

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΧΗΜΕΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ



ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**Ανάπτυξη, Χαρακτηρισμός και Αποτίμηση Πορωδών
Σύνθετων Υλικών για Αποθήκευση Υδρογόνου**

ΑΣΕΜ ΑΜΠΟΥΜΟΓΛΙ

Υπεύθυνος Καθηγητής: Παντελής Ν. Τρικαλίτης

ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2017

**UNIVERSITY OF CRETE
DEPARTMENT OF CHEMISTRY**

LABORATORY OF MATERIALS CHEMISTRY



DOCTORAL THESIS

**Development, Characterization and Evaluation of
Porous Composite Materials for Hydrogen Storage**

ASEM AMPOUMOGLI

Thesis Supervisor: Pantelis N. Trikalitis

HERAKLION 2017

Στην οικογένεια όπου μεγάλωσα, στους γονείς και τα αδέρφια μου.
Στην οικογένεια που απέκτησα, στη Ράνια και τον Αλέξανδρο.

Εξεταστική Επιτροπή (αλφαβητικά)

Δρ. Παντελής Τρικαλίτης
Καθηγητής, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

Δρ. Δημήτριος Μπικιάρης
*Καθηγητής, Τμήμα Χημείας,
Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης*

Δρ. Σπυρίδων Περγαντής
Καθηγητής, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

Δρ. Θεόδωρος Στεριώτης
*Ερευνητής Α', Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας,
Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. "ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ"*

Δρ. Αθανάσιος Στούμπος
*Ερευνητής Α', Ινστιτούτο Πυρηνικών & Ραδιολογικών Επιστημών &
Τεχνολογίας, Ενέργειας & Ασφάλειας, Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. "ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ"*

Δρ. Γεώργιος Φρουδάκης
Καθηγητής, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

Δρ. Γεωργία Χαραλαμποπούλου
*Ερευνήτρια Α', Ινστιτούτο Πυρηνικών & Ραδιολογικών Επιστημών &
Τεχνολογίας, Ενέργειας & Ασφάλειας, Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. "ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ"*

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να ευχαριστήσω αρχικά τους επιβλέποντες μου Δρ. Παντελή Τρικαλίτη, Δρ. Θεόδωρο Στεριώτη και Δρ. Γεωργία Χαραλαμποπούλου για την ευκαιρία που μου έδωσαν, για τις ατέλειωτες ώρες που αφιέρωσαν στην εκπαίδευσή μου και στην καθοδήγησή για την ολοκλήρωση αυτής της εργασίας και για τον διαρκή αγώνα τους για εξασφάλιση χρηματοδότησης. Επίσης ευχαριστώ τον Δρ. Γεώργιο Φρουδάκη που ήταν στη θέση του επιστημονικού υπευθύνου του προγράμματος «Θαλής».

Μια από καρδιάς ευχαριστία στους συναδέλφους στο Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. Δημόκριτο, τη Δρ. Δήμητρα Γιασαφάκη για την καθοδήγηση με τις επιστημονικές μετρήσεις και την παροχή και παρασκευή ανθρακικών υλικών, τον Δρ. Αναστάσιο Γκότζια για τη συγγραφή του λογισμικού LabView της ογκομετρικής συσκευής, την Ευαγγελία Ντεζέ για τις μετρήσεις XRD, τον Δρ. Σέργιο Παπαγεωργίου και τον Δρ. Ευάγγελο Φάββα για τις πολύτιμες συζητήσεις και την προσφορά της εμπειρίας τους, τους Δρ. Ευάγγελο Κούβελο για την τεχνική βοήθεια και συμβουλές, τους συναδέλφους Χρήστο Ταμπαξή, Filippo Perù, Λαμπρινή Μπούτσικα και Δρ. Diana Baciu για τη συναδελφικότητα και τη καθημερινή υποστήριξη, και όλους ξανά μαζί για τη φιλικότητα και την άψογη συνεργασία που συνεισέφεραν στο καλύτερο δυνατό εργασιακό περιβάλλον. Θα ήθελα να συμπεριλάβω στις ευχαριστίες τους συνεργάτες στο εξωτερικό, τον καθηγητή Δρ. Torben R. Jensen, και τον Payam Javadian από το Παν/μιο του Århus της Δανίας, και τους ερευνητές Δρ. Michael Hirscher και Δρ. Hyunghul Oh από το Ινστιτούτο Max Planck Στουτγάρδης της Γερμανίας.

Ένα ευχαριστώ που δεν θα είναι ποτέ αρκετά μεγάλο στους γονείς μου Γεωργία και Ουαλίντ και τα αδέρφια μου Ειρήνη και Σάμερ για την ασταμάτητη στήριξη με κάθε τρόπο που έκανε δυνατή την ολοκλήρωση αυτής της εργασίας.

Χρωστάω επίσης μεγάλη ευγνωμοσύνη στην καινούρια μου οικογένεια Βασιλική και Σάκη, Ανδρονίκη και Λάζο που με δέχτηκαν και έκαναν ότι μπορούσαν για να με βοηθήσουν και να με στηρίξουν.

Ένα τεράστιο ευχαριστώ που πρέπει να το λέω κάθε μέρα στη σύζυγό μου Ράνια για τη στήριξη και την αγάπη κάθε ώρα και ημέρα αυτής της προσπάθειας και που ήταν πάντα παρούσα για να μοιραστεί τις δύσκολες ώρες και τις ευτυχισμένες στιγμές αυτής της περιπέτειας.

Τέλος, ένα ευχαριστώ στον Αλέξανδρο που χωρίς να το ξέρει μου άλλαξε τη ζωή.

Πηγές χρηματοδότησης για την εκπόνηση της διδακτορικής διατριβής

- The EU project NANOHY (FP7 Grant Agreement 210092) has partially funded the PhD, specifically the part concerning the development of nanostructured composites of mesoporous carbons and borohydrides for hydrogen storage.
- The European Fuel Cells and Hydrogen Joint Undertaking (<http://www.fch-ju.eu>) under the collaborative Project “BOR4STORE” (Grant agreement no:303428) partially supported the PhD, specifically the part concerning the encapsulation of eutectic borohydride mixtures in mesoporous carbons, as hydrogen storage materials.
- The research Funding program Thales (Contract No. 3580), co-financed by the European Union (European Social Fund e ESF) and Greek national funds through the Operational Program “Education and Lifelong Learning” of the National Strategic Reference Framework (NSRF), partially funded the PhD through the project ‘Development of Novel Nanoporous Materials for Hydrogen Storage’.
- The COST Action MP1103, “Nanostructured materials for solid-state hydrogen storage” funded the participation in the “Training School on the characterization of hydrogen-material interactions” hosted by the University of Salford at The Lowry, Salford Quays, Manchester, England, from 17/7/2014 to 20/7/2014.
- The COST Action MP1103 for a Short Term Scientific Mission (STSM) hosted by Dr. Torben Jensen at the Department of Chemistry, Aarhus University, Denmark funded the project “Studies on nanocomposites based on the infiltration of lithium and magnesium borohydride in a mesoporous carbon” from 12/11/2012 to 1/12/2012.
- The COST Action MP1103 for a Short Term Scientific Mission (STSM) hosted by Dr. Hirscher Michael at the Max-Planck Institute for Intelligent Systems, Stuttgart, Germany funded the project “Study of hydrogen adsorption in micro- and mesoporous materials based on low temperature measurements” from 25/6/2012 to 8/7/2012.

ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

Προσωπικά στοιχεία:

Άσεμ Αμπουμόγλι

Ημ. Γέννησης: 9 Ιουνίου 1980

Email: A.Amproumogli@gmail.com

Εκπαίδευση:

Διδακτορικό: 2010 -2017, Τμήμα Χημείας Πανεπιστήμιο Κρήτης, Ηράκλειο και Εθνικό Κέντρο Ερευνών Φυσικών Επιστημών "Δημόκριτος", Αθήνα.

Διδακτορική διατριβή: *"Ανάπτυξη, Χαρακτηρισμός και Αποτίμηση Πορωδών Σύνθετων Υλικών για Αποθήκευση Υδρογόνου"*

M.Sc.: Νανοεπιστήμη (Nanoscience), Ινστιτούτο Zernike για Προηγμένα Υλικά (Zernike Institute for Advanced Materials), Πανεπιστήμιο Groningen, Ολλανδία.

Μεταπτυχιακή διατριβή: *"Μικροσωματίδια Οξειδίου του Βαναδίου Εγκλωβισμένα σε Γραφιτικό Άνθρακα"*

Πτυχίο: Μηχανική Επιστήμης των Υλικών, 1999 - 2005, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα.

Πτυχιακή εργασία: *"Σύνθεση και Χαρακτηρισμός Τροποποιημένων Νανοσωλήνων Άνθρακα Μονού Τοιχώματος με Χρήση Ριζών Αμινοξέων"*

Διακρίσεις:

Βραβείο διακεκριμένης αφίσας στο 14th *International Symposium on Metal-Hydrogen Systems*, Manchester, UK, 20-25 July 2014

Βραβείο καλύτερης αφίσας στο 5^ο Πανελλήνιο Συμπόσιο Πορωδών Υλικών, Ηράκλειο Κρήτης, 30 Ιουνίου - 1 Ιουλίου 2011

CURRICULUM VITAE

Personal details:

Asem Ampoumogli

Date of birth: June 9, 1980

Email: A.Ampoumogli@gmail.com

Education:

Ph.D.: Chemistry of Materials, 2010 - 2017, University of Crete, Heraklion, Greece and National Center for Scientific Research "Demokritos", Athens, Greece

PhD Thesis: *"Development, Characterization and Assessment of Porous Composite Materials for Hydrogen Storage"*

M.Sc.: Nanoscience, Zernike Institute for Advanced Materials, University of Groningen, Netherlands

Master Thesis: *"Vanadium Oxide Microparticles Encapsulated in Graphitic Carbon"*

Bachelor's Degree: Materials Science & Engineering, 1999 - 2005, University of Ioannina, Greece

Bachelor Thesis: *"Synthesis & Characterization of Modified Single Wall Carbon Nanotubes with the use of Aminoacid Radicals"*

Awards:

Distinguished poster award at the 14th *International Symposium on Metal-Hydrogen Systems*, Manchester, UK, 20-25 July 2014

Best poster award at the *5th Panhellenic Symposium on Porous Materials (PSPM5)*, Heraklion-Greece, 30 June - 1 July 2011.

ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ / ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΕΙΣ PUBLICATIONS / PRESENTATIONS

ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ - PUBLICATIONS

- (1) Ampoumogli, G. Charalambopoulou, P. Javadian, B. Richter, T. R. Jensen, and T. Steriotis, "Hydrogen desorption and cycling properties of composites based on mesoporous carbons and a LiBH_4 - $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ eutectic mixture", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 645, pp. S480-S484, 2015.
- (2) T. Tsoufis, A. Ampoumogli, D. Gournis, V. Georgakilas, L. Jankovic, K. C. Christoforidis, Y. Deligiannakis, A. Mavrandonakis, G. E. Froudakis, E. Maccallini, *et al*, "Direct observation of spin-injection in tyrosinate-functionalized single-wall carbon nanotubes", *Carbon*, vol. 67, pp. 424-433, 2014.
- (3) Gotzias, G. Charalambopoulou, A. Ampoumogli, I. Krkljus, M. Hirscher, and T. Steriotis, "Experimental and theoretical study of D_2/H_2 quantum sieving in a carbon molecular sieve", *Adsorption*, vol. 19, no. 2-4, pp. 373-379, 2013.
- (4) M. Odysseos, P. De Rango, C. Christodoulou, E.-K. Hlil, T. Steriotis, G. Karagiorgis, G. Charalambopoulou, T. Papapanagiotou, A. Ampoumogli, V. Psycharis, *et al*, "The effect of compositional changes on the structural and hydrogen storage properties of (La-Ce) Ni 5 type intermetallics towards compounds suitable for metal hydride hydrogen compression", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 580, pp. S268-S270, 2013.
- (5) Ampoumogli, T. Steriotis, P. Trikalitis, E. G. Bardaji, M. Fichtner, A. Stubos, and G. Charalambopoulou, "Synthesis and characterization of a mesoporous carbon/calcium borohydride nanocomposite for hydrogen storage", *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 21, pp. 16631-16635, 2012.
- (6) Ampoumogli, T. Steriotis, P. Trikalitis, D. Giasafaki, E. G. Bardaji, M. Fichtner, and G. Charalambopoulou, "Nanostructured composites of mesoporous carbons and boranates as hydrogen storage materials", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 509, Supplement 2, no. 0, pp. S705 - S708, 2011.

ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΕΙΣ ΣΕ ΣΥΝΕΔΡΙΑ - CONFERENCE PRESENTATIONS

- (1) "Composites of mesoporous carbon and eutectic LiBH_4 - $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ for hydrogen storage" A. Ampoumogli, G. Charalambopoulou, Th. Steriotis, P. Javadian, B. Richter, T.R. Jensen 14th *International Symposium on Metal-Hydrogen Systems*, Manchester, UK, 20-25 July 2014
- (2) "Hydrogen storage properties of different metal-doped carbon-based composites" A. Ampoumogli, D. Giasafaki, A. Bourlinos, A. Stubos, D. Gournis, G. Charalambopoulou, Th. Steriotis *11th Young Researchers' Conference: Materials Science and Engineering & 1st European Early Stage Researcher's Conference on Hydrogen Storage*, Belgrade, 3-5 December 2012

(3) "Thermal decomposition properties of boranates confined in nanoporous carbons" A. Ampoumogli, Th. Steriotis, P. Trikalitis, G. Charalambopoulou 9th *International Symposium on the Characterization of Porous Solids - COPS IX*, Dresden-Germany, 5-8 June 2011.

(4) "Hydrogen storage with the use of nanoporous carbon supports and scaffolds" Th. Steriotis, G. Charalambopoulou, A. Bourlinos, D. Giasafaki, A. Ampoumogli, P. Trikalitis, A. Stubos *International Conference on Hydrogen Production (ICH2P-11)*, Thessaloniki-Greece, 19-22 June 2011.

(5) "A study on carbon-calcium borohydride composites for hydrogen storage applications" A. Ampoumogli, Th. Steriotis, P. Trikalitis, G. Charalambopoulou 5th *Panhellenic Symposium on Porous Materials (PSPM5)*, Heraklion-Greece, 30 June - 1 July 2011.

(6) "Nanostructured composites of mesoporous carbons and boranates, as hydrogen storage materials" A. Ampoumogli, Th. Steriotis, P. Trikalitis, D. Giasafaki, E. Gil Bardaji, M. Fichtner, G. Charalambopoulou MH-2010: *International Symposium "Metal-Hydrogen Systems. Fundamentals and Applications"*, Moscow - Russia, 19-23 July 2010.

(7) "Hydrogen storage with the use of nanoporous carbon supports and scaffolds" G. Charalambopoulou, A. Bourlinos, D. Giasafaki, A. Ampoumogli, P. Trikalitis, A. Stubos, Th. Steriotis. *1st International Workshop of the European Nanoporous Materials Institute of Excellence 'Nanostructured Materials for Sorption, Separation and Catalysis'*, Antwerp-Belgium, 4-5 October 2010.

Η παρουσίαση (1) έλαβε Βραβείο Διακεκριμένης Αφίσας και η παρουσίαση (5) έλαβε Βραβείο Καλύτερης Αφίσας.

Presentation (1) received a Distinguished Poster Award and presentation (5) received a Best Poster Award.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το υδρογόνο διερευνάται ως μια πιθανή ανανεώσιμη μορφή ενέργειας σε μια προσπάθεια να μειωθούν οι εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου και να αντικατασταθούν τα ορυκτά καύσιμα των οποίων η διαθεσιμότητα προβλέπεται να μειωθεί σταθερά στις επόμενες δεκαετίες. Η ανάπτυξη ασφαλών και αποδοτικών τεχνολογιών αποθήκευσης υδρογόνου, κυρίως για εφαρμογές αυτοκίνησης είναι βασική για τη μετακίνηση προς μια οικονομία υδρογόνου, καθώς η αποθήκευση μέσω υψηλής συμπίεσης ή υγροποίησης δεν ικανοποιούν κριτήρια ασφάλειας και πυκνότητας ενέργειας. Σημαντικές προσπάθειες γίνονται στον τομέα της αποθήκευσης υδρογόνου σε στερεά υλικά, είτε με τη μορφή ροφητών είτε μέσω υδριδίων (μεταλλικών, χημικών ή σύνθετων). Μεγάλο ενδιαφέρον υπάρχει γύρω από τα βοροϋδρίδια στα οποία ένα άτομο βορίου ενώνεται ομοιοπολικά με τέσσερα άτομα υδρογόνου δημιουργώντας το ανιόν $[\text{BH}_4]^-$, το φορτίο του οποίου αντισταθμίζεται από μεταλλικά κατιόντα M^+ (π.χ. Na, Li, Mg, Ca). Παρά τις μεγάλες περιεκτικότητές τους σε υδρογόνο (συνήθως πάνω από 10%κ.β.), η χρήση τους μέχρι στιγμής δεν έχει οδηγήσει σε τεχνικά αποδοτικές εφαρμογές καθώς η αποδέσμευση υδρογόνου γενικά προχωρά μέσω πολύπλοκων αντιδράσεων με πολλαπλά στάδια, σε υψηλές θερμοκρασίες και με αργές κινητικές οδηγώντας συχνά σε μη αντιστρεπτές διεργασίες.

Οι πιο αποτελεσματικές στρατηγικές για τη βελτίωση της αφυδρογόνωσης των βοροϋδριδίων χρησιμοποιούν α) τη πρόσμιξη (doping) των βοροϋδριδίων με μεταλλικά κατιόντα διαφορετικής ηλεκτραρνητικότητας και β) τη σμίκρυνση στη νανοκλίμακα μέσω του εμποτισμού των βοροϋδριδίων σε κάποια αδρανή πορώδη μήτρα. Έχει βρεθεί ότι η δεύτερη μέθοδος μεταβάλλει τις θερμοδυναμικές ιδιότητες του υλικού, δύναται να επιταχύνει τις κινητικές των αντιδράσεων και παρέχει προστασία από συσσωμάτωση με αποτέλεσμα την υψηλότερη σταθερότητα σε κύκλους υδρογόνωσης-αφυδρογόνωσης. Η εφαρμογή της μεθόδου όμως δεν έχει βελτιστοποιηθεί ακόμη και ο ρόλος της πορώδους μήτρας δεν έχει διευκρινιστεί.

Η παρούσα εργασία αποπειράται να διερευνήσει με συστηματικό τρόπο την επίδραση του εμποτισμού στις ιδιότητες αφυδρογόνωσης και επανυδρογόνωσης των βοροϋδριδίων. Πέρα από τη διερεύνηση διαφορετικών βοροϋδριδίων με έμφαση στα NaBH_4 , $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$, $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ και LiBH_4 , για τα οποία χρησιμοποιήθηκε ο εμποτισμός μέσω διαλύματος, σημαντικές προσπάθειες έγιναν επίσης για τη μελέτη της επίδρασης του συνδυασμού της αποσταθεροποίησης και της σμίκρυνσης στη νανοκλίμακα στα ευτηκτικά μείγματα βοροϋδριδίων $\text{LiBH}_4 / \text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ and $\text{LiBH}_4 / \text{Mg}(\text{BH}_4)_2$, για τα οποία χρησιμοποιήθηκε ο εμποτισμός μέσω τήξης. Με την ανάμειξη δύο βοροϋδριδίων είναι δυνατό να προκληθεί η αποσταθεροποίησή τους και

ταυτόχρονα να διατηρηθεί η σταθμική περιεκτικότητα σε υδρογόνο του συστήματος σε όσο το δυνατόν υψηλότερα επίπεδα.

Παρασκευάστηκαν διαφορετικοί (κυρίως μεσοπορώδεις) άνθρακες που καλύπτουν ένα ευρύ φάσμα μεγεθών πόρων (από <math><2\text{nm}</math> ως $\sim 25\text{nm}</math>) οι οποίοι χρησιμοποιήθηκαν ως μήτρες σε μια προσπάθεια να διερευνηθεί η επίδραση του μεγέθους των πόρων στη θερμική αποσύνθεση και στις ιδιότητες της κυκλικής υδρογόνωσης-αφυδρογόνωσης των βοροϋδριδίων. Παρασκευάστηκε ένας μεγάλος αριθμός από σύνθετα υλικά, τόσο με εμποτισμό με χρήση διαλυτών όσο και με χρήση τήγματος. Τα υλικά χαρακτηρίστηκαν συστηματικά με πολλές προηγμένες τεχνικές με σκοπό να διερευνηθούν οι ιδιότητές τους ως προς τη δομή, το πορώδες και τις ιδιότητες αποθήκευσης και αποδέσμευσης υδρογόνου.$

Συμπερασματικά, αποδεικνύεται ότι εν γένει η χρήση διαλυτών για εμποτισμό των υδριδίων συνδέεται με πολλά πρακτικά προβλήματα (όπως συμπλοκοποίηση των βοροϋδριδίων, αργές διεργασίες εμποτισμού λόγω μικρής διαχυτότητας, ισχυρή ρόφηση διαλύτη στο πορώδες υλικό και άρα δυσχερής απομάκρυνση του κλπ). Για παράδειγμα η χρήση υγροποιημένης αμμωνίας οδηγεί μεν σε επιτυχημένο εμποτισμό βοροϋδριδίων σε ανθρακικές μήτρες με υψηλό ποσοστό φόρτωσης του πορώδους και υψηλές επιδόσεις σε υδρογόνο με παράλληλη επίτευξη χαμηλότερων θερμοκρασιών απόδοσης υδρογόνου, πλην όμως τείνει να δημιουργεί σύμπλοκα με τα βοροϋδρίδια οδηγώντας τελικά σε μη επιθυμητές συμπεριφορές αφυδρογόνωσης. Αντίθετα ο εμποτισμός με τήξη προτιμάται όπου αυτό είναι δυνατόν (σημείο τήξης χαμηλότερο από θερμοκρασία αποσύνθεσης). Χαρακτηριστικά αναφέρεται ότι μέσω εμποτισμού τήξης παρασκευάστηκε μεταξύ άλλων δείγμα πορώδους άνθρακα / LiBH_4 / $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ το οποίο παρουσιάζει σημαντικά μειωμένη θερμοκρασία αποδέσμευσης σε σχέση με το ελεύθερο $\text{LiBH}_4/\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ ενώ ταυτόχρονα έχει πολύ καλύτερη κυκλική συμπεριφορά (αντιστρεπτή δέσμευση-αποδέσμευση 5% κ.β. για 7 κύκλους). Το μέγεθος πόρων της μήτρας παίζει αρκετά σημαντικό ρόλο καθώς τα βέλτιστα αποτελέσματα επιτυγχάνονται με χρήση ανθράκων με μέγεθος πόρων $\sim 5\text{nm}$. Τέλος διαπιστώνεται ότι οι ανθρακικές μήτρες δρουν καταλυτικά μεταβάλλοντας τη πορεία των αντιδράσεων αφυδρογόνωσης, με αποτέλεσμα την επιτάχυνση της κινητικής αφυδρογόνωσης με πιθανές αρνητικές όμως επιδράσεις στην ικανότητα επανυδρογόνωσης των ευτηκτικών μειγμάτων.

Λέξεις κλειδιά: Αποθήκευση υδρογόνου, βοροϋδρίδια, ευτηκτικά μείγματα, νανοδομημένα ανθρακικά υλικά, εμποτισμός.

ABSTRACT

“Renewable” hydrogen is being widely investigated as a future energy carrier in an effort to reduce greenhouse gas emissions and replace energy production from fossil fuels whose availability is projected to steadily decline in the next few decades. The development of safe and efficient hydrogen storage technologies for mainly vehicular applications is key for the establishment of a hydrogen-based economy. High pressure and liquid cryo-storage of hydrogen are not practical for mobile applications as a result of lower-than-required energy densities and safety considerations. Significant effort is being devoted to solid state hydrogen storage based on either sorbents or metal, chemical and complex hydrides. In particular complex hydrides (such as light metal aluminium hydrides and borohydrides). Much attention is given nowadays to borohydrides (or boranates) where a boron atom forms covalent bonds with four surrounding H atoms to form $[\text{BH}_4]^-$ anions, the charge of which is compensated by metal cations M^+ (e.g. Na, Li, Mg, Ca). Despite their high hydrogen content (usually $>10\text{wt}\%$ H), the application of complex metal hydrides in general has not so far led to technically viable solutions application-wise, as hydrogen delivery generally proceeds through complex, multi-step schemes at elevated temperatures with very slow kinetics, giving rise also to irreversibility effects upon cycling.

The most effective strategies used to improve the behaviour of borohydrides' dehydrogenation are (a) the doping of a borohydride with a metal cation of a different electronegativity towards destabilized bimetallic compounds of intermediate thermodynamic stability, and (b) nanosizing, by infiltrating the borohydride into a porous inert scaffold. The latter approach has been theoretically and experimentally found to alter the thermodynamic properties of the bulk phase and/or boost the reaction kinetics, as it may prevent particle agglomeration during cycling as well as phase separation which would hinder cyclability. However the process has not been optimized yet and the role of the porous scaffold has not been clarified.

The present work has aspired to investigate in a systematic way the nanoconfinement effect on the dehydrogenation/hydrogenation properties of borohydrides. Apart from the investigation of different compounds with emphasis on NaBH_4 , $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$, $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ και LiBH_4 , significant effort was devoted to the study of the combined effect

of destabilization and nanosizing through melt infiltration in different porous scaffolds of ball milled borohydride eutectic mixtures, namely $\text{LiBH}_4 / \text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ and $\text{LiBH}_4 / \text{Mg}(\text{BH}_4)_2$. By mixing two light-metal borohydrides it is possible to induce their destabilization and at the same time preserve the gravimetric hydrogen capacity of the system as high as possible.

Different types of (mainly mesoporous) carbons, covering a wide range of pore sizes (from $<2\text{nm}$ to $\sim 25\text{nm}$) were prepared and used as scaffolds in an effort to investigate the effect of pore size on the thermal decomposition and cycling properties of the borohydrides. A large number of composite materials were prepared by both solvent impregnation and melt infiltration methods and systematically characterized with a wide range of advanced techniques aiming to elucidate their structural, pore and hydrogen storage properties.

In summary, it is demonstrated that generally, the use of solvents for the infiltration is attached to several practical problems (such as complexation with the borohydrides, slow infiltration due to reduced diffusivity, strong adsorption of the solvent onto the scaffold and hence problematic removal, etc.). For example, the use of liquefied ammonia can be employed for the successful infiltration of borohydrides in carbon matrices with sufficiently high loadings while the hydrogen release temperatures are reduced relative to the bulk however, it is also shown that ammonia tends to form complexes with the borohydrides which leads to detrimental behaviors during dehydrogenation. Melt infiltration is preferable, where possible (the melting temperature should be lower than the decomposition temperature). For example, a sample of melt infiltrated $\text{LiBH}_4/\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ in a porous matrix presented a much reduced H_2 release temperature and a better cycling behavior of 5% over 7 cycles. The matrix pore size is very influential, as the best results are achieved with carbons with a pore size of $\sim 5\text{nm}$.

Finally, it is shown that carbon matrices act in a catalytic capacity resulting in the acceleration of dehydrogenation kinetics but with a possible impact on the rehydrogenation of eutectic borohydride mixtures.

