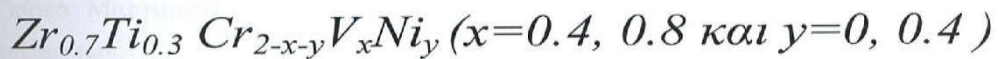
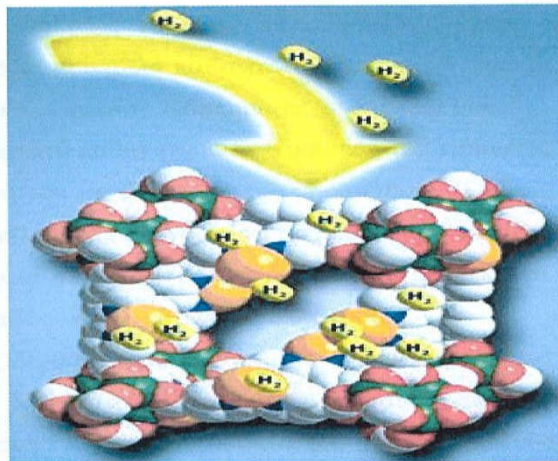


ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Σύνθεση και μελέτη των δομικών χαρακτηριστικών της μικροδομής και της υδρογόνωσης/αφυδρογόνωσης των διαμεταλλικών υλικών με στοιχειομετρία:

**Κράια Τζουλιάννα**

Α. Ε. Μ.: 611

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:

Ευστάθιος, Σ. Κικκινίδης, Αναπληρωτής Καθηγητής

ΚΟΖΑΝΗ 2010

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η διπλωματική μου εργασία εκπονήθηκε στο εργαστήριο Τεχνολογίας Περιβάλλοντος του τμήματος Μηχανολόγων Μηχανικών του Πανεπιστημίου Δυτικής Μακεδονίας.

Τελειώνοντας αυτή τη διπλωματική εργασία θα ήταν παράλειψή μου να μην ευχαριστήσω κάποιους ανθρώπους που με τη βοήθειά τους και της υποστήριξή τους ήρθε εις πέρας η εργασία μου.

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. Γκιόκα Μαργαρίτη για τη βοήθειά του στις μετρήσεις περίθλασης ακτινών Χ των δειγμάτων μας.

Στην προσπάθειά μου αυτή πολύτιμη ήταν η βοήθεια που μου προσέφερε ο καθηγητής μου κ. Σ. Σ. Μακρίδης. Η εξειδίκευσή του στην επιστήμη των υλικών καθώς και οι γνώσεις και οι εμπειρίες του στα συγκεκριμένα θέματα βοήθησαν σημαντικά στην εκπόνηση της εργασίας μου αλλά και στο να αγαπήσω και εγώ με τη σειρά μου τα υλικά να ασχολούμαι με ζήλο όλο αυτό το διάστημα με τη δουλειά μου.

Τον Αναπληρωτή καθηγητή κ. Ε. Κυκκινίδη του τμήματος Μηχανολόγων Μηχανικών για την εμπιστοσύνη του σε αυτή μου την προσπάθεια αλλά και για την ευκαιρία που μου έδωσε με αυτή τη διπλωματική εργασία να ασχοληθώ με ένα τόσο ενδιαφέρον θέμα.

Την υποψήφια διδάκτωρ Α. Ιωαννίδου που ήταν κοντά μου κάθε στιγμή και μου προσέφερε ηθική καθώς και υλικοτεχνική υποστήριξη.

Κλείνοντας δε θα μπορούσα να μην ευχαριστήσω τους συναδέλφους/συμφοιτητές μου Ε. Κουλτούκη, Ν. Μπατσούλη και Αθ. Αθανασιάδη για την επικοδομητική ανταλλαγή γνώσεων και απόψεων γύρω από τα θέματα που μας απασχολούσαν και για τη βοήθεια τους τις ώρες του πειράματος όταν τους ζητήθηκε.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ.....	2
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΠΙΝΑΚΩΝ.....	6
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΕΙΚΟΝΩΝ.....	7
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	10
1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	11
1.1 ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΗ ΚΡΙΣΗ ΚΑΙ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ΤΟΥ ΘΕΡΜΟΚΗΠΙΟΥ.....	11
2.ΓΕΝΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ.....	14
2.1 ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ.....	15
2.2 ΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ.....	16
2.4 ΘΕΡΜΟΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ.....	17
3.ΧΡΗΣΕΙΣ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ.....	18
3.1 ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΕΝΑΝΤΙ ΣΥΜΒΑΤΙΚΩΝ ΠΗΓΩΝ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ.....	19
3.2 ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΕΝΑΝΤΙ ΣΥΜΒΑΤΙΚΩΝ ΠΗΓΩΝ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ.....	20
4.ΠΡΩΤΕΥΟΥΣΕΣ ΚΑΙ ΔΕΥΤΕΡΕΥΟΥΣΕΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΕΣ ΠΗΓΕΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ.....	21
5.ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΑ ΟΦΕΛΗ.....	22
6.ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ.....	23
6.1 ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΦΥΣΙΚΟΥ ΑΕΡΙΟΥ.....	23
6.2 ΑΕΡΙΟΠΟΙΗΣΗ ΚΑΙ ΠΥΡΟΛΗΣΗ ΒΙΟΜΑΖΑΣ.....	23
6.3 ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗ ΝΕΡΟΥ.....	24
6.4 ΦΩΤΟΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗ.....	25
6.5 ΦΩΤΟΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗ.....	26
6.6 ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΑΝΤΙΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ.....	27
7.ΟΙΚΟΝΟΜΙΑ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ.....	28
8. ΔΙΑΝΟΜΗ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ.....	30
8.1 ΤΡΟΠΟΙ ΔΙΑΝΟΜΗΣ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ- ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ/ΜΕΙΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΤΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΔΙΑΝΟΜΗΣ ΤΟΥ.....	30

9.ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ	35
9.1 ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΣΕ ΑΕΡΙΑ ΦΑΣΗ.....	35
9.2 ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΣΕ ΥΓΡΗ ΦΑΣΗ	36
9.3 ΚΥΨΕΛΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ	37
9.3.1 ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΤΗΣ ΚΥΨΕΛΗΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ	38
9.4 ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΥΔΡΙΔΙΑ.....	39
9.4.1.ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΥΔΡΙΔΙΑ ΜΕΤΑΛΛΩΝ.....	46
9.4.2 ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΥΔΡΙΔΙΩΝ	48
9.4.3 ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΗ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΔΙΑΦΟΡΩΝ ΥΔΡΙΔΙΩΝ	49
9.5 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΑΠΟ ΜΕΤΑΛΛΟ.....	50
9.6 ΤΟ ΥΔΡΟΓΟΝΟ ΣΤΟ ΜΕΤΑΛΛΙΚΟ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟ ΠΛΕΓΜΑ	52
9.7 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΣΤΑ ΜΕΤΑΛΛΑ	54
9.7.1 ΔΙΑΣΠΑΣΗ ΠΟΥ ΟΦΕΙΛΕΤΑΙ ΣΤΟ ΥΔΡΟΓΟΝΟ (HEDE).....	54
9.7.2 ΠΡΟΚΛΗΣΗ ΔΙΑΤΑΡΑΧΩΝ ΕΞΑΙΤΙΑΣ ΤΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ (AIDE)	56
9.7.3 ΟΦΕΙΛΟΜΕΝΗ ΣΤΟ ΥΔΡΟΓΟΝΟ ΤΟΠΙΚΗ ΠΛΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑ (HELP)	58
9.4.4 ΒΑΣΙΚΕΣ ΔΟΜΕΣ ΣΤΙΣ ΟΠΟΙΕΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΝΟΝΤΑΙ ΤΑ ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΥΔΡΙΔΙΑ.....	60
10.ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΥΔΡΙΔΙΑ ΤΥΠΟΥ AB_2	68
10.1 Ο ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗΣ ΤΗΣ ΕΝΩΣΗΣ ΤΥΠΟΥ $AB_2(ZR_2CR_2)$	72
11. ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΚΑΙ ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗΣ ΕΝΟΣ ΥΛΙΚΟΥ	73
11.1 ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ – ΣΤΟΙΧΕΙΟΜΕΤΡΙΑ.....	73
11.2 ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΣΥΝΘΕΣΗΣ	77
11.3 ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗ –ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗ ΥΛΙΚΟΥ.....	81
11.4 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ	85
11. 4. 1. ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΟΥΣ ΜΕΣΩ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ RIETVELD	86
11. 4. 2. ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΠΕΡΙΘΛΑΣΗΣ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ	92
11. 5. ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ SEM / ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ EDAX.....	94
12. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	97

12.1 ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ XRD	97
12.2 ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ,SEM.....	100
12.3 ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗΣ	105
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	109
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	110
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	112
ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗΣ ΔΟΜΗΣ-ΑΝΑΛΥΣΗ RIETVELD	112
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β.....	114

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1.:Τα βασικότερα υδριδικά κράματα και οι ιδιότητες τους [46]:.....	61
Πίνακας 2.: Χαρακτηριστικά των κραμάτων τύπου AB_5 και AB_2 [47]:.....	62
Πίνακας 3.:Θέσεις που καταλαμβάνουν τα άτομα στις δομές τύπου $MgCu_2$ και $MgZn_2$ [13].	66
Πίνακας 4.:Οι πιο σημαντικές οικογένειες διαμεταλλικών υλικών, το πρωτότυπο και η δομή τους.....	67
Πίνακας 5.:Θέσεις που καταλαμβάνει κάθε στοιχείο της ένωσης $MgZn_2$ [30].	68
Πίνακας 6.: Θέση που καταλαμβάνει κάθε στοιχείο της ένωσης $MgCu_2$ [30]	69
Πίνακας 7.: Θέση που καταλαμβάνει κάθε στοιχείο της ένωσης $MgNi_2$ [32].....	70
Πίνακας 8.: Θέση που καταλαμβάνει κάθε στοιχείο της ένωσης W	71
Πίνακας 9.: Ποσοστά φάσεων (%) των περιοχών με διαφορετική φωτεινότητα στην ένωση $Zr_{0.7}Ti_{0.3}Cr_{1.6}V_{0.4}$, $Zr_{0.7}Ti_{0.3}Cr_{1.2}V_{0.8}$ όπως προκύπτει από τη χημική ανάλυση EDAX από πιο λεπτομερή εικόνα SEM.	102
Πίνακας 10.: Ποσοστά φάσεων (%) των περιοχών με διαφορετική φωτεινότητα στην ένωση $Zr_{0.7}Ti_{0.3}Cr_{1.2}V_{0.4}Ni_{0.4}$, $Zr_{0.7}Ti_{0.3}Cr_{0.8}V_{0.8}Ni_{0.4}$ όπως προκύπτει από τη χημική ανάλυση EDAX από πιο λεπτομερή εικόνα SEM.	104

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1.:Πιθανά σενάρια για την αύξηση της ενεργειακής ζήτησης και του παγκόσμιου πληθυσμού στη γη [2].....	12
Εικόνα 2.:Ηλεκτρονικό νέφος μορίου υδρογόνου. Οι πιο σκούρες περιοχές αναπαριστούν μεγαλύτερη ηλεκτρονική πιθανότητα.....	15
Εικόνα 3.:Ηλεκτρονική πυκνότητα του ατόμου του υδρογόνου για διάφορες τιμές κβαντικών αριθμών n και l ($m=0$)	16
Εικόνα 4. :Αναπαράσταση ηλεκτρολυτικού στοιχείου.....	24
Εικόνα 5.: Σχηματική αναπαράσταση φωτοηλεκτροχημικού στοιχείου [18].....	27
Εικόνα 6.: Ο κύκλος του υδρογόνου.....	29
Εικόνα 7.: Κεντροποιημένη διανομή υδρογόνου [29]	31
Εικόνα 8.:Σταθμός ανεφοδιασμού υδρογόνου στο Spandautou Βερολίνου στη Γερμανία [21].	34
Εικόνα 9.:Αστικά επιβατικά λεωφορεία της εταιρίας MAN κινούμενα με MEK υδρογόνου, τα οποία κυκλοφόρησαν τον Ιούνιο του 2006 στο Βερολίνο της Γερμανίας, ως μέρος του ευρωπαϊκού προγράμματος HyFLEET:CUTE [22].....	34
Εικόνα 10.:Κύρια μέρη κυψέλης καυσίμου PEM.....	38
Εικόνα 11.: Κατανομή ατόμων υδρογόνου μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα ενός υδριδίου, κατά την απορρόφησή τους από αυτό [24]	42
Εικόνα 12.:Διάγραμμα πίεσης-συγκέντρωσης του υδρογόνου κατά την αποθήκευσή του σε μεταλλικό υδρίδιο(α φάση – μη υδρογονωμένη ένωση, β φάση – υδρογονωμένη ένωση)[25]	44
Εικόνα 13.: Φαινόμενο υστέρησης κατά την απορρόφηση και εκρόφιση του υδρογόνου[29].	45
Εικόνα 14.:Χαρακτηριστικές καμπύλες PCI για απορρόφηση/εκρόφιση H_2 στις διαμεταλλικές ενώσεις.....	45
Εικόνα 15.:Συγκριτικό διάγραμμα ενώσεων για αποθήκευση Υδρογόνου	49
Εικόνα 16.: Δυναμική ενέργεια υδρογόνου συναρτήσει της απόστασης του από καθαρή επιφάνεια μετάλλου	50
Εικόνα 17.: Οκταεδρική και τετραεδρική κατανομή σε πλέγματα bcc, fcc και hcp.....	52
Εικόνα 18.: Θεωρητική πυκνότητα υδρογόνου για συγκεκριμένα σύνθετα υδρίδια. (Η καταγεγραμμένη πυκνότητα αφορά την απελευθέρωση όλου του H_2).....	63
Εικόνα 19.: Κρυσταλλική δομή κραμάτων τύπου AB_5 ($CaCu_5$). Τα μικρά και τα μεγάλα άτομα αντιστοιχούν στα άτομα A και B, αντίστοιχα [13].	64

Εικόνα 20.: Κατάταξη του ατόμου A στην φάση Laves (αριθμός συνδιάταξης = 16). Οι μεγάλες και οι μικρές σφαίρες αντιπροσωπεύουν τα άτομα A και B, αντίστοιχα[13]	64
Εικόνα 21.: Κρυσταλλική δομή του κυβικού TiNi (ωστενίτης) και του μονοφασικού TiNi (matsensite)[13].	65
Εικόνα 22.: Κρυσταλλική δομή της ένωσης TiNiH. Οι δυο οκταεδρικές θέσεις που καταλήφθηκαν από το υδρογόνο είναι εμφανείς [13].....	65
Εικόνα 23.: 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].	66
Εικόνα 24.: Γραφική απεικόνιση της C14 κρυσταλλικής δομής [33].	69
Εικόνα 25.: Γραφική απεικόνιση της C15 κρυσταλλικής μορφής [33].	69
Εικόνα 26.:Γραφική απεικόνιση της C36 κρυσταλλικής μορφής [33].	70
Εικόνα 27.: Γραφική απεικόνιση της BCC κρυσταλλικής μορφής [33].....	71
Εικόνα 28.:Κώδικωνας για τη φύλαξη των πρώτων υλών σε συνθήκες αδρανούς ατμόσφαιρας	73
Εικόνα 29.: Ζυγός ακριβείας (4 δεκαδικών) της εταιρίας Acculab,SARTORIUS GROUP GERMANY μοντέλοVIC-123,max=120gr. Φωτογραφία από το Εργαστήριο Τεχνολογίας Περιβάλλοντος, Π.Δ.Μ.....	76
Εικόνα 30.: Αχάτινο γουδί και γουδοχέρι.....	77
Εικόνα 31.: Ειδική διάταξη πλανητικού σφαιρόμυλου υψηλής ενέργειας	78
Εικόνα 32.: "Πολυσυσκευή τήξης βολταϊκού τόξου για απότομη στερεοποίηση λιωμένου κράματος", Αριθμός Πατέντας, 20060100532, 22 Σεπτεμβρίου 2006	79
Εικόνα 33.: "Εσωτερικό πολυσυσκευής τήξης βολταϊκού τόξου για απότομη στερεοποίηση λιωμένου κράματος", Αριθμός Πατέντας, 20060100532, 22 Σεπτεμβρίου 2006.....	80
Εικόνα 34.:Εξωτερική όψη ποροσίμετρου και σε μεγέθυνση δίπλα οι ενδείξεις πίεσης και θερμοκρασίας.....	81
Εικόνα 35.:Πάνω και κάτω όψη ποροσίμετρου. Στην επάνω όψη έχουμε τους σωλήνες που προμηθεύουν το όργανο μας με He ,κενό ,H ₂ και στην κάτω όψη έχουμε το φούρνο όπου μπαίνει το υλικό μας.	81
Εικόνα 36.:Στη δεξιά εικόνα έχουμε το εσωτερικό του ποροσίμετρου ενώ στις εικόνες αριστερά έχουμε σε μεγέθυνση από πάνω προς τα κάτω τις RH,RLκαι AH,AL αντίστοιχα. 82	82
Εικόνα 37.: Ποροσίμετρο υψηλών πιέσεων	82
Εικόνα 38.: Το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα.....	86
Εικόνα 39.: Γραφική αναπαράσταση της περίθλασης ακτινών X στο πλέγμα.....	87
Εικόνα 40.: Το μέσο πλάτος στο μέσο του μεγίστου λέγεται FWHM.	93
Εικόνα 41.: Γραφική αναπαράσταση λειτουργίας ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM)	94

Εικόνα 42.:Σχηματική αναπαράσταση των φυσικών φαινομένων που προκαλούνται με την πρόσπτωση ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας στο δείγμα	95
Εικόνα 43.: Δευτερογενής καταστάσεις εξαιτίας της διέγερσης των ατόμων του δείγματος. 95	
Εικόνα 44.: Διάγραμμα ανάλυσης Rietveld των ακτίνων X (XRD).....	97
Εικόνα 45.: Διάγραμμα ανάλυσης Rietveld των ακτίνων X (XRD) για την ένωση $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.8}V_{0.8}Ni_{0.4}$	98
Εικόνα 46. Διάγραμμα ακτίνων X (XRD) για την ένωση $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.8}V_{0.8}Ni_{0.4}$	99
Εικόνα 47.:Εικόνα SEM της ένωσης $Zr_{0.7}Ti_{0.3}Cr_{1.6}V_{0.4}$	100
Εικόνα 48.: Εικόνες SEM ανάλυσης σύστασης (mapping) για την ένωση $Zr_{0.7}Ti_{0.3}Cr_{1.6}V_{0.4}$	101
Εικόνα 49.:Εικόνα SEM της ένωσης $Zr_{0.7}Ti_{0.3}Cr_{1.2}V_{0.8}$	101
Εικόνα 50.:Εικόνα SEM της ένωσης $Zr_{0.7}Ti_{0.3}Cr_{1.2}V_{0.4}Ni_{0.4}$	103
Εικόνα 51.:Εικόνα SEM της ένωσης $Zr_{0.7}Ti_{0.3}Cr_{0.8}V_{0.8}Ni_{0.4}$	103
Εικόνα 52.: Καμπύλη κινητικής κατά τον κύκλο ενεργοποίησης του κράματος $Zr_{0.7}Ti_{0.3}Cr_{1.2}V_{0.4}Ni_{0.4}$	106
Εικόνα 53.: Ισόθερμες καμπύλες Πίεσης – Συγκέντρωσης για τα δείγματα: $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.8}V_{0.8}Ni_{0.4}$, $Zr_{0.7}Ti_{0.3}Cr_{0.8}V_{0.8}Ni_{0.4}$	107
Εικόνα 54.: Ισόθερμες καμπύλες Πίεσης – Συγκέντρωσης για τα δείγματα: $Zr_{0.7}Ti_{0.3}Cr_{1.2}V_{0.8}$ και $Zr_{0.7}Ti_{0.3}Cr_{1.2}V_{0.4}Ni_{0.4}$	108

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα τελευταία χρόνια, γίνεται ολοένα και πιο εμφανές ότι το παρόν σύστημα διαχείρισης των ενεργειακών πόρων του πλανήτη οδεύει σε αδιέξοδο. Η ζήτηση για ενέργεια ολοένα και αυξάνεται, ενώ τα αποθέματα των μη ανανεώσιμων πηγών ενέργειας εξαντλούνται. Ταυτόχρονα η χρήση τους επιδεινώνει τις περιβαλλοντικές συνθήκες, δημιουργώντας φαινόμενα όπως η υπερθέρμανση του πλανήτη και η κλιματική αλλαγή. Η στροφή σε μεθόδους παραγωγής ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές, οι οποίες θα εξασφαλίζουν την ενεργειακή επάρκεια και ταυτόχρονα θα βελτιώσουν τις περιβαλλοντικές συνθήκες, αποτελεί μονόδρομο για την επιλογή ενεργειακής πολιτικής. Το υδρογόνο αποτελεί μια πιθανή λύση στο πρόβλημα αυτό, αφού μπορεί να παραχθεί από πλήθος διαφορετικών ενεργειακών πηγών κατορθώνοντας να εξασφαλίσει επάρκεια ενέργειας και να περιορίσει δραστικά την μόλυνση του πλανήτη.

Στην παρούσα εργασία αφού μιλήσουμε αρχικά για το υδρογόνο και τις μεθόδους παραγωγής, διανομής και αποθήκευσης θα αναλύσουμε έπειτα τη μέθοδο της αποθήκευσης του υδρογόνου σε μεταλλικά υδρίδια και ειδικότερα στα μεταλλικά υδρίδια τύπου AB_2 .

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι ραγδαίοι ρυθμοί της τεχνολογικής ανάπτυξης των τελευταίων δεκαετιών και τα αλματώδη επιστημονικά επιτεύγματα, βελτίωσαν το μέσο βιοτικό επίπεδο του ανθρώπου, σε σημείο, που οι προγονοί μας του περασμένου αιώνα, δεν θα μπορούσαν καν να φανταστούν. Ωστόσο, παραφράζοντας το γνωστό ρητό, ενός καλού, μύρια κακά έπονται. Η αλόγιστη χρήση των ορυκτών καυσίμων για την κάλυψη των διαρκώς αυξανόμενων ενεργειακών απαιτήσεων, έχει ως αποτέλεσμα αφ' ενός, την υπερβολική αύξηση του διοξειδίου του άνθρακα (που είναι το κύριο υπεύθυνο αέριο για το φαινόμενο του θερμοκηπίου) στην ατμόσφαιρα, κι αφετέρου τον κίνδυνο μιας επικείμενης, παγκόσμιας ενεργειακής κρίσης λόγω της μείωσης των ενεργειακών αποθεμάτων.

Το διοξείδιο του άνθρακα είναι απαραίτητο για την ζωή στον πλανήτη μας. Ζώα και φυτά, ηφαίστεια, ωκεανοί και δάση ελέγχουν, μέσω ενός ευαίσθητου συστήματος πολύπλοκων ισορροπιών, τη συγκέντρωση του στην ατμόσφαιρα. Πολύ χαμηλές ή πολύ υψηλές τιμές CO₂ μπορούν να οδηγήσουν σε μια παγκόσμια αλλαγή του κλίματος και έτσι στην αύξηση ή μείωση της θερμοκρασίας πάνω στη γη. Πριν τη βιομηχανική επανάσταση, η συγκέντρωση σε CO₂ στην ατμόσφαιρα ήταν περίπου 280 ppm. Έκτοτε έχει παρατηρηθεί μια αύξηση της τάξης του 30%, φτάνοντας την τιμή των 370 ppm. Αυτή η αύξηση, καθώς και η επακόλουθη άνοδος της θερμοκρασίας έχει κυρίως αποδοθεί στην χρήση των ορυκτών καυσίμων [1].

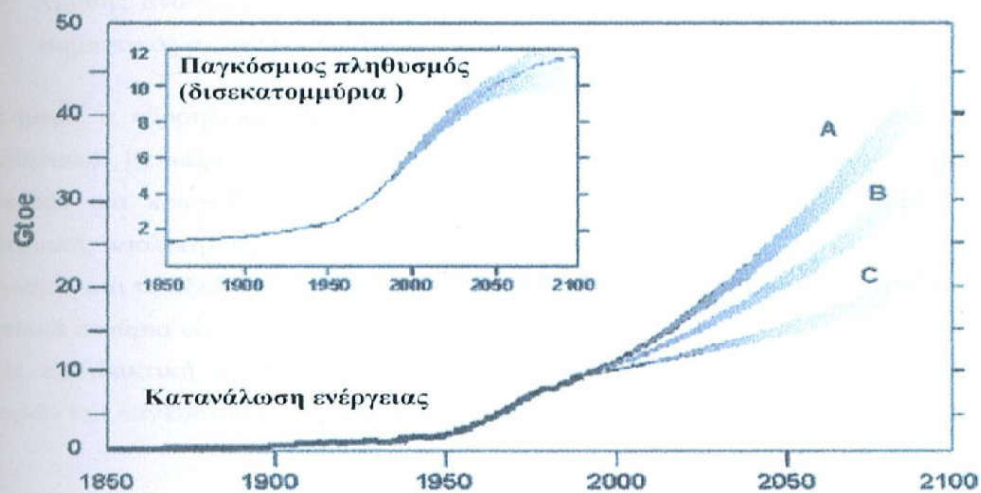
1.1. ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΗ ΚΡΙΣΗ ΚΑΙ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ΤΟΥ ΘΕΡΜΟΚΗΠΙΟΥ

Η συνολική αποτίμηση των κλιματολογικών αλλαγών που συσχετίζονται με την αύξηση της συγκέντρωσης των αερίων του θερμοκηπίου στην ατμόσφαιρα είναι πολύ δύσκολο να γίνει. Έτσι έχει οριστεί ένα κοινά 'αποδεκτό, όριο των 550 ppm, το οποίο θεωρείται ως η μέγιστη τιμή CO₂ που μπορεί να υπάρχει στην ατμόσφαιρα προκειμένου να διατηρηθούν στο ελάχιστο οι συνέπειες των κλιματολογικών αλλαγών της γης. Σταθεροποίηση της συγκέντρωσης του CO₂ σε αυτή την τιμή απαιτεί μείωση των εκπομπών κατά 50% έως το 2050 [2].

Δυστυχώς οι προβλέψεις για την ενεργειακή ζήτηση στο μέλλον δεν είναι και τόσο ενθαρρυντικές, εξαιτίας τόσο του ρυθμού αύξησης του πληθυσμού όσο και της αύξησης της ανάγκης για κατανάλωση ενέργειας στο μέλλον (Εικόνα 1) [3]. Στην πραγματικότητα, όλα τα οικονομικό-κοινωνικά σενάρια της Εικόνας 1 από το σενάριο της ταχείας τεχνολογικής και

οικονομικής ανάπτυξης (γραμμή A) και της ενδιάμεσης ανάπτυξης (γραμμή B) μέχρι και το απίθανο σενάριο των ισχυρών περιβαλλοντικών περιορισμών και της επικράτησης αντιϋλιστικών κοινωνιών σε όλο τον κόσμο (γραμμή C) συμφωνούν σε μια σημαντική αύξηση του παγκόσμιου πληθυσμού και της κατανάλωσης ενέργειας στα επόμενα εκατό χρόνια.

Η Διεθνής Κυβερνητική Επιτροπή Κλιματολογικών Αλλαγών (IPCC), βασιζόμενη στα σενάρια της Εικόνας 1 προβλέπει ότι, χωρίς κάποια ισχυρά μέτρα, οι εκπομπές CO₂ θα τριπλασιαστούν αυτόν τον αιώνα, αυξανόμενες από 7.1 Gt άνθρακα (GtC) το 1990 σε πάνω από 20 GtC το 2100. Η επακόλουθη συγκέντρωση CO₂ στην ατμόσφαιρα θα φτάσει τα 700 ppm [4].



Εικόνα 1.:Πιθανά σενάρια για την αύξηση της ενεργειακής ζήτησης και του παγκόσμιου πληθυσμού στη γη [2]

Φαίνεται λοιπόν πόσο επιτακτική είναι η ανάγκη μιας ουσιαστικής τροποποίησης στον τρόπο της διαχείρισης και εκμετάλλευσης των διαφόρων ενεργειακών πηγών. Ως προτεινόμενες λύσεις [2] αναφέρονται μεταξύ άλλων, η διερεύνηση τρόπων:

- ✓ Βελτίωσης της αποδοτικότητας, με παράλληλη μείωση της συνολικής κατανάλωσης των ορυκτών καυσίμων.
- ✓ Διαχωρισμού και απομόνωσης του CO₂ που παράγεται από τη χρήση των ορυκτών καυσίμων.
- ✓ Χρήσης ενεργειακών πηγών με χαμηλή ή καθόλου περιεκτικότητα σε άνθρακα όπως είναι το φυσικό αέριο και η πυρηνική ενέργεια.
- ✓ Χρήσης ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, ο ρόλος των οποίων γίνεται όλο και πιο σημαντικός σε μελλοντικά ενεργειακά σενάρια.

Σήμερα η υδροηλεκτρική δύναμη, που δεν έχει αξιοποιηθεί πλήρως, καθώς και η 'παραδοσιακή' βιομάζα συμβάλουν αρκετά στην παραγωγή ηλεκτρισμού. Υπάρχει μεγάλο ενδιαφέρον και πρωτοβουλία για την ανάπτυξη άλλων εναλλακτικών πηγών ενέργειας (γεωθερμική, αιολική, φωτοβολταϊκή, ηλιακή) όμως υπάρχουν αρκετοί περιβαλλοντικοί περιορισμοί και τα έξοδα είναι ακόμα πολύ υψηλά. Συνεπώς, η συμβολή τους σε μελλοντικά ενεργειακά σενάρια είναι ακόμα αβέβαιη.

Ως εναλλακτική πρόταση, που συγκεντρώνει όλο και περισσότερο το ενδιαφέρον ερευνητών και παγκόσμιας κοινής γνώμης, αναφέρεται πλέον και η χρήση του υδρογόνου.

2. ΓΕΝΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

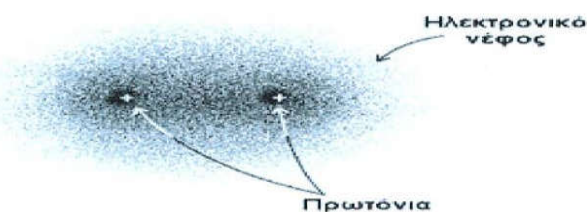
Προκειμένου να μελετήσουμε το υδρογόνο στο ρόλο του καυσίμου πρέπει να έχουμε καλή γνώση της ίδια της φύσης του. Παρακάτω αναφέρονται συνοπτικά κάποιες βασικές ιδιότητες του. Το υδρογόνο σε θερμοκρασία δωματίου, βρίσκεται σε αέρια φάση. Είναι άοσμο, άχρωμο και εύφλεκτο. Όταν αέριο υδρογόνο καίγεται, σχηματίζεται νερό.

Το όνομα του στοιχείου αυτού δόθηκε από το Γάλλο χημικό Antoine Lavoisier και έχει ρίζες τις λέξεις της αρχαίας ελληνικής γλώσσας "ύδωρ" και "γένομαι". Πρώτη φορά αναγνωρίστηκε ως ξεχωριστό στοιχείο από τον Άγγλο χημικό Henry Cavendish το 1766. Ένα άτομο υδρογόνου αποτελείται από ένα πρωτόνιο και ένα ηλεκτρόνιο ενώ δύο άτομα ενώνονται μεταξύ τους ώστε να δώσουν ένα μόριο υδρογόνου. Το υδρογόνο είναι το πρώτο στοιχείο στον περιοδικό πίνακα και συμβολίζεται με το σύμβολο H. Μπορεί να συνδυαστεί χημικά με σχεδόν κάθε άλλο στοιχείο και έτσι μπορεί να δώσει περισσότερες ενώσεις από ότι μπορεί οποιοδήποτε άλλο στοιχείο. Στις ενώσεις αυτές συγκαταλέγονται το νερό και διάφοροι υδρογονάνθρακες όπως το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο. Λόγω της ελαφρότητας του το υδρογόνο, δεν αποτελεί περισσότερο από το 1 % της συνολικής μάζας της γης. Σε καθαρή αέρια μορφή συναντάτε σπάνια παρόλο που πολλά ορυκτά και όλοι οι ζωντανοί οργανισμοί περιέχουν ενώσεις του σε πολύ μεγάλο βαθμό. Έτσι το υδρογόνο βρίσκεται στην κερατίνη, στα ένζυμα που συντελούν στη πέψη, στα μόρια του DNA ενώ βρίσκεται άφθονο στις τροφές υπό τη μορφή λιπών, πρωτεϊνών και υδρογονανθράκων. Βαρύτερα στοιχεία προκύπτουν από τη σύντηξη του υδρογόνου, όπως το ήλιο (He). Βάση αυτής της διαδικασίας πιστεύεται ότι σχηματίστηκε το ίδιο το σύμπαν ενώ η ίδια διαδικασία είναι επίσης υπεύθυνη για την έκλυση ενέργειας από τα άστρα όπως γίνεται στον ήλιο [14].

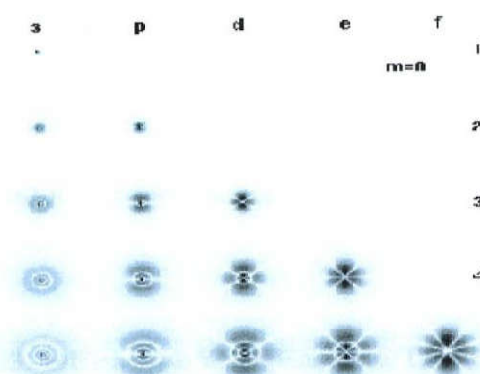
2.1. ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Σε κανονικές συνθήκες το υδρογόνο έχει πυκνότητα $0,0899 \text{ kg/m}^3$, περίπου δέκα φορές μικρότερη από αυτή του αέρα και 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.

Στη φύση συναντώνται τρία διαφορετικά ισότοπα. Το ισότοπο που αποτελεί το 99,98 % των ατόμων υδρογόνου ονομάζεται πρώτιο (^1H) και αποτελείται από ένα πρωτόνιο και ένα ηλεκτρόνιο. Σε ποσοστό 0,02 % συναντούμε ένα δεύτερο ισότοπο, το δευτέριο (^2D) το οποίο αποτελείται από ένα πρωτόνιο, ένα νετρόνιο και ένα ηλεκτρόνιο. Το δευτέριο χρησιμοποιείται σε πλήθος επιστημονικών εφαρμογών. Τέλος, το τρίτο ισότοπο ονομάζεται τρίτιο (^3T) αποτελούμενο από ένα πρωτόνιο, δύο νετρόνια και ένα ηλεκτρόνιο και αντιστοιχεί ένα σε 10000 άτομα υδρογόνου. Το τρίτο είναι ραδιενεργό με χρόνο ημίσειας ζωής τα 12,4 χρόνια. Ήταν τεχνητό νουκλεόνιο στη Γη μέχρι την πρώτη δοκιμή υδρογονοβόμβας [10]. 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 σπινς) πρέπει να είναι αντισυμμετρική σαν συνέπεια της αρχής του Pauli. Η κυματοσυνάρτηση των σπινς, επομένως, πρέπει να είναι αντισυμμετρική, δηλαδή τα σπινς των ηλεκτρονίων του μορίου να είναι αντιπαράλληλα [9].



Εικόνα 2.: Ηλεκτρονικό νέφος μορίου υδρογόνου. Οι πιο σκούρες περιοχές αναπαριστούν μεγαλύτερη ηλεκτρονική πιθανότητα



Εικόνα 3.: Ηλεκτρονική πυκνότητα του ατόμου του υδρογόνου για διάφορες τιμές κβαντικών αριθμών n και l ($m=0$)

2.2. ΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

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 (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 (CH_3COOH), 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 (H^+). Το υδρογόνο επίσης σχηματίζει ιοντικούς δεσμούς όπως για παράδειγμα στο LiH και τα άλλα υδρίδια μετάλλων.

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 επιπρόσθετη δυνάμειον καθαρά χημικού δεσμού [9].

Το υδρογόνο κάτω από πολύ μεγάλη πίεση (1,5 εκατομμύρια ατμόσφαιρες) και θερμοκρασία (3000 K με 5000 K) μπορεί να συμπεριφερθεί και ως μέταλλο, ανακλώντας το φως και άγοντας το ηλεκτρικό ρεύμα.

2.3. ΘΕΡΜΟΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Οι ιδιότητες της ύλης που συνδέονται με τη μετάδοση της θερμότητας συνήθως χαρακτηρίζονται σα θερμοφυσικές ιδιότητες. Αυτές διακρίνονται σε δύο κατηγορίες: τις θερμοδυναμικές ιδιότητες και τις ιδιότητες μεταφοράς.

Στην πρώτη κατηγορία συγκαταλέγονται ιδιότητες όπως η ειδική θερμοχωρητικότητα και η πυκνότητα, ενώ στη δεύτερη κατηγορία ιδιότητες όπως ο συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας k που σχετίζεται άμεσα με την αγωγή θερμότητας και η κινηματική συνεκτικότητα ν που σχετίζεται με τη συναγωγή θερμότητας.

3. ΧΡΗΣΕΙΣ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

- ✓ Το υδρογόνο χρησιμοποιείται από τη βιομηχανία σε μεγάλο ποσοστό για την παρασκευή αμμωνίας, μεθανίου, μεθανόλης, βενζινών και μυρμηκικού οξέος (HCOOH). Αυτά χρησιμοποιούνται στη συνέχεια για την παρασκευή άλλων προϊόντων, όπως εκρηκτικά, λιπάσματα, αντιψυκτικά κτλ.
- ✓ Η τεχνολογία τροφίμων χρησιμοποιεί το υδρογόνο για την παρασκευή τεχνητών λιπών με υδρογόνωση ελαίων.
- ✓ Το υδρογόνο επίσης χρησιμοποιείται από την επιστήμη της φυσικής με εφαρμογή στη μελέτη των στοιχειωδών σωματιδίων.
- ✓ Με τη μορφή υγρού βρίσκει χρήση στη μελέτη της υπεραγωγιμότητας.

Το υδρογόνο έχει επιπλέον μία χρήση: Μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως φορέας ενέργειας δηλαδή μια μορφή ενεργειακού νομίσματος. 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. 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 υδρογόνο [6].

Η τάση κατανάλωσης καυσίμων όλο και λιγότερης περιεκτικότητας σε άνθρακα είναι ιστορικά εμφανής. Το υδρογόνο, απαλλαγμένο από κάθε ποσοστό άνθρακα μπορεί να προσφέρει αρκετή ενέργεια για καθημερινές χρήσεις, όπως η ηλεκτροδότηση κτιρίων ή η κίνηση μεταφορικών μέσων [8].

