 16). Οι μεγάλες και οι μικρές σφαίρες αντιπροσωπεύουν τα άτομα A και B, αντίστοιχα [13]

*Δομή τύπου AB<sub>5</sub>*



Εικόνα 12. Κρυσταλλική δομή κραμάτων τύπου AB<sub>5</sub> (CaCu<sub>5</sub>). Οι μεγάλες και οι μικρές σφαίρες αντιπροσωπεύουν τα άτομα A και B, αντίστοιχα [13]



Εικόνα 13. Κρυσταλλική δομή της ένωσης TiNiH. Οι δυο οκταεδρικές θέσεις που καταλήφθηκαν από το υδρογόνο είναι εμφανείς [13]

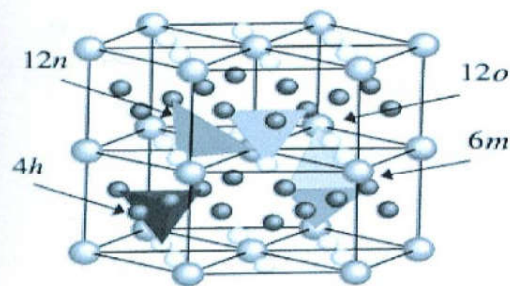
Μεταξύ των μετάλλων A και B δημιουργούνται τετραεδρικές ενδόθετες θέσεις που διακρίνονται σε θέσεις τύπου:

$B_4$  : τέσσερα άτομα B

$AB_3$  : τρία άτομα B και ένα άτομο A

$A_2B_2$  : δύο άτομα B και δύο άτομα A

Όσον αφορά τα υλικά που κρυσταλλώνονται στη δομή  $CaCu_5$  (υλικά τύπου  $AB_5$ ), τέσσερις διαφορετικές ενδόθετες θέσεις καταλαμβάνει το υδρογόνο: 4h ( $B_4$ ), 6m ( $A_2B_2$ ), 12n ( $AB_3$ ) και 12o ( $AB_3$ ) [13].

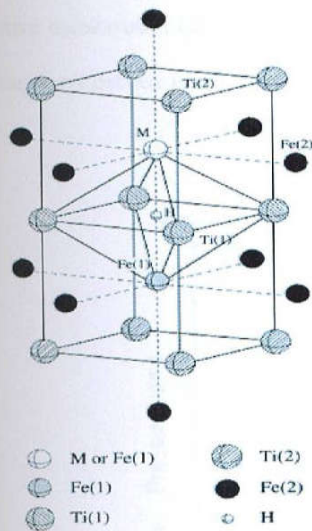


Εικόνα 14. Κρυσταλλική δομή των υδριδίων τύπου  $AB_5$ . Τα μεγάλα άτομα αντιστοιχούν στο A και τα μικρά στο B. Οι θέσεις που καταλήφθηκαν από το υδρογόνο απεικονίζονται στο σχήμα σαν τετράεδρα: 6m, 12n, 12o, 4h σύμφωνα με την περιγραφή Wyckoff [13]

## 10. ΔΙΑΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΤΥΠΟΥ AB

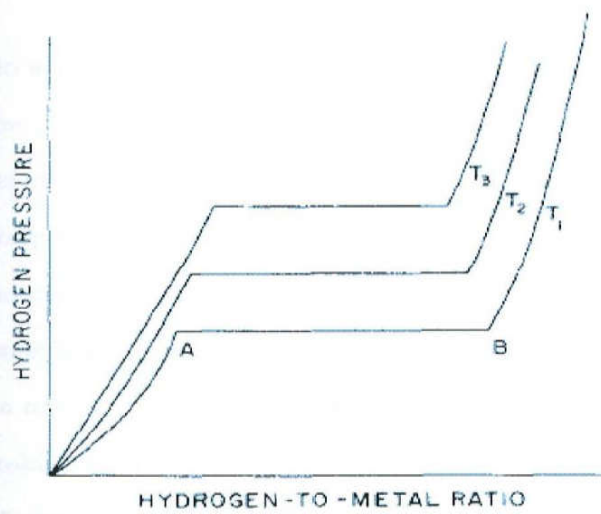
Οι διαμεταλλικές ενώσεις τύπου AB μπορούν γενικά να αποθηκεύσουν 1.8 wt% υδρογόνο με μέτριες κινητικές ενώ η σταθερότητα των υδριδίων που δημιουργούνται διαφέρει ανάλογα με το υλικό της ένωσης [17].

Ανάμεσα στις διαμεταλλικές ενώσεις τύπου AB, το σύστημα FeTi αποτελεί τη μητρική φάση πάνω στην οποία βασίζονται πολλά μεταλλικά υδρίδια αυτού του τύπου. Η υποκατάσταση είτε του Ti είτε του Fe από άλλα στοιχεία, όπως το Zr, Mn, Mg, V και Ni μπορούν να βελτιώσουν τις ιδιότητες του, όπως η μείωση της πίεσης ισορροπίας και της μέγιστης απορρόφησης. Επίσης, το σύστημα FeTi έχει μελετηθεί αρκετές φορές εξαιτίας των μέτριων κινητικών του με μια σχετικά υψηλή πίεση ισορροπίας (~4.5atm) σε θερμοκρασία δωματίου. Ωστόσο, η χαμηλή αποθηκευτική ικανότητα τους (της τάξης του 1.8 - 1.9 wt%) και τα προβλήματα 'δηλητηριασμού' της επιφάνειας από O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O και CO δεν έχουν επιλυθεί πλήρως ώστε να χρησιμοποιηθούν σε πρακτικές εφαρμογές. Επίσης η δυσκολία ενεργοποίησης τους αλλά και ο μεγάλος βρόγχος υστέρησης είναι ένα πολύ σημαντικό μειονέκτημά τους.



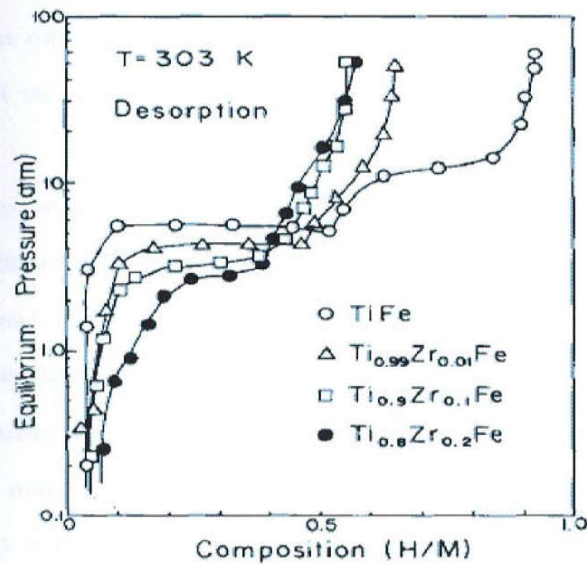
Οι διαμεταλλικές ενώσεις τύπου AB (με βάση το σύστημα FeTi) έχουν κυβική κρυσταλλική δομή (BCC) (CsCl-type structure, Space Group Pm3m) με παράμετρο κρυσταλλικού πλέγματος ίση με 2.9789Å [17].

**Εικόνα 15.** Κρυσταλλική δομή τύπου CsCl του TiFe. Το υδρογόνο τοποθετείται στο κέντρο του οκτάεδρου με 4 άτομα του Ti στη βάση και 2 άτομα του Fe στις κορυφές [18]



Εικόνα 16. Ισόθερμες καμπύλες πίεσης – συγκέντρωσης για ιδανικά συστήματα μεταλλοϋδριδίων [19]

Στο σχήμα που ακολουθεί (Σχήμα 16) φαίνονται οι ισόθερμες καμπύλες P-C-T για διάφορες άλλες ενώσεις συγκριτικά με τη βασική δομή TiFe.



Εικόνα 17. Καμπύλες P-C-T του  $Ti_{1-x}Zr_xFe$  της εκρόφησης υδρογόνου σε θερμοκρασία 30°C [18]

Σε αυτό το σημείο πρέπει να εξηγήσουμε κάποιους όρους που έχουν να κάνουν με τα μεταλλικά υδρίδια τύπου AB αλλά και γενικότερα. Για δεδομένη θερμοκρασία, κάθε μεταλλοϋδρίδιο ισορροπεί σε μια πίεση. Αυτή η πίεση ονομάζεται πίεση ισορροπίας. Έρευνες έχουν καταλήξει στο συμπέρασμα πως αν στο σύστημα TiFe, υποκαταστήσουμε μέρος του Ti με Zr, τότε το αποτέλεσμα θα είναι χαμηλότερη πίεση ισορροπίας, ευκολότερη ενεργοποίηση αλλά και χαμηλότερη αποθηκευτική ικανότητα του υλικού. Οι περισσότερες μελέτες όμως έχουν επικεντρωθεί γύρω από την υποκατάσταση του Fe από άλλα υλικά για τη βελτίωση των ιδιοτήτων τους και πολύ λιγότερες για το Ti. Έτσι φαίνεται αρκετά ενδιαφέρον η μελέτη ενόσεων που μέρος του Ti θα έχει υποκατασταθεί με Zr.

Σημαντικό επίσης ρόλο παίζει η κατάσταση στην οποία βρίσκεται το υλικό. Για παράδειγμα, κράματα τιτανίου-κοβαλτίου αντιδρούν πολύ γρήγορα μόλις έρθουν σε επαφή με το υδρογόνο, ενώ καθαρό μαγνήσιο σε σκόνη αντιδρά πάρα πολύ αργά. Έτσι μπορούμε να συμπεράνουμε πως το κάθε υλικό εμφανίζει μια βέλτιστη αντίδραση με το υδρογόνο όταν βρίσκεται σε συγκεκριμένη φυσική κατάσταση [19].

Η συγκέντρωση υδρογόνου ανά μονάδα όγκου στα μεταλλικά υδρίδια είναι συνήθως μεγαλύτερη ακόμη και από αυτή του υγρού υδρογόνου. Ο Πίνακας 2 παραθέτει κάποια μεταλλικά υδρίδια και τα συγκρίνει με ως προς τη συγκέντρωση με το υγρό και αέριο υδρογόνο [19].

Ωστόσο υπάρχουν πολλά κριτήρια με τα οποία μπορεί κάποιος να κρίνει ένα σύστημα μεταλλοϋδριδίου ως κατάλληλο για αποθήκευση υδρογόνου. Για παράδειγμα, έχει τονιστεί παραπάνω, πως ο σχηματισμός των υδριδίων είναι μια εξώθερμη αντίδραση. Συνεπώς, πρέπει να τους δοθεί ενέργεια με τη μορφή θερμότητας για να απελευθερώσουν το υδρογόνο. Η πηγή αυτής της ενέργειας λοιπόν, καλό θα είναι να προέρχεται από τη θερμότητα που πολλά συστήματα αποβάλλουν στο περιβάλλον για τη ψύξη τους, ώστε να διατηρηθεί ένα θετικό ενεργειακό ισοζύγιο και να γίνει πιο οικονομική η αποθήκευση υδρογόνου [19].

Πίνακας 2. Περιεχόμενο σε υδρογόνο διαφόρων μέσων αποθήκευσης

Μέσο	Πυκνότητα (g/ml)	wt% H
Υγρό H <sub>2</sub>	0.07	100
Αέριο H <sub>2</sub> σε πίεση 100atm	-	-
LiH	0.8	12.7
NaH	1.4	4.2
CaH <sub>2</sub>	1.8	4.8
MgH <sub>2</sub>	1.4	7.6
CeH <sub>3</sub>	5.5	2.1
ZrH <sub>2</sub>	5.6	2.2
TiH <sub>2</sub>	3.8	4.0
VH <sub>2</sub>	-	2.08
Mg <sub>2</sub> NiH <sub>4.2</sub>	2.6	3.8
FeTiH <sub>1.74</sub> → FeTiH <sub>0.14</sub>	-	1.52
LaNi <sub>5</sub> H <sub>6.7</sub>	8.25	1.537

## 11. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ ΜΕΛΕΤΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Ο χαρακτηρισμός και η μελέτη πειραματικών αποτελεσμάτων προκύπτουν χρησιμοποιώντας, ανάλογα με την ανάγκη, διαφόρων ειδών πειραματικές τεχνικές. Στην παρούσα εργασία, για την μελέτη των κρυσταλλογραφικών χαρακτηριστικών, της μικροδομής και της μικροχημείας των υλικών χρησιμοποιήθηκαν οι εξής δύο:

- XRD (X Ray Diffraction) – Ανάλυση Rietveld
- SEM/EDAX (Scanning Electron Microscopy / Energy Dispersive X-ray Analysis)

Παρακάτω περιγράφονται οι αρχές λειτουργίας των παραπάνω τεχνικών.

### 11.1 Περίθλαση ακτινών X (XRD) και ανάλυσή τους μέσω της μεθόδου Rietveld

Για να κατανοήσουμε τις ιδιότητες των υλικών αλλά και για τη βελτίωσή τους, πρέπει να είναι γνωστή η ατομική δομή. Ένας αποτελεσματικός τρόπος για να γίνει αυτό, είναι μέσω των τεχνικών περίθλασης, με τη βοήθεια νετρονίων από πυρηνικούς αντιδραστήρες ή επιταχυντές σωματιδίων ή με ακτίνες X από ειδικές λυχνίες. Η ενιαία τεχνική περίθλασης ακτινών από σχετικά μεγάλους κρυστάλλους του υλικού, δίνει μια σειρά ξεχωριστών στοιχείων από τα οποία η δομή μπορεί να αναγνωριστεί.

Σε ένα κρύσταλλο, τα άτομα είναι διατεταγμένα σε τρισδιάστατη περιοδική διάταξη και κατά συνέπεια η δομή του κρυστάλλου είναι πλεγματική διάταξη ενός βασικού συγκροτήματος ατόμων. Οι ακτίνες X, είναι μια μορφή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας η οποία έχει υψηλές ενέργειες και μικρά μήκη κύματος – της τάξης των αποστάσεων μεταξύ ατόμων στα στερεά. Όταν μια δέσμη ακτινών X εισχωρήσει σε ένα στερεό υλικό, ένα τμήμα αυτής της δέσμης θα σκεδαστεί προς όλες τις κατευθύνσεις από τα ηλεκτρόνια που αντιστοιχούν σε κάθε άτομο ή ιόν που βρίσκεται στην πορεία της [20]. Έτσι, είναι χρήσιμες για την μελέτη και ανάλυση της δομής του.

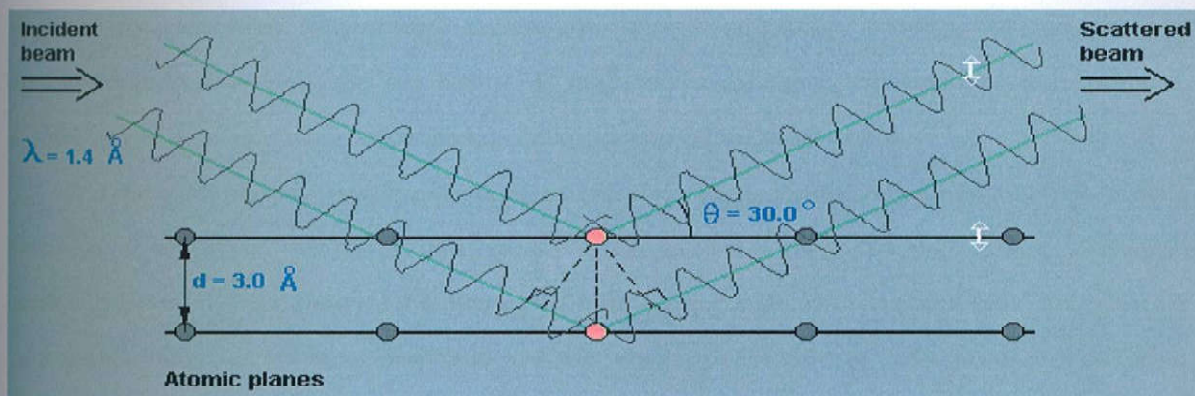
Η περίθλαση των ακτινών X συμβαίνει οποτεδήποτε ικανοποιείται η συνθήκη του **Bragg**:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta$$

Η απόσταση μεταξύ δύο γειτονικών και παράλληλων ατομικών επιπέδων (δηλαδή η απόσταση  $d_{hkl}$ ) είναι συνάρτηση των δεικτών Miller ( $h$ ,  $k$  και  $l$ ) καθώς και των παραμέτρων του πλέγματος. Για παράδειγμα, στην περίπτωση κρυσταλλικών δομών οι οποίες έχουν κυβική συμμετρία, ισχύει:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

στις οποίες  $a$  είναι η παράμετρος πλέγματος [20].



Εικόνα 18. Γραφική αναπαράσταση της περίθλασης ακτίνων X στο πλέγμα

Μια κοινή τεχνική περίθλασης χρησιμοποιεί ένα κονιοποιημένο ή πολυκρυσταλλικό δείγμα που αποτελείται από πολλά λεπτά και τυχαία προσανατολισμένα σωματίδια που εκτίθενται σε μονοχρωματική ακτινοβολία X. Όταν η προσπίπτουσα δέσμη δεν είναι μονοχρωματική τότε για κάθε μήκος κύματος έχουμε ανάκλαση σε διαφορετικές γωνίες και έτσι μπορούμε να επιτύχουμε ανάλυση της προσπίπτουσας δέσμης. Στην περίπτωση των κρυστάλλων, από κάθε άτομο του βασικού συγκροτήματος ατόμων προκύπτει πλεγματική διάταξη όμοια με εκείνες των υπόλοιπων ατόμων, παράλληλα προς αυτές και μετατοπισμένη κατά το διάνυσμα μεταξύ των αντίστοιχων ατόμων. Κάθε πλεγματική διάταξη ανακλά συγχρόνως τη δέσμη όταν πληρείται η συνθήκη **Bragg** και οι δύο ανακλώμενες συμπίπτουν κατά διεύθυνση, διαφέρουν όμως σε φάση. Η ένταση της ανακλώμενης δέσμης εξαρτάται



από την διάταξη των ατόμων στο χώρο. Συνεπώς, με μέτρηση των γωνιών  $2\theta$  των ανακλώμενων δεσμών από τα δικτυωτά επίπεδα μπορούμε να βρούμε τις σταθερές κυψελίδας και με μέτρηση των εντάσεων να προσδιορίσουμε τη δομή.

Ωστόσο, τα περισσότερα υλικά που έχουν τεχνικό ενδιαφέρον, δεν μπορούν να αποτελούνται από μεγάλους κρυστάλλους, με αποτέλεσμα στη στροφή τεχνικών περίθλασης κόνεων, χρησιμοποιώντας υλικά με τη μορφή πολύ μικρών κρυσταλλιτών. Το μειονέκτημα αυτής της συμβατικής μεθόδου ανάλυσης κόνεων, είναι ότι τα δεδομένα αλληλεπικαλύπτονται, εμποδίζοντας έτσι την ομαλή αναγνώριση της δομής. Η μέθοδος Rietveld πραγματοποιεί διαχωρισμό αυτών των επικαλυπτόμενων δεδομένων, επιτρέποντας έτσι τον ακριβή προσδιορισμό της δομής. Η μέθοδος αυτή, έχει τόση επιτυχία, ώστε σήμερα η δομή των υλικών με τη μορφή σκόνης, να προσδιορίζεται πολύ εύκολα.

Τα αποτελέσματα της περίθλασης νετρονίων και ακτινών X των δειγμάτων σκόνης ενός υλικού, παράγουν ένα σχήμα που χαρακτηρίζεται από κορυφές (ανακλάσεις σε διάφορες εντάσεις) σε ορισμένες θέσεις. Το ύψος, το πλάτος και η θέση των κορυφών μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό πολλών ιδιοτήτων της δομής των υλικών. Η μέθοδος Rietveld χρησιμοποιεί μια προσέγγιση ελαχίστων τετραγώνων για την τελειοποίηση ενός θεωρητικού προφίλ γραμμής, μέχρι να ταιριάζει με το πειραματικό προφίλ που μετρήθηκε. Η εισαγωγή αυτής της τεχνικής, ήταν ένα σημαντικό βήμα για την ανάλυση της περίθλασης ακτινών σε δείγματα σκόνης. Σε αντίθεση με άλλες τεχνικές, η μέθοδος Rietveld ήταν σε θέση να αντιμετωπίσει αξιόπιστα τις έντονες επικαλύψεις των αντανακλάσεων.