Keywords: Hydrogen storage, borohydrides, eutectic mixtures, nanostructured carbon materials, infiltration.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	ix
ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ	xi
CURRICULUM VITAE.....	xii
ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ / ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΕΙΣ.....	xiii
PUBLICATIONS / PRESENTATIONS	xiii
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	xv
ABSTRACT	xvii
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
1.1 Τα ορυκτά καύσιμα και το μέλλον	1
1.2 Τα ηλεκτροκίνητα οχήματα και το υδρογόνο ως καύσιμο	3
1.2.1 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των τεχνολογιών ηλεκτροκίνησης	4
1.2.2 Η κυψέλη καυσίμου (Fuel Cell)	6
1.3 Μέθοδοι παραγωγής υδρογόνου	7
1.4 Μέθοδοι αποθήκευσης υδρογόνου	9
1.4.1 Φυσικές μέθοδοι.....	11
1.4.2 Μέθοδοι βασισμένες στα υλικά (χημικές ή φυσικοχημικές μέθοδοι)	12
1.5 Τα υδρίδια ως μέσο αποθήκευσης υδρογόνου	14
1.6 Σύμπλοκα υδρίδια και βοροϋδρίδια.....	15
1.7 Νανοκλίμακα και νανοπεριορισμός	21
1.8 Οι άνθρακες ως μήτρες περιορισμού	22
1.9 Ευτηκτικά μίγματα βοροϋδριδίων	24
1.9.1 Ευτηκτικό μείγμα $\text{LiBH}_4\text{-Ca}(\text{BH}_4)_2$	25
1.9.2 Ευτηκτικό μείγμα $\text{LiBH}_4\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$	26
1.10 Σκοπός της παρούσας εργασίας	26
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	28
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΚΑΙ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ	29
2.1 Σύνθεση με άνυδρη αιθυλενοδιαμίνη	30
2.2 Σύνθεση με υγροποιημένη αμμωνία - γραμμή Schlenk	30
2.3 Διάταξη Sieverts' για την παρασκευή σύνθετων με εμπότισμό μέσω τήγματος	33
2.4 Παρασκευή σύνθετων υλικών άνθρακα και ευτηκτικών μειγμάτων	36
2.5 Ισόθερμες προσρόφησης αζώτου.....	38

2.6	Περίθλαση κόνεος ακτίνων Χ (PXRD)	42
2.7	Διαδικασίες μέτρησης αφυδρογόνωσης/υδρογόνωσης	43
2.7.1	Διαδικασία αφυδρογόνωσης	43
2.7.2	Διαδικασία επανυδρογόνωσης	44
2.8	Θερμο-Προγραμματιζόμενη Εκρόφηση- Ανάλυση με φασματοσκοπία μάζας (TPD-MS) .	44
2.8.1	Διαμόρφωση δειγματοφορέα χωρίς φέρον αέριο.	46
2.8.2	Διαμόρφωση δειγματοφορέα με φέρον αέριο.....	49
2.8.3	Καταγραφή και επεξεργασία σημάτων φασματογράφου μάζας	52
2.9	Πλανητικός σφαιρόμυλος	53
2.10	Glove-boxes, στεγανοί δειγματοφορείς και λοιπός εξοπλισμός	54
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΝΘΡΑΚΙΚΩΝ ΜΗΤΡΩΝ		55
3.1	Μεσοπορώδης άνθρακας CMK-3	57
3.2	Μεσοπορώδης άνθρακας CMK-1	62
3.3	Μεσοπορώδης άνθρακας Aerosil Carbon (ASLC)	65
3.4	Μικροπορώδης άνθρακας Calgon Carbon (CLGN)	70
3.5	Μεσοπορώδης άνθρακας Aerogel Carbon (CA-10).....	71
3.6	Μη πορώδες ανθρακικό υλικό ανθρακικών δίσκων (Carbon Disks - CD)	74
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΕΜΠΟΤΙΣΜΟΣ ΠΟΡΩΔΩΝ ΑΝΘΡΑΚΩΝ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ		76
4.1	Εμποτισμός με βοροϋδρίδιο του νατρίου - NaBH ₄	78
4.1.1	Ανθρακικές μήτρες.....	80
4.1.1.1	Μεσοπορώδης άνθρακας CMK-3(A)	80
4.1.1.2	Μεσοπορώδης άνθρακας CA-10	82
4.1.2	Πειραματικά αποτελέσματα	82
4.1.2.1	Καθαρό βοροϋδρίδιο και δείγμα ελέγχου.....	82
4.1.2.2	Σύνθετα με χρήση ίδιας ανθρακικής μήτρας και δυο διαλυτών	84
4.1.3	Συνοπτική αποτίμηση των σύνθετων με NaBH ₄	88
4.2	Εμποτισμός με βοροϋδρίδιο του ασβεστίου - Ca(BH ₄) ₂	90
4.2.1	Ανθρακικές μήτρες.....	94
4.2.1.1	Νανοπορώδης άνθρακας Calgon	94
4.2.1.2	Μεσοπορώδεις άνθρακες CMK-3 (A), (B), (C).....	95
4.2.1.3	Μεσοπορώδης άνθρακας CA-10	97
4.2.1.4	Μεσοπορώδης άνθρακας ASLC(A).....	97
4.2.2	Πειραματικά αποτελέσματα	97
4.2.2.1	Καθαρό βοροϋδρίδιο και πείραμα ελέγχου	97
4.2.2.2	Σύνθετα με χρήση ίδιας ανθρακικής μήτρας και δυο διαλυτών	100
4.2.2.3	Συγκριτικές μελέτες σύνθετων	103
4.2.3	Συνοπτική αποτίμηση των σύνθετων με Ca(BH ₄) ₂	115

4.3	Εμποτισμός με βοροϋδρίδιο του μαγνησίου - $Mg(BH_4)_2$	116
4.3.1	Πειραματικά αποτελέσματα	119
4.3.1.1	Καθαρό βοροϋδρίδιο και πείραμα ελέγχου	119
4.3.1.2	Σύνθετα με χρήση ίδιας ανθρακικής μήτρας και δυο διαλυτών	123
4.3.1.3	Η επίδραση της προοδευτικής φόρτωσης του πορώδους.....	124
4.3.1.4	Η επίδραση του μεγέθους πόρων της ανθρακικής μήτρας.....	126
4.3.2	Συνοπτική αποτίμηση των σύνθετων με $Mg(BH_4)_2$	128
4.4	Εμποτισμός με βοροϋδρίδιο του λιθίου - $LiBH_4$	130
4.4.1	Ανθρακικές μήτρες.....	132
4.4.1.1	Μεσοπορώδης άνθρακας CMK-1	132
4.4.1.2	Μεσοπορώδης άνθρακας CMK-3(D)	133
4.4.2	Πειραματικά αποτελέσματα	135
4.4.2.1	Καθαρό βοροϋδρίδιο και τυφλό πείραμα	135
4.4.2.2	Η επίδραση του μεγέθους πόρων της ανθρακικής μήτρας.....	138
4.4.3	Συνοπτική αποτίμηση των σύνθετων με $LiBH_4$	145
4.5	Γενικές παρατηρήσεις στον εμποτισμό υδριδίων με χρήση διαλυμάτων	146

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΕΜΠΟΤΙΣΜΟΣ ΠΟΡΩΔΩΝ ΑΝΘΡΑΚΩΝ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΕΥΤΗΚΤΙΚΩΝ ΜΕΙΓΜΑΤΩΝ

148

5.1	Ανθρακικές μήτρες.....	148
5.1.1	Άνθρακας Aerosil - ASLC(B)	149
5.1.2	Άνθρακας CMK-3(E)	150
5.1.3	Μη πορώδες ανθρακικό υλικό (ανθρακικοί δίσκοι, Carbon disks).....	153
5.2	Συνθήκες παρασκευής ευτηκτικών μειγμάτων	153
5.2.1	Παρασκευή του ευτηκτικού μείγματος $LiBH_4-Ca(BH_4)_2$	153
5.2.2	Παρασκευή του ευτηκτικού μείγματος $LiBH_4-Mg(BH_4)_2$	153
5.3	Πειραματικά αποτελέσματα σύνθετων με ευτηκτικό μείγμα $LiBH_4-Ca(BH_4)_2$	154
5.3.1	Ευτηκτικό μείγμα $LiBH_4-Ca(BH_4)_2$	155
5.3.2	Σύνθετα ευτηκτικού μείγματος $LiBH_4-Ca(BH_4)_2$ / άνθρακα ASLC	158
5.3.3	Σύνθετα ευτηκτικού μείγματος $LiBH_4-Ca(BH_4)_2$ / άνθρακα CMK-3	163
5.3.4	Σύνθετα ευτηκτικού μείγματος $LiBH_4-Ca(BH_4)_2$ / άνθρακα CD	168
5.3.5	Συνοπτική αποτίμηση συνθέτων άνθρακα / ευτηκτικού μείγματος $LiBH_4-Ca(BH_4)_2$	172
5.4	Πειραματικά αποτελέσματα σύνθετων με ευτηκτικό μείγμα $LiBH_4-Mg(BH_4)_2$	179
5.4.1	Ευτηκτικό μείγμα $LiBH_4-Mg(BH_4)_2$	180
5.4.2	Σύνθετα ευτηκτικού μείγματος $LiBH_4-Mg(BH_4)_2$ / άνθρακα ASLC.....	183
5.4.3	Σύνθετα ευτηκτικού μείγματος $LiBH_4-Mg(BH_4)_2$ / άνθρακα CMK-3	188
5.4.4	Σύνθετα ευτηκτικού μείγματος $LiBH_4-Mg(BH_4)_2$ / άνθρακα CD	192
5.4.5	Συνοπτική αποτίμηση συνθέτων άνθρακα/ ευτηκτικού μείγματος $LiBH_4-Mg(BH_4)_2$	196

5.5 Γενικές παρατηρήσεις από τη μελέτη εμποτισμού υδριδίων με χρήση ευτηκτικών
μειγμάτων 203

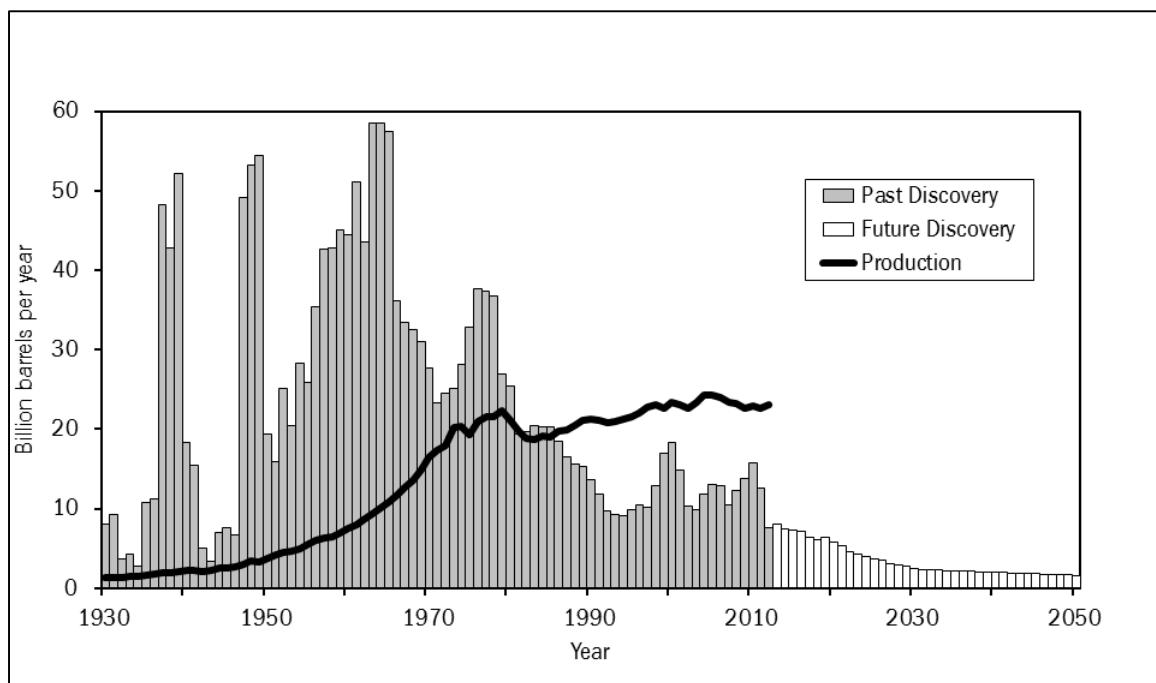
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ / ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ	205
6.1 Συμπεράσματα	205
6.2 Προοπτικές	208
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1 - ΠΛΗΡΕΣ ΚΕΙΜΕΝΟ ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΩΝ	210
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 2 - ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ, ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ ΚΑΙ ΣΥΜΒΟΛΑ	225
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	227

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. Εισαγωγή

1.1 Τα ορυκτά καύσιμα και το μέλλον

Τα ορυκτά καύσιμα (πετρέλαιο, άνθρακας, φυσικό αέριο) είναι ο βασικός πυλώνας της οικονομικής ανάπτυξης των τελευταίων δεκαετιών, αποτελώντας τη σχεδόν αποκλειστική πηγή ενέργειας για τη διαβίωση καθώς και την παραγωγή και διανομή αγαθών. Τα ορυκτά καύσιμα βέβαια δεν είναι ανεξάντλητα.

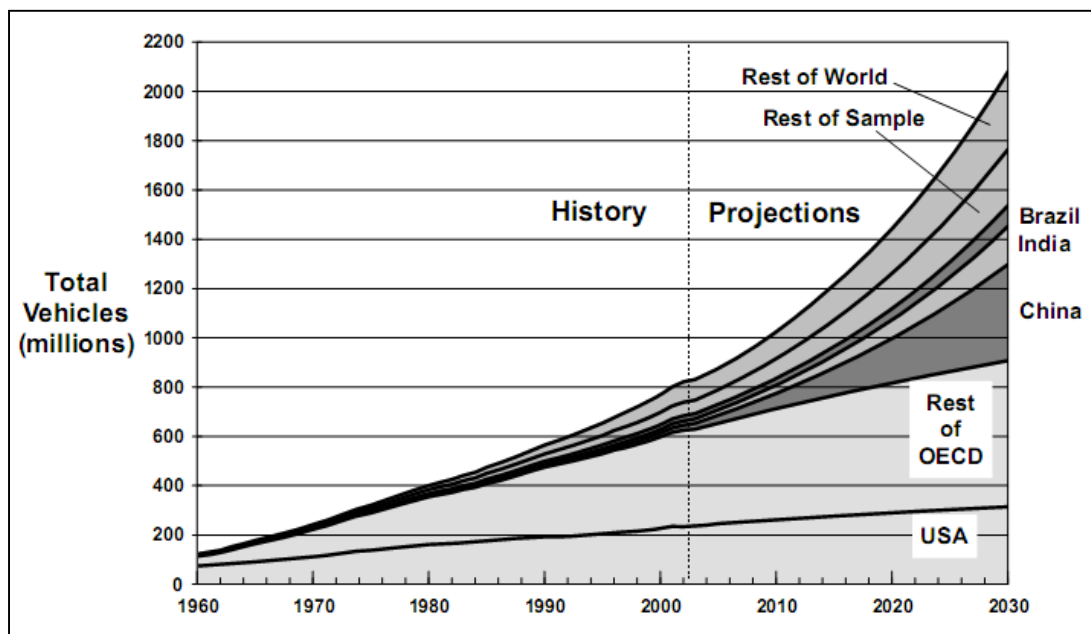
Είναι γνωστό από τη δεκαετία του 1950 ότι κάποια στιγμή η παραγωγή πετρελαίου θα έφτανε σε κάποιο ανώτατο σημείο, το γνωστό 'Peak Oil' (κορύφωση της παραγωγής πετρελαίου), και κατόπιν θα ακολουθούσε πτωτική πορεία (Hallett and Wright, 2011) καθώς τα εύκολα προσβάσιμα κοιτάσματα εξαντλούνται και γίνεται όλο και πιο ασύμφορη ενεργειακά και άρα και οικονομικά η άντληση των εναπομεινάντων κοιτασμάτων. Σύμφωνα με τους περισσότερους αναλυτές και οργανισμούς (Balint et al., 2010), (McPherson and Weltzin, 2008), (Reinhardt, 2007), έχουμε ήδη φτάσει ή ξεπεράσει το σημείο καμπής. Έχουμε παράξει περίπου το μισό πετρέλαιο που είναι συνολικά διαθέσιμο, και έχουμε ανακαλύψει περίπου το 90%.



Σχήμα 1-1: Ανακάλυψη κοιτασμάτων πετρελαίου και παραγωγή σε δις. Βαρέλια πετρελαίου ανά έτος ως το 2012 και πρόβλεψη ανακαλύψεων ως μετά το 2050. Οι γκρι μπάρες είναι τα κοιτάσματα που είχαν ανακαλυφθεί πριν το 2012, οι λευκές η πρόβλεψη και η μαύρη γραμμή η παραγωγή [από: Colin Campbell, Association for the Study of Peak Oil, 2012]

Το 2002 καταναλώθηκαν 22 δις. βαρέλια ενώ ανακαλύφθηκαν μόλις 6 που σημαίνει ότι καταναλώνονται αποθέματα από πετρέλαιο που έχει ανακαλυφθεί προηγουμένως, με ρυθμό περίπου 2% ετησίως (Campbell, 2002). Στο Σχήμα 1-1 δείχνονται το μέγεθος της ανακάλυψης και η παραγωγή πετρελαίου σε δις. βαρέλια ανά έτος ως το 2012 και γίνεται πρόβλεψη για τις ανακαλύψεις ως το 2050. Είναι προφανές πως η παραγωγή έχει φτάσει σε ένα ανώτατο σημείο και τα κοιτάσματα που ανακαλύπτονται δεν θα είναι αρκετά ώστε να διατηρηθεί η παραγωγή για πολλά χρόνια. Επομένως στα επόμενα χρόνια επίκειται να δημιουργηθεί έλλειμμα στη διαθέσιμη ενέργεια από τα ορυκτά καύσιμα. Από τα υπόλοιπα ορυκτά καύσιμα, ο άνθρακας απομένει σε μεγαλύτερη αφθονία (N.R.E.L., 2009).

Οι μεταφορές, περιλαμβανόμενης της αυτοκίνησης, καταναλώνουν το μεγαλύτερο τμήμα της ενέργειας που παράγεται ετησίως, περίπου το 39% για το 2012¹ (U.S.E.I.A., 2014). Η κατανάλωση για μεταφορές πρόκειται να αυξηθεί σημαντικά καθώς ο παγκόσμιος στόλος αυτοκινήτων αναμένεται στα επόμενα 35 μόλις χρόνια να ξεπεράσει τα 2 δις. οχήματα, μία αύξηση 350% σε σχέση με τη δεκαετία του 2000 που θα συμβεί κυρίως στις σημερινές αναπτυσσόμενες χώρες (Κίνα, Ινδία, Βραζιλία) (Dargay et al., 2007) (Chamon et al., 2008), βλ. Σχήμα 1-2.



Σχήμα 1-2: Ιστορική ανάπτυξη του παγκόσμιου στόλου αυτοκινήτων από το 1960 ως το 2002 και πρόβλεψη ως το 2050 (Dargay et al., 2007). Το ακρωνύμιο OECD είναι ο Ο.Ο.Σ.Α.

¹ Σύμφωνα με την ίδια μελέτη του U.S. Energy Information Administration, η οικιακή κατανάλωση αντιστοιχεί στο 15%, η εμπορική στο 12% ενώ η βιομηχανία καταναλώνει το υπόλοιπο 34%.

Ένα δεύτερο σημαντικό σημείο που αφορά στα ορυκτά καύσιμα είναι η αναπόφευκτη παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα που είναι παραπροϊόν της καύσης τους. Σχεδόν όλη η παραγωγή CO₂ στις Η,Π.Α. το 2009 σχετιζόταν με την παραγωγή ή κατανάλωση ενέργειας, με το 34% από αυτή να προέρχεται από τις μεταφορές (U.S.E.I.A., 2011)². Το CO₂ είναι από τα αέρια του θερμοκηπίου (greenhouse gases, GHG's) που συνεισφέρουν στην ανθρωπογενή μεταβολή του παγκόσμιου κλίματος. Η μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου θεωρείται σημαντική για να αποφευχθεί η καταστροφική απορρύθμιση της παγκόσμιας οικολογίας.

1.2 Τα ηλεκτροκίνητα οχήματα και το υδρογόνο ως καύσιμο

Με βάση τα προηγούμενα φαίνεται καθαρά ότι, τουλάχιστον στο πεδίο της αυτοκίνησης και μεταφοράς, είναι κρίσιμο να χρησιμοποιηθεί μία άλλη μορφή ενέργειας. Η ηλεκτροκίνηση αναμένεται στις επόμενες δεκαετίες να αντικαταστήσει τον βενζινοκινητήρα [βλ. Σχήμα 1-3] με την έμφαση να δίνεται στα οικολογικά πλεονεκτήματα του ηλεκτροκινητήρα, καθώς τα ηλεκτροκίνητα οχήματα γενικά αναφέρονται ως zero-emission vehicles (οχήματα μηδενικών εκπομπών). Οι δύο πιο ευρέως μελετημένες τεχνολογίες για την αποθήκευση της απαιτούμενης ενέργειας στο όχημα είναι η χρήση μπαταριών που φορτίζονται ηλεκτρικά σε σταθμό φόρτισης (plug-in electric) και η χρήση υδρογόνου που μετατρέπεται σε ηλεκτρική ενέργεια σε κυψέλη καυσίμου (hydrogen fuel cell). Αυτές οι δύο τεχνολογίες αναπτύσσονται παράλληλα και δεν είναι δυνατό να προβλεφθεί ακόμα ποια τεχνολογία θα επικρατήσει, ενώ είναι ακόμη πιο πιθανό η κάθε τεχνολογία να επικρατήσει σε διαφορετικούς τομείς των μεταφορών π.χ. σε ελαφρά ή σε βαρέα οχήματα. Ως αποτέλεσμα, οι περισσότεροι κατασκευαστές αυτοκινήτων που ερευνούν οχήματα μηδενικών εκπομπών (π.χ. Chevrolet, General Motors, Hyundai, Mercedes) έχουν ταυτόχρονα ερευνητικά προγράμματα και επιδεικνύουν μοντέλα και των δύο τεχνολογιών. Είναι λογικό να αναμένεται ότι ως νέα τεχνολογία, η υδρογονοκίνηση θα έχει να ξεπεράσει πολλά εμπόδια πέρα από τα τεχνικά, όπως οικονομικά, υποδομής και αποδοχής.

Αξίζει να αναφέρουμε ότι υπάρχουν εταιρίες που έχουν διαλέξει στρατόπεδο, μεταξύ άλλων η αυτοκινητοβιομηχανία Toyota η οποία ανακοίνωσε τον Μάιο του 2014 ότι

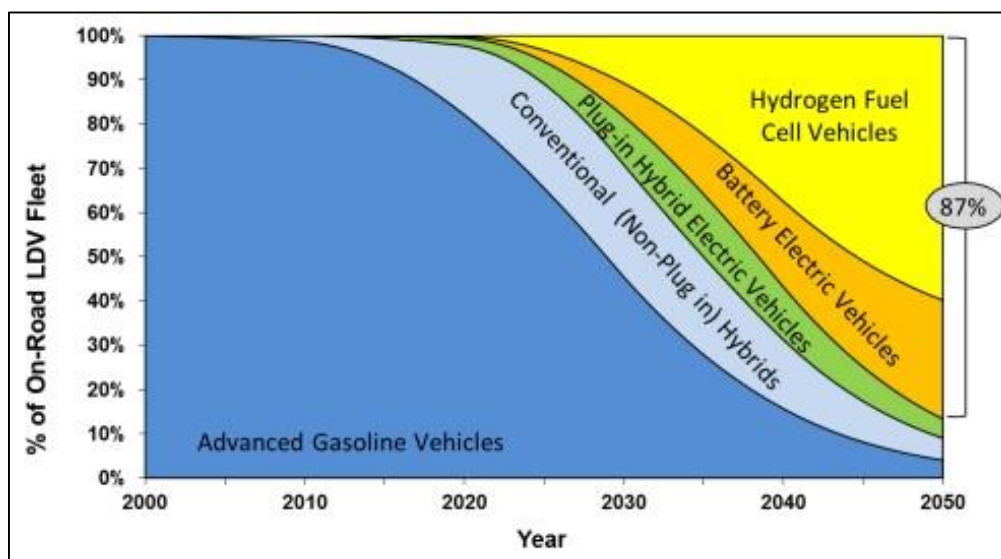
² Η Βιομηχανία ευθυνόταν για το 26% της παραγωγής CO₂, η οικιακή χρήση για το 21% και η εμπορική για το υπόλοιπο 18%.

αφιερώνει τη μελλοντική έρευνα εξολοκλήρου στο υδρογόνο (TorqueNews.com, 2014) διότι πιστεύει ότι τα αυτοκίνητα με μπαταρίες έχουν περιορισμένες εφαρμογές και η Nissan, η οποία δήλωσε ότι θα ασχοληθεί προς το παρόν μόνο με ηλεκτροκίνητα οχήματα μπαταρίας διότι δεν πιστεύει ότι η τεχνολογία του υδρογόνου μπορεί να αναπτυχθεί γρήγορα κυρίως λόγω της υψηλού κόστους υποδομής που απαιτείται για τον ανεφοδιασμό (Japantimes.co.jp, 2014). Η Nissan είναι ο κατασκευαστής του "Leaf" του οχήματος μπαταριών με τις πιο υψηλές πωλήσεις παγκοσμίως (HybridCars.com, 2014).

Το πρώτο ηλεκτροκίνητο αυτοκίνητο παραγωγής (όχι πρωτότυπο) με αυτονομία παρόμοια με βενζινοκίνητα οχήματα ήταν το Tesla Roadster το οποίο παρήχθη από το 2008 ως το 2012 (Wikipedia, 2014a) ενώ το πρώτο υδρογονοκίνητο όχημα παραγωγής είναι το Hyundai IX35 FCEV, διαθέσιμο από το 2013 (Wikipedia, 2014b).

1.2.1 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των τεχνολογιών ηλεκτροκίνησης

Από τον Οκτώβριο ως τον Νοέμβριο 2014 η ιστοσελίδα GreenCarReports.com δημοσίευσε σειρά άρθρων (GreenCarReports.com, 2014) στα οποία έθεσε δέκα ερωτήματα σε τρεις κατασκευαστές υδρογονοκίνητων οχημάτων (Hyundai, Toyota, Honda) σχετικά με τα κίνητρα που έχουν για να επενδύσουν στο υδρογόνο και να το προωθήσουν ως καύσιμο.



Σχήμα 1-3 Προβλεπόμενη κατανομή τεχνολογιών ελαφρών οχημάτων ως το 2050 από το California Air Resources Board.

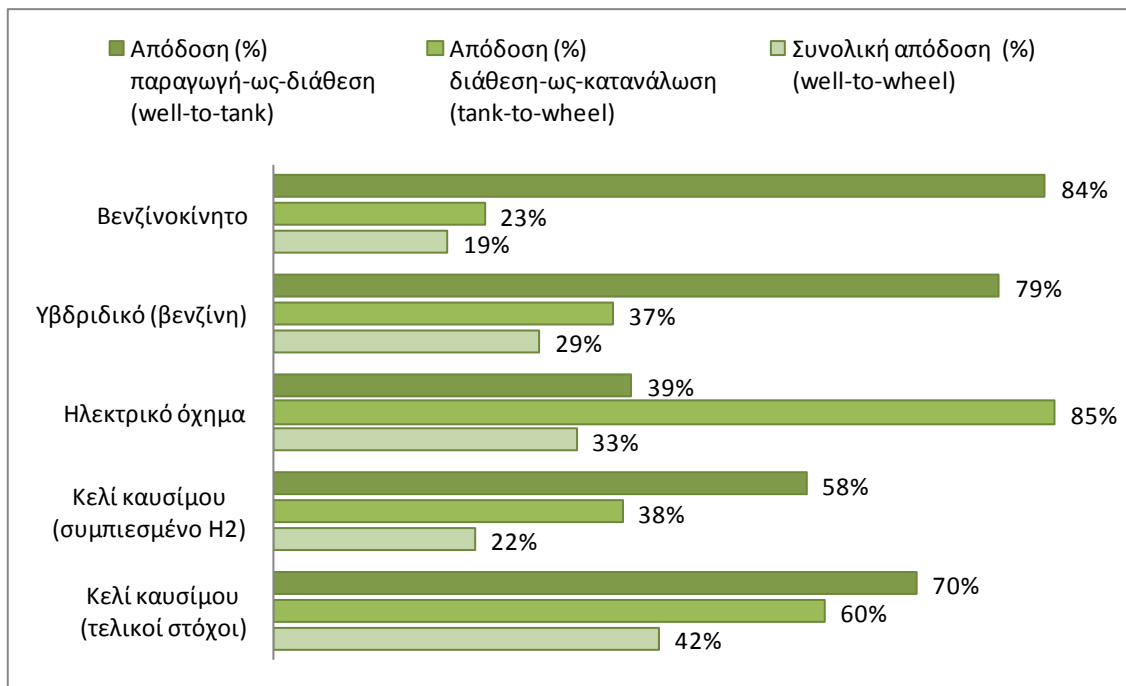
Οι ερωτήσεις είχαν ως θέματα μεταξύ άλλων τη σύγκριση με τα οχήματα μπαταρίας, την υποδομή (δίκτυα διάθεσης καυσίμου) και την ενεργειακή απόδοση.