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

3.1. ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΕΝΑΝΤΙ ΣΥΜΒΑΤΙΚΩΝ ΠΗΓΩΝ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

- ✓ Το υδρογόνο έχει το υψηλότερο ενεργειακό περιεχόμενο ανά μονάδα βάρους από οποιοδήποτε άλλο γνωστό καύσιμο 120,7 kJ/kg περίπου τρεις φορές μεγαλύτερο από αυτό της συμβατικής βενζίνης.
- ✓ Κάνει καθαρή καύση. Όταν καίγεται με οξυγόνο παράγει μόνο νερό και θερμότητα. Όταν καίγεται με τον ατμοσφαιρικό αέρα ο οποίος αποτελείται περίπου από 68% άζωτο, παράγονται επίσης αμελητέες ποσότητες οξειδίων του αζώτου.
- ✓ Εξαιτίας της καθαρής καύσης του δε συμβάλει στη μόλυνση του περιβάλλοντος. Το ποσό του νερού που παράγεται κατά τη καύση είναι τέτοιο ώστε να θεωρείται επίσης αμελητέο και μη ικανό να επιφέρει κάποια κλιματολογική αλλαγή δεδομένης ακόμα και μαζικής χρήσης.
- ✓ Είναι το ίδιο ακίνδυνο όσο η βενζίνη, το πετρέλαιο diesel ή το φυσικό αέριο. Το υδρογόνο μάλιστα είναι το λιγότερο εύφλεκτο σε απουσία αέρα με θερμοκρασία αυθόρμητης ανάφλεξης τους 585 °C (230 °C έναντι 480 °C της βενζίνης).
- ✓ Μπορεί να συμβάλει στη μείωση του ρυθμού κατανάλωσης των περιορισμένων φυσικών καυσίμων. Αν και σε πολλές περιπτώσεις αυτά τα ίδια καύσιμα χρησιμοποιούνται για την παρασκευή υδρογόνου το ενεργειακό όφελος είναι μεγάλο. Μάλιστα η πιο συμφέρουσα οικονομικά αυτή τη στιγμή μέθοδος παρασκευής υδρογόνου βασίζεται στη μετατροπή του μεθανίου του φυσικού αερίου.
- ✓ Μπορεί να παρασκευαστεί με πάρα πολλές μεθόδους σε οποιαδήποτε χώρα και σε οποιοδήποτε μέρος κι επομένως μπορεί να βοηθήσει στην ανάπτυξη αποκεντρωμένων συστημάτων παραγωγής ενέργειας. Αυτό θα ωφελήσει φτωχότερα και λιγότερο αναπτυγμένα κράτη τα οποία σήμερα εξαρτώνται ενεργειακά από άλλα ισχυρότερα [16].

3.2. ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΕΝΑΝΤΙ ΣΥΜΒΑΤΙΚΩΝ ΠΗΓΩΝ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

Τα περισσότερα μειονεκτήματα της χρήσης του υδρογόνου έχουν να κάνουν με την ελλιπή σημερινή υποδομή και αποτελούν κυρίως τεχνικά προβλήματα τα οποία αναζητούν λύση [17].

- ✓ Ένα πρόβλημα είναι αυτό της αποθήκευσής 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.
- ✓ Πρόβλημα επίσης αποτελεί 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.
- ✓ Αν και στις περισσότερες των περιπτώσεων το υδρογόνο θεωρείται περισσότερο ασφαλές από οποιοδήποτε άλλο καύσιμο κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες μπορεί να γίνει εξαιρετικά επικίνδυνο.
- ✓ 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.

4. ΠΡΩΤΕΥΟΥΣΕΣ ΚΑΙ ΔΕΥΤΕΡΕΥΟΥΣΕΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΕΣ ΠΗΓΕΣ

Καθώς το υδρογόνο βρίσκεται στη φύση στη μορφή ενώσεων πρέπει πρώτα να παραχθεί στην καθαρή του μορφή με χρήση ενέργειας πριν από οποιαδήποτε διάθεσή του για ενεργειακούς σκοπούς. Στο σημείο αυτό μπορούμε να κάνουμε το διαχωρισμό ανάμεσα στην παραγωγή χρησιμοποιώντας πρωτεύουσες ενεργειακές πηγές και στην παραγωγή του χρησιμοποιώντας δευτερεύουσες ενεργειακές πηγές.

Η πρωτογενής παραγωγή ενέργειας συνεπάγεται την παραγωγή του υδρογόνου από ορυκτά καύσιμα μέσω αναμόρφωσης του φυσικού αερίου καθώς και την μερική οξείδωση των βαρέων παραγώγων του πετρελαίου και του άνθρακα. Πέρα από αυτές τις τεχνικές βρίσκονται στο στάδιο της έρευνας και της ανάπτυξης και άλλες μέθοδοι παραγωγής υδρογόνου. Από αυτές η πιο σημαντική είναι η ατμοποίηση της βιομάζας, η οποία αναμένεται σε μερικά χρόνια να εξελιχθεί σε ανταγωνιστικό προϊόν, αλλά και άλλες όπως η άμεση παραγωγή υδρογόνου από άγλη που έχει υποβληθεί σε ηλιακή ακτινοβολία.

Η βασική αρχή της διαδικασίας ατμοποίησης μπορεί να εφαρμοστεί στην απόρριψη/ανακύκλωση των οργανικών απορριμμάτων και μέχρι ενός ορίου σε όλα τα απορρίμματα που περιέχουν άνθρακα. Άρα καθίσταται προφανές ότι διαδικασίες παραγωγής υδρογόνου από απορρίμματα, θα αναπτυχθούν μεσοπρόθεσμα. Η εμπορευματική τους όμως εκμετάλλευση μάλλον δεν θα συμβεί για αρκετά χρόνια έπειτα από την εισαγωγή της διαδικασίας παραγωγής υδρογόνου από βιομάζα.

Ο ηλεκτρισμός αποτελεί σήμερα τον μόνο δευτερογενές μέσο μεταφοράς ενέργειας που χρησιμοποιείται στην παραγωγή του υδρογόνου, είτε μέσω ηλεκτρόλυσης του νερού, είτε σαν υποπροϊόν προερχόμενο από την ηλεκτρόλυση αλκαλίων χλωρίου. Η ηλεκτρόλυση του νερού είναι ανεξάρτητη από την χρησιμοποιούμενη ενέργεια και για το λόγο αυτό είναι κεφαλαιώδους σημασίας στον τομέα παραγωγής ενέργειας από υδρογόνο. Σαν μια επιπλέον μέθοδο παραγωγής από δευτερογενή πηγή ενέργειας, μπορεί να παίζει ρόλο, κυρίως στον τομέα των μεταφορών, η αναμόρφωση της μεθανόλης [6].

5. ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΑ ΟΦΕΛΗ

Η καύση του υδρογόνου στον αέρα κάτω από κατάλληλες συνθήκες, σε μηχανές εσωτερικής καύσης ή σε αεριοστροβίλους, έχει σαν αποτέλεσμα πολύ χαμηλούς ή ακόμα και αμελητέους ρύπους. Ίχνη από εκπομπές υδρογονανθράκων και μονοξειδίου του άνθρακα, εάν υπάρχουν, μπορεί να προέρχονται μόνο από την καύση ποσότητας λιπαντικού στο θάλαμο καύσης σε Μ.Ε.Κ. Οι εκπομπές οξειδίων του αζώτου αυξάνονται εκθετικά με την άνοδο της θερμοκρασίας καύσης και μπορεί να επηρεαστούν με κατάλληλο έλεγχο της διαδικασίας της καύσης. Καθώς το υδρογόνο προσφέρει περισσότερες επιλογές από τα υπόλοιπα καύσιμα, καθίσταται δυνατή μια αισθητή βελτίωση σε ότι αφορά τις εκπομπές οξειδίων του αζώτου, σε σχέση με το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο, δεδομένου ότι μπορεί να επιτευχθεί μια χαμηλότερη θερμοκρασία καύσης (π.χ. με υψηλό λόγο αέρα/καυσίμου). Οι εκπομπές σωματιδίων και θείου εξαλείφονται τελείως εκτός από μικρές ποσότητες από υπολείμματα λιπαντικού [6].

Η χρήση του υδρογόνου σαν καύσιμο σε συστήματα με κυψέλες καυσίμου χαμηλής θερμοκρασίας (κυψέλες καυσίμου μεμβράνης PEMFC), μηδενίζουν όλες τις ρυπογόνες εκπομπές. Το μοναδικό υποπροϊόν που προέρχεται από την παραγωγή ηλεκτρισμού από υδρογόνο και οξυγόνο στον αέρα, είναι μόνο απιονισμένο νερό. Η χρήση του υδρογόνου σε κυψέλες καυσίμου σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες, έχουν 100 φορές λιγότερες εκπομπές σε σύγκριση με τους συμβατικούς σταθμούς παραγωγής ενέργειας. Στην περίπτωση που το υδρογόνο προέρχεται από μεθανόλη, η ίδια η διαδικασία ανασχηματισμού έχει σαν αποτέλεσμα την εκπομπή διοξειδίου του άνθρακα. Επιπλέον το υδρογόνο μπορεί ανάλογα με τη μέθοδο παραγωγής του, να μειώσει ή και μηδενίσει τις εκπομπές, ιδιαίτερα του CO₂, στον συνολικό κύκλο παραγωγής ενέργειας. Η χρήση του υδρογόνου σαν δευτερεύον μέσο μεταφοράς ενέργειας θα επιτρέψει την είσοδο ακόμα και των πιο σύνθετων μεθόδων παραγωγής ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές στον τομέα της παραγωγής καυσίμων.

6. ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

Οι μέθοδοι παρασκευής υδρογόνου χονδρικά μπορούν να χωριστούν σε τέσσερις κατηγορίες:

- ✓ τις θερμοχημικές
- ✓ τις ηλεκτρολυτικές
- ✓ τις φωτολυτικές
- ✓ τις αντιδράσεις απλής αντικατάστασης

6.1. ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΦΥΣΙΚΟΥ ΑΕΡΙΟΥ

Στις θερμοχημικές μεθόδους συγκαταλέγεται η επεξεργασία του φυσικού αερίου. Το χαμηλό κόστος επεξεργασίας του και η αφθονία του είναι κυρίως οι λόγοι για τους οποίους αυτή η μέθοδος χρησιμοποιείται περισσότερο από οποιαδήποτε άλλη αυτή τη στιγμή για την παραγωγή υδρογόνου. Το φυσικό αέριο χρησιμοποιείται για το 45 % της συνολικής παραγωγής του υδρογόνου. Το υπόλοιπο ποσοστό μοιράζεται άνισα. 30 % έχουμε από επεξεργασία πετρελαίου, 15 % από κάρβουνο και το υπόλοιπο 5 % από ηλεκτρόλυση.

Το κύριο μέρος της διαδικασίας αποτελείται από την επεξεργασία και μετατροπή του αερίου μεθανίου του φυσικού αερίου (αναμόρφωση ατμού μεθανίου). Στα προϊόντα αυτής συγκαταλέγεται και διοξείδιο του άνθρακα το οποίο απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα. Για την αποφυγή αυτού του γεγονότος γίνεται έρευνα πάνω στη βελτίωση της διαδικασίας ώστε το CO₂ αυτό να απορροφάται κατά τη διαδικασία μετατροπής, κάτι το οποίο με τη σειρά του θα οδηγήσει σε παραγωγή μεγαλύτερης ποσότητας υδρογόνου, σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και σε μειωμένο κόστος κατά ένα ποσοστό 25 % - 30 % [7].

6.2. ΑΕΡΙΟΠΟΙΗΣΗ ΚΑΙ ΠΥΡΟΛΗΣΗ ΒΙΟΜΑΖΑΣ

Δεύτερη μέθοδος στην κατηγορία των θερμοχημικών είναι αυτή που στηρίζεται στην εκμετάλλευση της βιομάζας, την αποθηκευμένη δηλαδή χημική ενέργεια στα φυτά και στα ζώα

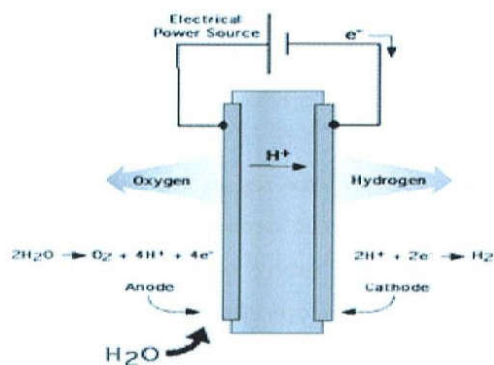
Με πυρόλυσή της, η οποία προκαλείται με θέρμανση της απουσία οξυγόνου και αποτελεί μη αντιστρεπτή χημική μεταβολή, λαμβάνουμε ανάλογα με τις ακριβείς συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης, πλήθος προϊόντων, αέριας, υγρής ή στερεάς μορφής. Τα υγρής μορφής προϊόντα στην ουσία είναι ένα είδος λαδιού, το οποίο όπως και το πετρέλαιο περιέχει

ένα ευρύ φάσμα συστατικών τα οποία μπορούν να διαχωριστούν σε χρήσιμες χημικές ουσίες και καύσιμα με κατάλληλη επεξεργασία, συμπεριλαμβανομένου και του υδρογόνου.

Επίσης, με θέρμανση της βιομάζας παρουσία περιορισμένων ποσοτήτων οξυγόνου, κατά τη λεγόμενη δηλαδή αεριοποίηση της βιομάζας έχουμε άμεση παραγωγή CO και H₂. Το μίγμα αυτό ονομάζεται αέριο συνθέσεως (synthesis gas) [9].

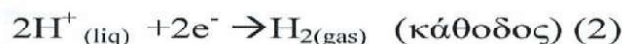
6.3. ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗ ΝΕΡΟΥ

Κατά την ηλεκτρόλυση το νερό διασπάται στα βασικά στοιχεία όπου το αποτελούν, υδρογόνο και οξυγόνο με την παροχή ηλεκτρικού ρεύματος. Τα πλεονεκτήματα αυτής της διεργασίας είναι η υψηλής καθαρότητας υδρογόνου που παράγεται. Ωστόσο, αποτελεί ακριβή μέθοδο εν συγκρίσει με την αναμόρφωση ατμού του φυσικού αερίου εξαιτίας του κόστους του ηλεκτρικού ρεύματος το οποίο απαιτείται.

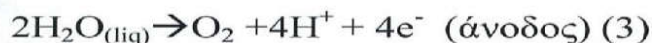


Εικόνα 4. :Αναπαράσταση ηλεκτρολυτικού στοιχείου

Κατά την ηλεκτρόλυση, στην κάθοδο ιόντα υδρογόνου (πρωτόνια) ανάγονται σε υδρογόνο ενώ στην άνοδο το νερό οξειδώνεται σε οξυγόνο και πρωτόνια. Οι διεργασίες αυτές περιγράφονται αντίστοιχα από τις παρακάτω αντιδράσεις:



και



οι οποίες μας δίνουν το συνολικό μηχανισμό της ηλεκτρόλυσης:



Πλεονέκτημα της μεθόδου είναι το ότι το παραγόμενο οξυγόνο μπορεί επίσης να εκμεταλλευτεί για βιομηχανική ή άλλη χρήση.

Θεωρητικά 1.23 V εφαρμοζόμενης τάσης αρκούν για τη διεξαγωγή της ηλεκτρόλυσης. Πρακτικά, χρειάζεται περισσότερη τάση (1.55 V με 1.65 V). Η απόδοση της ηλεκτρόλυσης ορίζεται ως το λόγο του 1.23 V προς την τάση όπου χρησιμοποιείται. Με τάση 1.60 V έχουμε απόδοση:

$$1.23/1.60 = 0.77 = 77 \% \quad (5)$$

Η αντίδραση της καθόδου, εμπλέκει όπως είδαμε 4 ηλεκτρόνια και η οξείδωση πραγματοποιείται μέσω μιας σειράς ενδιάμεσων προϊόντων. Σε αυτό οφείλεται η ανάγκη επιπλέον τάσης καθώς η όλη διαδικασία χαρακτηρίζεται από αργό κινητικό μηχανισμό. Η χρήση καταλύτη βοηθάει στη μείωση αυτής της τάσης και επιταχύνει τη διαδικασία. Ένας ιδανικός καταλύτης για την οξείδωση του νερού θα πρέπει να εξισορροπεί την απαιτούμενη ενέργεια του κάθε ενδιάμεσου βήματος και επίσης να εξισορροπεί τους ρυθμούς μεταφοράς κάθε ηλεκτρονίου.

Η απευθείας ηλεκτρόλυση νερού μέχρι και τη δεκαετία του '50 είχε ευρεία χρήση στην παραγωγή υδρογόνου. Σήμερα, ένα μικρό μόνο ποσοστό υδρογόνου παράγεται κατά αυτόν τον τρόπο σε εφαρμογές κυρίως όπου χρειάζεται μικρός όγκος καθαρού υδρογόνου. Ωστόσο παράλληλα παρατηρείται μια αναγέννηση του ενδιαφέροντος με την κατασκευή ολοκληρωμένων συστημάτων ηλεκτρολυτών σε συνδυασμό με εκμετάλλευση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (ηλιακής ή αιολικής).

6.4. ΦΩΤΟΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗ

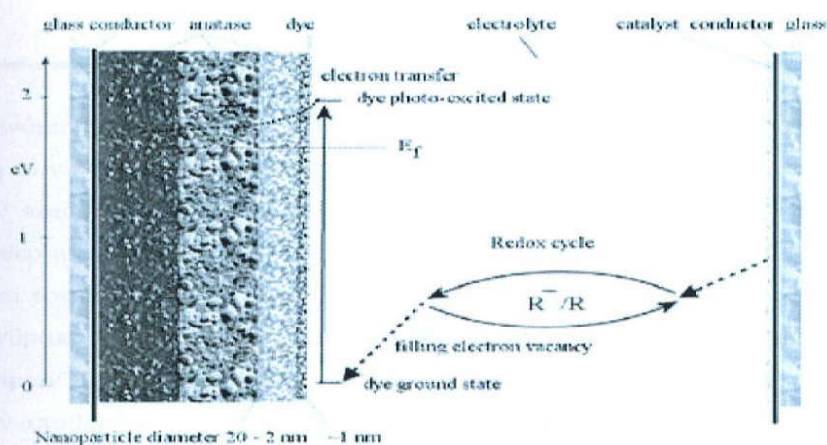
Συνεχίζουμε με τις φωτολυτικές μεθόδους. Ορισμένοι φωτοσυνθετικοί μικροοργανισμοί παράγουν υδρογόνο ως μέρος του μεταβολικού τους κύκλου με τη βοήθεια ενέργειας από φως. Με σωστή εκμετάλλευση τους μπορούν να επιτευχθούν ποσοστά απόδοσης κοντά στο 25 %. Μειονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι ότι την παραγωγή υδρογόνου συνοδεύει και παραγωγή οξυγόνου όπου σε μεγάλες ποσότητες δρα καταστρεπτικά πάνω στο συνήθως αναερόβιο βιολογικό σύστημα. Αυτός είναι και ο λόγος για τον οποίο γίνονται προσπάθειες για τη δημιουργία νέων γενετικών μορφών περισσότερο ανθεκτικών στο οξυγόνο.

Είναι ενδιαφέρον να παρατηρήσουμε ότι η βιόσφαιρα χρησιμοποιεί ένα πολύ μικρό ποσοστό της ηλιακής ακτινοβολίας για την παραγωγή υδρογόνου (μικρότερο του 0,5 % της συνολικής φωτοσυνθετικής διαδικασίας) σε ποσά τα οποία είναι συγκρίσιμα με αυτά που χρειάζονται για την κάλυψη των ενεργειακών αναγκών μας.

6.5. ΦΩΤΟΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗ

Παρόμοια απόδοση παρουσιάζουν συστήματα ηλιακών συλλεκτών συνδεδεμένων σε σειρά έτσι ώστε να παράγεται αρκετή τάση για να διαχωριστεί νερό στα συστατικά του. Η θεωρητική τιμή για ένα τέτοιο σύστημα όσον αφορά την απόδοση του είναι 40 %. Ωστόσο πρακτικά η τιμή αυτή πέφτει στο 20 % με 25 %. Με χρήση υλικών χαμηλού κόστους όπως της άμορφης σιλικόνης η αποδοτικότητα μειώνεται ακόμα περισσότερο, στο 5 % με 10 %, όμως αποτελεί τη χρυσή τομή κόστους - απόδοσης και κάνει τη μέθοδο οικονομικά συμφέρουσα σχετικά.

Μία σχετικά νέα τεχνολογία στην μετατροπή ηλιακής ενέργειας είναι η χρήση φωτοηλεκτροχημικών στοιχείων ή αλλιώς στοιχείων Gratzel (photoelectrochemical cells, PEC cells). Τα στοιχεία αυτά αποτελούνται από ένα υψηλά πορώδες λεπτό υμένιο TiO_2 μεγέθους σωματιδίων περίπου 2 με 20 nm σε διάμετρο. Το υμένιο αυτό επικαλύπτεται με βαφή (dye) και έρχεται σε επαφή με υγρό ηλεκτρολύτη. Το σύστημα αυτό βρίσκεται ανάμεσα σε δύο διαφανή ηλεκτρόδια, συνήθως γυαλί επικαλυμμένο με αγωγίμο στρώμα. Όταν φως προσπίπτει στην βαφή, δημιουργούνται ζεύγη ηλεκτρονίων - οπών. Τα ηλεκτρόνια μεταπηδούν στη ζώνη αγωγιμότητας του λεπτού φιλμ του TiO_2 και από αυτό στο ηλεκτρόδιο (άνοδος) το οποίο είναι συνδεδεμένο με εξωτερικό κύκλωμα. Στην ουσία η παραγομένη τάση είναι αυτή που θα ηλεκτρολύει το νερό. Τα ηλεκτρόνια ολοκληρώνουν το κύκλο τους με το να μεταφερθούν στην κάθοδο και μέσω του ηλεκτρολύτη πίσω στη βαφή. Παρόλο που το TiO_2 από μόνο του μπορεί να αποβάλλει ηλεκτρόνια κατά την απορρόφηση φωτονίων η βαφή εξυπηρετεί στη διεύρυνση του φάσματος απορρόφησης και στην περιοχή του ορατού φάσματος αυξάνοντας έτσι την απόδοση. Προσμίξεις άνθρακα στο TiO_2 έχουν παρόμοιο αποτέλεσμα. Τις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις στις οποίες συμμετέχει ο ηλεκτρολύτης επιταχύνει καταλύτης που βρίσκεται στην κάθοδο.



Εικόνα 5.: Σχηματική αναπαράσταση φωτοηλεκτροχημικού στοιχείου [18].

Ένα στοιχείο PEC κατασκευάζεται από φτηνά υλικά. Η απόδοση του είναι περίπου 10 % αλλά μπορεί να αυξηθεί μειώνοντας το κόστος κατασκευής ακόμα περισσότερο ή διευρύνοντας το φάσμα απορρόφησης του. Επιπλέον υπερτερεί των φωτοβολταϊκών στοιχείων λόγω της μικρότερης υπέρτασης η οποία εμφανίζεται στην άνοδο κατά την ηλεκτρόλυση του νερού.

6.6. ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΑΝΤΙΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ

Οι μέθοδοι αντίδρασης αντικατάστασης που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή υδρογόνου είναι [12].:

- ✓ Από τα οξέα με αντικατάσταση του H από μέταλλο:



- ✓ Από τις βάσεις με την επίδραση επαμφοτεριζόντων στοιχείων:



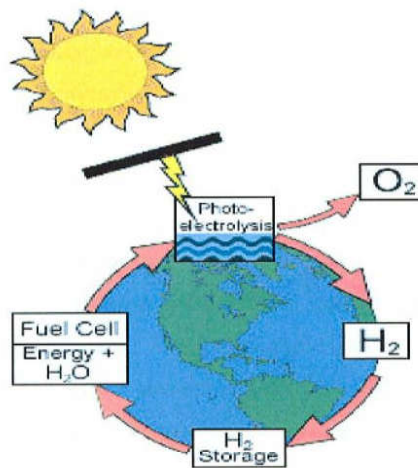
7. ΟΙΚΟΝΟΜΙΑ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

Η αυξανόμενη μόλυνση της ατμόσφαιρας από τους αέριους ρύπους, που παράγονται από την καύση των διαφόρων τύπων καυσίμων, οδήγησε στην θέσπιση αυστηρών κανόνων σχετικά με την ποιότητα των καυσαερίων, κυρίως στις αναπτυγμένες χώρες. Επιπλέον, η θεωρία του 'θερμοκηπίου', που σχεδόν έχει επικρατήσει ότι ισχύει, οδήγησε στην ενοχοποίηση και του διοξειδίου του άνθρακα, κάτι που πρακτικά σημαίνει ότι κάθε καύσιμο που περιέχει άνθρακα (και καίγεται έστω και με τέλεια καύση) είναι και ρυπαντής. Ακόμη η τιμή των καυσίμων αυτών αυξάνεται συνεχώς και υπάρχει η άποψη της σχετικά γρήγορης εξάντλησης των αποθεμάτων τους.

Όλα αυτά, οδήγησαν στην σκέψη της αντικατάστασης των συμβατικών καυσίμων, αλλά με τι; Η μια άποψη είναι η πυρηνική ενέργεια. Τα πυρηνικά καύσιμα δεν παράγουν διοξείδιο του άνθρακα, θεωρητικά δεν παράγουν τίποτα που να ρυπαίνει την ατμόσφαιρα (όταν όλα πάνε καλά). Επιπλέον, είναι μια μέθοδος παραγωγής ενέργειας με μεγάλη συγκέντρωση ισχύος, σχετικά οικονομική και με υπάρχουσα τεχνογνωσία. Παράγει όμως επικίνδυνα ραδιενεργά κατάλοιπα και σε περίπτωση ατυχήματος οι επιπτώσεις στην ανθρώπινη ζωή και το περιβάλλον είναι ολέθριες. Ακόμη, τα αποθέματα των πυρηνικών καυσίμων είναι σχετικά περιορισμένα. Από την άλλη, η παραγωγή ενέργειας με σύντηξη, που πιθανόν να λύσει το ενεργειακό πρόβλημα της ανθρωπότητας για πάντα, δεν είναι τεχνικά εφικτή και φαίνεται ότι δεν θα είναι ούτε στο άμεσο μέλλον.

Η άλλη άποψη, που είναι πολύ διαδεδομένη τα τελευταία χρόνια, είναι η παραγωγή ενέργειας από 'ανανεώσιμες πηγές ενέργειας' που έχουν σαφή περιβαλλοντολογικά οφέλη. Ωστόσο, οι πηγές αυτές (με εξαίρεση την υδροηλεκτρική ενέργεια) έχουν πολύ μικρή συγκέντρωση ισχύος, αστάθεια παροχής, η διαθεσιμότητά τους δεν είναι κατ' ανάγκη ταυτόχρονη με τη ζήτηση, και το κόστος της ενέργειας που παράγουν είναι με τα σημερινά δεδομένα πάρα πολύ υψηλό. Πολλές φορές η ενέργεια που χρειάζεται για την παραγωγή των συστημάτων αυτών, είναι συγκρίσιμη με την τελική ωφέλιμη ενέργεια που θα παραγάγουν σε όλο τον χρόνο ζωής τους. Η δυνατότητες των 'ανανεώσιμων πηγών' θα αυξάνονταν πολύ, αν υπήρχε η δυνατότητα αποθήκευσης της ηλεκτρικής ενέργειας με χαμηλό κόστος και μεγάλο συντελεστή απόδοσης. Δυστυχώς όμως, στον τομέα αυτό, υπάρχει ελάχιστη πρόοδος.

Όλα τα πιο πάνω, οδήγησαν στην ιδέα της 'οικονομίας του υδρογόνου'. Με τον όρο οικονομία υδρογόνου ονομάζουμε την υποδομή για την κάλυψη ενεργειακών αναγκών της μελλοντικής κοινωνίας, βασισμένη στο υδρογόνο και περιλαμβάνει 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 [15].



Εικόνα 6.: Ο κύκλος του υδρογόνου

8. ΔΙΑΝΟΜΗ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

8.1. ΤΡΟΠΟΙ ΔΙΑΝΟΜΗΣ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ- ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ/ΜΕΙΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΤΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΔΙΑΝΟΜΗΣ ΤΟΥ

Η διανομή του υδρογόνου παίζει ξεχωριστό ρόλο στην ανάπτυξη και εδραίωση της Οικονομίας του υδρογόνου. Ο τρόπος συγκρότησης του δικτύου διανομής του υδρογόνου, τόσο σε τοπικό όσο και σε ευρύτερο επίπεδο διαφέρει σημαντικά από αυτόν που χρησιμοποιείται σήμερα, σε παγκόσμια κλίμακα, για τη διανομή των διαφόρων συμβατικών ορυκτών καυσίμων (πετρέλαιο, φυσικό αέριο κτλ.). Ως γνωστόν, τα περισσότερα συμβατικά ορυκτά καύσιμα που καταναλώνονται στις μέρες μας από τον άνθρωπο (με εξαίρεση το φυσικό αέριο), μεταφέρονται αποκλειστικά σε υγρή ή στερεά μορφή. Το γεγονός αυτό καθιστά τις υπάρχουσες υποδομές μεταφοράς τους ακατάλληλες για την μεταφορά του υδρογόνου το οποίο σε συνήθεις συνθήκες περιβάλλοντος είναι αέριο.

Ακόμα και αν το υδρογόνο μετατρέπονταν σε υγρό, μέσω συμπίεσης και μεταφέρονταν από το σημερινό υπάρχον σύστημα μαζικής διανομής των υγρών ορυκτών καυσίμων, η μεταφορά του αυτή θα σήμαινε αφενός την κατανάλωση μεγάλων ποσοτήτων ενέργειας για την μετατροπή του σε υγρό (με αποτέλεσμα το κόστος για τη μεταφορά του να γινόταν υπερβολικά μεγάλο) και αφετέρου θα παρουσίαζε αυξημένα προβλήματα ασφάλειας και αξιοπιστίας εξαιτίας των ιδιαίτερων συνθηκών που επικρατούν κατά τη μεταφορά του υδρογόνου σε υγρή μορφή (υψηλές πιέσεις). Από την άλλη μεριά, η υποδομή του παγκόσμιου δικτύου διανομής που χρησιμοποιείται σήμερα για τη μεταφορά του φυσικού αερίου σαν αέριο, είναι εξίσου ανεπαρκής για τη μεταφορά του αερίου υδρογόνου, μιας και οι συνθήκες πιέσεων που απαιτούνται για τη μεταφορά του φυσικού αερίου σε συνήθεις θερμοκρασίες περιβάλλοντος είναι πολύ μικρότερες από τις αντίστοιχες της μεταφοράς του υδρογόνου.

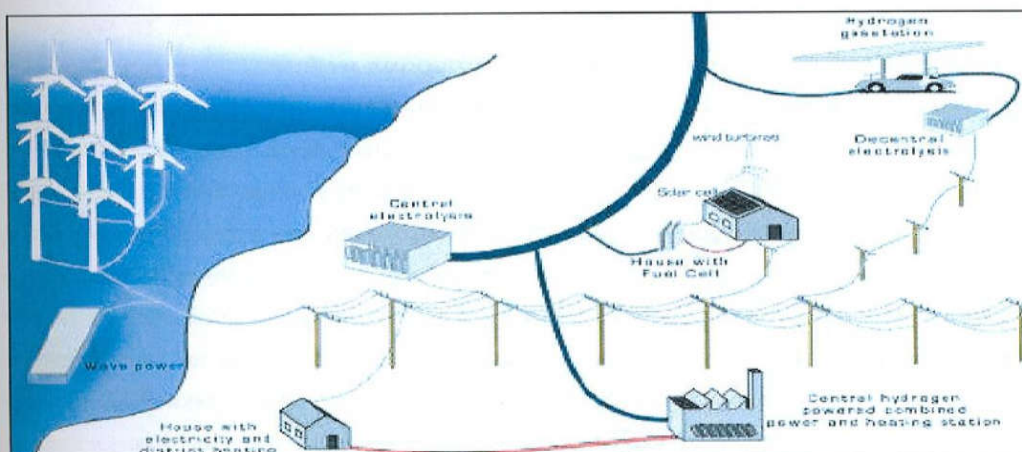
Έτσι, από τα παραπάνω μπορούμε να εξάγουμε το συμπέρασμα ότι η μελλοντική διανομή του υδρογόνου με ασφαλή και αποτελεσματικό τρόπο μπορεί να γίνει μόνο μέσω ειδικού σχεδιασμού του μελλοντικού δικτύου μεταφοράς του, ο οποίος αναγκαστικά θα είναι μεγαλύτερων απαιτήσεων από αυτόν που εφαρμόζεται σήμερα για τη μεταφορά των συμβατικών υγρών ή αέριων ορυκτών καυσίμων.

Σε θεωρητικό επίπεδο, υπάρχουν σήμερα ήδη αρκετοί σχεδιασμοί όσον αφορά τη μελλοντική δομή του δικτύου διανομής του υδρογόνου σε παγκόσμια κλίμακα. Οι σχεδιασμοί αυτοί διαφοροποιούνται ανάλογα με την φιλοσοφία με την οποία προσεγγίζεται γενικότερα το ζήτημα της μελλοντικής συγκρότησης της οικονομίας του υδρογόνου λαμβάνοντας υπόψη

και τις τοπικές γεωγραφικές και περιβαλλοντικές συνθήκες που επικρατούν σε κάθε περιοχή της γης. Από τους διάφορους αυτούς θεωρητικούς σχεδιασμούς, δύο είναι οι σημαντικότεροι, κυρίως επειδή δίνουν μια εύγλωττη εικόνα του ριζικά διαφορετικού τρόπου προσέγγισης της μελλοντικής συγκρότησης της οικονομίας του υδρογόνου.

Η πρώτη προσέγγιση συγκρότησης του μελλοντικού δικτύου διανομής του υδρογόνου, έχει αρκετά παρόμοια μορφή μ' αυτή που εφαρμόζεται σήμερα για τη μαζική διανομή της ηλεκτρικής ενέργειας, τόσο σε τοπικό, όσο και σε ευρύτερο πλαίσιο. Σύμφωνα μ' αυτή μελλοντικά προβλέπεται, ότι πολλές μεγάλες μονάδες παραγωγής του υδρογόνου ικανές να παράγουν μεγάλες ποσότητες αυτού, θα βρίσκονται συνδεδεμένες μεταξύ τους μέσω κατάλληλων αγωγών μεταφοράς του, οι οποίοι θα το μεταφέρουν σε αέρια μορφή. Μέρος του δικτύου αυτού θα αποτελούν και τα διάφορα κέντρα ελέγχου διανομής του υδρογόνου, τα οποία θα αναλαμβάνουν να το τροφοδοτούν σε μικρότερους σταθμούς διανομής του (όπως για παράδειγμα σε πρατήρια ανεφοδιασμού οχημάτων του, ηλεκτρικά εργοστάσια κτλ). Επειδή η παραγωγή, κατά τη συγκεκριμένη προσέγγιση συγκρότησης του μελλοντικού δικτύου διανομής του υδρογόνου, λαμβάνει χώρα μακριά από τις τοπικές πηγές κατανάλωσής του, ο συγκεκριμένος τρόπος διανομής του χαρακτηρίζεται σαν κεντροποιημένος [28].

Το όλο σκεπτικό της κεντροποιημένης μελλοντικής συγκρότησης του δικτύου διανομής του υδρογόνου παριστάνεται σχηματικά παρακάτω:



Εικόνα 7.: Διανομή υδρογόνου [29] .

Η δεύτερη προσέγγιση της πιθανής μελλοντικής συγκρότησης του δικτύου διανομής του υδρογόνου βρίσκεται στον αντίποδα της πρώτης και αναφέρεται σαν αποκεντρωμένη διανομή του υδρογόνου.

Σύμφωνα μ' αυτή, το υδρογόνο θα παράγεται μελλοντικά απευθείας στα διάφορα τοπικά σημεία της κατανάλωσής του, δηλαδή απευθείας στα διάφορα τοπικά κέντρα της

ζήτησής του μέσω της εκάστοτε μεθόδου παραγωγής του που θα είναι περισσότερο κατάλληλη γι' αυτό (ανάλογα με τις εκάστοτε γεωγραφικές, τεχνολογικές και κοινωνικές συνθήκες που θα επικρατούν στα σημεία αυτά). Εκτός από αυτό, οι μελλοντικές ποσότητες του που θα παράγονται στα διάφορα τοπικά σημεία της ζήτησής του θα είναι τέτοιες, ώστε να μπορούν αφενός να καλύψουν τις ενεργειακές ανάγκες του κάθε τοπικού πληθυσμού και αφετέρου να διοχετευτούν και στο ευρύτερο δίκτυο διανομής, είτε για εσωτερική κατανάλωση (για ένα κράτος) είτε για εξαγωγή. Έτσι, η συγκεκριμένη διανομή του υδρογόνου προς τα διάφορα σημεία της κατανάλωσής του, θα ακολουθεί έναν δίκτυο μεταφοράς ο οποίος δεν θα απέχει ιδιαίτερα από τα κέντρα της παραγωγής του. Ένα βήμα παραπέρα αποτελεί επίσης η απευθείας παραγωγή του υδρογόνου στο κάθε σημείο της ζήτησής του όπου αυτό προφανώς κρίνεται δυνατό, χωρίς την απαραίτητη μεσολάβηση οποιονδήποτε ενδιάμεσων σταθμών παραγωγής του. Κάτι τέτοιο θα μπορούσε για παράδειγμα να συμβεί με την παραγωγή του υδρογόνου από τον ίδιο τον χρήστη του, δηλαδή της ενέργειάς του π.χ. στο χώρο του σπιτιού μέσω της ηλεκτρόλυσης του νερού από οικιακά ηλιακά ή αιολικά ηλεκτροπαραγωγικά συστήματα με σκοπό την κάλυψη των διαφόρων οικιακών αναγκών ή στο χώρο της εργασίας για μικρές ή μεσαίες επιχειρήσεις.