Το σχήμα της κορυφής της ανάκλασης, επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της δέσμης, τη πειραματική διάταξη, καθώς και από το μέγεθος και το σχήμα του δείγματος. Στην περίπτωση μονοχρωματικών πηγών νετρονίων, ο συνδυασμός των παραπάνω διαφόρων επιδράσεων, έχει βρεθεί ότι οδηγεί σε ένα σχεδόν Gaussian ανακλαστικό σχήμα. Εάν θεωρήσουμε ότι αυτή η κατανομή είναι σωστή, τότε η συμβολή μιας ανάκλασης στο προφίλ  $y_i$  στη θέση  $2\theta_i$  είναι:

$$y_i = I_k \exp \left[ -4 \ln \left( \frac{2}{H_k^2} \right) (2\theta_i - 2\theta_k)^2 \right]$$

όπου  $H_k$  είναι το πλήρες πλάτος στο μισό ύψος της κορυφής (FWHM),  $2\theta_k$  είναι το κέντρο της ανάκλασης, και  $I_k$  είναι η υπολογιζόμενη ένταση της ανάκλασης. Σε πολύ μικρές γωνίες περίθλασης, η ανάκλαση μπορεί να αποκτήσει μια ασυμμετρία που οφείλεται στην κάθετη απόκλιση της δέσμης. Η μέθοδος Rietveld χρησιμοποιεί έναν ημι-εμπειρικό συντελεστή διόρθωσης  $A_s$  ώστε να αντισταθμίσει αυτή την ασυμμετρία

$$A_s = 1 - \left[ \frac{sP (2\theta_i - 2\theta_k)^2}{\tan\theta_k} \right]$$

όπου  $P$  είναι ο συντελεστής ασυμμετρίας και το  $s$  παίρνει τις τιμές 1,0, -1, ανάλογα αν η διαφορά  $2\theta_i - 2\theta_k$  είναι θετική, μηδενική ή αρνητική αντίστοιχα. Σε μια δεδομένη θέση, περισσότερες από μία κορυφές περίθλασης μπορούν να συμβάλουν στο προφίλ. Η ένταση είναι το άθροισμα όλων των ανακλάσεων που συμβάλλουν στο σημείο  $2\theta_i$ .

Το πλάτος των κορυφών περίθλασης έχει βρεθεί ότι διευρύνεται σε μεγαλύτερες γωνίες περίθλασης. Αυτή η εξάρτηση από τη γωνία περίθλασης εκφράστηκε αρχικά από τη παρακάτω σχέση:

$$H_k^2 = U \tan^2 \theta_k + V \tan \theta_k + W$$

όπου  $U$ ,  $V$  και  $W$  είναι παράμετροι κορυφής (FWHM) και μπορούν να διορθωθούν κατά τη διάρκεια της ανάλυσης.

Η αρχή της μεθόδου Rietveld είναι να ελαχιστοποιήσει μια συνάρτηση  $M$ , η οποία αναλύει τη διαφορά μεταξύ ενός υπολογιζόμενου προφίλ  $y_i(\text{calc})$  και των δεδομένων  $y_i(\text{obs})$  που παρατηρήθηκαν. Έτσι ορίζεται η εξίσωση

$$M = \sum_i W_i \left\{ y_i^{\text{obs}} - \frac{1}{c} y_i^{\text{calc}} \right\}^2$$

όπου  $W_i$  είναι το στατιστικό βάρος και  $\gamma$  είναι ένα συνολικό συντελεστή κλίμακας έτσι ώστε  $y^{\text{calc}} = \gamma^{\text{obs}}$  [21].

Το πρόγραμμα ανάλυσης των ακτινών X μέσω της μεθόδου Rietveld, υπολογίζει κάποιες παραμέτρους συμφωνίας οι οποίοι υπολογίζονται από τις παρακάτω σχέσεις:

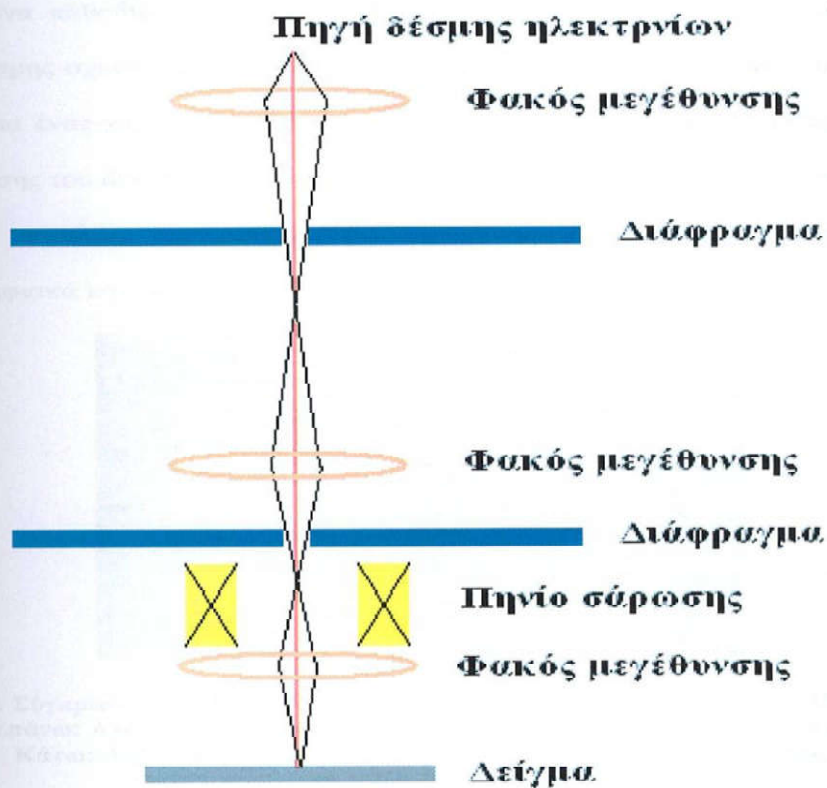
- Profile:  $R_p = \frac{\sum |y_{io} - y_{ic}|}{\sum y_{io}}$
- Weighted profile:  $R_{wp} = \left[ \frac{\sum w_i (y_{io} - y_{ic})^2}{\sum w_i y_{io}^2} \right]^{1/2}$
- Bragg factor:  $R_p = \frac{\sum |I_{ko} - I_{kc}|}{\sum I_{ko}}$
- Expected Bragg factor:  $R_{exp} = \left[ \frac{N - P}{\sum w_i y_{io}^2} \right]^{1/2}$
- Goodness of fit:  $\chi^2 = \frac{\sum w_i (y_{io} - y_{ic})^2}{N - P} = \left[ \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right]^2$

Όσο πιο μικρές είναι οι τιμές των παραμέτρων συμφωνίας τόσο καλύτερα το θεωρητικό χαρακτηρίζει το πειραματικό διάγραμμα ακτίνων X, τηρώντας πάντα τους κανόνες της φυσικής σημασίας των αποτελεσμάτων.

## 11.2 Ηλεκτρονική μικροσκοπία SEM/Χημική ανάλυση EDAX

Σε μια τυπική διάταξη ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (SEM), μια δέσμη ηλεκτρονίων εκπέμπεται θερμοϊονικά από μια πηγή με τη μορφή πυρακτωμένης καθόδου βολφραμίου. Το βολφράμιο χρησιμοποιείται συνήθως σε θερμοϊονικά πιστόλια ηλεκτρονίων, γιατί έχει το υψηλότερο σημείο τήξης και χαμηλότερη τάση ατμών από όλα τα μέταλλα, επιτρέποντας έτσι τη θέρμανσή του για την εκπομπή ηλεκτρονίων.

Η δέσμη ηλεκτρονίων, η οποία έχει συνήθως ενέργεια που κυμαίνεται από μερικές εκατοντάδες eV έως 40 keV, επικεντρώνεται από ένα ή δύο φακούς σε ένα σημείο, με διάμετρο περίπου 0,4 nm έως 5 nm. Η δέσμη διέρχεται συνήθως από τα ζεύγη των πηνίων σάρωσης στον τελικό φακό, τα οποία εκτρέπουν τη δέσμη στον x και y άξονα, έτσι ώστε να σαρώνει μια ορθογώνια περιοχή της επιφάνειας του δείγματος.



Εικόνα 19. Γραφική αναπαράσταση λειτουργίας ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM)

Όταν η αρχική δέσμη ηλεκτρονίων αλληλεπιδρά με το δείγμα, τα ηλεκτρόνια χάνουν ενέργεια από τις επανειλημμένες τυχαίες συγκρούσεις τους με το δείγμα. Η ανταλλαγή ενέργειας μεταξύ της δέσμης ηλεκτρονίων και του δείγματος, έχει σαν αποτέλεσμα, την αντανάκλαση των ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας λόγω ελαστικής σκέδασης, την εκπομπή δευτερευόντων ηλεκτρονίων επίσης λόγω ελαστικής σκέδασης και την εκπομπή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, καθένα από τα οποία μπορεί να ανιχνευθεί από ειδικούς ανιχνευτές. Το μέρος της δέσμης ηλεκτρονίων που απορροφάται από το δείγμα, μπορεί επίσης να εντοπιστεί και να χρησιμοποιηθεί για τη δημιουργία εικόνων της κατανομής της απορρόφησης της δέσμης πάνω στο δείγμα. Χρησιμοποιούνται ηλεκτρονικοί ενισχυτές διαφόρων τύπων για να συμπληρωθούν οι ενδείξεις που εμφανίζονται ως διαφορές στη

φωτεινότητα σε ένα καθοδικό σωλήνα. Η οθόνης σάρωσης είναι συγχρονισμένη με τη λειτουργία της δέσμης σχετικά με το δείγμα στο μικροσκόπιο, και η εικόνα που προκύπτει είναι κατά συνέπεια ένας χάρτης κατανομής της έντασης του σήματος που εκπέμπεται από την περιοχή σάρωσης του δείγματος. Οι εικόνες μπορούν να αποτυπωθούν από ένα καθοδικό σωλήνα ακτινών υψηλής ανάλυσης. Στις σύγχρονες διατάξεις όμως, οι εικόνες καταγράφονται ψηφιακά και εμφανίζονται ή αποθηκεύονται σε έναν Η/Υ.



**Εικόνα 20. Σύγκριση δυο τεχνικών της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (SEM) [22].  
Επάνω: Ανάλυση σύστασης μέσω οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων.  
Κάτω: Ανάλυση μορφολογίας μέσω δευτερευόντων ηλεκτρονίων.**

Τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (Backscattered Electrons) είναι ένα σύνολο ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας, τα οποία αντανακλώνται ή οπισθοσκεδάζονται από τα άτομα του δείγματος με ελαστική σκέδαση. Επειδή ότι τα βαρέα στοιχεία (με υψηλό ατομικό αριθμό) οπισθοσκεδάζουν τα ηλεκτρόνια πιο έντονα από ότι τα ελαφρά στοιχεία (με χαμηλό ατομικό αριθμό), οι περιοχές που υπάρχουν αυτά τα στοιχεία, εμφανίζονται πιο φωτεινές στην εικόνα. Η τεχνική αυτή λοιπόν χρησιμοποιείται για τον εντοπισμό περιοχών του δείγματος με διαφορετική χημική σύνθεση. Ένας ανιχνευτής Everhart-Thornley, ο οποίος κανονικά είναι τοποθετημένος στη μία πλευρά του δείγματος, δεν είναι επαρκής για την ανίχνευση των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, επειδή λίγα από αυτά τα ηλεκτρόνια που εκπέμπονται σε γωνία σάρωσης του ανιχνευτή. Έτσι, πάνω από το δείγμα, τοποθετούνται σε κυκλική διάταξη ειδικοί ανιχνευτές, με κέντρο την αρχική δέσμη ηλεκτρονίων, ώστε να μεγιστοποιηθεί η γωνία ανίχνευσης ηλεκτρονίων. Όταν χρησιμοποιούνται όλα τα μέρη του ανιχνευτή για τη συλλογή ηλεκτρονίων συμμετρικά γύρω από τη δέσμη, τότε παράγεται στην

οθόνη μια αντίθεση βάση ατομικού αριθμού (mapping). Ωστόσο, υπάρχει η δυνατότητα απεικόνισης της μορφολογίας του δείγματος μέσω μιας αντίθεσης χρωματισμού, με τη συλλογή οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων πάνω από το δείγμα, χρησιμοποιώντας έναν ασύμμετρο, κατευθυντικό ανιχνευτή. Η προκύπτουσα αντίθεση εμφανίζεται ως φωτισμός του δείγματος από εκείνη την πλευρά [22].

### 11.3 Διάταξη μέτρησης αποθήκευσης υδρογόνου (Ποροσίμετρο)

Για την μέθοδο υπολογισμού της συμπιεστότητας του υδρογόνου χρησιμοποιείται η γενικευμένη καταστατική εξίσωση των Benedict-Webb-Rubin (MBWR), η οποία χρησιμοποιείται στη δυναμική των ρευστών.

$$P = \rho RT + \left( B_0 RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2} + \frac{D_0}{T^3} - \frac{E_0}{T^4} \right) \rho^2 + \left( bRT - a - \frac{d}{T} \right) \rho^3 + \alpha \left( a + \frac{d}{T} \right) \rho^6 + \frac{c\rho^3}{T^2} (\beta + \gamma\rho^2) \exp(-\gamma\rho^2)$$

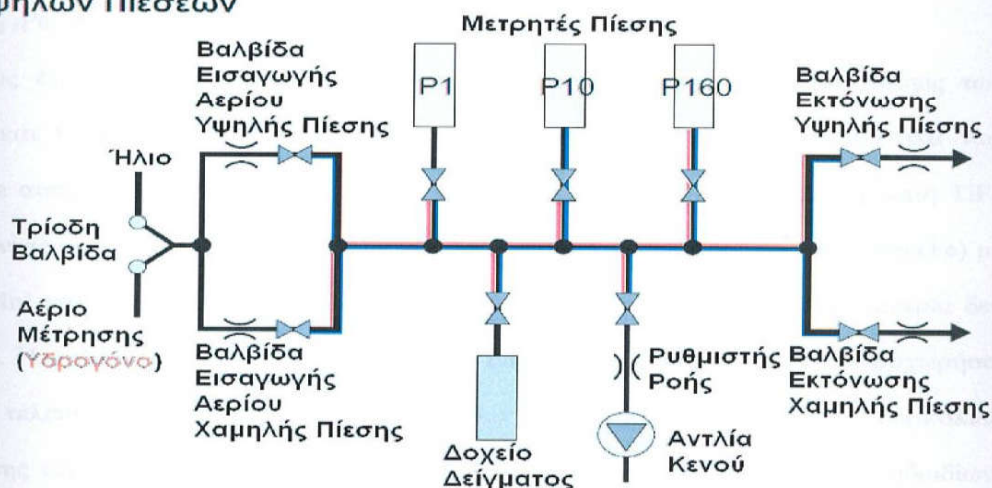
Η ογκομετρική μέθοδος είναι μια έμμεση μέτρηση του ποσού του υδρογόνου που απορροφάται. Αποτελείται από την διόγκωση του αερίου από την υψηλή πίεση στη χαμηλή πίεση κατά τη διάρκεια μιας ισόθερμης διαδικασίας. Η συγκέντρωση του υδρογόνου στα κράματα μπορεί να υπολογιστεί με την καταγραφή της πίεσης και της θερμοκρασίας σε πραγματικό χρόνο, από τους βαθμονομημένους όγκους διαφόρων τμημάτων, καθώς και από την πραγματική καταστατική εξίσωση του υδρογόνου [23].

Ωστόσο, πριν από την μέτρηση της απορρόφησης του δείγματος, πρέπει να διαπιστωθεί με ακρίβεια ο όγκος του δοχείου του δείγματος αλλά και των σωλήνων από τις βαλβίδες μέχρι το δείγμα και τους μετρητές πίεσης [23].

Έτσι, εφόσον υπολογιστεί η συγκέντρωση του υδρογόνου στο δείγμα, μπορούν να προκύψουν οι καμπύλες ισόθερμων πίεσης-συγκέντρωσης (P-C isotherms). Επίσης, μπορούν να δημιουργηθούν οι καμπύλες των κινητικών της

αντίδρασης απορρόφησης και εκρόφησης τοποθετώντας την πίεση ή την συγκέντρωση σαν συνάρτηση του χρόνου [23].

### Ποροσίμετρο Υψηλών Πιέσεων



Εικόνα 21. Διάταξη Ποροσίμετρου

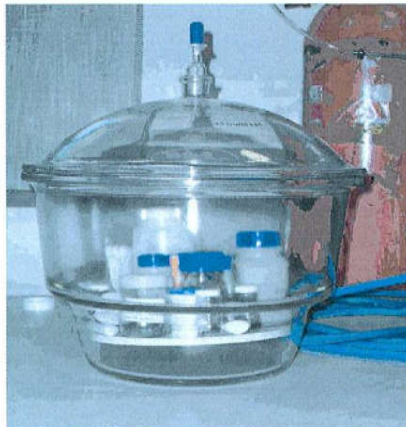
Η διάταξη του ποροσίμετρου, όπως φαίνεται στην Εικόνα 21, αποτελείται από τα παρακάτω εξαρτήματα: (1) Μια πηγή αδρανούς αερίου (ήλιο) για την ογκομέτρηση, (2) μια πηγή του αερίου της μέτρησης (υδρογόνο), (3) το δοχείο του δείγματος, (4) μια πηγή θερμότητας για τον έλεγχο της θερμοκρασίας της μέτρησης, (5) μια αντλία κενού, (6) τρεις μετρητές πίεσης, ένας για κάθε εύρος πιέσεων, (7) βαλβίδες εισαγωγής και εκτόνωσης των αερίων.

Είναι γνωστό ότι οι μετρήσεις αυτού του είδους είναι υπερευαίσθητες σε διαρροή υδρογόνου. Ως εκ τούτου, βασικό σημείο για την κατασκευή της διάταξης είναι η επιλογή στοιχείων με υψηλή αξιοπιστία, χαμηλή πιθανότητα διαρροής και εύκολη εγκατάσταση αλλά και αποσυναρμολόγηση [23].

## 12. ΣΥΝΘΕΣΗ, ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

Σε αυτό το κεφάλαιο θα ασχοληθούμε με τον τρόπο παρασκευής και χαρακτηρισμού των τριών ενώσεων μεταλλικών υδριδίων  $TiMn_{0.4}Fe_{0.2}V_{0.4}$ ,  $TiMn_{0.1}Fe_{0.2}V_{0.7}$  και  $Ti_{0.4}Zr_{0.6}Mn_{0.4}Fe_{0.2}V_{0.4}$ , καθώς και με τις μετρήσεις για την αποθήκευση υδρογόνου.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί στο προηγούμενο κεφάλαιο, οι αντικαταστάσεις των ατόμων A και B της δομής AB επηρεάζουν τις ιδιότητες και τα χαρακτηριστικά των ενώσεων. Σε αυτή τη μελέτη δημιουργήσαμε μεταλλικά υδρίδια βασισμένα στη δομή TiFe υποκαθιστώντας μέρος του τιτανίου (Ti) με ψευδάργυρο (Zn) και μέρος του σιδήρου (Fe) με μαγγάνιο (Mn) και βανάδιο (V). Η επιλογή των στοιχείων αυτών και η στοιχειομετρία δεν ήταν τυχαία. Η ανάπτυξη και μελέτη μεταλλικών υδριδίων τύπου AB δεν έχει προχωρήσει αρκετά τα τελευταία χρόνια, λόγω των μέτριων κινητικών τους και της δυσκολίας ενεργοποίησής τους. Ωστόσο, είναι τρεις νέες διαμεταλλικές ενώσεις μεταλλικών υδριδίων, με αποτέλεσμα να μην υπάρχει κάτι αντίστοιχο με αυτά τα στοιχεία στην βιβλιογραφία.