Στο θέμα της σύγκρισης με τα οχήματα μπαταρίας οι κατασκευαστές θεωρούν πλεονέκτημα τον πολύ σύντομο χρόνο γεμίσματος του ρεζερβουάρ (3 λεπτά για 300 μίλια (~480km) αυτονομίας) και το μικρότερο σχετικό μέγεθος των δεξαμενών υδρογόνου σε σχέση με τον όγκο που χρειάζονται οι μπαταρίες σε μεγαλύτερα οχήματα, όπως η πλειοψηφία που πωλούνται στις Η.Π.Α. αυτή την περίοδο, δηλαδή πολυμορφικά (minivans), οχήματα ψυχαγωγίας/εργασίας (SUV's) και ημιφορτηγά (pickup trucks).

Ένα σημαντικό επίσης θέμα που εγείρεται από τους κατασκευαστές είναι το κατά πόσο εύκολα μπορεί να ανακυκλωθεί μία μπαταρία σε σχέση με μία κυψέλη καυσίμου. Για παράδειγμα, η Hyundai υποστηρίζει ότι η μεγαλύτερη ποσότητα από το λευκόχρυσο που χρησιμοποιείται σε μία κυψέλη καυσίμου μπορεί να ανακτηθεί ενώ στην ουσία δεν συμφέρει οικονομικά να ανακτηθεί το λίθιο από μία μπαταρία ιόντων λιθίου (Li-ion).

Το θέμα της υποδομής δεν είναι λυμένο για τα αυτοκίνητα υδρογόνου. Η Toyota υπολογίζει ότι 68 σταθμοί υδρογόνου στην Καλιφόρνια θα είναι σε πρώτη φάση αρκετοί για 10.000 οχήματα κυψέλης καυσίμου ώστε η μέγιστη διαδρομή για γέμισμα να είναι το πολύ 6 λεπτών.

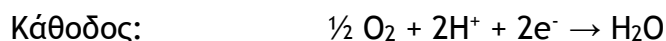
Η ενεργειακή απόδοση των τεχνολογιών αυτοκίνησης υπολογίζεται σε δύο στάδια (N.R.E.L., 2009). Το πρώτο στάδιο ονομάζεται well-to-tank (παραγωγή ως διάθεση). Είναι ένα μέτρο του πόση από την ενέργεια που περιέχει ένα καύσιμο (πετρέλαιο, υδρογόνο ή ηλεκτρισμός) καταναλώνεται από το σημείο παραγωγής του μέχρι να διατεθεί στον τελικό χρήστη. Το δεύτερο στάδιο ονομάζεται tank-to-wheels (διάθεση ως κατανάλωση) και είναι μέτρο της απόδοσης της τεχνολογίας στο επίπεδο του οχήματος. Η συνολική απόδοση (well-to-wheels) ορίζεται ως το γινόμενο των δύο σταδίων. Στο Σχήμα 1-4 παρατίθενται υπολογισμοί της Toyota για τέσσερις τεχνολογίες αυτοκίνησης: συμβατικό βενζινοκίνητο, συμβατικό υβριδικό (Toyota Prius), ηλεκτροκίνητο όχημα με μπαταρίες και όχημα υδρογόνου με κυψέλη καυσίμου. Αν και τα νούμερα αναμένεται να μεταβάλλονται καθώς οι τεχνολογίες ωριμάζουν, ήδη οι μπαταρίες και οι κυψέλες καυσίμου είναι συνολικά πιο αποδοτικές τεχνολογίες από τη βενζινοκίνηση.



Σχήμα 1-4 Αποδόσεις από την παραγωγή ως τη διάθεση και από τη διάθεση ως την κατανάλωση, και συνολικές αποδόσεις για διαφορετικές τεχνολογίες αυτοκίνησης [από (Kempf et al., 2011) με συμπληρωματικά δεδομένα από την παρουσίαση *Toyota's Fuel Cell Vehicle Achievements and Pathway to Commercialization, 2010*]. Ο ηλεκτρισμός και το υδρογόνο προέρχονται από φυσικό αέριο. Το συμπιεσμένο υδρογόνο είναι σε πίεση 700bar.

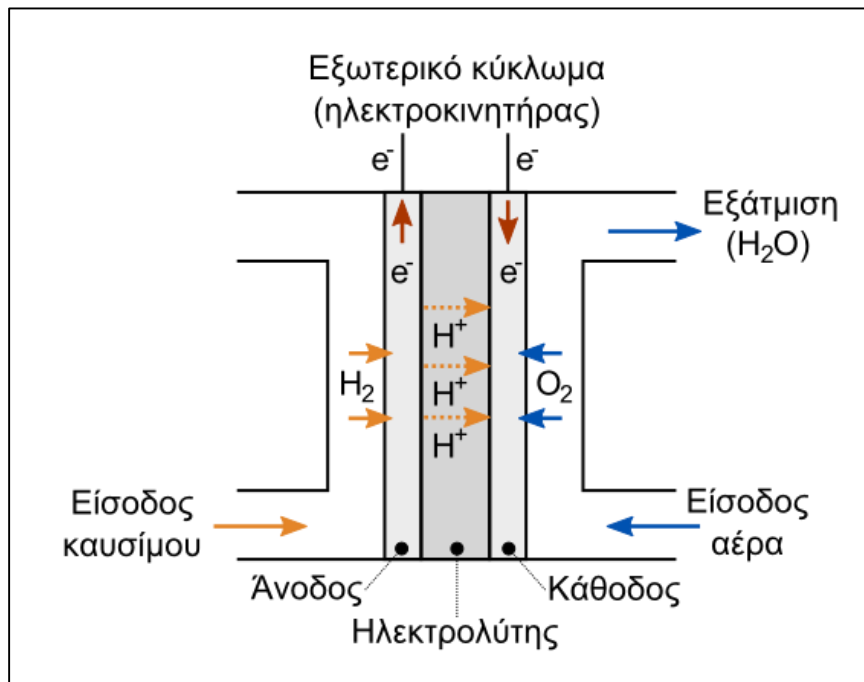
1.2.2 Η κυψέλη καυσίμου (Fuel Cell)

Η κυψέλη καυσίμου χρησιμοποιείται από τη NASA από το 1962 και σε όχημα χρησιμοποιήθηκε πρώτη φορά το 1966, στο Electrovan της General Motors (στο οποίο το υδρογόνο ήταν αποθηκευμένο σε υγροποιημένη μορφή). Ο τύπος που χρησιμοποιείται στην αυτοκίνηση είναι το PEMFC (*Proton Exchange* ή *Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell*) βλ. **Σχήμα 1-5**. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε μία κυψέλη καυσίμου PEM είναι οι ακόλουθες:



Το υδρογόνο διασπάται καταλυτικά στην άνοδο σε πρωτόνια και ηλεκτρόνια. Τα ηλεκτρόνια οδηγούνται στο εξωτερικό κύκλωμα όπου παράγουν έργο ενώ τα

πρωτόνια διαχέονται μέσω της ηλεκτρολυτικής μεμβράνης στην κάθοδο όπου συνδυάζονται καταλυτικά με τα ηλεκτρόνια που επιστρέφουν από το εξωτερικό κύκλωμα και με οξυγόνο από την ατμόσφαιρα παράγοντας νερό.

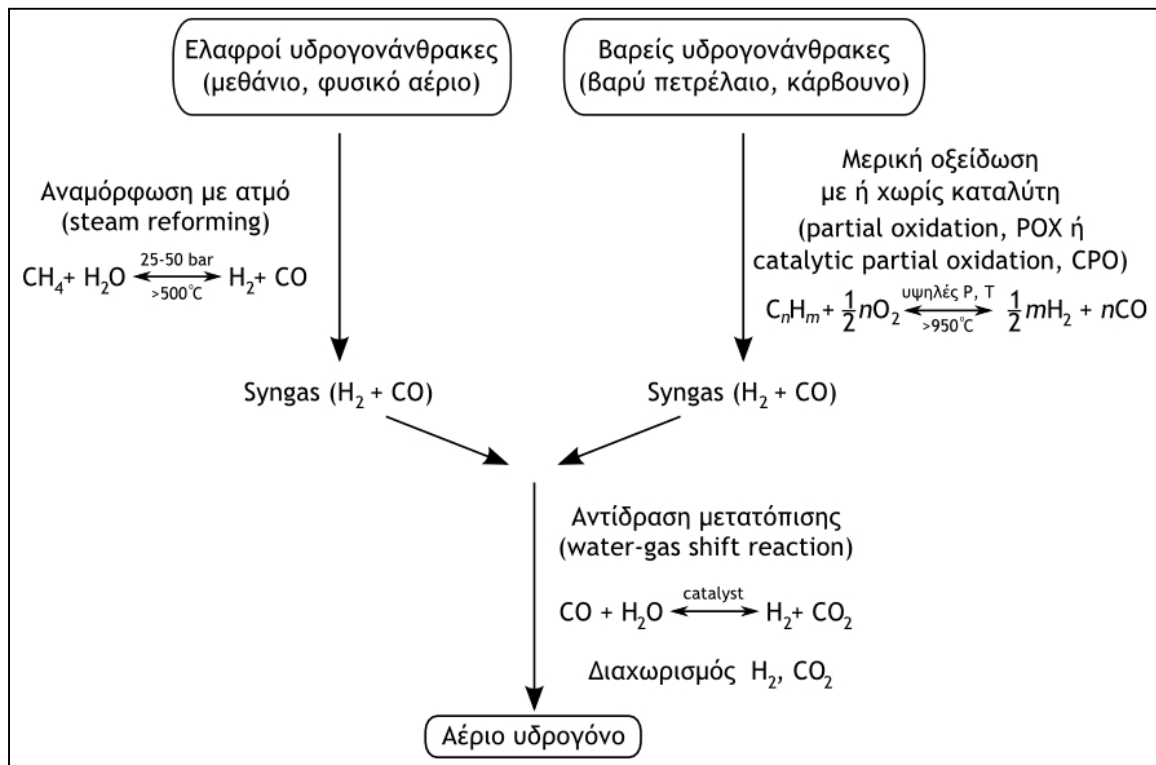


Σχήμα 1-5: Σχηματική αναπαράσταση κυψέλης καυσίμου τεχνολογίας PEMFC.

1.3 Μέθοδοι παραγωγής υδρογόνου

Η κύρια μέθοδος παραγωγής αέριου υδρογόνου είναι η αναμόρφωση με χρήση υδρατμών (steam reforming, μετάφραση από (Κυριακόπουλος, 1977)) ελαφρών υδρογονανθράκων (βλ. Σχήμα 1-6). Σε αυτή τη διεργασία οι υδρογονάνθρακες αποδομούνται καταλυτικά παρουσία υπέρθερμων υδρατμών, παράγοντας αέριο μείγμα πλούσιο σε υδρογόνο, το οποίο ονομάζεται 'syngas' (από το 'synthesis gas'). Το syngas χρησιμοποιείται για την παραγωγή ηλεκτρισμού (ως καύσιμο σε τουρμπίνες) και για την παραγωγή αμμωνίας, μεθανόλης και συνθετικού φυσικού αερίου. Το μισό σχεδόν υδρογόνο που παράγεται παγκοσμίως χρησιμοποιείται για την παραγωγή αμμωνιούχων λιπασμάτων (Lovins, 2003). Οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται πιο συχνά στην αναμόρφωση είναι νικέλιο, λευκόχρυσος και ρουθίνιο. Οι αντιδράσεις της καταλυτικής αποδόμησης είναι ενδόθερμες και απαιτούν υψηλές πιέσεις. Αν η αρχική ύλη είναι βαρείς υδρογονάνθρακες, το πρώτο βήμα είναι η μερική οξειδωση. Αν είναι επιθυμητό να αυξηθεί το κλάσμα του υδρογόνου, ακολουθείται ως δεύτερο βήμα η αντίδραση μετατόπισης (water-gas shift reaction, βλ. Σχήμα 1-6). Το αέριο μείγμα που λαμβάνεται περιέχει πάνω από 98% υδρογόνο. Το μονοξείδιο του syngas

μετατρέπεται σε διοξείδιο του άνθρακα το οποίο κατόπιν αφαιρείται από το αέριο μείγμα.



Σχήμα 1-6 Βιομηχανική παραγωγή υδρογόνου από υδρογονάνθρακες.

Στη σχετική βιβλιογραφία αναφέρεται συχνά ότι το μισό υδρογόνο που παράγεται παγκοσμίως προέρχεται από αναμόρφωση φυσικού αερίου, το ένα τρίτο από πετρέλαιο και το ένα πέμπτο από άνθρακα. Η πηγή αυτής της στατιστικής μελέτης όμως (Scholz, 1992) είναι πάνω από δύο δεκαετίες παλιά και δύσκολα θα μπορούσαμε να τη θεωρήσουμε αξιόπιστη. Το U.S. D.o.E. αναφέρει ότι σήμερα το 95% του υδρογόνου που παράγεται στις ΗΠΑ προέρχεται από αναμόρφωση μεθανίου ενώ τόσο ευρωπαϊκές (E.C.I.E.S., 2007) όσο και αμερικάνικες (N.R.E.L., 2009) τεχνικές μελέτες συμφωνούν ότι πρόκειται για τη μοναδική μέθοδο στην οποία μπορεί να βασιστεί παραγωγή υδρογόνου σε μεγάλη κλίμακα, τουλάχιστον στο εγγύς μέλλον. Από την οικολογική σκοπιά του ζητήματος της παραγωγής, η παραγωγή CO₂ αποτελεί μειονέκτημα. Σύμφωνα με τεχνικές μελέτες (U.S.D.O.E., 2013) που επιχειρούν να προβλέψουν την κατάσταση το 2035, τα οχήματα υδρογόνου θα επιβαρύνουν το περιβάλλον με 45% ως 10% λιγότερους ρύπους (μετρούμενοι σε g CO₂/mi) από τα αντίστοιχα βενζινοκίνητα, αν συνυπολογισθεί σε κάθε περίπτωση το κόστος παραγωγής, μεταφοράς και αποθήκευσης του καυσίμου.

Άλλοι μέθοδοι παραγωγής υδρογόνου που έχουν προταθεί είναι η ηλεκτρόλυση όπου ο ηλεκτρισμός προέρχεται από ανανεώσιμες πηγές (π.χ. φωτοβολταϊκά) η οποία αν και δεν είναι οικονομική σήμερα (N.R.E.L., 2009), θεωρείται βιώσιμη λύση για το μέλλον.

1.4 Μέθοδοι αποθήκευσης υδρογόνου

Η αποτελεσματική αποθήκευση του υδρογόνου θεωρείται ως μία από τις μεγαλύτερες προκλήσεις για την ανάπτυξη βιώσιμων οχημάτων υδρογόνου. Η αποθήκευση επαρκούς ποσότητας καυσίμου H₂ (4-10Kg) επί του οχήματος ώστε να επιτευχθεί αυτονομία 500km (για την ακρίβεια 300 μίλια = 483km) θεωρείται ένα βασικό ορόσημο των τεχνολογιών αποθήκευσης. Η αποθήκευση αυτής της ποσότητας βέβαια είναι ένας ιδιαίτερα φιλόδοξος στόχος. Η κατά βάρος ενεργειακή πυκνότητα του υδρογόνου (33kWh/Kg) είναι η υψηλότερη για οποιαδήποτε γνωστή ουσία και είναι σχεδόν τριπλάσια από αυτή της βενζίνης (12 kWh/Kg), η κατάσταση όμως αντιστρέφεται όταν συγκρίνουμε την ενεργειακή πυκνότητα κατ' όγκο: Η βενζίνη περιέχει 9kWh/L, ενώ υδρογόνο συμπιεσμένο στα 700bar περιέχει 1 kWh/L. Επομένως είναι δύσκολο να πετύχουμε επαρκή συμπίεση του υδρογόνου ώστε μια ποσότητα ικανή για λογική αυτονομία να καταλαμβάνει αρκετά μικρό όγκο ώστε να είναι χρήσιμο σε εφαρμογές αυτοκίνησης.

Εκτός από το θέμα της ενεργειακής πυκνότητας, τα συστήματα αποθήκευσης υδρογόνου έχουν να αντιμετωπίσουν προκλήσεις μεταξύ άλλων στους τομείς (HSTT, 2013):

- **του οικονομικού κόστους**

Το κόστος των συστημάτων αποθήκευσης υδρογόνου που έχουν αναπτυχθεί μέχρι στιγμής είναι σημαντικά υψηλότερο από τα αντίστοιχα συστήματα βενζινοκίνησης. Αυτό σημαίνει ότι υπάρχει ανάγκη για σχεδιασμό συστημάτων και υλικών αποθήκευσης χαμηλού κόστους τα οποία να είναι δυνατό να παραχθούν μαζικά.

- **της σταθερής επίδοσης**

Απαιτούνται αποθηκευτικά μέσα, δοχεία αποθήκευσης και παρελκόμενα αυτών των συστημάτων (τα λεγόμενα balance-of-plant δηλαδή βαλβίδες, φίλτρα, συστήματα στεγανοποίησης, αισθητήρες κλπ) τα οποία να έχουν αποδεκτή διάρκεια ζωής και σταθερές επιδόσεις.

- **του ανεφοδιασμού**

Εν γένει για τα συστήματα αποθήκευσης, και ειδικότερα για τις αποθηκευτικές μεθόδους που βασίζονται σε υλικά (βλ. Σχήμα 1-7), οι χρόνοι που απαιτούνται για πλήρωση του συστήματος είναι αρκετά μεγαλύτεροι από τους αντίστοιχους των συμβατικών οχημάτων. Επίσης, το σύστημα αποθήκευσης θα πρέπει να μπορεί να τροφοδοτεί την κυψέλη καυσίμου με σταθερή ροή και πίεση.

- **της ποιότητας του καυσίμου**

Το σύστημα αποθήκευσης θα πρέπει να μπορεί να παρέχει καύσιμο υψηλής καθαρότητας, ελεύθερο προσμίξεων ($H_2 > 99.97\%$, $CO_2 < 2$ ppm σύμφωνα με το ISO/DIS 14687-2).

- **της ασφαλούς λειτουργίας**

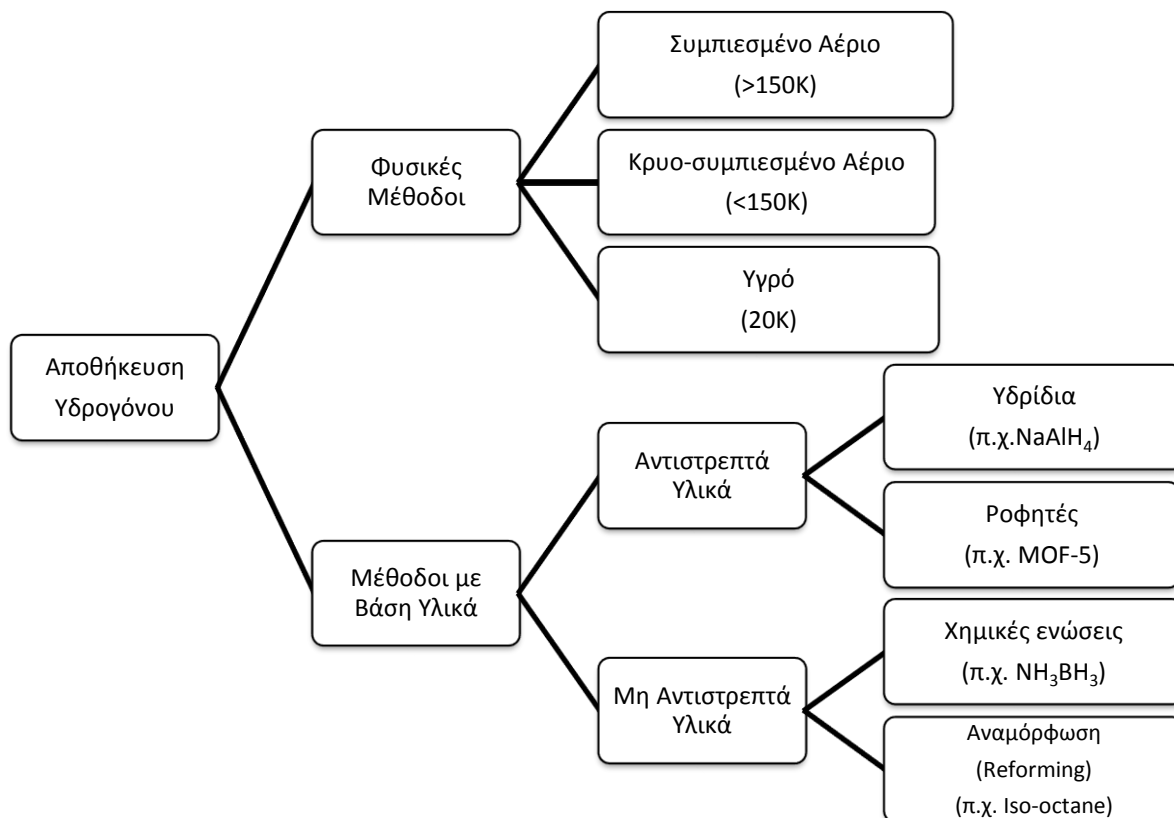
Το σύστημα θα πρέπει να έχει χαμηλή τοξικότητα, αντικρηκτικό σχεδιασμό και να είναι απρόσβλητο από νερό και οξυγόνο.

Από το 2003, το υπουργείο ενέργειας των Ηνωμένων Πολιτειών εκδίδει μελέτες όπου γίνεται προσπάθεια να προσδιοριστούν τα απαιτούμενα τεχνικά χαρακτηριστικά των υλικών αποθήκευσης υδρογόνου προκειμένου αυτά τα χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές αυτοκίνησης. Το 2009 οι στόχοι αναθεωρήθηκαν (U.S.D.O.E., 2009) με βάση την ως τότε εμπειρία και προστέθηκαν οι στόχοι για τις τελικές προδιαγραφές (“Ultimate Full Fleet”) της τεχνολογίας σε επίπεδο συστήματος. Στον Πίνακα 1-1 παρουσιάζονται οι αναθεωρημένοι στόχοι για τα έτη 2010, 2017 και οι τελικοί στόχοι:

Πίνακας 1-1: Στόχοι για την αποθήκευση υδρογόνου σε επίπεδο συστήματος για το 2010, το 2017 και τελικοί στόχοι (U.S.D.O.E., 2009), (U.S.D.O.E., 2012)

Παράμετρος	Μονάδες	2010	2017	Τελικός Στόχος
Σταθμική χωρητικότητα	% κ.β.	4.5	5.5	7.5
Ογκομετρική χωρητικότητα	gH_2/cm^3 (g/L)	0.028 (28)	0.04 (40)	0.07 (70)
Δυνατότητα λειτουργίας σε περιβάλλον	°C	-40/60	-40/60	-40/60
Καθαρότητα υδρογόνου	---	99.99	99.99	99.99

Οι μέθοδοι αποθήκευσης υδρογόνου για αυτοκίνηση σήμερα όπως κατατάσσονται από το U.S.D.O.E. φαίνονται στο Σχήμα 1-7. Ευρέως κατατάσσονται σε φυσικές μεθόδους και σε μεθόδους βασισμένες σε υλικά (χημικές ή φυσικοχημικές μέθοδοι).



Σχήμα 1-7: Κατάταξη των μεθόδων και υλικών αποθήκευσης υδρογόνου σύμφωνα με το U.S. D.o.E (HSTT, 2013)

1.4.1 Φυσικές μέθοδοι

Προς το παρόν υπάρχουν δύο επιλογές για τη φυσική αποθήκευση του υδρογόνου, η υγροποίηση και η αποθήκευση υπό πίεση.

Λόγω του ότι το υδρογόνο είναι υπερκρίσιμο σε θερμοκρασία δωματίου, δεν είναι δυνατό να υγροποιηθεί μόνο με συμπίεση, αντίθετα απαιτείται ψύξη σε θερμοκρασίες μικρότερες από 33 K (συνήθως κοντά στους 20K ή-253 °C). Η θερμοκρασία αυτή είναι εξαιρετικά χαμηλή και απαιτεί εξειδικευμένο μονωτικό εξοπλισμό, αυξάνοντας πολύ το κόστος της εγκατάστασης και τις απώλειες κατά την αναγόμωση και ακόμα και την αδρανή λειτουργία (Felderhoff et al., 2007). Το 1% περίπου του υδρογόνου χάνεται ημερησίως ακόμα και με το καλύτερο μονωτικό σύστημα ενώ πρέπει να

σημειωθεί ότι η υγροποίηση είναι ενεργοβόρος διαδικασία, καταναλώνοντας περίπου το 30% της ενέργειας που αποθηκεύεται στο υγρό υδρογόνο (U.S.D.O.E., 2012).

Η συμπίεση του υδρογόνου σε πιέσεις εκατοντάδων bar (με ψύξη ή χωρίς) είναι η άλλη επιλογή για τη φυσική αποθήκευση. Όπως και στην υγροποίηση, ένα ποσοστό της χημικής ενέργειας που αποθηκεύουμε ξοδεύεται για τη συμπίεση, π.χ. για συμπίεση στα 700bar ξοδεύεται το 15% περίπου (Felderhoff et al., 2007), ενώ μία λύση που ερευνάται είναι η ηλεκτρόλυση του νερού υπό υψηλή πίεση (Jensen et al., 2007). Όλοι οι κατασκευαστές οχημάτων που αναφέρθηκαν προηγουμένως βασίζουν τον σχεδιασμό των υδρογονοκίνητων οχημάτων σε αποθήκευση υπό υψηλή πίεση (π.χ. 700bar στη περίπτωση του Hyundai IX35) διότι επιτρέπει ταχεία πλήρωση της δεξαμενής και παρά τις τεχνικές της δυσκολίες είναι η πιο εύκολη μέθοδος για την αποθήκευση μεγάλης ποσότητας υδρογόνου. Το συμπιεσμένο υδρογόνο στα 700bar σε θερμοκρασία δωματίου έχει πυκνότητα περίπου 40 g/L ενώ το υγρό υδρογόνο στους 20K έχει πυκνότητα 71 g/L. Οι πυκνότητες αυτές δεν μπορούν να ικανοποιήσουν τους τελικούς στόχους που απαιτούνται για την αυτοκίνηση (HSTT, 2013), (Paster et al., 2011). Συγκεκριμένα, η συσσωρευμένη εμπειρία και οι υπολογισμοί που έχουν γίνει δείχνουν (Pasini et al., 2013) ότι προκειμένου ένα σύστημα αποθήκευσης υδρογόνου να πετύχει τον στόχο της κατά βάρος περιεκτικότητας, το υλικό αποθήκευσης που αποτελεί τη βάση του θα πρέπει να έχει περίπου τη διπλάσια κατά βάρος περιεκτικότητα, δηλαδή για να αποδίδει ένα σύστημα 5.5 %κ.β. υδρογόνο θα πρέπει να έχει ως βάση ένα υλικό με περιεκτικότητα τουλάχιστον 11%κ.β. Για αυτόν τον λόγο ερευνώνται εναλλακτικές μέθοδοι αποθήκευσης.

