



Mia

**ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ,
ΔΙΑ ΒΙΟΥ ΜΑΘΗΣΗΣ ΚΑΙ
ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ
ΓΕΝΙΚΗ ΓΡΑΜΜΑΤΕΙΑ
ΕΡΕΥΝΑΣ &
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ**



ΕΥΡΩΠΑΪΚΗ ΕΝΩΣΗ

ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ, ΔΙΑ ΒΙΟΥ ΜΑΘΗΣΗΣ
ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ
ΓΕΝΙΚΗ ΓΡΑΜΜΑΤΕΙΑ ΕΡΕΥΝΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ
Μεσογείων 14 -18, 115 10 Αθήνα

MINISTRY FOR EDUCATION, LIFE LONG LEARNING
AND RELIGIOUS AFFAIRS
GENERAL SECRETARIAT FOR RESEARCH & TECHNOLOGY
14 -18 MESSOGION AV., 115 10 ATHENS, GREECE

ΕΛΛΑΔΑ – ΡΟΥΜΑΝΙΑ

GREECE - ROMANIA

**ΕΝΤΥΠΟ ΥΠΟΒΟΛΗΣ ΠΡΟΤΑΣΗΣ
SUBMISSION FORM**

**ΚΟΙΝΑ ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΑ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΑ ΕΡΓΑ
JOINT RESEARCH AND TECHNOLOGY PROGRAMMES
2011 – 2012**

ΤΙΤΛΟΣ ΕΡΓΟΥ:

PROJECT TITLE: *Development of Integrated Advanced Materials and Processes for Efficient Hydrogen Storage*

ΟΔΗΓΙΕΣ - INSTRUCTIONS

Το έντυπο πρέπει να υποβληθεί στη Γ.Γ.Ε.Τ. σε τρία (3) αντίτυπα και σε ηλεκτρονική μορφή (CD-R)

This form must be submitted to the G.S.R.T. in three (3) printed copies and 1 CD-R

ΣΥΝΟΠΤΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΤΟΥ ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΟΥ ΕΡΓΟΥ
GENERAL INFORMATION OF THE PROJECT PROPOSAL

ΕΛΛΗΝΑΣ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟΣ ΥΠΕΥΘΥΝΟΣ:

Greek Project Leader: Gjoka Margariti

tel.: +30 210 650 33 18 fax: +30 210 651 9430 e-mail:
gjoka@ims.demokritos.gr

ΑΛΛΟΔΑΠΟΣ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟΣ ΥΠΕΥΘΥΝΟΣ:

Foreigner Project Leader: Lupu Nicoleta

tel.: +40 232 43 06 80 (ext. 225) fax: +40 232 23 11 32 e-mail: nicole@phys-iasi.ro

ΣΥΝΕΡΓΑΖΟΜΕΝΟΙ ΦΟΡΕΙΣ

(επωνυμία, διεύθυνση, αριθμ.τηλ., τηλεαντ., e-mail)

1. ΔΙΚΑΙΟΥΧΟΣ

ΕΚΕΦΕ Δημοκритος

Νεαπολεως και Πατριάρχης Γρηγορίου

Αγια Παρασκευή, Αττική

Tel: 210 650 3018, 210 650 3022

e-mail : graf.proedrou@central.demokritos.gr

2. ΣΥΝΕΡΓΑΖΟΜΕΝΟΣ ΦΟΡΕΑΣ ΡΟΥΜΑΝΙΚΗΣ ΠΛΕΥΡΑΣ

National Institute of Research and Development for Technical Physics

47 Mangeron Boulevard, R-700050 Iasi, Romania

tel: +40 232 43 06 80 / 43 51 44 / 43 50 05 / 43 22 90

fax: +40 232 23 11 32

e-mail: info@phys-iasi.ro; hchiriac@phys-iasi.ro

CO-OPERATING ORGANISATIONS:

(name, address, tel. and fax no, e-mail)

1. PRIME ENTITY:

NCSR "Demokritos" Athens, Neapoleos and patriarxi grigoriou

153 10, Agia Paraskevi, Attikis GREECE

Tel: 210 650 3018, 210 650 3022

e-mail : graf.proedrou@central.demokritos.gr

2. FOREIGN COOPERATING ORGANISATION:

National Institute of Research and Development for Technical Physics

47 Mangeron Boulevard, R-700050 Iasi, Romania

tel: +40 232 43 06 80 / 43 51 44 / 43 50 05 / 43 22 90

fax: +40 232 23 11 32

e-mail: info@phys-iasi.ro; hchiriac@phys-iasi.ro

ΔΙΑΡΚΕΙΑ ΤΟΥ ΕΡΓΟΥ / Duration of the project

(μέχρι 24 μήνες / max 24 months)

24 months**ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΟ ΠΕΔΙΟ/ RESEARCH FIELD**

(επιλέξτε από τα ακόλουθα ερευνητικά πεδία / select one of the following priority research fields)