Εικόνα 22. Κώδωνας για τη φύλαξη των πρώτων υλών σε συνθήκες αδρανούς ατμόσφαιρας



Παρακάτω αναφέρεται αναλυτικά η πειραματική διαδικασία που ακολουθήσαμε.

Η πειραματική διαδικασία χωρίζεται σε πέντε κατηγορίες:

1. Επιλογή στοιχειομετρίας
2. Διεργασία Σύνθεσης
3. Μελέτη και Χαρακτηρισμός
4. Διεργασίες Υδρογόνωσης του υλικού
5. Ανάλυση και Αξιολόγηση αποτελεσμάτων

### 12.1 Χημική σύσταση και στοιχειομετρία

Αρχικά, υπολογίζουμε τη στοιχειομετρία των διαμεταλλικών ενώσεων  $TiMn_{0.4}Fe_{0.2}V_{0.4}$ ,  $TiMn_{0.1}Fe_{0.2}V_{0.7}$  και  $Ti_{0.4}Zr_{0.6}Mn_{0.4}Fe_{0.2}V_{0.4}$  για δείγμα 3 gr. Τα ατομικά και βάρη υπολογίζονται από τον περιοδικό πίνακα.



Εικόνα 23. Ζυγός ακριβείας (4 δεκαδικών) της εταιρίας Precisa, μοντέλο XT220A. Φωτογραφία από το Εργαστήριο Τεχνολογίας Περιβάλλοντος, Π.Δ.Μ.

Το μοριακό βάρος της ένωσης  $TiMn_{0.4}Fe_{0.2}V_{0.4}$  υπολογίζεται ως εξής:

$$M \cdot B_{\text{ένωσης}} = AB_{Ti} \cdot 1 + AB_{Mn} \cdot 0.4 + AB_{Fe} \cdot 0.2 + MB_{V} \cdot 0.4 = 101.387818 \text{ gr}$$

Άρα οι αρχικές ποσότητες των στοιχείων για 3 gr της πρώτης ένωσης είναι:

$$Ti = \frac{1 \cdot AB_{Ti} \cdot 3 \text{ gr}}{MB_{\text{ένωσης}}} = 1.416353 \text{ gr}$$

$$Mn = \frac{0.4 \cdot AB_{Mn} \cdot 3 \text{ gr}}{MB_{\text{ένωση}}}} = 0.65023 \text{ gr}$$

$$Fe = \frac{0.2 \cdot AB_{Fe} \cdot 3 \text{ gr}}{MB_{\text{ένωση}}}} = 0.33048 \text{ gr}$$

$$V = \frac{0.4 \cdot AB_V \cdot 3 \text{ gr}}{MB_{\text{ένωση}}}} = 0.60293 \text{ gr}$$

Αντίστοιχα, το μοριακό βάρος της ένωσης  $TiMn_{0.1}Fe_{0.2}V_{0.7}$  υπολογίζεται ως εξής:

$$M.B._{\text{ένωση}} = AB_{Ti} \cdot 1 + AB_{Mn} \cdot 0.1 + AB_{Fe} \cdot 0.2 + MB_V \cdot 0.7 = 100.18885 \text{ gr}$$

Άρα οι αρχικές ποσότητες των στοιχείων για 3 gr της δεύτερης ένωσης είναι:

$$Ti = \frac{1 \cdot AB_{Ti} \cdot 3 \text{ gr}}{MB_{\text{ένωση}}}} = 1.4333 \text{ gr}$$

$$Mn = \frac{0.1 \cdot AB_{Mn} \cdot 3 \text{ gr}}{MB_{\text{ένωση}}}} = 0.164503 \text{ gr}$$

$$Fe = \frac{0.2 \cdot AB_{Fe} \cdot 3 \text{ gr}}{MB_{\text{ένωση}}}} = 0.33443 \text{ gr}$$

$$V = \frac{0.7 \cdot AB_V \cdot 3 \text{ gr}}{MB_{\text{ένωση}}}} = 1.06775 \text{ gr}$$

Τέλος, το μοριακό βάρος της ένωσης  $Ti_{0.4}Zr_{0.6}Mn_{0.4}Fe_{0.2}V_{0.4}$  υπολογίζεται ως εξής:

$$M.B._{\text{ένωση}} = AB_{Ti} \cdot 0.4 + AB_{Zr} \cdot 0.6 + AB_{Mn} \cdot 0.4 + AB_{Fe} \cdot 0.2 + MB_V \cdot 0.4 = 127.4019 \text{ gr}$$

Άρα οι αρχικές ποσότητες των στοιχείων για 3 gr της τρίτης ένωσης είναι:

$$Ti = \frac{0.4 \cdot AB_{Ti} \cdot 3 \text{ gr}}{MB_{\text{ένωση}}}} = 0.45085 \text{ gr}$$

$$Zr = \frac{0.6 \cdot AB_{Zr} \cdot 3 \text{ gr}}{MB_{\text{ένωση}}}} = 1.2888 \text{ gr}$$

$$Mn = \frac{0.4 \cdot AB_{Mn} \cdot 3 \text{ gr}}{MB_{\text{ένωση}}}} = 0.51746 \text{ gr}$$

$$Fe = \frac{0.2 \cdot AB_{Fe} \cdot 3 \text{ gr}}{MB_{\text{ένωση}}}} = 0.2630 \text{ gr}$$

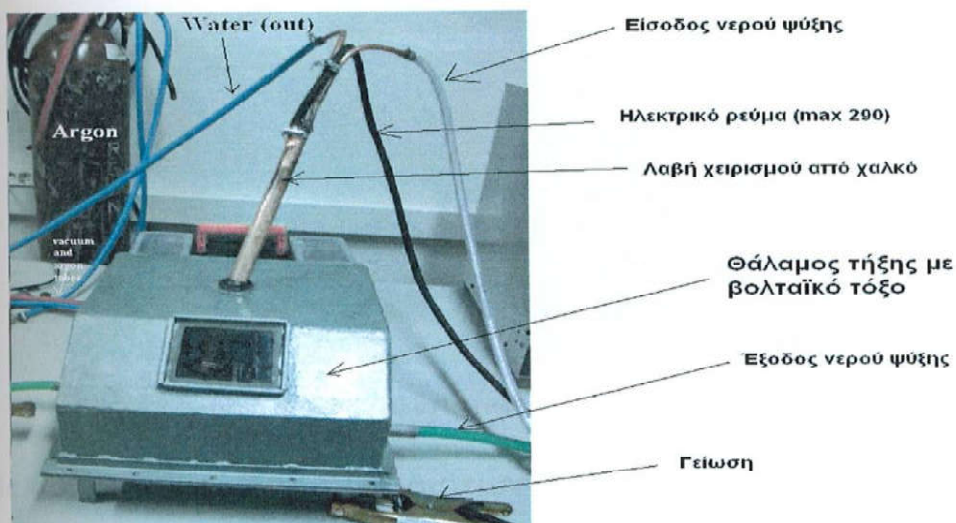
$$V = \frac{0.4 \cdot AB_V \cdot 3 \text{ gr}}{MB_{\text{ενώσης}}} = 0.4798 \text{ gr}$$

## 12.2 Παρασκευή των ενώσεων $\text{TiMn}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{V}_{0.4}$ , $\text{TiMn}_{0.1}\text{Fe}_{0.2}\text{V}_{0.7}$ και $\text{Ti}_{0.4}\text{Zr}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{V}_{0.4}$

Αυτή η ενότητα πραγματεύεται τον τρόπο παρασκευής των τριών ενώσεων μεταλλικών υδριδίων  $\text{TiMn}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{V}_{0.4}$ ,  $\text{TiMn}_{0.1}\text{Fe}_{0.2}\text{V}_{0.7}$  και  $\text{Ti}_{0.4}\text{Zr}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{V}_{0.4}$ , καθώς και με τις διαδικασίες που ακολουθήθηκαν για την ανάπτυξη τους.

Οι ενώσεις παρασκευάστηκαν με τη συμβατική μέθοδο ανάμειξης κόνεων και κόκκων. Η σύνθεση των ενώσεων έγινε από σκόνες Ti (99.99 % καθαρότητα), Mn (99.99 % καθαρότητα), Fe (99.99 % καθαρότητα), V (99.99 % καθαρότητα), και Zr (99.99 % καθαρότητα), οι οποίες αναμίχθηκαν σε στοιχειομετρική αναλογία.

Η διεργασία της σύνθεσης έγινε με την τήξη των στοιχείων σε αδρανή ατμόσφαιρα αερίου αργού, με την βοήθεια βολταϊκού τόξου (arc-melting), σε χωνευτήριο χαλκού το οποίο ψύχεται με νερό. Κατά την εκκίνηση της τήξης πρέπει να δοθεί προσοχή στην τάση το βολταϊκού τόξου για να μην χαθεί ποσότητα των υλικών λόγω της ηλεκτρικής εκκένωσης. Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε φαίνεται στην Εικόνα 20.



Εικόνα 24. "Πολυσυσκευή τήξης βολταϊκού τόξου για απότομη στερεοποίηση λιωμένου κράματος", Αριθμός Πατέντας, 20060100532, 22 Σεπτεμβρίου 2006

Για την ανάμιξη των συμπαγών πλέον υλικών μετά την ψύξη τους, χρησιμοποιήθηκε πλανητικός σφαιρόμυλος υψηλής ενέργειας (High Energy Ball Miller). Με τη Μηχανική Άλεση γίνεται ανάμιξη και μείωση του μέσου μεγέθους των κόκκων χωρίς όμως να επηρεαστεί η χημεία του μίγματος.

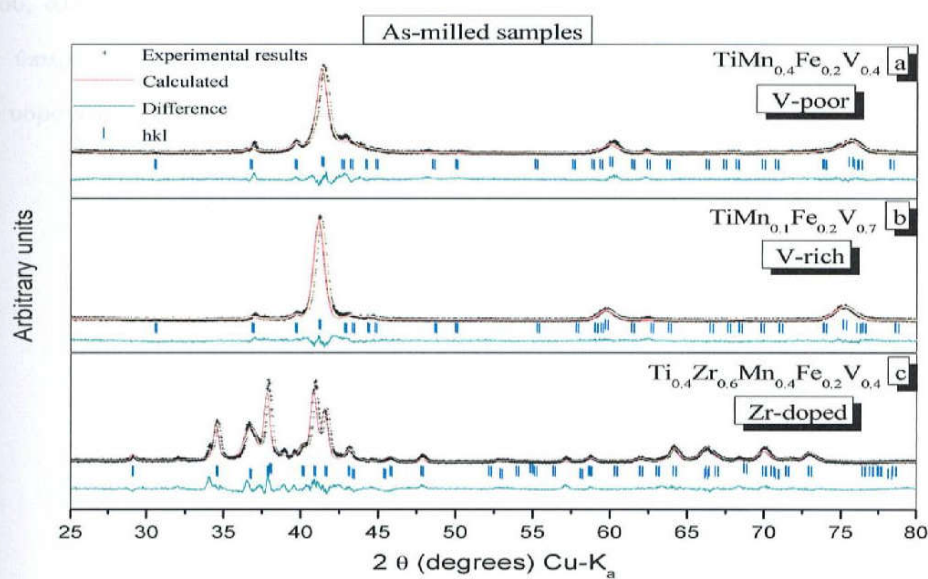
Η διαδικασία λαμβάνει χώρα σε ειδική διάταξη όπως αυτή που φαίνεται στην Εικόνα 21. Εντός του πλανητικού σφαιρόμυλου (τύπου Retsch PM400/2) τοποθετείται ειδικά διαμορφωμένο δοχείο το οποίο περιέχει την ένωση μαζί με μεταλλικές σφαίρες σε αναλογία 1:10 (δείγμα σε g, σφαίρες σε g). Εντός του δοχείου άλεσης υπάρχει η δυνατότητα εφαρμογής κενού, αδρανούς ατμόσφαιρας αργού, αζώτου ακόμα και ατμόσφαιρας υδρογόνου. Οι ενώσεις θρυμματίστηκαν, αναλόγως με το πόσο εύθρυπτες είναι, από 3 μέχρι 5 ώρες με ταχύτητα περιστροφής 250 στροφές, και με αντιστρεπτή κατεύθυνση. Για τα υλικά που πραγματευόμαστε η άλεση έγινε για τρεις ώρες σε αδρανή ατμόσφαιρα αργού.



Εικόνα 25. Ειδική διάταξη πλανητικού σφαιρόμυλου υψηλής ενέργειας

### 12.3 Μελέτη και χαρακτηρισμός των ενώσεων

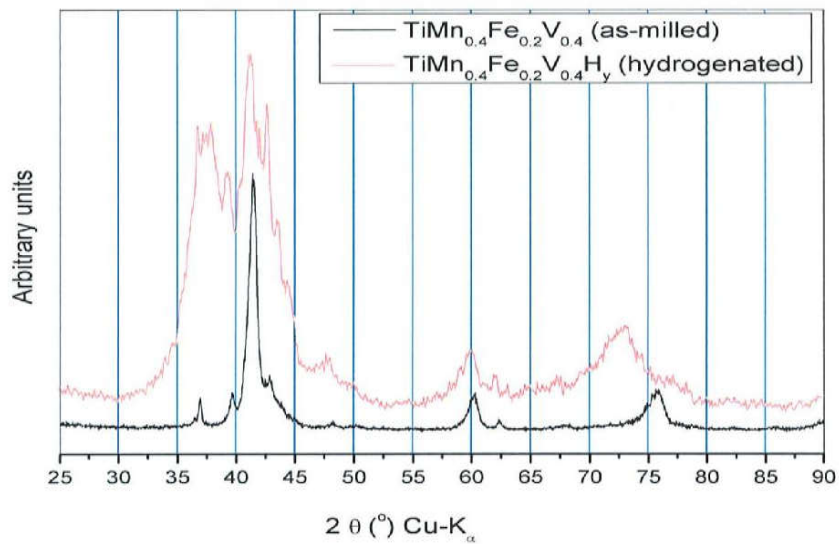
Τα διαγράμματα των ακτίνων X εξήχθησαν από ένα περιθλασίμετρο SIEMENS D500 σε θερμοκρασία δωματίου, χρησιμοποιώντας ακτινοβολία Cu-K<sub>α</sub>. Η ανάλυση των διαγραμμάτων των ακτίνων X έγινε με χρήση της μεθόδου Rietveld μέσω του λογισμικού Rietica [24].



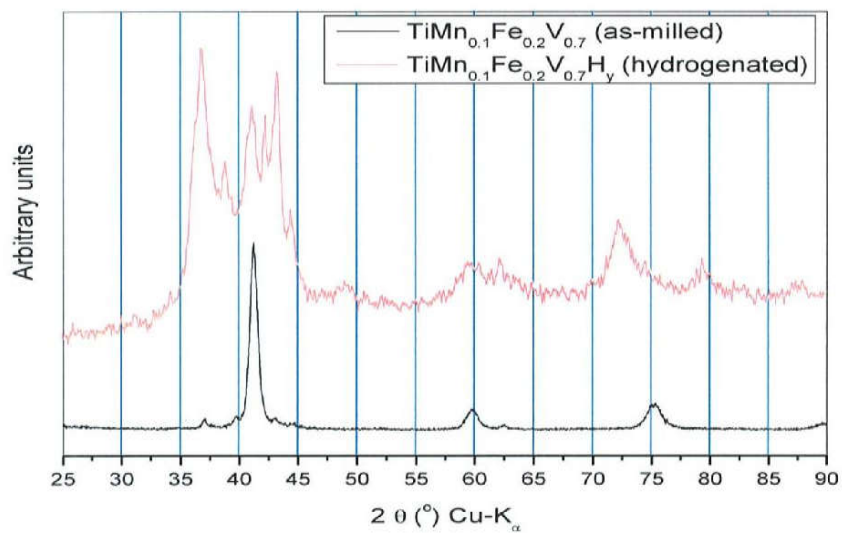
Εικόνα 26. Διάγραμμα ανάλυσης Rietveld των ακτίνων X (XRD) για τις ενώσεις  $\text{TiMn}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{V}_{0.4}$ ,  $\text{TiMn}_{0.1}\text{Fe}_{0.2}\text{V}_{0.7}$  και  $\text{Ti}_{0.4}\text{Zr}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{V}_{0.4}$ , αντίστοιχα. Το μαύρο χρώμα απεικονίζει το πειραματικό διάγραμμα, το κόκκινο το θεωρητικό και το πράσινο τις διαφορές τους. Τα μπλε στίγματα υποδηλώνουν τις φάσεις.

Όπως φαίνεται στην Εικόνα 26, η κύρια φάση και των τριών ενώσεων είναι αυτή του στερεού διαλύματος βαναδίου (V), η οποία έχει χωροκεντρωμένη κυβική δομή (BCC) και ομάδα συμμετρίας (space group)  $Im\bar{3}m$ . Ωστόσο, έχουν βρεθεί σαν δευτερεύουσες φάσεις αυτή της εξαγωνικής C14 (Laves phase, τύπου  $MgZn_2$ ) και αυτή της κυβικής C15 (Laves phase, τύπου  $MgCu_2$ ). Οι δύο πρώτες ενώσεις χωρίς το ζιρκόνιο (Zr) έχουν ως χαρακτηριστική φάση την BCC. Όπως γίνεται εύκολα κατανοητό, καθώς μειώνεται και αυξάνεται το ποσοστό του μαγγανίου (Mn) και βαναδίου αντίστοιχα, το επί τοις εκατό ποσοστό κατά βάρος της φάσης C14, μειώνεται. Όσον αφορά την ένωση με το ζιρκόνιο, η ανάλυση ταυτοποίησε τρεις φάσεις (τουλάχιστον), ενώ το ποσοστό της φάσης C15 αυξήθηκε σημαντικά, εμποδίζοντας τη κρυστάλλωση της κυβικής φάσης BCC. Επίσης, υπάρχει σε μεγάλες συγκεντρώσεις και η φάση C15 (~25 wt%). Η δεύτερη ένωση, η οποία είναι πλούσια σε βανάδιο, φαίνεται πως είναι μονοφασική.

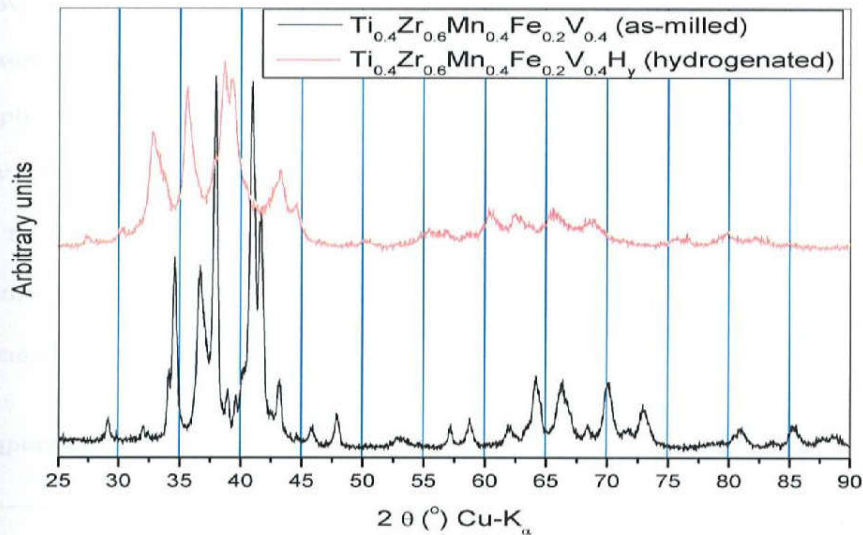
Η φάση στερεού διαλύματος βαναδίου απορροφά από μόνη της μικρά ποσά υδρογόνου, αλλά η ικανότητά της να απορροφά υδρογόνο μπορεί να βελτιωθεί σημαντικά από την ύπαρξη της φάσης C14. Ωστόσο, η φάση C14 από μόνη της απορροφά πολύ λιγότερο υδρογόνο από αυτή του στερεού διαλύματος βαναδίου [25].