Από την παραπάνω ανάλυση της πιθανούς συγκρότησης του μελλοντικού δικτύου διανομής του υδρογόνου μπορούμε να συμπεράνουμε, ότι το σημαντικό πλεονέκτημα που παρουσιάζει η αποκεντρωμένη διανομή του είναι η σημαντική ενεργειακή ανεξαρτησία που αυτή προσφέρει σε σχέση με την εστιασμένη του διανομή. Αυτό γιατί η δυσλειτουργία που ενδεχομένως θα μπορούσε αυτή να παρουσιάσει σε κάποιο σημείο του δικτύου της, δε θα είχε οπωσδήποτε σαν συνέπεια την παρεμπόδιση ή διακοπή της λειτουργίας και κάποιων άλλων σημείων του δικτύου της, μιας και, όπως αναφέραμε, τα διάφορα σημεία του ευρύτερου δικτύου της λειτουργούν σχεδόν ανεξάρτητα μεταξύ τους. Κάτι τέτοιο προφανώς δεν μπορεί να ισχύσει στην περίπτωση της εστιασμένης διανομής του υδρογόνου, αφού η ελαττωματική λειτουργία οποιουδήποτε τυχαίου σημείου του δικτύου της θα επηρεάσει πιθανότατα ένα ή περισσότερα γειτονικά του σημεία (όπως συμβαίνει σήμερα με την εστιασμένη διανομή που χρησιμοποιείται για τη μεταφορά της ηλεκτρικής ενέργειας). Από το συγκεκριμένο γεγονός μπορούμε να συμπεράνουμε, ότι η αποκεντρωμένη διανομή του υδρογόνου μπορεί να λειτουργήσει ομαλά και σε πιθανές περιπτώσεις έκτακτης ανάγκης που καταστρέφουν ή θέτουν προσωρινά εκτός λειτουργίας κάποια σημεία του δικτύου της (όπως π.χ. συμβαίνει σε περιπτώσεις φυσικών καταστροφών, δηλαδή εκτεταμένων πυρκαγιών, σεισμών, χιονοπτώσεων κτλ.). Αντίθετα, μια τέτοια προοπτική είναι σχεδόν αδύνατη για την εστιασμένη διανομή του υδρογόνου.

Εκτός από την προστασία, λόγω ενεργειακής ανεξαρτησίας, απέναντι σε φυσικές καταστροφές και σε περιπτώσεις έκτακτης ανάγκης, το αποκεντρωμένο σύστημα διανομής του υδρογόνου προσφέρει σημαντική διευκόλυνση και στην κάλυψη των ευρύτερων

ενεργειακών αναγκών οποιουδήποτε κράτους, το οποίο συνεπάγεται γι' αυτό την οικονομική και ενεργειακή του ανεξαρτησία από άλλα κράτη [19]. Αυτός είναι και ο λόγος που σε παγκόσμια κλίμακα σήμερα, αρκετά μικρά ή μεγαλύτερα κράτη επενδύουν αρκετά μεγάλα ποσά σε αναπτυξιακά προγράμματα που αφορούν την μελλοντική συγκρότηση της Οικονομίας του υδρογόνου, μιας και αυτή θα σημάνει την ανεξαρτητοποίηση από τον μικρό εκείνο αριθμό των σημερινών κρατών παραγωγών που ελέγχουν την παραγωγή και διακίνηση των ορυκτών καυσίμων σε παγκόσμια κλίμακα.

Όσον αφορά τώρα την ασφάλεια των μελλοντικών δικτύων διανομής του υδρογόνου και των κέντρων παραγωγής και διοχέτευσής του υπάρχουν ακόμα αρκετά σημαντικά ζητήματα που πρέπει να επιλυθούν, προτού αυτά λειτουργήσουν πρακτικά με αξιόπιστο και ασφαλή τρόπο. Όπως και στην περίπτωση του φυσικού αερίου οι αγωγοί μεταφοράς του (αέριου) υδρογόνου και οι διάφοροι σταθμοί ανεφοδιασμού του θα πρέπει να εξοπλιστούν με κατάλληλες τεχνολογίες διαχείρισής του. Οι τεχνολογίες αυτές θα πρέπει να είναι υψηλότερων απαιτήσεων από αυτές που χρησιμοποιούνται σήμερα για το φυσικό αέριο (εξαιτίας των αρκετά υψηλότερων πιέσεων που απαιτούνται για τη διανομή του υδρογόνου).

Όλες επίσης οι τεχνικές προφυλάξεις ανίχνευσης πιθανούς διαρροής που εφαρμόζονται σήμερα κατά την διανομή του φυσικού αερίου (π.χ. ανιχνευτές διαρροής, βαλβίδες πιέσεων, βαλβίδες ασφαλείας κτλ.) θα πρέπει να εφαρμοστούν και στο μελλοντικό δίκτυο διανομής του υδρογόνου, καθώς η διαρροή του υδρογόνου κατά τη διανομή του είναι το ίδιο επικίνδυνη με αυτή του φυσικού αερίου (υπάρχει κίνδυνος έκρηξης!). Επειδή η διανομή και ο ανεφοδιασμός του υδρογόνου γίνονται κάτω από πολύ υψηλές πιέσεις, τα υλικά με τα οποία θα κατασκευάζονται οι μελλοντικοί αγωγοί μεταφοράς του θα πρέπει να έχουν μεγαλύτερη αντοχή από τους αγωγούς που χρησιμοποιούνται σήμερα για τη μεταφορά του φυσικού αερίου. Αυτή είναι και η σημαντικότερη διαφοροποίηση μεταξύ των δύο δικτύων διανομής αερίων (υδρογόνου και φυσικού αερίου), αφού οι τεχνολογίες των υλικών που απαιτούνται για το πρώτο διαφοροποιούνται αρκετά απ' αυτές του δεύτερου.

Τέλος, να αναφέρουμε, ότι εκτός από τη χρησιμοποίηση εξελιγμένων υλικών για την κατασκευή των αγωγών διακίνησης του υδρογόνου, είναι αναγκαίο αυτοί να εφοδιαστούν και με κατάλληλες διατάξεις συμπίεστών του σε διάφορα σημεία τους, μιας και εκτός από υψηλές πιέσεις κατά τη μεταφορά του, το υδρογόνο σαν αέριο απαιτεί οι υψηλές αυτές πιέσεις να παραμένουν και συνεχώς σταθερές. Αυτό οφείλεται κυρίως στην μεγάλη πτώση πίεσης που παρατηρείται στο δίκτυο διανομής του όταν αυτό απάγεται απ' αυτό και χρησιμοποιείται για λόγους ανεφοδιασμού [19]. Παρά τις διάφορες τεχνικές δυσκολίες που υπάρχουν ακόμη για την ευρύτερη εφαρμογή της διανομής του υδρογόνου, αρκετά τεχνολογικά προηγμένα κράτη σήμερα (μεταξύ αυτών και αρκετά κράτη της Ε.Ε.), έχουν ήδη αρχίσει να αναπτύσσουν τις πρώτες, μικρής κλίμακας, υποδομές διανομής και ανεφοδιασμού του υδρογόνου, κυρίως δε για τον ανεφοδιασμό με υδρογόνο αστικών μεταφορικών οχημάτων του (λεωφορεία, Ι.Χ.

κτλ). Ένα τέτοιο παράδειγμα αποτελεί ο τοπικός σταθμός ανεφοδιασμού με υδρογόνο ο οποίος έχει κατασκευαστεί στη περιοχή Spandau του Βερολίνου της Γερμανίας, ο οποίος χρησιμοποιείται για τον ανεφοδιασμό των 14 αστικών επιβατικών λεωφορείων υδρογόνου που υπάρχουν στην πόλη του Βερολίνου:



Εικόνα 8.: Σταθμός ανεφοδιασμού υδρογόνου στο Spandau του Βερολίνου στη Γερμανία [21].



Εικόνα 9.: Αστικά επιβατικά λεωφορεία της εταιρίας MAN κινούμενα με MEK υδρογόνου, τα οποία κυκλοφόρησαν τον Ιούνιο του 2006 στο Βερολίνο της Γερμανίας, ως μέρος του ευρωπαϊκού προγράμματος HyFLEET:CUTE [22].

9. ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

Η αποθήκευση υδρογόνου υπονοεί ουσιαστικά τη μείωση ενός πολύ μεγάλου όγκου αερίου υδρογόνου. 1 kg υδρογόνου σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και ατμοσφαιρική πίεση καταλαμβάνει 11 m³. Για την πρακτική επομένως χρήση του πρέπει να αυξηθεί η πυκνότητα του. Αυτό γίνεται είτε αυξάνοντας την πίεση του είτε μειώνοντας τη θερμοκρασία του είτε, τέλος, μειώνοντας την άπωση μεταξύ των μορίων καθώς αυτό αντιδρά με κάποιο υλικό. Επίσης πολύ σημαντικό κριτήριο είναι κατά πόσο η διαδικασία της αποθήκευσης είναι αντιστρέψιμη.

Το υδρογόνο μπορεί να αποθηκευτεί με τους ακόλουθους τρόπους [23]:

1. Με υψηλής πίεσης φιάλες αερίου
2. Ως υγρό σε κρυογονικές δεξαμενές
3. Προσοφημένο σε υλικά με μεγάλη ειδική επιφάνεια
4. Απορροφημένο σε ενδοπλεγματικές θέσεις σε μέταλλα
5. Με χημικούς δεσμούς (ιοντικής ή ομοιοπολικής φύσης)

9.1. ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΣΕ ΑΕΡΙΑ ΦΑΣΗ

Το πιο κοινό σύστημα αποθήκευσης υδρογόνου είναι οι φιάλες αερίου πίεσης 5000 psi (1 psi = 6.894 kPa = 0.0680 atm). Σε τέτοιες πιέσεις η ογκομετρική πυκνότητα των περίπου 36 kg/m³, περίπου η μισή του υγρού υδρογόνου σε θερμοκρασία εξατμίσεως. Πολύ μεγαλύτερες πιέσεις είναι εφικτές ενώ μπορούν να φτάνουν και τα 10000 psi. Τέτοιες φιάλες αποτελούνται από πολλαπλά στρώματα. Για την ενίσχυση της ανθεκτικότητας τους στις υψηλές πιέσεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν και στρώματα νανοσωλήνων άνθρακα.

Από την τύπο:

$$\Delta G = R \cdot T \cdot \ln(p/p_0) \quad (8)$$

υπολογίζεται, υποθέτοντας ισόθερμη συμπίεση, θεωρητικά το έργο το οποίο απαιτείται για τη συμπίεση του αερίου υδρογόνου μέσα στη φιάλη. Η τελική πίεση συμβολίζεται στον παραπάνω τύπο ως p και η αρχική ως p_0 . Το υπολογιζόμενο έργο συνοδεύεται από κάποιο

σφάλμα, μικρότερο ωστόσο από 6% για τις περιοχές πιέσεων από 0.1 έως 100 MPa. Για την ισόθερμη συμπίεση υδρογόνου από 0.1 MPa σε 80 MPa απαιτείται σύμφωνα με τον τύπο ενέργεια 2.21 kWh/kg. Σε πραγματικές διεργασίες το έργο είναι μεγαλύτερο καθώς η συμπίεση δεν είναι ισόθερμη.

Τα μειονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναι η χαμηλή πυκνότητα του υδρογόνου καθώς και οι υψηλές πιέσεις που απαιτούνται. Επίσης, οι περισσότερες φιάλες σήμερα χρησιμοποιούν κράματα χαλκού ή αλουμινίου. Φιάλες από πιο ανοξειδωτά υλικά μετάλλων ο σίδηρος ή το τιτάνιο δεν είναι κατάλληλα καθώς το υδρογόνο μπορεί να προκαλέσει μέχρι και την ολική θραύση της φιάλης

9.2. ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΣΕ ΥΓΡΗ ΦΑΣΗ

Το υγρό υδρογόνο αποθηκεύεται σε κρυογονικές δεξαμενές. Η πυκνότητα του υγρού υδρογόνου είναι 70.8 kg/m^3 ενώ είναι λίγο μεγαλύτερη από αυτή του στερεού υδρογόνου (70.6 kg/m^3). Η θερμική μόνωση της δεξαμενής παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στην πρακτικότητα αυτής της μεθόδου.

Το μόριο του υδρογόνου συνίσταται από δύο πρωτόνια και δύο ηλεκτρόνια λαμβάνοντας υπόψη εκτός από τα ηλεκτρονικά σπινς και τα πυρηνικά οδηγούμαστε στο διαχωρισμό των μορίων υδρογόνου σε δύο ομάδες. Ανάλογα με το ολικό πυρηνικό σπιν έχουμε και δύο διαφορετικά είδη υδρογόνου. Αν $I=0$ (αντιπαράλληλα πυρηνικά σπινς) έχουμε το λεγόμενο παρά-υδρογόνο και για $I=1$ (παράλληλα πυρηνικά σπινς) το όρθο-υδρογόνο. Σε θερμοκρασίες δωματίου 25 % του υδρογόνου βρίσκεται στην πάρα μορφή του και το υπόλοιπο 75 % στην ορθή. Οι δύο αυτές μορφές διαφέρουν στην ενέργεια κι επομένως στις φυσικές ιδιότητες τους. Η θερμοκρασία τήξης και βρασμού του παρά-υδρογόνου διαφέρουν κατά 0.1 K από αυτές του ορθό-υδρογόνου. Όταν το υδρογόνο ψύχεται από τη θερμοκρασία δωματίου στη θερμοκρασία βρασμού (21.2 K) το ορθό-υδρογόνο από το αρχικό ποσοστό του 75 % μειώνεται σε 50 % αρχικά σε θερμοκρασία 77 K και σε 0.2 % στους 21.2 K. Η μετατροπή από τη μια μορφή στην άλλη είναι εξαιρετικά αργή, με χρόνο ημιζωής της μετατροπής μεγαλύτερο από έτος για τη θερμοκρασία των 77 K. Η μετατροπή αυτή είναι εξώθερμη και η θερμότητα η οποία παράγεται εξαρτάται από τη θερμοκρασία. Μέχρι τους 77K αυξάνεται όσο η θερμοκρασία μειώνεται ενώ για ακόμα χαμηλότερες θερμοκρασίες παραμένει σταθερή.

Η συνέπεια των παραπάνω είναι ότι αν αρχικά αποθηκευτεί υγρό υδρογόνο σε κάποια δεξαμενή κατά τη μετατροπή από το ένα είδος υδρογόνου στο άλλο θα εκλυθεί θερμότητα η οποία θα προκαλέσει την εξάτμιση του υγρού υδρογόνου. Για να αποφευχθεί

αυτό η μετατροπή επιταχύνεται καταλυτικά από κατάλληλες επιφάνειες παραμαγνητικών υλικών (όπως βολφράμιο, νικέλιο, οξειδίο του χρωμίου). Η διαδικασία μπορεί να κρατήσει μέχρι και μερικά λεπτά ενώ ο δεσμός μεταξύ των ατόμων του υδρογόνου παραμένει ανεπηρέαστος.

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

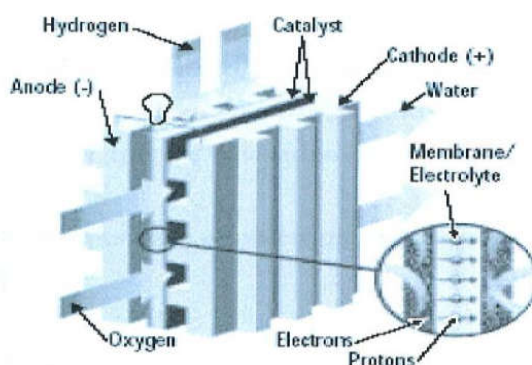
9.3. ΚΥΨΕΛΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

Οι κυψέλες καυσίμου μπορούν να χαρακτηριστούν σαν κέντρα ενός συστήματος το οποίο χρησιμοποιεί το υδρογόνο ως καύσιμο. Είναι αυτές οι οποίες αναλαμβάνουν τη μετατροπή του καυσίμου σε χρήσιμη ηλεκτρική ενέργεια. Η έννοια της κατάλυσης παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στη λειτουργία μιας κυψέλης καυσίμου, όπως θα δούμε παρακάτω και η έρευνα για τη βελτίωση της αποδόσεων της γίνεται κυρίως σε αυτόν τον τομέα, τομέας εξ ορισμού μελετώμενος στην κλίμακα του νανομέτρου. Η κυψέλη καυσίμου αποτελεί ένα μηχανισμό για την ηλεκτροχημική μετατροπή της ενέργειας μετατρέποντας υδρογόνο και οξυγόνο σε νερό, παράγοντας ταυτόχρονα με τη διαδικασία αυτή, ηλεκτρισμό και θερμότητα. Ο ηλεκτρισμός παράγεται με τη μορφή συνεχούς ρεύματος. Η πρώτη κυψελίδα φτιάχτηκε από τον Sir William Grove το 1839. Ωστόσο η συστηματική έρευνα πάνω σε αυτές άρχισε μόλις τη δεκαετία του '60, όταν η NASA χρησιμοποίησε κυψέλες καυσίμου στο διαστημικό σκάφος Gemini και Apollo ως φθηνότερη λύση από την ηλιακή ενέργεια.

9.3.1. ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΤΗΣ ΚΥΨΕΛΗΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

Οι κυψέλες καυσίμου μπορούν να ταξινομηθούν βάση του τύπου του ηλεκτρολύτη τον οποίο χρησιμοποιούν. Το πιο γνωστό είδος είναι η κυψέλη καυσίμου με μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίου (PEM).

Μία κυψέλη καυσίμου PEM αποτελείται εν συντομία από τα εξής μέρη:



Εικόνα 10.:Κύρια μέρη κυψέλης καυσίμου PEM

Δύο ηλεκτρόδια τα οποία διαχωρίζονται από μία μεμβράνη, η οποία έχει το ρόλο του ηλεκτρολύτη. Μεταξύ αυτής της πολυμερισμένης μεμβράνης και των ηλεκτροδίων υπάρχει ένα στρώμα καταλύτη. Αργότερα θα μελετήσουμε τα μέρη μιας κυψέλης αναλυτικότερα. Συνοπτικά η διαδικασία παραγωγής ηλεκτρισμού περιγράφεται από τα παρακάτω επιμέρους στάδια.

Το υδρογόνο τροφοδοτεί την άνοδο της κυψέλης, το αρνητικό ηλεκτρόδιο, το οποίο ερχόμενο σε επαφή με τον καταλύτη διαχωρίζεται σε θετικά φορτισμένα ιόντα υδρογόνου και ηλεκτρόνια. Η άνοδος και ο καταλύτης είναι τέτοιας κατασκευής ώστε η διάχυση των ατόμων του υδρογόνου να γίνεται με ομογενή τρόπο. Τα ηλεκτρόνια τα οποία απελευθερώθηκαν μεταφέρονται μέσω εξωτερικού ηλεκτρικού κυκλώματος προς την άνοδο δημιουργώντας ηλεκτρισμό αφού η μεμβράνη αποτρέπει τη διέλευση τους μέσω αυτής. Για αυτό το λόγο άνοδος και καταλύτης διαλέγονται αγωγικά υλικά.

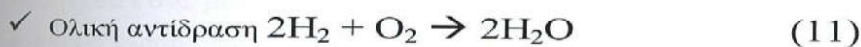
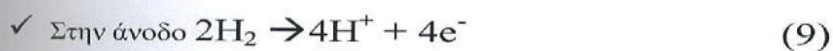
Τα θετικά φορτισμένα ιόντα του υδρογόνου (στην ουσία αναφερόμαστε σε μεμονωμένα πρωτόνια) διαπερνούν τη μεμβράνη και ενώνονται με το οξυγόνο το οποίο τροφοδοτεί την κάθοδο, το θετικά φορτισμένο ηλεκτρόδιο, και παράγεται νερό.

Όπως και πριν, την ομογενή διάχυση του οξυγόνου στον καταλύτη εξασφαλίζει η κατασκευή του ηλεκτροδίου. Ο καταλύτης αναλαμβάνει την επιτάχυνση της δημιουργίας του νερού από τα συστατικά του.

Στο σχηματισμό του νερού συμμετέχουν εκτός των μορίων του οξυγόνου και των ιόντων του υδρογόνου τα ηλεκτρόνια τα οποία διοχετεύτηκαν μέσω του εξωτερικού ηλεκτρικού κυκλώματος στην κάθοδο, στην αρχή της διαδικασίας.

Τα δύο στρώματα (στηριζόμενου) καταλύτη χρησιμεύουν στην αύξηση της ταχύτητας των αντιδράσεων διάσπασης του μορίου του υδρογόνου και της ένωσης υδρογόνου οξυγόνου για τη δημιουργία νερού, στην άνοδο και στην κάθοδο αντίστοιχα. Συνήθως αποτελείται από ένα πολύ λεπτό στρώμα λευκόχρυσου (Pt) πάνω σε επιφάνεια άνθρακα. Το στρώμα αυτό είναι και το μέρος του καταλύτη το οποίο βρίσκεται σε επαφή με τη μεμβράνη. Ο καταλύτης είναι τραχύς και πορώδης ώστε να μεγιστοποιεί η εκτεθειμένη επιφάνεια του.

Οι χημικές αντιδράσεις οι οποίες χαρακτηρίζουν τα παραπάνω βήματα συνοψίζονται παρακάτω [9].



Οι παραπάνω αντιδράσεις σε μία απλή κυψέλη καυσίμου παράγει περίπου στα 0.7 Volts . Προκειμένου να παραχθούν μεγαλύτερες (και πρακτικά αξιοποιήσιμες) τάσεις, χρησιμοποιούνται περισσότερες κυψέλες σε σειρά (fuel cell stack).

9.4. ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΥΔΡΙΔΙΑ

Η ιδέα του να χρησιμοποιηθούν υδρίδια μετάλλου σαν αποθηκευτικό μέσο είναι γνωστή από τις αρχές της δεκαετίας του '70. Ορισμένα καθαρά μέταλλα και διαμεταλλικά συστατικά του τύπου AB, A₂B, AB₂ και AB₅ μπορούν να χρησιμοποιηθούν για αποθήκευση του υδρογόνου. Τα υδρίδια έχουν εξαιρετικά υψηλή ικανότητα στο να αποθηκεύουν μεγάλους όγκους υδρογόνου με μεγάλη πυκνότητα, πολύ μεγαλύτερη από εκείνη της αποθήκευσης σε αέρια μορφή και μεγαλύτερη από την αποθήκευση υγρής μορφής υδρογόνου. Η θερμότητα κατά την αντίδραση πρόσθεσης ή αφαίρεσης υδρογόνου κατά τη φόρτιση και την αποφόρτιση διαφέρει ανάλογα με τον τύπο του μεταλλικού συστήματος που

χρησιμοποιείται. Η αποθήκευση σε μορφή υδριδίων, απαιτεί χαμηλές πιέσεις και για το λόγο αυτό, είναι ένα από τα ασφαλέστερα συστήματα αποθήκευσης και μεταφοράς [11].

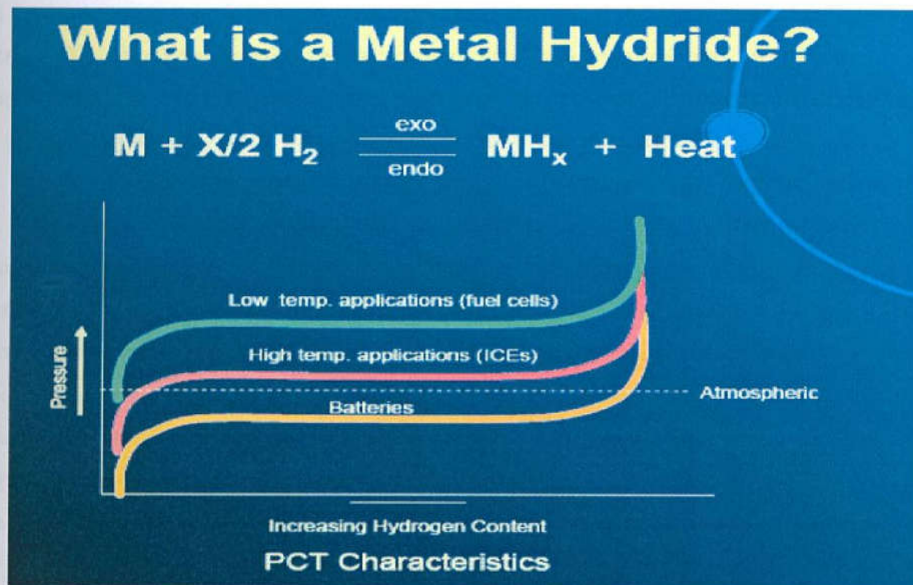
Το υδρογόνο σε χαμηλές πιέσεις διαχέεται μέσω των πόρων ενός στερεού και συγκεντρώνεται σε χώρους όπου υπάρχουν ατέλειες στη κρυσταλλική δομή. Τότε, αναφερόμενοι σε ανοξειδωτα υλικά, το υδρογόνο αντιδρά με τις προσμίξεις του υλικού και σχηματίζει κάποιο υδρίδιο. Το υδρίδιο αυτό παραμένει στο χώρο όπου σχηματίζεται και αυξανόμενο σε συγκέντρωση ασκεί πιέσεις στο γύρω όγκο του στερεού. Αυτές οι πιέσεις από ένα όριο και πάνω ανάλογα το υλικό μπορούν να προκαλέσουν την θραύση του. Μέχρι το σημείο της θραύσης το φαινόμενο είναι αντιστρεπτό στην περίπτωση που απομακρυνθεί το υδρογόνο. Σε υψηλές πιέσεις, όπως αυτές που μας ενδιαφέρουν για την αποθήκευση του υδρογόνου, τα πράγματα αλλάζουν λίγο. Το υδρογόνο συσσωρεύεται κυρίως στα όρια των κόκκων του μετάλλου και η θραύση του υλικού ξεκινάει από αυτές τις περιοχές. Το φαινόμενο της ψαθυροποίησης λόγω του υδρογόνου (hydrogen induced embrittlement) πρέπει να ληφθεί σοβαρά υπόψη στην κατασκευή φιαλών με προορισμό την αποθήκευση υδρογόνου [9].

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/cm³) [13].

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].

Τα μειονεκτήματα των μεταλλικών υδριδίων είναι το κόστος τους, το βάρος της εγκατάστασης, οι μικρές ταχύτητες μεταφοράς θερμότητας και η μεταβολή του όγκου κατά το σχηματισμό υδριδίων. Ένα ακόμη μειονέκτημα 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.

Η αντίδραση του υδρογόνου με ένα μέταλλο μπορεί να γραφτεί ως χημική αντίδραση:



Η διπλή κατεύθυνση δείχνει ότι η αντίδραση είναι αντιστρεπτή και υπάρχει κατάσταση ισορροπίας. Με άλλα λόγια, αλλάζοντας τις συνθήκες, η αντίδραση μπορεί να γίνει και προς τη μια και προς την άλλη κατεύθυνση. Η θερμότητα στη δεξιά πλευρά δείχνει ότι θερμότητα ή ενέργεια απελευθερώνεται όταν σχηματίζεται το μεταλλικό υδρίδιο, και έτσι, πρέπει να προσδοθεί θερμότητα για να απελευθερωθεί το υδρογόνο από τη φάση του μεταλλικού υδριδίου. Η θερμότητα αυτή είναι η ενθαλπία (θερμότητα σχηματισμού) της αντίδρασης και είναι μια ένδειξη της ισχύος του δεσμού μετάλλου-υδρογόνου στη φάση του μεταλλικού υδριδίου [12].

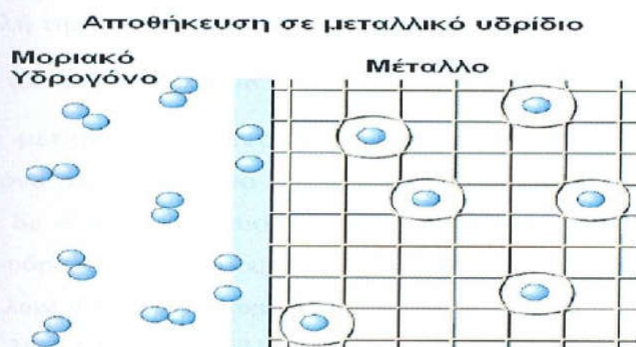
Είναι σημαντικό να επισημάνουμε σε αυτό το σημείο ότι η πίεση του υδρογόνου για το σχηματισμό του υδριδίου είναι γενικά διαφορετική από αυτή που απαιτείται για την αποσύνθεση του η οποία είναι μικρότερη της πρώτης. Αυτό εξηγείται λαμβάνοντας υπόψη ότι η πυκνότητα του υδριδίου είναι μεγαλύτερη από αυτή του μετάλλου με αποτέλεσμα να ασκούνται μεγάλες πιέσεις από τη β φάση στο μεταλλικό πλέγμα γύρω από αυτή. Επιπλέον εξωτερική πίεση χρειάζεται ώστε να υπερκαλυφθεί η εσωτερικά δημιουργούμενη η οποία τείνει να αποβάλλει το υδρογόνο. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται υστέρηση (hysteresis). Όταν οι ελαστικές πιέσεις ξεπεράσουν το ελαστικό όριο του μετάλλου δημιουργούνται

μόνιμες παραμορφώσεις στο πλέγμα και μπορεί να επιφέρει μέχρι και θραύση (embrittlement) του υλικού.

Επίσης ο βαθμός καθαρότητας και η ενεργότητα της επιφάνειας των μεταλλικών υδριδίων αποτελούν πολύ σημαντικούς παράγοντες στη διεργασία απορρόφησης του υδρογόνου. Στην αντίθετη περίπτωση, όπου διάφορα οξειδία ή λουπές 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.

Αναλυτικά η ιδιότητα του υδρογόνου να αποθηκεύεται (ή αλλιώς να απορροφάται, μιας και δεν λαμβάνει χώρα η διενέργεια κάποιας χημικής αντίδρασης) στα παραπάνω υλικά, παρουσιάζει σήμερα ιδιαίτερο ενδιαφέρον, μιας και τα συγκεκριμένα υλικά παρουσιάζουν αρκετά μεγάλες δυνατότητες σ αποθήκευσή του. Για να έχει όμως η δυνατότητα αυτή και πρακτική αξία, θα πρέπει η αποθήκευση του υδρογόνου να μπορεί να γίνεται και κατά τρόπο αντιστρεπτό μέσα στη μάζα τους και μάλιστα όσο το δυνατό πιο αντιστρεπτό. Στο παρακάτω σχήμα παραθέτουμε την εικόνα που παρουσιάζει η μάζα ενός καθαρού (ή απλού) μεταλλικού υδριδίου στην επιφάνειά της, όταν σ' αυτό αποθηκεύονται ποσότητες από αέριο υδρογόνο:



Εικόνα 11.: Κατανομή ατόμων υδρογόνου μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα ενός υδριδίου, κατά την απορρόφησή τους από αυτό [24].

Προκειμένου τώρα να εκμεταλλευτούμε αποτελεσματικά τις ποσότητες του αέριου υδρογόνου που έχουν αποθηκευτεί σε τυχαίο μεταλλικό σώμα, θα πρέπει εκ των προτέρων να γνωρίζουμε τον μηχανισμό της αποθήκευσής του σ' αυτό, καθώς επίσης και τις διάφορες χημικές και φυσικές ιδιότητες που χαρακτηρίζουν το εκάστοτε μεταλλικό υδρίδιο που σχηματίζεται.

Οι θερμοδυναμικές πτυχές του σχηματισμού υδριδίων από το αέριο υδρογόνο περιγράφονται από τις ισόθερμες καμπύλες πίεσης-σύστασης (Εικόνα 11). Όταν οι στερεές φάσεις και οι υδριδικές φάσεις συνυπάρχουν, δημιουργείται ένα πλατό πίεσης στις ισόθερμες καμπύλες, το μήκος του οποίου καθορίζει το ποσό του υδρογόνου που αποθηκεύεται. Στην καθαρή β-φάση, η πίεση του υδρογόνου αυξάνεται απότομα με τη συγκέντρωση. Η περιοχή όπου συνυπάρχουν οι δυο φάσεις τελειώνει σε ένα κρίσιμο σημείο, T_C , πάνω από το οποίο η μετάβαση από την α- στη β-φάση είναι συνεχής.

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

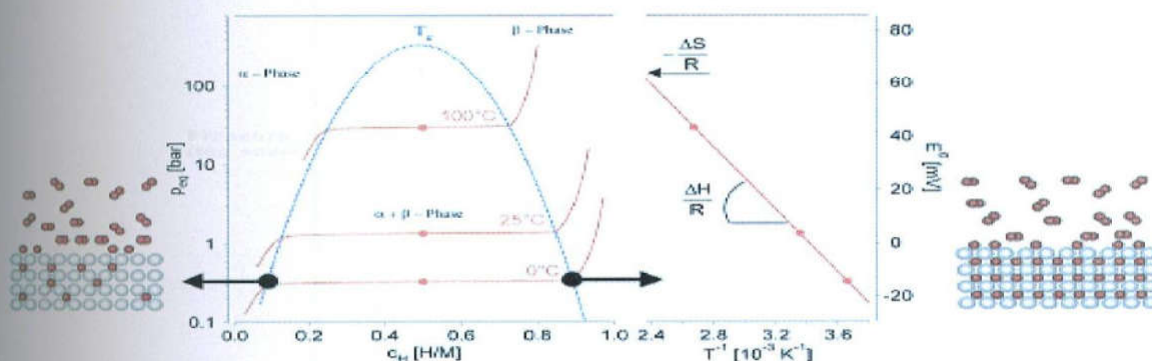
$$\ln \left(\frac{P_{eq}}{P^0_{eq}} \right) = (\Delta H/R) \cdot (1/T) - (\Delta S/R) \quad (13)$$

όπου:

- ✓ $\ln \left(\frac{P_{eq}}{P^0_{eq}} \right)$, είναι ο φυσικός λογάριθμος της πίεσης (σε κανονικές ατμόσφαιρες)
- ✓ T , η θερμοκρασία σε K (273+θ)
- ✓ ΔH , η μεταβολή της ενθαλπίας κατά την υδρογόνωση (σε KJ/mol H_2)
- ✓ ΔS , η μεταβολή της εντροπίας κατά την υδρογόνωση (σε KJ/mol H_2)
- ✓ R , η σταθερά των αερίων (0, 0083145 KJ/K·mol)

Δεδομένου ότι η μεταβολή της εντροπίας αντιστοιχεί συνήθως στην αλλαγή από το μοριακό αέριο υδρογόνο στο διαλυμένο στερεό υδρογόνο και ότι η τυποποιημένη εντροπία του υδρογόνου είναι $S_0 = 130 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ θα ισχύει $\Delta S_f = -130 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}H_2$ για όλα τα συστήματα μετάλλου-υδρογόνου. Ο όρος ενθαλπία χαρακτηρίζει τη σταθερότητα του δεσμού υδρογόνου των μετάλλων. Για να φθάσει σε μια πίεση ισορροπίας 1 bar στους 300 K, η ΔH πρέπει να ανέλθει σε 39,2 kJ mol⁻¹H₂. Η εντροπία του όρου σχηματισμού για τα μεταλλικά υδρίδια οδηγεί σε μια σημαντική έκλυση θερμότητας $\Delta Q = T\cdot\Delta S$ (εξώθερμη αντίδραση) κατά τη διάρκεια απορρόφησης του υδρογόνου. Η ίδια θερμότητα πρέπει να παρασχεθεί στο μεταλλικό υδρίδιο για να εκροφήσει το υδρογόνο (ενδόθερμη αντίδραση). Εάν το υδρογόνο

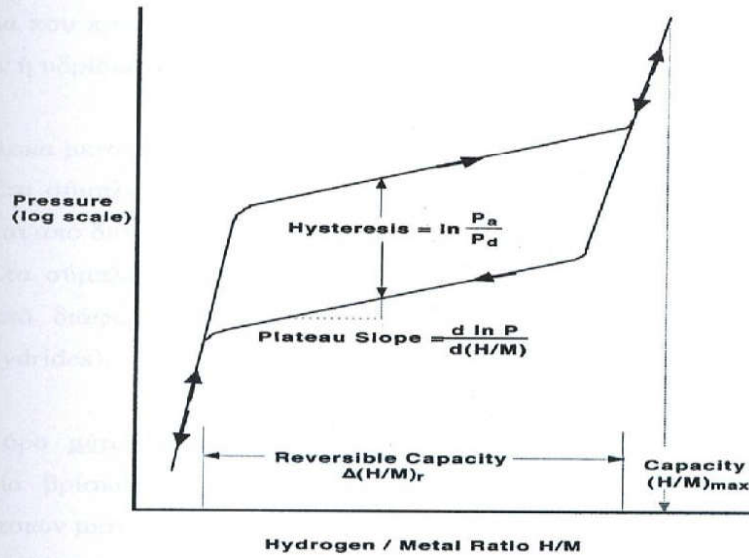
εκροφά κάτω από RT, αυτή η θερμότητα μπορεί να δοθεί από το περιβάλλον. Εντούτοις, εάν η εκρόφιση πραγματοποιείται πάνω από RT, η απαραίτητη θερμότητα πρέπει να δοθεί από μια εξωτερική πηγή, όπως η καύση του υδρογόνου. Για ένα σταθερό υδρίδιο όπως το MgH_2 , η θερμότητα που είναι απαραίτητη για την εκρόφιση του υδρογόνου στους $300\text{ }^\circ\text{C}$ και σε 1 bar είναι $\sim 25\%$ της υψηλότερης αξίας θέρμανσης του υδρογόνου [10].



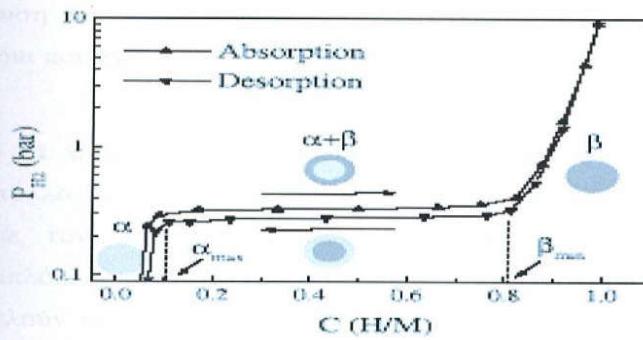
Εικόνα 12.: Διάγραμμα πίεσης-συγκέντρωσης του υδρογόνου κατά την αποθήκευσή του σε μεταλλικό υδρίδιο (α φάση – μη υδρογονωμένη ένωση, β φάση – υδρογονωμένη ένωση) [25].

Οι αντίθετες αυτές πιέσεις έχουν σαν αποτέλεσμα, το υδρογόνο να απωθείται από τη μάζα του μεταλλικού υδριδίου, με αποτέλεσμα να διευκολύνεται η απομάκρυνση του υδρογόνου από το εσωτερικό αυτού (δηλαδή να απαιτούνται μικρότερες πιέσεις για την απομάκρυνση του υδρογόνου σε σχέση με αυτές που απαιτούνται κατά την αποθήκευσή του).

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



Εικόνα 13.: Φαινόμενο υστέρησης κατά την απορρόφηση και εκρόφιση του υδρογόνου [29].



Εικόνα 14.: Χαρακτηριστικές καμπύλες PCI για απορρόφηση/εκρόφιση H₂ στις διαμεταλλικές ενώσεις

9.4.1. ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΥΔΡΙΔΙΑ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

Εκτός από τα καθαρά μέταλλα, το υδρογόνο μπορεί να αποθηκευτεί και σε διάφορα μεταλλικά κράματα τα οποία αποτελούνται μέχρι και από δύο καθαρά μεταλλικά στοιχεία. Τα μεταλλικά υδρίδια που προκύπτουν από αυτήν του την αποθήκευση ονομάζονται σύμπλοκα υδρίδια μετάλλων ή υδρίδια των μεταλλικών κραμάτων (complex metal hydrides) [26].