1	<i>Τεχνολογίες Πληροφορίας και Επικοινωνιών / Information and Communication Technologies</i>	
2	<i>Βιοτεχνολογία , Τρόφιμα, Γεωργία και Αλιεία / Biotechnology, Food, Agriculture and Fisheries</i>	
3	<i>Ενέργεια / Energy</i>	X
4	<i>Υγεία / Health</i>	
5	<i>Περιβάλλον / Environment</i>	
6	<i>Πολιτιστική Κληρονομιά / Cultural Heritage</i>	

Χρησιμοποιήστε τα παρακάτω σύμβολα/ Please use the following symbols:

√ ή/or X

ΑΙΤΟΥΜΕΝΗ ΧΡΗΜΑΤΟΔΟΤΗΣΗ / REQUESTED FUNDING

(σε ευρώ / in euros €):

15000 €

ΑΝΑΛΥΤΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΤΟΥ ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΟΥ ΕΡΓΟΥ
PROJECT PROPOSAL

1. ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟΣ ΥΠΕΥΘΥΝΟΣ (Ε.Υ.) ΤΟΥ ΕΡΓΟΥ ΑΠΟ ΤΗΝ ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΠΛΕΥΡΑ
(SCIENTIFIC RESPONSIBLE FROM THE GREEK SIDE)

- 1.1 *Όνοματεπώνυμο/ Full Name: Gjoka Margariti*
- 1.2 *Ιδιότητα – Θέση/ Profession – Duties: Φυσικός*
- 1.3 *Έπωνυμία φορέα, διεύθυνση φορέα, ινστιτούτο/εργαστήριο/Affiliated Institution: Ινστιτούτο Επιστήμης Υλικών, ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος»*
- 1.4 *Ταχ. Διεύθυνση, Τηλ., Fax και e-mail του Ε.Υ./ Mailing Address, Tel. No., Fax no., E-mail:*
Gjoka Margariti
Institute for Materials Science
15310 Aghia Paraskevi Attikis
Greece
Tel: +30 210 650 33 18
Fax: + 30 210 6519 430
e-mail: gjoka@ims.demokritos.gr
- 1.5 *Επισυνάψτε βιογραφικό σημείωμα & κατάλογο δημοσιεύσεων (σε χωριστό Παράρτημα στο τέλος της πρότασης)/ Attach C.V. and list of publications (as an Annex)*

Υπογραφή Ε.Υ.

2. ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟΣ ΥΠΕΥΘΥΝΟΣ (Ε.Υ.) ΤΟΥ ΕΡΓΟΥ ΑΠΟ ΤΗΝ ΡΟΥΜΑΝΙΚΗ ΠΛΕΥΡΑ
(SCIENTIFIC RESPONSIBLE FROM THE ROMANIAN SIDE)

- 2.1 *Full Name: Lupu Nicoleta*
- 2.2 *Profession – Duties: Senior Researcher / Head of Magnetic Materials and Devices Dept.*
- 2.3 *Affiliated Institution: National Institute of Research and Development for Technical Physics, Iași, Romania*
- 2.4 *Mailing Address, Tel, Fax and e-mail of the project leader:*
Dr. Nicoleta Lupu
National Institute of R&D for Technical Physics
47 Mangeron Blvd.
P.O. 3, P.O. Box 833, 700050 Iași
Romania

Tel. + 40 232 40 36 80 / Fax + 40 232 23 11 32
e-mail: nicole@phys-iasi.ro

2.5 Attach C.V. and list of publications (as an Annex)

3. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΠΡΟΤΑΣΗΣ PROJECT DESCRIPTION

3.1 Περίληψη του προτεινόμενου έργου / Project Proposal Abstract

(μέχρι 0,5 σελίδα / up to 0,5 page)

Το πρόγραμμα θα εστιασθεί στην ανάπτυξη ενσωματωμένων προηγμένων υλικών και διαδικασιών για την αποδοτική αποθήκευση του υδρογόνου. Δύο διαφορετικές προσεγγίσεις θα εξεταστούν: (1) η ανάπτυξη και ο πλήρης χαρακτηρισμός του νανοφασικού συστήματος $(\text{Mg-Pd})(\text{Ni-TM})_2$ (όπου TM = μεταβατικά μέταλλα όπως V, Mn, Cr) και (2) η ανάπτυξη και η μελέτη ενός νέου νανοσύνθετου υλικού που θα αποτελείται από τη γνωστή ένωση MgNi_2 και ένα νέο υλικό με βάση το κράμα Ti-V-(Fe-TM) [25], όπου TM = V, Mn.

Και οι δύο τρόποι είναι μοναδικοί για την ανάπτυξη νέων υλικών υψηλής επίδοσης στην αποθήκευση υδρογόνου που μπορεί να λειτουργεί σε χαμηλές θερμοκρασίες ($<100^\circ\text{C}$). Το μεταλλικό παλάδιο (Pd) είναι πάρα πολύ καλός καταλύτης για υδρογόνωση, αν και δεν σχηματίζει υδρίδιο (βελτιώνει την κινητική της υδρογόνωσης με την αλλαγή των θερμοκρασιών εργασίας, δημιουργώντας ευνοϊκές θερμοδυναμικές ιδιότητες), ενώ το μεταλλικό μαγνήσιο έχει αρκετά υψηλό βαθμό αποθήκευσης του υδρογόνου (~7,6% κ.β.), αλλά με πολύ υψηλή θερμοκρασία εκρόφησης ($T \sim 550 \text{ K}$).