1.4.2 Μέθοδοι βασισμένες στα υλικά (χημικές ή φυσικοχημικές μέθοδοι)

Τα υλικά που προτείνονται για αυτές τις εναλλακτικές χημικές ή φυσικοχημικές μεθόδους αποθήκευσης χωρίζονται αδρά σε αντιστρεπτά και μη αντιστρεπτά. Τα αντιστρεπτά χωρίζονται περαιτέρω σε υδρίδια και ροφητές. Ως αντιστρεπτά ορίζονται τα ενδοπλεγματικά υδρίδια (interstitial π.χ. LaNi_5H_6 , TiFeH_{-2}) και τα σύμπλοκα ή χημικά υδρίδια (chemical hydrides, π.χ. MgH_2 , Mg_2NiH_4) εφόσον είναι δυνατό να αφυδρογονωθούν ή να επανυδρογονωθούν με αντιδράσεις στερεής/αέριας φάσης (ή στερεής/υγρής φάσης) (Jensen et al., 2007).

Οι ροφητές είναι υλικά υψηλής ειδικής επιφάνειας (π.χ. νανοπορώδεις άνθρακες, μεταλο-οργανικά πλέγματα) στα οποία δύναται να αποθηκευτεί μοριακό υδρογόνο

μέσω διεργασιών προσρόφησης. Η ποσότητα του υδρογόνου που ροφάται σε τέτοια υλικά είναι σχεδόν γραμμική συνάρτηση της ειδικής επιφάνειάς τους (Panella et al., 2005). Η υψηλότερη κατά βάρος περιεκτικότητα λόγω ρόφησης που έχει καταγραφεί στους 77K και στο 1bar προς στιγμήν είναι 2.9 κ.β.% (Basdogan and Keskin, 2015) στο MOF UTSA-20.

Στην κατηγορία των μη αντιστρεπτών υλικών (π.χ. NaBH_4) περιλαμβάνονται υλικά τα οποία αποδίδουν το υδρογόνο τους με θέρμανση ή υδρόλυση και πρέπει να επαναυδρογονωθούν με χημικές μεθόδους. Το πλεονέκτημά τους έγκειται στις εξαιρετικά υψηλές κατά βάρος περιεκτικότητες σε υδρογόνο που επιδεικνύουν και μπορούν να αποτελέσουν τη βάση συστήματος αποθήκευσης υδρογόνου εφόσον ξεπεραστούν οι τεχνικές δυσκολίες που σχετίζονται με την εκμετάλλευσή τους.

Τέλος, στη γενική αυτή κατάταξη, βρίσκονται και κάποια υλικά (κυρίως οργανικές ενώσεις) τα οποία ερευνάται κατά πόσο μπορούν να χρησιμοποιηθούν για αναμόρφωση (παραγωγή υδρογόνου με παρόμοιο τρόπο όπως στη βιομηχανία, βλ. 1.3) επάνω στο όχημα.

Η αξιολόγηση της καταλληλότητας ενός υλικού για εφαρμογές αποθήκευσης υδρογόνου, εκτός από την περιεκτικότητα σε υδρογόνο, εστιάζει και στη μελέτη άλλων παραμέτρων όπως η πίεση και θερμοκρασία ισορροπίας (equilibrium pressure and temperature) καθώς και οι κινητικές απελευθέρωσης και επαναδέσμευσης H_2 που συνδέονται με την αντιστρεψιμότητα του υλικού.

Η πίεση και θερμοκρασία ισορροπίας είναι ένα μέτρο της απαιτούμενης ενέργειας ώστε το υλικό υπό μελέτη να αποδώσει μία χρήσιμη πίεση υδρογόνου. Η ισορροπία περιγράφεται από την εξίσωση van't Hoff (**Εξίσωση 1.1**):

$$\ln\left(\frac{P_{eq}}{P_0}\right) = \frac{\Delta H^0}{RT} - \frac{\Delta S^0}{R} \quad 1.1$$

Η **Εξίσωση 1.1** ορίζει την πίεση ισορροπίας P_{eq} ως συνάρτηση της θερμοκρασίας T με βάση τις μεταβολές ΔH^0 και ΔS^0 της ενθαλπίας και της εντροπίας (σε κανονικές συνθήκες) κατά την υδρογόνωση και αφυδρογόνωση. P_0 είναι η κανονική πίεση (1.013 bar) και R η σταθερά των αερίων. Από την εξίσωση αυτή προκύπτει ότι η θερμοκρασία στην οποία η πίεση ισορροπίας είναι 1 bar ισούται με:

$$T = \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0}$$

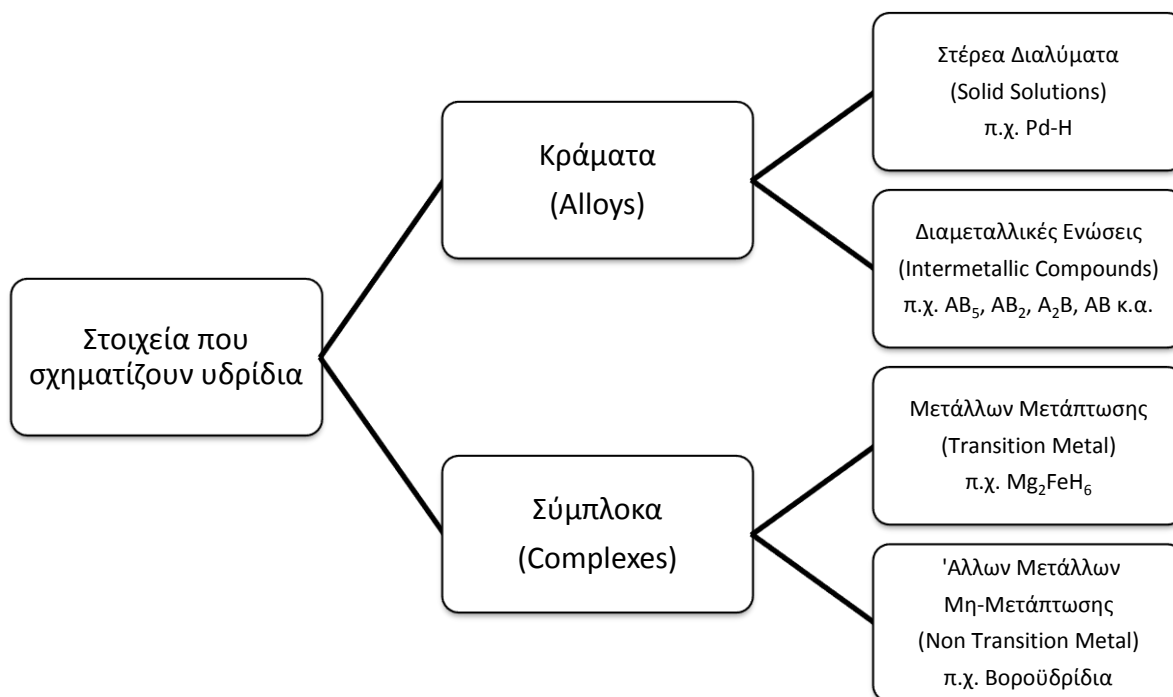
1.2

Οι τιμές των ΔH^0 και ΔS^0 είναι γνωστές από τη βιβλιογραφία ή μπορούν να υπολογιστούν από ένα διάγραμμα van't Hoff, το λογαριθμικό διάγραμμα των πιέσεων ισορροπίας σε διάφορες θερμοκρασίες σε σχέση με το αντίστροφο των θερμοκρασιών που προκύπτει από μετρήσεις ισόθερμων πίεσης-σύντασης (Pressure-Composition Isotherms, PCI's). Με δεδομένο ότι π.χ. για τα περισσότερα υδρίδια ο όρος ΔS είναι πρακτικά ίσος με την εντροπία του αέριου υδρογόνου ($\Delta S \approx S^0(H_2) \approx 130 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ στους 300K)) (Siegel et al., 2007), τότε από την **Εξίσωση 1.2** προκύπτει ότι η κατάλληλη μεταβολή ενθαλπίας είναι στην περιοχή των 40-60kJ/mol H_2 για υδρίδια που θα λειτουργούν τροφοδοτώντας κυψέλη καυσίμου με πίεση 1bar στην περιοχή θερμοκρασιών από 50-200°C. Οι ενώσεις με υψηλότερη ενθαλπία αποικοδόμησης όπως κάποια από τα σύμπλοκα υδρίδια που μελετήθηκαν στα πλαίσια της διατριβής είναι πολύ σταθερές απαιτώντας σημαντικά υψηλότερες θερμοκρασίες για να απελευθερώσουν υδρογόνο.

1.5 Τα υδρίδια ως μέσο αποθήκευσης υδρογόνου

Τα υδρίδια ταξινομήθηκαν λεπτομερώς από τον Sandrock (Sandrock, 1999) βλ. **Σχήμα 1-8**) και διακρίνονται αρχικά σε κράματα (alloy hydrides) και σύμπλοκα υδρίδια (hydride complexes).

Στα κράματα περιλαμβάνονται τα υδρίδια που αποτελούνται από μέταλλα (π.χ. Pd) ή κράματα μετάλλων (π.χ. $LaNi_5$) που απορροφούν υδρογόνο. Τα σχετικά κράματα μετάλλων, τα οποία ονομάζονται διαμεταλλικές ενώσεις (intermetallic compounds), συνήθως αποτελούνται από ένα μέταλλο (π.χ. La) που σχηματίζει σταθερά δυαδικά υδρίδια (LaH_3) και ένα που καταλύει τη διάσπαση του μορίου του υδρογόνου (Ni), και ο γενικός όρος κράματα επιλέγεται διότι τα υδρίδια με μέταλλο (π.χ. $PdH_{0.6}$) δεν σχηματίζονται από ιοντικούς δεσμούς (και μπορούν να υπάρχουν σε εύρος στοιχειομετριών) αλλά και επειδή το υδρογόνο βρίσκεται στη μεταλλική του μορφή, επομένως ομοιάζουν περισσότερο με παραδοσιακά μεταλλικά κράματα παρά με στοιχειομετρικές χημικές ενώσεις. Στο **Σχήμα 1-8** αυτές οι ενώσεις αναφέρονται ως στερεά διαλύματα (solid solutions).



Σχήμα 1-8: Οι οικογένειες των κραμάτων (alloys) και των σύμπλοκων (complexes) που σχηματίζουν υδρίδια [προσαρμοσμένο από (Sandrock, 1999)]

Τα σύμπλοκα υδρίδια σχηματίζονται από ιοντικούς και ομοιοπολικούς δεσμούς, όταν συγκεκριμένα στοιχεία μετάπτωσης (π.χ. Fe) ή μη (π.χ. Al) συνδυαστούν με στοιχεία των ομάδων IA (π.χ. Na) ή IIA (π.χ. Mg) παρουσία υδρογόνου. Τα στοιχεία των IA, IIA ομάδων που είναι περισσότερο ηλεκτροθετικά σταθεροποιούν τα σύμπλοκα με μεταφορά φορτίου (charge transfer) από το μεταλλικό κατιόν M^+ προς το ανιονικό τμήμα της ένωσης. Για παράδειγμα στην περίπτωση του Mg_2FeH_6 τα υδρογόνα είναι ομοιοπολικά δεσμευμένα με τον σίδηρο δημιουργώντας το σύμπλοκο $[FeH_6]^{4-}$ το οποίο είναι ιοντικά δεσμευμένο με δύο ιόντα Mg^{2+} τα οποία το σταθεροποιούν (Zhang et al., 2010). Τα σύμπλοκα υδρίδια που δεν περιέχουν στοιχεία μετάπτωσης, όπως το $Mg(BH_4)_2$ ή το $NaAlH_4$ σταθεροποιούνται με παρόμοιο μηχανισμό μεταφοράς φορτίου (Nakamori et al., 2006).

1.6 Σύμπλοκα υδρίδια και βοροϋδρίδια

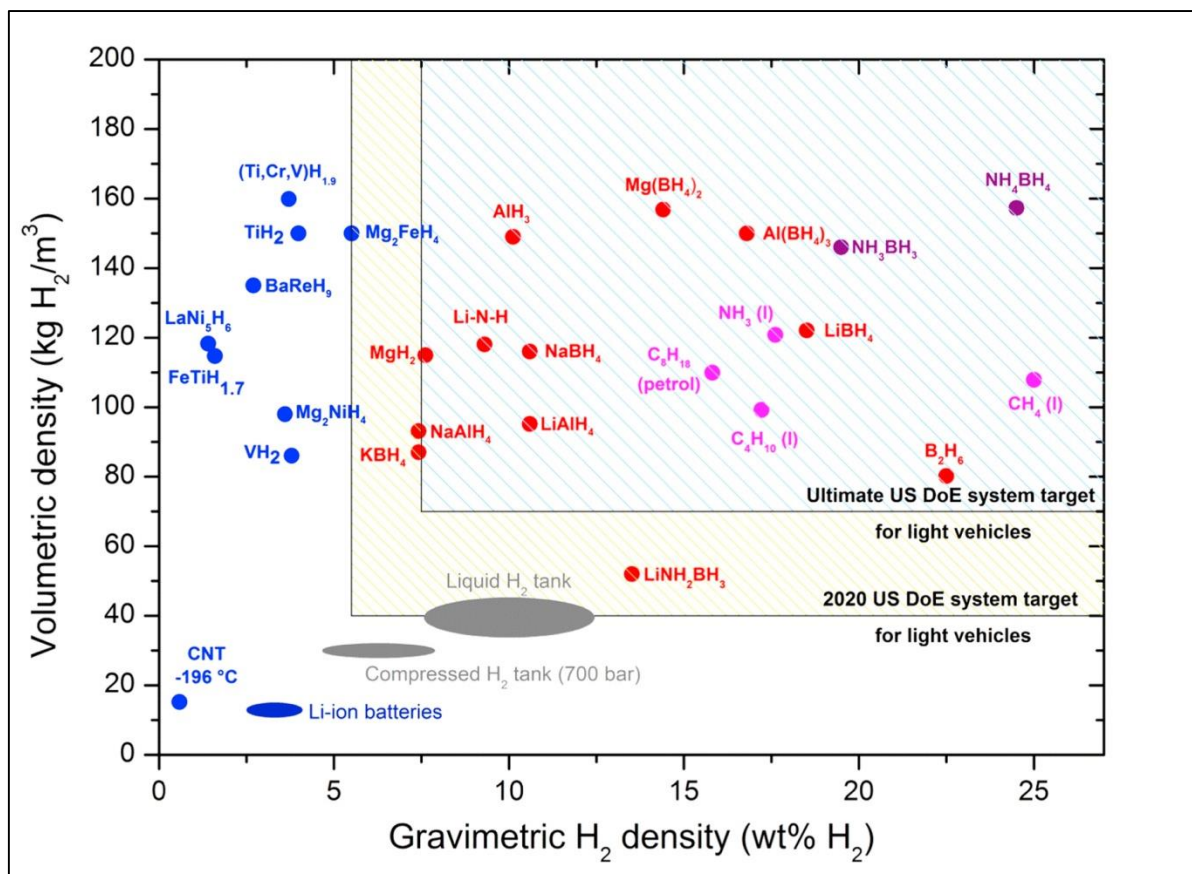
Το βασικό εμπόδιο στην αξιοποίηση των συμβατικών υδριδίων όπως οι διαμεταλλικές ενώσεις είναι η χαμηλή κ.β. περιεκτικότητα τους σε υδρογόνο (Leng et al., 2006). Τα σύμπλοκα υδρίδια αντίθετα, παρουσιάζουν υψηλότερες περιεκτικότητες όπως φαίνεται στον Πίνακα 1-2. Σε αυτή την κατηγορία σύμπλοκων υδριδίων ανήκουν τα άλατα στοιχείων των ομάδων IA (αλκάλια) και IIA (αλκαλικές γαίες) με $[AlH_4]^-$, $[BH_4]^-$

και $[\text{NH}_2]^-$. Ονομάζονται αντίστοιχα alanates - αργιλιούδριδια, boranates - βοροϋδριδια (σπανίως και βοριοϋδριδια) και amides - αμίδια, π.χ. το $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ ονομάζεται βοροϋδρίδιο του μαγνησίου (magnesium borohydride), το NaAlH_4 αργιλιούδριδιο του νατρίου (sodium alanate) και το KNH_2 αμίδιο του καλίου (potassium amide).

Πίνακας 1-2: Περιεκτικότητες σε υδρογόνο και θερμοκρασία απαρχής εκρόφησης (Td) για επιλεγμένα σύμπλοκα υδρίδια, προσαρμοσμένο από (George and Saxena, 2010).

Υδρίδιο	Σταθμική περιεκτικότητα σε υδρογόνο (% κ.β.)	Ογκομετρική περιεκτικότητα σε υδρογόνο (kg/m^3)	Td ($^\circ\text{C}$)
LiAlH_4	10.54	74.02	112
NaAlH_4	7.41	97.41	127
$\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$	7.84	70.4	>200
LiBH_4	18.36	122.5	400
NaBH_4	10.57	113.1	565
KBH_4	7.42	87.1	500
$\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$	14.82	146.5	290
$\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$	11.47	124.07	347

Στο Σχήμα 1-9 συνοψίζονται οι περιεκτικότητες αρκετών ενώσεων σε σχέση με τους στόχους του U.S. D.O.E. από το οποίο συμπεραίνουμε ότι ο συνδυασμός ελαφρών στοιχείων με υδρογόνο μπορεί να μας δώσει πολλά υλικά με ικανές περιεκτικότητες για την εκπλήρωση των στόχων αποθήκευσης υδρογόνου (Møller et al., 2017). Συγκεκριμένα, έχει δειχτεί (Grochala and Edwards, 2004) ότι απαιτείται να χρησιμοποιηθούν τα ελαφρύτερα στοιχεία (με χαμηλό ατομικό αριθμό π.χ. Li, Be, B, C, P, N, O, Na, Mg, Al, Si) προκειμένου τα υδρίδια να περιέχουν πάνω από 6.5 %κ.β. Το πρώτο καθαρό βοροϋδρίδιο αλκαλίου συντετέθη το 1940 με την αντίδραση $\text{C}_2\text{H}_5\text{Li}$ (αιθυλ-λίθιο) με B_2H_6 (διβοράνιο) (Schlesinger and Brown, 1940). Γενικώς τα βοροϋδρίδια χρησιμοποιούνται συχνά σε αντιδράσεις υγρής χημείας για την παραγωγή υδρογόνου με υδρόλυση, η οποία όμως οδηγεί σε μη αντιστρεπτά προϊόντα και επομένως δεν μπορεί να αποτελέσει βάση ενός αντιστρεπτού συστήματος για την αποθήκευση υδρογόνου.



Σχήμα 1-9: Επισκόπηση των μεθόδων και υλικών αποθήκευσης υδρογόνου (Møller et al., 2017). Στον οριζόντιο άξονα βρίσκεται η σταθμική περιεκτικότητα και στον κατακόρυφο η ογκομετρική περιεκτικότητα σε υδρογόνο των αντίστοιχων υλικών.

Αρχικά, θεωρήθηκαν ως ακατάλληλα μέσα για αποθήκευση υδρογόνου (George and Saxena, 2010) λόγω της σταθερότητάς τους που οφείλεται όπως εξηγήθηκε στους ιοντικούς δεσμούς από τους οποίους δημιουργούνται.

Η πρώτη σημαντική προσπάθεια αξιοποίησης των σύμπλοκων υδριδίων για αποθήκευση υδρογόνου έγινε το 1997 (Bogdanović and Schwickardi, 1997), οι οποίοι έδειξαν ότι με την προσθήκη ενώσεων τιτανίου ως καταλυτών σε αργυλιοϋδρίδια (NaAlH₄, Na₃AlH₆) είναι δυνατή η απελευθέρωση υδρογόνου σε χαμηλότερες (σε σχέση με τα πρόδρομα υλικά) θερμοκρασίες. Αντίστοιχα άρχισε να δίνεται ιδιαίτερη προσοχή στα βοροϋδρίδια το 2003, όταν αναφέρθηκε ότι ο συνδυασμός LiBH₄ με καταλύτη (SiO₂) μπορεί να μειώσει σημαντικά την αντίστοιχη θερμοκρασία εκρόφησης υδρογόνου (Züttel et al., 2003). Με δεδομένη την υψηλή περιεκτικότητά τους σε υδρογόνο αυτά τα υλικά είναι πολύ ελκυστικά ως μέσα αποθήκευσης υδρογόνου ενώ

θεωρείται σχετικά εύκολη η σύνθεσή τους, ξεκινώντας από NaBH_4 ή LiBH_4 και εκμεταλλευόμενοι μια αντίδραση μετάθεσης με το κατάλληλο χλωρίδιο:



Τα υπόλοιπα βοροϋδρίδια είναι εύκολο να παραχθούν με χρήση υγρής χημείας ή με άλεση με σφαιρόμυλο (ball milling) (Liu and Book, 2014). Από τις διαθέσιμες ενώσεις, ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχουν προσελκύσει τα $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$, $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$, και LiBH_4 λόγω της υψηλής τους περιεκτικότητας σε υδρογόνο και λόγω της αποδεδειγμένης ικανότητάς τους για μερική τουλάχιστον επανυδρογόνωση (Li et al., 2013).

Όπως προαναφέρθηκε, τα σύμπλοκα υδρίδια έχουν αφενός μεγαλύτερη εν γένει κατά βάρος περιεκτικότητα σε υδρογόνο από τα πιο συμβατικά υδρίδια από την άλλη όμως απαιτούν υψηλότερες θερμοκρασίες για την εκρόφηση υδρογόνου όπως φαίνεται στον Πίνακα 1-2. Για παράδειγμα το LiBH_4 αποδίδει μόνο το μισό από το 18.5 κ.β.% υδρογόνο που περιέχει πριν τους 600°C (Moussa et al., 2013).

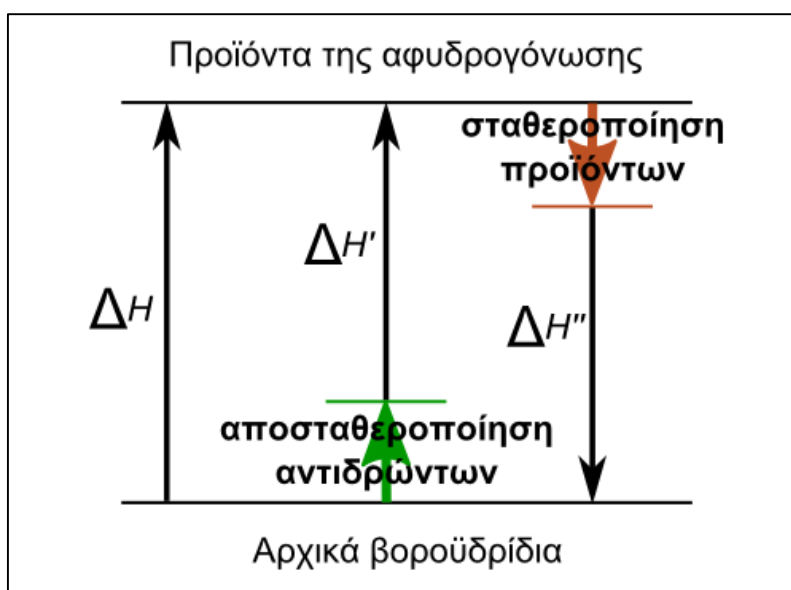
Η σχετικά μεγάλη σταθερότητά τους οφείλεται όπως αναφέρθηκε στο μηχανισμό μεταφοράς φορτίου. Συγκεκριμένα για τα βοροϋδρίδια $\text{M}(\text{BH}_4)_n$, έχει βρεθεί (Nakamori et al., 2006) ότι υπάρχει ευθεία σχέση ανάμεσα στην ενθαλπία σχηματισμού (και άρα και στη θερμοκρασία διάσπασης όπου θα αποδίδεται υδρογόνο) και στην ηλεκτραρνητικότητα κατά Pauling (χ_p) του κατιόντος, όπου η σταθερότητα της ένωσης μειώνεται πηγαίνοντας από λιγότερο σε περισσότερο ηλεκτραρνητικό κατιόν M^+ .

Εκτός αυτού, έχουν το μειονέκτημα της πολύ αργής κινητικής απελευθέρωσης υδρογόνου (Orimo et al., 2007), (Fichtner, 2011). Ενώ τα κραματικά υδρίδια διατηρούν τη χημική τους δομή κατά την αφυδρογόνωση, τα σύμπλοκα υδρίδια γενικά αποσυντίθενται σε πολλαπλές φάσεις. Αυτές οι αντιδράσεις γενικά απαιτούν τη λύση δεσμών B-H ή Al-H ή μετακίνηση ειδών σε μεγάλες αποστάσεις (π.χ. ο διαχωρισμός της φάσης του μεταλλικού Al κατά την αποσύνθεση του NaAlH_4). Ως αποτέλεσμα οι κινητικές αντιδράσεις αποσύνθεσης στα σύμπλοκα υδρίδια είναι πολύ αργές, αποτρέποντας την πρακτική τους χρήση ειδικά για εφαρμογές αυτοκίνησης όπου οι διαδικασίες επανυδρογόνωσης θα πρέπει να γίνονται σε σύντομο χρόνο (Majzoub and Rönnebro, 2012).

Επιπλέον πηγή προβληματισμού αποτελεί το ζήτημα της επανυδρογόνωσης των βοροϋδριδίων (Li et al., 2011) το οποίο πηγάζει από τις πολύπλοκες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά τη θερμόλυση τους.

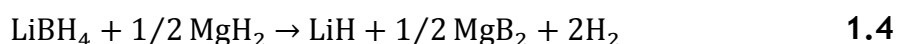
Παρά τα προβλήματα αυτά, τα σύμπλοκα υδρίδια συνεχίζουν να αποτελούν πεδίο έντονης ερευνητικής δραστηριότητας (Zhang et al., 2016), λόγω της εξαιρετικά υψηλής περιεκτικότητας σε υδρογόνο.

Ο προαναφερόμενος συσχετισμός μεταξύ της σταθερότητας της ένωσης και της ηλεκτραρνητικότητας του χρησιμοποιούμενου βασικού μετάλλου αποτέλεσε το σημείο εκκίνησης για τη σύνθεση νέων τύπων βοροϋδριδίων πολλαπλών κατιόντων (Cerny et al., 2010) με σκοπό τη ρύθμιση της θερμοδυναμικής σταθερότητας (Li et al., 2007). Προκειμένου να τροποποιηθεί η θερμοδυναμική σταθερότητα του συστήματος $M(BH_4)_n$, εισάγεται δεύτερο κατιόν M' (με υγρή χημεία ή πιο συχνά με μηχανική μέθοδο, με άλεση με σφαιρόμυλο - ball milling). Η ένωση $MM'(BH_4)_n$ αναμένεται να έχει ενδιάμεση θερμοδυναμική σταθερότητα. Η μέθοδος είναι παρόμοια με την πιο συνηθισμένη μέθοδο που χρησιμοποιείται σε κράματα αποθήκευσης υδρογόνου (π.χ. η προσθήκη Sn, Zn σε $LaNi_5$). Η ενέργεια $\Delta H'$ που απαιτείται για τη διάσπαση ενός αποσταθεροποιημένου βοροϋδριδίου είναι λιγότερη από την αρχική ΔH (βλ. Σχήμα 1-10).