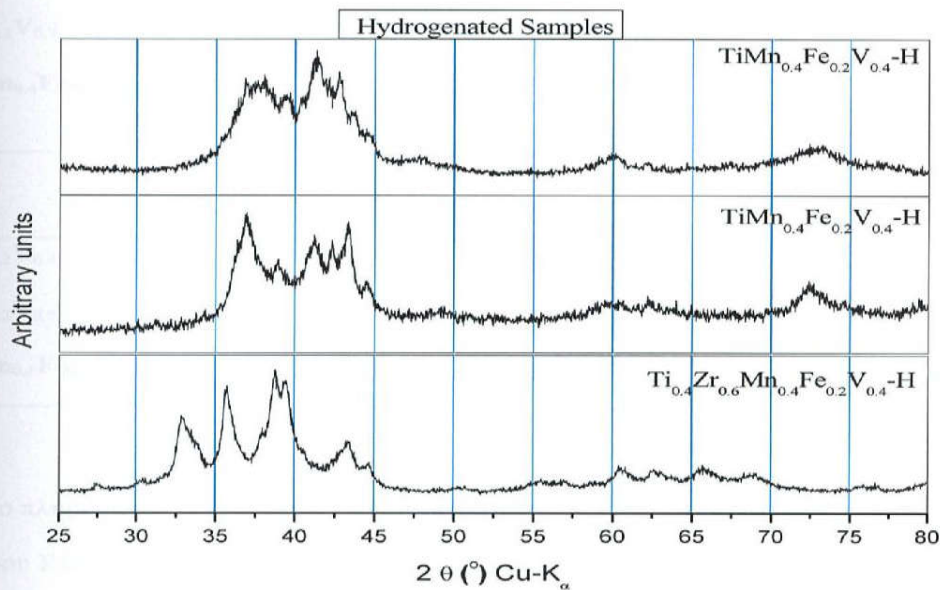
Εικόνα 27. Συγκριτικό διαγραμμάτων περίθλασης ακτίνων X για το δείγμα  $\text{TiMn}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{V}_{0.4}$  και του υδρογονωμένου του



Εικόνα 28. Συγκριτικό διαγραμμάτων περίθλασης ακτίνων X για το δείγμα  $\text{TiMn}_{0.1}\text{Fe}_{0.2}\text{V}_{0.7}$  και του υδρογονωμένου του



Εικόνα 29. Συγκριτικό διαγραμμάτων περίθλασης ακτίνων X για το δείγμα  $\text{Ti}_{0.4}\text{Zr}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{V}_{0.4}$  και του υδρογονωμένου του



Εικόνα 30. Διάγραμμα ακτίνων X (XRD) για τις ενώσεις  $\text{TiMn}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{V}_{0.4}\text{-H}$ ,  $\text{TiMn}_{0.1}\text{Fe}_{0.2}\text{V}_{0.7}\text{-H}$  και  $\text{Ti}_{0.4}\text{Zr}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{V}_{0.4}\text{-H}$ , αντίστοιχα.

Μετά τη διεργασία υδρογόνωσης, το μέγεθος των κόκκων και των τριών δειγμάτων έχει μειωθεί εμφανώς, όπως δείχνει η διεύρυνση των κορυφών του διαγράμματος της περίθλασης των ακτίνων X. Πρέπει να τονιστεί πως δεν παρατηρείται δημιουργία μιας



καινούργιας φάσης μετά την υδρογόνωση του μεταλλικού υδριδίου, αλλά μόνο διεύρυνση των κορυφών περίθλασης των διαγραμμάτων των ακτίνων Χ. Επίσης, παρατηρείται μια μετατόπιση των κορυφών των φάσεων και στα τρία δείγματα, αποδεικνύοντας για ακόμη μια φορά την παρουσία των ίδιων φάσεων με τα μη υδρογονωμένα.

Στον Πίνακα 3, συνοψίζονται οι παράμετροι και ο όγκος της μοναδιαίας κυψελίδας, το ποσοστό της φάσης στην κάθε ένωσης, καθώς και οι παράμετροι της ανάλυσης που υπολογίστηκαν μέσω της μεθόδου Rietveld για τις μετρήσεις των ακτίνων Χ των τριών ενώσεων.

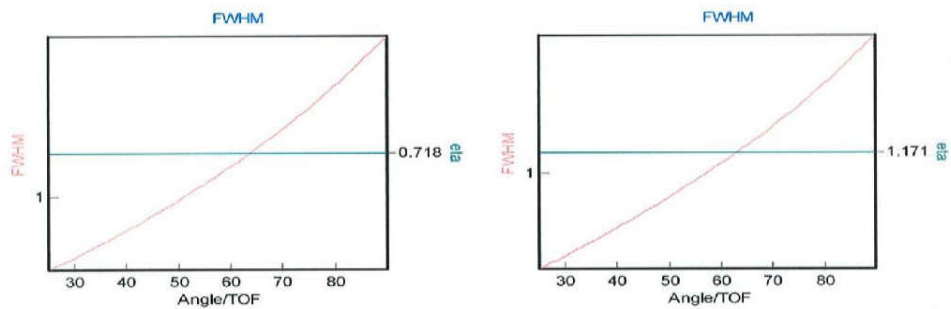
Πίνακας 3. Χαρακτηριστικά της δομής των ενώσεων  $TiMn_{0.4}Fe_{0.2}V_{0.4}$ ,  $TiMn_{0.1}Fe_{0.2}V_{0.7}$  και  $Ti_{0.4}Zr_{0.6}Mn_{0.4}Fe_{0.2}V_{0.4}$

Δείγματα	Space Group (No.)	Φάση	Παράμετροι μον. κυψελίδας (Å)		Όγκος μον. κυψελίδας (Å <sup>3</sup> )	Ποσοστό φάσης (wt%)	$R_{Bragg}$
			a	c			
$TiMn_{0.4}Fe_{0.2}V_{0.4}$	Im3m	b.c.c.	3.07590	-	29.1058	81.23	1.82
	P63/mmc	C14	4.87670	8.0581	191.6393	18.77	6.57
$TiMn_{0.1}Fe_{0.2}V_{0.7}$	Im3m	b.c.c.	3.08860	-	29.4635	91.14	1.14
	P63/mmc	C14	4.85740	8.0629	190.2387	8.86	9.18
$Ti_{0.4}Zr_{0.6}Mn_{0.4}Fe_{0.2}V_{0.4}$	Im3m	b.c.c.	3.34090	-	37.2898	30.11	2.98
	P63/mmc	C14	5.18110	8.3834	151.3138	45.37	5.72
	Fd3m	C15	6.90760	-	329.5957	24.53	4.64

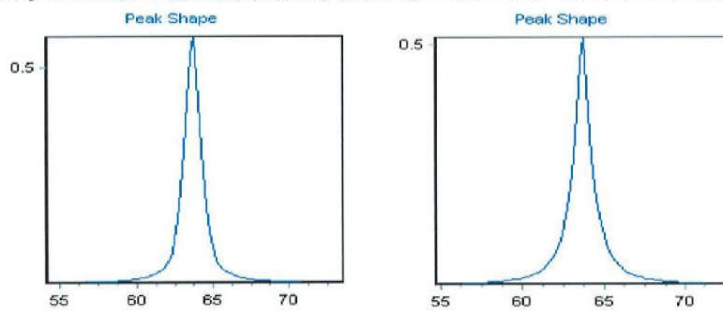
  

	Παράμετροι ανάλυσης		
	$R_p$	$R_{wp}$	$\chi^2$
$TiMn_{0.4}Fe_{0.2}V_{0.4}$	13.213	17.667	2.443
$TiMn_{0.1}Fe_{0.2}V_{0.7}$	11.279	11.279	2.464
$Ti_{0.4}Zr_{0.6}Mn_{0.4}Fe_{0.2}V_{0.4}$	11.978	16.171	4.793

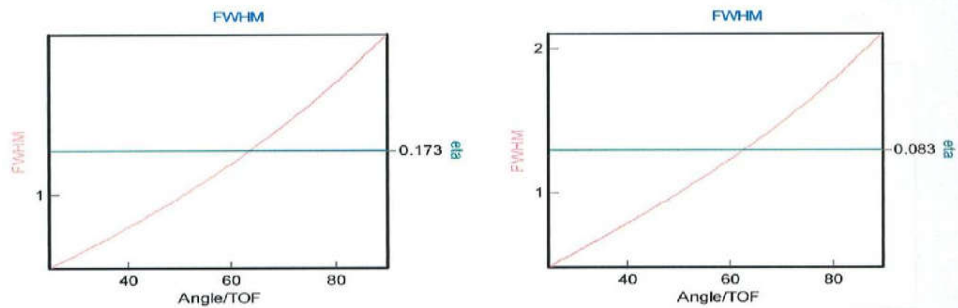
Το πλήρες πλάτος στο μισό ύψος της κορυφής, για την ανάλυση των ακτίνων Χ μέσω της μεθόδου Rietveld, θεωρείται ως ένα μέτρο της διεύρυνσης των κορυφών της περίθλασης. Αν το πλήρες πλάτος στο μισό ύψος της κορυφής αυξάνεται με τη γωνία περίθλασης, τότε η διεύρυνση των κορυφών ονομάζεται ιστροπική, διαφορετικά ορίζεται ως ανιστροπική διεύρυνση κορυφών.



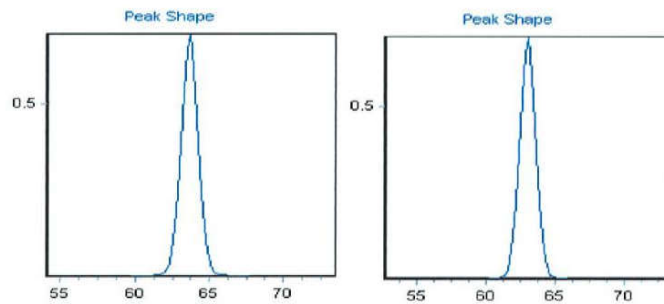
Εικόνα 31. Πλήρες Πλάτος στο Μισό Ύψος (FWHM) της θεωρητικής ανάλυσης Rietveld του κράματος  $\text{TiMn}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{V}_{0.4}$ , για τις φάσεις  $\text{Im}3m$  και  $\text{C14}$ , αντίστοιχα.



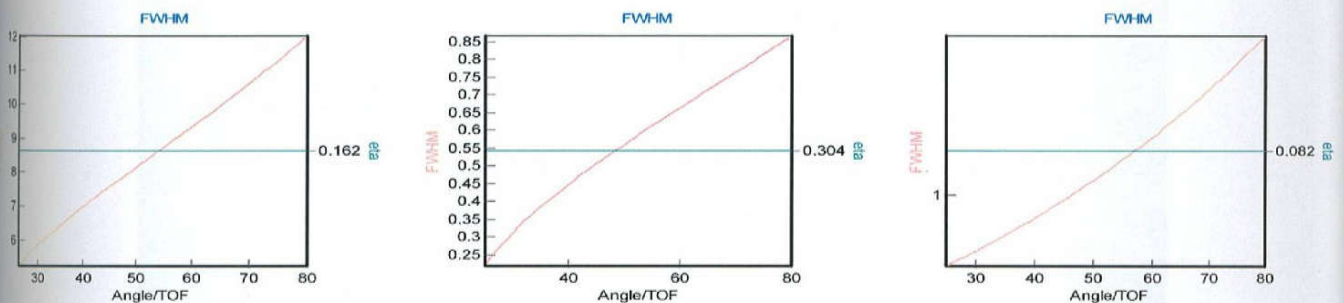
Εικόνα 32. Σχήμα των κορυφών για την κάθε φάση του δείγματος της ανάλυσης Rietveld, του δείγματος  $\text{TiMn}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{V}_{0.4}$



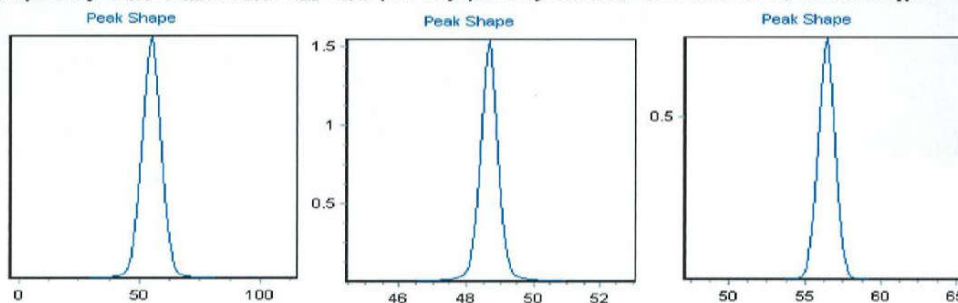
Εικόνα 33. Πλήρες Πλάτος στο Μισό Ύψος (FWHM) της θεωρητικής ανάλυσης Rietveld του κράματος  $\text{TiMn}_{0.1}\text{Fe}_{0.2}\text{V}_{0.7}$ , για τις φάσεις  $\text{Im}3m$  και  $\text{C14}$ , αντίστοιχα.



Εικόνα 34. Σχήμα των κορυφών για την κάθε φάση του δείγματος της ανάλυσης Rietveld, του δείγματος  $\text{TiMn}_{0.1}\text{Fe}_{0.2}\text{V}_{0.7}$



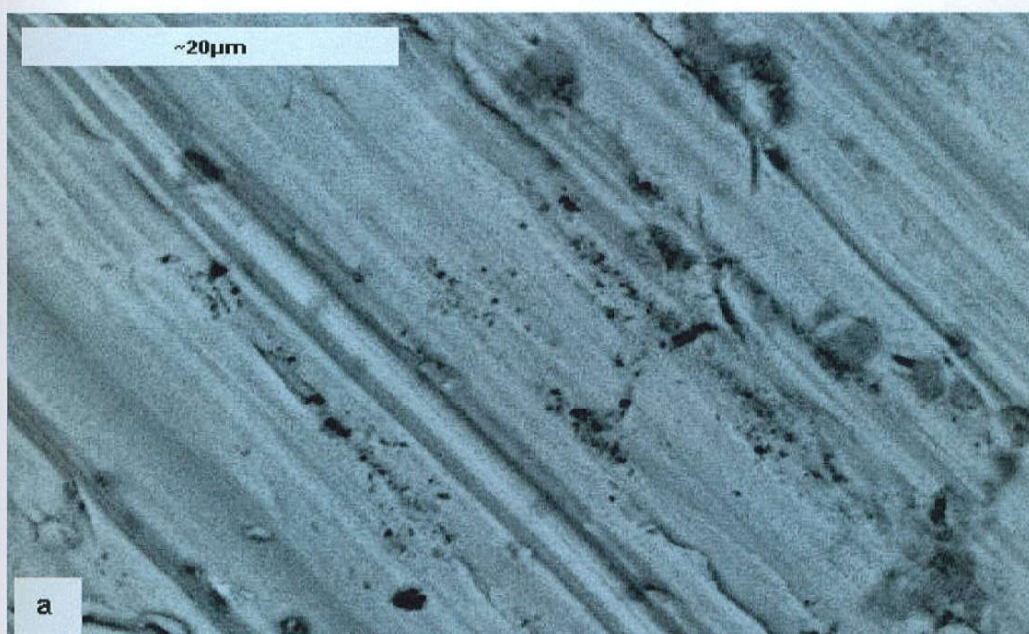
Εικόνα 35. Πλήρες Πλάτος στο Μισό Ύψος (FWHM) της θεωρητικής ανάλυσης Rietveld του κράματος  $\text{Ti}_{0.4}\text{Zr}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{V}_{0.4}$ , για τις φάσεις  $1m3m$ ,  $C14$  και  $C15$ , αντίστοιχα.



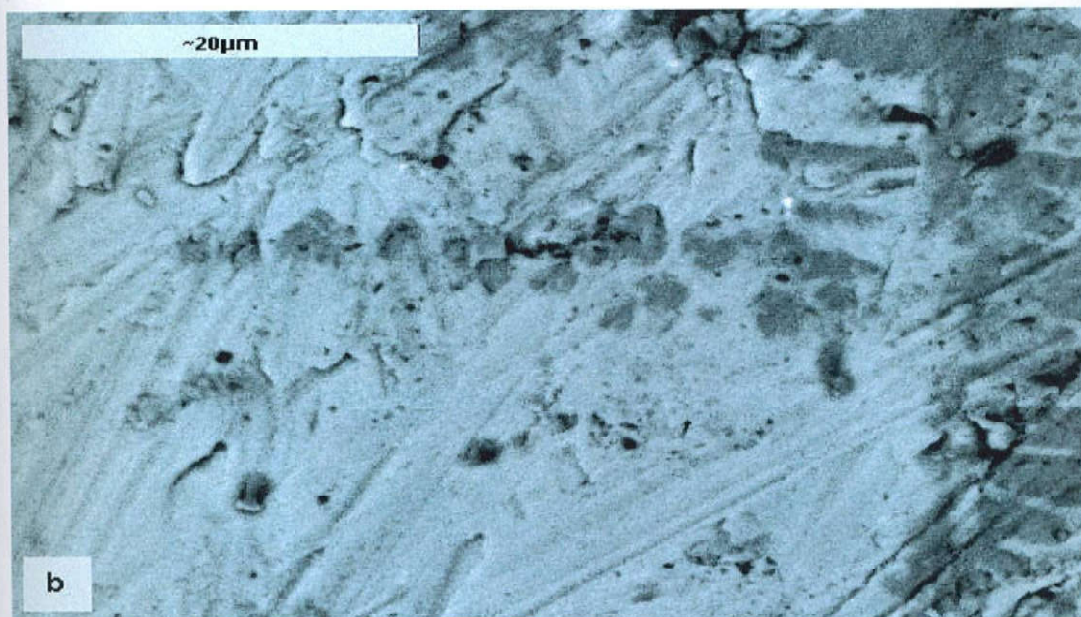
Εικόνα 36. Σχήμα των κορυφών για την κάθε φάση του δείγματος της ανάλυσης Rietveld, του δείγματος  $\text{Ti}_{0.4}\text{Zr}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{V}_{0.4}$

Και στις τρεις ενώσεις, για κάθε φάση, το FWHM αυξάνεται, ώστε το σχήμα των κορυφών των ανακλάσεων να έχει σχήμα κανονικής κατανομής. Έτσι, μπορούμε να πούμε με βεβαιότητα ότι η ανάλυση των ακτίνων X μέσω της μεθόδου Rietveld είναι σωστή.