Η έρευνα αυτή θα επικεντρωθεί κυρίως στον ρόλο των TM μεταβατικών στοιχείων σχετικά με τη δομή, τη σύσταση των φάσεων και τις κινητικές των διαδικασιών υδρογόνωσης/αφυδρογόνωσης (hydriding-dehydriding processes)

Για να επιτύχουμε μεταλλικά υδρίδια υψηλής επίδοσης με υψηλή ικανότητα απορρόφησης και κατάλληλες χαμηλές θερμοκρασίες απορρόφησης-εκρόφησης, θα σχεδιάσουμε και θα αναπτύξουμε νέα νανοσύνθετα υλικά τα οποία θα παρασκευαστούν με μίξη μετάλλων/κραμάτων με διαφορετικές ιδιότητες αποθήκευσης υδρογόνου. Αυτά τα νέα κράματα θα συνδυάσουν τις πλεονεκτικές ιδιότητες αποθήκευσης υδρογόνου των δύο αρχικών υλικών/κραμάτων μέσω των συνεταιριστικών φαινομένων που επιδεικνύει το υδρογόνο στην κλίμακα του νανόμετρου.

Για την παρασκευή των υλικών θα χρησιμοποιηθούν δυο τεχνικές: η μηχανική κραματοποίηση (ή η άλεση) και η απότομη στερεοποίηση (απότομη στερεοποίηση λιωμένου κράματος -melt-spinning). Η ιδέα της πρότασης αυτής είναι η αποθήκευση του υδρογόνου σε ευνοϊκότερες συνθήκες για τεχνολογική χρήση σε κυψέλες καυσίμου στα ηλεκτρικά οχήματα, έτσι ώστε τα υλικά να είναι συμπαγή, ελαφριά, ασφαλή και προσιτά οικονομικά για αποθήκευση στο όχημα.

3.2 Αντικείμενο της πρότασης και προσδοκώμενο τελικό αποτέλεσμα / Proposal objective and expected final results

(μέχρι 2 σελίδες, σε ξεχωριστές σελίδες / up to 2 pages, in separate pages)

Η ταχεία αύξηση της ενεργειακής ζήτησης, η εξάντληση των ενεργειακών πόρων, καθώς και μια επιτυχημένη στρατηγική για την μείωση των εκπομπών των αερίων θερμοκηπίου απαιτεί μια εξαιρετικά βιώσιμη, ανανεώσιμη και καθαρή ενέργεια. Αυτό οδηγεί στην στρατηγική και την έναρξη της λεγόμενης «Οικονομίας Υδρογόνου». Το Υπουργείο Ενέργειας των ΗΠΑ (DOE) έχει προτείνει στις ΗΠΑ το ποσό των 1,7 δις. δολαρίων για το πρώτο πενταετές πρόγραμμα ώστε να ξεκινήσει η «οικονομία υδρογόνου» και να επιτευχθούν οι στόχοι του σε μερικές δεκαετίες. Μια τέτοια οικονομία θα οδηγήσει στη χρήση του υδρογόνου για την αποθήκευση ενέργειας, διανομή και χρήση.

Το υδρογόνο μπορεί να αποθηκευτεί με διαφορετικούς τρόπους:

1. με συμπίεση, (αποθηκευμένο ως υγρό)
2. με τη χρήση μεταλλικών υδριδίων,
3. με χημική αποθήκευση, και
4. με προσρόφηση του αερίου στα στερεά.

Αν και κάθε μέθοδος έχει τα επιθυμητά χαρακτηριστικά, επί του παρόντος καμία προσέγγιση δεν πληροί όλες τις προϋποθέσεις, όπως το μέγεθος, το βάρος, το κόστος και τις απαιτήσεις ασφάλειας για τη μεταφορά ή την χρησιμότητα του.

Η αποθήκευση σε μορφή στερεάς κατάστασης, ως υδρίδιο μετάλλου για παράδειγμα, έχει ένα σημαντικό πλεονέκτημα ασφαλείας και είναι η σημερινή μέθοδος που χρησιμοποιείται για την αποθήκευση υδρογόνου πάνω από τη θερμοκρασία δωματίου και κάτω από 2 έως 4 MPa. Το βασικό μειονέκτημα του συστήματος αυτού είναι υψηλή σταθερότητα του, η οποία απαιτεί υψηλή λειτουργική θερμοκρασία για εφαρμογές στην αυτοκινητοβιομηχανία.