Σχήμα 1-10: Σχηματική αναπαράσταση της επίδρασης της αποσταθεροποίησης και σταθεροποίησης στην ενθαλπία αφυδρογόνωσης των βοροϋδριδίων [προσαρμοσμένη από (Li et al., 2011)]

Για παράδειγμα, με αυτή τη μέθοδο λειτουργεί το πολυμελετημένο σύστημα $\text{LiBH}_4 + \text{MgH}_2$ (Vajo and Olson, 2007): η ενθαλπία διάσπασης του LiBH_4 είναι $67 \text{ kJ}/(\text{mol H}_2)$ και του MgH_2 είναι $70 \text{ kJ}/(\text{mol H}_2)$ με αποτέλεσμα οι θερμοκρασίες απελευθέρωσης υδρογόνου να είναι αρκετά υψηλές. Αναμιγνύοντας τα δύο υδρίδια, η ΔH για τη συνολική αντίδραση είναι μικρότερη από εκείνη των μεμονωμένων υδριδίων λόγω της εξώθερμης ενθαλπίας σχηματισμού του MgB_2 :



Η δημιουργία του προϊόντος MgB_2 σταθεροποιεί την αφυδρογονωμένη φάση της **αντίδρασης 1.4** αποσταθεροποιώντας τα LiBH_4 και MgH_2 (Siegel et al., 2007). Για τα βοροϋδρίδια, η μεταβολή στην εντροπία προέρχεται από την απελευθέρωση αέριου υδρογόνου και είναι σταθερή για ένα mol, επομένως η θερμοδυναμική σταθερότητα μπορεί να προβλεφθεί από την μεταβολή της ενθαλπίας ΔH και μόνο (Li et al., 2011). Στις συγκεκριμένες ενώσεις το ΔH υπολογίζεται από τη διαφορά στη ενθαλπία σχηματισμού των προϊόντων και των αρχικών ενώσεων. Επομένως είναι δυνατό να ρυθμιστεί η θερμοδυναμική της αφυδρογόνωσης μέσω σταθεροποίησης των προϊόντων.

Κάποια από τα αρχικά συστήματα που στόχευαν να αξιοποιήσουν την αποσταθεροποίηση ως τεχνική είναι μεταξύ άλλων τα MgH_2+Al (Zaluska et al., 2001), MgH_2+Si (Vajo et al., 2004) και το $\text{MgH}_2+\text{LiBH}_4$ (Vajo et al., 2005).

Στα δύο πρώτα παραδείγματα ο αποσταθεροποιητικός παράγοντας (Al, Si) δεν σχηματίζει υδρίδιο με αποτέλεσμα να μειώνεται η τελική κατά βάρος περιεκτικότητα σε υδρογόνο. Χρησιμοποιώντας δύο υδρίδια, όπως στο τρίτο παράδειγμα, είναι δυνατό η περιεκτικότητα σε υδρογόνο να διατηρηθεί σε υψηλά επίπεδα. Σε αυτή την περίπτωση έχουμε την αμοιβαία αποσταθεροποίηση των δύο υδριδίων.

Η πιο συνήθης τεχνική για την παρασκευή των δικατιονικών ενώσεων του παραπάνω τύπου είναι η μηχανοχημική (mechanochemical) σύνθεση μέσω άλεσης με σφαιρόμυλο των αρχικών ενώσεων σε πλανητικό σφαιρόμυλο (planetary ball mill) (Bardaji et al., 2011), (Gosalawit-Utke et al., 2011), (Zhao-Karger et al., 2013), (Chaudhary et al., 2015).

Θα πρέπει πάντως να σημειωθεί ότι αν η δημιουργία μικτών, σύνθετων ενώσεων ευνοεί την θερμοδυναμική της αντίδρασης αφυδρογόνωσης μέσω της αποσταθεροποίησης, δεν λύνει το πρόβλημα των αργών κινητικών. Έτσι, εκτός από τη σύνθεση νέων υλικών, η έρευνα προσανατολίζεται και στην ανεύρεση άλλων αποτελεσματικών μεθόδων για τη ρύθμιση των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων των σύμπλοκων υδριδίων και τη βελτίωση των κινητικών τόσο της εκρόφησης όσο και της επανυδρογόνωσής τους.

Οι πλέον επιτυχημένες μέθοδοι που αναπτύχθηκαν μετά από συστηματικές προσπάθειες την τελευταία κυρίως 10ετία (Reardon et al., 2012), (Christian and Aguey-Zinsou, 2012) βασίζονται (α) στη μείωση του μεγέθους των σωματιδίων των υλικών σε κλίμακα νανομέτρων (nanosizing) και (β) τη χρήση προσθέτων ουσιών που καταλύουν ή προάγουν την αντίδραση αφυδρογόνωσης και την αντιστρεψιμότητά της, μία μέθοδος που γενικά χαρακτηρίζεται ως αποσταθεροποίηση (destabilization).

1.7 Νανοκλίμακα και νανοπεριορισμός

Η μετατροπή του μεγέθους των σωματιδίων σε νανοκλίμακα έχει δειχθεί ότι βελτιώνει την κινητική συμπεριφορά των σύμπλοκων υδριδίων (Fichtner, 2009), (Nielsen et al., 2011), (Vajo, 2011), (Jongh and Adelhelm, 2010). Αυτό παραδοσιακά επιτυγχάνεται με άλεση με σφαιρόμυλο υψηλής ενέργειας (high energy ball milling) (Zaluska et al., 1999). Το μέσο μέγεθος σωματιδίων που παράγονται είναι στην περιοχή των 10-15 nm, χωρίς να είναι εύκολος ο έλεγχος του ακριβούς μεγέθους των σωματιδίων (Brinks et al., 2005). Πρακτικά, είναι πολύ εύκολο στα σωματίδια να συσσωματωθούν εκ νέου ενώ μικρότερα μεγέθη κρυσταλλιτών δεν είναι εύκολα προσβάσιμα με αυτή τη τεχνική (Jongh and Adelhelm, 2010). Σε αυτό το πλαίσιο, από τις πιο διαδεδομένες τεχνικές στον τομέα τουλάχιστον των υλικών υδρογόνου, είναι ο νανο-περιορισμός (nanococonfinement) (Callini, Aguey-Zinsou, et al., 2016), (Lai et al., 2015), ήτοι ο εγκλεισμός των σύμπλοκων υδριδίων σε αδρανείς νανοπορώδεις μήτρες με κατάλληλες διαστάσεις πόρων. Έτσι επιτυγχάνεται:

- Η σμίκρυνση των σωματιδίων των υλικών σε νανο-διαστάσεις
- Η αποφυγή της επανασυσσωμάτωσης
- Ο έλεγχος του τελικού μεγέθους των σωματιδίων

Οι αρχικές προσπάθειες προς αυτή την κατεύθυνση αφορούσαν τον εμποτισμό διαλύματος NaAlH_4 (solution impregnation) σε THF σε νανο-ίνες άνθρακα (Bogdanović

and Schwickardi, 1997). Ο μηχανισμός παρόλα αυτά με τον οποίο η μείωση του μεγέθους των σωματιδίων των υδριδίων, είτε με άλεση είτε με ενσωμάτωσή τους σε νανοπορώδεις μήτρες οδηγεί σε βελτιωμένες ιδιότητες αφυδρογόνωσης δεν είναι ακόμη σαφής. Για παράδειγμα, η κινητική εκρόφησης υδρογόνου μπορεί να βελτιώνεται διότι οι αποστάσεις διάχυσης για τα είδη που αντιδρούν, γίνεται μικρότερη επιτρέποντας π.χ. στο αέριο υδρογόνο να δραπετεύσει στην αέρια φάση πιο σύντομα. Έχει αναφερθεί ότι στη νανοκλίμακα (σωματίδια < 100nm) η θερμοδυναμική συμπεριφορά των υδριδίων επηρεάζεται σημαντικά από την επιφανειακή ενέργεια (Fichtner, 2009). Άλλες μελέτες που έγιναν με NMR στερεάς κατάστασης σε νανο-περιορισμένο LiBH_4 (Shane et al., 2010) κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η αλληλεπίδραση του βοροϋδριδίου με την ανθρακική μήτρα διακόπτει τη συνέχεια της κρυσταλλικής δομής του δημιουργώντας μια στοιβάδα από ιδιαίτερα ενεργητικά ανιόντα $[\text{BH}_4]^-$ από όπου διευκολύνεται να ξεκινήσει η αφυδρογόνωση. Εναλλακτικά, η αποδιοργανωμένη στοιβάδα μπορεί να προσφέρει ένα μονοπάτι ταχύτερης διάχυσης για το υδρογόνο. Με δεδομένο ότι η εν λόγω στοιβάδα έχει σταθερό πάχος, ανεξάρτητο του μεγέθους των πόρων της μήτρας, αναμένεται ότι σε μήτρες με μικρότερους πόρους θα καταλαμβάνει μεγαλύτερο μέρος του όγκου του πόρου και επομένως σε μήτρες με μικρότερους πόρους θα παρατηρείται πιο ισχυρή επίδραση στην κινητική της αφυδρογόνωσης. (Vajo, 2011). Η αναμενόμενη μείωση της θερμοκρασίας απελευθέρωσης υδρογόνου με τη μείωση του μεγέθους των πόρων έχει αναφερθεί και επιβεβαιωθεί έκτοτε σε πολλές μελέτες για π.χ. τα LiBH_4 (Liu et al., 2011), NaAlH_4 (Nielsen et al., 2012), (Fan et al., 2013), για τα NaBH_4 , $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$, $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ (Wang, Lin, et al., 2016) καθώς και για μείγματα βοροϋδριδίων (Zlotea et al., 2015).

1.8 Οι άνθρακες ως μήτρες περιορισμού

Η μήτρα που δύναται να χρησιμοποιηθεί για νανο-περιορισμό των υδριδίων θα πρέπει να πληροί πολλές ιδιότητες (Vajo, 2011), (Klebanoff and Keller, 2013), (Adelhelm and De Jongh, 2011):

- Θα πρέπει να είναι αδρανής και να μην αντιδρά με το υδρίδιο. Για παράδειγμα, η επιφανειακή χημεία πυριτικών πορωδών υλικών (π.χ. silica aerogel), τα καθιστά εν γένει ακατάλληλα για τον περιορισμό βοροϋδριδίων καθώς αυτά είναι δυνατό

να αντιδράσουν μη αντιστρεπτά με τις αλκοξυ- (-OR) και υδροξυ- (-OH) ομάδες στις οποίες η επιφάνεια είναι πλούσια.

- Θα πρέπει να διαθέτει μεγάλο συνολικό όγκο πόρων και υψηλή ειδική επιφάνεια ώστε να είναι δυνατό να εγκλείσει μεγάλες ποσότητες υδριδίου.
- Το υλικό της θα πρέπει να έχει χαμηλή πυκνότητα ώστε να μην επηρεάζει πολύ την κατά βάρος αποθηκευτική ικανότητα του τελικού σύνθετου υλικού σε υδρογόνο (weight penalty).
- Θα πρέπει να υπάρχουν διαθέσιμες μέθοδοι ώστε να η μήτρα να καθαρίζεται εύκολα από κατάλοιπα της διεργασίας σύνθεσης (ροφημένα αέρια, διαλύτες κλπ.).
- Θα πρέπει να είναι ανθεκτική στους κύκλους θέρμανσης-ψύξης που είναι απαραίτητοι για την απελευθέρωση και επαναδέσμευση υδρογόνου από τα υδρίδια.

Οι παραπάνω προϋποθέσεις πληρούνται σε καλό βαθμό από τους άνθρακες και στη βιβλιογραφία εμφανίστηκαν σύντομα πολλές εργασίες όπου γινόταν η προσπάθεια να εμποτιστούν ανθρακικές μήτρες με σύμπλοκα υδρίδια. Τα ανθρακικά υλικά που χρησιμοποιήθηκαν είναι ως επί το πλείστον αερογέλες και κρυογέλες άνθρακα (carbon aerogels/cryogels), ενεργοποιημένοι άνθρακες (activated carbons), γραφιτικά υλικά υψηλής ειδικής επιφάνειας (high surface area graphite) και οργανωμένοι μεσοπορώδεις άνθρακες (ordered mesoporous carbons) (Jongh and Adelhelm, 2010), (Nielsen et al., 2011), (Zlotea and Latroche, 2013), (Wang, Lin, et al., 2016).

Θα πρέπει όμως να τονιστεί ότι στην πλειονότητα των εργασιών η επιλογή των ανθρακικών μητρών δεν είναι στοχευμένη και σαφώς δικαιολογημένη, ενώ οι ανθρακικές μήτρες που χρησιμοποιούνται, με εξαίρεση τους οργανωμένους μεσοπορώδεις άνθρακες, έχουν μεγάλο εύρος μεγεθών πόρων. Επίσης, σπανίως συζητείται το θέμα της κατεργασίας της επιφάνειας του ανθρακικού υλικού (βλ. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3) το οποίο είναι κρίσιμο για την περίπτωση των βοροϋδριδίων λόγω της μεγάλης τους ευαισθησίας σε λειτουργικές ομάδες τις οποίες συχνά φέρουν οι επιφάνειες ανθρακικών μητρών π.χ. -OH και -COOH (Darmstadt et al., 2002).

Για το λόγο αυτό η παρούσα εργασία στηρίχτηκε στην κριτική επιλογή των ανθρακικών μητρών με στόχο τη συστηματοποιημένη μελέτη της επίδρασης των

χαρακτηριστικών του πορώδους στη συμπεριφορά αφυδρογόνωσης των σύνθετων υδριδίων με σκοπό να διερευνηθεί πιο συστηματικά η επίδραση της πορώδους μήτρας. Οι άνθρακες που επιλέχθηκαν έχουν πόρους με μέσο μέγεθος που καλύπτουν το φάσμα από 2nm ως 25nm (βλ. Πίνακα 3-1).

Προς αυτό έγινε επιλογή από εμπορικά διαθέσιμες ανθρακικές δομές (π.χ. Calgon carbon, carbon disks) και έγινε η σύνθεση κατάλληλων οργανωμένων μεσοπορωδών υλικών (ώστε να εξασφαλίζεται ο έλεγχος των ιδιοτήτων πορώδους) γνωστών από τη βιβλιογραφία (π.χ. CMK-1, CMK-3). Παράλληλα, για να καλυφθεί κατά το δυνατόν μεγαλύτερο εύρος μεγεθών πόρων συντέθηκε για πρώτη φορά ένας νέος τύπος άνθρακα στον οποίο δόθηκε η ονομασία Aerosil carbon (ASLC). Το συγκεκριμένο υλικό σχεδιάστηκε ώστε να έχει το επιθυμητό μέγεθος πόρων με ταυτόχρονα μεγάλο όγκο πόρων ενώ η διαδικασία παρασκευής του είναι εύκολη και οικονομική καθώς απαιτούνται εύκολα προσβάσιμα υλικά. Η διαδικασία σύνθεσης περιγράφεται στην παράγραφο 3.3.

1.9 Ευτηκτικά μίγματα Βοροϋδριδίων

Εκτός από την περίπτωση μεμονωμένων σύνθετων υδριδίων η τεχνική του νανο-περιορισμού έχει παρουσιάσει ιδιαίτερο ενδιαφέρον και για την αποσταθεροποίηση μιγμάτων σύμπλοκων υδριδίων όπως $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2\text{-LiBH}_4$ (Zhao-Karger et al., 2013), $\text{MgH}_2\text{-LiBH}_4$ (Gosalawit-Utke et al., 2011), $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2\text{-LiAlH}_4$ (Yang et al., 2012), $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2\text{-CaH}_2\text{-NaH}$ (Durojaiye et al., 2010), $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2\text{-LiBH}_4$ (Lee, Lee, et al., 2011), $\text{NaBH}_4\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$, $\text{LiBH}_4\text{-KBH}_4$ (Ley et al., 2014) και $\text{NaBH}_4\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$ (Ley et al., 2015), Στις συγκεκριμένες μάλιστα περιπτώσεις είναι δυνατή η πλήρωση των πόρων μιας αδρανούς μήτρας χρησιμοποιώντας την τεχνική εμποτισμού μέσω τήγματος (melt infiltration), η οποία έχει σαφή πλεονεκτήματα σε σχέση με τη χρήση διαλυτών που αναφέρθηκε παραπάνω. Συγκεκριμένοι συνδυασμοί υδριδίων σχηματίζουν (σε συγκεκριμένες συστάσεις) ευτηκτικά μίγματα όπου το δυαδικό σύστημα των υδριδίων τήκεται σε θερμοκρασία χαμηλότερη από εκείνη που απαιτείται για την τήξη οποιουδήποτε από τα επιμέρους συστατικά του. Το τηγμένο ευτηκτικό μείγμα αναμένεται ότι θα δύναται να εισχωρήσει στους πόρους της μήτρας λόγω τριχοειδών φαινομένων.

Με αυτό τον τρόπο μπορεί να χρησιμοποιηθούν ταυτόχρονα οι τεχνικές της αποσταθεροποίησης και του περιορισμού σε (νανο-) πόρους, ενώ με την κατάλληλη

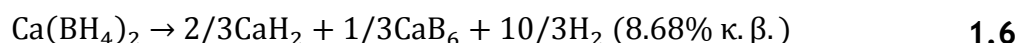
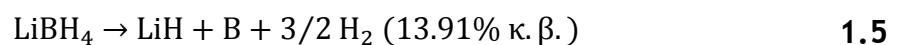
επιλογή των ανθρακικών υλικών μπορεί να διερευνηθεί αφενός η επίδραση του μεγέθους πόρων της μήτρας και αφετέρου ο ρόλος του ανθρακικού υλικού ως πρόσθετο. Επί του παρόντος ιδιαίτερη προσοχή δίνεται σε ευτηκτικά μίγματα του LiBH_4 με π.χ $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ και $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ λόγω των ιδιαίτερα υποσχόμενων ιδιοτήτων των αντίστοιχων συστημάτων.

1.9.1 Ευτηκτικό μείγμα $\text{LiBH}_4\text{-Ca}(\text{BH}_4)_2$

Το μείγμα $\text{LiBH}_4\text{-Ca}(\text{BH}_4)_2$ άρχισε να συγκεντρώνει το ενδιαφέρον όταν δείχτηκε ότι το παρεμφερές μείγμα $\text{LiBH}_4\text{-CaH}_2$ μπορεί να αποθηκεύσει αντιστρεπτά πάνω από 11% κ.β. υδρογόνο, με χρήση καταλύτη TiCl_3 (Pinkerton and Meyer, 2008). Από τη μελέτη του συστήματος $x\text{LiBH}_4 + (1-x)\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ βρέθηκε ότι το μείγμα παρουσιάζει ευτηκτική σύσταση (Lee et al., 2009). Στην ίδια μελέτη βρέθηκε ότι με χρήση καταλύτη NbF_5 το μείγμα απελευθερώνει ~10% κ.β. υδρογόνο μέχρι τους 400°C και κατόπιν επανυδρογόνωσης (400°C , 120bar υδρογόνου) απελευθερώνει πάλι περίπου το 40% της αρχικής ποσότητας.

Μία παρόμοια μελέτη (Lee, Lee, et al., 2011) από διαφορετική ομάδα εντόπισε την ευτηκτική σύσταση κοντά στο $x=0.68$ με θερμοκρασία τήξης τους 200°C και χρησιμοποίησε την τεχνική του εμποτισμού ευτηκτικού μείγματος σε άνθρακα CMK-3. Το ευτηκτικό μείγμα απελευθέρωσε ~11% κ.β. υδρογόνο ως τους 500°C και η ποσότητα δεν μεταβλήθηκε με τον εμποτισμό στο ανθρακικό υλικό. Κατόπιν επανυδρογόνωσης (400°C , 110bar υδρογόνου, 24h) το σύνθετο υλικό απέδωσε πάλι περίπου το 50% της αρχικής ποσότητας υδρογόνου χωρίς χρήση καταλύτη.

Οι αντιδράσεις αφυδρογόνωσης των συστατικών του μείγματος $\text{LiBH}_4\text{-Ca}(\text{BH}_4)_2$ προχωρούν παράλληλα και ανεξάρτητα, σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:



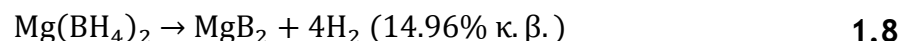
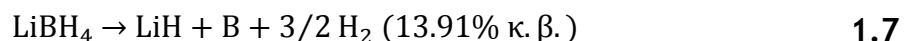
(όλες οι αντιδράσεις να είναι either bold or non-bold....the same format everywhere)
Στην περίπτωση που θα λάβουν χώρα αυτές οι αντιδράσεις, η ποσότητα υδρογόνου που αναμένεται κατά την πρώτη αφυδρογόνωση είναι περίπου 11.44% κ.β. από τη

συνολική ποσότητα υδρογόνου που περιέχεται στα αντιδρώντα η οποία είναι ίση με 14.51% κ.β.

1.9.2 Ευτηκτικό μείγμα $\text{LiBH}_4\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$

Η ύπαρξη ευτηκτικής σύστασης κοντά στη γραμμομοριακή αναλογία 1:1 για το σύστημα $\text{LiBH}_4\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$ διαπιστώθηκε το 2011 (Hagemann et al., 2011). Σε επόμενη μελέτη (Bardaji et al., 2011) προσδιορίστηκε ότι η ευτηκτική σύσταση του $x\text{LiBH}_4 + (1-x)\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ βρίσκεται στην περιοχή $0.5 < x < 0.6$ με θερμοκρασία τήξης τους 180°C . Στην ίδια εργασία βρέθηκε ότι το ευτηκτικό μείγμα απελευθερώνει 12.6% κ.β. υδρογόνο μέχρι τους 400°C . Σε διαφορετική μελέτη (Zhao-Karger et al., 2013) έγινε εισαγωγή του μείγματος σε ανθρακική μήτρα (aerogel, με μέγεθος πόρων $\sim 30\text{nm}$) και βρέθηκε ότι ενώ το ευτηκτικό μείγμα απελευθερώνει 3%κ.β. μέχρι τους 300°C , το σύνθετο με τον άνθρακα απελευθερώνει γύρω στο 8%κ.β. (επί της μάζας του ευτηκτικού μείγματος). Αν και το ποσοστό του υδρογόνου που παράγεται κατόπιν της επανυδρογόνωσης δεν αναφέρεται, παρ' όλα αυτά οι συγγραφείς αναφέρουν ότι διάφορα ενδιάμεσα προϊόντα τα οποία εμποδίζουν την αντιστρεπτή αποθήκευση υδρογόνου στο καθαρό LiMg μοιάζουν να σχηματίζονται πιο δύσκολα στην περίπτωση του δείγματος που έχει υποστεί εγκλωβισμό.

Καθώς στο LiMg τα συστατικά βρίσκονται σε μορφή φυσικού μείγματος (Bardaji et al., 2011), οι πορείες αποσύνθεσης του κάθε υδριδίου αναμένεται να είναι ανεξάρτητες:



Η τελική αναμενόμενη ποσότητα υδρογόνου αναμένεται να είναι 14.61% κ.β. από τη συνολική ποσότητα 16.14% κ.β.

1.10 Σκοπός της παρούσας εργασίας

Με βάση τα ανωτέρω, οι στόχοι της παρούσας εργασίας είναι:

- Ο σχεδιασμός, η σύνθεση και αποτίμηση ανθρακικών μητρών κατάλληλης πορώδους δομής (μέγεθος, όγκος πόρων κλπ.) για τον νανο-περιορισμό σύμπλοκων υδριδίων και ευτηκτικών μειγμάτων ώστε να μελετηθεί

συστηματικά η επίδραση του μεγέθους πόρων στη συμπεριφορά αφυδρογόνωσης των σύνθετων υδριδίων.

- Η μελέτη τεχνικών για τον νανο-περιορισμό καθαρών υδριδίων (NaBH_4 , $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$, $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$, LiBH_4) και των αντίστοιχων ευτηκτικών μειγμάτων ($\text{Mg}(\text{BH}_4)_2\text{-LiBH}_4$ και $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2\text{-LiBH}_4$) υψηλής περιεκτικότητας σε υδρογόνο, σε ανθρακικές μήτρες κατάλληλης πορώδους δομής με σκοπό να αριστοποιηθεί η διαδικασία και να διευκρινιστούν κατά το δυνατόν οι επιδράσεις των παραμέτρων των συγκεκριμένων τεχνικών όπως η φύση της μήτρας, και η καταλληλότητα της χρήσης διαλυτών έναντι της χρήσης εμποτισμού με τήξη.
- Η αποτίμηση των σύνθετων υλικών που προκύπτουν ως προς τη σύσταση (επιτυχής φόρτωση, παρουσία ανεπιθύμητων παραπροϊόντων της σύνθεσης π.χ. του διαλύτη ή επιμολυντών) και τα φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα κατά την αφυδρογόνωση και την επανυδρογόνωση προκειμένου να αξιολογηθεί η δυναμική τους για διεργασίες αποθήκευσης και χρήσης υδρογόνου.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. Τεχνικές και διατάξεις σύνθεσης και χαρακτηρισμού

Για τη μελέτη των φαινομένων που λαμβάνουν χώρα κατά τον εμποτισμό βοροϋδριδίων σε ανθρακικές μήτρες, με υγρούς διαλύτες ή με τήξη μειγμάτων παρασκευάστηκαν πολλά διαφορετικά σύνθετα υλικά.

Οι ανθρακικές μήτρες που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των σύνθετων υλικών παρουσιάζονται λεπτομερώς στο Κεφάλαιο 3.

Τα σύνθετα υλικά βοροϋδριδίων και ανθρακικών μητρών που παρασκευάστηκαν και χαρακτηρίστηκαν εμπίπτουν σε δύο κατηγορίες. Η μία κατηγορία αφορά σε σύνθετα υλικά που παρασκευάστηκαν με εμποτισμό των βοροϋδριδίων NaBH_4 , $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$, $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ και LiBH_4 κατά μόνες, σε ανθρακικές μήτρες με χρήση υγρών άνυδρων διαλυτών (αιθελenoδιαμίνης, τετραϋδροφουρανίου, διαιθυλαιθέρα και υγροποιημένης αμμωνίας). Ο χαρακτηρισμός των σύνθετων αυτών υλικών και η παράθεση των συμπερασμάτων γίνεται στο Κεφάλαιο 4.

Στη δεύτερη κατηγορία βρίσκονται τα σύνθετα ευτηκτικών μειγμάτων βοροϋδριδίων LiBH_4 - $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ και LiBH_4 - $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ με ανθρακικές μήτρες, στα οποία ο εμποτισμός των μειγμάτων βοροϋδριδίων γίνεται με τήξη του μείγματος. Ο χαρακτηρισμός και τα συμπεράσματα που προκύπτουν από τη μελέτη αυτών των δειγμάτων παρατίθενται στο Κεφάλαιο 5.

Όλα τα υλικά χαρακτηρίστηκαν ενδελεχώς με συνδυασμό προηγμένων τεχνικών τόσο ως προς τη μορφολογία (με ηλεκτρονική μικροσκοπία) και τη δομή τους (με μετρήσεις κατά κύριο λόγο ρόφησης/εκρόφησης αζώτου και περίθλασης ακτίνων Χ) αλλά και τις ιδιότητες εκρόφησης/ρόφησης υδρογόνου σε ρεαλιστικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι ειδικά για τη μελέτη της υδρογόνωσης/αφυδρογόνωσης των υλικών απαιτήθηκε ο σχεδιασμός και η κατασκευή ειδικών διατάξεων και δειγματοφορέων. Επίσης λόγω της ευαισθησίας των δειγμάτων στο ατμοσφαιρικό O_2 και H_2O , ο χειρισμός τους σε όλες τις φάσεις της σύνθεσης, φύλαξης και προετοιμασίας για μέτρηση ήταν απαραίτητο να γίνεται σε αδρανή ατμόσφαιρα (π.χ. σε glovebox).