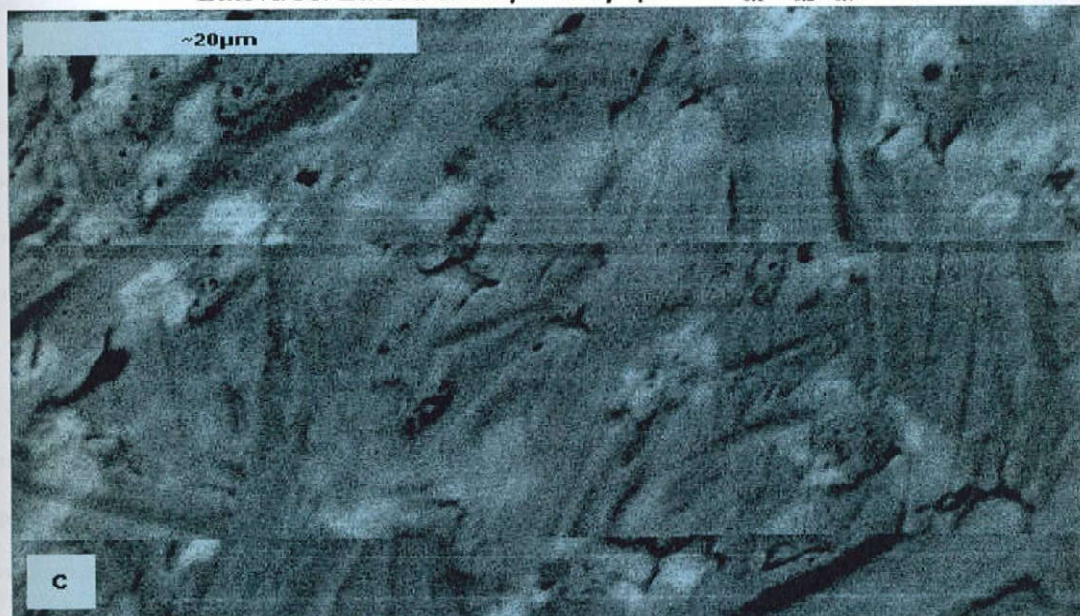
Η ανάλυση SEM των ενώσεων  $\text{TiMn}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{V}_{0.4}$ ,  $\text{TiMn}_{0.1}\text{Fe}_{0.2}\text{V}_{0.7}$  και  $\text{Ti}_{0.4}\text{Zr}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{V}_{0.4}$ , έγινε με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο JEOL 840A των 20 kV, εξοπλισμένο με αναλυτή OXFORD ISIS 300 EDS και το απαραίτητο λογισμικό (Φυσικό Τμήμα, Α.Π.Θ.). Η απεικόνιση του δείγματος με ηλεκτρονική μικροσκοπία καθώς και η χημική ανάλυση EDAX έγιναν επιφανειακά. Η ανάλυση έδειξε ότι όλα τα υλικά είναι πολυφασικά συστήματα. Η ηλεκτρονική μικροσκοπία SEM και η χημική ανάλυση EDAX, επαλήθευσαν την ύπαρξη των αναγνωρισμένων φάσεων στις ενώσεις.



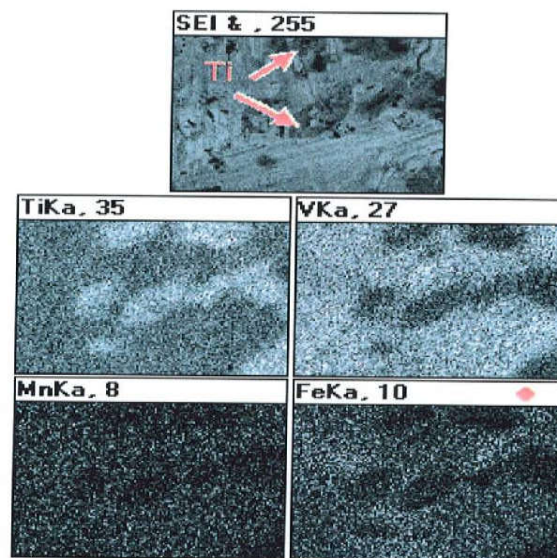
Εικόνα 37. Εικόνα SEM για το κράμα  $\text{TiMn}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{V}_{0.4}$



Εικόνα 38. Εικόνα SEM για το κράμα  $\text{TiMn}_{0.1}\text{Fe}_{0.2}\text{V}_{0.7}$



Εικόνα 39. Εικόνα SEM για το κράμα  $\text{Ti}_{0.4}\text{Zr}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{V}_{0.4}$



**Εικόνα 40.** Εικόνες SEM ανάλυσης σύστασης (mapping) για την ένωση  $\text{TiMn}_{0.1}\text{Fe}_{0.2}\text{V}_{0.7}$

Η μελέτη της μικροχημείας και η ανάλυση σύστασης EDAX, όπως φαίνεται στον Πίνακα 4, έδειξαν ότι οι φωτεινότερες περιοχές είναι η μητρική φάση τιτανίου και βαναδίου, ενώ οι γκριζες περιοχές είναι φάσεις σχεδόν καθαρού τιτανίου με πολύ μικρό ή καθόλου ποσοστό σιδήρου και μαγγανίου. Τα έντονα μαύρα σημεία στις εικόνες είναι κοιλότητες που δημιουργήθηκαν κατά την επεξεργασία των δειγμάτων πριν την εξέτασή τους. Για το δείγμα με το ζirkόνιο, οι σκούρες περιοχές είναι η μητρική φάση, ενώ οι φωτεινότερες περιοχές είναι φάσεις καθαρού τιτανίου και ζirkονίου. Αυτές οι δευτερεύουσες φάσεις δεν υπάρχουν στα διαγράμματα περίθλασης ακτινών X για τα δύο δείγματα χωρίς ζirkόνιο. Κάποιες μικρές κορυφές που δεν έχουν αναγνωριστεί στην Εικόνα 26 (c), πολύ πιθανόν να εξηγούνται από τις ανομοιογένειες που εντοπίστηκαν, και σχετίζονται με το ζirkόνιο (Πίνακας 4, Φωτεινή περιοχή (3)).

Πίνακας 4. Χαρακτηριστικά της δομής των ενώσεων  $\text{TiMn}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{V}_{0.4}$ ,  $\text{TiMn}_{0.1}\text{Fe}_{0.2}\text{V}_{0.7}$  και  $\text{Ti}_{0.4}\text{Zr}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{V}_{0.4}$

	$\text{TiMn}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{V}_{0.4}$ (1)			$\text{TiMn}_{0.1}\text{Fe}_{0.2}\text{V}_{0.7}$ (2)			$\text{Ti}_{0.4}\text{Zr}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{V}_{0.4}$ (3)		
	Matrix			Dark Region			White Region		
	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
Ti	50.32	48.58	13.79	48.29	91.55	-	-	-	15.00
V	19.22	32.65	19.28	25.24	7.36	-	-	-	8.52
Mn	16.33	4.60	10.74	15.66	0.36	-	-	-	4.92
Fe	13.70	14.17	10.93	10.56	0.72	-	-	-	4.63
Zr	-	-	45.26	-	-	-	-	-	66.93

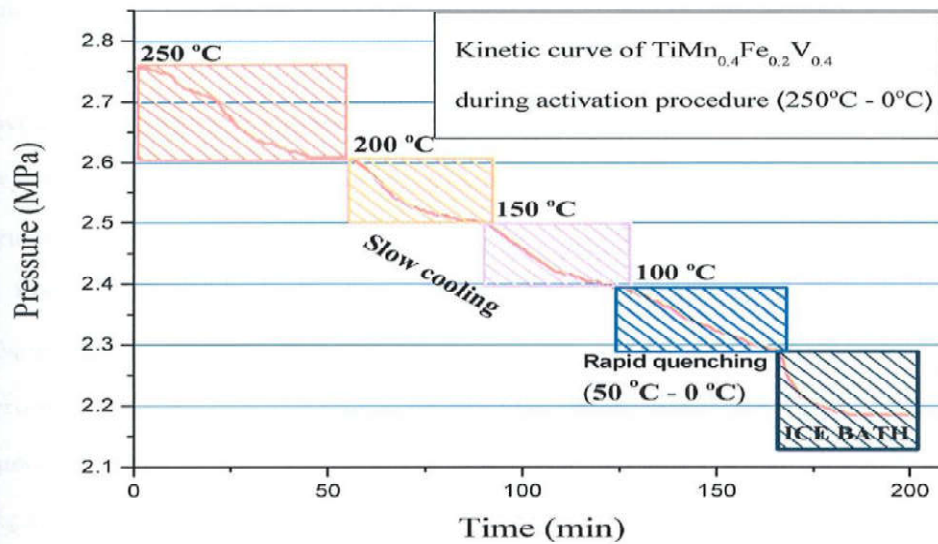
## 12.4 Διεργασίες υδρογόνωσης των δειγμάτων

Η διαδικασία προετοιμασίας ενός δείγματος για μετρήσεις απορρόφησης υδρογόνου περιλαμβάνει δύο στάδια, εκ των οποίων το ένα είναι απαραίτητο για την σωστή προετοιμασία του υλικού. Αυτό είναι το στάδιο των πλύσεων του υλικού με υδρογόνο.

Αυτή η τεχνική επιτρέπει τον καθαρισμό των επιφανειών του υλικού από ακαθαρσίες όπως οξυγόνο, οξειδία και υγρασία. Ο μηχανισμός των πλύσεων λειτουργεί με την ένωση των ακαθαρσιών με το υδρογόνο, ενώ στην συνέχεια απομακρύνονται και όλη η διαδικασία επαναλαμβάνεται για δυο φορές τουλάχιστον. Για να γίνει όμως η ένωση των ακαθαρσιών με το υδρογόνο απαιτείται ενέργεια, οπότε η διαδικασία των πλύσεων γίνεται σε υψηλή θερμοκρασία και υψηλή πίεση υδρογόνου.

Το δεύτερο, και προαιρετικό, στάδιο προετοιμασίας του υλικού, είναι αυτό του κύκλου ενεργοποίησής του. Σε αυτό το στάδιο, ρυθμίζουμε τη θερμοκρασία του δείγματος, με φουρνάκι γύρω από το δοχείο που το περιέχει, στη θερμοκρασία που επιθυμούμε να κάνουμε την ενεργοποίηση. Στη συνέχεια, τροφοδοτούμε υδρογόνο μέχρι μια μέγιστη πίεση και κλείνουμε όλες τις βαλβίδες ώστε το υδρογόνο να έρχεται σε επαφή με το μεταλλικό υδρίδιο. Το επόμενο βήμα είναι να μειώνουμε τη θερμοκρασία με σταθερό ρυθμό (ανά 50 °C), και να καταγράφουμε την πτώση πίεσης αν θέλουμε να μελετήσουμε τη συμπεριφορά του υλικού κατά το στάδιο της ενεργοποίησης. Εφόσον η αντίδραση σχηματισμού του υδριδίου είναι εξώθερμη διαδικασία, είναι αναμενόμενο καθώς μειώνεται η θερμοκρασία, το υλικό να απορροφά υδρογόνο και να εμφανίζεται πτώση πίεσης στα μανόμετρα. Η κλίση της

καμπύλης, όπως στην Εικόνα 35, δείχνει πόσο γρήγορη είναι η κινητική της αντίδρασης ενεργοποίησης.



Εικόνα 41. Καμπύλη κινητικής κατά τον κύκλο ενεργοποίησης του κράματος  $\text{TiMn}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{V}_{0.4}$

Όπως φαίνεται στην Εικόνα 41, για κάθε βήμα μείωσης της θερμοκρασίας, το υλικό παρουσιάζει μια κατάσταση ισορροπίας, που σημαίνει ότι δεν μπορεί να απορροφήσει άλλο υδρογόνο σε αυτή τη θερμοκρασία. Μέχρι τους  $50^{\circ}\text{C}$ , ψύξη πραγματοποιείται με χαμηλότερους ρυθμούς. Στη συνέχεια, πραγματοποιούμε μια βίαια καταστολή της θερμοκρασίας, τοποθετώντας το δοχείο του υλικού σε λουτρό πάγου και νερού, και αφήνουμε το σύστημα να ισορροπήσει. Σε αυτό το σημείο έχει ολοκληρωθεί ένας κύκλος ενεργοποίησης.

Η διαδικασία του κύκλου ενεργοποίησης λειτουργεί ως μέσο σχηματισμού περισσότερων επιφανειών του υλικού για την πρόσβαση των ατόμων του υδρογόνου στις ενδόθετες θέσεις. Αυτό συμβαίνει είτε καθαρίζοντας/ενεργοποιώντας μια ήδη υπάρχουσα επιφάνεια, είτε δημιουργώντας νέες επιφάνειες. Η δημιουργία νέων επιφανειών οφείλεται στη διάγκωση των κόκκων μετά την απορρόφηση του υδρογόνου και τελικά στη θραύση τους σε

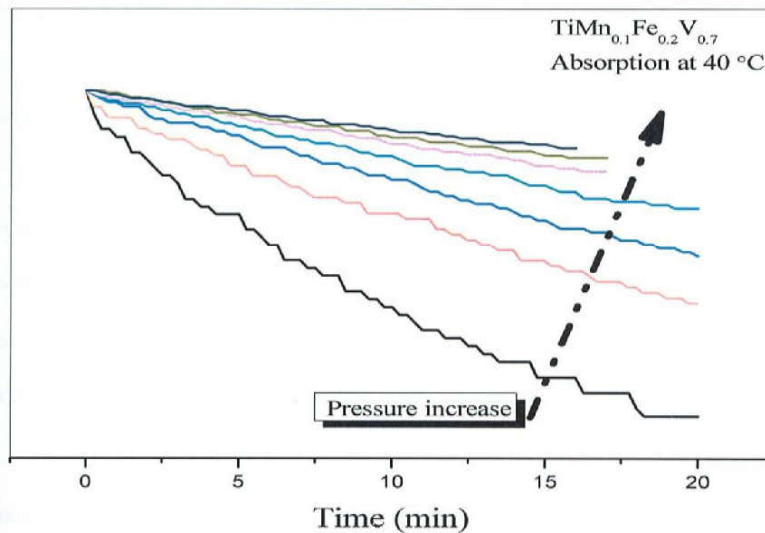


μικρότερους. Με άλλα λόγια, κάθε διεργασία υδρογόνωσης ενός υδριδίου, είτε είναι κύκλος ενεργοποίησης, είτε μετρήσεις υδρογόνωσης σε μια θερμοκρασία, έχει σαν αποτέλεσμα τη θραύση των κόκκων σε μικρότερους, αυξάνοντας την ενεργή επιφάνεια του μεταλλικού υδριδίου.

Επειδή όμως το μεταλλικό υδρίδιο έχει απορροφήσει τη μέγιστη ποσότητα υδρογόνου κατά την ενεργοποίηση, πριν ξεκινήσει η μέτρηση απορρόφησης πρέπει να απομακρυνθεί όλο το υδρογόνο ώστε η μέτρηση να γίνει σε καθαρό υλικό για την καταγραφή της μέγιστης απορρόφησης υδρογόνου.

Όπως φαίνεται στην Εικόνα 42, η ένωση  $TiMn_{0.1}Fe_{0.2}V_{0.7}$  έχει ταχύτερες κινητικές απορρόφησης στην αρχή της διαδικασίας υδρογόνωσης, όταν το ποσοστό του υδρογόνου μέσα στο υδρίδιο είναι μικρό, όπως ήταν αναμενόμενο. Μετά το πέρας των 18 – 20 λεπτών, η πίεση μέσα στο δοχείο του υδριδίου σταθεροποιείται για κάθε επίπεδο πίεσης. Επίσης είναι εμφανές πως απαιτείται μεγαλύτερος χρόνος για την επίτευξη της ισορροπίας όσο το ποσοστό του απορροφημένου υδρογόνου στο υλικό μεγαλώνει. Ωστόσο, επειδή όμως οι χρόνοι επίτευξης της ισορροπίας κυμαίνεται σε χαμηλά επίπεδα, μπορούμε να πούμε ότι το υδρίδιο έχει σχετικά γρήγορες κινητικές αντίδρασης.

Η σταθεροποίηση της πίεσης μετά το χρονικό διάστημα των 20 λεπτών οφείλεται στην κατάληψη περισσότερων ενδόθετων θέσεων του μεταλλικού υδριδίου από τα άτομα του υδρογόνου, κατά την υδρογόνωση. Με αυτό τον τρόπο, τα άτομα του υδρογόνου που δεν έχουν εισχωρήσει στο πλέγμα του μετάλλου, βρίσκουν δυσκολότερα μια κενή ενδόθετη θέση, πράγμα που αποδεικνύει και η μείωση της κλίσης των καμπυλών.

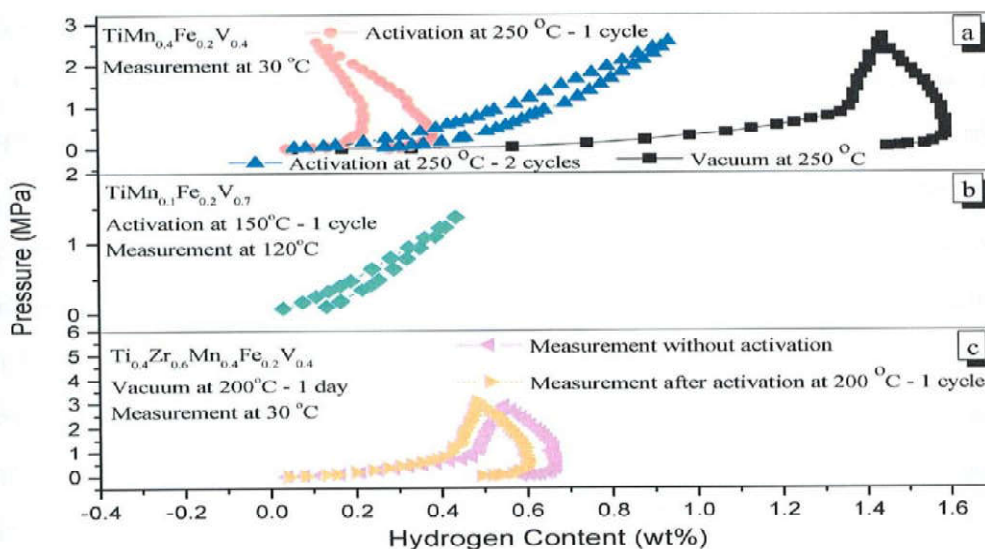


**Εικόνα 42.** Κινητικές απορρόφησης του κράματος TiMn<sub>0.1</sub>Fe<sub>0.2</sub>V<sub>0.7</sub>

Για τον ίδιο λόγο εμφανίζεται στο διάγραμμα της Εικόνας 36, μια σταδιακή μείωση της κλίσης των καμπυλών των κινητικών καθώς αυξάνεται η πίεση. Για τις υψηλότερες πιέσεις δεν εμφανίζεται μεγάλη πτώση πίεσης, άρα και απορρόφηση, επειδή το μεταλλικό υδρίδιο έχει αποθηκεύσει την μεγαλύτερη ποσότητα υδρογόνου που μπορεί να δεχτεί, στις χαμηλότερες πιέσεις.

Στην Εικόνα 43 (α), φαίνεται μια συγκριτική απεικόνιση ισόθερμων καμπυλών του δείγματος TiMn<sub>0.4</sub>Fe<sub>0.2</sub>V<sub>0.4</sub> για διάφορες διεργασίες ενεργοποίησης του υλικού. Η πρώτη μέτρηση διεξήχθη στο δείγμα χωρίς ενεργοποίηση. Η μόνη προεργασία που πραγματοποιήθηκε ήταν δύο κύκλοι πλύσης του υλικού σε υψηλή θερμοκρασία (250 °C) και υψηλή πίεση υδρογόνου. Με αυτό τον τρόπο, η επιφάνεια του υλικού απαλλάσσεται από οξείδια και υγρασία, χωρίς να δημιουργούνται νέες επιφάνειες για την επαφή του με το υδρογόνο. Έτσι, η μέτρηση θεωρούμε ότι πραγματοποιήθηκε στο υλικό μας στη μορφή που εξήχθη από το σφαιρόμυλο. Αυτός είναι στην ουσία ο λόγος που το υλικό δείχνει να απορροφά υδρογόνο κατά την διαδικασία της εκρόφησης. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί από τη μη ενεργοποίηση και καθαρισμό όλων των επιφανειών από τις πλύσεις. Σε αυτή τη

περίπτωση όμως, όπου δεν έχουν προηγηθεί κύκλοι ενεργοποίησης, η διεργασία υδρογόνωσης/αφυδρογόνωσης λειτουργεί ως τρόπος ενεργοποίησης νέων επιφανειών. Στην πραγματικότητα αυτό συμβαίνει σε κάθε μέτρηση, αλλά το φαινόμενο είναι εντονότερο στην αρχή, όπου το υλικό έχει τις λιγότερες δυνατές ενεργοποιημένες επιφάνειες απορρόφησης. Έτσι, το πρώτο δείγμα, στην μέτρηση χωρίς ενεργοποίηση εμφανίζει ένα μεγάλο σχετικό ποσοστό υδρογόνου το οποίο παραμένει μέσα στο υδρίδιο. Επίσης, είναι πιθανό το υλικό να έχει σχηματίσει κάποιο σταθερό υδρίδιο, όπως φαίνεται και από το παραμένον υδρογόνο, με εμφανή αποτελέσματα και στο μέγιστο δυνατό ποσοστό συγκέντρωσης υδρογόνου των επόμενων μετρήσεων.