Τα σύμπλοκα μεταλλικά υδρίδια χωρίζονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες :

- ✓ Στα σύμπλοκα μεταλλικά υδρίδια που συγκροτούνται από το υδρογόνο και και από διάφορα μέταλλα μεταπτώσεως (transition complex metal hydrides).
- ✓ Στα σύμπλοκα μεταλλικά υδρίδια που συγκροτούνται από το υδρογόνο και από διάφορα μέταλλα μη μεταπτώσεως (non transition complex metal hydrides).

Με τον όρο μέταλλα μεταπτώσεως γενικά εννοούμε όλα εκείνα τα μεταλλικά στοιχεία τα οποία βρίσκονται μεταξύ των II και III ομάδων του περιοδικού πίνακα. Παραδείγματα τέτοιων μετάλλων αποτελούν ο Fe, το Mg, το Ni, το Mn και ο Cu.

Αντίθετα, σαν μέταλλα μη μεταπτώσεως, εννοούμε γενικά όλα εκείνα τα μέταλλα τα οποία ανήκουν στις IA, IIA και IIB ομάδες του περιοδικού πίνακα.

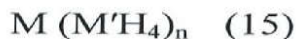
Παραδείγματα τέτοιων μετάλλων αποτελούν το Li, το Na, το Al και το Mg.

Κατά την αποθήκευση του υδρογόνου σε κράματα μετάλλων μεταπτώσεως, τα σύμπλοκα μεταλλικά του υδρίδια που προκύπτουν περιγράφονται από τον εξής τύπο:



Στον οποίο τα x , και y παριστάνουν τους ατομικούς αριθμούς με τους οποίους συμμετέχουν τα μέταλλα μεταπτώσεως του M και M' αντίστοιχα, ενώ το z παριστάνει τον ατομικό αριθμό με τον οποίο συμμετέχει το υδρογόνο σ' αυτό. Χαρακτηριστικά παραδείγματα συμπλόκων μεταλλικών υδριδίων που σχηματίζονται από μέταλλα μεταπτώσεως αποτελούν τα Mg_2FeH_6 (σύμπλοκο υδρίδιο σιδήρου-μαγνησίου) και $MgNiH_4$ (σύμπλοκο υδρίδιο νικελίου-μαγνησίου).

Από την άλλη, κατά την αποθήκευση του υδρογόνου σε κράματα μετάλλων μη μεταπτώσεως τα σύμπλοκα μεταλλικά υδρίδια που προκύπτουν περιγράφονται από τον παρακάτω τύπο:



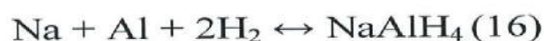
Σε αυτόν το n παριστάνει τον ατομικό αριθμό του μετάλλου μη μεταπτώσεως M που συμμετέχει. Το δεύτερο μέταλλο μη μεταπτώσεως του και το υδρογόνο συμμετέχουν με ατομικό αριθμό ίσο πάντα με 1.

Χαρακτηριστικότερα παραδείγματα γι' αυτήν την κατηγορία μεταλλικών υδριδίων είναι τα NaAlH_4 (σύμπλοκο υδρίδιο αργιλίου-νατρίου) και LiAlH_4 (σύμπλοκο υδρίδιο αργιλίου-λιθίου). Γενικά, τόσο για τα σύμπλοκα μεταλλικά υδρίδια των μετάλλων μεταπτώσεως, όσο και γι' αυτά των μη μεταπτώσεως, υπάρχει ένα ιδιαίτερος σημαντικό κοινό τους χαρακτηριστικό: μπορούν (τουλάχιστον θεωρητικά) να αποθηκεύσουν αρκετά μεγάλες ποσότητες υδρογόνου στη μάζα τους.

Για παράδειγμα, το σύμπλοκο μεταλλικό υδρίδιο NaAlH_4 μπορεί, σύμφωνα με τον θεωρητικό χημικό του τύπο, να αποθηκεύσει στη μάζα του υδρογόνο το οποίο ανέρχεται μέχρι και στο 7,5 % κ. β. της συνολικής του σύστασης. Το θεωρητικό αυτό ποσοστό των 7,5 % είναι αρκετά υψηλό, αν αναλογιστεί κανείς, πως 1 mol NaAlH_4 ζυγίζει, σύμφωνα πάντα με τον χημικό του τύπο 50,98gr και επομένως σε 50,98gr της μάζας του μπορούν θεωρητικά να αποθηκευτούν $4 \times 1,00794$ gr δεσμευμένου αέριου υδρογόνου ή αλλιώς $4 \times 1,00794 / 0,0899 = 44,85$ lt ελεύθερου αέριου υδρογόνου υπό Κ.Σ. (όπου θεωρήσαμε ότι: $\text{AlH}_3 = 1,00794$ g/mol και αέριου $\text{H}_2 = 0,0899$ gr/lt σε Κ.Σ.) .

Ένας τρόπος για να παρασκευαστεί το σύμπλοκο μεταλλικό υδρίδιο NaAlH_4 , είναι μέσω της αντίδρασης των διαφόρων στοιχείων που το αποτελούν (Na, Al, H) κάτω από συνθήκες υψηλής πίεσης και θερμοκρασίας.

Η συγκεκριμένη αντίδραση έχει ως εξής:



Η αποδέσμευση πάλι του υδρογόνου από τη μάζα του επιτυγχάνεται μέσω δύο διαδοχικών σταδίων, τα οποία περιγράφονται ως εξής:



Η αποδέσμευση αυτή επιταχύνεται σημαντικά με την παρουσία του μετάλλου τιτανίου (Ti) (το οποίο είναι ένα μέταλλο μεταπτώσεως) ή με την παρουσία διαφόρων άλλων μη μεταλλικών στοιχείων μεταπτώσεως. Όλα αυτά έχουν την ιδιότητα να την επιταχύνουν, χαμηλώνοντας ταυτόχρονα τις απαιτήσεις που υπάρχουν σε αυξημένες θερμοκρασίες, αλλά και πιέσεις αποδέσμευσης.

9.4.2. ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΥΔΡΙΔΙΩΝ

Η σταθερότητα των διαφόρων μεταλλικών υδριδίων διαδραματίζει καθοριστικό ρόλο στην ευκολία με την οποία αυτά απορροφούν το υδρογόνο στη μάζα τους ή το αποβάλλουν από αυτή κατά την αντίστροφη διαδικασία της αποδέσμευσης. Τα περισσότερα μεταλλικά υδρίδια είναι, είτε πολύ σταθερά, με αποτέλεσμα η απορρόφηση του υδρογόνου να πραγματοποιείται σχετικά εύκολα, αλλά η αποδέσμευσή του από αυτά να απαιτεί υψηλές θερμοκρασίες, είτε πολύ ασταθή, με αποτέλεσμα η αποδέσμευση του υδρογόνου να πραγματοποιείται σχετικά εύκολα, αλλά η απορρόφησή του στη μάζα τους να απαιτεί σχετικά υψηλές πιέσεις. Στα σημαντικότερα μεταλλικά υδρίδια, που μπορούν να χαρακτηριστούν ως σταθερά, ανήκουν κυρίως τα μεταλλικά υδρίδια LiH , TiH_2 , CaH_2 , ZrH_2 , ενώ στα σημαντικότερα μη σταθερά ανήκουν τα μεταλλικά υδρίδια AlH_3 και LiAlH_4 .

Οι πιέσεις απορρόφησης του υδρογόνου σε μη σταθερά μεταλλικά υδρίδια είναι συχνά τόσο υψηλές, ώστε η υδρογόνωση αυτών να επιτυγχάνεται μόνο μέσω διαφόρων ενδιάμεσων αντιδράσεων τους.

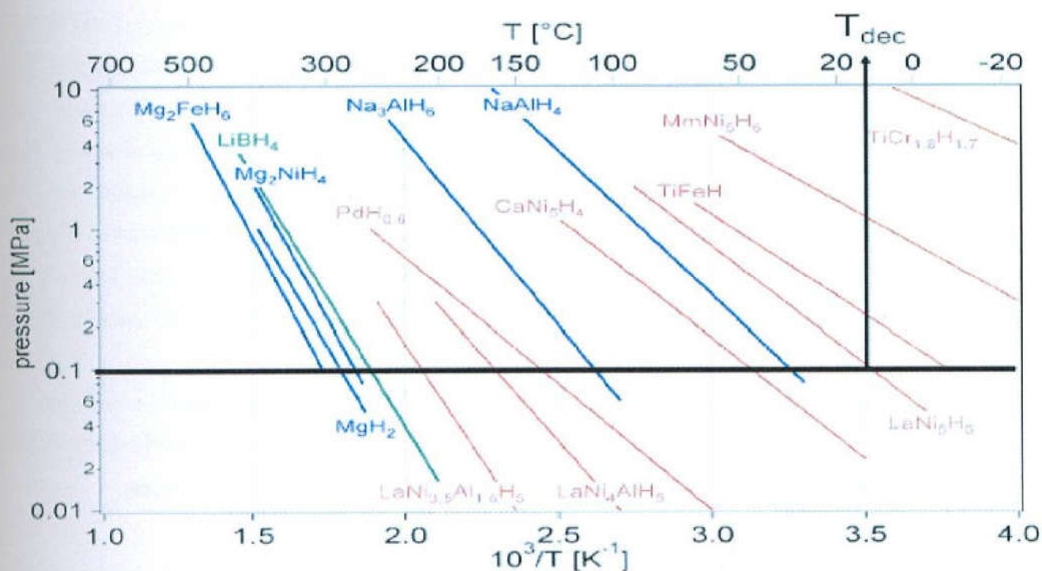
Αντίθετα, οι πιέσεις απορρόφησης του υδρογόνου σε σταθερά μεταλλικά υδρίδια συνήθως είναι μικρότερες από τις πρώτες και ο σχηματισμός των σταθερών μεταλλικών υδριδίων επιτυγχάνεται με απευθείας δέσμευση αυτού στο εσωτερικό του κρυσταλλικού τους πλέγματος [27].

Όπως έχουμε ήδη αναφέρει, η ικανότητα των διαφόρων μεταλλικών υδριδίων να αποβάλλουν το απορροφημένο υδρογόνο από τη μάζα τους, αποτελεί απαραίτητη προϋπόθεση γι' αυτά, προκειμένου να μπορέσουν να χρησιμοποιηθούν και στην πράξη για την αποθήκευσή του στη μάζα τους. Για τον λόγο αυτό και οι διάφορες ερευνητικές προσπάθειες, που γίνονται σήμερα παγκοσμίως πάνω στην αποθήκευση του υδρογόνου, επικεντρώνονται ακριβώς σε αυτό το στοιχείο. Η αύξηση της αναστρεψιμότητάς της αποθήκευσης του υδρογόνου στη μάζα των διαφόρων μεταλλικών υδριδίων επιτυγχάνεται, είτε μέσω της μείωσης της απαιτούμενης θερμοκρασίας αποδέσμευσής του από αυτά (για τα σταθερά κυρίως μεταλλικά υδρίδια), είτε μέσω της μείωσης της απαιτούμενης πίεσης απορρόφησης του σε αυτά (για τα μη σταθερά μεταλλικά υδρίδια).

9.4.3. ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΗ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΔΙΑΦΟΡΩΝ ΥΔΡΙΔΙΩΝ

Η έρευνα πάνω στις αποθηκευτικές ικανότητες των υδριδίων στοχεύει κυρίως στη βελτίωση των κινητικών μηχανισμών κατά την απορρόφηση και εκρόφιση του υδρογόνου καθώς και στην αποφυγή φαινομένων χημικής αποσάθρωσης του υλικού κατά τους συνεχείς κύκλους υδρογόνωσης-αφυδρογόνωσης. Τα πρακτικά ποσά αποθηκευμένου υδρογόνου έχουν μεγάλες διαφορές από αυτές που προβλέπονται από θεωρητικούς υπολογισμούς. Δυστυχώς δεν έχουν επαληθευτεί ακόμα πειραματικά. Για το λόγο αυτό δεν θα είχε μεγάλη αξία με το να δώσουμε ακριβή ποσοστά που μετρήθηκαν, από τις πειραματικές ομάδες, για διάφορα υδρίδια που έχουν δοκιμαστεί μέχρι τώρα.

Το διάγραμμα που ακολουθεί δίνει μια γενική εικόνα για την προβλεπόμενη από τη θεωρία μέγιστη ποσότητα απορρόφησης υδρογόνου.



Εικόνα 15.: Συγκριτικό διάγραμμα ενώσεων για αποθήκευση Υδρογόνου

Το κάθε υδρίδιο είναι τοποθετημένο στο διάγραμμα βάση δύο ποσοτήτων, την πυκνότητα υδρογόνου σε αυτό κατά % μάζα (κατά τον οριζόντιο άξονα) και κατά όγκο % (κατά τον κάθετο άξονα). Για συγκριτικούς λόγους στο διάγραμμα φαίνονται επίσης τα αντίστοιχα για κάποιες οργανικές ενώσεις, για υδρογόνο προσροφημένο σε μονόστρωμα γραφίτη και του υγρού υδρογόνου. Διακρίνεται λοιπόν πως τα πιο κατάλληλα υλικά για αποθηκευτική χρήση είναι αυτά όπου ανήκουν στο πάνω αριστερό μέρος του διαγράμματος.

9.5. ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΑΠΟ ΜΕΤΑΛΛΟ

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 παρακάτω διάγραμμα που εκφράζει τη σχέση δυναμικής ενέργειας του ατομικού και μοριακού υδρογόνου σε συνάρτηση με την απόσταση του από την επιφάνεια του μετάλλου.

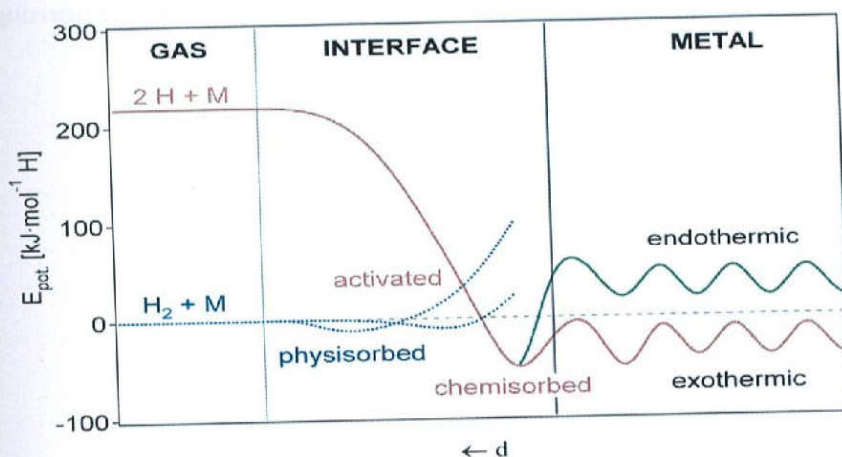
1. Η δυναμική ενέργεια του ατομικού υδρογόνου έχει μια τιμή, ενώ η ανάλογη του μοριακού βρίσκεται υψηλότερα τόσο όσο υποδεικνύει η ενέργεια διάσπασης του στα 2 άτομα που το αποτελούν.

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 αμέσως μετά το οποίο παρατηρείται η χημειορρόφηση του ατομικού. Όσο μικραίνουν οι αποστάσεις, το μόριο χάνει συνεχώς κινητική ενέργεια ενώ ο διατομικός δεσμός γίνεται όλο και πιο ασθενής λόγω της παράλληλης κίνησης των ατόμων.

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.



Εικόνα 16.: Δυναμική ενέργεια υδρογόνου συναρτήσει της απόστασης του από καθαρή επιφάνεια μετάλλου

Οι διαδικασίες αυτές ταυτόχρονα περιγράφουν την εκρόφιση υδρογόνου ακολουθώντας τα παραπάνω βήματα από το τέλος προς την αρχή. Στο σημείο αυτό πρέπει να αναφέρουμε ότι η ίδια ακριβώς διαδικασία χαρακτηρίζει την προσρόφιση όχι μόνο του υδρογόνου από κάποιο μέταλλο αλλά και άλλων στοιχείων όπως του οξυγόνου. Ωστόσο, μόνο το υδρογόνο απορροφάται από τα μέταλλα (ή τα κράματα τους) σε ικανοποιητικές ταχύτητες σε θερμοκρασία δωματίου. Στο αντίθετο άκρο βρίσκονται τα ευγενή αέρια, τα οποία είναι αδιάλυτα στα μέταλλα.

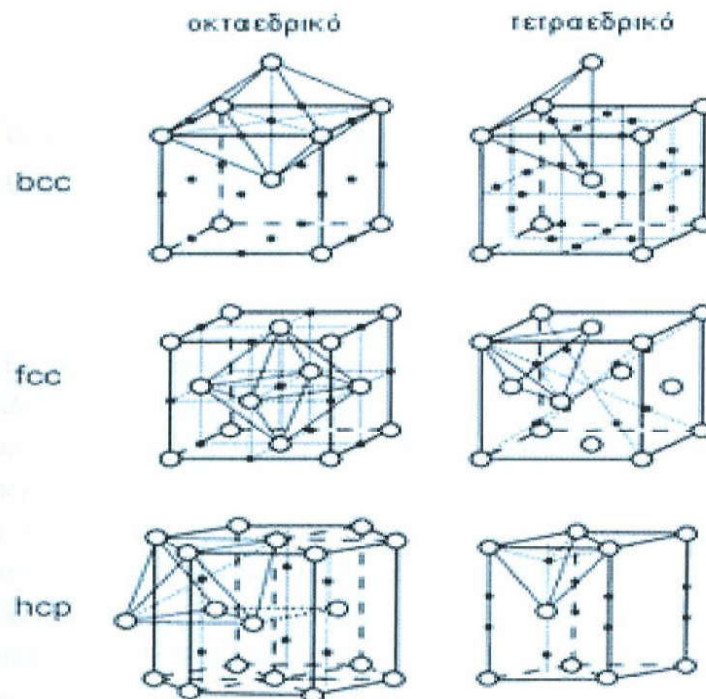
Παραπάνω θεωρήσαμε την επιφάνεια του μετάλλου καθαρή για το λόγο ότι στην αντίθετη περίπτωση όπου διάφορα οξειδία ή λουπές προσμίξεις έχουν σχηματιστεί πάνω σε αυτήν η διαδικασία της απορρόφησης γίνεται πολύπλοκότερη. Σε μια τέτοια περίπτωση μιλάμε για ενεργοποίηση (activation) του μετάλλου, τη διάσπαση 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 στην επιφάνεια του. Το σπάσιμο του επιφανειακού αυτού στρώματος απαιτεί υψηλότερες θερμοκρασίες και πιέσεις.

Η ταχύτητα της όλης διαδικασίας επηρεάζεται από αρκετούς παράγοντες, όπως τη δομή του μετάλλου (όπως θα δούμε παρακάτω μελετώντας τη βελτίωση της με χρήση ναοκρυσταλλικών μετάλλων), την καθαρότητα της επιφάνειας την παρουσία καταλυτών (εκτελώντας διάφορες λειτουργίες, όπως παράκαμψη της διαδικασίας ενεργοποίησης της επιφάνειας) κτλ.

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.

9.6. ΤΟ ΥΔΡΟΓΟΝΟ ΣΤΟ ΜΕΤΑΛΛΙΚΟ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟ ΠΛΕΓΜΑ

Το υδρογόνο στη φάση του υδριδίου στο μεταλλικό πλέγμα καταλαμβάνει το κέντρο των τετράεδρων (T) ή οκταέδρων (O) που σχηματίζονται από ένα άτομο του μεταλλικού πλέγματος και άλλων τριών ή επτά (αντίστοιχα) εγγύτατων γειτόνων του. Σχηματική παράσταση των θέσεων αυτών σε bcc, fcc και hcp πλέγματα μετάλλων βλέπουμε παρακάτω. Με λευκές σφαίρες συμβολίζονται τα άτομα μετάλλου και με μαύρες μικρότερες το ατομικό υδρογόνο.



Εικόνα 17.: Οκταεδρική και τετραεδρική κατανομή σε πλέγματα bcc, fcc και hcp.

Πρέπει να σημειωθεί ωστόσο ότι στο bcc πλέγμα δεν καταλαμβάνονται όλες οι T θέσεις λόγω του ότι υπάρχει μια ελάχιστη απόσταση κατά την οποία ένα άτομο υδρογόνου μπορεί να πλησιάσει ένα άλλο. Αυτό ονομάζεται φαινόμενο παρεμπόδισης (blocking effect) και παρατηρείται συχνά στα μέταλλα και τα υδρίδια τους. Επιπλέον, τα άτομα υδρογόνου στις θέσεις που καταλαμβάνουν δεν είναι ακίνητα αλλά εκτελούν και αυτά όπως και τα άτομα του μετάλλου θερμική κίνηση γύρω από τη θέση ισορροπίας. Οι ενέργειες που χαρακτηρίζουν αυτή την κίνηση σε μια κατανομή T είναι μεγαλύτερες από αυτές σε μία κατανομή O. Αυτό γιατί η κατανομή O χαρακτηρίζεται από μικρότερες διατομικές

αποστάσεις. Στο νικέλιο, το οποίο έχει μελετηθεί εκτενώς για την αποθήκευση του υδρογόνου, το υδρογόνο καταλαμβάνει 0 θέσεις.

Καθώς το υδρογόνο καταλαμβάνει ενδοπλεγματικές θέσεις απωθεί μεταλλικά άτομα ασκώντας πιέσεις στο πλέγμα γύρω από αυτό, διευρύνοντας. Υποθέτοντας πως η διεύρυνση είναι ισοτροπική, όπως και ισχύει στα fcc πλέγματα η μεταβολή του όγκου δίνεται από τη σχέση:

$$(\Delta V/V) = 3 \cdot (\Delta a/a) = 3 \cdot \lambda \cdot (\Omega_H/\Omega) \cdot \Delta c$$

Όπου:

- ✓ $\Delta V/V = H$ σχετική μεταβολή του όγκου, a η σταθερά του πλέγματος, Ω_H ο ατομικός όγκος του υδρογόνου και Ω ο ατομικός όγκος του μετάλλου. Για το λ ισχύει

$$\lambda = (\Delta a/a \cdot \Delta c)$$

και δίνει τη σχετική παραμόρφωση ανά μονάδα συγκέντρωσης, που προκαλεί μεταβολή στη συγκέντρωση Δc (με $c = [H]/[M]$) μεταβάλλοντας τη σταθερά του πλέγματος κατά Δa . Βλέπουμε πως η παραμόρφωση του κρυστάλλου είναι γραμμική με την συγκέντρωση του υδρογόνου.

Το πλέγμα ωστόσο δεν διευρύνεται το ίδιο προς όλες τις κατευθύνσεις για bcc πλέγματα αλλά αντιθέτως τη διεύρυνση αυτή τη χαρακτηρίζει ανισοτροπία. Στην κατανομή τύπου 0 τα δύο πλησιέστερα άτομα μετάλλου να απομακρύνονται από το άτομο του υδρογόνου ενώ οι επόμενοι τέσσερις εγγύτατοι γείτονες να πλησιάζουν. Οι δύο μετατοπίσεις δεν λαμβάνουν την ίδια έκταση και υπερισχύει η πρώτη. Τότε η παράμετρος λ πρέπει να θεωρηθεί τανυστής.

Το υδρογόνο όπως είπαμε διαχέεται γρηγορότερα από οποιαδήποτε άλλο στοιχείο στα μέταλλα. Χαρακτηριστικά, στο σύστημα V-H ο συντελεστής διάχυσης του D σε

θερμοκρασία δωματίου ισούται με $5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 / \text{s}$, εφάμιλλος με αυτόν των υγρών [9].

9.7. ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΣΤΑ ΜΕΤΑΛΛΑ

Εκτός από τη ρηγμάτωση εξαιτίας του σχηματισμού μεταλλικών υδριδίων, ο μηχανισμός σχηματισμού ατομικού υδρογόνου και η συνεπαγόμενη ψαθυροποίηση από υδρογόνο, είναι αμφιλεγόμενος, με τρεις πιθανούς μηχανισμούς να είναι κυρίαρχοι: η διάσπαση που οφείλεται στο υδρογόνο (hydrogen enhanced decohesion, HEDE), η οφειλόμενη στο υδρογόνο τοπική πλαστικοποίηση (Hydrogen enhanced localized plasticity, HELP) και η δημιουργία διαταραχών εξαιτίας προσρόφησης (Adsorption induced dislocation emission, AIDE). Ακολουθεί μια συνοπτική περιγραφή των μηχανισμών αυτών και αναφέρονται τα θεωρητικά και πειραματικά στοιχεία που υποστηρίζουν κάθε περίπτωση.

9.7.1. ΔΙΑΣΠΑΣΗ ΠΟΥ ΟΦΕΙΛΕΤΑΙ ΣΤΟ ΥΔΡΟΓΟΝΟ (HEDE)

Ο μηχανισμός αυτός αναφέρθηκε πρώτη φορά για πρώτη φορά από τον Troiano και στη αναπτύχθηκε από τον Oriani και τους συνεργάτες του με λεπτομέρεια . Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό το υδρογόνο συγκεντρώνεται μέσα στη πλαστικοποιημένη ζώνη της θραύσης και εκεί χαλαρώνει τους δεσμούς μεταξύ των ατόμων του μετάλλου. Αρχικά, η συγκέντρωση του υδρογόνου σε ποσοστά μεγαλύτερα από αυτά που επιτρέπει η διαλυτότητά του σε μη φορτισμένα πλέγματα, ξεκινά από την διαστολή του πλέγματος εξαιτίας ελαστικών,υδροστατικών πιέσεων ενώ αργότερα σαν δεύτερη πιθανή αιτία για το παραπάνω κατονομάστηκε και ο εγκλωβισμός (trapping) σαν πιθανή αιτία συγκέντρωσης του υδρογόνου. Επιπλέον, ο McMahon και οι συνεργάτες του πήγε ένα βήμα παρακάτω την άποψη ότι οι ακαθαρσίες που βρίσκονται συγκεντρωμένες στα όρια των κόκκων, μειώνουν με παρόμοιο τρόπο τη συνοχή των δεσμών του μετάλλου, ενισχύοντας την ψαθυροποίηση που προκαλεί το υδρογόνο.

Ο μηχανισμός της ψαθυροποίησης που οφείλεται στη λύση της συνοχής εξαιτίας του υδρογόνου, στηρίζεται στη θεώρηση ότι η αστοχία συμβαίνει στην πλαστικοποιημένη περιοχή της θραύσης, όταν οι εφελκυστικές τάσεις στο άκρο της ρωγμής ξεπεράσουν τη μέγιστη-τοπική συνεκτική δύναμη, η οποία έχει ήδη μειωθεί εξαιτίας της παρουσίας του υδρογόνου [35]. Στο μηχανισμό αυτό, τα σημεία αστοχίας από το υδρογόνο, βρίσκονται σε κάποια απόσταση μπροστά από την επιφάνεια του άκρου της ρωγμής, όπου και οι εφελκυστικές τάσεις μεγιστοποιούνται. Οι εκτιμήσεις για την αστοχία προέρχονται από την γνώση της τιμής της τάσης στο άκρο της ρωγμής, από τη συγκέντρωση του υδρογόνου στα σημεία αστοχίας και από τη σχέση που έχει αυτή με την τιμή των διατομικών δεσμών σε σχέση με το νόμο εκτόπισης του ατόμου (atom displacement law). Κατά κοινή ομολογία

προέκυψε ότι αυτός ο μηχανισμός αστοχίας είναι κυρίαρχος στην ρωγμάτωση υποβοηθούμενη από το εσωτερικό υδρογόνο (Internal Hydrogen Assisted Cracking, IHAC) και για τη ρωγμάτωση που οφείλεται στο υδρογόνο του περιβάλλοντος (Hydrogen Environmental Assisted Cracking, HEAC) σε κράματα υψηλής αντοχής που δεν σχηματίζουν υδρίδια [36-37].

Αυτό οφείλεται σε μια σειρά από λόγους:

Πρώτον, υψηλές συγκεντρώσεις υδρογόνου παρουσιάζονται στην πλαστικοποιημένη ζώνη της θραύσης εξαιτίας των πολύ υψηλών τιμών τάσης στην άκρη της ρωγμής και επιπλέον ενίσχυσή τους από το εγκλωβισμένο υδρογόνο κατά μήκος της ρωγμής [36].

Δεύτερον, πειράματα που έγιναν από τον Vehoff και τους συνεργάτες [40-41] του σε δοκίμια από μονοκρυσταλλικό Fe-3 % Si υπό τάση, έδειξαν ότι το άκρο της ρωγμής γινόταν όλο και πιο αιχμηρό με αντίστοιχη αύξηση της πίεσης του υδρογόνου και την ελάττωση της θερμοκρασίας. Τρίτον, προσομοιώσεις ατόμων έδειξαν ότι το υδρογόνο μπορεί να ελαττώσει τις συνεκτικές δυνάμεις μεταξύ των ατόμων [36-37].

Ο μηχανισμός της οφειλόμενης στο υδρογόνο διάσπασης, αμφισβητείται εξαιτίας της αδυναμίας παρουσίας αποδείξεων. Κυρίως δεν υπάρχει άμεση πειραματική απόδειξη ότι το διαλυμένο υδρογόνο σε ένα μέταλλο μειώνει τη σχέση ανάμεσα στην διατομική δύναμη και τη μετατόπιση ή ότι αλλάζει είτε τις ελαστικές ιδιότητες είτε την επιφανειακή ενέργεια που προκύπτει από ένα τέτοιου είδους δεσμό. Το κυρίως πρόβλημα έγκειται στο γεγονός ότι η ποσότητα υδρογόνου που μπορεί να διαλυθεί σε ένα δοκίμιο για να μετρήσουμε τις ιδιότητες του όγκου του είναι αρκετές τάξεις μεγέθους χαμηλότερη από την ελάχιστη τιμή εκείνης που απαιτείται να συγκεντρωθεί στην πλαστικοποιημένη ζώνη της ρωγμής. Ενώ η θεωρία υποστηρίζει την επίδραση του υδρογόνου στους μεταλλικούς δεσμούς, τα αποτελέσματα περιορίζονται από τα μέσα που διαθέτουμε και από τις αναπόφευκτες υποθέσεις που πρέπει να γίνουν. Η θεωρητική στήριξη των επηρεαζόμενων από το υδρογόνο δεσμών μπορεί να χρησιμοποιηθεί και από τους τρεις μηχανισμούς ψαθυροποίησης από το υδρογόνο.

Οι άλλοι δύο μηχανισμοί ψαθυροποίησης από υδρογόνο στα μέταλλα, ανήκουν στην κατηγορία της επηρεαζόμενης από το υδρογόνο τοπικής πλαστικότητας (Hydrogen Affected Localized Plasticity, HALP). Ο Beachem πρώτος παρατήρησε ότι το υδρογόνο διεγείρει τους μηχανισμούς των διαταραχών που προσδίδουν τοπική μορφή στην πλαστική παραμόρφωση, ικανό να εκκινήσουν μηχανισμούς ρωγμάτωσης με υποκρίσιμη διάδοση της ρωγμής, με ταυτόχρονα ψαθυρά μακροσκοπικά χαρακτηριστικά [39].

9.7.2. ΠΡΟΚΛΗΣΗ ΔΙΑΤΑΡΑΧΩΝ ΕΞΑΙΤΙΑΣ ΤΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ (AIDE)

Σε αντίθεση με τον πρώτο μηχανισμό, ο Lynch [33-34] ισχυρίστηκε ότι η χαλάρωση των μεταλλικών δεσμών από το υδρογόνο, έχει σαν αποτέλεσμα την εκπομπή διαταραχών από τις επιφάνειες του άκρου της ρωγμής όπου και το υδρογόνο απορροφάται. Ο μηχανισμός αυτός, αποδίδει κυρίαρχο ρόλο στην διάδοση της ρωγμής εξαιτίας της παρουσίας υδρογόνου, εξαιτίας αυτής της συγκεντρωτικής έκλυσης διαταραχών, ακριβώς μπροστά από το άκρο της ρωγμής και κατά μήκος διασταυρούμενων επιπέδων, τα οποία ευνοούν γεωμετρικά την δημιουργία και την προώθηση ρωγμών με αιχμηρά ανοίγματα, παρά την άμβλυση του άκρου της ρωγμής, χαρακτηριστικό της απουσίας υδρογόνου. Κατά τη φόρτιση, η πλαστική παραμόρφωση ενεργοποιείται και μέσα στη πλαστική ζώνη της κορυφής της ρωγμής και μπορεί να έχει σαν αποτέλεσμα το σχηματισμό μικροκενών, με ή και χωρίς τη βοήθεια του υδρογόνου. Η συνένωση των κενών ενισχύει την προχώρηση της ρωγμής και συντηρεί μια αιχμηρή κορυφή ρωγμής, αλληλεπιδρώντας με τις έντονες ταινίες ολίσθησης από την έκλυση διαταραχής στο άκρο της ρωγμής. Η επιφάνεια της ρωγμής πρέπει να αντανακλά αυτή τη διαδικασία προχώρησης και να περιέχει χαρακτηριστικά έδρας παράλληλα με το επίπεδο που τέμνει τα επίπεδα ολίσθησης της κορυφής της ρωγμής, ενώ ταυτόχρονα, πρέπει να περιέχει μια υψηλή πυκνότητα από μικροκενά. Κενά θα εμφανιστούν με μέγεθος που είναι αρκετά μικρότερο σε σχέση με εκείνο που δημιουργείται από εγκλείσματα και μεγαλύτερα στοιχεία διασποράς ή κατακρημνίσματα κατά τη θραύση χωρίς υδρογόνο και AIDE. Οι έδρες μπορεί να είναι παράλληλες με επίπεδα με μικρό δείκτη για ορισμένες διατάξεις συμμετρικών επιπέδων ολίσθησης, αλλά και κατά μήκος επιπέδων με υψηλό δείκτη, εάν η κατάσταση του άκρου της ρωγμής δεν είναι ξεκάθαρη. Η περικρυσταλλική μορφή ρωγμάτωσης, είναι αποτέλεσμα επιλεκτικής προσρόφησης του υδρογόνου κατά μήκος της γραμμής τομής μεταξύ στο όριο του κόκκου και του μετώπου της ρωγμής, και, ίσως, να προέρχεται και από μια υψηλότερη πυκνότητα κατακρημνισμάτων που μπορεί να έχουν διαμορφωθεί κατά μήκος των ορίων των κόκκων [33]. Ο μηχανισμός αυτός αστοχίας ευνοείται περισσότερο στην περίπτωση της HEAC, ενώ θα μπορούσε να συμβεί και από την τοπική παρουσία υδρογόνου στην κορυφή μιας ρωγμής στην IHAC. Ο Beachem [39], πρότεινε ότι η βασική αλληλεπίδραση διαταραχών-υδρογόνου στους χάλυβες, προκαλεί την διευκόλυνση της κίνησης των διαταραχών ή δημιουργεί διαταραχές ολίσθησης ή και τα δύο, έχοντας σαν συνέπεια την χαλάρωση του πλέγματος. Μια συσσώρευση ικανής συγκέντρωσης υδρογόνου στο πλέγμα ακριβώς μπροστά από την κορυφή της ρωγμής θεωρείται ότι βοηθά την υπερισχύουσα διαδικασία παραμόρφωσης. Παρατηρώντας ομοιότητες ανάμεσα στην ρωγμάτωση από υδρογόνο (hydrogen assisted cracking, HAC), την εργοδιάβρωση (stress corrosion cracking, SCC) και την προκαλούμενη από προσρόφηση ψαθυροποίηση υγρού

μετάλλου σε διάφορα κράματα, ο Lynch [33] πρότεινε ότι η HAC συμπεριλαμβάνει προσρόφιση υδρογόνου στην κορυφή της ρωγμής. Στο μοντέλο του Lynch, το προσροφημένο υδρογόνο αναμένεται να κάνει πιο αδύναμους τους δεσμούς μεταξύ των ατόμων, διευκολύνοντας, έτσι, την δημιουργία εστιών διαταραχών στην κορυφή της ρωγμής. Το μοντέλο αυτό είναι παρόμοιο με αυτό του Beachem αλλά διαφέρει ως προς το σημείο που επιδρά το υδρογόνο.

Τα στοιχεία που αποδεικνύουν το μηχανισμό αυτό είναι κυρίως θραυσματογραφικά [33,39]. Ειδικά, η γεωμετρία της ενδοκρυσταλλικής θραύσης, κυρίως κατά μήκος επιπέδων με χαμηλούς δείκτες που τέμνουν ενεργά συστήματα ολίσθησης και της διασταύρωσής τους με το μέτωπο της ρωγμής σε μονοκρυσταλλικά κράματα Al και Fe-Si, φαίνεται ότι υποστηρίζει τον μηχανισμό αστοχίας από AIDE. Αντίστοιχα, στην αστοχία με μηχανισμό HEAC σε πολλά κραματικά συστήματα και σε πολυκρυσταλλικές δομές, παρατηρήθηκε υψηλή συγκέντρωση από μικρές ζάρες (dimples) στην επιφάνεια των δημιουργούμενων εδρών σε περικρυσταλλική θραύση. Τα χαρακτηριστικά αυτά του παραπάνω μηχανισμού είναι παρόμοια με εκείνα που προέρχονται από την ψαθυροποίηση υγρού μετάλλου (liquid metal embrittlement, LME), ο μηχανισμός της οποίας είναι αυστηρά περιορισμένος από τον μηχανισμό ρωγμάτωσης επιφάνειας, σε συνέπεια με το μηχανισμό AIDE. Καθώς παρόμοια χαρακτηριστικά θραύσης αναφέρονται τόσο στην HEAC όσο και στην LME, προκύπτει το συμπέρασμα ότι και ο μηχανισμός της AIDE θα λειτουργεί μόνο στην επιφάνεια της ρωγμής [34]. Τρίτον, ο Lynch υποστηρίζει ότι ο πολύ γρήγορος ρυθμός διάδοσης της ρωγμής da/dt που αναφέρθηκε στην ρωγμάτωση κατά HEAC σε υψηλής αντοχής κράματα εξηγείται μόνο με την ψαθυροποίηση της επιφάνειας, όπως περιγράφεται στον μηχανισμό AIDE, σε αντίθεση με την HEDE, όπου οι περιοχές που έχουν πάθει ζημιά από το υδρογόνο βρίσκονται μέσα στην ζώνη πλαστικοποίησης της θραύσης μπροστά από την κορυφή της ρωγμής. Επιπλέον υπάρχουν ατομιστικοί υπολογισμοί που δείχνουν ότι η λύση της συνοχής των ατομικών δεσμών λόγω του υδρογόνου μπορούν να υποστηρίξουν και το μηχανισμό της AIDE και τον μηχανισμό της HEDE [42].