2.1 Σύνθεση με άνυδρη αιθυλενοδιαμίνη

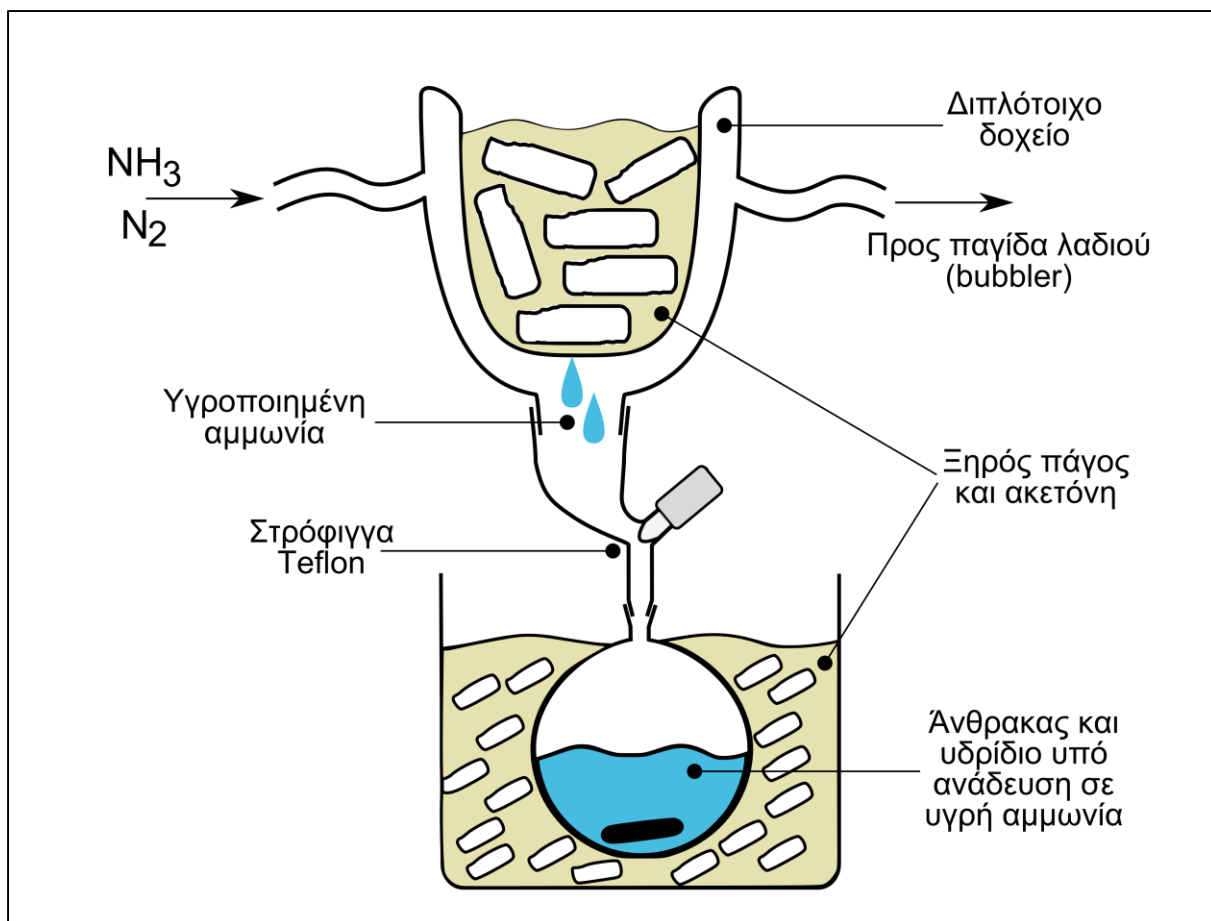
Οι διαδικασίες για την παρασκευή σύνθετων με αιθυλενοδιαμίνη γίνονταν μέσα σε glove-box. Οι κατάλληλες ποσότητες άνθρακα και υδριδίου τοποθετούνταν σε σφαιρική φιάλη μαζί με μαγνήτη ανάδευσης και στη σφαιρική φιάλη συμπληρωνόταν περίσσεια άνυδρου διαλύτη σε ποσότητα περίπου 25ml. Η φιάλη αφηνόταν υπό μαγνητική ανάδευση για 12h-15h. Ακολουθούσε διήθηση υπό κενό με συσκευή Büchner και συλλογή του δείγματος.

2.2 Σύνθεση με υγροποιημένη αμμωνία - γραμμή Schlenk

Για τη παρασκευή των σύνθετων υλικών ανθράκων και βοροϋδριδίων με χρήση υγροποιημένης αμμωνίας σχεδιάστηκε και κατασκευάστηκε στο εργαστήριο Χημείας και Ανάπτυξης Υλικών του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης διάταξη τύπου Schlenk με σωληνώσεις και κατάλληλα εξαρτήματα για την υγροποίηση αμμωνίας και την ανάμειξη της με τα αρχικά υλικά υπό αδρανείς συνθήκες (ελλείψει ατμοσφαιρικής υγρασίας και οξυγόνου). Το τμήμα της γραμμής όπου γινόταν η υγροποίηση και η ανάμειξη εμφανίζεται στο **Σχήμα 2-1**.

Η υγροποίηση της αμμωνίας γινόταν με χρήση λουτρού ξηρού πάγου/ακετόνης το οποίο μπορεί να συντηρήσει θερμοκρασία -78°C (θερμοκρασία εξάχνωσης του ξηρού πάγου), η οποία είναι χαμηλότερη από τη θερμοκρασία υγροποίησης της αμμωνίας (-33.34°C).

Οι ποσότητες των υλικών για τη σύνθεση του κάθε δείγματος ζυγίζονταν και αναμειγνύονταν στο glovebox μέσα σε σφαιρική φιάλη με εσμύρισμα και μαγνήτη ανάδευσης Teflon. Στο εσμύρισμα της σφαιρικής προσαρμοζόταν γυάλινη προέκταση με ενσωματωμένη στρόφιγγα Teflon ώστε να είναι δυνατό η σφαιρική να αφαιρεθεί από το glovebox χωρίς τα περιεχόμενα να έρθουν σε επαφή με τον ατμοσφαιρικό αέρα. Η άλλη εσφυρισμένη άκρη της προέκτασης προσαρμοζόταν σε διπλότοιχο δοχείο κατά τον τρόπο που φαίνεται στο **Σχήμα 2-1**. Εκατέρωθεν του διπλότοιχου δοχείου προσαρμόζονταν ελαστικοί σωλήνες αερίου ώστε από την μία πλευρά (είσοδος αερίου) να διοχετεύονται στο εσωτερικό του δοχείου ρυθμιζόμενες ροές αζώτου και αμμωνίας, ενώ από την άλλη πλευρά (έξοδος αερίου) ο ελαστικός σωλήνας εμβαπτιζόταν σε παγίδα ελαίου (bubbler) η οποία επιτρέπει την έξοδο των απαερίων ενώ εμποδίζει την είσοδο του ατμοσφαιρικού αέρα στο σύστημα.



Σχήμα 2-1: Διάταξη για την υγροποίηση αμμωνίας με χρήση λουτρού ξηρού πάγου και ακετόνης.

Στην αρχή της διαδικασίας διοχετευόταν άζωτο (καθαρότητας 99.999%) έως ότου εκπλυθεί το σύστημα από τον ατμοσφαιρικό αέρα. Κατόπιν, τοποθετούνταν στην κοιλότητα του διπλότοιχου ακετόνη και ξηρός πάγος ώστε να ψυχθεί η εσωτερική επιφάνεια του δοχείου με την οποία θα έρθει σε επαφή η αέρια αμμωνία. Ένα δεύτερο λουτρό ετοιμαζόταν σε δοχείο τοποθετημένο κάτω από τη σφαιρική ώστε η αμμωνία να παραμείνει υγροποιημένη για ικανό χρόνο κατά την ανάμειξη των υλικών.

Διατηρώντας τη ροή του αζώτου, επιτρεπόταν στην αμμωνία (επίσης καθαρότητας 99.999%) να περάσει από τους σωλήνες και να υγροποιηθεί στο εσωτερικό του διπλότοιχου. Ανοίγοντας τη στρόφιγγα Teflon η υγροποιημένη αμμωνία έπεφτε στάγδην στο μείγμα των υλικών, ενώ άρχιζε και η ανάδευση με τον μαγνητικό αναδευτήρα.

Στο τυπικό πείραμα χρειαζόταν η τακτική συμπλήρωση ξηρού πάγου στα λουτρά της υγροποίησης και της σφαιρικής, ως ότου να έχουν συσσωρευτεί περίπου 50ml αμμωνίας στη σφαιρική (περίπου ο μισός όγκος). Σε αυτή τη φάση διοχετευόταν

άζωτο εκ νέου και σταματούσε η συμπλήρωση ξηρού πάγου στα λουτρά. Η ανάδευση της υγρής αμμωνίας με τα στερεά υλικά διαρκούσε τυπικά γύρω στα 45 λεπτά. Στο τέλος αυτού του χρονικού διαστήματος η σφαιρική και τα περιεχόμενά της επανέρχονταν αργά σε θερμοκρασία δωματίου με αργή εξάτμιση της αμμωνίας, υπό συνεχόμενη ροή αζώτου. Η πλήρης εξάτμιση της αμμωνίας ελεγχόταν με το πεχαμετρικό χάρτη στην έξοδο των απαερίων της παγίδας ελαίου με το οποίο ανιχνεύεται το βασικό pH της αέριας αμμωνίας.

Με το πέρας της εξάτμισης της αμμωνίας έκλεινε η στρόφιγγα Teflon ώστε η σφαιρική φιάλη να μπορεί να αφαιρεθεί από τη γραμμή Schlenk και να μεταφερθεί στο glovebox για αφαίρεση του δείγματος.



Σχήμα 2-2: Φωτογραφία της σφαιρικής φιάλης βυθισμένης σε λουτρό ακετόνης και ξηρού πάγου κατά τη διάρκεια της σύνθεσης.

Η παρουσία της αμμωνίας στο τελικό δείγμα είναι αρνητικός παράγοντας για τη χρήση των συγκεκριμένων σύνθετων υλικών διότι η αμμωνία διαταράσσει τη σταθερή λειτουργία των κυψελών καυσίμου PEM (Soto et al., 2003). Επομένως γινόταν προσπάθεια να αφαιρεθεί κατά το μέγιστο δυνατό η αμμωνία από το σύνθετο υλικό.

2.3 Διάταξη Sieverts' για την παρασκευή σύνθετων με εμποτισμό μέσω τήγματος

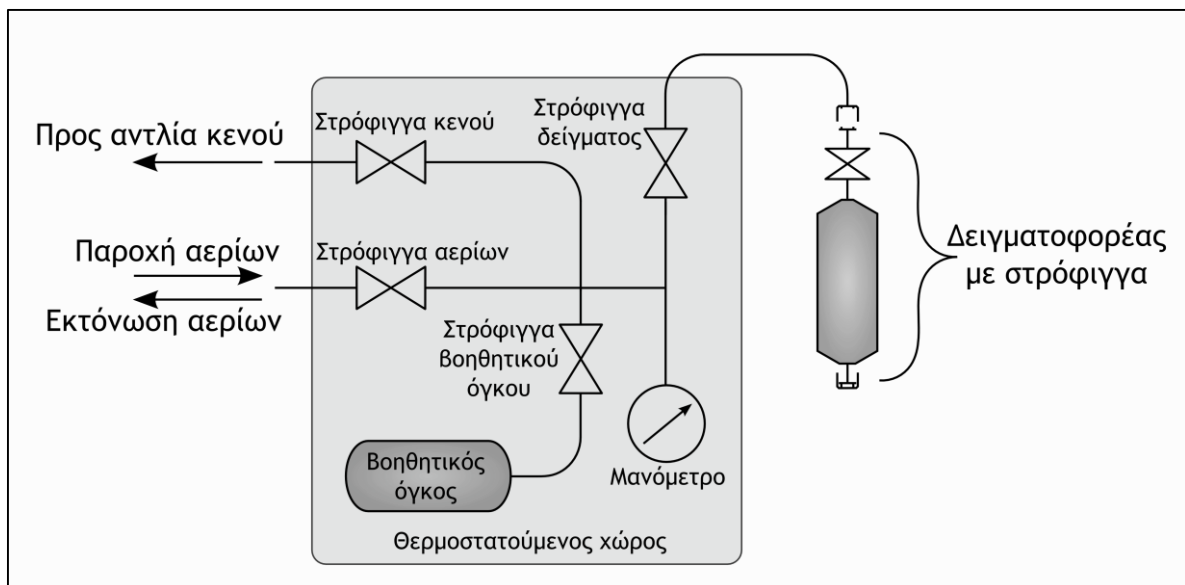
Για την παρασκευή των σύνθετων υλικών με τη μέθοδο τήγματος (αλλά και για και τις μελέτες υδρογόνωσης-αφυδρογόνωσης) σχεδιάστηκε και κατασκευάστηκε συσκευή με δειγματοφορέα ικανό να ανταπεξέλθει στις ακραίες συνθήκες που απαιτούνται για τη σύνθεση και για τη κυκλική αφυδρογόνωση και επανυδρογόνωση των υλικών, μέχρις θερμοκρασιών 500°C και πίεσης ~110bar υδρογόνου. Η αρχή λειτουργίας της συσκευής βασίζεται στην ογκομετρική (ή μανομετρική) μέθοδο (μέθοδος Sieverts') η οποία χρησιμοποιεί τις αλλαγές πίεσης σε γνωστούς όγκους για να υπολογίσει την ποσότητα του αερίου που απελευθερώνεται ή δεσμεύεται από το υπό μέτρηση υλικό.

Η σχηματική αναπαράσταση της συσκευής φαίνεται στο **Σχήμα 2-3**. Αποτελείται από σύστημα σωληνώσεων (manifold) το οποίο επιτρέπει τη σύνδεση του δειγματοφορέα με παροχές αερίων για βαθμονόμηση (He) και μετρήσεις (H₂) και με αντλία κενού. Το σύστημα σωληνώσεων επίσης περιλαμβάνει μανόμετρο και βοηθητικό όγκο, η χρησιμότητα του οποίου εξηγείται παρακάτω. Το σύστημα είναι κλεισμένο σε περίβλημα από ανοξείδωτο χάλυβα με διανοιγμένες εγκοπές για τα καλώδια του μανομέτρου και του συστήματος θερμοστάτησης, τα κλείστρα των στροφίγγων και τις εξωτερικές συνδέσεις των σωληνώσεων. Ο χώρος του περιβλήματος θερμοστατείται στους 30°C με σύστημα θέρμανσης βεβιασμένης κυκλοφορίας ελεγχόμενο από κατάλληλο ελεγκτή θερμοκρασίας τύπου PID.

Το πιεσόμετρο που χρησιμοποιήθηκε είναι τύπου Baratron της εταιρίας MKS (μοντέλο 870B) με περιοχή μέτρησης 20psia-3000psia (~1.38bar-206.84bar απόλυτης πίεσης) με ακρίβεια 1% επί της τιμής της μέτρησης. Η ψηφιακή έξοδος του οργάνου καταγραφόταν ως σήμα πίεσης σε υπολογιστή μέσω ειδικώς ανεπτυγμένου λογισμικού LabView το οποίο κατέγραφε επίσης τη θερμοκρασία του δειγματοφορέα.

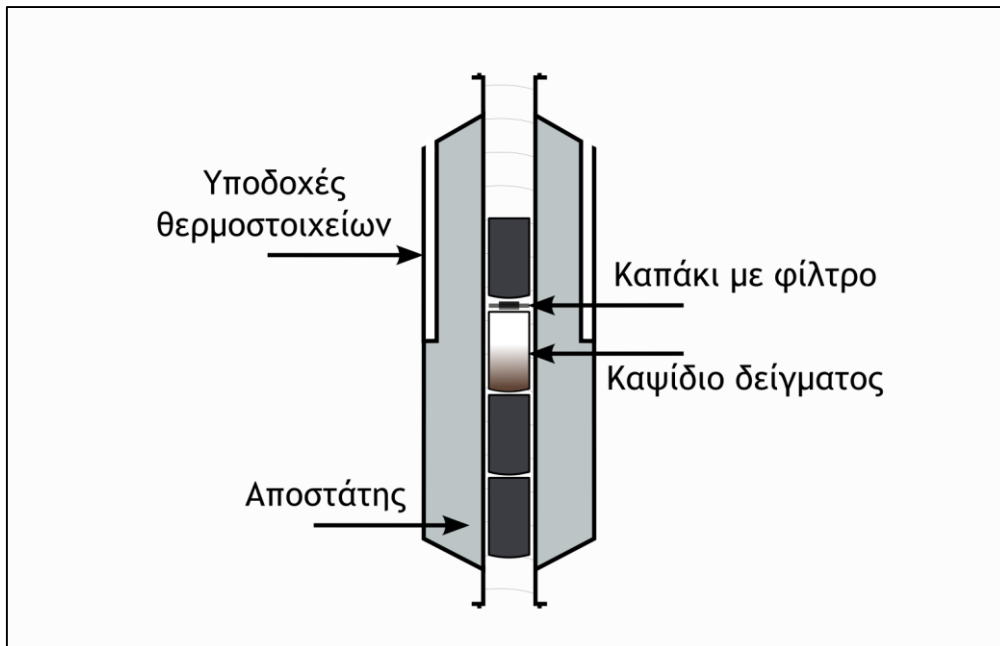
Οι στρόφιγγες που χρησιμοποιήθηκαν είναι χειροκίνητες κωνικές βελονοειδείς βαλβίδες (taper seal needle valves) της εταιρίας HiP που επιτρέπουν ικανοποιητικό έλεγχο σε περιστάσεις που απαιτείται αργή εισαγωγή ή εξαγωγή αερίου.

Η αντλία κενού που χρησιμοποιήθηκε (Pfeiffer HiCube) είναι εξοπλισμένη με μετρητή κενού πλήρους κλίμακας (rigani+renning gauges) που ήταν χρήσιμος για τον έλεγχο του επιπέδου εκκένωσης των διάφορων τμημάτων της συσκευής και επομένως και για τον έλεγχο της στεγανότητας των συνδέσεων π.χ. στις επανειλημμένες αποσυνδέσεις και επανασυνδέσεις του δειγματοφορέα.



Σχήμα 2-3: Σχηματική αναπαράσταση της ογκομετρικής συσκευής που κατασκευάστηκε για την παρασκευή των σύνθετων με εμπότισμό μέσω τήξης και την αξιολόγηση των κυκλικών αφυδρογονώσεων/υδρογονώσεων.

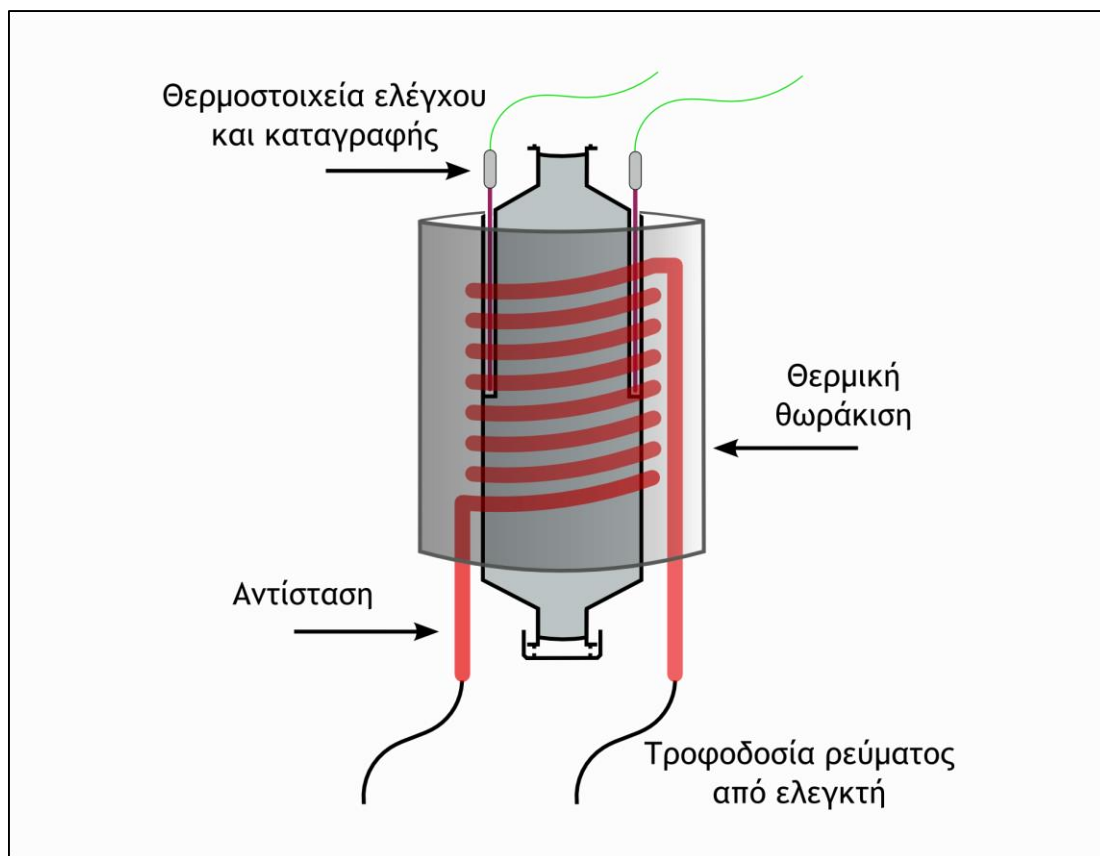
Ο δειγματοφορέας κατασκευάστηκε από συμπαγή κύλινδρο ανοξείδωτου χάλυβα τύπου 316. Στο Σχήμα 2-4 φαίνεται το εσωτερικό του κελιού. Στον κύλινδρο διανοίχτηκε διαμπερής αυλός για τον δειγματοφορέα καθώς και κατάλληλα ανοίγματα για βέλτιστη εφαρμογή των θερμοστοιχείων μέτρησης και καταγραφής. Στα άκρα του αυλού συγκολλήθηκαν συνδέσεις μεταλλικού παρεμβύσματος τύπου VCR της εταιρίας Swagelok που επιτρέπουν επανειλημμένη χρήση (άνοιγμα-κλείσιμο) του συστήματος. Η σύνδεση του όλου συστήματος με την συσκευή γίνεται μέσω στρόφιγγας εφοδιασμένης με συνδέσμους VCR.



Σχήμα 2-4: Το εσωτερικό του δειγματοφορέα της ογκομετρικής συσκευής.

Το δείγμα περιέχεται σε καψίδιο από ανοξείδωτο χάλυβα με καπάκι εφοδιασμένο με μεταλλικό φίλτρο το οποίο εμποδίζει τη διαφυγή του λεπτόκοκκου δείγματος κατά τις αλλαγές πίεσης (elutriation) αλλά επιτρέπει την κυκλοφορία των αερίων. Ο δειγματοφορέας βρίσκεται στο σημείο που εντοπίζεται το κέντρο του μήκους της εξωτερικής αντίστασης που χρησιμοποιείται για τη θέρμανση του δειγματοφορέα και σταθεροποιείται με αποστάτες. Οι άκρες των θερμοστοιχείων μέτρησης και καταγραφής βρίσκονται επίσης στο ίδιο σημείο, ώστε να υπάρχει κατά το δυνατόν πιστότερη καταγραφή της θερμοκρασίας του δείγματος.

Το εξωτερικό του δειγματοφορέα εμφανίζεται στο **Σχήμα 2-5**. Στα εξωτερικά πλαϊνά του κελιού δημιουργήθηκαν χαραγές (δεν εμφανίζονται στο σχήμα) όπου εφαρμόζουν κατάλληλα ανοξείδωτα εξαρτήματα για τη συγκράτηση της αντίστασης και της εξωτερικής θερμικής θωράκισης. Η αντίσταση τροφοδοτείται από ελεγκτή τύπου PID και ο δειγματοφορέας περιβάλλεται καθ' όλο το μήκος της αντίστασης από εξωτερικό περίβλημα το οποίο δρα ως θερμική θωράκιση. Κατά τη λειτουργία της συσκευής, ο κενός όγκος ανάμεσα στην αντίσταση και τη θερμική θωράκιση γεμιζόταν με κεραμοβάμβακα για μεγαλύτερη θερμική μόνωση.



Σχήμα 2-5: Το εξωτερικό του δειγματοφορέα με την αντίσταση και τη θερμική θωράκιση.

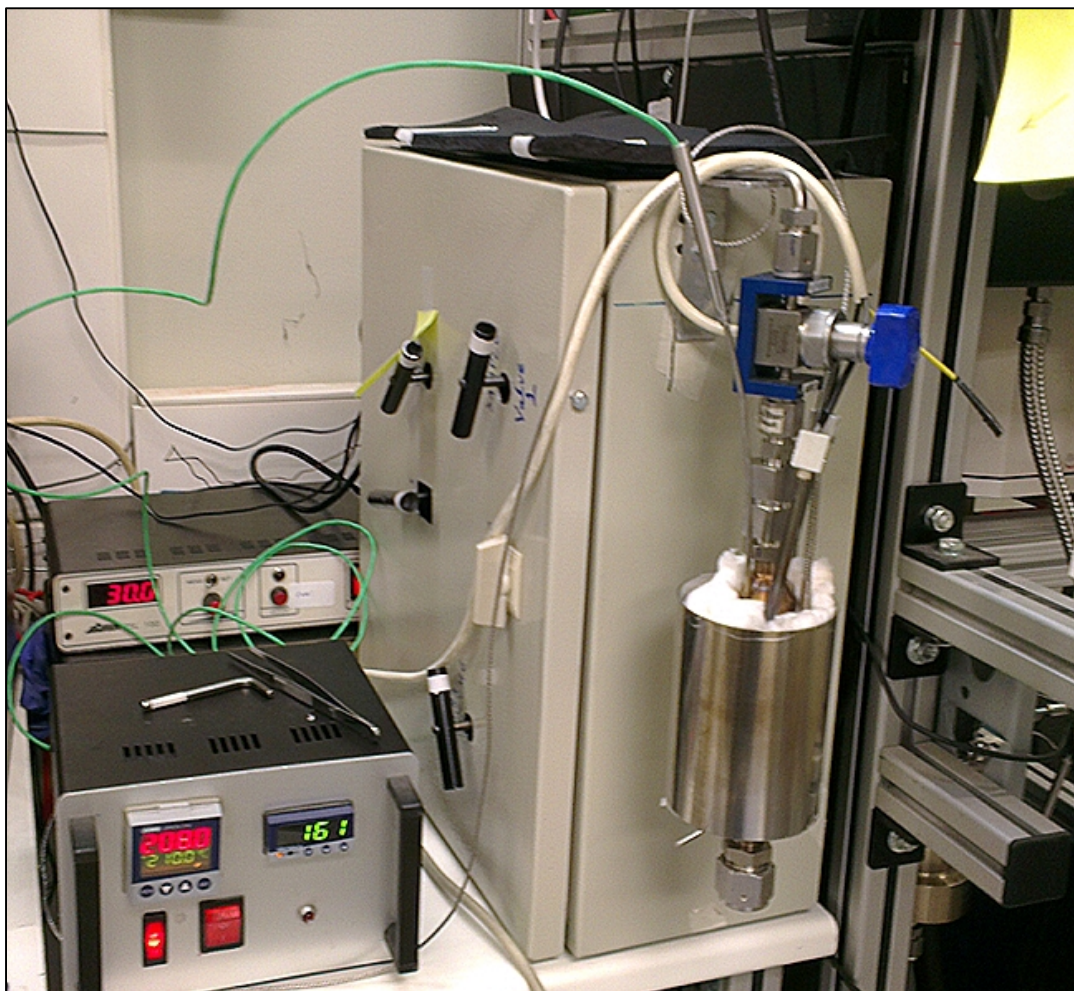
2.4 Παρασκευή σύνθετων υλικών άνθρακα και ευτηκτικών μειγμάτων

Στα σύνθετα υλικά τα οποία παρασκευάστηκαν με την τήξη ευτηκτικών μειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν ποσότητες μειγμάτων με όγκο ίσο με το 60% του διαθέσιμου όγκου των πόρων. Στην περίπτωση του μη πορώδους άνθρακα, εφόσον δεν γινόταν να χρησιμοποιηθεί όγκος πόρων, η αναλογία μαζών ευτηκτικού μείγματος και άνθρακα για κάθε δείγμα υπολογίστηκε με τον παρακάτω τρόπο ώστε να επιτρέπονται συγκρίσεις: Η αναλογία μαζών μείγματος/άνθρακα των σύνθετων με LiCa και άνθρακες CMK-3 και Aerosil είναι κατά μέσο όρο ~ 0.796 επομένως χρησιμοποιήθηκε αυτή η αναλογία μάζας για την παρασκευή σύνθετων LiCa και μη πορώδους άνθρακα. Ομοίως για την περίπτωση του LiMg, ο μέσος όρος των αναλογιών είναι ~ 0.707 , επομένως για την παρασκευή των σύνθετων με LiMg και μη πορώδη άνθρακα χρησιμοποιήθηκε η ίδια αναλογία μαζών. Ο χειρισμός των δειγμάτων και οι διαδικασίες φόρτωσης/εκφόρτωσης των δειγματοφορέων έγιναν σε glovebox υπό αδρανή ατμόσφαιρα.