Εικόνα 43. Ισόθερμες καμπύλες Πίεσης – Συγκέντρωσης για το δείγμα α)  $\text{TiMn}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{V}_{0.4}$ , β)  $\text{TiMn}_{0.1}\text{Fe}_{0.2}\text{V}_{0.7}$  και γ)  $\text{Ti}_{0.4}\text{Zr}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{V}_{0.4}$

Η δεύτερη μέτρηση του δείγματος  $\text{TiMn}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{V}_{0.4}$ , όπως δείχνει η Εικόνα 43 (α), πραγματοποιήθηκε στο δείγμα μετά από ένα κύκλο ενεργοποίησης στους 250 °C. Η κινητική του κύκλου ενεργοποίησης φαίνεται στην Εικόνα 41. Σε αυτή τη μέτρηση εμφανίζεται ένα πολύ μικρό ποσοστό απορρόφησης υδρογόνου και μια ιδιαίτερη συμπεριφορά κατά τη

μέτρηση. Είναι προφανές ότι, μετά την ενεργοποίηση το υλικό έχει αλλάξει ιδιότητες και συμπεριφορά όσον αφορά την απορρόφηση και εκρόφιση υδρογόνου.

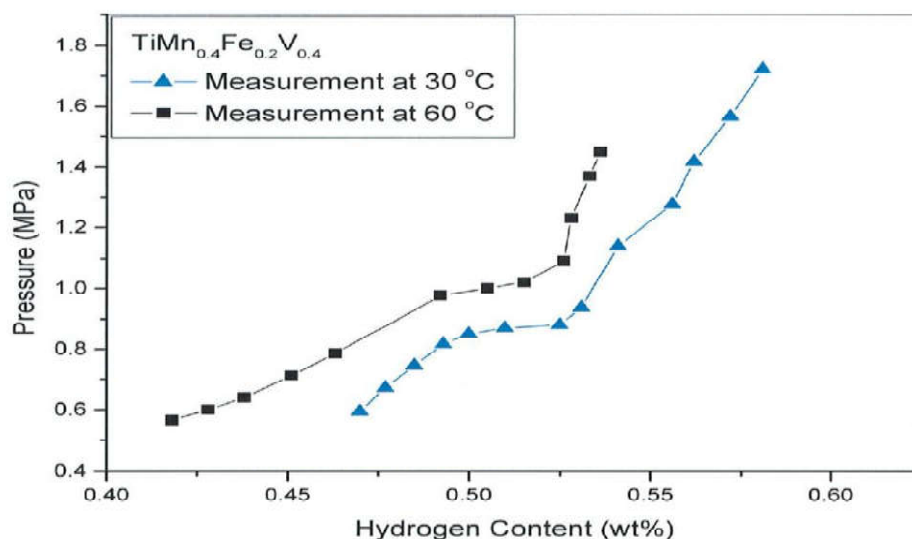
Η τρίτη μέτρηση του δείγματος  $\text{TiMn}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{V}_{0.4}$ , δείχνει ξεκάθαρα πως μετά από δύο μετρήσεις και δύο κύκλους ενεργοποίησης το υλικό αρχίζει να αποκτά μια φυσιολογική αντίδραση με το υδρογόνο. Δεν εμφανίζεται μεγάλο ποσοστό απορρόφησης, ωστόσο σχεδόν όλο το υδρογόνο που απορροφήθηκε, αποδίδεται κατά τη διεργασία εκρόφισης, δίνοντας ένα μικρό ποσοστό παραμένου υδρογόνου.

Η Εικόνα 43 (β) δείχνει την μέτρηση που διεξήχθη στο κράμα  $\text{TiMn}_{0.1}\text{Fe}_{0.2}\text{V}_{0.7}$  στους  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Πριν τη μέτρηση προηγήθηκε ένας κύκλος ενεργοποίησης στους  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Επειδή η μέτρηση έγινε σε υψηλή θερμοκρασία, ήταν αναμενόμενο το μέγιστο ποσοστό συγκέντρωσης να μην είναι μεγάλο.

Οι μετρήσεις του τρίτου δείγματος, του  $\text{Ti}_{0.4}\text{Zr}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{V}_{0.4}$ , έγιναν σε θερμοκρασία  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  και διαφορετικές διεργασίες ενεργοποίησης, όπως φαίνεται στην Εικόνα 43 (γ). Η πρώτη μέτρηση πραγματοποιήθηκε χωρίς ενεργοποίηση, ενώ προηγήθηκε ένας κύκλος ενεργοποίησης στους  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  πριν τη δεύτερη μέτρηση. Το υλικό δείχνει να μην επηρεάζεται σημαντικά από την ενεργοποίηση, πράγμα που μπορεί να εξηγηθεί από την ύπαρξη Zr στην ένωση. Ωστόσο, είναι εμφανές πως η ενεργοποίηση μειώνει την ικανότητα απορρόφησης, σχηματίζοντας κάποια σταθερά υδρίδια. Το Zr λύνει εν μέρει τα προβλήματα δηλητηριασμού της επιφάνειας του υλικού, μειώνει όμως το μέγιστο ποσοστό απορρόφησης του υδρογόνου.

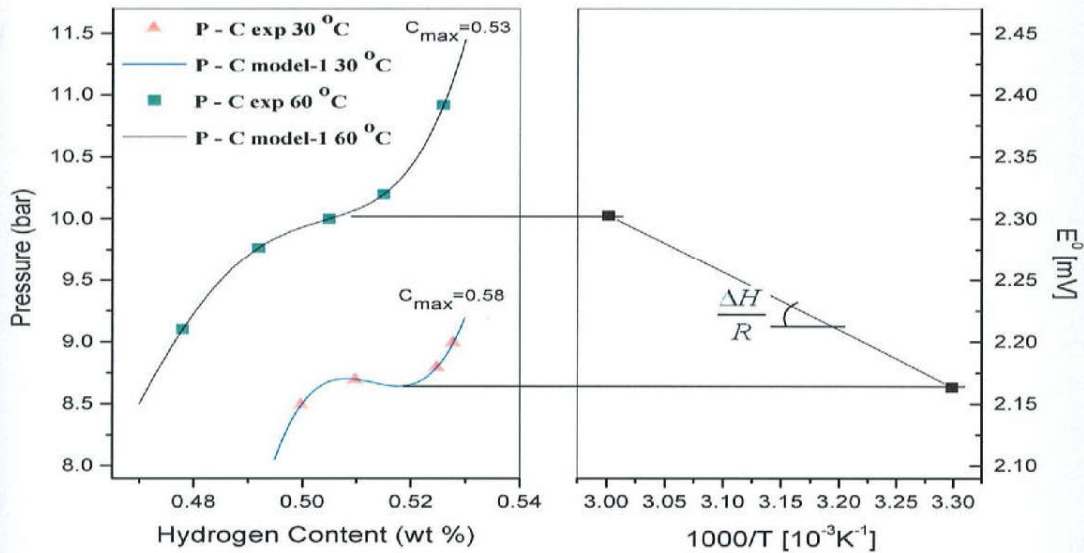
Στην Εικόνα 44 φαίνονται οι μετρήσεις απορρόφησης του δείγματος  $\text{TiMn}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{V}_{0.4}$  σε θερμοκρασία  $30$  και  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , όπως δείχνει η Εικόνα 44. Δεν προηγήθηκαν κύκλοι ενεργοποίησης, αλλά μόνο δύο πλύσεις σε υψηλή πίεση και θερμοκρασία. Σε αυτές τις δύο τελευταίες μετρήσεις δεν επικεντρωθήκαμε στο μέγιστο ποσοστό απορρόφησης, αλλά στο σχήμα των ισόθερων καμπυλών. Έγινε μια προσπάθεια προσέγγισης των καμπυλών απορρόφησης, στη περιοχή της πίεσης ισορροπίας, με ένα πολυώνυμο  $9^{\text{ου}}$  βαθμού μέσω του λογισμικού πακέτου MATLAB. Η Εικόνα 45 δείχνει τα πειραματικά σημεία στη περιοχή της πίεσης ισορροπίας και τα αποτελέσματα από τη προσέγγιση των ισόθερων καμπυλών για

αυτά τα σημεία. Στον Πίνακα 5 φαίνονται οι παράμετροι του πολυωνύμου για την προσέγγιση των ισόθερμων καμπυλών πίεσης - συγκέντρωσης.



Εικόνα 44. Ισόθερμες καμπύλες Πίεσης – Συγκέντρωσης απορρόφησης για το δείγμα  $\text{TiMn}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{V}_{0.4}$

Σύμφωνα με την εργασία του Payá et al.[25], το πολυωνυμικό μοντέλο προσέγγισης μιας καμπύλης απορρόφησης δεν είναι αξιόπιστο για τον υπολογισμό της πίεσης ισορροπίας σε υψηλές θερμοκρασίες. Πρέπει να τονιστεί πως, αυτό το μοντέλο δίνει σωστά αποτελέσματα για τον υπολογισμό της πίεσης ισορροπίας και της ενθαλπίας αντίδρασης σχηματισμού του υδριδίου. Ωστόσο, δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί αντίστροφα για τον υπολογισμό του μέγιστου ποσοστού συγκέντρωσης υδρογόνου στο δείγμα. Η υπολογισμένη πειραματικά ενθαλπία της αντίδρασης αλλά και αυτή μέσω του μοντέλου προσέγγισης φαίνεται στον Πίνακα 5. Το σφάλμα μεταξύ των δύο υπολογισμένων ενθαλπιών, είναι 15 %, το οποίο μπορεί να θεωρηθεί αποδεκτό.



Εικόνα 45. Περιοχή πίεσης ισορροπίας των ισόθερμων απορρόφησης για το δείγμα  $\text{TiMn}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{V}_{0.4}$  και διάγραμμα Van't Hoff

Η προσέγγιση που χρησιμοποιήθηκε αποτελείται από τη προσαρμογή των ισόθερμων καμπυλών απορρόφησης με ένα πολυώνυμο 9<sup>ου</sup> βαθμού σε σχέση με μια ισόθερμη καμπύλη αναφοράς. Η πίεση ισορροπίας ορίζεται από τη Εξίσωση (1), όπου οι όροι  $P_{ref}$ ,  $P_0$ ,  $k_i$  και  $C$  εκφράζουν την υπολογισμένη πειραματικά πίεση αναφοράς, τις παραμέτρους προσέγγισης και τη συγκέντρωση στην πίεση ισορροπίας, αντίστοιχα.

$$P_{ref} = \sum_0^9 k_i C^i \quad (1)$$

Ο υπολογισμός των πιέσεων ισορροπίας σε διάφορες θερμοκρασίες μπορεί να γίνει μέσω του νόμου Van't Hoff, χρησιμοποιώντας την Εξίσωση (2):

$$\ln \frac{P}{P_{ref}} = \frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \quad (2)$$

Ο υπολογισμός της ενθαλπίας της αντίδρασης σχηματισμού του μεταλλικού υδριδίου γίνεται σύμφωνα με την Εξίσωση (3):

$$\Delta H = \frac{R}{\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)} \cdot \ln \left( \frac{P}{\sum_0^9 k_i C^i} \right) \quad (3)$$

**Πίνακας 5. Παράγοντες προσομοίωσης πολυωνόμου 9<sup>ου</sup> βαθμού**

Parameters	TiMn <sub>0.4</sub> Fe <sub>0.2</sub> V <sub>0.4</sub>	
	30 °C	60 °C
Tref	30 °C	
ΔH	3898 (Jmol <sup>-1</sup> ) (exp) 4587 (Jmol <sup>-1</sup> ) (calc)	
k0	0.00E+00	0.00E+00
k1	0.00E+00	1.70E+05
k2	0.00E+00	0.00E+00
k3	0.00E+00	0.00E+00
k4	0.00E+00	0.00E+00
k5	6.69E+04	-1.30E+05
k6	0.00E+00	0.00E+00
k7	-1.06E+05	1.21E+05
k8	7.23E+04	-6.60E+04
k9	-1.39E+04	1.04E+04

### 13. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Το υδρογόνο θα αποτελέσει το ενεργειακό κλειδί για τα επόμενα χρόνια και τα μεταλλικά υδρίδια το ασφαλές μέσο αποθήκευσης του.

Στη παρούσα διπλωματική εργασία, αναπτύχθηκαν νέα διαμεταλλικά υλικά, τύπου AB. Μελετώντας τα, διαπιστώσαμε ότι έχουν σύνθετη μικροδομή/μικροχημεία αλλά και χαμηλά έως και υψηλά ποσοστά αποθήκευσης υδρογόνου σε χαμηλή θερμοκρασία.

Η βασική κρυσταλλική δομή των υλικών είναι η BCC με δευτερογενείς φάσεις, με την εξαγωνική δομή τύπου C14 και την κυβική δομή τύπου C15. Ωστόσο, κάποια μικρότερα ποσοστά της εξαγωνικής φάσης C14 είναι παρόντα. Το υλικό που είχε το μεγαλύτερο ποσοστό C14 εμφάνισε και το μεγαλύτερο ποσοστό απορρόφησης υδρογόνου. Η προσθήκη ζirkονίου στην ένωση  $Ti_{0.4}Zr_{0.6}Mn_{0.4}Fe_{0.2}V_{0.4}$  ευνοεί τον σχηματισμό της φάσης C15 σε ποσοστό 25%, εμποδίζοντας τον σχηματισμό της BCC και της C14. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση του ποσοστού υδρογόνου μετά από την ίδια διαδικασία ενεργοποίησης.

Η σύνθετη μικροδομή, όπως μελετήθηκε από την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) απαρτίζεται από φάσεις που είναι πλούσιες σε τιτάνιο-βανάδιο και ζirkόνιο. Το πρώτο δείγμα, το οποίο είναι φτωχό σε V, εμφανίζει το μεγαλύτερο ποσοστό υδρογόνωσης με αρκετά μεγάλη υστέρηση.

Η προσαρμογή στις ισόθερμους απορρόφησης με την χρήση μοντέλων που έχουν δημοσιευθεί από άλλες ερευνητικές ομάδες, αναδεικνύει ότι ο υπολογισμός της ενθαλπίας είναι αρκετά κοντά στην τιμή του πειραματικού υπολογισμού.

Μελλοντικά, πρέπει να μελετηθούν οι διεργασίες ενεργοποίησης ως προς τα υλικά, τόσο λαμβάνοντας υπόψη την υψηλή θερμοκρασία απαέρωσης, όσο και την κινητική της ψύξης για την επίτευξη των καλύτερων χαρακτηριστικών υδρογόνωσης.



## ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- [1] <http://www.diplomatikoperiskopio.com>
- [2] <http://europedia.moussis.eu>
- [3] [http://europa.eu/legislation\\_summaries/energy/renewable\\_energy/l27065\\_el.htm](http://europa.eu/legislation_summaries/energy/renewable_energy/l27065_el.htm)
- [4] [http://ec.europa.eu/research/leaflets/h2/page\\_103\\_el.html](http://ec.europa.eu/research/leaflets/h2/page_103_el.html)
- [5] <http://en.wikipedia.org/wiki/Hydrogen>
- [6] [http://ec.europa.eu/research/leaflets/h2/page\\_102\\_el.html](http://ec.europa.eu/research/leaflets/h2/page_102_el.html)
- [7] <http://www.oikologio.gr/content/view/1633/5/>
- [8] [http://bioenergynews.blogspot.com/2008/03/blog-post\\_1050.html](http://bioenergynews.blogspot.com/2008/03/blog-post_1050.html)
- [9] [http://13tee-thess.thess.sch.gr/hydro/hydro\\_01a.htm](http://13tee-thess.thess.sch.gr/hydro/hydro_01a.htm)
- [10] <http://www.allaboutenergy.gr/Paragogi34.html>
- [11] [http://13tee-thess.thess.sch.gr/hydro/hydro\\_04.htm](http://13tee-thess.thess.sch.gr/hydro/hydro_04.htm)
- [12] [http://13tee-thess.thess.sch.gr/hydro/hydro\\_05.htm](http://13tee-thess.thess.sch.gr/hydro/hydro_05.htm)
- [13] Ε.Σ. Κικκινίδης, Σ.Σ. Μακρίδης, Τεχνολογίες Υδρογόνου (2005) 1-164
- [14] [http://13tee-thess.thess.sch.gr/hydro/hydro\\_03.htm](http://13tee-thess.thess.sch.gr/hydro/hydro_03.htm)
- [15] Andreas Züttel. "Hydrogen Storage" Materials Today, September 2003
- [16] Louis Schlapbach1, Andreas Züttel "Hydrogen storage-materials for mobile applications" NATURE (2001) 414
- [17] A. Kinaci, M.K.Aydinol 'Ab initio investigation of FeTi-H system' International Journal of Hydrogen Energy 32 (2007) 2466-2474
- [18] Hiroshi Yukawa, Yoshihiro Takahashi, Masahiko Morinaga 'Electronic structures of hydrogen storage compound, TiFe' Computational Materials Science 14 (1999) 291-294
- [19] K.C. Hoffman, J.J. Reilly, F.J. Salzano, C. H. Waide, R. H. Wiswall, W. E. Winshe 'Metal hydride storage for mobile and stationary applications' International Journal of Hydrogen Energy, 1 (1976) 133
- [20] W.D. Calister Jr., 'Επιστήμη και τεχνολογία των υλικών, Εκδόσεις Τζιόλα, 2004, Αθήνα

[21] [http://en.wikipedia.org/wiki/Rietveld\\_refinement](http://en.wikipedia.org/wiki/Rietveld_refinement)

[22] [http://en.wikipedia.org/wiki/Scanning\\_electron\\_microscope](http://en.wikipedia.org/wiki/Scanning_electron_microscope)

[23] H.H. Cheng, X.X. Deng, S.L. Li, W. Chen, D.M. Chen, K. Yang 'Design of PC based high pressure hydrogen absorption/desorption apparatus' International Journal of Hydrogen Energy, 32 (2007) 3046

[24] [www.rietica.com](http://www.rietica.com)

[25] P. Mandal and O.N. Srivastava, Hydrogenation behaviour of the new composite storage material Mg-x% FeTi, J. Alloys Comp. 205 (1994) 111-116.

[25] J. Payá, M. Linder, E. Laurien, J.M. Corberán, Mathematical models for the P-C-T characterization of hydrogen absorbing alloys, J. Alloys Comp., 484 (2009) 190-195.