Ο μηχανισμός της AIDE αμφισβητείται εξαιτίας της αδυναμίας των αποδεικτικών στοιχείων. Η δομή μιας ολίσθησης στην περιοχή της κορυφής της ρωγμής σε ένα μέταλλο εκτεθειμένο στο υδρογόνο, δεν έχει χαρακτηριστεί ποτέ μέχρι σήμερα ικανοποιητικά έτσι ώστε να προκύπτει εκπομπή διαταραχών οφειλόμενη στο υδρογόνο και η σχετική με αυτή επέκταση της γεωμετρίας της ρωγμής. Τα πολυκρυσταλλικά κράματα υψηλής αντοχής ενισχύονται από ένα σύνθετο δίκτυο από πολύ πυκνά φράγματα στην κίνηση των διαταραχών, τα οποία θα πρέπει να παρέχουν ικανοποιητική αντίσταση έτσι ώστε να καταπνίξουν οποιαδήποτε εκπομπή διαταραχών από το άκρο μιας ρωγμής. Η περικρυσταλλική θραύση είναι χαρακτηριστική της IHAC και της HEAC, όμως η AIDE δεν παρέχει μια ξεκάθαρη εξήγηση γιατί η μορφή θραύσης είναι η επικρατούσα, εκτός από την

ενίσχυση των κενών σε μικρή κλίμακα. Η παρουσία πολύ μικρών κενών σε επιφάνειες ενδοκρυσταλλικής θραύσης εξαιτίας HEAC και LME είναι αμφιλεγόμενη. Εκείνοι που υποστηρίζουν την HEDE αποσιωπούν την ύπαρξη μιας οργανωμένης δομής κενών στην επιφάνεια της θραύσης. Το αρχικό επιχείρημα ότι τα μικρά, ρηχά κενά θα μπορούσαν να διερευνηθούν μόνο με τη χρήση TME (transmission electron microscopy), έχει καταρριφθεί από τις σύγχρονες μεθόδους SEM. Ρηχά μικροκενά με διάμετρο από 0.02–0.04 μm θα έπρεπε να ξεδιαλύνονται με τη μέθοδο αυτή. Όμως δεν υπήρξε καμιά απόδειξη μιας οργανωμένης δομής στην επιφάνεια της θραύσης, με χαρακτηριστικό την ύπαρξη ρηχών μικροκενών. Ενώ είναι προφανές ότι χρειάζονται επιπλέον στοιχεία που να έχουν προκύψει από συστηματική παρατήρηση, δεν έχουν αναφερθεί ευρέως επιφάνειες τυπικές του μηχανισμού της AIDE. Το επιχείρημα ότι μόνο η AIDE μπορεί να εξηγήσει τους αυξημένους ρυθμούς της διάδοσης της ρωγμής καταρρίπτεται από την ανάλυση της διάχυσης του υδρογόνου, από την επιφάνεια της κορυφής της ρωγμής στα σημεία αστοχίας στη ζώνη πλαστικοποίησης της θραύσης .

9.7.3. ΟΦΕΙΛΟΜΕΝΗ ΣΤΟ ΥΔΡΟΓΟΝΟ ΤΟΠΙΚΗ ΠΛΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑ (HELP)

Ο Birnbaum και οι συνεργάτες του πρότειναν ότι το διαλυμένο υδρογόνο ενισχύει την κινητικότητα των διαταραχών, έχοντας σαν αποτέλεσμα μια ακραία τοπική συγκέντρωση των διαταραχών, οι οποίες είναι ικανές να δημιουργήσουν υποκρίσιμη μεγέθυνση της ρωγμής, που, μακροσκοπικά, μπορεί να θεωρηθεί ψαθυρή [38,43]. Το αποτέλεσμα αυτό έχει αναφερθεί σε υψηλής αντοχής κράματα αλουμινίου, σε καθαρό νικέλιο, σε καθαρό σίδηρο, σε ανοξειδωτους χάλυβες, και σε μονής φάσης α-Ti. Ο μηχανισμός HELP διαφέρει από εκείνον της AIDE στο ότι η κινητικότητα των διαταραχών ενισχύεται λόγω της συγκέντρωσης του υδρογόνου γύρω από πυρήνες διαταραχών, έχοντας σαν αποτέλεσμα την μείωση της ελαστικής ενέργειας σε σημεία αλληλεπίδρασης ανάμεσα σε κινούμενες διαταραχές και σε μια πληθώρα από εμπόδια [43-44]. Καθώς το υδρογόνο μειώνει την ενέργεια αλληλεπίδρασης, η απαιτούμενη τάση για την κίνηση των διαταραχών μειώνεται και αυτή με αποτέλεσμα να ενισχυθεί η πλαστικότητα. Σύμφωνα με τη θεώρηση αυτή η παρουσία του υδρογόνου σε στερεά διαλύματα, μειώνει τα εμπόδια στην κίνηση των διαταραχών και άρα αυξάνει το ποσοστό παραμόρφωσης που συμβαίνει σε μια τοπική περιοχή ακριβώς δίπλα στην επιφάνεια της θραύσης. Αυτή η οφειλόμενη στο υδρογόνο τοπική πλαστικότητα αποδίδεται στην παρουσία της ατμόσφαιρας υδρογόνου γύρω από τις διαταραχές, η οποία απομονώνει την περιοχή αυτή και εμποδίζει την αλληλεπίδρασή της με άλλα ελαστικά κέντρα όπως άλλες διαταραχές, μεμονωμένα άτομα, κτλ. Αν και ο μηχανισμός αυτός υποστηρίζει ότι η διαδικασία της θραύσης ξεκινάει από μια τοπική πλαστική αστοχία σε μικροσκοπικό επίπεδο, η ψαθυροποίηση εμφανίζεται μακροσκοπικά μειώνοντας την

ολκιμότητα, όπως στην περίπτωση μιας δοκιμής εφελκυσμού. Έχει αναφερθεί ο μηχανισμός αστοχίας με τον τρόπο αυτό σε μια ποικιλία από υλικά με διαφορετικά κρυσταλλικά πλέγματα και έχει επιβεβαιωθεί ότι ο μηχανισμός αυτός μπορεί να εξηγήσει γενικά την επίδραση του υδρογόνου στην παραμόρφωση (τόσο στην ελαστική όσο και στην πλαστική) και στη θραύση. Τα πρώτα στοιχεία που ενισχύουν το μηχανισμό αυτό είναι η επί τόπου παρατήρηση δοκιμίων σε υψηλής τάσης ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, τα οποία έχουν υποστεί πλαστική παραμόρφωση κατά την έκθεσή τους είτε σε κενό είτε σε υδρογόνο [43]. Τέτοιου είδους παρατηρήσεις αποκάλυψαν ένα αυξημένο αριθμό από συσσωρευμένες διαταραχές, καθώς και έναρξη της κίνησης των διαταραχών, εξαιτίας της παρουσίας του υδρογόνου στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο.

Παρόμοια πλαστική παραμόρφωση εμφανίζεται και στην διάδοση ρωγμής στο TEM Όμως τέτοιου είδους διάδοση συνέβη σε μικρότερες εφαρμοζόμενες τάσεις με παρουσία του υδρογόνου. Για παράδειγμα μια ανενεργή ρωγμή, σχηματισμένη σε περιβάλλον κενού, άρχισε να μεγαλώνει μετά από την προσθήκη υδρογόνου στο μικροσκόπιο. Αυτές οι ρωγμές διαδίδονται κατά μήκος ενός ορίου κόκκου και μέσα στον χώρο του πλέγματος που βρισκόταν δίπλα στο όριο, με το τελευταίο να υπερισχύει όταν ακαθαρσίες όπως S και Ni ήταν παρούσες για να ενισχύσουν την δράση του υδρογόνου. Μελέτες για την επίδραση του υδρογόνου σε δοκίμια μεγαλύτερου όγκου έδειξαν μειωμένη τάση ροής αυξημένη χαλάρωση τάσεων και διαφοροποιημένη ευαισθησία στο ρυθμό επιβαλλόμενης παραμόρφωσης εξαιτίας του διαλυμένου υδρογόνου. Ο μηχανισμός HELP αμφισβητείται εξαιτίας της έλλειψης επιπλέον αποδεικτικών στοιχείων. Οι μελέτες με χρήση TEM χρησιμοποιούσαν ένα λεπτό φύλλο (<200 nm) με το πολύ δύο διαστάσεων εντατική κατάσταση και ικανοποιητική πιθανότητα επίδρασης της επιφάνειας στην κίνηση των διαταραχών. Η επίδραση από την επιφάνεια του δοκιμίου μπορεί να γίνει ακόμα μεγαλύτερη από τη μεγάλη διαφυγή του υδρογόνου, η οποία προέρχεται από τη διάσπαση του μοριακού υδρογόνου από τη δέσμη ηλεκτρονίων μέσα στο μικροσκόπιο, και που είναι ικανή να μειώσει τα οξειδία της επιφάνειας και να οξειδώσει το διάλυμα σκλήρυνσης όπως ο άνθρακας και το οξυγόνο. Οι αλλαγές αυτές, και όχι η αλληλεπίδραση μεταξύ υδρογόνου και πυρήνα των διαταραχών, μπορεί να είναι υπεύθυνες για την παρατηρούμενη πλαστικότητα και άρα να συμβαίνουν μόνο στο λεπτό δοκίμιο. Δεν έχουν γίνει εκτεταμένες έρευνες για σύνθετες μικροδομές με πολλαπλά εμπόδια και πολύ μικρές αποστάσεις ολίσθησης, χαρακτηριστικά τυπικά των κραμάτων υψηλής αντοχής. Η γεωμετρία της ροής σε τέτοιου είδους υψηλής αντοχής μικροδομές δεν έχει αναπτυχθεί. Η μοντελοποίηση της κινητικότητας των διαταραχών δεν συμπεριλαμβάνει την επίδραση της οπισθέλκουσας του υδρογόνου στο μέτωπο κίνησης των διαταραχών.

9.4.4.ΒΑΣΙΚΕΣ ΔΟΜΕΣ ΣΤΙΣ ΟΠΟΙΕΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΝΟΝΤΑΙ ΤΑ ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΥΔΡΙΔΙΑ

Τα συστήματα με μεταλλικά υδρίδια που εξετάζονται σήμερα μπορούν να χωριστούν σε τέσσερις κατηγορίες, που ονομάζονται : AB_5 , AB_2 , AB και συστατικά του

Mg [7]:

- ✓ **$AB_5= 477$ στοιχεία:** Αυτή η οικογένεια βασίζεται κυρίως στην εξαγωνική κρυσταλλική δομή. Ως Α χρησιμοποιείται κυρίως La ή Ce [45].

- ✓ **$AB_2= 625$ στοιχεία:** Αυτή η οικογένεια βασίζεται σε δύο κρυσταλλικές δομές, την εξαγωνική και την κυβική. Τα στοιχεία Α ανήκουν κυρίως στην ομάδα IVA του περιοδικού πίνακα (Ti, Zr κτλ) καθώς και σε σειρές σπάνιων γαιών. Τα στοιχεία Β είναι μεταβατικά και μη μέταλλα (κυρίως V, Cr, Mn, Fe) [45]. Αναφέρεται γενικά ότι έχουν μικρά πλατό ισορροπίας και μεγάλο συντελεστή κλίσης (διάγραμμα Vant'Hoff). Ένα από τα βασικότερα προβλήματα είναι η παραγωγή τέτοιων κραμάτων, λόγω των υψηλών θερμοκρασιών τήξης (κυρίως λόγω της παρουσίας του Ti, Zr και του Cr).

- ✓ **$AB= 179$ στοιχεία**
- ✓ **Υλικά Mg=375 στοιχεία**

Πίνακας 1.: Τα βασικότερα υδριδικά κράματα και οι ιδιότητες τους [46]:

Τύποι κραμάτων	Ποσότητα H ₂ που απορροφάται H/M - Wt %	Κινητική	Υστέρηση	Αντίσταση σε δηλητηρίαση	Κόστος
AB ₅ Π.χ. LaNi ₅ LaCO ₅ CeCO ₅	1.0 πάνω από 1.5 1.4% με μέγιστο 1.9 %	Ταχεία, της τάξης των μερικών δευτερολέπτων	Μέτρια υστέρηση σε χαμηλές θερμοκρασίες	Καλή αντίσταση στην δηλητηρίαση από το H ₂ O και το O ₂ . Επιρρεπή στη δηλητηρίαση	Αρκετά υψηλό κυρίως λόγω του κόστους του La και του Ni
AB Π.χ. FeTi ZrNi TiA	1.0 1.8 % μέγιστο	Μέτρια κινητική	Υστέρηση στο FeTi	Ασθενής αντίσταση στην δηλητηρίαση, κυρίως για το FeTi	Συγκριτικά μικρό κόστος
AB ₂ Π.χ. ZrV ₂ ZrCr ₂ LaNi ₂	Από 1 μέχρι 2 Από 1.5 % μέχρι 2.0 %	Ταχεία κινητική	Μικρή και μέτρια υστέρηση	Δεν υπάρχει καταγραφή για προβλήματα δηλητηρίασης	Αρκετά υψηλό κόστος κυρίως λόγω του Zr
Υλικά τύπου Mg Π.χ. Mg Mg ₂ Ni Mg ₂ Cu	1.3 με πάνω από 2 Από 3.5 % μέχρι 6.7 %	Αργή κινητική	Δεν έχει καταγραφεί υστέρηση	Επιρρεπή στη δηλητηρίαση από το CO, το H ₂ O, το O ₂ κτλ	Συγκριτικά μικρό κόστος λόγω του υψηλού περιεχομένου σε Mg

Ιδιαίτερα για τους τύπους κραμάτων AB_5 και AB_2 , επιπλέον χαρακτηριστικά παρουσιάζονται παρακάτω:

Πίνακας 2.: Χαρακτηριστικά των κραμάτων τύπου AB_5 και AB_2 [47]:

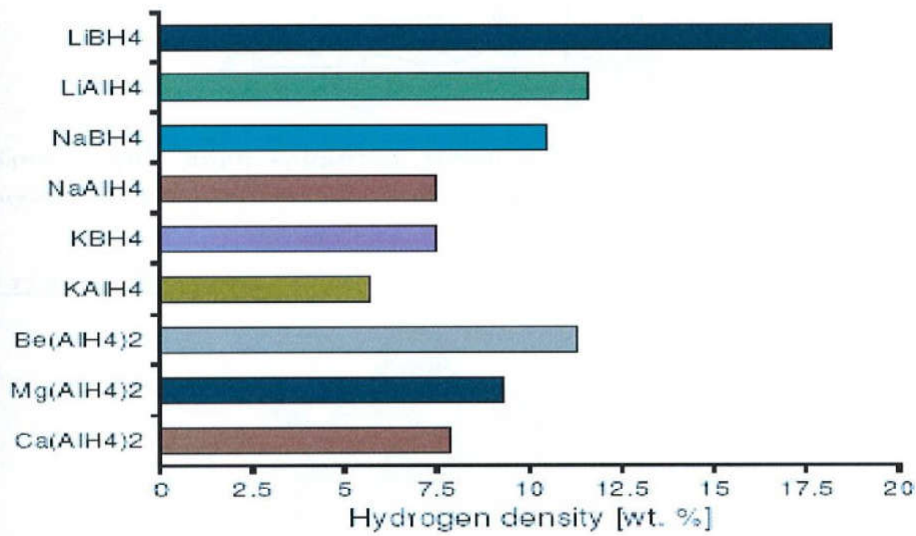
Τύπος κράματος	AB_5	AB_2
Τυπική Χημική Σύσταση	Ni-Al	Ti-Zr-Cr-Fe
Εύρος Πλάτους	Άριστο	Καλό
Υστέρηση	Καλή	Καλή
Θερμοκρασία Λειτουργίας	0 - 800 °C	30 - 1600 °C

Επιπλέον, υπάρχουν και τέσσερις άλλες κατηγορίες στις οποίες διαχωρίζονται τα συστήματα με μεταλλικά υδρίδια [47]:

- ✓ **$A_2B= 122$ στοιχεία:** (π.χ. Mg_2Ni , Mg_2Co , Zr_2Fe)
- ✓ **Σύνθετα υλικά= 234 στοιχεία:** Τα σύνθετα υδρίδια περιέχουν τυπικά καλά καθορισμένα MHX , με το υδρογόνο να είναι το πιο ηλεκτραρνητικό στοιχείο. Αρκετά από αυτά έχουν υψηλή πυκνότητα υδρογόνου κατά μάζα, π.χ. 7.5 % κατά βάρος H στο $NaAlH_4$, 9.3 % κατά βάρος στο $Mg(AlH_4)_2$ και 10.6 % κατά βάρος στο $LiAlH_4$ [48]. Τα σύνθετα υδρίδια, κάποιες φορές αποκαλούνται χημικά υδρίδια. Τα σύνθετα υδρίδια του αλουμινίου θεωρούνται ελκυστικά ως συστατικά αποθήκευσης του υδρογόνου, λόγω του υψηλού περιεχομένου τους σε υδρογόνο. Ωστόσο, η εφαρμογή τους μέχρι τώρα δεν ήταν πρακτική, κυρίως λόγω των δυσκολιών στο να αντιστραφεί η αντίδραση απελευθέρωσης του υδρογόνου. Μελέτες που αφορούν τα σύνθετα υδρίδια του αλουμινίου έχουν περιοριστεί κυρίως σε αυτά του καλίου και του λιθίου. Πέρα από τα υδρίδια του αλουμινίου, υπάρχει η οικογένεια των βόρο-υδριδίων που παρουσιάζει μεγάλη αποθηκευτική ικανότητα υδρογόνου. Τα βόρο-υδρίδια ποικίλουν σε περιεκτικότητα υδρογόνου, με μέγιστο 20,8 % κατά βάρος για το $Be(BH_4)_2$, το οποίο βέβαια είναι τοξικό.
- ✓ **Άλλες διαμεταλλικές ενώσεις= 431 στοιχεία**
- ✓ **Στερεά διαλύματα= 263 στοιχεία:** Τα μεταλλικά υδρίδια με τη μορφή στερεών διαλυμάτων, επιδεικνύουν πυκνότητες υδρογόνου κοντά σε αυτές του υγρού

υδρογόνου, και επιπλέον παρέχουν έναν ασφαλή και αποδοτικό τρόπο αποθήκευσης του υδρογόνου.

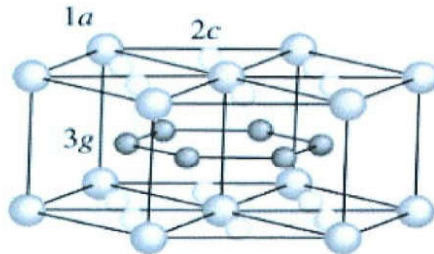
Παρακάτω παρουσιάζεται ένα γράφημα το οποίο δείχνει την πυκνότητα του υδρογόνου που αποθηκεύεται σε διάφορα σύνθετα υδρίδια [49]:



Εικόνα 18.: Θεωρητική πυκνότητα υδρογόνου για συγκεκριμένα σύνθετα υδρίδια. (Η καταγεγραμμένη πυκνότητα αφορά την απελευθέρωση όλου του H₂).

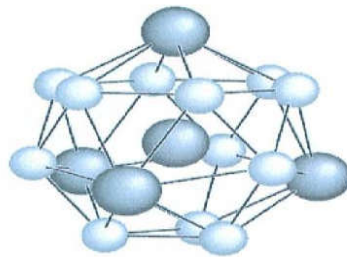
Σχηματικά οι παραπάνω δομές παρουσιάζονται ως εξής:

✓ Δομή τύπου AB_5 :



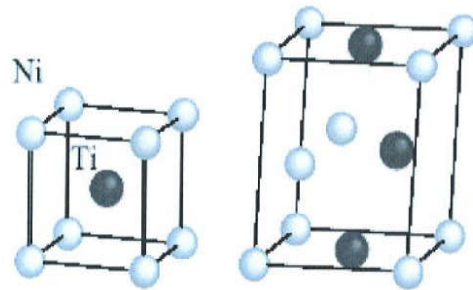
Εικόνα 19.: Κρυσταλλική δομή κραμάτων τύπου AB_5 ($CaCu_5$). Τα μικρά και τα μεγάλα άτομα αντιστοιχούν στα άτομα A και B, αντίστοιχα[13].

✓ Δομή τύπου AB_2 :

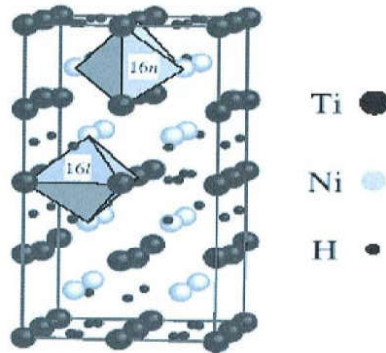


Εικόνα 20.: Κατάταξη του ατόμου A στην φάση Laves (αριθμός συνδιάταξης=16). Οι μεγάλες και οι μικρές σφαίρες αντιπροσωπεύουν τα άτομα A και B αντίστοιχα[13].

✓ Δομή τύπου AB και του υδρογονωμένου του:



Εικόνα 21.: Κρυσταλλική δομή του κυβικού TiNi (ωστενίτης) και του μονοφασικού TiNi[13].

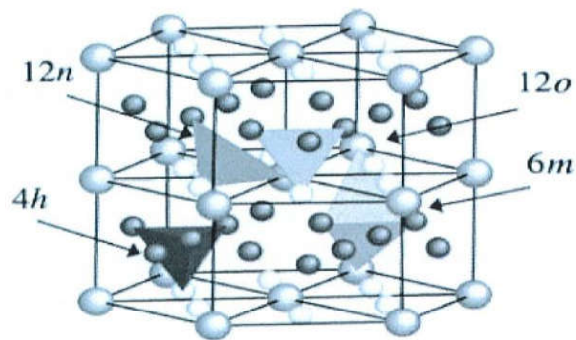


Εικόνα 22.: Κρυσταλλική δομή της ένωσης TiNiH. Οι δυο οκταεδρικές θέσεις που καταλήφθηκαν από το υδρογόνο είναι εμφανείς [13].

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).



Εικόνα 23.: 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].

Η δομή των φάσεων AB_2 είναι σχετικά απλές διαμεταλλικές ενώσεις που περιλαμβάνουν δύο διαφορετικές μονάδες A και B στο πλέγμα τους. Για τα A και B υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός συνδυασμών μεταξύ των μετάλλων οποιασδήποτε θέσης στον Περιοδικό Πίνακα. Από κρυσταλλογραφική άποψη κρυσταλλώνονται ακολουθώντας έναν από τους τρεις κατωτέρω αναφερόμενους τύπους δομής $MgZn_2$ (C14-εξαγωνικό), $MgCu_2$ (C15-κυβικό) και $MgNi_2$ (C36-εξαγωνικό).

Πίνακας 3.: Θέσεις που καταλαμβάνουν τα άτομα στις δομές τύπου $MgCu_2$ και $MgZn_2$ [13].

MgCu ₂ , Fd3m				
Atom	Site	x	y	z
A	8a	1/8	1/8	1/8
B	16d	1/2	1/2	1/2
MgZn ₂ (C14), P6 ₃ /mmc				
Atom	Site	x	y	z
A	4f	1/3	2/3	Z= 1/16
B	2a	0	0	0
B	6h	X= -1/6	2x	1/4

Οι οικογένειες των διαμεταλλικών ενώσεων που απορρυθμίζονται στον Πίνακα είναι ενδιαφέρουσες για την αποθήκευση υδρογόνου. Όλες αποτελούνται από ένα στοιχείο με υψηλή τάση προς ένωση με το υδρογόνο, στοιχείο Α και από ένα με χαμηλή τάση, στοιχείο Β. Το τελευταίο είναι συχνά κατά ένα μέρος το Νί, δεδομένου ότι είναι ένας άριστος καταλύτης για το διαχωρισμό υδρογόνου. Ένα από τα πιο ενδιαφέροντα χαρακτηριστικά γνωρίσματα των μεταλλικών υδριδίων είναι η εξαιρετικά υψηλή ογκομετρική πυκνότητα από τα άτομα υδρογόνου τα οποία βρίσκονται παρόντα στο πλέγμα που τα ‘υποδέχεται’. Τα μεταλλικά υδρίδια μπορούν να φθάσουν σε μια ογκομετρική πυκνότητα υδρογόνου 115. Τα περισσότερα μεταλλικά υδρίδια απορροφούν το υδρογόνο μέχρι μια αναλογία υδρογόνου-μετάλλου $H/M = 2$ [28].

Πίνακας 4.:Οι πιο σημαντικές οικογένειες διαμεταλλικών υλικών, το πρωτότυπο και η δομή τους

Intermetallic compound	Prototype	Structure
AB_5	$LaNi_5$	Haucke phases, hexagonal
AB_2	$ZrV_2, ZrMn_2, TiMn_2$	Laves phase, hexagonal or cubic
AB_3	$CeNi_3, YFe_3$	Hexagonal, $PuNi_3$ -typ
A_2B_7	Y_2Ni_7, Th_2Fe_7	Hexagonal, Ce_2Ni_7 -typ
A_6B_{23}	Y_6Fe_{23}	Cubic, Th_6Mn_{23} -typ
AB	$TiFe, ZrNi$	Cubic, CsCl-or CrB-typ
A_2B	Mg_2Ni, Ti_2Ni	Cubic, $MoSi_2$ -or Ti_2Ni -typ

10. ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΥΔΡΙΔΙΑ ΤΥΠΟΥ AB₂

Οι διαμεταλλικές ενώσεις τύπου AB₂ μπορούν γενικά να αποθηκεύσουν 1.5-2.0 wt % υδρογόνο με ταχείες κινητικές ενώ η σταθερότητα των υδριδίων που δημιουργούνται διαφέρει ανάλογα με το υλικό της ένωσης [46]. Έχουν ταχεία κινητική και μικρή-μέτρια υστέρηση γι' αυτό και προτιμώνται. Δεν υπάρχει καταγραφή για προβλήματα δηλητηρίασης και το κόστος τους είναι αρκετά υψηλό λόγω κυρίως λόγω του Zr.

Τα μεταλλικά υδρίδια τύπου AB₂ χωρίζονται σε κατηγορίες ανάλογα με την κρυσταλλική δομή τους. Συγκεκριμένα οι κύριες κατηγορίες που κρυσταλλώνονται είναι οι:

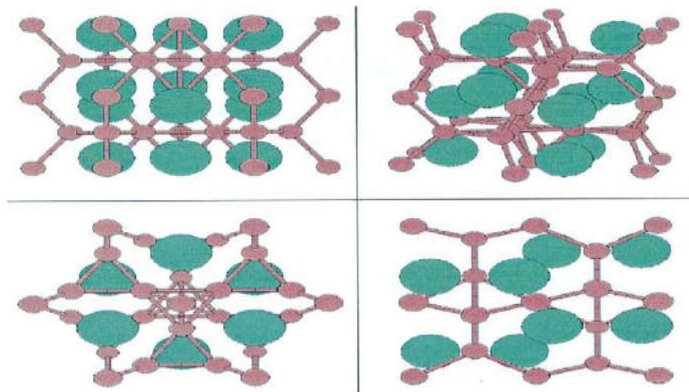
- ✓ C14
- ✓ C15
- ✓ C36 Laves φάσεις
- ✓ δομές bcc.

Αναλυτικότερα:

- ✓ Η C14 κρυσταλλική δομή είναι εξαγωνική. Η πιο χαρακτηριστική ένωση αυτής της κρυσταλλικής δομής είναι η **MgZn₂**.

Πίνακας 5.: Θέσεις που καταλαμβάνει κάθε στοιχείο της ένωσης MgZn₂ [30].

Χημική ένωση	MgZn ₂
Κατηγορία	P6 ₃ /mmc
Διάσταση κελιών	a= 5.18Å, c= 8.52Å
Θέση ατόμων	Mg in (4f) 3m (1/3, 2/3, z); (2/3, 1/3, \bar{z}) (2/3, 1/3, 1/2+z) (1/3, 2/3, 1/2-z) Zn in (2a) 3m (0, 0, 0); (0,0, 1/2); (x, 2x, 1/4); (2 \bar{x} , \bar{x} , 1/4); (x, \bar{x} , 1/4) Zn in (6h) mm2 (\bar{x} , 2 \bar{x} , 3/4); (2x, x, 3/4); (\bar{x} , x, 3/4)
	x= 0.833

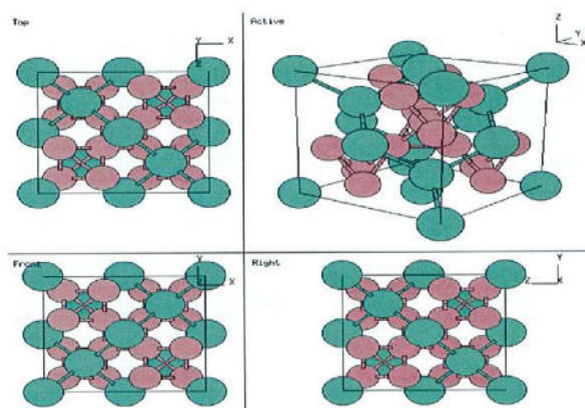


Εικόνα 24.: Γραφική απεικόνιση της C14 κρυσταλλικής δομής [33].

- ✓ Η C15 κρυσταλλική δομή είναι κυβική. Η πιο χαρακτηριστική ένωση αυτή της κρυσταλλικής δομής είναι η **MgCu₂** [30].

Πίνακας 6.: Θέση που καταλαμβάνει κάθε στοιχείο της ένωσης MgCu₂ [30] .

Χημική ένωση	MgCu ₂ .
Κατηγορία	Fd $\bar{3}m$
Διάσταση κελιών	a= 7.05Å
Θέση ατόμων	Mg in (8a) $\bar{4}3m$ (0, 0, 0); (3/4, 1/4, 3/4) +F Cu in (16d) $\bar{3}m$ (5/8, 5/8, 5/8); (3/8, 7/8, 1/8); (7/8, 1/8, 3/8); (1/8, 3/8, 7/8)+F

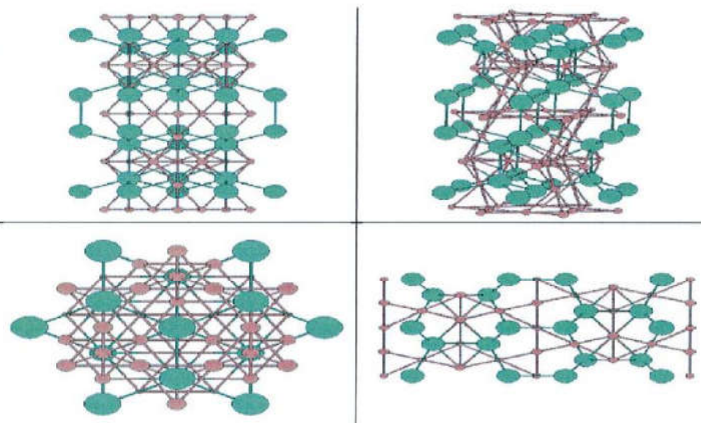


Εικόνα 25.: Γραφική απεικόνιση της C15 κρυσταλλικής μορφής [33].

- ✓ Η κρυσταλλική δομή C36 είναι εξαγωνική. Η πιο χαρακτηριστική ένωση αυτή της κρυσταλλικής δομής είναι η **MgNi₂** [32].

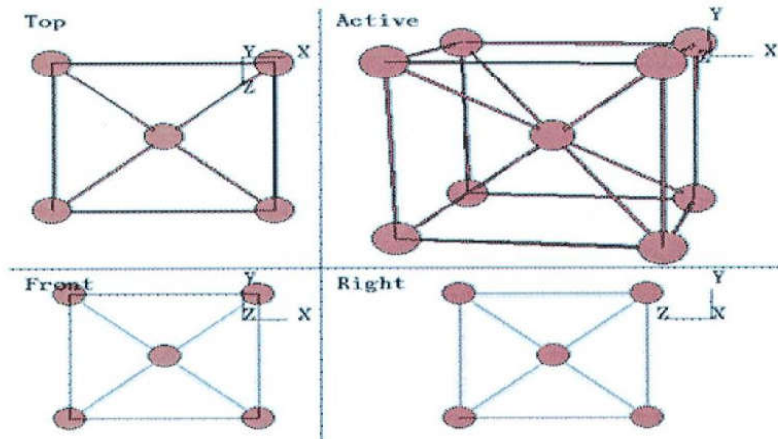
Πίνακας 7.: Θέση που καταλαμβάνει κάθε στοιχείο της ένωσης MgNi₂[32].

Χημική ένωση	MgNi ₂
Κατηγορία	P6 ₃ /mmc
Διάσταση κελιών	a= 0.4815Å c= 1.580Å
Θέση ατόμων	<p>Mg in (4e) (0, 0,z);(0, 0, -z);(0, 0, 1/2 +z) (0, 0, 1/2+z); (0, 0, 1/2-z)</p> <p>Mg in (4f) (1/3, 2/3, \tilde{z}); (2/3, 1/3, $-\tilde{z}$); (2/3,1/3,1/2+\tilde{z}) (1/3,2/3,1/2+\tilde{z});</p> <p>Ni in (4f) (1/3, 2/3, z);(2/3, 1/3,-z) (2/3, 1/3, 1/2+z); (1/3, 2/3, 1/2-z)</p> <p>Ni in (6g) (1/2, 0, 0); (0,1/2,0); (1/2, 1/2, 0) (1/2, 0, 1/2); (0, 1/2, 1/2); (1/2, 1/2, 1/2)</p> <p>Ni in (6h) (x, 2x, 1/4); (-2x,-x, 1/4); (x, -x, 1/4) (-x, -2x, 3/4); (2x, x, 3/4); (-x, x, 3/4)</p>



Εικόνα 26.:Γραφική απεικόνιση της C36 κρυσταλλικής μορφής [33].

- ✓ Η κρυσταλλική δομή κυβικού χωροκεντρομένου (bcc) στην οποία τα άτομα τοποθετούνται στις κορυφές της στοιχειώδους κυβικής κυψελίδας καθώς και στο κέντρο της κυψελίδας. Χαρακτηριστική ένωση αυτής της δομής είναι η ‘The Body Centered Cubic’ [31].



Εικόνα 27.: Γραφική απεικόνιση της BCC κρυσταλλικής μορφής [33]

Πίνακας 8.: Θέση που καταλαμβάνει κάθε στοιχείο της ένωσης W

Χημική ένωση	W
Κατηγορία	$Im\bar{3}m$
Θέση ατόμων	0 0 0 (2a)

10.1. Ο ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗΣ ΤΗΣ ΕΝΩΣΗΣ ΤΥΠΟΥ $AB_2(ZrCr_2)$

Σχεδιασμός-μηχανισμός διαδικασίας ενεργοποίησης-υδρογόνωσης της ένωσης $ZrCr_2$.

Βρέθηκε ότι η θερμοκρασία υδρογόνωσης της παραπάνω ένωσης είναι 303 K και το εύρος πιέσεων 10^{-8} bar. Τα βήματα του μηχανισμού ενεργοποίησης της υδρογόνωσης είναι τα ακόλουθα:

1. Ο χώρος στον οποίο βρίσκεται το διαμεταλλικό υλικό αντλείται μέχρι να γίνει η πίεση στο εσωτερικό περίπου 10^{-2} mbar με μια απλή μηχανική αντλία.
2. Σταματάμε την άντληση και 'φορτώνουμε' το χώρο του container με 5 mbar καθαρό υδρογόνο (99.999 % και καλύτερο αν βρούμε) στη θερμοκρασία δωματίου.
3. Κλείνουμε την παροχή υδρογόνο και αντλούμε πάλι το container ώστε να ολοκληρωθεί ο πρώτος κύκλος ξεπλύματος.
4. Επαναλαμβάνουμε τη 'φόρτωση' με 5 bar υδρογόνο
5. Αντλούμε το υδρογόνο με τη μηχανική αντλία μέχρι η πίεση να πάει στα 10^{-2} bar – 2^ο ξέπλυμα.
6. Θερμαίνουμε το container σε ένα φούρνο που το τοποθετούμε στους 100-380 °C ενώ συνεχίζουμε να αντλούμε το υδρογόνο που 'βγαίνει' από το διαμεταλλικό υλικό M και διάφορα άλλα αέρια (που μόλυναν το υλικό) όπως υδρατμούς (H_2O), για περίπου 4 ώρες.
7. Κλείνουμε την αντλία και 'φορτώνουμε' σε εκείνη τη θερμοκρασία με περίπου 5 bar υδρογόνου και αφήνουμε το σύστημα για όσο χρόνο χρειαστεί ώστε να ισορροπήσει.
8. Αντλούμε- 3^ο ξέπλυμα.
9. Επαναλαμβάνουμε τη 'φόρτωση' με υδρογόνο και την άντληση- 4^ο ξέπλυμα.
10. Μετά την εφαρμογή της κατάλληλης πίεσης (πλατό πίεσης απορρόφησης που στην περίπτωση μας είναι 10^{-8} bar) ψύχουμε το σύστημα-container $ZrCr_2$ στη θερμοκρασία δωματίου.
11. Αντλούμε και μετά εφαρμόζουμε 20-30 bar πίεσης υδρογόνου στη θερμοκρασία που επιθυμούμε να υδρογονώσουμε το υλικό -μεταλλικό υδρίδιο όπου για το $ZrCr_2$ είναι 303 K.

11. ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΚΑΙ ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗΣ ΕΝΟΣ ΥΛΙΚΟΥ

Οι διατάξεις του εργαστηρίου που χρησιμοποιήθηκαν για το πείραμα είναι:

- ✓ Κώδωνας
- ✓ Ζυγός
- ✓ Τήξη με βολταϊκό τόξο (arc melting)
- ✓ Πλανητικός σφαιρόμυλος (ball-milling)
- ✓ Σύστημα υδρογόνωσης

Την πειραματική διαδικασία τη χωρίζουμε σε τέσσερις βασικές κατηγορίες:

1. Επιλογή στοιχειομετρίας
2. Διεργασία Σύνθεσης
3. Ενεργοποίηση-υδρογόνωση του υλικού
4. Μελέτη και Χαρακτηρισμός

11.1. ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ – ΣΤΟΙΧΕΙΟΜΕΤΡΙΑ

Αρχικά υπολογίζουμε τη στοιχειομετρία των διαμεταλλικών ενώσεών μας. Τα αρχικά υλικά που χρησιμοποιήσαμε είναι τα εξής: Zr, Ti, Cr, V, Ni τα οποία τα προμηθευτήκαμε από την εταιρία Alfa Aesar. Στην Εικόνα 28 απεικονίζεται ένας κώδωνας ο οποίος χρησιμοποιείται για τη φύλαξη και την προστασία των πρώτων υλών σε συνθήκες αδρανούς ατμόσφαιρας.