Το υδρίδιο του μαγνησίου (MgH_2) θεωρείται ευρέως ως ένα υποσχόμενο υποψήφιο υλικό για αποθήκευση υδρογόνου υπό ήπιες συνθήκες υδρογόνωσης, εξαιτίας της υψηλής βαρυμετρικής και ογκομετρικής χωρητικότητας του, της εξαιρετικής αναστρεψιμότητας, της αφθονίας του στη γη και του χαμηλού κόστους. Επομένως, μεγάλες προσπάθειες έχουν αφιερωθεί στην ανάπτυξη των υδριδίων του Mg και στα παράγωγα του με ιδιαίτερα σημαντική πρόοδο τις τελευταίες 3 δεκαετίες. Τα κράματα μαγνησίου (Mg και Mg-based alloys) είναι τα πιο ελκυστικά υλικά που ικανοποιούν τις κύριες πέντε απαιτήσεις:

1. υψηλή χωρητικότητα,
2. εξαιρετική αναστρεψιμότητα,
3. χαμηλό κόστος
4. μη τοξικότητα μεταξύ όλων των πιθανών υποψηφίων.

Ωστόσο, τα υλικά των υδριδίων μαγνησίου είναι περιορισμένα για πρακτική εφαρμογή μέχρι σήμερα λόγω κρίσιμων περιορισμών τους: (i) Οι θερμοκρασίες για υδρογόνωση και αφυδρογόνωση είναι πολύ υψηλές και οι (ii) αντιδράσεις υδρογόνωσης/αφυδρογόνωσης είναι υπερβολικά αργές. Στην πράξη, τόσο απορρόφηση όσο και η εκρόφηση του υδρογόνου σε αυτές τις ενώσεις απαιτούν θερμοκρασίες τουλάχιστον 300 K και χρονικό διάστημα μερικών ωρών, για την αποθήκευση/διαφυγή του υδρογόνου, γεγονός που τις καθιστά μη πρακτικές για εφαρμογές επάνω στο όχημα.

Ωστόσο, οι εν λόγω περιορισμοί μπορεί να μειωθούν σημαντικά από την παρουσία ενός καταλυτικού μετάλλου όπως το παλλάδιο. Επιπλέον, η διάχυση των διαχωρισμένων ατόμων υδρογόνου στα μεταλλικά υδρίδια είναι πολύ δύσκολη, έτσι μειώνοντας το μέγεθος του κόκκου του Mg, για παράδειγμα, με νανοδόμηση

(nanostructuring) μπορεί να βελτιώσει σημαντικά την υδρογόνωση του Mg. Τέλος, μια αποτελεσματική μέθοδος είναι η κραματοποίηση του Mg με άλλα στοιχεία, όπως το Ni, το οποίο μεταβάλλει πλήρως τη θερμοδυναμικές ιδιότητες, λόγω βελτιστοποίησης της δομής από την παρουσία του μεταλλικού καταλύτη ή οξειδίου του μετάλλου. Ο ενεργειακός φραγμός μειώθηκε από 1,05 eV για την καθαρή επιφάνεια του Mg έως 0.103 eV για το σύστημα Mg/Ti, 0.304 eV, για το Mg/V, 0.305 eV για το Pd/ Mg. Ως αυτή τη στιγμή, το σύστημα Mg/V₂O₅ είναι το πιο αποτελεσματικό στην εκρόφιση λόγω των κενών θέσεων οξυγόνου για τη διάχυση του υδρογόνου.

Πρόσφατα, αναφέρθηκε, ότι τα ζεύγη των μετάλλων μετάβασης, όπως Fe/Ti, V/Ti και Mn/Zr, έχουν πιο σημαντική επίδραση στην κινητική της υδρογόνωσης σε σχέση με την επίδραση των στοιχείων ως μεμονωμένα άτομα. Πειραματικές έρευνες έδειξαν ότι τα ζεύγη αυτών των στοιχείων αύξησαν εντυπωσιακά τη κινητική υδρογόνωσης του Mg, ειδικά σε χαμηλές θερμοκρασίες γεγονός ιδιαίτερα σημαντικό για πρακτικές εφαρμογές.

Επομένως, η βασική ιδέα είναι να ξεπεραστούν δύο κύρια εμπόδια, η υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας και η αργή κινητική των υδριδίων του Mg. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με τη χρήση καταλύτη, τη νανοδόμηση και την κραματοποίηση. Αξιοσημείωτη βελτίωση έχει σημειωθεί στην αύξηση κινητικής της υδρογόνωσης, ιδίως σε χαμηλές θερμοκρασίες, γεγονός που αποδεικνύει ότι η μείωση της αργής κινητικής της υδρογόνωσης μπορεί να αποφευχθεί, αλλά απαιτούνται περαιτέρω έρευνες. Ωστόσο, η εκρόφιση του H₂ στα συστήματα Mg λαμβάνει χώρα ακόμα σε κρίσιμες υψηλές θερμοκρασίες, το οποίο αποτελεί το μόνο εμπόδιο για πρακτικές εφαρμογές. Αυτό είναι ένα από τα προβλήματα που θα στοχεύσει αυτή η πρόταση: στη μείωση της θερμοκρασίας εκρόφισης, τροποποιώντας τη θερμοδυναμική του Mg και των κραμάτων του.

Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με ορισμένους τρόπους όπως:

1. μειώνοντας το μέγεθος κόκκων σε νανοκλίμακα,
2. αυξάνοντας την πυκνότητα των ατελειών,
3. με μερική κραματοποίηση με άλλα στοιχεία,
4. τον περιορισμό με χρήση πορωδών υλικών,
5. με μετατροπή των επιφανειών και
6. την επιλογή ισχυρού καταλύτη.