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α

**Αλγόριθμος MATLAB του μαθηματικού μοντέλου προσαρμογής της καμπύλης απορρόφησης με πολυώνυμο 9<sup>ου</sup> βαθμού.**

```
clear all
clc
%-----Data Loading-----
y1=csvread('P33.dat'); %Pressure data at absorption 303.15 K
y11=csvread('P6.dat'); %Pressure data at absorption 333.15 K
x1=csvread('wt33.dat'); %Hydrogen content data at absorption 303.15 K
x11=csvread('wt6.dat'); %Hydrogen content data at absorption 333.15 K
%-----k parameters-----
kabs1=polyfit(x1,y1,9); %Polynomial Fitting 303.15 K
kabs2=polyfit(x11,y11,9); %Polynomial Fitting 333.15 K
%-----
x4=0.495:.001:0.53;
for j=1:10
    y4=(kabs1(j).*(x4.^(10-j)));
yabs4(:,j)=y4;
end
yabss4=sum(yabs4,2);
x5=0.47:.001:0.53;
for j=1:10
    y5=(kabs2(j).*(x5.^(10-j)));
yabs5(:,j)=y5;
end
yabss5=sum(yabs5,2);
plot(x4,yabss4,'r',x1,y1,'bo',x5,yabss5,'r',x11,y11,'bo')
grid on
ylabel('Pressure (bar)');
xlabel('Hydrogen content (wt%)');
%propertyeditor('on');
%plotbrowser('on');
x4=x4';
yabss4=yabss4';
save x4.out x4 -ASCII;
save y4.out yabss4 -ASCII;
x5=x5';
yabss5=yabss5';
save x5.out x5 -ASCII;
save y5.out yabss5 -ASCII;
kabs1=kabs1';
kabs2=kabs2';
save k1.out kabs1 -ASCII;
save k2.out kabs2 -ASCII;
%-----Equilibrium Pressure-----
for i=1:10
    S1=kabs1(i)*(0.51^(10-i));
    S2=kabs2(i)*(0.51^(10-i));
    SS1(:,i)=S1;
    SS2(:,i)=S2;
end
CS1=sum(SS1);
CS2=sum(SS2);
P1=8.7; % (bar) %Pressure Plateau of measurement at 303.15 K
P2=10; % (bar) %Pressure Plateau of measurement at 333.15 K
R=8.314; %Universal Gas Constant
T1=303.15;
```

```
T2=333.15;  
DH=(R/((1/T1)-(1/T2)))*(log(P2/(CS1)))  
%
```

---

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β

### Αρχείο εισόδου του λογισμικού RIETICA για την ένωση Ti<sub>0.4</sub>Zr<sub>0.6</sub>Mn<sub>0.4</sub>Fe<sub>0.2</sub>V<sub>0.4</sub>

```

Ti0.4Zr0.6Mn0.4Fe0.2V0.4
0 4 3 0 0 0 0 0 0 0 0 0
0011100002060000000 0.000 0.000 0.00000
1.54051 1.54433 0.50000 1.00 7.0000 1.0000 0.00 20.0000
0.0000 0.000
300.100.900.900.90 24.984 0.030 80.000 0.000 0.000
3
-0.025 11.000
2565.260010 -86.760498 1.205990 -0.005354 -6.37202E-6 -
2.45571E+4
0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000
0.000
Ti
1 2 0.0 0.0 1.0 0.0 0.0 1.0
I M 3 M
TI TI 0.00000 0.00000 0.00000 0.60000 0.02083
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
8.941120E-03 0.0000
85.540 99.030 1.20000 0.00000
3.3409 3.3409 3.3409 90.0000 90.0000 90.0000
1.00000 0.00000 0.02000 0.00000
0.16190 0.00000 0.00000 0.00000
0.000 0.000 0.000 0.000 0.000
0.000 0.000 0.000 0.000 0.000
0.000 0.000
21.000 0.000 0.000 0.000
0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000
0.000 0.000 0.000 0.000
31.000 0.000 0.000 0.000
C14
3 4 0.0 0.0 1.0 0.0 0.0 1.0
F 63/M M C
TI TI 0.33333 0.66667 0.06237 0.16285 0.30161
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
FE FE 0.00000 0.00000 0.00000 0.15516 0.07481
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
FE FE -0.16950 -0.33900 0.25000 0.60000 0.25861
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
3.111320E-04 0.0000
0.13000 1.00000 -0.18000 0.00000
5.1811 5.1811 8.3834 90.0000 90.0000 120.0000
1.00000 0.00000 0.02000 0.00000
0.30440 0.00000 0.00000 0.00000
0.000 0.000 0.000 0.000 0.000
0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000
0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000
0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000
0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000
0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000
0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000
0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000
0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000
0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000

```

C15 Zr-V  
 2 8 0.0 0.0 1.0 0.0 0.0 1.0  
 F D 3 M  
 ZR ZR 0.12500-0.13467 0.00000 0.60000 0.25000  
 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000  
 V V 0.50000 0.50000 0.50000 0.60000 0.08333  
 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000  
 1.520000E-05 0.0000  
 5.00000-0.15000 0.15000 0.00000  
 6.9076 6.9076 6.9076 90.0000 90.0000 90.0000  
 1.00000 0.00000 0.02000 0.00000  
 0.08240 0.00000 0.00000 0.00000  
 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000  
 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000  
 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000  
 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000  
 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000  
 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000  
 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000  
 0.000 0.000 0.000 0.000  
 0.000 0.000 0.000 0.000  
 0.000 0.000 0.000 0.000  
 0.000 0.000 0.000 0.000  
 0.000 0.000 0.000 0.000  
 0.000 0.000 0.000 0.000

**Αρχείο εξόδου του λογισμικού RIETICA για την ένωση  
Ti<sub>0.4</sub>Zr<sub>0.6</sub>Mn<sub>0.4</sub>Fe<sub>0.2</sub>V<sub>0.4</sub>**

```
**** MULTI-RIETVELD ANALYSIS PROGRAM LH-RIET 7.200
Ti0.4Zr0.6Mn0.4Fe0.2V0.4
NUMBER OF PHASES =      3
NUMBER OF HISTOGRAMS =    1
NUMBER OF PARAMETER LIMITS =    0
NUMBER OF BOND RESTRAINTS =    0

*** HISTOGRAM 1 ***
    FOR X-RAY DATA
    NEWTON-RAPHSON ALGORITHM
    BACKGROUND TO BE REFINED (MAX 6 PARAMETERS)
      - POLYNOMIAL BACKGROUND
    THE PSEUDO-VOIGT PROFILE FUNCTION WAS SELECTED
    - USING THE HOWARD, SUM OF 5 PEAKS, ASYMMETRY
    WAVELENGTHS = 1.54051 1.54433
    ALPHA2:ALPHA1 RATIO = 0.5000
    BASE OF PEAK = 2.0*HW*      7.00
    MONOCHROMATOR CORRECTION = 1.0000
    ABSORPTION CORRECTION FOR CYLINDER SAMPLE
    USING ALGORITHM OF SABINE(1996)/DWIGGINS(1972) WITH mu =
0.0000
    NO ILLUMINATION CORRECTION
    PREFERRED ORIENTATION USING MARCH MODEL - NO SUMMING OF
EQUIVALENTS
    HISTOGRAM WEIGHTING = 1.0000
    NO OTHER GEOMETRY CORRECTIONS APPLIED

GENERATE OFF-LINE PLOT
  - ILL PLOT FILE OF OBS AND CALC DATA
OUTPUT STRUCTURE FACTORS
OUTPUT CORRELATION MATRIX
GENERATE NEW INPUT FILE
NUMBER OF CYCLES = 30
RELAXATION FACTORS:
  FOR COORDINATES, ISOTROPIC B, SITE OCCUPANCY = 0.90
  FOR ANISOTROPIC TEMPERATURE FACTORS = 0.90
  FOR SCALE, ZERO, B OVERALL, UNIT CELL, PREFERRED ORIENTATION
BACKGROUND = 0.90
  FOR PEAK WIDTH, ASYMMETRY, SHAPE PARAMETERS = 0.90
EPS-VALUE = 0.100

NUMBER OF PARAMETERS VARIED = 3

GLOBAL PARAMETERS AND CODEWORDS:
  ZEROPOINT( 1) = -0.03 11.00
  HISTOGRAM READ IN AS CPI FORMAT
  HISTOGRAM 1 FROM 24.983999 TO 80.000000 IN STEPS OF
0.030000 DEGREES

  BACKGROUND PARAMETERS AND CODEWORDS( 1)
  2565.260010 -86.760498 1.205990 -0.005354 -
0.000006*****
  0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000
0.000000

***** PHASE 1 *****
Ti
```

PHASE IS CALCULATED USING STRUCTURAL INPUT  
 NUMBER OF FORMULA PER UNIT CELL = 2  
 NUMBER OF ATOMS = 1  
 PREFERRED ORIENTATION VECTOR( 1) = 0.0000 0.0000 1.0000  
 THE SPACE GROUP IS I M 3 M

\*\*\*INITIAL PARAMETERS\*\*\*

ATOM	NTYP	X	Y	Z	B
N					
		B11	B22	B33	B12
B13	B23				
TI	TI	0.00000	0.00000	0.00000	0.60000
0.02083		0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
0.00000	0.00000				

\*\*\*\*\* PHASE INFORMATION \*\*\*\*\*

OVERALL SCALE FACTOR = 0.894112E-02  
 OVERALL TEMP. FACTOR = 0.00000  
 DIRECT CELL PARAMETERS = 3.3409 3.3409 3.3409 90.0000  
 90.0000 90.0000

\*\*\* HISTOGRAM 1 \*\*\*

HISTOGRAM SCALE FACTOR = 1.00000 0.00  
 PREFERRED ORIENTATION PARAMETER = 1.0000  
 ABSORPTION R = 0.0000  
 ASYMMETRY PARAMETERS = 0.020000 0.000000  
 GAUSSIAN HALF-WIDTH PARAMETERS = 85.5400 99.0300  
 1.2000  
 ANISOTROPIC PARAMETER = 0.000000  
 PSEUDO-VOIGT PEAK SHAPE =  
 0.1619 + 0.00000 \* TWOTH + 0.000000 \* TWOTHSQ  
 EXTINCTION PARAMETER = 0.000000  
 The Laue symmetry is: M3M

\*\*\*CODING OF VARIABLES\*\*\*

ATOM	X	Y	Z	B
N				
	B11	B22	B33	B12
B13	B23			
TI	0.00	0.00	0.00	0.00
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
0.00	0.00			

\*\*\*\*\* PHASE INFORMATION CODEWORDS \*\*\*\*\*

OVERALL SCALE FACTOR = 0.00  
 OVERALL TEMP. FACTOR = 0.00  
 CELL CONSTANTS = 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00

\*\*\* HISTOGRAM 1 CODEWORDS \*\*\*

PREFERRED ORIENTATION PARAMETER = 0.00  
 ABSORPTION R/P<sub>0</sub> PARAMETER = 0.00  
 ASYMMETRY PARAMETERS = 0.00 0.00  
 GAUSSIAN COMPONENT = 21.00 0.00 0.00  
 ANISOTROPIC = 0.00  
 LORENTZIAN COMPONENTS = 31.00 0.00 0.00  
 EXTINCTION = 0.00

FORMFACTORS FOR HISTOGRAM



FOR TI DFP= 0.219100 DFPP= 1.806900  
 COEFFICIENTS= 9.759500 7.850800 7.355800 0.500000 1.699100  
 35.633801 1.902100116.105003 1.280700  
 LAUE SYMMETRY M3M WILL BE USED TO GENERATE INDICES

\*\*\*\*\* PHASE 2 \*\*\*\*\*

C14

PHASE IS CALCULATED USING STRUCTURAL INPUT  
 NUMBER OF FORMULA PER UNIT CELL = 4  
 NUMBER OF ATOMS = 3  
 PREFERRED ORIENTATION VECTOR( 1) = 0.0000 0.0000 1.0000  
 THE SPACE GROUP IS P 63/M M C

\*\*\*INITIAL PARAMETERS\*\*\*

ATOM	NTYP	X	Y	Z	B
N					
		B11	B22	B33	B12
B13	B23				
TI	TI	0.33333	0.66667	0.06237	0.16285
0.30161					
		0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
0.00000	0.00000				
FE	FE	0.00000	0.00000	0.00000	0.15516
0.07481					
		0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
0.00000	0.00000				
FE	FE	-0.16950	-0.33900	0.25000	0.60000
0.25861					
		0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
0.00000	0.00000				

\*\*\*\*\* PHASE INFORMATION \*\*\*\*\*

OVERALL SCALE FACTOR = 0.311132E-03  
 OVERALL TEMP. FACTOR = 0.00000  
 DIRECT CELL PARAMETERS = 5.1811 5.1811 8.3834 90.0000  
 90.0000 120.0000

\*\*\* HISTOGRAM 1 \*\*\*

HISTOGRAM SCALE FACTOR = 1.00000 0.00  
 PREFERRED ORIENTATION PARAMETER = 1.0000  
 ABSORPTION R = 0.0000  
 ASYMMETRY PARAMETERS = 0.020000 0.000000  
 GAUSSIAN HALF-WIDTH PARAMETERS = 0.1300 1.0000 -  
 0.1800  
 ANISOTROPIC PARAMETER = 0.000000  
 PSEUDO-VOIGT PEAK SHAPE =  
 0.3044 + 0.00000 \* TWOTH + 0.000000 \* TWOTHSQ  
 EXTINCTION PARAMETER = 0.000000  
 The Laue symmetry is: 6/MMM

\*\*\*CODING OF VARIABLES\*\*\*

ATOM	X	Y	Z	B
N				
	B11	B22	B33	B12
B13	B23			
TI				
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	0.00	0.00	0.00	0.00
0.00	0.00			

```

FE          0.00      0.00      0.00      0.00
0.00
0.00      0.00
FE          0.00      0.00      0.00      0.00
0.00
0.00      0.00

```

\*\*\*\*\* PHASE INFORMATION CODEWORDS \*\*\*\*\*

```

OVERALL SCALE FACTOR = 0.00
OVERALL TEMP. FACTOR = 0.00
CELL CONSTANTS = 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00

```

\*\*\* HISTOGRAM 1 CODEWORDS \*\*\*

```

PREFERRED ORIENTATION PARAMETER = 0.00
ABSORPTION R/P0 PARAMETER = 0.00
ASYMMETRY PARAMETERS = 0.00 0.00
GAUSSIAN COMPONENT = 0.00 0.00 0.00
ANISOTROPIC = 0.00
LORENZTIAN COMPONENTS = 0.00 0.00 0.00
EXTINCTION = 0.00

```

FORMFACTORS FOR HISTOGRAM

```

FOR TI DFP= 0.219100 DFPP= 1.806900
COEFFICIENTS= 9.759500 7.850800 7.355800 0.500000 1.699100
35.633801 1.902100116.105003 1.280700
FOR FE DFP= -1.133600 DFPP= 3.197400
COEFFICIENTS= 11.769500 4.761100 7.357300 0.307200 3.522200
15.353500 2.304500 76.880501 1.036900
LAUE SYMMETRY 6/MMM WILL BE USED TO GENERATE INDICES

```

\*\*\*\*\* PHASE 3 \*\*\*\*\*

C15 Zr-V

PHASE IS CALCULATED USING STRUCTURAL INPUT

```

NUMBER OF FORMULA PER UNIT CELL = 8
NUMBER OF ATOMS = 2
PREFERRED ORIENTATION VECTOR( 1) = 0.0000 0.0000 1.0000
THE SPACE GROUP IS F D 3 M

```

\*\*\*INITIAL PARAMETERS\*\*\*

ATOM	NTYP	X	Y	Z	B
N					
		B11	B22	B33	B12
B13	B23				
ZR	ZR	0.12500	-0.13467	0.00000	0.60000
0.25000					
		0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
0.00000	0.00000				
V	V	0.50000	0.50000	0.50000	0.60000
0.08333					
		0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
0.00000	0.00000				

\*\*\*\*\* PHASE INFORMATION \*\*\*\*\*

```

OVERALL SCALE FACTOR =0.152000E-04
OVERALL TEMP. FACTOR = 0.00000
DIRECT CELL PARAMETERS = 6.9076 6.9076 6.9076 90.0000
90.0000 90.0000

```

```

*** HISTOGRAM 1 ***
HISTOGRAM SCALE FACTOR = 1.00000      0.00
PREFERRED ORIENTATION PARAMETER = 1.0000
ABSORPTION R = 0.0000
ASYMMETRY PARAMETERS = 0.020000  0.000000
GAUSSIAN HALF-WIDTH PARAMETERS = 5.0000  -0.1500
0.1500
ANISOTROPIC PARAMETER = 0.000000
PSEUDO-VOIGT PEAK SHAPE =
0.0824 + 0.00000 * TWOTH + 0.000000 * TWOTHSQ
EXTINCTION PARAMETER = 0.000000
The Laue symmetry is: M3M

```

```

***CODING OF VARIABLES***
ATOM      X      Y      Z      B
N
B13      B23      B11      B22      B33      B12
ZR
0.00      0.00      0.00      0.00      0.00      0.00
0.00      0.00      0.00      0.00      0.00      0.00
V
0.00      0.00      0.00      0.00      0.00      0.00
0.00      0.00      0.00      0.00      0.00      0.00

```

```

***** PHASE INFORMATION CODEWORDS *****
OVERALL SCALE FACTOR = 0.00
OVERALL TEMP. FACTOR = 0.00
CELL CONSTANTS = 0.00  0.00  0.00  0.00  0.00  0.00

```

```

*** HISTOGRAM 1 CODEWORDS ***
PREFERRED ORIENTATION PARAMETER = 0.00
ABSORPTION R/P0 PARAMETER = 0.00
ASYMMETRY PARAMETERS = 0.00  0.00
GAUSSIAN COMPONENT = 0.00  0.00  0.00
ANISOTROPIC = 0.00
LORENZTIAN COMPONENTS = 0.00  0.00  0.00
EXTINCTION = 0.00

```

```

FORMFACTORS FOR HISTOGRAM
FOR TI  DFP= 0.219100 DFPP= 1.806900
COEFFICIENTS= 9.759500 7.850800 7.355800 0.500000 1.699100
35.633801 1.902100116.105003 1.280700
FOR FE  DFP= -1.133600 DFPP= 3.197400
COEFFICIENTS= 11.769500 4.761100 7.357300 0.307200 3.522200
15.353500 2.304500 76.880501 1.036900
FOR ZR  DFP= -0.186200 DFPP= 2.244900
COEFFICIENTS= 17.876499 1.276180 10.948000 11.916000 5.417320
0.117622 3.657210 87.662697 2.069290
FOR V   DFP= 0.068700 DFPP= 2.109700
COEFFICIENTS= 10.297100 6.865700 7.351100 0.438500 2.070300
26.893801 2.057100102.477997 1.219900
LAUE SYMMETRY M3M      WILL BE USED TO GENERATE INDICES

```

```

+++++
+++++

```

```

CYCLE NUMBER= 1

```

PHASE 1: Ti  
 NEW PARAMETERS, SHIFTS, AND STANDARD DEVIATIONS=

ATOM	X	DX	SX	Y	DY	SY	Z
DZ	SZ	B	DB	SB	N	DN	SN
TI	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
	0.00000	0.00000	0.6000	0.0000	0.0000	0.0208	0.0000
ATOM	B11	DB11	SB11	B22	DB22	SB22	
B33	DB33	SB33					
	B12	DB12	SB12	B13	DB13	SB13	
B23	DB23	SB23					
TI	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
	0.000000	0.000000	0.000000				
	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
	0.000000	0.000000	0.000000				

-----+  
 | Phase: 1 |  
 -----+

PHASE SCALE FACTOR	=	0.894112E-02	0.000000	0.000000
OVERALL TEMP. FACTOR	=	0.000000	0.000000	0.000000
CELL PARAMETERS	=	3.340900	0.000000	0.000000
		3.340900	0.000000	0.000000
		3.340900	0.000000	0.000000
		90.000008	0.000008	0.000000
		90.000008	0.000008	0.000000
		90.000008	0.000008	0.000000
RECIPROCAL CELL	=	0.299	0.299	0.299
90.000				90.000
90.000				90.000
CELL VOLUME	=	37.289829	0.000000	
SCALE * VOLUME	=	0.333413	0.000000	
MOLECULAR WEIGHT	=	95.785		
DENSITY	=	4.263		
ABSOLUTE PHASE VALUES:				
INC	=	NEUTRONS ON SAMPLE/CM^2 ( in cm^-2)		
MASS	=	MASS OF PHASE IN BEAM (in g)		
ls/R	=	RATIO OF DETECTOR HEIGHT TO SAMPLE-DETECTOR		
Then:				
INC*MASS*ls/R	=	12146.8		