Εικόνα 28.:Κώδωνας για τη φύλαξη των πρώτων υλών σε συνθήκες αδρανούς ατμόσφαιρας

Η στοιχειομετρία υπολογίστηκε για δείγμα 2 gr Τα ατομικά και μοριακά βάρη τα υπολογίζουμε από τον περιοδικό πίνακα [50]. Έτσι τα ατομικά βάρη των παραπάνω στοιχείων είναι:

- ✓ Zr: 91.224
- ✓ Cr: 51.996
- ✓ Ti: 47.867
- ✓ V: 50.9415
- ✓ Ni: 58.693

Αρχικά υπολογίζουμε το μοριακό βάρος της ένωσης $Zr_{0.7}Ti_{0.3}Cr_{0.8}V_{0.8}Ni_{0.4}$:

$$M.B_{ένωσης} = AB_{Zr} \cdot 0.7 + AB_{Ti} \cdot 0.3 + AB_{Cr} \cdot 0.8 + AB_V \cdot 0.8 + AB_{Ni} \cdot 0.4 = 184.0441 \text{ gr}$$

Άρα οι αρχικές ποσότητες για 2 γραμμάρια ένωσης είναι:

$$Zr = \frac{MB_{Zr} \cdot 2 \text{ gr}}{MB_{ένωσης}} = 63.8568 \cdot (2/184.0441) = 0.6896 \text{ gr}$$

$$Ti = \frac{MB_{Ti} \cdot 2 \text{ gr}}{MB_{ένωσης}} = 14.3601 \cdot (2/184.0441) = 0.1550 \text{ gr}$$

$$Cr = \frac{MB_{Cr} \cdot 2 \text{ gr}}{MB_{ένωσης}} = 41.5968 \cdot (2/184.0441) = 0.4492 \text{ gr}$$

$$V = \frac{MB_V \cdot 2 \text{ gr}}{MB_{ένωσης}} = 40.7532 \cdot (2/184.0441) = 0.4401 \text{ gr}$$

$$Ni = \frac{MB_{Ni} \cdot 2 \text{ gr}}{MB_{ένωσης}} = 23.4772 \cdot (2/184.0441) = 0.2535 \text{ gr}$$

✓ Με τον ίδιο τρόπο για την ένωση $Zr_{0.7}Ti_{0.3}Cr_{1.6}V_{0.4}$ έχουμε:

$$M.B. ένωσης = 181.7871 \text{ gr}$$

$$Zr = \frac{MB_{Zr} \cdot 2 \text{ gr}}{MB_{ένωσης}} = 0.7024 \text{ gr}$$

$$Ti = \frac{MB_{Ti} \cdot 2 \text{ gr}}{MB_{ένωσης}} = 0.1579 \text{ gr}$$

$$Cr = \frac{MB_{Cr} \cdot 2 \text{ gr}}{MB_{ένωσης}} = 0.9151 \text{ gr}$$

$$V = \frac{MB_V \cdot 2 \text{ gr}}{MB_{ένωσης}} = 0.2241 \text{ gr}$$

✓ $Zr_{0.7}Ti_{0.3}Cr_{1.2}V_{0.8}$

$$M.B. ένωσης = 181.3653 \text{ gr}$$

$$Zr = \frac{MB_{Zr} \cdot 2 \text{ gr}}{MB_{ένωσης}} = 0.7024 \text{ gr}$$

$$Ti = \frac{MB_{Ti} \cdot 2 \text{ gr}}{MB_{ένωσης}} = 0.1579 \text{ gr}$$

$$Cr = \frac{MB_{Cr} \cdot 2 \text{ gr}}{MB_{ένωσης}} = 0.6863 \text{ gr}$$

$$V = \frac{MB_V \cdot 2 \text{ gr}}{MB_{ένωσης}} = 0.4482 \text{ gr}$$

✓ $Zr_{0.7}Ti_{0.3}Cr_{1.2}V_{0.4}Ni_{0.4}$

$$M.B. ένωσης = 184.46618 \text{ gr}$$

$$Zr = \frac{MB_{Zr} \cdot 2 \text{ gr}}{MB_{ένωσης}} = 0.6923 \text{ gr}$$

$$Ti = \frac{MB_{Ti} \cdot 2 \text{ gr}}{MB_{ένωσης}} = 0.1557 \text{ gr}$$

$$C_i = \frac{MB_{Cr} \cdot 2 \text{ gr}}{MB_{\text{ενωσης}}} = 0.6765 \text{ gr}$$

$$V = \frac{MB_V \cdot 2 \text{ gr}}{MB_{\text{ενωσης}}} = 0.2209 \text{ gr}$$

$$N_i = \frac{MB_{Ni} \cdot 2 \text{ gr}}{MB_{\text{ενωσης}}} = 0.2545 \text{ gr}$$

Για να υπολογιστούν με ακρίβεια οι ποσότητες αυτές χρησιμοποιείται ζυγός ακριβείας τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων (Εικόνα 29).



Εικόνα 29.: Ζυγός ακριβείας (4 δεκαδικών) της εταιρίας Acculab, SARTORIUS GROUP GERMANY μοντέλο VIC-123, max=120gr. Φωτογραφία από το Εργαστήριο Τεχνολογίας Περιβάλλοντος, Π.Δ.Μ.

11.2. ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΣΥΝΘΕΣΗΣ

Στη συνέχεια έγινε ανάμιξη των υλικών ώστε να ομογενοποιηθεί το μίγμα. Υπάρχουν διάφοροι τρόποι ανάμιξης

- ✓ Ο πιο κλασικός τρόπος ανάμιξης είναι με γουδί και γουδοχέρι. Το καλύτερο υλικό που μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε αυτή την περίπτωση είναι ο αχάτης, ένα ιδιαίτερα ανθεκτικό είδος μαρμάρου (Εικόνα 30).

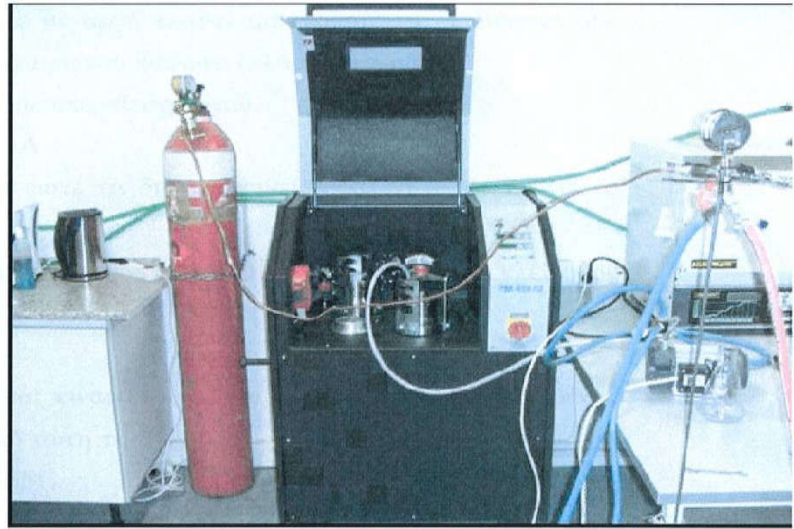


Εικόνα 30.: Αχάτινο γουδί και γουδοχέρι.

- ✓ Μια άλλη διεργασία ανάμιξης/κονιορτοποίησης είναι η Μηχανική Άλεση (Ball Milling). 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 η οποία ονομάζεται πλανητικός σφαιρόμυλος (Εικόνα 31). Εντός του πλανητικού σφαιρόμυλου τύπου Retsch PM400 τοποθετείται ειδικά διαμορφωμένο δοχείο το οποίο περιέχει την ένωση μαζί με μεταλλικές σφαίρες σε αναλογία 1:10 (δείγμα σε gr:σφαίρες σε gr). Οι ενώσεις θρυμματίζονται για 1.5-2 ώρες με ταχύτητα περιστροφής 250 στροφές, με αντιστρεπτή κατεύθυνση. Αν και εφόσον αυτό είναι επιθυμητό για το δείγμα, αλλάζουμε το αέριο εντός του δοχείου. Μπορούμε να έχουμε δηλαδή κενό, αργό, οξυγόνο, άζωτο ή ακόμα και υδρογόνο [13].

Αυτή η τεχνική παρήγαγε νανοσύνθετα υλικά σε μορφή σκόνης. Τώρα μπορούμε να πάρουμε δείγμα σκόνης για μελέτη με τη μέθοδο περίθλασης ακτινών X (XRD)



Εικόνα 31.: Ειδική διάταξη πλανητικού σφαιρόμυλου υψηλής ενέργειας

- ✓ Τεχνική Σύνθεσης Συμπαγούς Υλικού (bulk)(Εικόνα 32).

Μια νέα τεχνική σύνθεσης κεραμικών υλικών αναπτύχθηκε στο εργαστήριο Τεχνολογίας Περιβάλλοντος του Π.Δ.Μ. [51]. Η διεργασία σύνθεσης γίνεται με την τήξη των υλικών σε ατμόσφαιρα αδρανούς αερίου αργού με την βοήθεια βολταϊκού τόξου (arc-melting), σε χωνευτήριο χαλκού το οποίο ψύχεται με νερό. Υπάρχει μεγάλη θερμοκρασιακή βαθμίδα, κατά μήκος του δείγματος, που μπορεί να προκαλέσει ανομοιογένεια.

Η συσκευή τήξης βολταϊκού τόξου του (Εικόνα 32) αποτελείται από:

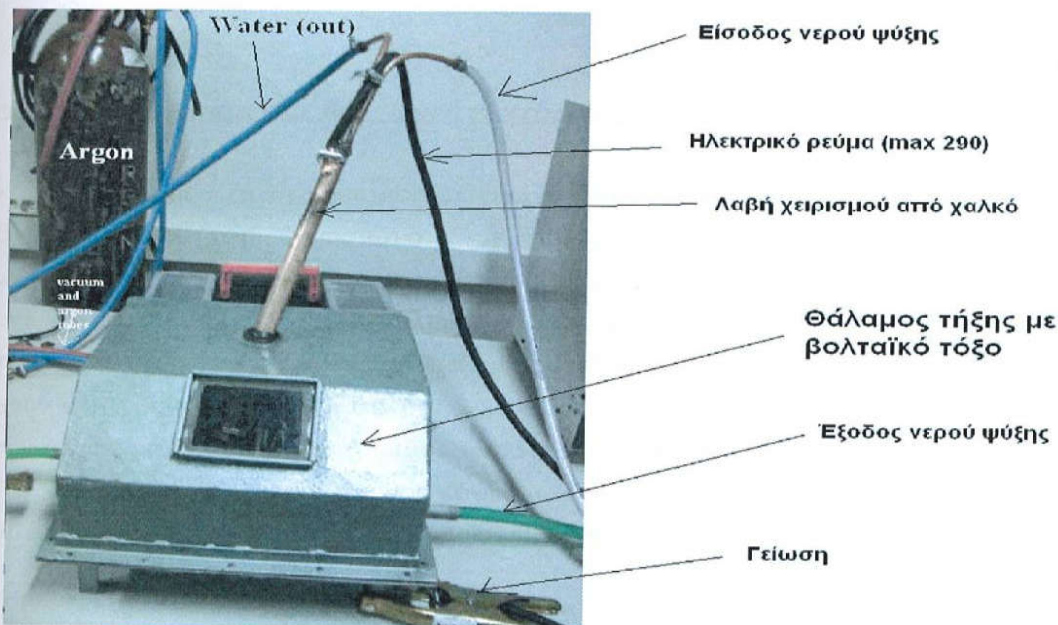
1. Τον θάλαμο τήξης
2. Έναν χάλκινο σωλήνα ο οποίος καταλήγει σε μια ακίδα Βολφραμίου
3. Το σύστημα ψύξης το οποίο διαπερνά την βάση του θαλάμου και τον χάλκινο σωλήνα
4. Την τροφοδοσία ρεύματος εντάσεως έως και 290 A και την γείωση

Η διαδικασία τήξης της ένωσης με arc-melting έχει ως εξής:

- ✓ Καθαρίζουμε με οινόπνευμα τον θόλο και την κοιλότητα που θα τοποθετήσουμε το δείγμα.
- ✓ Ελέγχουμε την αιχμηρότητα των ακίδων Βολφραμίου.
- ✓ Βάζουμε γράσο κενού και κλείνουμε τον θόλο με βίδες για να αποφύγουμε διαρροή.
- ✓ Ανοίγουμε το νερό ψύξης.

- ✓ Δημιουργούμε κενό και γεμίζουμε με αργό επαναλαμβάνοντας τη διαδικασία δύο φορές ώστε να καθαρίσει η ατμόσφαιρα του κώδωνα (πλύσεις αργού)
- ✓ Στην τελευταία πλύση δημιουργούμε υπερπίεση αργού.
- ✓ Ρυθμίζουμε το ρεύμα στα 150-170 A
- ✓ Φέρνουμε τις ακίδες πολύ κοντά ώστε να δημιουργηθεί τόξο, το οποίο λιώνει το υλικό.
- ✓ Αφού λιώσει το υλικό το αφήνουμε να κρυώσει, καθαρίζουμε τον θόλο και κλείνουμε την παροχή του νερού.

Τώρα το υλικό είναι συμπαγές (bulk) και είναι έτοιμο για καθαρισμό της οξειδωμένης επιφάνειας με τρίψιμο σε υαλόχαρτο. Από αυτή τη φάση μπορούμε να πάρουμε δείγμα για εξέταση στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM).



Εικόνα 32.: Πολυσυσκευή τήξης βολταϊκού τόξου για απότομη στερεοποίηση λιωμένου κράματος



Εικόνα 33.: Εσωτερικό πολυσυσκευής τήξης βολταϊκού τόξου για απότομη στερεοποίηση λιωμένου κράματος

Συνοψίζοντας η παρασκευή του υλικού γίνεται ως εξής:

Αρχικά υπολογίζουμε τη στοιχειομετρία της ένωσης που θέλουμε να φτιάξουμε και έπειτα την ζυγίζουμε στο ζυγό. Χρησιμοποιούμε την μέθοδο τήξης με βολταϊκό τόξο, για να τήξουμε τα υλικά της ένωσης σε υψηλές θερμοκρασίες (ανάλογα με το σημείο τήξης των υλικών), ώστε να σχηματιστεί το επιθυμητό κράμα. Μετά το σχηματισμό καθαρίζουμε το κράμα με υαλόχαρτο για όσο χρειαστεί, ώστε να απομακρυνθούν τυχόν ακαθαρσίες που υπάρχουν στην επιφάνεια.. Στη συνέχεια τοποθετούμε το υλικό μας για κάποιες ώρες στον πλανητικό σφαιρόμυλο για να το θρυμματίσουμε. Η άλεση μπορεί να γίνει πολλές φορές ώστε να πετύχουμε μικρότερο μέγεθος κόκκων. Ζυγίζουμε τη σκόνη για να δούμε πόση είναι η μάζα της πριν ξεκινήσουμε την διαδικασία της υδρογόνωσης.

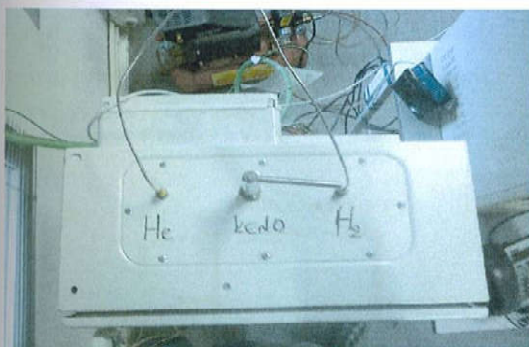
11.3. ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗ –ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗ ΥΛΙΚΟΥ

Η ενεργοποίηση και υδρογόνωση των ενώσεων αποτελούν το τελευταίο στάδιο των πειραμάτων.

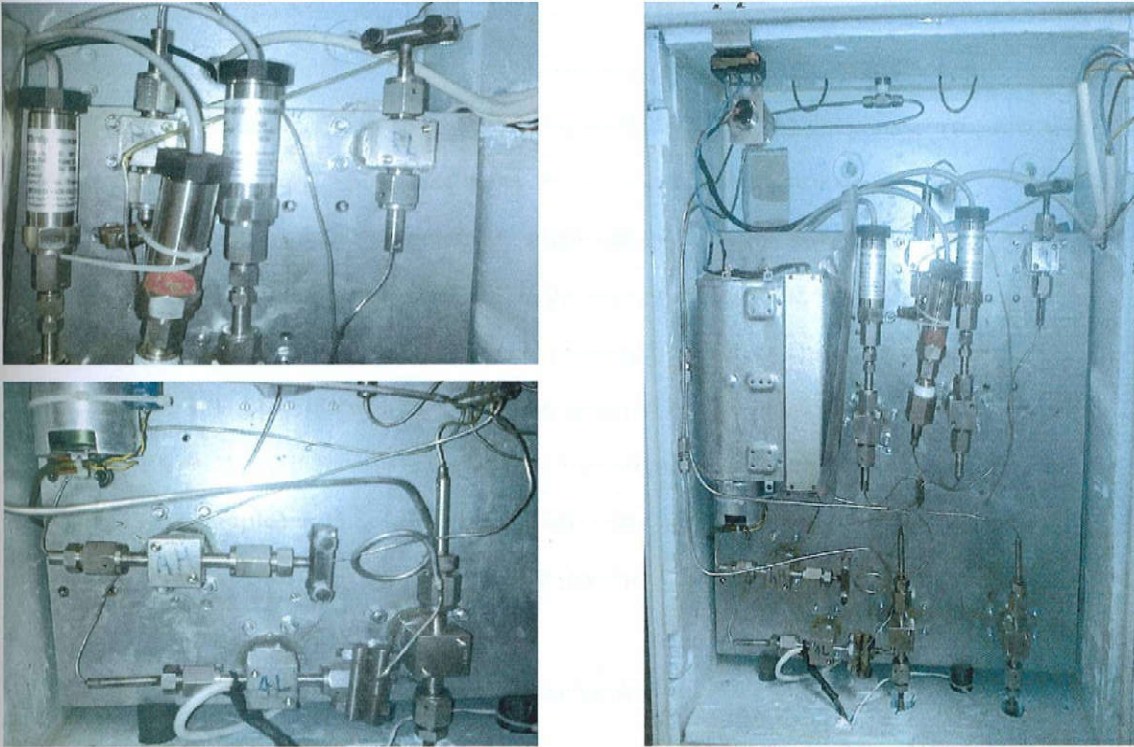
Η διεργασία της ενεργοποίησης του υλικού έχει σκοπό την απελευθέρωση όλων των ενδόθετων θέσεων του κρυσταλλικού πλέγματος, από τυχόν ακαθαρσίες, τις οποίες μπορούσε να καταλάβει το υδρογόνο. Με τη βοήθεια ενός ογκομετρικού συστήματος μας δίνεται η δυνατότητα να ερευνήσουμε τις ιδιότητες απορρόφησης και εκρόφισης των υλικών. Η υδρογόνωση λαμβάνει χώρο σε μια διάταξη σαν και αυτή της Εικόνας 34.



Εικόνα 34.:Εξωτερική όψη ποροσίμετρου και σε μεγέθυνση δίπλα οι ενδείξεις πίεσης και θερμοκρασίας.



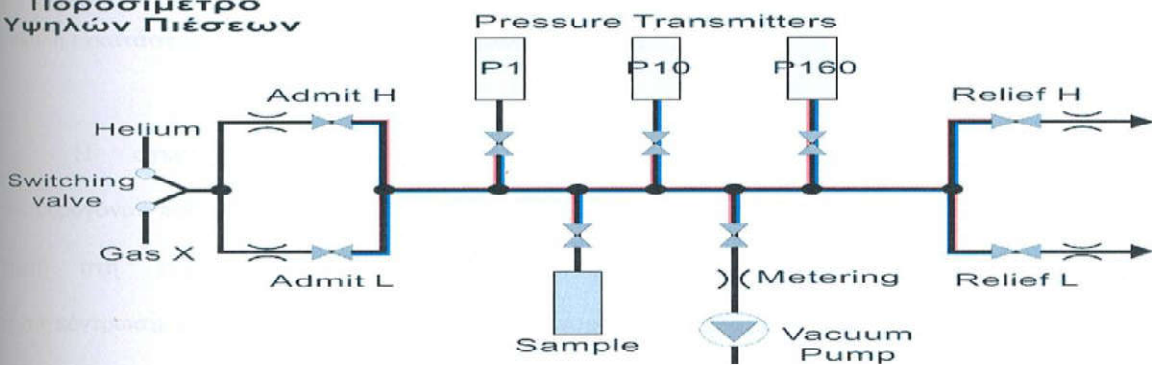
Εικόνα 35.:Πάνω και κάτω όψη ποροσίμετρου. Στην επάνω όψη έχουμε τους σωλήνες που προμηθεύουν το όργανο μας με He ,κενό ,H₂ και στην κάτω όψη έχουμε το φούρνο όπου μπαίνει το υλικό μας.



Εικόνα 36.:Στη δεξιά εικόνα έχουμε το εσωτερικό του ποροσίμετρου ενώ στις εικόνες αριστερά έχουμε σε μεγέθυνση από πάνω προς τα κάτω τις RH,RLκαι AH,AL αντίστοιχα.

Το σκαρίφημα του ποροσίμετρου παρουσιάζεται ακολούθως:

**Ποροσίμετρο
Υψηλών Πιέσεων**



Εικόνα 37.: Ποροσίμετρο υψηλών πιέσεων

Η διάταξη του ποροσίμετρου, όπως φαίνεται στην Εικόνα 37, αποτελείται από τα παρακάτω εξαρτήματα: (1) Μια πηγή αδρανούς αερίου (He) για την ογκομέτρηση, (2) μια πηγή του αερίου της μέτρησης (H_2), (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.

Η μέγιστη πίεση του οργάνου είναι 800 mbar και φαίνεται στην P1.

- ✓ AL → Η βαλβίδα που παρέχει H_2 με χαμηλό ρυθμό αύξησης.
- ✓ AH → Η βαλβίδα που παρέχει H_2 με υψηλό ρυθμό αύξησης.
- ✓ RL → Η βαλβίδα που εξάγει H_2 με χαμηλό ρυθμό μείωσης.
- ✓ RL → Η βαλβίδα που εξάγει H_2 με υψηλό ρυθμό μείωσης.
- ✓ SA(Sample) → Η βαλβίδα που ανοίγει την είσοδο του δοχείου του μίγματος.
- ✓ VA(Vacuum) → Η βαλβίδα που ανοίγει την άντληση του H_2 με χρήση κοφλέρ.
- ✓ P1 → Η βαλβίδα που ανοίγει το μανόμετρο για P έως 2 bar
- ✓ P10 → Η βαλβίδα που ανοίγει το μανόμετρο για P έως 10 bar

Ένα μεγάλο πρόβλημα στις μετρήσεις αυτού του είδους είναι ότι 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].

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.

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.

Έτσι, εφόσον υπολογιστεί η συγκέντρωση του υδρογόνου στο δείγμα, μπορούν να προκύψουν οι καμπύλες ισόθερων 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 [55].

11.4. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ

Ο χαρακτηρισμός και η μελέτη των πειραματικών αποτελεσμάτων προκύπτουν χρησιμοποιώντας, ανάλογα με την ανάγκη, διαφόρων ειδών πειραματικές τεχνικές όπως οι παρακάτω:

- ✓ XRD (X Ray Diffraction)
- ✓ SEM/EDAX (Scanning Electron Microscopy / Energy Dispersive X-ray Analysis)
- ✓ HRTEM-TEM-SAD/EDAX (High Resolution TEM – Selected Area Diffraction/Energy Dispersive X-ray Analysis)
- ✓ EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy)
- ✓ SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy)
- ✓ Mössbauer Spectroscopy
- ✓ AFM – MFM (Atomic Force Microscopy – Magnetic Force Microscopy)
- ✓ STM, LEED-Auger (Scanning Tunneling Microscopy, Low Electron Energy Diffraction)
- ✓ VSM-SQUID-Extraction-Pulsed Magnetometer-EMMA (Vibrating Sample Magnetometer – Electromagnetic Measurement Analysis)
- ✓ DTA/DSC (Differential Thermal Calorimetry / Differential Scanning Calorimetry)

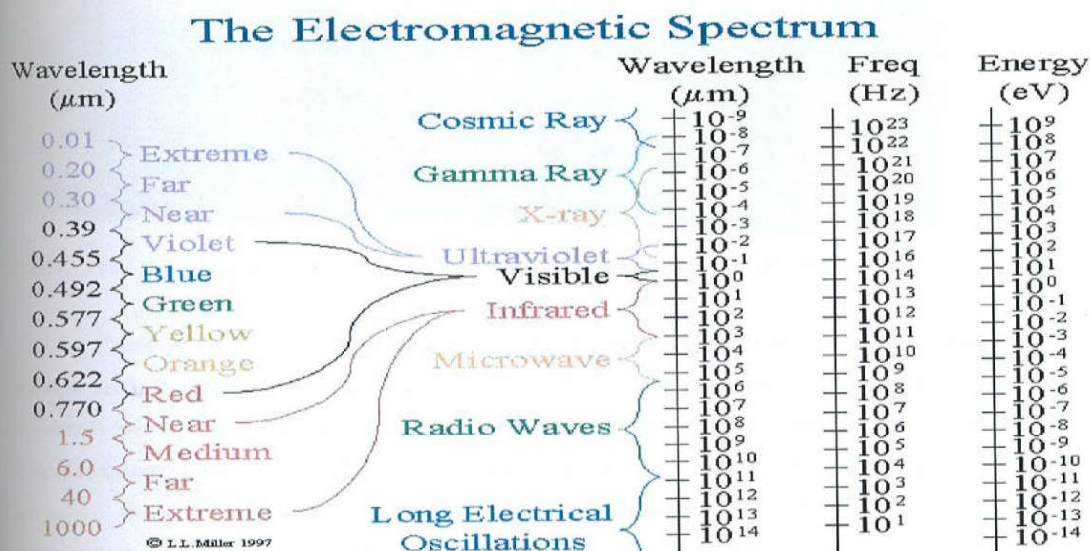
Στην παρούσα εργασία, για την μελέτη των κρυσταλλογραφικών χαρακτηριστικών, της μικροδομής και της μικροχημείας των υλικών χρησιμοποιήθηκαν οι εξής δύο:

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

11. 4. 1. ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ X ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΟΥΣ ΜΕΣΩ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ 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 από μετατόπιση και κατά συνέπεια η δομή του κρυστάλλου είναι πλεγματική διάταξη ενός βασικού συγκροτήματος ατόμων. Με την τριπλή περιοδική επανάληψη προκύπτει από κάθε άτομο του συγκροτήματος, πλεγματική διάταξη, όμοια με εκείνες των άλλων ατόμων, παράλληλα προς αυτές και μετατοπισμένη κατά το διάνυσμα μεταξύ των αντίστοιχων ατόμων. Οι ακτίνες X επειδή έχουν μήκος κύματος συγκρίσιμο με τις διαστάσεις ενός κρυστάλλου, είναι χρήσιμες για την μελέτη και ανάλυση της δομής του (Εικόνα 38).



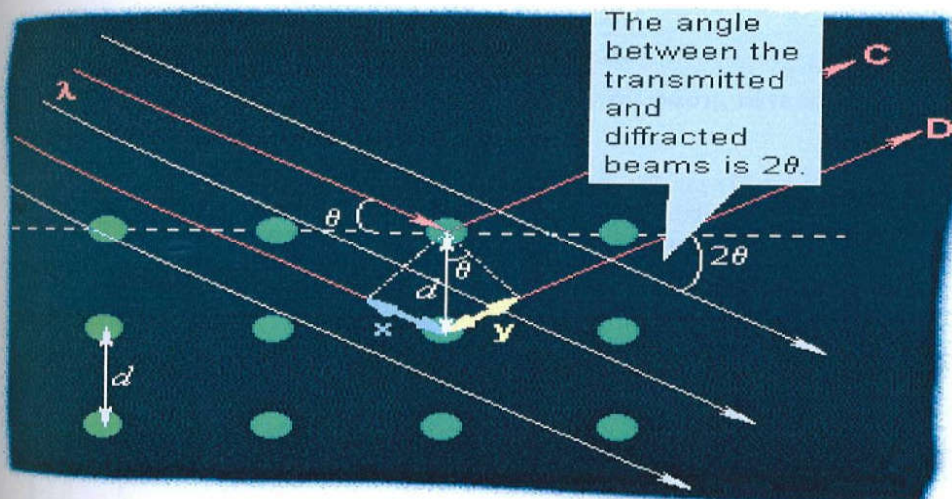
Εικόνα 38.: Το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα

Οι κρύσταλλοι συμπεριφέρονται ως ενεργά τρισδιάστατα φράγματα και η περίθλαση μπορεί να θεωρηθεί ισοδύναμη με την ανάκλαση της προσπίπτουσας δέσμης από τα διάφορα δικτυωτά επίπεδα του κρυστάλλου. Σε τρισδιάστατη πλεγματική διάταξη ατόμων υπάρχουν άπειρες ομάδες παραλλήλων και ισαπέχοντα δικτυωτά επίπεδα (hkl).

Περίθλαση των ακτινών X συμβαίνει οποτεδήποτε ικανοποιείται η συνθήκη του Bragg:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$$

όπου n είναι ακέραιος αριθμός που δηλώνει την τάξη της ανάκλασης, λ το μήκος κύματος (K_a) της δέσμης ακτίνων X, d η απόσταση των επιπέδων στον κρύσταλλο και θ η γωνία με την οποία πέφτει η δέσμη στον κρύσταλλο. Στην Εικόνα 39 φαίνεται πως συμβαίνει η περίθλαση στο πλέγμα.



Εικόνα 39.: Γραφική αναπαράσταση της περίθλασης ακτινών X στο πλέγμα

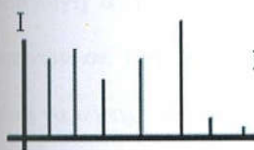
Όταν η προσπίπτουσα δέσμη δεν είναι μονοχρωματική τότε για κάθε μήκος κύματος έχουμε ανάκλαση σε διαφορετικές γωνίες και έτσι μπορούμε να επιτύχουμε ανάλυση της προσπίπτουσας δέσμης. Στην περίπτωση των κρυστάλλων, από κάθε άτομο του βασικού συγκροτήματος ατόμων προκύπτει, πλεγματική διάταξη όμοια με 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 2θ των ανακλώμενων δεσμών από τα δικτυωτά επίπεδα

μπορούμε να βρούμε τις σταθερές κυψελίδας και με μέτρηση των εντάσεων να προσδιορίσουμε τη δομή.

Η περίθλαση από ολόκληρο τον κρύσταλλο μπορεί να αναχθεί στη μελέτη της περίθλασης από το περιεχόμενο της μοναδιαίας κυψελίδας και οι περιθλώμενες δέσμες σε κάθε γωνία προκύπτουν σαν συνδυασμός των κυμάτων που σκεδάζονται από τα διαφορετικά άτομα. Τα ηλεκτρόνια μπορούν να θεωρηθούν ότι είναι αυτά που σκεδάζουν τις ακτίνες X, καθώς το πλάτος της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας είναι ανάλογο του e/m και κατά συνέπεια η συνεισφορά των πυρήνων μπορεί να αγνοηθεί. Ο λόγος f του πλάτους E_a του κύματος που σκεδάζεται από το άτομο, προς το πλάτος E_e του κύματος που σκεδάζεται από ένα ηλεκτρόνιο, το οποίο βρίσκεται κάτω από τις ίδιες συνθήκες με το άτομο, ονομάζεται ατομικός παράγοντας δομής f :

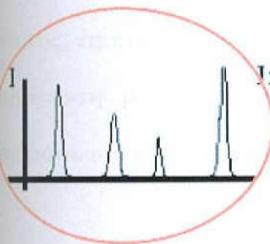
$$f = \frac{E_a}{E_e}$$

Όταν όλα τα ηλεκτρόνια του ατόμου σκεδάζουν σε φάση, τότε ισχύει ότι $f_{\max} = Z$.



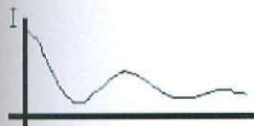
Perfect Crystal

- ✓ Ένας τέλειος κρύσταλλος (Perfect Crystal) έχει διάγραμμα περίθλασης με κορυφές χαρακτηριστικές συνάρτησης.



Imperfect Crystal

- ✓ Ένας όχι τέλειος κρύσταλλος (Imperfect Crystal) έχει διάγραμμα περίθλασης με κορυφές φαρδιές, ανάλογα με την κοκκομετρία.



Liquid or Glass

- ✓ Ένα γυαλί ή άμορφο έχει διάγραμμα περίθλασης συνεχές με πολύ φαρδιές καμπύλες (δεν ξεχωρίζουν εύκολα οι κορυφές).

Ωστόσο, τα περισσότερα υλικά που έχουν τεχνικό ενδιαφέρον δεν μπορούν να αποτελούνται από μεγάλους κρυστάλλους, με αποτέλεσμα στη στροφή τεχνικών περιθλασης 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 αντανάκλασεων.

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 C είναι ένα συνολικό συντελεστή κλίμακας έτσι ώστε $y^{\text{calc}} = C y^{\text{obs}}$ [21].

Το πρόγραμμα ανάλυσης των ακτινών X μέσω της μεθόδου Rietveld, υπολογίζει κάποιες παραμέτρους συμφωνίας οι οποίες 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:** $R_{\text{exp}} = \left[\frac{N - P}{\sum w_i y_{io}^2} \right]^{1/2}$

✓ **Goodness of fit:** $\chi^2 = \frac{\sum w_i (y_{io} - y_{ic})^2}{N - P} = \left[\frac{R_{wp}}{R_{\text{exp}}} \right]^2$

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

11. 4. 2. ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΠΕΡΙΘΛΑΣΗΣ ΑΚΤΙΝΩΝ X

Το διάγραμμα περίθλασης καθορίζεται από την κρυσταλλική δομή των ενώσεων που υπάρχουν μέσα στο υλικό. Η περίθλαση ακτίνων X σε πολυκρυσταλλικά δείγματα είναι πολύ διαδεδομένη αναλυτική τεχνική και χρησιμοποιείται για:

1) Προσδιορισμός της κρυσταλλικής δομής:

Οι γωνίες των ανακλάσεων εξαρτώνται από τον τύπο της κρυσταλλικής δομής, ενώ οι εντάσεις τους από το είδος των ατόμων που βρίσκονται σε κάθε θέση. Από τις γωνίες των ανακλάσεων στο διάγραμμα περίθλασης προσδιορίζονται οι σταθερές της κυψελίδας του κρυστάλλου, ενώ από την ένταση (και ολόκληρη τη μορφή των κορυφών) είναι δυνατό να υπολογιστεί η κρυσταλλική δομή που παράγει το συγκεκριμένο διάγραμμα περίθλασης.

2) Ποιοτική ανάλυση

Με την περίθλαση ακτίνων X είναι δυνατός ο προσδιορισμός των ενώσεων που υπάρχουν σε ένα υλικό - όχι των στοιχείων, όπως συμβαίνει με τη φασματοσκοπία φθορισμού). Τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα για τις γνωστές κρυσταλλικές δομές έχουν καταγραφεί σε βάσεις δεδομένων (PDF - Powder Diffraction File) που περιλαμβάνουν δεκάδες χιλιάδες εγγραφές για ορυκτά, ανόργανες και οργανικές ενώσεις. Μετράμε τη γωνία θ και τη σχετική ένταση των ισχυρότερων κορυφών και συγκρίνουμε με αυτές των πιθανών φάσεων, για να προσδιοριστεί η δομή του δείγματος. Η διαδικασία αναζήτησης και σύγκρισης μπορεί να γίνει και αυτόματα με κατάλληλο λογισμικό.

3) Ποσοτική ανάλυση

Κάθε κρυσταλλική φάση δίνει τις δικές της ανακλάσεις στο διάγραμμα. Η σχετική ένταση των ανακλάσεων δύο ή περισσότερων φάσεων στο ίδιο διάγραμμα εξαρτάται από τη συγκέντρωσή τους το υλικό, οπότε είναι δυνατό να υπολογιστεί το ποσοστό κάθε φάσης.

4) Προσδιορισμός μεγέθους κρυσταλλιτών

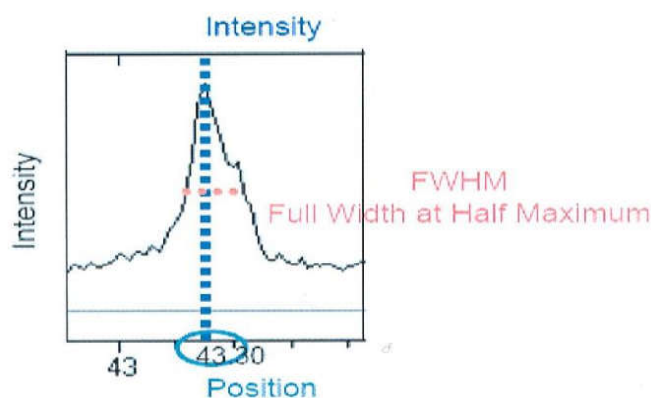
Το πλάτος μιας ανάκλασης στο διάγραμμα περίθλασης εξαρτάται μεταξύ άλλων και από το μέγεθος των κρυσταλλιτών (όσο μικρότερο είναι το μέγεθος τους, τόσο διευρύνεται η κορυφή -μεγαλώνει το FWHM).

5) Προσδιορισμός προσανατολισμού κρυσταλλιτών και μηχανικής παραμόρφωσης

Αν ο προσανατολισμός των κρυσταλλιτών στο δείγμα δεν είναι τυχαίος, ορισμένες κορυφές στο διάγραμμα περίθλασης ενισχύονται ενώ άλλες μειώνονται ή εξαφανίζονται. Επίσης, η μηχανική τάση μεταβάλλει ελαφρά τις διαστάσεις της κυψελίδας, οπότε η μετατόπιση των κορυφών κατά $\Delta\theta$ όταν η επιφάνεια του δείγματος κλίνει κατά γωνία ψ , αποτελεί μέτρο της παραμόρφωσης του υλικού.

6) Ταυτοποίηση υλικών και πρώτων υλών

Για πολύπλοκα υλικά (όπως πηλός, τσιμέντο) το διάγραμμα περίθλασης είναι επίσης πολύπλοκο, δεν παύει όμως να είναι χαρακτηριστικό του υλικού. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για σύγκριση και ταυτοποίηση του υλικού, χωρίς να χρειαστεί να προσδιοριστούν οι συγκεκριμένες ενώσεις που περιέχει.