Έμπρακτα η έρευνα μας θα επικεντρωθεί στην ανάπτυξη και το χαρακτηρισμό των νανοφασικών συστημάτων (Mg-Pd)(Ni-TM)₂ όπου (TM είναι στοιχεία μετάπτωσης, V, Mn, Cr) ενώ ο δεύτερος στόχος θα είναι η ανάπτυξη και η μελέτη ενός νέου νανοςύνθετου υλικού που θα αποτελείται από το γνωστό MgNi₂ και ένα νέο κράμα Ti-V-(Fe-TM), όπου TM = V, Mn.

Ο σκοπός μας είναι να μελετηθεί λεπτομερώς ο ρόλος των TM- στοιχείων στη δομή, στο σχηματισμό των νανοκόκκων και στην κινητική των διαδικασιών υδρογόνωσης/αφυδρογόνωσης (hydriding-dehydriding) για την επίτευξη μεταλλικών υδριδίων υψηλών επιδόσεων, με υψηλή ικανότητα απορρόφησης και κατάλληλη χαμηλή θερμοκρασία απορρόφησης-εκρόφισης.

Πραγματοποιώντας αυτούς τους στόχους θα είμαστε σε θέση να αποθηκεύουμε το υδρογόνο σε πιο ευνοϊκές συνθήκες για τεχνολογική χρήση σε κυψέλες καυσίμου στα ηλεκτρικά οχήματα. Για το λόγο αυτό τα υλικά που θα μελετηθούν θα πρέπει να είναι συμπαγή, ελαφρά, ασφαλή και οικονομικά προσιτά για αποθήκευση υδρογόνου συσκευή.

3.3 Σημερινό επίπεδο γνώσεων στις δύο χώρες και διεθνώς (Επισυνάψτε σχετική βιβλιογραφία) / Τεκμηρίωση της σκοπιμότητας εκτέλεσης του προτεινόμενου έργου

Present level of knowledge in both countries and worldwide (attach relevant bibliography)

(μέχρι 2 σελίδες / up to 2 pages)

Η αποθήκευση του υδρογόνου είναι μια πραγματική πρόκληση για την υλοποίηση της «οικονομίας υδρογόνου» η οποία θα λύσει τα κρίσιμα ζητήματα της ανθρωπότητας, όπως η εξάντληση των ενεργειακών πόρων, η ατμοσφαιρική ρύπανση, το φαινόμενο του θερμοκηπίου και η κλιματική αλλαγή. Η αναζήτηση για μια ασφαλή, και τεχνο-οικονομικά βιώσιμη μέθοδο αποθήκευσης υδρογόνου είναι η πιο κρίσιμη πρόκληση για τη στροφή προς μια «οικονομία ενέργειας» που βασίζεται στο υδρογόνο [1]. Πρόσφατα, τεράστιες προσπάθειες έχουν αφιερωθεί σε αυτόν τον ερευνητικό τομέα [2]

Τα νανοδομικά υλικά είναι πολλά υποσχόμενα για αποθήκευση υδρογόνου λόγω των μοναδικών χαρακτηριστικών τους, όπως προσρόφηση στην επιφάνεια, η διεπιφάνεια μεταξύ των κόκκων και η απορρόφηση στα κράματα [3,4].

Τα νανοδομικά υλικά και τα υλικά νανοκλίμακας επηρεάζουν έντονα την θερμοδυναμική και κινητική της απορρόφησης καθώς και τον διαχωρισμό του υδρογόνου αυξάνοντας το ρυθμό διάχυσης καθώς και μειώνοντας το απαιτούμενο μήκος διάχυσης. Επιπλέον, τα νανοκλίμακας υλικά προσφέρουν τη δυνατότητα ελέγχου των παραμέτρων, ανεξάρτητα από τα στερεά τμήματά τους. Μπορούν επίσης να οδηγήσουν στο σχεδιασμό συστημάτων αποθήκευσης υδρογόνου χαμηλού βάρους με βελτιωμένα χαρακτηριστικά αποθήκευσης υδρογόνου.