-----+  
 | Histogram: 1 |  
 -----+

SCALE FACTOR	=	1.0000	0.00000	0.00000
ZEROPOINT	=	-0.02526	-0.00026	0.00209
BACKGROUND PARAMETER B 0	=	2565.26		0.000000
0.000000				
BACKGROUND PARAMETER B 1	=	-86.7605		0.000000
0.000000				
BACKGROUND PARAMETER B 2	=	1.20599		0.000000
0.000000				
BACKGROUND PARAMETER B 3	=	-0.535400E-02		0.000000
0.000000				
BACKGROUND PARAMETER B 4	=	-0.637202E-05		0.000000
0.000000				
BACKGROUND PARAMETER B 5	=	-24557.1		0.000000
0.000000				
PREFERRED ORIENTATION	=	1.00000	0.00000	0.00000
ABSORPTION R	=	0.00000	0.00000	0.00000
ASYMMETRY PARAMETERS	=	0.02000	0.00000	0.00000

```

                                0.00000  0.00000  0.00000
HALFWIDTH PARAMETERS U      =      85.538704  -0.001296
16.248480
                                V      =      99.029999  0.000000
0.000000
                                W      =      1.200000  0.000000
0.000000
ANISOTROPIC GAUSSIAN BROADENING =      0.000000  0.000000
0.000000
PEAK SHAPE PARAMETER  Gam0  =      0.161900  0.000000  0.056461
PEAK SHAPE PARAMETER  Gam1  =      0.000000  0.000000  0.000000
PEAK SHAPE PARAMETER  Gam2  =      0.000000  0.000000  0.000000
EXTINCTION PARAMETER   =      0.000000  0.000000  0.000000

```

PHASE 2: C14  
NEW PARAMETERS, SHIFTS, AND STANDARD DEVIATIONS=

ATOM	X	DX	SX	Y	DY	SY	Z
DZ	SZ	B	DB	N	DN	SN	
TI	0.33333	0.00000	0.00000	0.66667	0.00000	0.00000	0.06237
0.00000	0.00000	0.1629	0.0000	0.0000	0.3016	0.0000	0.0000
FE	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
0.00000	0.00000	0.1552	0.0000	0.0000	0.0748	0.0000	0.0000
FE	-0.16950	0.00000	0.00000	-0.33900	0.00000	0.00000	0.25000
0.00000	0.00000	0.6000	0.0000	0.0000	0.2586	0.0000	0.0000
ATOM	B11	DB11	SB11	B22	DB22	SB22	
B33	DB33	SB33	SB12	B13	DB13	SB13	
B23	B12	DB12	SB12	B13	DB13	SB13	
TI	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
FE	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
FE	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000

```

+-----+
|                               |
|                               |
+-----+

```

```

Phase: 2
+-----+
PHASE SCALE FACTOR = 0.311132E-03  0.000000  0.000000
OVERALL TEMP. FACTOR = 0.000000  0.000000  0.000000
CELL PARAMETERS    = 5.181100  0.000000  0.000000
                   = 5.181100  0.000000  0.000000
                   = 8.383400  0.000000  0.000000
                   = 90.000008  0.000008  0.000000
                   = 90.000008  0.000008  0.000000
                   = 120.000008  0.000008  0.000000
RECIPROCAL CELL   = 0.223  0.223  0.119  90.000  90.000
60.000
CELL VOLUME       = 194.892319  0.000000
SCALE * VOLUME    = 0.060637  0.000000
MOLECULAR WEIGHT  = 793.647
DENSITY           = 6.759

```

ABSOLUTE PHASE VALUES:

INC = NEUTRONS ON SAMPLE/CM<sup>2</sup> ( in cm<sup>-2</sup>)  
 MASS = MASS OF PHASE IN BEAM (in g)  
 ls/R = RATIO OF DETECTOR HEIGHT TO SAMPLE-DETECTOR

Then:

INC\*MASS\*ls/R = 18304.1

Histogram: 1			
SCALE FACTOR	=	1.0000	0.00000 0.00000
ZEROPOINT	=	-0.02526	-0.00026 0.00209
BACKGROUND PARAMETER B 0	=	2565.26	0.000000
0.000000			
BACKGROUND PARAMETER B 1	=	-86.7605	0.000000
0.000000			
BACKGROUND PARAMETER B 2	=	1.20599	0.000000
0.000000			
BACKGROUND PARAMETER B 3	=	-0.535400E-02	0.000000
0.000000			
BACKGROUND PARAMETER B 4	=	-0.637202E-05	0.000000
0.000000			
BACKGROUND PARAMETER B 5	=	-24557.1	0.000000
0.000000			
PREFERRED ORIENTATION	=	1.00000	0.00000 0.00000
ABSORPTION R	=	0.00000	0.00000 0.00000
ASYMMETRY PARAMETERS	=	0.02000	0.00000 0.00000
			0.00000 0.00000
HALFWIDTH PARAMETERS U	=	0.130000	0.000000
0.000000			
	V	=	1.000000 0.000000
0.000000			
	W	=	-0.180000 0.000000
0.000000			
ANISOTROPIC GAUSSIAN BROADENING	=	0.000000	0.000000
0.000000			
PEAK SHAPE PARAMETER Gam0	=	0.304400	0.000000 0.000000
PEAK SHAPE PARAMETER Gam1	=	0.000000	0.000000 0.000000
PEAK SHAPE PARAMETER Gam2	=	0.000000	0.000000 0.000000
EXTINCTION PARAMETER	=	0.000000	0.000000 0.000000

PHASE 3: C15 Zr-V

NEW PARAMETERS, SHIFTS, AND STANDARD DEVIATIONS=

ATOM	X	DX	SX	Y	DY	SY	Z
DZ	SZ	B	DB	N	DN	SN	
ZR	0.12500	0.00000	0.00000	-0.13467	0.00000	0.00000	0.00000
0.00000	0.00000	0.60000	0.00000	0.00000	0.25000	0.00000	0.00000
V	0.50000	0.00000	0.00000	0.50000	0.00000	0.00000	0.50000
0.00000	0.00000	0.60000	0.00000	0.00000	0.0833	0.00000	0.00000
ATOM	B11	DB11	SB11	B22	DB22	SB22	
B33	DB33	SB33					
	B12	DB12	SB12	B13	DB13	SB13	
B23	DB23	SB23					
ZR	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
0.000000	0.000000	0.000000					
	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
0.000000	0.000000	0.000000					

```

V      0.000000  0.000000  0.000000  0.000000  0.000000  0.000000
0.000000  0.000000  0.000000
      0.000000  0.000000  0.000000  0.000000  0.000000  0.000000
0.000000  0.000000  0.000000

```

```

+-----+
|                               |
|                               |
+-----+

```

```

Phase: 3
+-----+
PHASE SCALE FACTOR = 0.152000E-04  0.000000  0.000000
OVERALL TEMP. FACTOR = 0.000000  0.000000  0.000000
CELL PARAMETERS =
      6.907600  0.000000  0.000000
      6.907600  0.000000  0.000000
      6.907600  0.000000  0.000000
      90.000008  0.000008  0.000000
      90.000008  0.000008  0.000000
      90.000008  0.000008  0.000000
RECIPROCAL CELL = 0.145  0.145  0.145  90.000  90.000
90.000
CELL VOLUME = 329.595703  0.000000
SCALE * VOLUME = 0.005010  0.000000
MOLECULAR WEIGHT = 5193.567
DENSITY = 26.154

```

NOTE: CHECK Z VALUE or N's- DENSITY NOT PHYSICAL

ABSOLUTE PHASE VALUES:

INC = NEUTRONS ON SAMPLE/CM<sup>2</sup> ( in cm<sup>-2</sup>)

MASS = MASS OF PHASE IN BEAM (in g)

ls/R = RATIO OF DETECTOR HEIGHT TO SAMPLE-DETECTOR

Then:

INC\*MASS\*ls/R = 9896.30

```

+-----+
|                               |
|                               |
+-----+

```

```

Histogram: 1
+-----+
SCALE FACTOR = 1.0000  0.00000  0.00000
ZEROPOINT = -0.02526  -0.00026  0.00209

BACKGROUND PARAMETER B 0 = 2565.26  0.000000
0.000000
BACKGROUND PARAMETER B 1 = -86.7605  0.000000
0.000000
BACKGROUND PARAMETER B 2 = 1.20599  0.000000
0.000000
BACKGROUND PARAMETER B 3 = -0.535400E-02  0.000000
0.000000
BACKGROUND PARAMETER B 4 = -0.637202E-05  0.000000
0.000000
BACKGROUND PARAMETER B 5 = -24557.1  0.000000
0.000000
PREFERRED ORIENTATION = 1.00000  0.00000  0.00000
ABSORPTION R = 0.00000  0.00000  0.00000
ASYMMETRY PARAMETERS = 0.02000  0.00000  0.00000
      0.00000  0.00000  0.00000
HALFWIDTH PARAMETERS U = 5.000000  0.000000
0.000000
      V = -0.150000  0.000000
0.000000
      W = 0.150000  0.000000
0.000000
ANISOTROPIC GAUSSIAN BROADENING = 0.000000  0.000000
0.000000
PEAK SHAPE PARAMETER Gam0 = 0.082400  0.000000  0.000000

```

PEAK SHAPE PARAMETER Gam1 = 0.000000 0.000000 0.000000  
 PEAK SHAPE PARAMETER Gam2 = 0.000000 0.000000 0.000000  
 EXTINGUISHION PARAMETER = 0.000000 0.000000 0.000000

MOLAR PERCENTAGE OF PHASES:                    WEIGHT PERCENTAGE OF PHASES:  
 PHASE 1:        70.23     0.00                            30.11     0.00  
 PHASE 2:        25.55     0.00                            45.37     0.00  
 PHASE 3:        4.22      0.00                            24.53     0.00

```

+-----+
----+
| Hist | Rp | Rwp | Rexp | Durbin Unwght | Durbin Wght |
N-P |
+-----+
----+
| 1 | 11.98 | 16.17 | 7.39 | 0.326 | 0.472 |
1831 |
+-----+
----+
| SUMYDIF | SUMYOBS | SUMYCALC | SUMWYOBSQ | GOF |
CONDITION |
+-----+
----+
| 0.4020E+05 | 0.3356E+06 | 0.3252E+06 | 0.3356E+06 | 0.4793E+01 |
0.6078E+08 |
+-----+
----+

```

CORRELATION MATRIX=

	1	2	3
1	100	1	-2
2	1	100	-64
3	-2	-64	100

AVERAGE INTENSITY DIFFERENCE FOR PATTERN,  
 GIVEN FOR BLOCKS OF 20 OBSERVATIONS.

	1	4.6	2	1.9	3	1.8	4	-2.2	5	-4.9	6
-1.5	7	-14.6	8	-2.0	9	5.1	10	0.7			
	11	2.7	12	23.8	13	4.5	14	-13.5	15	-0.8	16
128.0	17	15.7	18	-33.8	19	-53.8	20	61.5			
	21	28.8	22	65.6	23	-25.8	24	12.6	25	8.6	26
20.4	27	92.9	28	4.8	29	31.4	30	39.6			
	31	-5.9	32	-14.5	33	16.0	34	-12.6	35	-43.2	36
-5.0	37	9.2	38	15.4	39	41.6	40	5.9			
	41	1.8	42	-2.3	43	2.6	44	-2.4	45	-4.9	46
-1.1	47	16.3	48	11.7	49	-3.3	50	-5.1			
	51	-14.1	52	-17.5	53	-11.6	54	43.8	55	-0.9	56
11.4	57	16.2	58	-6.4	59	-9.2	60	-9.6			
	61	-3.7	62	4.8	63	10.2	64	26.1	65	30.6	66
23.3	67	10.5	68	-5.7	69	-6.8	70	-19.9			
	71	0.6	72	2.8	73	34.7	74	5.0	75	7.7	76
31.4	77	-0.9	78	0.3	79	6.7	80	-5.2			
	81	-13.3	82	-0.4	83	-7.2	84	-14.1	85	-14.6	86
13.5	87	-10.4	88	-5.5	89	1.1	90	11.8			
	91	20.9	92	10.5							

NO.	CODE	H	K	L	HW	SHAPE	POSN	ICALC	COBS
DIFF		ESD							
1	1	0	1	1	6.748	0.162	38.059	28017.	28977.
960.2		80.0							
2	2	0	1	1	6.759	0.162	38.157	13929.	14410.
481.1		39.7							



28.6	3	1	0	0	2	8.704	0.162	54.917	4160.	4188.
13.4	4	2	0	0	2	8.722	0.162	55.065	2067.	2081.
231.6	5	1	1	1	2	10.441	0.162	68.768	7441.	7673.
109.5	6	2	1	1	2	10.467	0.162	68.963	3699.	3809.
DERIVED BRAGG R-FACTOR=						2.98				
NO.	CODE	H	K	L	HW	SHAPE	POSN	ICALC	COBS	
DIFF	ESD									
-176.0	1	1	0	1	2	0.298	0.304	29.129	1252.	1076.
-78.6	2	2	0	1	2	0.299	0.304	29.203	623.	544.
828.6	3	1	1	1	0	0.380	0.304	34.595	8147.	8976.
282.1	4	2	1	1	0	0.381	0.304	34.683	4051.	4333.
769.1	5	1	0	1	3	0.423	0.304	37.897	16147.	16916.
388.4	6	2	0	1	3	0.424	0.304	37.995	8028.	8416.
0.8	7	1	0	2	0	0.450	0.304	40.160	2769.	2770.
36.2	8	2	0	2	0	0.452	0.304	40.264	1377.	1413.
1359.5	9	1	1	1	2	0.460	0.304	40.918	18755.	20114.
707.0	10	2	1	1	2	0.461	0.304	41.024	9323.	10030.
121.5	11	1	0	2	1	0.468	0.304	41.637	14101.	14223.
78.7	12	2	0	2	1	0.469	0.304	41.745	7010.	7089.
79.4	13	1	0	0	4	0.485	0.304	43.125	2464.	2544.
-1.2	14	2	0	0	4	0.487	0.304	43.237	1225.	1224.
-281.8	15	1	0	2	2	0.516	0.304	45.836	1372.	1090.
-114.3	16	2	0	2	2	0.517	0.304	45.956	682.	568.
401.6	17	1	0	1	4	0.538	0.304	47.861	1219.	1620.
207.5	18	2	0	1	4	0.539	0.304	47.987	606.	813.
-0.2	19	1	0	2	3	0.584	0.304	52.244	23.	23.
0.3	20	2	0	2	3	0.586	0.304	52.383	12.	12.
0.0	21	1	1	2	0	0.603	0.304	54.025	5.	5.
-0.1	22	2	1	2	0	0.604	0.304	54.170	2.	2.
-8.5	23	1	1	2	1	0.615	0.304	55.211	47.	39.
-4.5	24	2	1	2	1	0.617	0.304	55.360	24.	19.

25	1		1	1	4	0.628	0.304	56.423	3.	2.
-0.4		0.0								
26	2		1	1	4	0.629	0.304	56.576	1.	1.
-0.1		0.0								
27	1		1	2	2	0.650	0.304	58.674	452.	465.
13.9		6.4								
28	1		0	1	5	0.651	0.304	58.736	856.	896.
39.6		12.3								
29	2		1	2	2	0.652	0.304	58.834	224.	238.
13.6		3.3								
30	2		0	1	5	0.653	0.304	58.896	426.	452.
26.7		6.3								
31	1		0	2	4	0.668	0.304	60.389	108.	95.
-12.8		1.8								
32	2		0	2	4	0.669	0.304	60.554	53.	47.
-6.1		0.9								
33	1		0	3	0	0.684	0.304	61.994	1278.	1327.
48.7		18.0								
34	2		0	3	0	0.686	0.304	62.165	635.	670.
35.0		9.0								
35	1		0	3	1	0.695	0.304	63.084	12.	15.
3.2		0.2								
36	2		0	3	1	0.697	0.304	63.259	6.	8.
1.9		0.1								
37	1		1	2	3	0.706	0.304	64.184	5329.	5840.
511.4		50.0								
38	2		1	2	3	0.708	0.304	64.362	2648.	2851.
202.4		24.9								
39	1		0	3	2	0.727	0.304	66.295	3745.	3609.
-136.0		29.9								
40	2		0	3	2	0.729	0.304	66.481	1861.	1783.
-78.5		14.8								
41	1		0	0	6	0.733	0.304	66.909	648.	641.
-6.9		6.5								
42	2		0	0	6	0.735	0.304	67.096	322.	322.
0.1		3.6								
43	1		0	2	5	0.764	0.304	69.991	4713.	5064.
350.7		43.7								
44	2		0	2	5	0.766	0.304	70.190	2343.	2538.
194.6		22.0								
45	1		0	1	6	0.770	0.304	70.533	446.	470.
23.5		4.8								
46	2		0	1	6	0.772	0.304	70.734	222.	227.
5.3		2.6								
47	1		0	3	3	0.779	0.304	71.482	8.	8.
0.1		0.1								
48	1		1	2	4	0.779	0.304	71.500	789.	801.
12.7		10.2								
49	2		0	3	3	0.781	0.304	71.686	4.	4.
0.1		0.1								
50	2		1	2	4	0.781	0.304	71.705	392.	406.
14.1		5.3								
NO.	CODE	H	K	L	HW	SHAPE	POSN	ICALC	COBS	
DIFF		ESD								
51	1		2	2	0	0.794	0.304	72.978	3888.	3730.
-158.0		37.0								
52	2		2	2	0	0.796	0.304	73.188	1934.	1854.
-79.6		18.8								
53	1		1	3	0	0.830	0.304	76.479	10.	8.
-1.8		0.2								

54	2	1	3	0	0.832	0.304	76.703	5.	4.
-0.8		0.1							
55	1	2	2	2	0.835	0.304	76.985	11.	9.
-1.5		0.2							
56	2	2	2	2	0.837	0.304	77.211	5.	5.
-0.6		0.1							
57	1	1	3	1	0.840	0.304	77.472	9.	9.
-0.7		0.2							
58	1	1	1	6	0.841	0.304	77.562	18.	17.
-1.1		0.3							
59	2	1	3	1	0.842	0.304	77.700	5.	5.
-0.2		0.1							
60	2	1	1	6	0.843	0.304	77.790	9.	9.
-0.2		0.2							
61	1	0	3	4	0.851	0.304	78.497	0.	0.
0.1		0.0							
62	2	0	3	4	0.853	0.304	78.729	0.	0.
0.0		0.0							
DERIVED BRAGG R-FACTOR=					5.72				
NO.	CODE	H	K	L	HW	SHAPE	POSN	ICALC	COBS
DIFF		ESD							
1	1	0	2	2	0.808	0.082	36.769	12216.	12644.
427.3		72.6							
2	2	0	2	2	0.810	0.082	36.864	6074.	6305.
231.3		35.8							
3	1	1	1	3	0.939	0.082	43.410	1983.	1899.
-83.7		17.9							
4	2	1	1	3	0.942	0.082	43.524	986.	925.
-60.5		9.4							
5	1	2	2	2	0.982	0.082	45.446	1278.	1057.
-221.0		14.1							
6	2	2	2	2	0.984	0.082	45.565	635.	517.
-118.9		6.7							
7	1	0	0	4	1.148	0.082	52.979	398.	454.
56.3		6.5							
8	2	0	0	4	1.151	0.082	53.121	198.	226.
28.6		3.2							
9	1	1	3	3	1.270	0.082	58.163	320.	325.
5.8		4.0							
10	2	1	3	3	1.274	0.082	58.321	159.	159.
0.3		1.9							
11	1	2	2	4	1.476	0.082	66.224	3832.	3734.
-98.1		26.4							
12	2	2	2	4	1.481	0.082	66.409	1905.	1855.
-49.4		12.9							
13	1	1	1	5	1.603	0.082	70.819	35.	36.
1.1		0.3							
14	1	3	3	3	1.603	0.082	70.819	1.	1.
0.0		0.0							
15	2	1	1	5	1.609	0.082	71.021	17.	18.
0.4		0.2							
16	2	3	3	3	1.609	0.082	71.021	0.	0.
0.0		0.0							
17	1	0	4	4	1.825	0.082	78.216	295.	318.
23.2		4.1							
18	2	0	4	4	1.833	0.082	78.448	147.	165.
18.3		2.1							
DERIVED BRAGG R-FACTOR=					4.65				