Για κάθε συνδυασμό άνθρακα και ευτηκτικού μείγματος παρασκευάστηκε καταρχήν ένα δείγμα με απλή φυσική ανάμειξη του άνθρακα και του ευτηκτικού μείγματος και ένα δείγμα που έχει υποστεί εμποτισμό μέσω τήξης.

Για την παρασκευή των δειγμάτων με φυσική ανάμειξη οι κατάλληλες ποσότητες άνθρακα και βοροϋδριδίου ζυγίζονταν και αναμειγνύονταν χειροκίνητα σε ιγδίο αχάτη μέχρι το σύνθετο υλικό να έχει ομοιόμορφη απόχρωση (το χρώμα του άνθρακα είναι μέλαν και των υδριδίων από υπόλευκο έως λευκό).

Για την παρασκευή των δειγμάτων με εμποτισμό μέσω τήξης, αρχικά τα ευτηκτικά μείγματα και οι άνθρακες αναμειγνύονταν χειροκίνητα. Κατόπιν, το δείγμα φορτωνόταν στον ανοξειδωτο δειγματοφορέα και τοποθετούνταν στο δειγματοφορέα της συσκευής με την προσθήκη κατάλληλου αριθμού αποστατών. Ο δειγματοφορέας σφραγιζόταν και με κλειστή στρόφιγγα μεταφερόταν στη συσκευή όπου ακολουθούσε εκκένωσή του από το αέριο του στείρου θαλάμου (glovebox).



Σχήμα 2-6: Φωτογραφία της συσκευής Sieverts' κατά τη χρήση.

Ο δειγματοφορέας γεμιζόταν με πίεση 90 bar υδρογόνου και θερμαινόταν με ρυθμό 2° C/min στην κατάλληλη θερμοκρασία τήξης (210° C για το LiCa, 190° C για το LiMg) με χρόνο παραμονής 45min. Η αρχική πίεση συναντάται στη βιβλιογραφία με το όρο “backpressure” και σκοπός της είναι να αποφευχθεί η αποσύνθεση του μείγματος βοροϋδριδίων κατά τη διάρκεια της θέρμανσης (Paskevicius et al., 2013). Λόγω της αύξησης της θερμοκρασίας στον δειγματοφορέα, η τελική τιμή της πίεσης ήταν ~108bar.

Ο δειγματοφορέας αφηνόταν να ψυχθεί με φυσικό ρυθμό υπό πίεση υδρογόνου. Στο τέλος της ψύξης και υπό θερμοκρασία περιβάλλοντος, η πίεση μειωνόταν στο 1bar πριν ο δειγματοφορέας αφαιρεθεί από τη συσκευή και μεταφερθεί στο glovebox για τη συλλογή του δείγματος.

Μετά την ολοκλήρωση της συναρμολόγησης της συσκευής ακολούθησαν έλεγχοι στεγανότητας των συνδέσεων (leak tests) και βαθμονόμηση των διάφορων όγκων σύμφωνα με τις διαδικασίες που προτείνονται σε εγχειρίδιο του U.S.D.O.E. (Gross et al., 2012).

Κατά τη διάρκεια των δοκιμών πριν από την ολοκλήρωση της συσκευής μέτρησης είχε διαπιστωθεί ότι το μηδενικό σημείο του μανομέτρου μεταβάλλεται με μη ελεγχόμενο τρόπο (zero-point drift). Οι μετρήσεις πίεσης επομένως διορθώνονταν με καταγραφή του μηδενικού σημείου του μανομέτρου πριν και μετά από κάθε υδρογόνωση και αφυδρογόνωση.

2.5 Ισόθερμες προσρόφησης αζώτου

Ένα από τα πλέον σημαντικά κομμάτια της εργασίας αφορούσε στον χαρακτηρισμό των ιδιοτήτων πορώδους των υλικών (νανοπορώδεις μήτρες και νανοσύνθετα) που μελετήθηκαν.

Οι ιδιότητες των πορωδών υλικών χαρακτηρίστηκαν με την τεχνική της ποροσιμετρίας υγρού αζώτου. Η τεχνική αυτή βασίζεται στη μέτρηση μιας ισοθέρμου προσρόφησης, η οποία καταγράφει την ποσότητα του αερίου που προσροφάται από το δείγμα σε μια σειρά σχετικών πιέσεων, σε ισοθερμοκρασιακές συνθήκες. Από την ισόθερμο ρόφησης είναι κατόπιν δυνατό, με χρήση μοντέλων, όπως το μοντέλο Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T.), να εξαχθούν τα χαρακτηριστικά της πορώδους δομής του δείγματος, όπως η ειδική επιφάνεια (Specific Surface Area, SSA), ο όγκος των πόρων, η κατανομή μεγεθών τους κ.α.

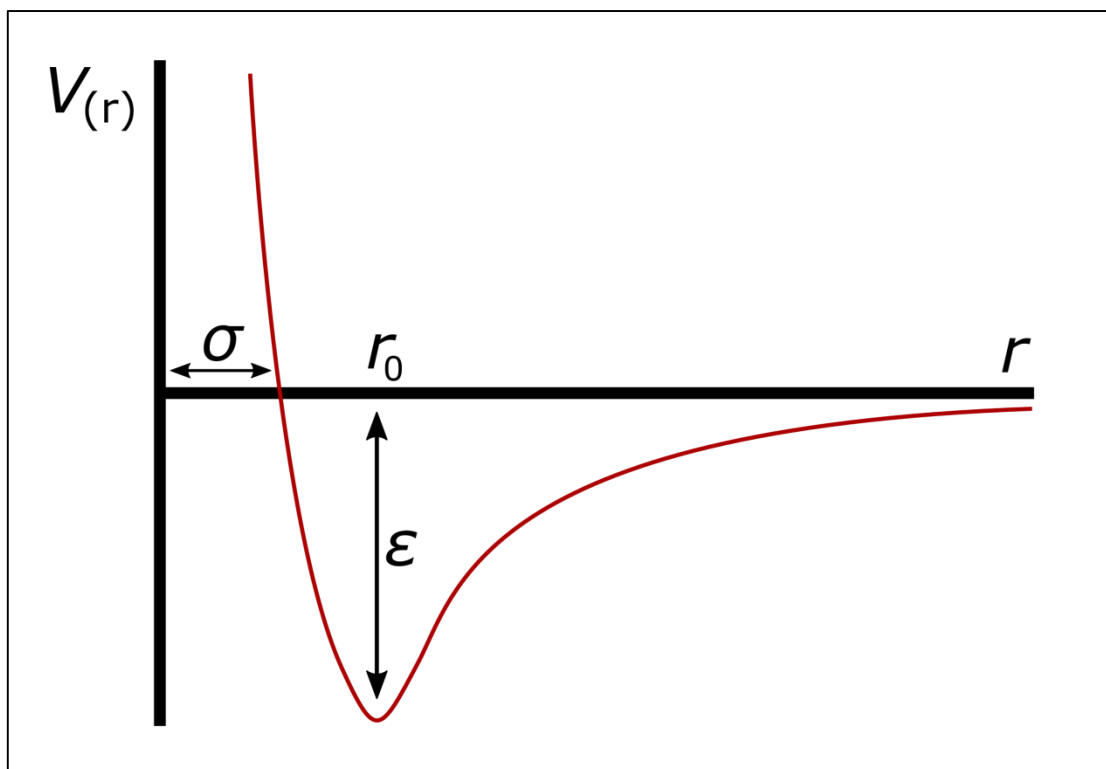
Το φαινόμενο της προσρόφησης περιγράφει την αλληλεπίδραση, με φυσικό τρόπο, ατόμων αερίων τα οποία αποτελούν την προσροφόμενη φάση, (adsorbate) με την επιφάνεια του ροφητικού υλικού (adsorbent) (Gregg and Sing, 1983). Οφείλεται στη συνδυαστική δράση ελκτικών δυνάμεων που περιγράφονται ως δυνάμεις διασποράς (δυνάμεις London) και απωστικών ηλεκτροστατικών δυνάμεων μικρής εμβέλειας. Η συνολική συνάρτηση του δυναμικού αλληλεπίδρασης σε σχέση με την απόσταση από την επιφάνεια απαιτεί τη χρήση κβαντικής μηχανικής για να εξαχθεί και περιγράφεται συχνά με την παρακάτω μορφή (δυναμικό Lennard-Jones):

$$V(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad 2.1$$

Στην **Εξίσωση 2.1**, ο όρος $V(r)$ συμβολίζει το δυναμικό αλληλεπίδρασης ανάμεσα στο μόριο (ή άτομο) αερίου που πλησιάζει ένα άτομο της επιφάνειας συναρτήσει της απόστασης r των δύο μορίων, το οποίο παίρνει τη μορφή που εμφανίζεται στο **Σχήμα 2-7**. Αθροίζοντας όλες τις αλληλεπιδράσεις του μορίου του αερίου με όλα τα άτομα της επιφάνειας προκύπτει συνάρτηση ίδιας μορφής όπου πλέον ο όρος ε είναι μέτρο της ελκτικής δύναμης μεταξύ μορίου ρευστού και επιφάνειας, ενώ με σ συμβολίζεται η απόσταση του μορίου από την επιφάνεια για την οποία το δυναμικό μηδενίζεται. Η συνολική αλληλεπίδραση ανάμεσα στο μόριο ρευστού και την επιφάνεια είναι ελκτική για αποστάσεις μεγαλύτερες του σ και απωστική για μικρότερες του σ , το δε r_0 συμβολίζει την απόσταση ισορροπίας (μέγιστης αλληλεπίδρασης).

Η παρουσία πόρων στο προσροφητικό υλικό μεταβάλλει το δυναμικό αλληλεπίδρασης μέσα στον όγκο των πόρων λόγω της αλληλεπικάλυψης των δυναμικών αλληλεπίδρασης της επιφάνειας των τοιχωμάτων, η οποία έχει ως αποτέλεσμα η προσρόφηση να γίνεται κατά προτεραιότητα σε μικρότερους πόρους όπου η αλληλεπικάλυψη είναι μεγαλύτερη και κατόπιν σε προοδευτικά μεγαλύτερους, καθώς τμηματικά το ροφητικό υλικό εκτείνεται σε αυξανόμενες πιέσεις της προσροφόμενης ουσίας.

Στην κατάταξη των μεγεθών πόρων κατά IUPAC, η οποία αφορά κυρίως στη ρόφηση αζώτου στους 77K οι πόροι κατατάσσονται (Rouquerol et al., 1994) σε μικροπόρους (<2nm), μεσοπόρους (2-50nm) και μακροπόρους (>50nm).



Σχήμα 2-7: Δυναμικό αλληλεπίδρασης V_r Lennard-Johnes ανάμεσα σε δύο μόρια, συναρτήσει της απόστασής τους r .

Οι ισόθερμοι ρόφησης υποκρίσιμων αερίων μπορούν αδρά να καταταχθούν (Brunauer et al., 1940) σε πέντε κατηγορίες σύμφωνα με το σχήμα τους το οποίο είναι ενδεικτικό των μεγεθών των πόρων ή της έντασης αλληλεπίδρασης ανάμεσα στο ροφητικό υλικό και την προσροφόμενη φάση.

Πειραματικά, η καταγραφή της προσροφημένης ποσότητας στις διάφορες πιέσεις μπορεί να γίνει είτε με σταθμική είτε με ογκομετρική μέθοδο (μέθοδος Sieverts') και για το άζωτο γίνεται συνήθως στη θερμοκρασία υγροποίησης του (77K). Η πίεση εκφράζεται ως σχετική πίεση P/P_0 όπου P_0 η τάση κεκορεσμένων ατμών του υγρού αζώτου.

Στην παρούσα εργασία ο προσδιορισμός της κατανομής μεγεθών πόρων (pore size distribution), του συνολικού όγκου πόρων (total pore volume, V_t), και της ειδικής επιφάνειας (specific surface area, S_{BET}) των υλικών έγινε με ισόθερμες προσρόφησης/εκρόφησης αζώτου σε θερμοκρασία 77K σε αυτόματο ογκομετρικό αναλυτή Autosorb-1MP της εταιρίας Quantachrome στις εγκαταστάσεις του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε "Δημόκριτος". Συμπληρωματικές μετρήσεις έγιναν σε ίδιο όργανο στο Τμήμα Χημείας

του Πανεπιστημίου Κρήτης και σε όμοιο όργανο (Nova Station A της εταιρίας Quantachrome) στο Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Århus στη Δανία.

Η ποροσιμετρία υγρού αζώτου χρησιμοποιήθηκε επίσης σε συνδυασμό με άλλες μεθόδους για να ελεγχθεί ο επιτυχημένος εγκλεισμός των βοροϋδριδίων στο πορώδες των ανθρακικών φορέων, συγκρίνοντας τον διαθέσιμο όγκο των πόρων τους πριν και μετά την εισαγωγή. Σε αυτή την περίπτωση, οι συγκρίσεις έγιναν επί της βάσης της μάζας του ανθρακικού υλικού που περιέχεται σε κάθε δείγμα, και όχι στο σύνολο της μάζας του δείγματος.

Τα ανθρακικά υλικά απαερώθηκαν (outgassing) πριν τη μέτρηση των ισοθέρμων προσρόφησης, με θέρμανση στους 250° C υπό υψηλό κενό, τουλάχιστον για 10h.

Οι τιμές της ειδικής επιφάνειας υπολογίστηκαν με βάση τη μέθοδο Brunauer-Emmett-Teller πολλαπλών σημείων (multi-point B.E.T.) λαμβάνοντας υπόψη τις συστάσεις του ISO 9277:2010 (ISO/TC_24/SC_4, 2010) για τη σωστή επιλογή σημείων σε υλικά με μικροπορώδες.

Οι τιμές για το συνολικό όγκο των πόρων υπολογίστηκαν με βάση τη μετατροπή της ροφημένης ποσότητας N₂ σε σημείο της ισοθέρμου, όσο πιο κοντά γίνεται σε σχετική πίεση P/P₀ σχεδόν ίση με 1, σε όγκο υγρού αζώτου κάνοντας την υπόθεση ότι η πυκνότητα της ροφημένης φάσης είναι ίση με την πυκνότητα του υγρού αζώτου.

Αν στο σημείο της ισοθέρμου, κοντά σε σχετική πίεση ίση με τη μονάδα, η ισόθερμος δεν τείνει κατά την οριζόντιο αλλά αντίθετα εμφανίζει μεγάλη κλίση, τότε είναι πιθανό στη συγκεκριμένη σχετική πίεση να παρουσιάζεται το φαινόμενο της πλήρωσης των δια-σωματιδιακών κενών (μακροπόρων) με υγρό άζωτο ή ανάπτυξη πολυστοιβάδων στην εξωτερική επιφάνεια των σωματιδίων (filling of interparticle voids, multilayer formation). Η επιλογή αυτού του σημείου ως καταληκτικού του κλάδου της ρόφησης οδηγεί σε υπερεκτίμηση της ροφημένης ποσότητας και κατά συνέπεια τον όγκο του πορώδους, οπότε σε τέτοια περίπτωση επιλεγόταν σημείο αμέσως χαμηλότερης σχετικής πίεσης όπου δεν παρουσιαζόταν αυτό το φαινόμενο.

Οι τιμές για τον όγκο του μικροπορώδους (V_{micro}) εξήχθησαν με βάση τη μέθοδο Dubinin-Radushkevich (DR Method), με χειροκίνητη επιλογή κατάλληλων σημείων της ισοθέρμου για να εξαγάγουμε τη γραμμική περιοχή εφαρμογής της εξίσωσης.

Η τιμή για τον συνολικό όγκο των μεσοπόρων (V_{meso}), όπου αναφέρεται, υπολογίζεται από τη διαφορά του συνολικού όγκου του πορώδους (V_{tot}) και του όγκου των μικροπόρων (V_{micro}).

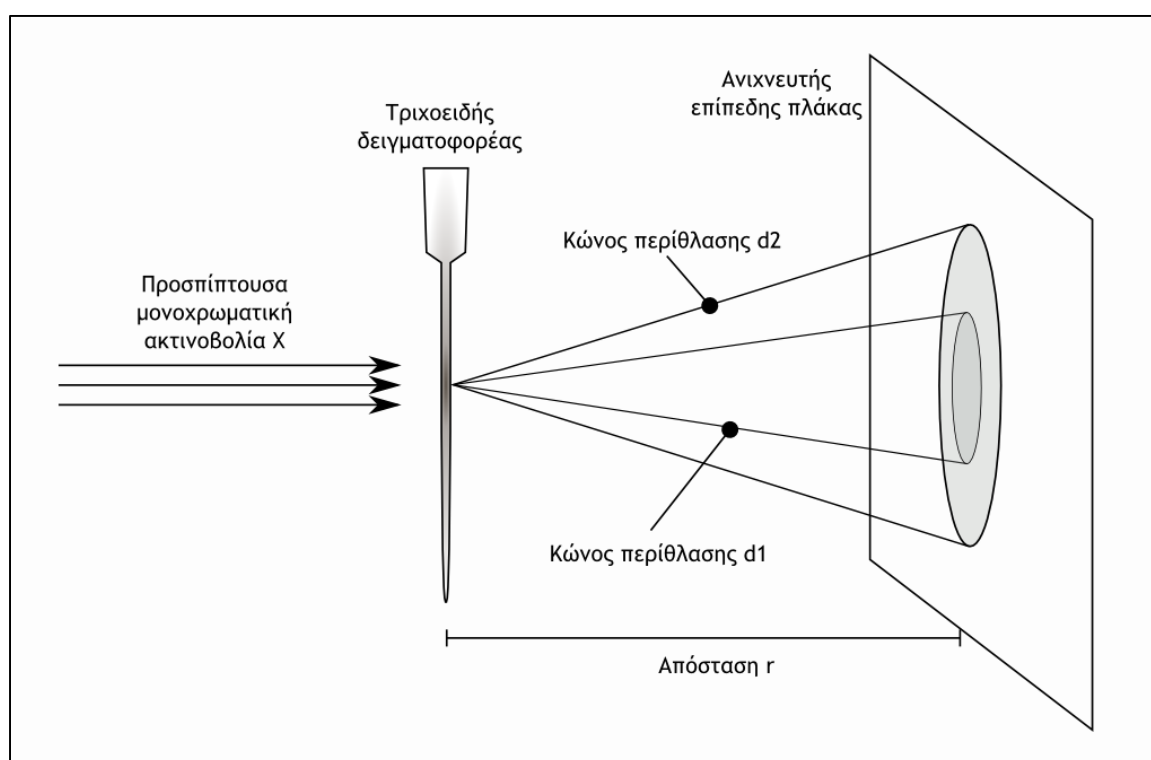
$$V_{meso} = V_{tot} - V_{micro}$$

2.2

Οι κατανομές μεγεθών πόρων (pore size distributions) έγιναν με το λογισμικό AS1Win της εταιρίας Quantachrome, με χρήση NLDFT ή QSDFT με κατάλληλη σε κάθε περίπτωση επιλογή μοντέλου (slit, slit/cylindrical, slit/cylindrical/sphere pores) ανάλογα με τον θεωρητικά αναμενόμενο τύπο πόρων για κάθε υλικό.

2.6 Περίθλαση κόνεος ακτίνων Χ (PXRD)

Τα διαγράμματα περίθλασης κόνεος ακτίνων Χ (Powder X-Ray Diffraction, PXRD) των υλικών ελήφθησαν σε μικρές και σε ευρείες (low and wide) γωνίες 2θ με χρήση περιθλασίμετρου Rigaku R-AXIS IV με διδιάστατο ανιχνευτή επίπεδης πλάκας απεικόνισης (imaging plate detector).



Σχήμα 2-8: Γεωμετρία περιθλασιόμετρου Debye-Scherrer.

Η πηγή ακτίνων Χ είναι ανόδου Cu (Rigaku RU-H3R Rotating Copper Anode X-ray Generator) παράγοντας ακτινοβολία μήκους κύματος 1.54\AA . Η γεωμετρία του περιθλασίμετρου φαίνεται στο Σχήμα 2-8. Το δείγμα φορτώνεται σε τριχοειδή

δειγματοφορέα από γυαλί ή χαλαζία ο οποίος προσαρμόζεται σε βάση που μας επιτρέπει να τον στοχεύσουμε με ακτινοβολία.

Με την ακτινοβολήση του δείγματος αποτυπώνονται στην πλάκα του ανιχνευτή οι τομές των κώνων περίθλασης (οι δακτύλιοι Debye-Scherrer). Η απόσταση r του ανιχνευτή από το δείγμα είναι μεταβλητή επιτρέποντας να εστιάσουμε στο κομμάτι του διαγράμματος 2θ που θα μας παρέχει πιο χρήσιμες πληροφορίες για το κάθε υλικό. Η εικόνα των ομόκεντρων δακτυλίων που αποτυπώνεται ολοκληρώνεται κυκλικά και μετατρέπεται σε διάγραμμα έντασης ως προς 2θ από το λογισμικό του οργάνου.

Η συγκεκριμένη γεωμετρία περιθλασίμετρου έχει πλεονεκτήματα για τη μέτρηση του τύπου των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν στην εργασία σε σχέση με την πιο συχνά χρησιμοποιημένη γεωμετρία του γωνιόμετρου (γεωμετρία Bragg-Brentano) όπου η απαιτούμενη μορφή του δείγματος προς μέτρηση είναι επίπεδος δίσκος. Η χρήση τριχοειδούς δειγματοφορέα επιτρέπει τον πιο εύκολο χειρισμό δειγμάτων ευαίσθητων στην ατμόσφαιρα, ενώ επειδή ακτινοβολείται ένα πολύ μικρό κομμάτι του δειγματοφορέα, είναι δυνατό να ληφθεί μέτρηση από εξαιρετικά μικρή ποσότητα δείγματος (<2mg). Από την άλλη, πρέπει αναπόφευκτα να αφαιρεθεί χειροκίνητα από το τελικό διάγραμμα η συνεισφορά του δειγματοφορέα.

Η περίθλαση ακτίνων Χ χρησιμοποιήθηκε καταρχήν για να εκτιμηθεί η επιτυχημένη σύνθεση των πορωδών ανθράκων σε συνδυασμό με την μέτρηση ισόθερμου προσρόφησης N_2 . Δεύτερον, για να εκτιμηθεί η επιτυχία της εισαγωγής των υδριδίων στους πόρους των ανθρακικών μητρών, καθώς αυτή συνεπάγεται μείωση ή και απώλεια της κρυσταλλικότητας της φάσης του/των βοροϋδριδίων (Sartori et al., 2009) (Sun, Liu, Jia, et al., 2012). Τέλος, χρησιμοποιήθηκε για να χαρακτηριστεί η περιορισμένη φάση, όπου αυτό ήταν δυνατό.

2.7 Διαδικασίες μέτρησης αφυδρογόνωσης/υδρογόνωσης

2.7.1 Διαδικασία αφυδρογόνωσης

Τα συγκεκριμένα πειράματα έγιναν με τη βοήθεια της ογκομετρικής συσκευής στο Σχήμα 2-3. Για τη διαδικασία της πρώτης αφυδρογόνωσης, ο δειγματοφορέας φορτωνόταν με ποσότητα δείγματος που έχει υποστεί τήξη και τοποθετούνταν σύμφωνα με τα προηγούμενα στο δειγματοφορέα της συσκευής με κατάλληλο αριθμό

από αποστάτες. Αφού ο δειγματοφορέας συνδεόταν στη συσκευή εκκεωνόταν. Κατόπιν εισαγόταν πίεση υδρογόνου 1.4bar. Προκειμένου η πίεση να παραμείνει κατά το δυνατόν σταθερή κατά τη διάρκεια της εκρόφησης, ο διαθέσιμος όγκος αυξανόταν με την προσθήκη του βοηθητικού όγκου (Σχήμα 2-3) ο οποίος ήταν τάξης των ~124ml.

Το δείγμα θερμαινόταν με ρυθμό 4 °C/min μέχρι τη θερμοκρασία των 500 °C στην οποία παρέμενε για 10h και ακολουθούσε ψύξη του κελιού με φυσικό ρυθμό, πριν την εκκένωσή του. Η διαδικασία της επανυδρογόνωσης ακολουθούσε χωρίς ενδιάμεση αφαίρεση του δειγματοφορέα από τη συσκευή.

Τα mol υδρογόνου που απελευθερώθηκαν μετά από κάθε βήμα αφυδρογόνωσης υπολογίστηκαν με βάση τη μεταβολή της πίεσης πριν και μετά τη θέρμανση του δείγματος, με την υπόθεση ότι τα δείγματα δεν απελευθερώνουν σημαντικές ποσότητες από άλλα αέρια (μέθοδος Sieverts'). Η υπόθεση επιβεβαιώνεται με μετρήσεις TPD-MS που περιγράφονται στην παράγραφο 2.8. Οι ποσότητες υδρογόνου αναφέρονται ως ποσοστό %κ.β. ως προς τη μάζα του ευτηκτικού μείγματος που αναφέρονται στο δείγμα. Το αναμενόμενο σφάλμα 1% του μανομέτρου επί των πιέσεων υπολογίζεται και δίνεται μαζί με τους υπολογισμούς του κατά βάρος ποσοστού.