Οι δεξαμενές υδριδίων για αυτοκίνητα Κυψελών Καυσίμου (FC) σχεδιάζονται και γίνονται πραγματικότητα στις μέρες μας, εξαιτίας των μικρών διαστάσεών τους αλλά και της ασφαλούς αποθήκευσης της ενέργειας του υδρογόνου. Ωστόσο, η χωρητικότητα σε υδρογόνο αυτών των κραμάτων είναι ανεπαρκής για δεξαμενές υδρογόνου, αντλιών θερμότητας, κλιματιστικών υδριδίων κοκ. Μια περιεκτική θεώρηση σε όλα τα διαμεταλλικά υδρίδια που έχουν αναφερθεί είναι διαθέσιμη στην ιστοσελίδα της Sandia Hydrogen Information Center (<http://hydropark.ca.sandia.gov>) [5]. Σύμφωνα με αυτή τη βάση δεδομένων, τα κράματα υδριδίων κατηγοριοποιούνται ως εξής: ενώσεις AB_5 - 477 καταχωρήσεις, ενώσεις AB_2 - 625 καταχωρήσεις, ενώσεις AB - 179 καταχωρήσεις, ενώσεις A_2B - 122 καταχωρήσεις, σύνθετες ενώσεις - 234 καταχωρήσεις, κράματα Mg - 375 καταχωρήσεις, λοιπές/άλλες διαμεταλλικές ενώσεις - 431 καταχωρήσεις, και κράματα στερεών διαλυμάτων - 263 καταχωρήσεις. Οι λοιπές διαμεταλλικές ενώσεις της λίστας, βασίζονται κυρίως σε δυαδικές διαμεταλλικές ενώσεις όπως οι A_2B_{17} , A_6B_{23} , A_2B_7 , AB_3 , A_3B και άλλα. Τα κράματα στερεών διαλυμάτων της λίστας έχουν κυρίως απλές δομές FCC ή BCC. Έτσι, έχουν πραγματοποιηθεί πολυάριθμες μελέτες με σκοπό τη βελτίωση των συνολικών ιδιοτήτων αυτών των κραμάτων [6-9], οι οποίες έχουν καταλήξει στην ανακάλυψη μιας σειράς κραμάτων για αποθήκευση υδρογόνου, συμπεριλαμβανομένων των κραμάτων βασισμένα σε σπάνιες γαίες, τύπου AB_5 [10], των κραμάτων βασισμένα στο Ti ή Zr, τύπου AB_2 [11,12], των κραμάτων βασισμένα στο Mg [13] και των κραμάτων στερεού διαλύματος βασισμένα στο V [14].

Οι πρακτικές εφαρμογές τους ωστόσο, περιέχουν κάποιες δυσκολίες εξαιτίας της υψηλής θερμοκρασίας εκρόφησης του υδρογόνου, καθώς και των σχετικά αργών κινητικών της απορρόφησης και της εκρόφησης. Αυτά τα μειονεκτήματα θα μπορούσαν να ξεπεραστούν, αν τα κράματα λαμβάνονταν σε νανοκρυσταλλική μορφή. Τα νανοκρυσταλλικά κράματα ή τα νανοςύνθετα επιδεικνύουν πολύ γρηγορότερες κινητικές απορρόφησης και εκρόφησης υδρογόνου καθώς επίσης και χαμηλότερες θερμοκρασίες υδρογόνωσης/αφυδρογόνωσης, συγκριτικά με τα συμβατικά κρυσταλλικά υλικά με την ίδια στοιχειοθεσία.

Ο μεγάλος λόγος όγκου των διεπιφανειών και των ορίων των κόκκων στα νανοκρυσταλλικά υλικά, προωθούν την απορρόφηση του υδρογόνου και παρέχουν καλύτερες συνθήκες για ταχύτερη διάχυση του υδρογόνου σε χαμηλότερες θερμοκρασίες [18-20].

Ο ρυθμός της απορρόφησης του υδρογόνου ελέγχεται από τρεις κύριους παράγοντες [18]:

- 1) τον ρυθμό της διάχυσης του υδρογόνου στην επιφάνεια, 2. την ικανότητα του υδρογόνου να διεισδύει στην επιφάνεια, και 3. τον ρυθμό της διάχυσης του υδρογόνου εντός του συμπαγούς μετάλλου και του υδριδίου που έχει ήδη δημιουργηθεί.

Σε ένα νανοκρυσταλλικό υλικό, η διαδικασία της υδρογόνωσης ξεκινά με τη πλήρωση των εύκολα προσβάσιμων ελεύθερων θέσεων στα ακατάστατα (άμορφα) όρια των κόκκων. Αυτό το φαινόμενο οδηγεί στην ευκολότερη πρόσβαση των ατόμων του υδρογόνου στους νανοκόκκους, αποφεύγοντας τη διάχυση υδρογόνου μεγάλου εύρους εντός της ήδη σχηματισμένης φάσης υδριδίου.

Τα μεταλλικά υδρίδια Mg-TM αντιπροσωπεύουν πολλά υποσχόμενα υλικά εάν επιτευχτεί μια νανοκρυσταλλική δομή. Το MgH_2 περιέχει περίπου 7.6 wt% υδρογόνο, αλλά η υψηλή σταθερότητά του ($\Delta H = -75 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) και η πίεση ισορροπίας των 0.18 MPa στους 300 °C, περιορίζει τη χρήση του στις εφαρμογές αντλιών θερμότητας υδριδίων υψηλών θερμοκρασιών [21]. Ο σχηματισμός της διαμεταλλικής φάσης $MgNi_2$ δίνει μια οριακή μείωση στη σταθερότητα του υδριδίου, αλλά έχει σαν αποτέλεσμα την μισή ποσότητα υδρογόνου που μπορεί να αποθηκευτεί [22].

Από την άλλη, το Mg_2FeH_6 έχει υψηλότερη χωρητικότητα σε υδρογόνο απ' ό,τι το Mg_2NiH_4 , 6.7 wt.% και 3.6 wt.%, αντίστοιχα [23]. Ωστόσο, η διαμεταλλική ένωση Mg-Fe υπάρχει μόνο στη μορφή υδριδίου.