Εικόνα 40.: Το μέσο πλάτος στο μέσο του μεγίστου λέγεται FWHM.

Πληροφορία που παίρνουμε από μια κορυφή περίθλαση ακτίνων X είναι ότι το μέσο πλάτος στο μέσο του μεγίστου λέγεται FWHM.(Εικόνα 40) Το πλήρες πλάτος στο μισό ύψος της κορυφής, για την ανάλυση των ακτίνων X 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 ισοτροπική, διαφορετικά ορίζεται ως ανισοτροπική διεύρυνση κορυφών.

✓ Από την θέση των κορυφών, προσδιορίζονται:

- 1) Κρυσταλλικό Σύστημα (Space Group – Crystal System)
- 2) Σταθερές Κυψελίδας (Unit Cell Constants)
- 3) Αναγνώριση Φάσεων (Phase Identification)

✓ Από την ένταση των κορυφών, προσδιορίζονται:

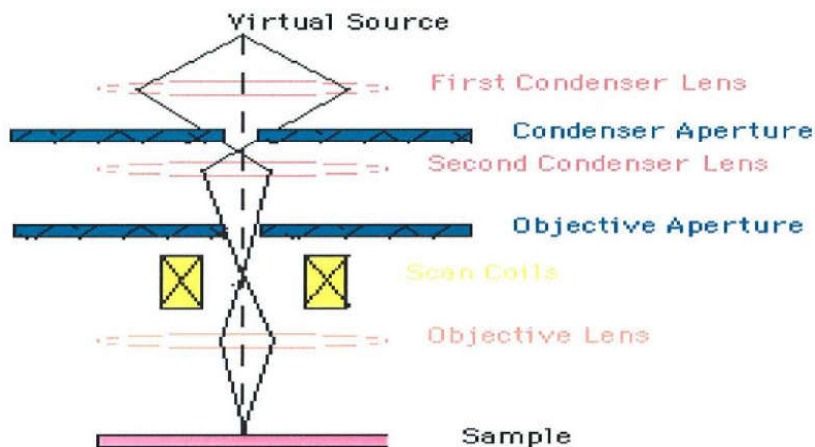
- 1) Θέσεις Ατόμων (Atomic positions)
- 2) Ανάλυση Φάσεων (Phase Analysis)

✓ Από το σχήμα και το πλάτος των κορυφών, προσδιορίζονται:

- 1) Μέγεθος κρυσταλλιτών (Crystallite Size)
- 2) Τάσεις – Παραμορφώσεις – Σφάλματα (Stress – Strain – Defects)

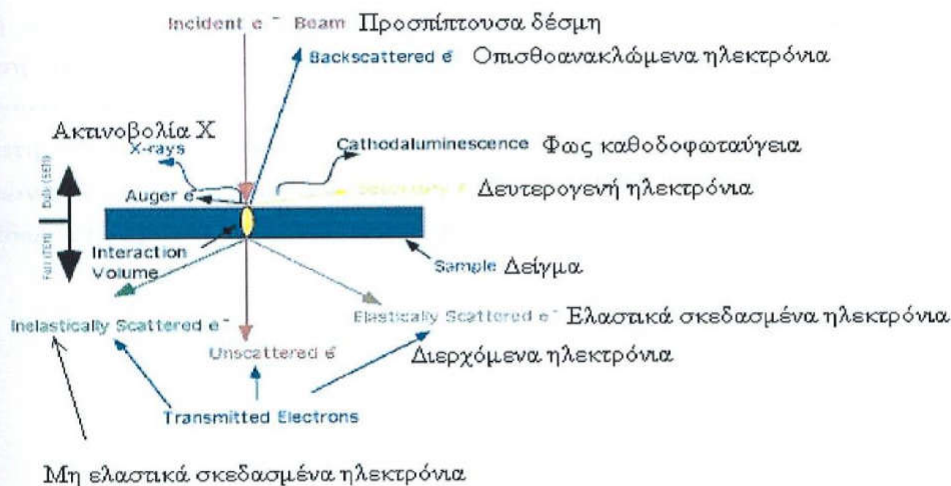
11. 5. ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ SEM / ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ EDAX

Η διάταξη του SEM φαίνεται στην εικόνα 41:



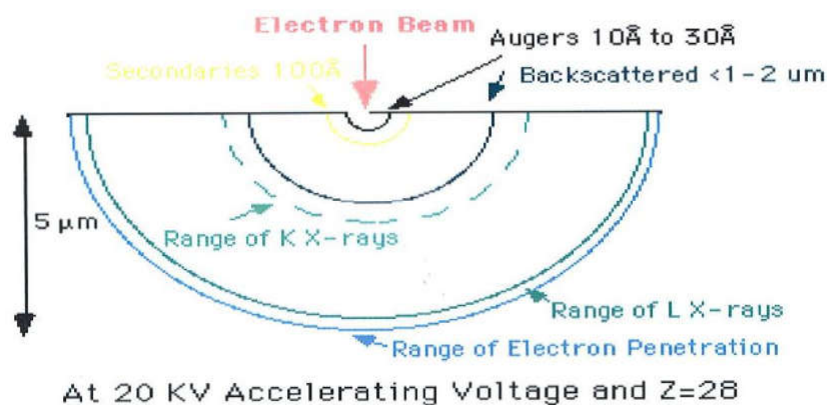
Εικόνα 41.: Γραφική αναπαράσταση λειτουργίας ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM)

Όταν η δέσμη των ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας προσπέσει στο δείγμα θα προκληθούν πολλά φυσικά φαινόμενα και φαίνονται σχηματικά παρακάτω:



Εικόνα 42.: Σχηματική αναπαράσταση των φυσικών φαινομένων που προκαλούνται με την πρόσπτωση ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας στο δείγμα

Η απορροφημένη από το δείγμα ενέργεια μετά την πρόσπτωση της δέσμης των ηλεκτρονίων έχει σαν αποτέλεσμα τη διέγερση ατόμων του δείγματος με συνέπεια την εμφάνιση δευτερογενών καταστάσεων (Εικόνα 43):



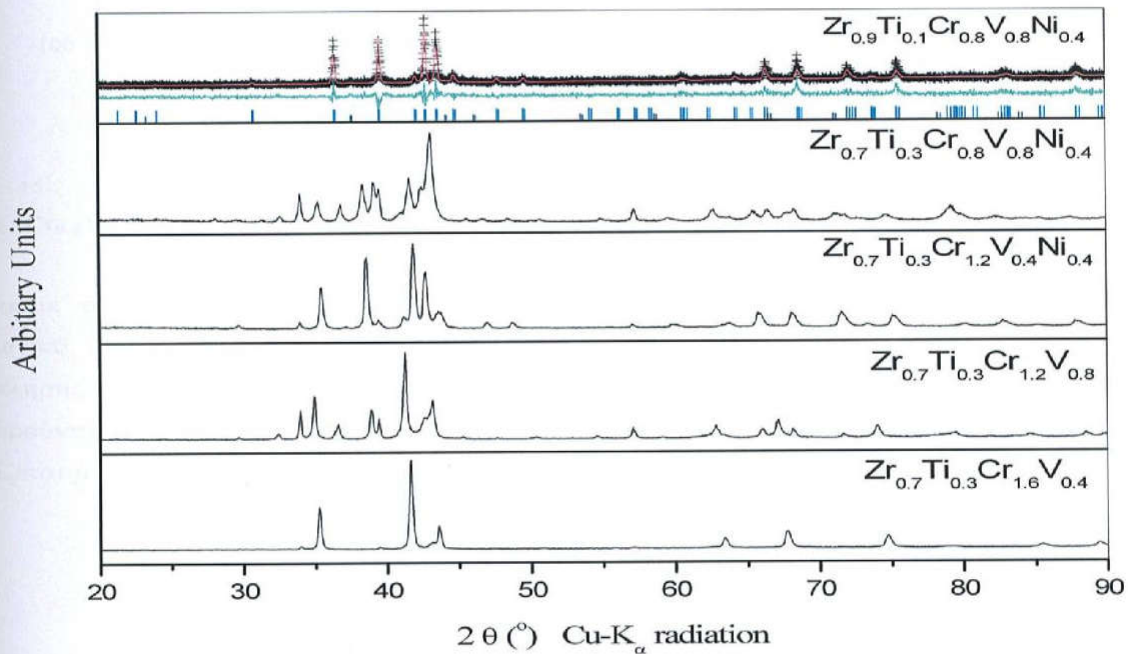
Εικόνα 43.: Δευτερογενής καταστάσεις εξαιτίας της διέγερσης των ατόμων του δείγματος.

Η μορφολογία των δειγμάτων μπορεί να μελετηθεί τις περισσότερες φορές μόνο με μεγέθυνση. Τα ηλεκτρονικά μικροσκόπια SEM μας βοηθούν να αναλύσουμε την μορφολογία μέχρι και κόκκους με διάσταση της τάξης των νανομέτρων και του μικρού αντίστοιχα. Όταν το μικροσκόπιο SEM είναι εφοδιασμένο με ανιχνευτή ακτίνων X, λέγεται αναλυτικό μικροσκόπιο σαρωτικής δέσμης. Μικροανάλυση μπορεί να γίνει με την βοήθεια ενός ανιχνευτή και μέτρηση της χαρακτηριστικής ακτινοβολίας X που παράγεται από την πρόσπτωση της ηλεκτρονικής δέσμης πάνω στο προς ανάλυση δείγμα. Είναι ιδιαίτερα χρήσιμη γιατί ειδικά με τα σκεδαζόμενα ηλεκτρόνια μπορούμε να βγάλουμε και αναλογίες ατόμων στην υπό μελέτη περιοχή. Ανάλυση δομής κάνουμε μετρώντας τις ακτίνες των δαχτυλιδιών από την κεντρική φωτεινή κηλίδα. Οι ακτίνες είναι ανάλογες των αποστάσεων των επιπέδων στο κρυσταλλικό πλέγμα του πολυκρυσταλλικού υλικού [13].

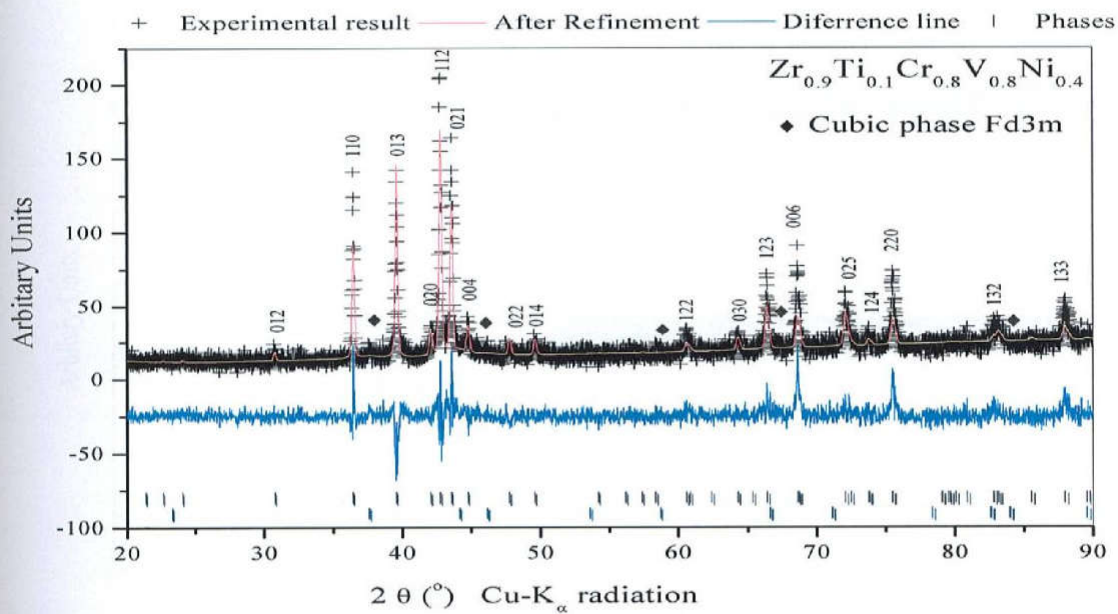
12. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

12.1. ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ XRD

Τα διαγράμματα των ακτίνων X εξήχθησαν από ένα περιθλασίμετρο SIEMENS D500, σε θερμοκρασία δωματίου, χρησιμοποιώντας ακτινοβολία Cu-K α . Η ανάλυση των διαγραμμάτων των ακτίνων X έγινε με χρήση της μεθόδου Rietveld μέσω του λογισμικού Rietica [56].



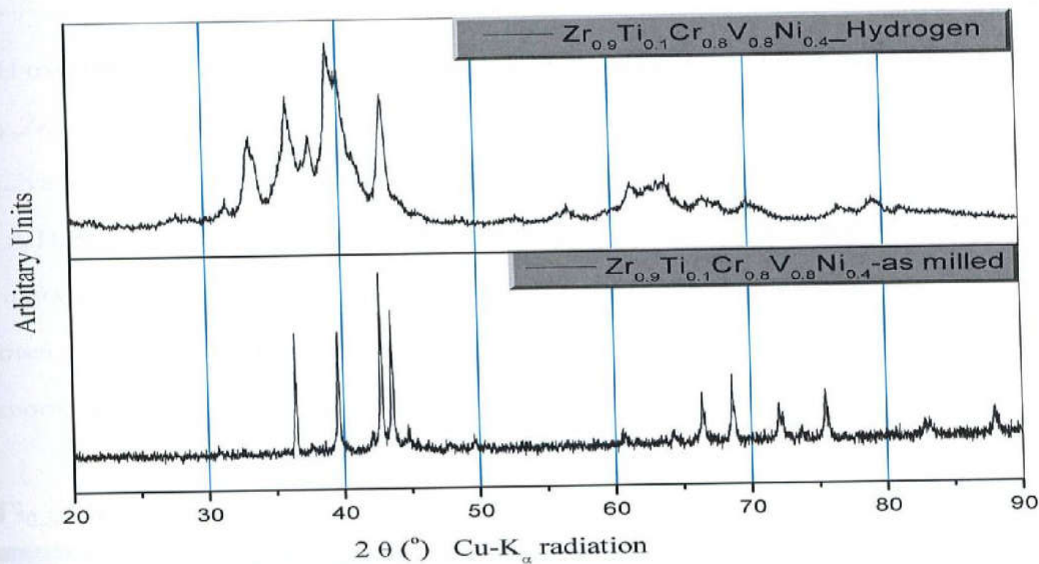
Εικόνα 44.: Διάγραμμα ανάλυσης Rietveld των ακτίνων X (XRD). Το μαύρο χρώμα απεικονίζει το πειραματικό διάγραμμα, το κόκκινο το θεωρητικό και το πράσινο τις διαφορές τους. Τα μπλε στίγματα υποδηλώνουν τις φάσεις.



Εικόνα 45.: Διάγραμμα ανάλυσης Rietveld των ακτίνων X (XRD) για την ένωση $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.8}V_{0.8}Ni_{0.4}$.

Αναλύσαμε τα διαγράμματα προκειμένου να γίνει προσαρμογή του θεωρητικού με το πειραματικό.

Μια πλήρης ανάλυση με όλες τις φάσεις φαίνονται στο πάνω διάγραμμα. Όπου παρατηρούνται 2 Laves φάσεις η C14, εξαγωνική που είναι η κύρια φάση, C15 κυβική που εμφανίζεται με τους γκρι ρόμβους.



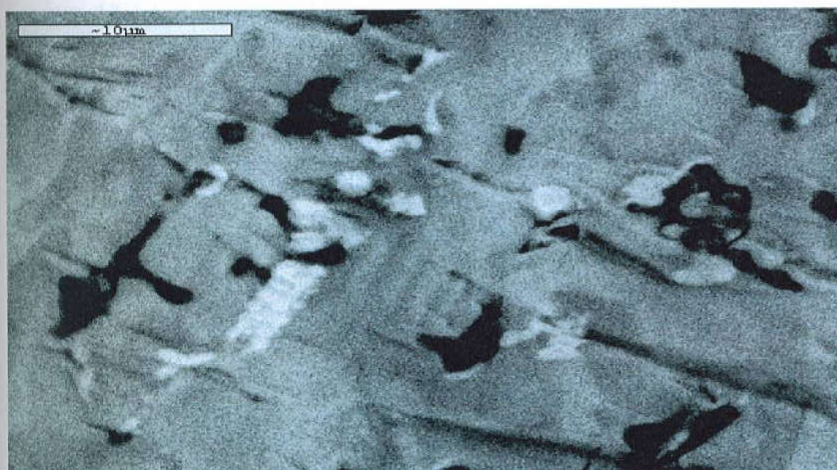
Εικόνα 46. Διάγραμμα ακτίνων X (XRD) για την ένωση $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.8}V_{0.8}Ni_{0.4}$

Μετά τη διεργασία υδρογόνωσης, το μέγεθος των κόκκων των 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 X. Επίσης, παρατηρείται μια μετατόπιση των κορυφών των φάσεων προς τα αριστερά πράγμα που μας δείχνει ότι υπάρχει αλλαγή στα κρυσταλλογραφικά τους χαρακτηριστικά.

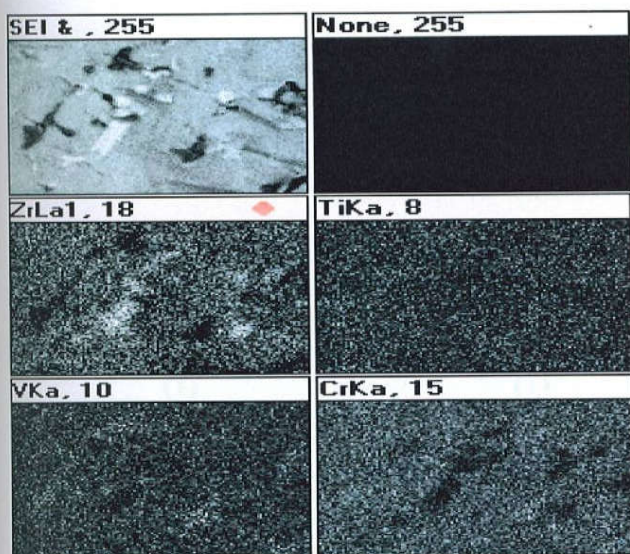
12.2. ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ, SEM

Η ανάλυση SEM των ενώσεων $Zr_{0.7}Ti_{0.3}Cr_{1.6}V_{0.4}$, $Zr_{0.7}Ti_{0.3}Cr_{1.2}V_{0.8}$, $Zr_{0.7}Ti_{0.3}Cr_{1.2}V_{0.4}Ni_{0.4}$, $Zr_{0.7}Ti_{0.3}Cr_{0.8}V_{0.8}Ni_{0.4}$ 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.

$Zr_{0.7}Ti_{0.3}Cr_{1.6}V_{0.4}$:

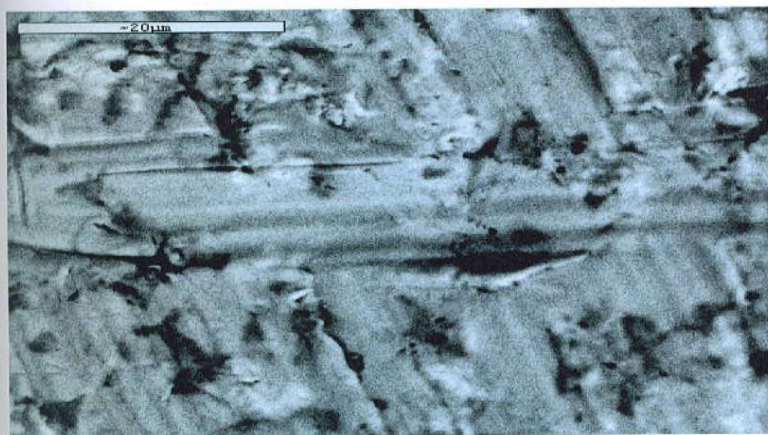


Εικόνα 47.:Εικόνα SEM της ένωσης $Zr_{0.7}Ti_{0.3}Cr_{1.6}V_{0.4}$



Εικόνα 48.: Εικόνες SEM ανάλυσης σύστασης (mapping) για την ένωση $Zr_{0.7}Ti_{0.3}Cr_{1.6}V_{0.4}$

$Zr_{0.7}Ti_{0.3}Cr_{1.2}V_{0.8}$:



Εικόνα 49.:Εικόνα SEM της ένωσης $Zr_{0.7}Ti_{0.3}Cr_{1.2}V_{0.8}$

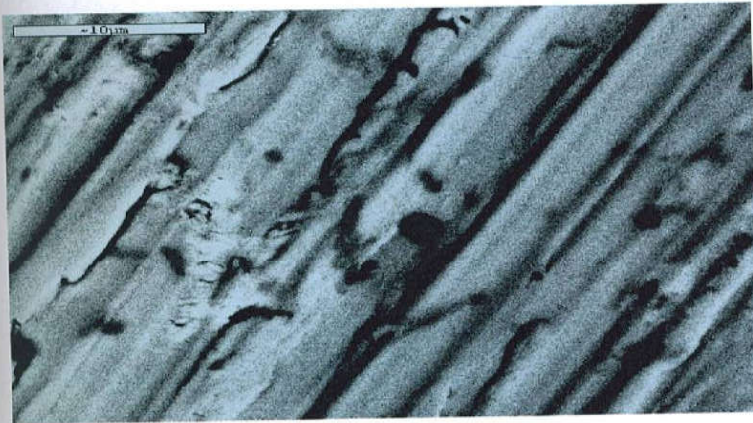
Πίνακας 9.: Ποσοστά φάσεων (%) των περιοχών με διαφορετική φωτεινότητα στην ένωση $Zr_{0.7}Ti_{0.3}Cr_{1.6}V_{0.4}$, $Zr_{0.7}Ti_{0.3}Cr_{1.2}V_{0.8}$ όπως προκύπτει από τη χημική ανάλυση EDAX από πιο λεπτομερή εικόνα SEM.

$Zr_{0.7}Ti_{0.3}Cr_{1.6}V_{0.4}$ (1), $Zr_{0.7}Ti_{0.3}Cr_{1.2}V_{0.8}$ (2)

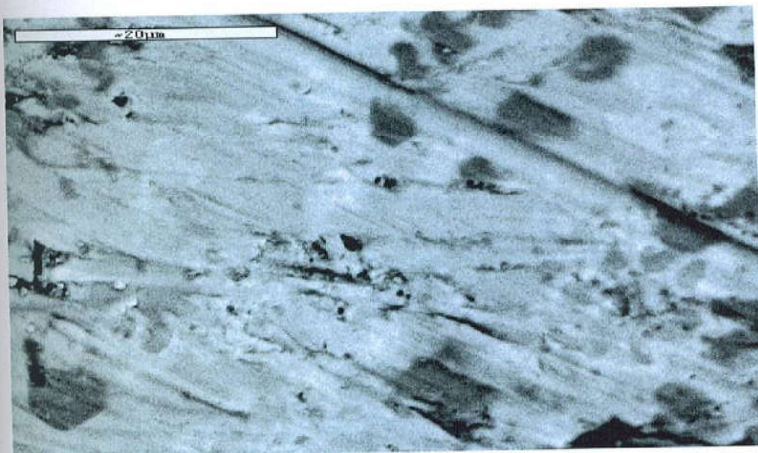
	Dark region		Grey region (matrix)		White region	
	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)
	Weight %					
Ti	11.30	7.09	9.93	6.08	8.88	8.98
V	13.85	42.85	11.18	21.39	1.56	6.90
Cr	51.37	46.90	35.66	42.94	5.96	8.61
Ni	0.58	-0.13	0.19	-0.14	-0.93	0.11
Zr	22.9	3.29	43.05	29.72	84.53	75.40

Η χημική ανάλυση EDAX για την ένωση $Zr_{0.7}Ti_{0.3}Cr_{1.6}V_{0.4}$ δείχνουν την περιεκτικότητα (%) του κάθε στοιχείου(Πίνακας 5). Παρατηρείται ότι το δείγμα είναι πλούσιο σε Zr(84.53 %) ιδιαίτερα στις άσπρες περιοχές, ενώ στις μαύρες περιοχές παρατηρείται αύξηση και του ποσοστού του Cr (51.37 %). Στη γκρι περιοχή που είναι η matrix περιοχή μας παρατηρούμε ότι τα ποσοστά Cr και Zr κυμαίνονται περίπου στα ίδια επίπεδα.

Για την ένωση $Zr_{0.7}Ti_{0.3}Cr_{1.2}V_{0.8}$ (Πίνακας 5) παρατηρείται ότι το δείγμα είναι πλούσιο σε Zr(75.40 %) ιδιαίτερα στις άσπρες περιοχές, ενώ στις γκρι(matrix) περιοχές παρατηρείται αύξηση και του ποσοστού του Cr (42.94 %) και πτώση του Zr(29.72 %). Στη μαύρη περιοχή παρατηρούμε ότι το Zr πέφτει πολύ χαμηλά (3.29 %) και έχουμε αύξηση των V (42.85 %) και Cr(46.90 %). Οποτε μπορούμε να πούμε ότι έχουμε φάση Cr-V.



Εικόνα 50.:Εικόνα SEM της ένωσης Zr_{0.7} Ti_{0.3} Cr_{1.2} V_{0.4} Ni_{0.4}



Εικόνα 51.:Εικόνα SEM της ένωσης Zr_{0.7} Ti_{0.3} Cr_{0.8} V_{0.8} Ni_{0.4}

Πίνακας 10.: Ποσοστά φάσεων (%) των περιοχών με διαφορετική φωτεινότητα στην ένωση $Zr_{0.7} Ti_{0.3} Cr_{1.2} V_{0.4} Ni_{0.4}$, $Zr_{0.7} Ti_{0.3} Cr_{0.8} V_{0.8} Ni_{0.4}$ όπως προκύπτει από τη χημική ανάλυση EDAX από πιο λεπτομερή εικόνα SEM.

$Zr_{0.7}Ti_{0.3}Cr_{1.2}V_{0.4}Ni_{0.4}$ (3), $Zr_{0.7}Ti_{0.3}Cr_{0.8}V_{0.8}Ni_{0.4}$ (4)

	Dark region		Grey region (matrix)		White region	
	Weight %					
	(3)	(4)	(3)	(4)	(3)	(4)
Ti	6.85	3.49	11.52	13.99	6.77	9.01
V	25.07	48.25	13.28	23.29	0.95	1.97
Cr	55.27	45.71	35.53	21.37	3.60	1.77
Ni	5.92	1.54	13.53	23.50	1.32	1.25
Zr	6.89	1.01	26.14	17.85	87.36	86.00

Για την ένωση $Zr_{0.7} Ti_{0.3} Cr_{1.2} V_{0.4} Ni_{0.4}$ (Πίνακας 6) παρατηρείται ότι το δείγμα είναι πλούσιο σε Zr(87.36 %) ιδιαίτερα στις άσπρες περιοχές, ενώ στις γκρι(matrix) περιοχές παρατηρείται αύξηση του ποσοστού του Cr (35.53 %) και πτώση του Zr(26.14 %) και εμφάνιση του Ni(13.53 %).Ενώ στη μαύρη περιοχή παρατηρούμε σημαντική αύξηση του Cr(55.27 %).

Για την ένωση $Zr_{0.7} Ti_{0.3} Cr_{0.8} V_{0.8} Ni_{0.4}$ (Πίνακας 6) παρατηρείται ότι το δείγμα είναι πλούσιο σε Zr(86.00 %) ιδιαίτερα στις άσπρες περιοχές, ενώ στις γκρι(matrix) περιοχές παρατηρείται αύξηση και του ποσοστού του Ni (23.50 %) πτώση του Zr(17.85 %). Στη μαύρη περιοχή παρατηρούμε φάση V-Cr διότι V (48.25 %) και Cr(45.71 %).

12.3. ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗΣ

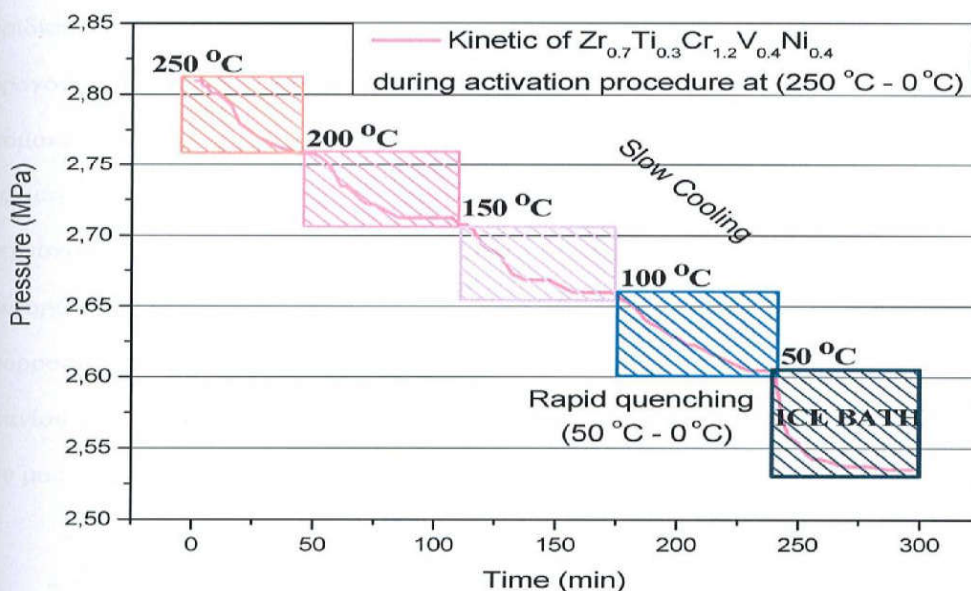
Η διαδικασία προετοιμασίας ενός δείγματος για μετρήσεις απορρόφησης υδρογόνου περιλαμβάνει δύο στάδια, εκ των οποίων το ένα είναι απαραίτητο για την σωστή προετοιμασία του υλικού. Αυτό είναι το στάδιο των πλύσεων του υλικού με υδρογόνο.

Η τεχνική των πλύσεων επιτρέπει τον καθαρισμό των επιφανειών του υλικού από ακαθαρσίες όπως οξυγόνο, οξείδια 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, αν 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.

Επειδή 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 52, δείχνει πόσο γρήγορη είναι η κινητική της αντίδρασης ενεργοποίησης.

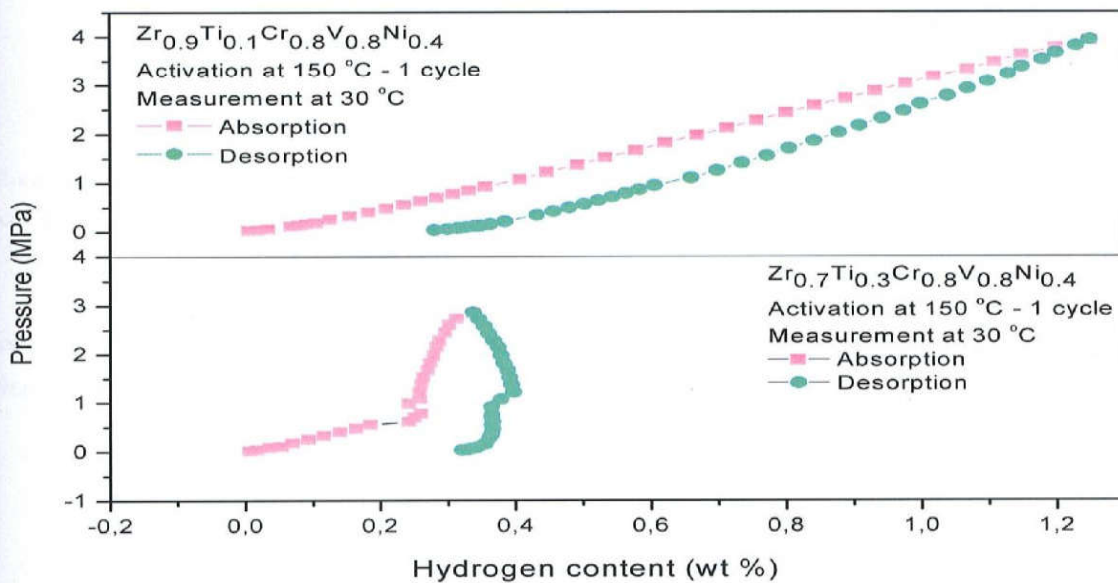


Εικόνα 52.: Καμπύλη κινητικής κατά τον κύκλο ενεργοποίησης του κράματος $Zr_{0.7}Ti_{0.3}Cr_{1.2}V_{0.4}Ni_{0.4}$

Όπως φαίνεται στην Εικόνα 52, 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 °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. Ο πάγος βοηθά στη δημιουργία ενδόθετων θέσεων για να εισέλθει το υδρογόνο. Σε αυτό το σημείο έχει ολοκληρωθεί ένας κύκλος ενεργοποίησης.

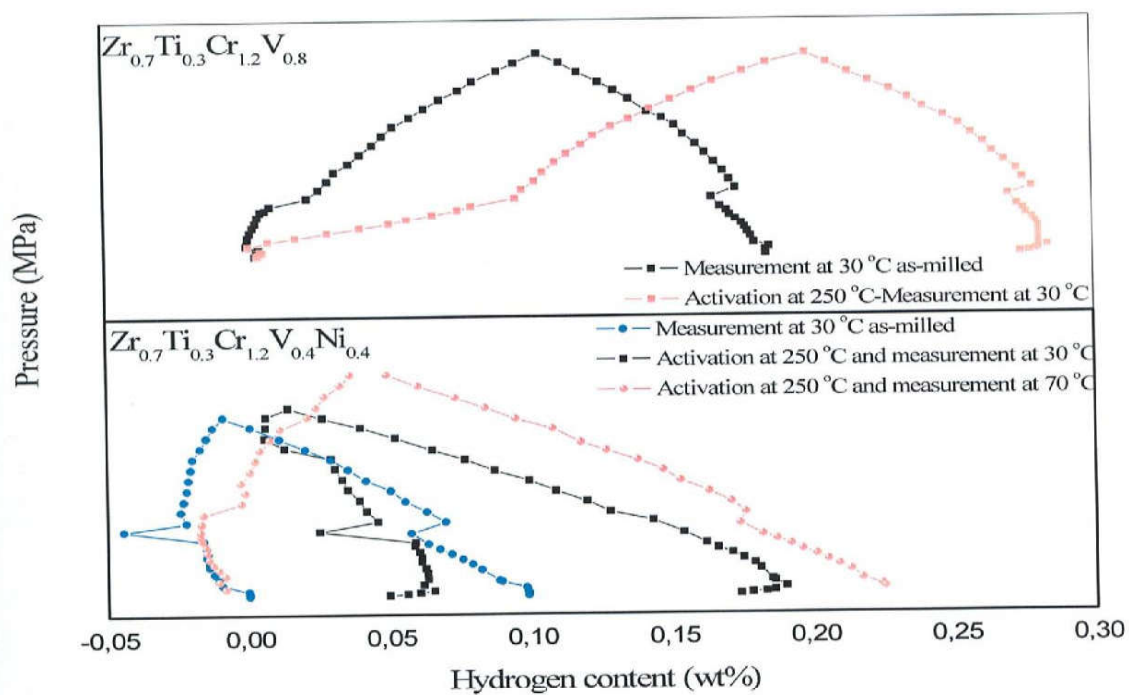
Η διαδικασία του κύκλου ενεργοποίησης λειτουργεί ως μέσο σχηματισμού περισσότερων επιφανειών του υλικού για την πρόσβαση των ατόμων του υδρογόνου στις ενδόθετες θέσεις. Αυτό συμβαίνει είτε καθαρίζοντας/ενεργοποιώντας μια ήδη υπάρχουσα επιφάνεια, είτε δημιουργώντας νέες επιφάνειες. Η δημιουργία νέων επιφανειών 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. Και στα δύο δείγματα (Εικόνα 53) έχουμε κάνει ενεργοποίηση στους 150 °C και μέτρηση στους 30 °C. Όμως παρατηρούμε την έντονη διαφορά στην ικανότητα απορρόφησης των δύο δειγμάτων, που σχεδόν το πρώτο δείγμα όσο απορροφά το εκροφά και έχει πολύ μικρή υστέρηση. Στο δεύτερο δείγμα η αύξηση του τιτανίου μεγαλώνει την υστέρηση και έχουμε μικρότερη ικανότητα απορρόφησης πράγμα που μας το επιβεβαιώνουν και μετρήσεις άλλων ερευνητικών ομάδων [58].



Εικόνα 53.: Ισόθερμες καμπύλες Πίεσης – Συγκέντρωσης για τα δείγματα: $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.8}V_{0.8}Ni_{0.4}$, $Zr_{0.7}Ti_{0.3}Cr_{0.8}V_{0.8}Ni_{0.4}$.