Οι περισσότερες προσπάθειες που έχουν γίνει για το σχηματισμό των δυαδικών κραμάτων Mg-Fe ή διαμεταλλικών ενώσεων χωρίς υδρογόνο, βασίζονται στη μηχανική κραμάτωση, αλλά η παρατηρούμενη αύξηση της διαλυτότητας του Fe στο Mg ήταν πολύ μικρή [3,4,17,23].

Η παρουσία καθαρών σωματιδίων Fe και Ni εντός του πλέγματος του Mg μπορεί να διευκολύνει την απορρόφηση του υδρογόνου από το Mg. Το MgO σχηματίζεται με μεγάλη ευκολία στην επιφάνεια του μετάλλου και η διαδικασία της ενεργοποίησης, αν πραγματοποιηθεί σωστά, σπάει αυτό το στρώμα επικάλυψης, επιτρέποντας την πρόσβαση 'φρέσκου' Mg. Ο διαχωρισμός του μορίου του υδρογόνου δεν πραγματοποιείται εύκολα στην επιφάνεια του Mg, και όπως είναι γνωστό, η προσθήκη ενός καταλυτικού μετάλλου όπως το Pd [25] ή το Ni [26] μειώνει το ενεργειακό φράγμα για το διαχωρισμό των μορίων του υδρογόνου. Σύμφωνα με τα ήδη δημοσιευμένα αποτελέσματα, ένας κύριος ρόλος των ατόμων του Fe και του Ni είναι να δρουν ως καταλύτες κατά την αντίδραση ενεργοποίησης μεταξύ του Mg και του H_2 .

Η προτεινόμενη έρευνα θα επικεντρωθεί στην ανάπτυξη νέων τύπων μεταλλικών υδριδίων νανοσύνθετων υλικών Mg-TM για την ασφαλή αποθήκευση υδρογόνου, ασχολούμενοι κυρίως με τους δυο παραπάνω αναφερμένους τύπους υλικών σταθερής κατάστασης.

Και στις δυο χώρες (Ελλάδα και Ρουμανία), υπάρχει ένα αυξανόμενο ενδιαφέρον στην ανάπτυξη νέων υλικών για αποθήκευση υδρογόνου, έχοντας και οι δυο χώρες εθνικά ερευνητικά προγράμματα, ειδικά αφιερωμένα σε αυτό το σκοπό, στα οποία τα παρόντα ερευνητικά ιδρύματα σχετίζονται σθεναρά [27-34]. Επιπλέον, η Ευρωπαϊκή Επιτροπή μέσω του Προγράμματός της FP7, προσφέρεται για την ανάπτυξη νέων υλικών και τεχνολογιών για εφαρμογές που σχετίζονται με αποθήκευση υδρογόνου με υψηλή χωρητικότητα.

Bibliography

- [1] L. Schlapbach, A. Züttel, *Nature* **414**(6861) (2001) 353.
- [2] K.L. Lim, H. Kazemian, Z. Yaakob, W.R.W. Daud, *Chem Eng Technol*, **33**(2) (2010) 213.

- [3] A. Hightower, B. Fultz, R.C. Bowman, *J Alloys Compd* **252** (1997) 238.
- [4] B. Bogdanovic, K. Schlichte, A. Reiser, in: *Hydrogen Power: Theoretical and Engineering Solutions*, ed. T.D. Saetre, Kluwer, Dordrecht, 1998, pp. 295.
- [5] G. Sandrock and G. Thomas, Compilation of IEA/DOE/SNL hydride databases, IEA Technical Report (1977), available at <http://hydpark.ca.sandia.gov>.
- [6] J.J.G. Willems, K.H.J. Buschow, *J Less-Common Met* **129** (1987) 13.
- [7] B.V. Ratnakumar, C. Witham Jr., R.C. Bowman, A. Hightower, B. Fultz, *J Electrochem Soc* **143** (1996) 2578.
- [8] H.G. Pan, Y. Chen, C.S. Wang, J.X. Ma, C.P. Chen, Q.D. Wang, *Electrochim Acta* **44** (1999) 2263.
- [9] J.X. Ma, H.G. Pan, Y.F. Zhu, S.Q. Li, C.P. Chen, Q.D. Wang, *Electrochim Acta* **46** (2001) 2427.
- [10] E. Justi, H. Ewe, A. Kalberlah, N. Sardakis, M. Schaefer, *Energ Convers* **10** (1970) 183.
- [11] **S.S. Makridis**, C.N. Christodoulou, M. Konstantakou, Th.A. Steriotis, M. Daniil, **A. Ioannidou**, **E.S. Kikkinides** and A.K. Stubos, *Mater Sci Forum* **514-516** (2006) 666.
- [12] S.R. Ovshinsky, M.A. Fetcenko, J. Ross, *Science* **260** (1993) 176.
- [13] D.L. Sun, Y.Q. Lei, W.H. Liu, J.J. Jiang, J. Wu, Q.D. Wang, *J Alloys Compd* **231** (1995) 621.
- [14] M. Tsukahara, T. Kamiya, K. Takahashi, A. Kawabata, S. Sakurai, J. Shi, H.T. Takeshita, N. Kuriyama, T. Sakai, *J Electrochem Soc* **147** (2000) 2941.
- [15] W. Liu, H. Wu, Y. Lei, Q. Wang, J. Wu, *J Alloys Compd* **261** (1997) 289.
- [16] T. Spassov, U. Köster, *J Alloys Compd* **287** (1999) 243.
- [17] L.E.A. Berlouis, E. Cabrera, E. Hall-Barientos, P.J. Hall, S.B. Dodd, S. Morris, M.A. Imam, *J Mater Res* **16** (2001) 45.
- [18] L. Zaluski, A. Zaluska, J.O. Ström-Olsen, *J Alloys Compd* **253-254** (1997) 70.
- [19] R. Kirchheim, T. Mütschele, W. Kieninger, H. Gleiter, R. Biringer, T.D. Koble, *Mater Sci Eng* **99** (1988) 457.
- [20] U. Stühr, H. Wipf, T.J. Udovic, J. Weissmüller, H. Gleiter, *J Phys* **C7** (1995) 219.
- [21] K.H.J. Bushow, P.C.P. Bouten, and A.R. Miedema, *Rep Prog Phys* **45** (1982) 937.
- [22] J.J. Reilly, R.H. Wiswall, *Inorg Chem* **7** (1968) 2254.
- [23] J. Huot, H. Hayakawa, E. Akiba, *J Alloys Compd* **248** (1997) 164.
- [24] J.J. Didisheim, P. Zolliker, K. Yvon, P. Fisher, J. Schefer, M. Gubelmann, A.F. Williams, *Inorg Chem* **23** (1984) 1953.
- [25] A. Krozer, B. Kasemo, *J Phys Cond Matter* **1** (1989) 1533.
- [26] F. Stillesjö, A. Olafsson, B. Hjörvasson, E. Karlsson, *Z Phys Chem* **181** (1993) 257.
- [27] **S.S. Makridis**, Report in National Greek Scholarships under Post Doc fellowship on "Metal hydrides based on Mg-type compounds", 2006.
- [28] H.J.P. Van Midden, A. Prodan, E. Zupanič, R. Žitko, **S.S. Makridis**, A.K. Stubos, "Structural and electronic properties of the hydrogenated $ZrCr_2$ Laves phases", *J Phys Chem C* **114** (2010) 4221.
- [29] **A. Ioannidou**, G. Kapun, **S.S. Makridis**, **E.S. Kikkinides**, A.K. Stubos, **M. Gjoka**, A. Prodan, E. Zupanič, "Morphology, microchemistry, structural and hydrogenation characteristics of $(Zr-Ti)(Cr-V-Ni)_2$ intermetallic compounds", to appear in *Int J Hydrogen Energ* (2010).
- [30] E.D. Kouloukakis, **S.S. Makridis**, E. Pavlidou, L. Röntzsch, **A. Ioannidou**, **E.S. Kikkinides**, and A.K. Stubos, "Synthesis, structural and hydrogenation characteristics of new $TiMn_{0.4}Fe_{0.2}V_{0.4}$, $TiMn_{0.1}Fe_{0.2}V_{0.7}$ and $Ti_{0.4}Zr_{0.6}Mn_{0.4}Fe_{0.2}V_{0.4}$ metal hydrides", NANOSMAT 2010, to appear in *J Nanosci Nanotechnol* (2011).
- [31] N. Batsoulis, **S.S. Makridis**, A.K. Stubos, "Nano-theoretical engineering of Mg and Mg_2Ni hydrogen absorption/desorption character for electrochromic and

energy efficiently solar applications", NANOSMAT 2010, to appear in *J Nanosci Nanotechnol* (2011).

- [32] **S.S. Makridis, M. Gjoka**, T. Speliotis, A.K. Stubos, and **D. Niarchos**, "*Hydrogen reaction (HR) at thin films based on $LaNi_5$ and TiB_x* ", Symposium on "New Frontiers in Chemical & Biochemical Engineering", 26-27 Nov. 2009.
- [33] N. Lupu, M. Vennström, G. Fragneto, G. Vaughan, A. Kvik, K.F. Aguey-Zinsou, T. Klassen, and A.R. Yavari, "SANS and X-ray powder diffraction investigations of the hydrogen sorption in nanocrystalline MgH_2 powders with additions", ISMANAM 2005, Paris, France, 3-7 July 2005 - Invited paper.
- [34] **N. Lupu, G. Stoian**, O.G. Dragos, M. Lostun, and **H. Chiriac**, "*Hydrogen storage properties of MgH_2+LiBH_4 composites with additions of metallic nanoparticles*", National Conference of Physics (Conferinta Națională de Fizică), 23-25 Sept. 2010.
- [35] **N. Lupu, G. Stoian**, O.G. Dragos, M. Lostun, and **H. Chiriac**, "*Hydrogen storage properties of MgH_2+LiBH_4 composites with additions of metallic nanoparticles*", submitted to *J Alloys Compd.*