Κάποιες άλλες μετρήσεις που έγιναν στο εργαστήριο μας ήταν οι ακόλουθες:



Εικόνα 54.: Ισόθερμες καμπύλες Πίεσης – Συγκέντρωσης για τα δείγματα: $Zr_{0.7}Ti_{0.3}Cr_{1.2}V_{0.8}$ και $Zr_{0.7}Ti_{0.3}Cr_{1.2}V_{0.4}Ni_{0.4}$

Παρατηρήσαμε ότι οι υψηλές θερμοκρασίες επηρεάζουν την αποδοτικότητα ως προς την υδρογόνωση των υλικών μας και πρέπει να γίνουν περαιτέρω πειράματα σε χαμηλές θερμοκρασίες.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- ✓ Στην διπλωματική μου εργασία δημιουργήσαμε τέσσερα νέα κράματα με βάση τη δομή $ZrCr_2$, υποκαθιστώντας το Zr με Ti και το Cr με V και Ni.
- ✓ Η μελέτη και ο χαρακτηρισμός των υλικών μέσω της ανάλυσης Rietveld και της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας SEM, έδειξε ότι τα υλικά είναι πολυφασικά (3 τουλάχιστον φάσεις), γιατί μας επιτρέπει να έχουμε μη σταθερό υδρίδιο που αυξάνει την ικανότητα απορρόφησης.
- ✓ Οι ισόθερμες απορρόφησης/εκρόφησης είναι παρόμοιες με αυτές που διαπιστώσαμε να σχετίζονται και με άλλες στοιχειομετρίες παρόμοιες [57].
- ✓ Οι μετρήσεις υδρογόνωσης/αφυδρογόνωσης έδειξαν ότι όταν υπάρχουν διαφορετικά ποσοστά στη θέση A της AB_2 έχουν διαφορετική συμπεριφορά στην κινητική. Ωστόσο από τα δομικά χαρακτηριστικά χαρακτηρίζεται το μέγιστο ποσοστό απορρόφησης το οποίο σε κανένα διαμεταλλικό υλικό δεν επιτυγχάνεται.
- ✓ Από την μελέτη μας και από μελέτες άλλων παρατηρήθηκε ότι η μικροδομή είναι υπεύθυνη για τη διαφορετική συμπεριφορά στις υδρογονώσεις και όχι τα δομικά χαρακτηριστικά.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

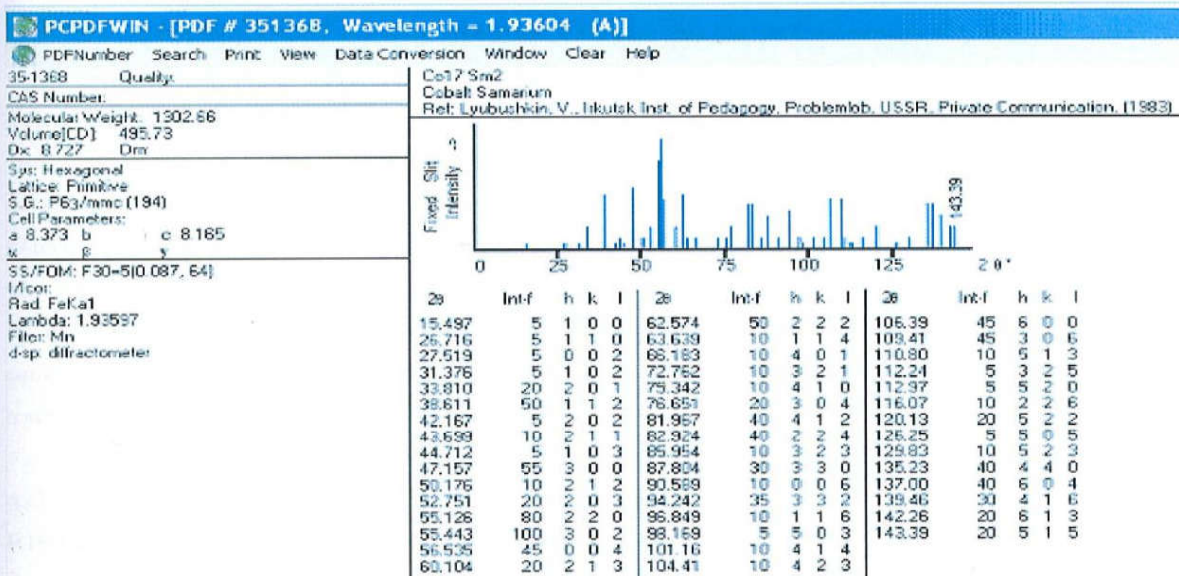
- [1] **Department of Energy**, Carbon sequestration. State of the Science, Draft Report, February 1999.
- [2] **Conte M , Iacobazzi A., Ronchetti M., Vellone R.** (2001) Hydrogen economy for a sustainable development: state-of-the-art and technological perspectives *J. Power Sources*. Vol.100, pp:171–187.
- [3] **Nakicenovic N.** (1998) Energy Perspectives for Eurasia and the Kyoto Protocol, IASA Interim Report IR-98-67.
- [4] **IPCC** Special Report of Working Group III, Emission Scenarios, Summary for Policymakers, International Panel on Climate Change 2000.
- [5] **US DOE** Hydrogen Program Review 2000
- [6] <http://www.en-wikipedia/wiki/hydrogeneconomy>
- [7] **PRIMARY ENERGY SOURCES FOR HYDROGEN PRODUCTION** K. HASSMANN and H.-M. KOHNE *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 18, No. 8, pp. 635-640, 1993.
- [8] **Questioning hydrogen** **Roel Hammerschlag**, Patrick Mazza *Energy Policy* 33 (2005) 2039–2043
- [9] <http://www.Hy2.gr>
- [10] <http://www.wikipedia.org/hydrogen>
- [11] **STORAGE AND TRANSPORTATION OF MERCHANT HYDROGEN** G. EKLUND and O. VON KRUSENSTIERNA *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 8, No. 6, pp. 463-470, 1983. (ΥΔΡΙΔΙΑ ΜΕΤΑΛΛΩΝ)
- [12] <http://www.hyweb.de>
- [13] Ε.Σ. Κικκινίδης, Σ.Σ. Μακρίδης, *Τεχνολογίες Υδρογόνου* (2005) 1-164
- [14] <http://en.wikipedia.org/wiki/Hydrogen>
- [15] <http://www.oikologio.gr/content/view/1633/5/>
- [16] <http://www.hy2.gr/reference.php?item=11>
- [17] <http://www.hy2.gr/reference.php?item=12>
- [18] <http://www.hy2.gr/reference.php?item=148>
- [19] <http://www.hy2.gr/reference.php?item=1>
- [20] <http://www.sciencenews.gr/afieromata/ydrogono/ydrogono3.asp>
- [21] <http://www.h2stations.org/overview/fillingdata/filling149.html>
- [22] http://www.h2cars.de/2_busdata/b068.htm
- [23] Andreas Züttel, "Hydrogen Storage Methods and Materials", University of Fribourg April 2004.
- [24] <http://www.sciencenews.gr/afieromata/ydrogono/ydrogono5.asp>
- [25] <http://www.hy2.gr/reference.php?item=161>
- [26] B.-H. Liu, Hydrogen-Metal Systems: Hydride Forming Alloys. *Encyclopaedia of Materials: Science and Technology*
- [27] <http://www.hy2.gr/reference.php?item=166>
- [28] Andreas Züttel. "Hydrogen Storage" *Materials Today*, September 2003
- [29] www.hy2.gr/reference.php?
- [30] Rohrer, G. S. (2001). *Structure and bonding in crystalline materials*. Cambridge University.
- [31] Γιάννης Δ. Χρυσουλάκης, Δ. Ι. (2003). *Επιστήμη και τεχνολογία των μεταλλικών υλικών*. Παπασωτηρίου.
- [32] Marc De Graef, M. E. (2007). *Structure of materials: an introduction to crystallography*. Cambridge University Press.
- [33] <http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/>

- [33] S.P. Lynch, Environmentally assisted cracking: Overview of evidence for an adsorption-induced localized slip process. *Acta Metall.*, 36, 1988, 2639-2661.
- [34] S.P. Lynch, Mechanisms of hydrogen assisted cracking—A review. in “Hydrogen Effects in Materials,” Eds., N.R. Moody and A.W. Thompson, The Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale, PA, 2003.
- [35] R.A. Oriani, Hydrogen embrittlement of steels. *Annual Reviews in Materials Science*, 1978, 8, 327-357.
- [36] R.A. Oriani, Hydrogen—the versatile embrittler. *Corrosion*, 43, 1987, 390-397.
- [37] R.A. Oriani, in: “Environment Induced Cracking of Metals”, Eds., R.P. Gangloff and M.B. Ives, NACE, Houston, TX, 1990, pp. 439-448.
- [38] H.K. Birnbaum, in: “Environment Induced Cracking of Metals”, Eds., R.P. Gangloff and M.B. Ives, NACE, Houston, TX, 1990, pp. 21-29.
- [39] C.D. Beachem, A new model for hydrogen-assisted cracking (hydrogen embrittlement). *Metall. Trans.*, 3, 1972, 437-451.
- [40] H. Vehoff and W. Rothe, Gaseous hydrogen embrittlement in Fe-Si and Ni-single crystals. *Acta Metall.*, 31, 1983, 1781-1793.
- [41] H. Vehoff and P. Neumann, in: “Hydrogen Degradation of Ferrous Alloys,” Eds., R.A. Oriani, J.P. Hirth and S. Smialowska, Noyes Publications, Park Ridge, NJ, 1985, pp. 686-711.
- [42] M.S. Daw and M.I. Baskes, in: “Chemistry and Physics of Fracture,” Eds., R.M. Latanision and R.H. Jones, Martinus Nijhoff Publishers BV, pp. 196-218.
- [43] I.M. Robertson, The effect of hydrogen on dislocation dynamics. *Engr. Frac. Mech.*, 68, 2001, 671-692.
- [44] H.K. Birnbaum and P. Sofronis, Hydrogen-enhanced plasticity—a mechanism for hydrogen related fracture. *Mater. Sci. Engr.*, A176, 1993, 191-202.
- [45] Beibutian V., “Overview of hydrogen storage materials for application with fuel cells”, H bank Technology Inc., Number 48, Sec.3.
- [46] Niu H., “Electrochemical Performance of Ball-milled Mg₂Ni Electrodes”, 1999.
- [47] <http://hydpark.ca.sandia.gov>
- [48] Dasgupta D., “Application of nanomaterials in hydrogen storage”, Department of Mechanical Engineering and Energy Processes, April 28th, 2005.
- [49] Andreasen A., “Hydrogen Storage Materials with focus on main group I-II elements”, October 2005.
- [50] Periodic Table of Elements program for MS windows, της Perkin Elmer Corp
- [51] Σοφοκλής Σ. Μακρίδης, Αθανάσιος Κ. Στούμπο, Αναστάσιος Γ. Γιούτσος, Ευστάθιος Σ. Κυκκινίδης, Αριθμός Πατέντας, 20060100532
- [52] H. M. Rietveld, *Journal of Applied Crystallography*, (1969) 65
- [53] R.A. Young, *The Rietveld Method*, ISBN 0-19-855912-7 (1995) 1-308
- [54] Tetsuo Sakai, Keisuke Oguro, Hiroshi Miyamura Nobuhiro Kuriyama, Akihiko Kato and Hiroshi Ishikawa ‘Some Factors Affecting the Cycle Lives of LaNi₅-based alloy Electrodes of Hydrogen Batteries’ *Journal of the Less-Common Metals*, 161(1990) 193-202
- [55] 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
- [56] www.rietica.com
- [57] A. Ioannidou, S.S. Makridis, E. Zupanic, A. Prodan, E.S. Kikkinides, A.K. Stubos, ‘Structural and Hydrogenation Properties of Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{1.2-x}V_{0.8}Ni_x (x=0, 0.4) Compounds’ *Materials Science Forum* Vols. 636-637 (2010) 880-886
- [58] A. Visintin, H. A. Peretti, C. A. Tori, W. E. Triaca, ‘Hydrogen absorption characteristics and electrochemical properties of Ti substituted Zr-based AB₂ alloys’ *International Journal of Hydrogen Energy* 26 (2001) 683-689

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗΣ ΔΟΜΗΣ-ΑΝΑΛΥΣΗ RIETVELD

Αρχικά κάνουμε δεικτοδότηση των διαγραμμάτων σκόνης ή ταινιών ή σκόνη ταινιών με την βοήθεια της βάσης δεδομένων ICDD. Μία χαρακτηριστική κάρτα φαίνεται παρακάτω:



Από τις μετρούμενες γωνίες 2θ , είτε από τις τιμές d που υπολογίζουμε χρησιμοποιώντας το μήκος κύματος $K_{\alpha 1}$ της ακτινοβολίας μέσω της σχέσης του Bragg, δοκιμάζουμε να ταιριάζουμε (trial and error) τις πιθανές φάσεις (που υποψιαζόμαστε ότι έχουμε π.χ. από την βιβλιογραφία-προηγούμενες εργασίες) με τις κάρτες της βάσης δεδομένων. Μετά από την εύρεση της πλέον αντιπροσωπευτικής κάρτας, γνωρίζουμε την ομάδα συμμετρίας χώρου και περίπου τις σταθερές κυψελίδας που χαρακτηρίζουν τη φάση που κρυσταλλώθηκε το υλικό μας, εάν είναι μονοφασικό. Στην περίπτωση του πολυφασικού δείγματος τότε τα πράγματα δεν είναι τόσο απλά και χρειάζεται εμπειρία για να εντοπιστούν οι επιμέρους φάσεις. Όπως και να έχει, αρχικά πρέπει να βρεθεί η φάση που να ταιριάζουν οι περισσότερες ανακλάσεις στις γωνίες 2θ ή στα ίδια d (δεν χρειάζεται η κάθε κορυφή απαραίτητα να έχει και την ίδια ένταση σε κάθε γωνία 2θ ή d μιας και η ένταση έχει να κάνει με το είδος των ατόμων στο πλέγμα). Αμέσως μετά χρησιμοποιώντας ένα πρόγραμμα όπως το

TRACE, δίνουμε κάποιες τιμές των σταθερών κυψελίδας (της κάρτας που βρήκαμε να ταιριάζει πιο πολύ ή μέσω της βιβλιογραφίας) και την ομάδα συμμετρίας χώρου και το πρόγραμμα μας δίνει σαν έξοδο λίστα στην οποία υπάρχουν οι δείκτες h , k , l των ανακλάσεων καθώς και οι γωνίες ή τα d που εμφανίζονται. Αν το υλικό μας παρουσιάζει ανακλάσεις σε γωνίες που προβλέπονται από την έξοδο του προγράμματος, δεχόμαστε ως δείκτες αυτών των ανακλάσεων τους δείκτες που προτείνει το πρόγραμμα. Το πρόγραμμα TRACE μας δίνει και την δυνατότητα να κάνουμε ανάλυση σε κάθε κορυφή του διαγράμματός μας και να υπολογίσουμε το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών μέσα στο υλικό, όπως περιγράφουμε παρακάτω.

Το πρόγραμμα CELREF το χρησιμοποιούμε για να βελτιώσουμε τις παραμέτρους της κυψελίδας. Εισάγουμε τους δείκτες h , k , l από το αρχείο εξόδου του TRACE, την ομάδα συμμετρίας χώρου και τιμές των σταθερών κυψελίδας με σκοπό να βρούμε τις καλύτερες τιμές για να ταυτίζονται ή να είναι πολύ κοντά οι πειραματικές ανακλάσεις με τις θεωρητικές ανακλάσεις που υπολογίστηκαν από το πρόγραμμα. Αυτό λοιπόν με διαδοχικούς κύκλους ελαχίστων τετραγώνων κάνει βελτίωση των παραμέτρων δομής, όσο και στους δείκτες h , k , l των ανακλάσεων. Στο τέλος κάθε κύκλου το πρόγραμμα υπολογίζει έναν δείκτη αξιοπιστίας R , ο οποίος μας οδηγεί στην αποδοχή ή όχι των νέων παραμέτρων. Έτσι γνωρίζοντας την ομάδα συμμετρίας χώρου τότε γνωρίζουμε και τα επίπεδα (hkl) στις γωνίες που καθορίζονται από τις σταθερές κυψελίδας.

Στο τελικό στάδιο της ανάλυσης των δεδομένων μας μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε άλλα προγράμματα όπως το RIETICA, GSAS, MAUD, κ.λ.π. που εφαρμόζουν την μέθοδο RIETVELD για να υπολογίσουμε με μεγαλύτερη ακρίβεια τις σταθερές κυψελίδας (a , b , c , α , β , γ), τους θερμικούς παράγοντες ταλάντωσης των ατόμων (B), τις θέσεις τους στην κυψελίδα (x , y , z), το μέγεθος των κρυσταλλιτών-κόκκων (grain size), τις αποστάσεις των ατόμων. Για να το κάνουμε αυτό όμως πρέπει μέσω της βιβλιογραφίας (Acta Crystallographica) ή της βάσης δεδομένων ICSD να εντοπίσουμε κάποια δομή που να ταιριάζει με την ομάδα συμμετρίας και τις σταθερές κυψελίδας που έχουμε ήδη βρει. Από εκεί χρησιμοποιούμε τις θέσεις WYCKOFF των ατόμων (από τις οποίες βγαίνει τι ποσοστά κατάληψης έχει κάθε άτομο μέσα στο πλέγμα διαιρώντας με την πολλαπλότητα του πλέγματος) και τις θέσεις τους στο πλέγμα (x , y , z).

Εδώ είναι αξιο λόγου να σημειώσουμε ότι έχοντας αυτές τις πληροφορίες μπορούμε να κατασκευάσουμε ένα θεωρητικό διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X και να έχουμε εικόνα του πλέγματος μέσω του προγράμματος POWDERCELL με το οποίο έγιναν και οι παρακάτω δομές των σημαντικότερων διαμεταλλικών ενώσεων.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β

Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.8}V_{0.8}Ni_{0.4}

0 4 2 0 0 0 0 0 0 0 0

0011100002000000000 0.000 0.000 0.000000

1.54051 1.54433 0.50000 1.00 7.0000 1.0000 0.00 20.0000 0.0000 0.000

300.100.900.900.900.90 20.020 0.020 90.000 0.000 0.000

0

1.393 0.000

-303.773010 14.180200 -0.295651 0.002942 -1.10644E-5 2600.010010

0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000

MgZn₂(C14)

3 4 0.0 0.0 1.0 0.0 0.0 1.0

P 63/M M C

ZR ZR 0.33333 0.66667 0.05999 0.60000 0.16329

0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000

CR CR 0.00000 0.00000 0.00000 0.60000 0.09003

0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000

CR CR -0.16950 -0.33900 0.25000 0.60000 0.25425

0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000

1.417320E-05 0.0000

0.06700 0.00430 0.02200 0.00000

5.1140 5.1140 8.3336 90.0000 90.0000 120.0000

1.00000 0.00000 0.02000 0.00000

0.03360 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

ZrCr₂

2 8 0.0 0.0 1.0 0.0 0.0 1.0

F D 3 M

ZR ZR 0.12500 0.12500 0.12500 0.60000 0.04149

0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000

CR CR 0.50000 0.50000 0.50000 0.60000 0.08188

0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000

2.505870E-07 0.0000

0.91000 0.13000 0.04500 0.00000

7.0113 7.0113 7.0113 90.0000 90.0000 90.0000

1.00000 0.00000 0.02000 0.00000

0.03670 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

.... MULTI-RIETVELD ANALYSIS PROGRAM LH-RIET 7.200

Zr0.9Ti0.1Cr0.8V0.8Ni0.4

NUMBER OF PHASES = 2

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 μ = 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 = 0

GLOBAL PARAMETERS AND CODEWORDS:

ZEROPOINT(1) = 1.39 0.00

HISTOGRAM READ IN FORMAT 10(12,16)

HISTOGRAM 1 FROM 20.020000 TO 90.000000 IN STEPS OF 0.020000 DEGREES

BACKGROUND PARAMETERS AND CODEWORDS(1)

-303.773010 14.180200 -0.295651 0.002942 -0.000011 2600.010010

0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000

..... PHASE 1

MgZn2(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
ZR	ZR	0.33333	0.66667	0.05999	0.60000	0.16329	
		0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
CR	CR	0.00000	0.00000	0.00000	0.60000	0.09003	
		0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
CR	CR	-0.16950	-0.33900	0.25000	0.60000	0.25425	
		0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000

---- PHASE INFORMATION ----

OVERALL SCALE FACTOR = 0.141732E-04
OVERALL TEMP. FACTOR = 0.00000
DIRECT CELL PARAMETERS = 5.1140 5.1140 8.3336 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 = 0.0670 0.0043 0.0220
ANISOTROPIC PARAMETER = 0.000000
PSEUDO-VOIGT PEAK SHAPE =
0.0336 + 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
ZR	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CR	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CR	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 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 CR DFP= -0.163500 DFPP= 2.443900
COEFFICIENTS= 10.640600 6.103800 7.353700 0.392000 3.324000 20.262600 1.492200 98.739899 1.183200

LAUE SYMMETRY 6/MMM WILL BE USED TO GENERATE INDICES

..... PHASE 2

ZrCr2

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	0.12500	0.12500	0.60000	0.04149	
		0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
CR	CR	0.50000	0.50000	0.50000	0.60000	0.08188	
		0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000

..... PHASE INFORMATION

OVERALL SCALE FACTOR = 0.250587E-06

OVERALL TEMP. FACTOR = 0.00000

DIRECT CELL PARAMETERS = 7.0113 7.0113 7.0113 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 = 0.9100 0.1300 0.0450

ANISOTROPIC PARAMETER = 0.000000

PSEUDO-VOIGT PEAK SHAPE =

0.0367 + 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
ZR	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CR	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

LORENZIAN COMPONENTS = 0.00 0.00 0.00
EXTINCTION = 0.00

FORMFACTORS FOR HISTOGRAM

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 CR DFP= -0.163500 DFPP= 2.443900

COEFFICIENTS= 10.640600 6.103800 7.353700 0.392000 3.324000 20.262600 1.492200 98.739899 1.183200

LAUE SYMMETRY M3M WILL BE USED TO GENERATE INDICES

++++
++++

CYCLE NUMBER= 1

PHASE 1: MgZn2(C14)

NEW PARAMETERS, SHIFTS, AND STANDARD DEVIATIONS=

ATOM	X	DX	SX	Y	DY	SY	Z	DZ	SZ	B	DB	SB	N	DN	SN
ZR	0.33333	0.00000	0.00000	0.66667	0.00000	0.00000	0.05999	0.00000	0.00000	0.6000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
CR	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.6000	0.0000	0.0000	0.0900	0.0000	0.0000
CR	-0.16950	0.00000	0.00000	-0.33900	0.00000	0.00000	0.25000	0.00000	0.00000	0.6000	0.0000	0.0000	0.2542	0.0000	0.0000

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
CR	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
CR	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
CR	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 = 0.141732E-04 0.000000 0.000000

OVERALL TEMP. FACTOR = 0.000000 0.000000 0.000000

CELL PARAMETERS = 5.114000 0.000000 0.000000

5.114000 0.000000 0.000000

8.333600 0.000000 0.000000

90.000008 0.000008 0.000000

90.000008 0.000008 0.000000

120.000015 0.000015 0.000000

RECIPROCAL CELL = 0.226 0.226 0.120 90.000 90.000 60.000

CELL VOLUME = 188.748993 0.000000

SCALE · VOLUME = 0.002675 0.000000

MOLECULAR WEIGHT = 787.149

DENSITY = 6.922

ABSOLUTE PHASE VALUES:

INC = NEUTRONS ON SAMPLE/CM² (in cm⁻²)

MASS = MASS OF PHASE IN BEAM (in g)

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

Then:

INC·MASS·Is/R = 1201.39

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

SCALE FACTOR = 1.0000 0.00000 0.00000

ZEROPOINT = 1.39300 0.00000 0.00000

BACKGROUND PARAMETER B 0 = -303.773 0.000000 0.000000
 BACKGROUND PARAMETER B 1 = 14.1802 0.000000 0.000000
 BACKGROUND PARAMETER B 2 = -0.295651 0.000000 0.000000
 BACKGROUND PARAMETER B 3 = 0.294200E-02 0.000000 0.000000
 BACKGROUND PARAMETER B 4 = -0.110644E-04 0.000000 0.000000
 BACKGROUND PARAMETER B 5 = 2600.01 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 = 0.067000 0.000000 0.000000
 V = 0.004300 0.000000 0.000000
 W = 0.022000 0.000000 0.000000
 ANISOTROPIC GAUSSIAN BROADENING = 0.000000 0.000000 0.000000
 PEAK SHAPE PARAMETER Gam0 = 0.033600 0.000000 0.000000
 PEAK SHAPE PARAMETER Gam1 = 0.000000 0.000000 0.000000
 PEAK SHAPE PARAMETER Gam2 = 0.000000 0.000000 0.000000
 EXTINGUISHMENT PARAMETER = 0.000000 0.000000 0.000000

PHASE 2: ZrCr2

NEW PARAMETERS, SHIFTS, AND STANDARD DEVIATIONS=

ATOM	X	DX	SX	Y	DY	SY	Z	DZ	SZ	B	DB	SB	N	DN	SN
ZR	0.12500	0.00000	0.00000	0.12500	0.00000	0.00000	0.12500	0.00000	0.00000	0.6000	0.0000	0.0000	0.0415	0.0000	0.0000
CR	0.50000	0.00000	0.00000	0.50000	0.00000	0.00000	0.50000	0.00000	0.00000	0.6000	0.0000	0.0000	0.0819	0.0000	0.0000

ATOM	B11	DB11	SB11	B12	DB12	SB12	B13	DB13	SB13	B22	DB22	SB22	B23	DB23	SB23	B33	DB33	SB33
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
CR	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 = 0.250587E-06 0.000000 0.000000
 OVERALL TEMP. FACTOR = 0.000000 0.000000 0.000000
 CELL PARAMETERS = 7.011300 0.000000 0.000000
 7.011300 0.000000 0.000000
 90.000008 0.000008 0.000000
 90.000008 0.000008 0.000000
 90.000008 0.000008 0.000000

RECIPROCAL CELL = 0.143 0.143 0.143 90.000 90.000 90.000
 CELL VOLUME = 344.663788 0.000000
 SCALE · VOLUME = 0.000086 0.000000
 MOLECULAR WEIGHT = 1544.156
 DENSITY = 7.436

ABSOLUTE PHASE VALUES:

INC = NEUTRONS ON SAMPLE/CM² (in cm⁻²)

MASS = MASS OF PHASE IN BEAM (in g)

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

Then:

INC·MASS·Is/R = 76.0884

```

+-----+
| Histogram: 1 |
+-----+
SCALE FACTOR = 1.0000 0.00000 0.00000
ZEROPOINT = 1.39300 0.00000 0.00000

BACKGROUND PARAMETER B 0 = -303.773 0.000000 0.000000
BACKGROUND PARAMETER B 1 = 14.1802 0.000000 0.000000
BACKGROUND PARAMETER B 2 = -0.295651 0.000000 0.000000
BACKGROUND PARAMETER B 3 = 0.294200E-02 0.000000 0.000000
BACKGROUND PARAMETER B 4 = -0.110644E-04 0.000000 0.000000
BACKGROUND PARAMETER B 5 = 2600.01 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 = 0.910000 0.000000 0.000000
V = 0.130000 0.000000 0.000000
W = 0.045000 0.000000 0.000000
ANISOTROPIC GAUSSIAN BROADENING = 0.000000 0.000000 0.000000
PEAK SHAPE PARAMETER Gam0 = 0.036700 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

```

```

MOLAR PERCENTAGE OF PHASES: WEIGHT PERCENTAGE OF PHASES:
PHASE 1: 93.93 0.00 94.04 0.00
PHASE 2: 6.07 0.00 5.96 0.00

```

```

+-----+
| Hist | Rp | Rwp | Rexp |Durbin Unwght| Durbin Wght | N-P |
+-----+
| 1 | 15.36 | 19.40 | 21.43 | 0.893 | 1.242 | 3500 |
+-----+
| SUMYDIF | SUMYOBS | SUMYCALC | SUMWYOBSSQ | GOF | CONDITION |
+-----+
| 0.1171E+05 | 0.7624E+05 | 0.7315E+05 | 0.7624E+05 | 0.8195E+00 | 0.0000E+00 |
+-----+

```

CORRELATION MATRIX=

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

```

1 0.3 2 -1.0 3 -0.2 4 0.1 5 0.2 6 1.6 7 0.9 8 0.8 9 0.7 10 1.6
11 2.5 12 1.5 13 0.7 14 -0.1 15 1.4 16 0.5 17 1.2 18 0.6 19 0.6 20 0.4
21 -0.3 22 0.6 23 0.4 24 0.5 25 0.0 26 0.0 27 -0.3 28 -0.1 29 -0.1 30 -0.5
31 -1.2 32 1.4 33 -0.4 34 -1.8 35 -0.6 36 0.2 37 -0.5 38 0.2 39 -0.2 40 0.7
41 -0.9 42 3.9 43 -0.4 44 -1.3 45 0.7 46 1.6 47 0.3 48 2.0 49 -3.5 50 -7.1
51 5.9 52 0.8 53 0.4 54 0.8 55 1.7 56 2.6 57 9.1 58 -1.9 59 13.6 60 9.7
61 -1.3 62 4.9 63 2.0 64 3.9 65 1.5 66 0.4 67 0.4 68 -0.4 69 -0.6 70 -2.1
71 1.1 72 0.5 73 0.1 74 0.6 75 -0.1 76 0.4 77 0.9 78 -0.3 79 -2.2 80 -0.8
81 -0.5 82 -1.1 83 0.0 84 -0.4 85 -0.4 86 -1.7 87 -0.4 88 0.2 89 0.0 90 -0.8
91 -0.8 92 0.7 93 -0.6 94 -0.9 95 -1.3 96 -0.6 97 0.3 98 -0.9 99 -0.5 100 0.3
101 0.0 102 2.8 103 1.0 104 1.0 105 0.8 106 -1.1 107 0.2 108 -0.3 109 1.6 110 1.0
111 0.1 112 0.6 113 0.4 114 -0.2 115 3.0 116 5.1 117 5.8 118 2.6 119 3.4 120 0.3
121 3.6 122 18.3 123 4.4 124 0.5 125 1.7 126 0.4 127 -0.6 128 -0.7 129 0.8 130 2.3
131 5.2 132 2.9 133 1.1 134 1.4 135 2.0 136 1.2 137 -0.3 138 3.4 139 12.5 140 7.3
141 -0.7 142 -1.3 143 -1.2 144 -2.1 145 0.0 146 -2.1 147 -1.3 148 -2.1 149 -0.2 150 0.3
151 -0.1 152 0.6 153 -1.0 154 0.1 155 -2.3 156 0.7 157 1.4 158 3.5 159 1.7 160 -0.1

```


161 -0.6 162 -1.8 163 -1.0 164 -1.2 165 -1.0 166 -1.1 167 0.4 168 -0.7 169 1.2 170 6.7
 171 8.1 172 2.2 173 0.4 174 1.3 175 2.6

NO.	CODE	H	K	L	HW	SHAPE	POSN	ICALC	COBS	DIFF	ESD
1	1	0	1	0	0.158	0.034	20.031	4.	5.	0.1	0.4
2	2	0	1	0	0.158	0.034	20.082	2.	2.	0.0	0.2
3	1	0	0	2	0.159	0.034	21.305	13.	13.	0.1	1.0
4	2	0	0	2	0.159	0.034	21.359	6.	6.	0.0	0.5
5	1	0	1	1	0.160	0.034	22.718	7.	8.	1.6	0.6
6	2	0	1	1	0.160	0.034	22.775	3.	4.	0.7	0.3
7	1	0	1	2	0.167	0.034	29.406	58.	53.	-4.6	3.5
8	2	0	1	2	0.167	0.034	29.481	29.	26.	-2.5	1.7
9	1	1	1	0	0.173	0.034	35.063	619.	662.	42.9	19.7
10	2	1	1	0	0.173	0.034	35.153	308.	321.	13.5	10.5
11	1	0	1	3	0.178	0.034	38.211	1037.	829.	-207.6	22.7
12	2	0	1	3	0.178	0.034	38.310	515.	420.	-95.0	12.8
13	1	0	2	0	0.181	0.034	40.710	154.	154.	0.0	7.2
14	2	0	2	0	0.181	0.034	40.815	76.	84.	7.4	4.0
15	1	1	1	2	0.182	0.034	41.395	1329.	1316.	-13.6	29.4
16	2	1	1	2	0.182	0.034	41.502	661.	617.	-44.2	15.9
17	1	0	2	1	0.183	0.034	42.189	830.	952.	122.6	24.0
18	2	0	2	1	0.184	0.034	42.298	413.	490.	77.0	13.6
19	1	0	0	4	0.185	0.034	43.396	172.	176.	4.4	8.0
20	2	0	0	4	0.185	0.034	43.509	85.	86.	0.4	4.2
21	1	0	2	2	0.190	0.034	46.395	80.	72.	-8.4	4.0
22	2	0	2	2	0.190	0.034	46.517	40.	36.	-3.5	2.1
23	1	0	1	4	0.193	0.034	48.231	77.	78.	1.5	4.1
24	2	0	1	4	0.193	0.034	48.358	38.	39.	0.7	2.1
25	1	0	2	3	0.202	0.034	52.825	2.	1.	-0.2	0.1
26	2	0	2	3	0.202	0.034	52.966	1.	1.	-0.1	0.0
27	1	1	2	0	0.205	0.034	54.793	1.	1.	0.0	0.0
28	2	1	2	0	0.206	0.034	54.940	0.	0.	0.0	0.0
29	1	1	2	1	0.208	0.034	55.982	5.	5.	-0.1	0.3
30	2	1	2	1	0.208	0.034	56.133	2.	2.	-0.2	0.1
31	1	1	1	4	0.210	0.034	56.965	2.	2.	-0.1	0.1
32	2	1	1	4	0.210	0.034	57.120	1.	1.	0.0	0.1
33	1	0	1	5	0.215	0.034	59.179	76.	83.	6.5	4.0
34	2	0	1	5	0.215	0.034	59.340	38.	43.	4.6	2.0
35	1	1	2	2	0.215	0.034	59.456	27.	29.	2.6	1.5
36	2	1	2	2	0.216	0.034	59.619	13.	14.	0.9	0.8
37	1	0	2	4	0.219	0.034	61.010	5.	5.	-0.2	0.3
38	2	0	2	4	0.219	0.034	61.178	3.	3.	0.0	0.1
39	1	0	3	0	0.223	0.034	62.900	100.	102.	1.8	4.7
40	2	0	3	0	0.223	0.034	63.074	50.	50.	0.4	2.4
41	1	0	3	1	0.225	0.034	63.994	1.	1.	0.0	0.0
42	2	0	3	1	0.226	0.034	64.172	0.	0.	0.0	0.0
43	1	1	2	3	0.228	0.034	64.991	351.	405.	54.8	13.2
44	2	1	2	3	0.228	0.034	65.172	174.	203.	28.6	7.3
45	1	0	3	2	0.233	0.034	67.219	264.	401.	137.6	12.2
46	1	0	0	6	0.234	0.034	67.362	36.	50.	14.6	1.6
47	2	0	3	2	0.234	0.034	67.408	131.	178.	47.2	6.0
48	2	0	0	6	0.234	0.034	67.551	18.	21.	3.6	0.9
49	1	0	2	5	0.242	0.034	70.678	313.	342.	29.3	11.6
50	2	0	2	5	0.243	0.034	70.880	155.	176.	20.1	6.3
NO.	CODE	H	K	L	HW	SHAPE	POSN	ICALC	COBS	DIFF	ESD
51	1	0	1	6	0.243	0.034	71.070	31.	36.	4.5	1.5
52	2	0	1	6	0.244	0.034	71.273	16.	17.	1.7	0.8

53	1	1	2	4	0.247	0.034	72.352	46.	51.	5.7	2.2
54	1	0	3	3	0.247	0.034	72.436	0.	0.	0.0	0.0
55	2	1	2	4	0.248	0.034	72.560	23.	24.	1.0	1.1
56	2	0	3	3	0.248	0.034	72.644	0.	0.	0.0	0.0
57	1	2	2	0	0.252	0.034	74.094	253.	354.	101.6	11.0
58	2	2	2	0	0.252	0.034	74.308	126.	166.	39.9	5.6
59	1	1	3	0	0.262	0.034	77.668	1.	1.	-0.1	0.0
60	2	1	3	0	0.263	0.034	77.897	1.	1.	0.0	0.0
61	1	2	2	2	0.264	0.034	78.128	5.	5.	0.0	0.2
62	1	1	1	6	0.264	0.034	78.262	1.	1.	0.0	0.0
63	2	2	2	2	0.265	0.034	78.359	2.	2.	0.0	0.1
64	2	1	1	6	0.265	0.034	78.494	1.	1.	0.0	0.0
65	1	1	3	1	0.266	0.034	78.669	1.	1.	0.0	0.1
66	2	1	3	1	0.266	0.034	78.902	1.	1.	0.0	0.0
67	1	0	3	4	0.268	0.034	79.503	1.	1.	0.0	0.0
68	2	0	3	4	0.269	0.034	79.740	0.	0.	0.0	0.0
69	1	1	2	5	0.274	0.034	81.408	65.	74.	8.7	2.8
70	1	1	3	2	0.275	0.034	81.650	7.	7.	0.6	0.3
71	2	1	2	5	0.275	0.034	81.653	32.	35.	2.9	1.3
72	1	0	2	6	0.276	0.034	81.782	86.	92.	5.9	3.4
73	2	1	3	2	0.276	0.034	81.895	3.	4.	0.2	0.1
74	2	0	2	6	0.276	0.034	82.029	43.	45.	2.1	1.8
75	1	0	1	7	0.284	0.034	84.128	34.	32.	-2.4	1.4
76	2	0	1	7	0.285	0.034	84.385	17.	16.	-0.8	0.7
77	1	1	3	3	0.292	0.034	86.572	154.	199.	44.1	6.4
78	2	1	3	3	0.293	0.034	86.840	77.	96.	18.5	3.2
79	1	0	4	0	0.298	0.034	88.161	13.	14.	0.9	0.6
80	1	0	3	5	0.299	0.034	88.372	0.	0.	0.0	0.0
81	2	0	4	0	0.299	0.034	88.437	7.	7.	0.7	0.3

DERIVED BRAGG R-FACTOR= 12.67

NO.	CODE	H	K	L	HW	SHAPE	POSN	ICALC	COBS	DIFF	ESD
1	1	1	1	1	0.323	0.037	21.938	3.	3.	0.1	0.2
2	2	1	1	1	0.323	0.037	21.994	1.	2.	0.1	0.1
3	1	0	2	2	0.430	0.037	36.206	79.	77.	-2.3	3.1
4	2	0	2	2	0.431	0.037	36.299	39.	39.	-0.2	1.6
5	1	1	1	3	0.485	0.037	42.737	158.	171.	12.4	5.4
6	2	1	1	3	0.486	0.037	42.848	79.	84.	5.3	2.7
7	1	2	2	2	0.503	0.037	44.737	36.	37.	1.3	1.4
8	2	2	2	2	0.504	0.037	44.854	18.	18.	0.6	0.7
9	1	0	0	4	0.571	0.037	52.136	0.	0.	0.0	0.0
10	2	0	0	4	0.573	0.037	52.275	0.	0.	0.0	0.0
11	1	1	3	3	0.622	0.037	57.223	1.	1.	0.0	0.0
12	2	1	3	3	0.623	0.037	57.378	1.	1.	0.0	0.0
13	1	2	2	4	0.706	0.037	65.122	25.	29.	3.9	0.6
14	2	2	2	4	0.709	0.037	65.304	13.	14.	1.8	0.3
15	1	1	1	5	0.758	0.037	69.618	31.	30.	-0.4	0.8
16	1	3	3	3	0.758	0.037	69.618	10.	10.	-0.1	0.3
17	2	1	1	5	0.761	0.037	69.816	15.	15.	0.1	0.4
18	2	3	3	3	0.761	0.037	69.816	5.	5.	0.0	0.1
19	1	0	4	4	0.849	0.037	76.845	31.	29.	-1.8	0.7
20	2	0	4	4	0.852	0.037	77.071	15.	14.	-1.0	0.4
21	1	1	3	5	0.906	0.037	81.073	1.	1.	0.0	0.0
22	2	1	3	5	0.910	0.037	81.317	1.	1.	0.0	0.0
23	1	2	4	4	0.926	0.037	82.471	0.	0.	0.0	0.0
24	2	2	4	4	0.930	0.037	82.720	0.	0.	0.0	0.0
25	1	0	2	6	1.010	0.037	88.024	10.	11.	0.6	0.3
26	2	0	2	6	1.014	0.037	88.299	5.	6.	0.4	0.1

DERIVED BRAGG R-FACTOR= 5.44