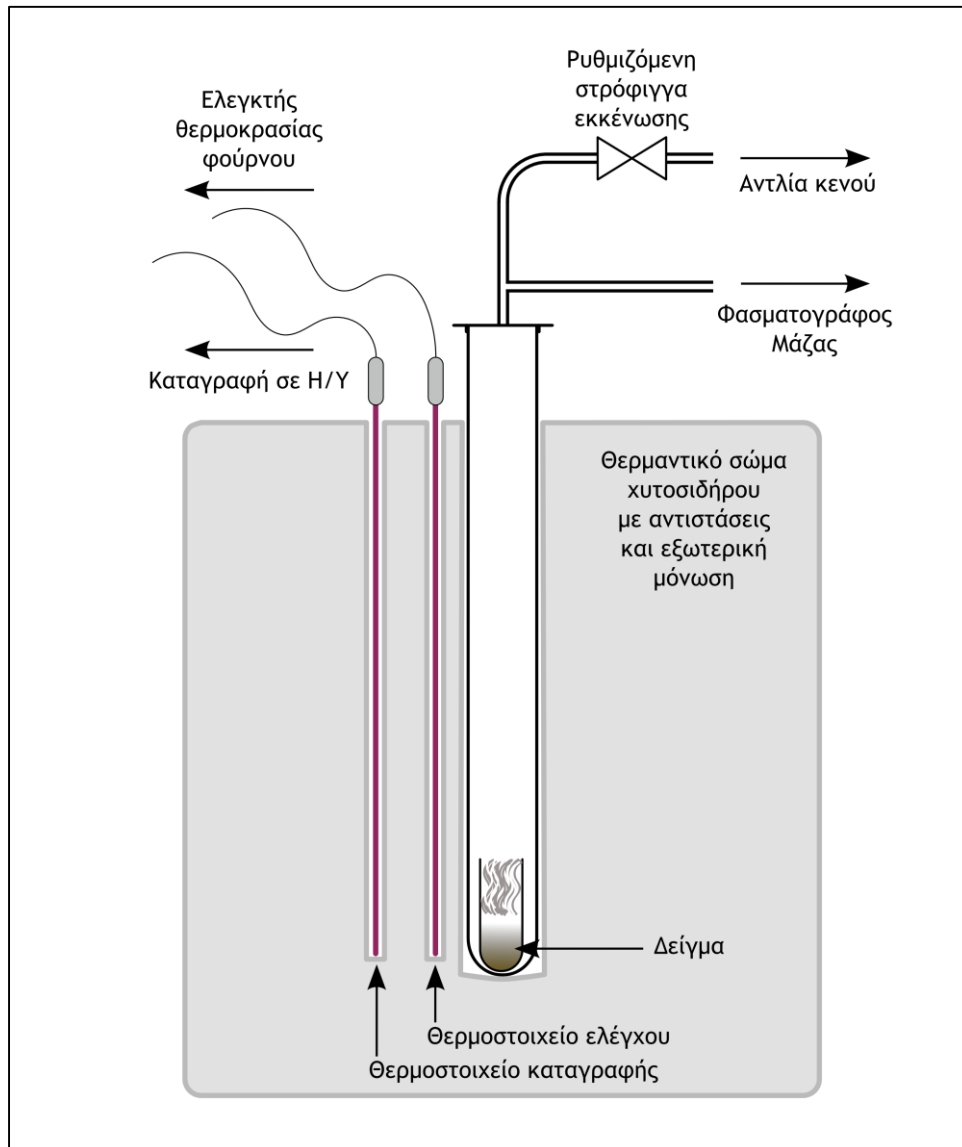
2.7.2 Διαδικασία επανυδρογόνωσης

Για τη διαδικασία της επανυδρογόνωσης, ο δειγματοφορέας εκκεωνόταν πλήρως για να καταγραφεί το μηδενικό σημείο του μανομέτρου και έπειτα εισαγόταν στον δειγματοφορέα πίεση 90bar. Ο δειγματοφορέας θερμαινόταν στους 400 °C όπου παρέμενε για 10h. Η τελική πίεση ήταν ~100bar. Ο δειγματοφορέας αφηνόταν να ψυχθεί πριν αφαιρεθεί η πίεση. Η διαδικασία της επόμενης αφυδρογόνωσης ακολουθούσε χωρίς ενδιάμεση αφαίρεση του δειγματοφορέα από τη συσκευή.

2.8 Θερμο-Προγραμματιζόμενη Εκρόφηση- Ανάλυση με φασματοσκοπία μάζας (TPD-MS)

Η επίδραση του περιορισμού των βοροϋδριδίων στις ανθρακικές μήτρες στη θερμοκρασία εκρόφησης υδρογόνου μελετήθηκε με ελεγχόμενη θέρμανση των υλικών σε κατάλληλα σχεδιασμένο δειγματοφορέα με ταυτόχρονη ανάλυση των εκλυόμενων αερίων μέσω φασματομετρίας μάζας (χρησιμοποιήθηκε τετραπολικό

φασματομέτρο μάζας, quadrupole mass spectrometer OmniStar GSD 301 01 της εταιρίας Pfeiffer). Η μέθοδος αυτή είναι γνωστή ως Thermally Programmed Desorption-Mass Spectrometry (TPD-MS) ή Thermal Desorption Spectroscopy-Mass Spectrometry (TDS-MS).



Σχήμα 2-9: Σχηματική απεικόνιση της διάταξης της τεχνικής TPD-MS.

Για την εκτέλεση των μετρήσεων σχεδιάστηκε και κατασκευάστηκε ειδική διάταξη που εμφανίζεται στο Σχήμα 2-9 και περιλαμβάνει:

- Σώμα θέρμανσης (φουρνάκι) κατασκευασμένο από συμπαγή κύλινδρο χυτοσιδήρου με αυλούς κατάλληλους για τη βέλτιστη εφαρμογή των

θερμοστοιχείων και του δειγματοφορέα. Περιλαμβάνει επίσης θερμικές αντιστάσεις και περιβάλλουσα μόνωση. Η καλή εφαρμογή είναι απαραίτητη για τέλεια θερμική επαφή ώστε η μέτρηση της θερμοκρασίας να είναι κατά το δυνατό ακριβής και σύγχρονη με τη θέρμανση του δείγματος.

- Κατάλληλο ελεγκτή θερμοκρασίας (temperature controller) τύπου PID για τον έλεγχο της θερμοκρασίας του φούρνου.
- Δειγματοφορέα μέτρησης και καψίδιο από quartz, με εφαρμοσμένα μεταλλικά εξαρτήματα, στρόφιγγα και συνδέσμους για σύνδεση με σύστημα σωληνώσεων για την εκκένωση του κελιού και τη σύνδεσή του με τον φασματογράφο μάζας.

Η διάταξη χρησιμοποιήθηκε στην αρχική της διαμόρφωση για τη μέτρηση των πρώτων δειγμάτων χωρίς ροή φέροντος αερίου, κατόπιν όμως, ως απόπειρα βελτίωσης της διεργασίας αλλά και για να διευκολυνθεί η σύγκριση με παρόμοιες μετρήσεις σε άλλα εργαστήρια, η διάταξη επανασχεδιάστηκε ώστε να επιτρέπει ροή φέροντος αερίου (He καθαρότητας 99.999%) από τον δειγματοφορέα. Στο **Σχήμα 2-9** η διάταξη εμφανίζεται σε διαμόρφωση χωρίς φέρον αέριο και η αντίστοιχη μορφή του κελιού εμφανίζεται στο **Σχήμα 2-10**. Η μορφή του κελιού σε διαμόρφωση με φέρον αέριο παρουσιάζεται στο **Σχήμα 2-12**.

2.8.1 Διαμόρφωση δειγματοφορέα χωρίς φέρον αέριο.

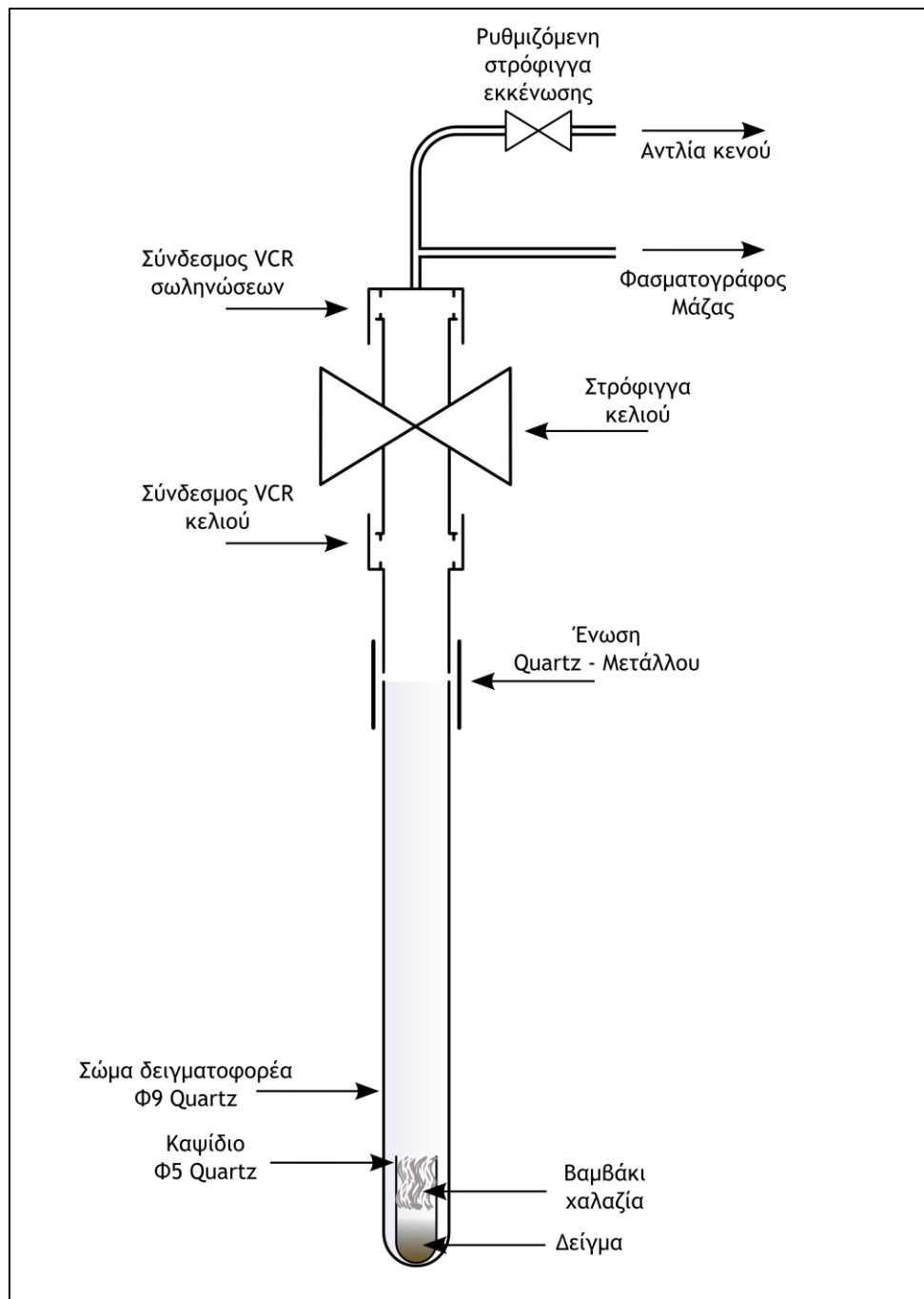
Η διαδικασία μέτρησης σε διαμόρφωση χωρίς φέρον αέριο είναι η εξής: Μέσα στο glovebox το δείγμα φορτώνεται σε καψίδιο από λεπτότοιχο σωλήνα χαλαζία (quartz) εξωτερικής διαμέτρου 5mm (Φ5 quartz στο σχήμα) με το ένα άκρο κλεισμένο με φλόγα. Το άλλο άκρο φράσσεται με βαμβάκι χαλαζία το οποίο συγκρατεί το δείγμα περιορισμένο στο καψίδιο Φ5 κατά τον χειρισμό του κελιού και την εκκένωση του πριν τη μέτρηση, ενώ επιτρέπει στα αέρια που εκλύονται από το δείγμα να διαφύγουν. Το καψίδιο χαλαζία εισάγεται στο δειγματοφορέα ο οποίος αποτελείται από σωλήνα quartz εξωτερικής διαμέτρου 9mm (Φ9 στο σχήμα) και κατόπιν προσαρμόζεται η στρόφιγγα μέσω συνδέσμου VCR. Ο απομονωμένος δειγματοφορέας (στρόφιγγα κλειστή) μπορεί να αφαιρεθεί από το glovebox και να προσαρμοστεί στις σωληνώσεις της διάταξης μέτρησης.

Αρχικά ο δειγματοφορέας εκκενώνεται από το εναπομείναν αέριο του glovebox με αργό ρυθμό μέσω ρυθμιζόμενης στρόφιγγας ώστε τα διαφεύγοντα αέρια να μη προκαλέσουν διαταραχή του λεπτόκοκκου δείγματος (το φαινόμενο του elutriation). Μέσω ψηφιακού μετρητή κενού ήταν δυνατό να διαπιστωθεί τότε ο δειγματοφορέας έχει εκκενωθεί (γύρω στην ένδειξη 1E-6mbar) και ταυτόχρονα με αυτό τον τρόπο ήταν δυνατό να διαπιστωθεί αν υπάρχει διαρροή σε κάποιο σημείο της συνδεσμολογίας.

Στο σημείο αυτό μέσω χρωματογραφικής πολλαπλής βαλβίδας έκλεινε η σύνδεση προς την αντλία κενού και επιτρεπόταν η σύνδεση με το φασματογράφο μάζας. Αφού διαπιστώναμε ότι τα σήματα των αερίων που καταγράφονται στον φασματογράφο μάζας παραμένουν σταθερά, γινόταν εκκίνηση της καταγραφής της μέτρησης από το λογισμικό του φασματογράφου και κατόπιν εκκίνηση της ράμπας θέρμανσης.

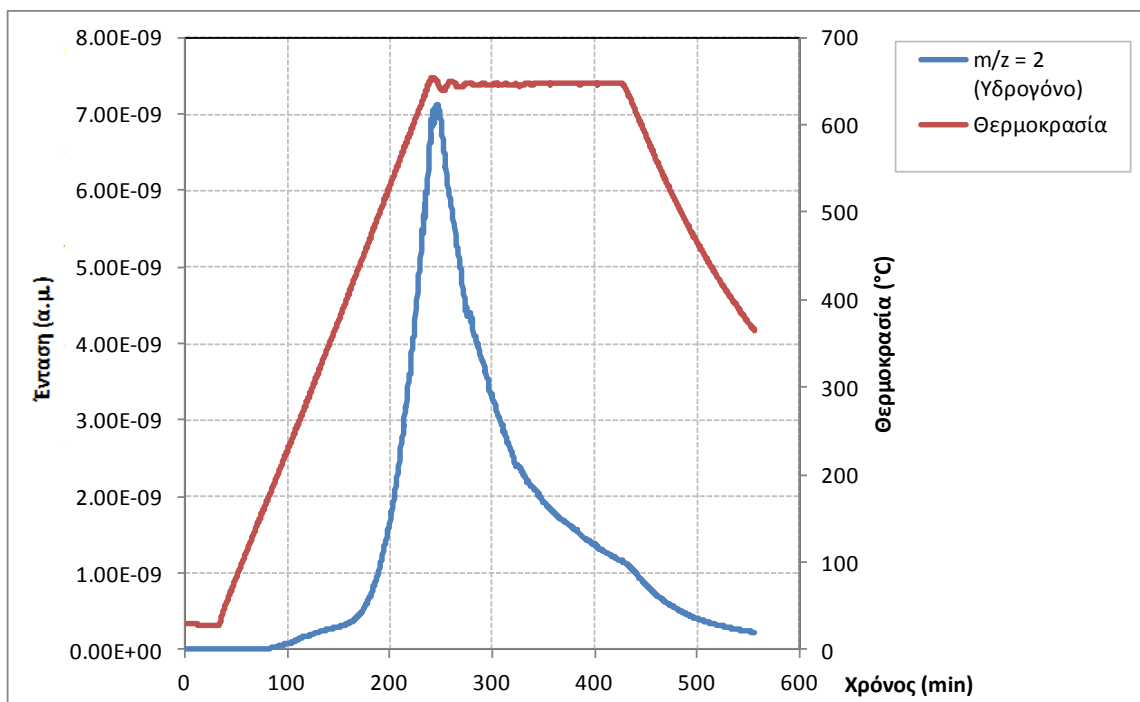
Η τυπική μέτρηση εκκινούσε από τους 25°C και με ρυθμό 2°C/min ή 3°C/min θερμαινόταν ως τη μέγιστη θερμοκρασία (τυπικά 500°C, 600°C ή 650°C) και κατόπιν το σύστημα αφηνόταν να ψυχθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η μέτρηση θεωρείται ότι έχει ολοκληρωθεί όταν τα σήματα των αερίων που εκλύθηκαν από το δείγμα μηδενίζονται, το οποίο τυπικά συμβαίνει ώρες αφού η θέρμανση είχε σταματήσει.

Τα πειράματα TPD-MS σε πολλά σύνθετα υλικά έγιναν με το δειγματοφορέα στη διαμόρφωση χωρίς φέρον αέριο, επομένως η πλήρης εκκένωση του κελιού από τα αέρια που παράγονται κατά τη μέτρηση γίνεται με αργό ρυθμό μέσω της αντλίας του MS η οποία είναι υπεύθυνη για την εισαγωγή αερίων στο θάλαμο μέτρησης. Η πλήρης εκκένωση επομένως απαιτούσε τυπικά μερικές ώρες όπως φαίνεται στο Σχήμα 2-11, όπου η μέτρηση ολοκληρώνεται μετά από εννέα ώρες. Παρ' όλα αυτά, στα διαγράμματα TPD-MS των δειγμάτων που μετρήθηκαν με αυτή τη διαμόρφωση, και που χρησιμοποιούνται για την αξιολόγηση του κάθε δείγματος, εμφανίζεται μόνο το τμήμα της καταγραφής που γίνεται κατά τη θέρμανση, π.χ. στο παράδειγμα που χρησιμοποιείται εδώ, θα εμφανίζεται μόνο το τμήμα της μέτρησης που αντιστοιχεί στο κομμάτι της θέρμανσης (π.χ. στην περίπτωση του παραδείγματος, μόνο τα ~250 πρώτα λεπτά της μέτρησης).



Σχήμα 2-10: Σχηματική απεικόνιση του δειγματοφορέα της τεχνικής TPD-MS σε διαμόρφωση χωρίς φέρον αέριο.

Εφόσον η μέτρηση προχωρά μέχρι εκκένωσης του δειγματοφορέα, μπορούμε να πούμε ότι το ολικό εμβαδό κάτω από την καμπύλη εκρόφησης κάποιου αερίου είναι ενδεικτικό της ολικής ποσότητας του αερίου που εκλύθηκε κατά τη διάρκεια του πειράματος. Για την εκτίμηση αυτού του εμβαδού χρησιμοποιείται το άθροισμα των εντάσεων του ρεύματος ιονισμού για το συγκεκριμένο αέριο καθ' όλη τη μέτρηση.



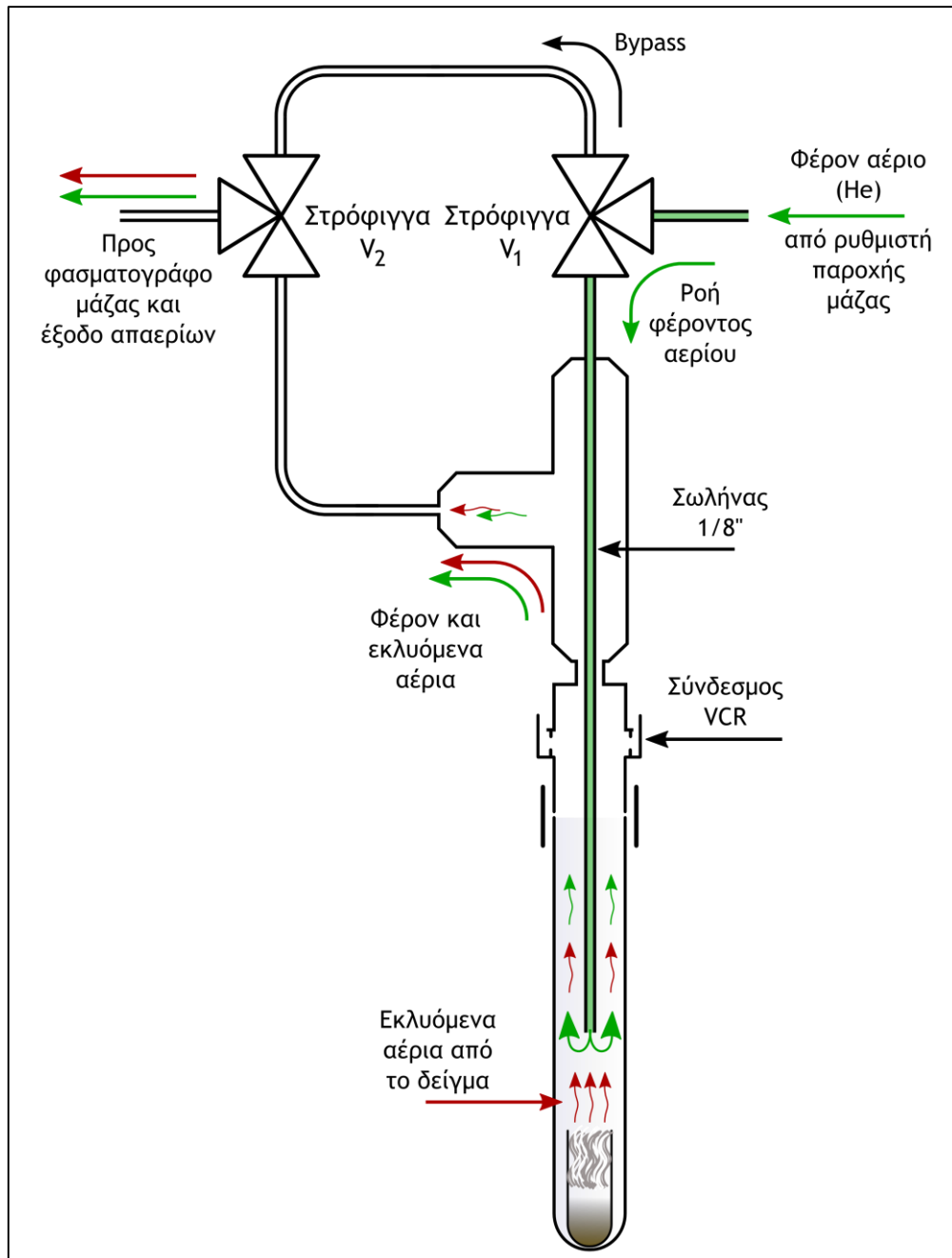
Σχήμα 2-11: TPD-MS από το δείγμα A.1.3 όπου εμφανίζονται οι καμπύλες του σήματος του υδρογόνου και της θερμοκρασίας του δείγματος (δευτερεύων κατακόρυφος άξονας) σε συνάρτηση με τον χρόνο της μέτρησης σε λεπτά.

2.8.2 Διαμόρφωση δειγματοφορέα με φέρον αέριο.

Στην διαμόρφωση με χρήση φέροντος αερίου που παρουσιάζεται στο **Σχήμα 2-12**, το δείγμα φορτώνεται στον δειγματοφορέα μέσα στο glovebox κατά τον ίδιο τρόπο με προηγούμενα. Στρέφοντας τις τρίοδες στρόφιγγες V_1 , V_2 προς την έξοδο bypass που σημειώνεται στην εικόνα, το δείγμα σφραγίζεται για τη μεταφορά από το glovebox μέχρι τη διάταξη μέτρησης. Η τρίοδη στρόφιγγα V_1 συνδέεται με μια διάταξη η οποία, με χρήση ενός ρυθμιστή παροχής μάζας (mass flow controller), επιτρέπει τη λεπτομερή ρύθμιση ροής φέροντος αερίου σε ml/min, ενώ η τρίοδη στρόφιγγα V_2 συνδέεται με τον φασματογράφο μάζας και παρακάτω με έξοδο για εκτόνωση των απαερίων που δεν συλλέγονται από τον φασματογράφο προς μέτρηση.

Αρχικά, επιτρέπεται να περάσει φέρον αέριο, τυπικά με ρυθμό 20ml/min, από τους ρυθμιστές παροχής μάζας, μέσω του bypass μέχρις ότου εκπλυθούν οι σωληνώσεις από ατμοσφαιρικό αέρα. Οι τρίοδες στρόφιγγες κατόπιν στρέφονται προς την αντίθετη κατεύθυνση, ώστε το φέρον αέριο να απελευθερώνεται στην περιοχή του δείγματος μέσω του σωλήνα 1/8" και να διαφεύγει, μέσω του σώματος του κελιού, από τη στρόφιγγα V_2 προς το φασματογράφο. Αφού με το αυτό τον τρόπο εκπλυθεί και το σώμα του κελιού από το αέριο του glovebox, γίνεται έναρξη της μέτρησης,

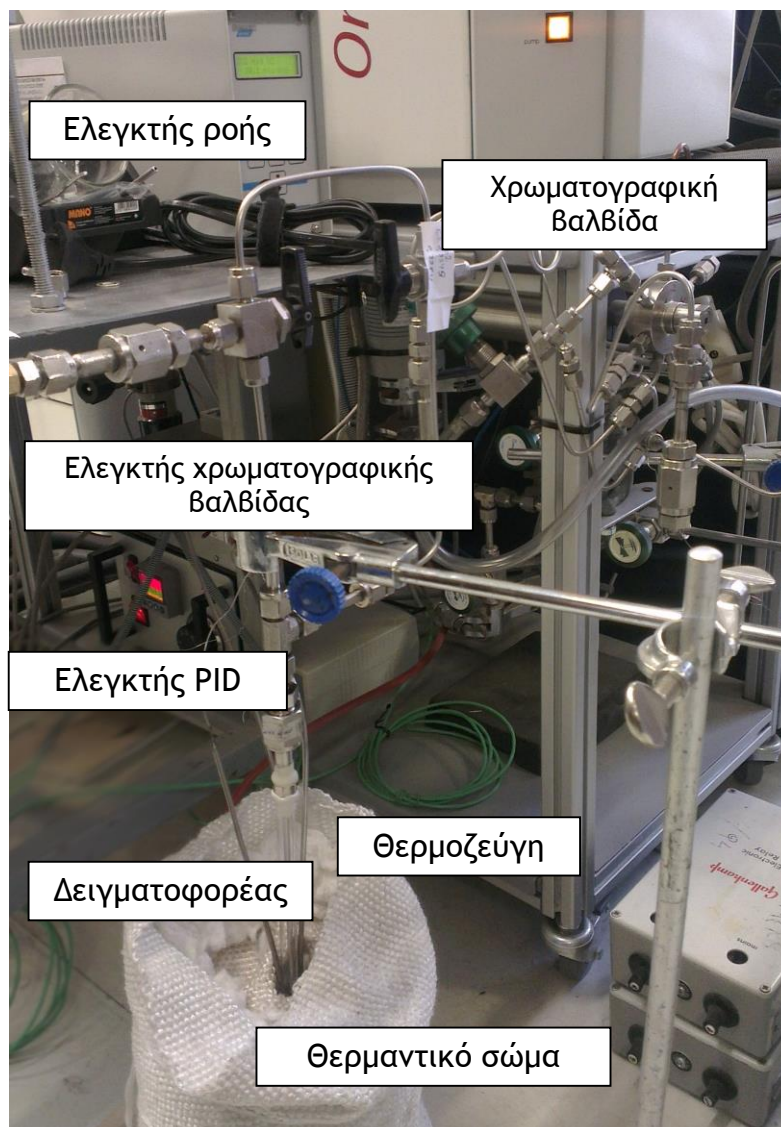
εκκινώντας τη ράμπα θέρμανσης. Κατά τη διάρκεια της θέρμανσης, τα αέρια που εκλύονται από το δείγμα παρασύρονται από το φέρον αέριο από τη περιοχή του δείγματος και θα μεταφέρονται προς τον φασματογράφο.



Σχήμα 2-12: Σχηματική απεικόνιση του δειγματοφορέα μέτρησης της τεχνικής TPD-MS σε διαμόρφωση με ροή φέροντος αερίου.

Το πλεονέκτημα της διαμόρφωσης με ροή φέροντος αερίου είναι η πιο άμεση καταγραφή των εκλυόμενων αερίων, κοντά στη στιγμή που απελευθερώνονται και

άρα πιο πιστή καταγραφή της εκρόφησης αερίων σε σχέση με τη θερμοκρασία. Στη διαμόρφωση χωρίς φέρον αέριο χρειάζεται χρόνος ώσπου τα εκλυόμενα αέρια να διαχυθούν προς τον φασματογράφο μάζας, που σημαίνει ότι δεν είναι πάντα σαφής ο συσχετισμός ανάμεσα στα χαρακτηριστικά του προφίλ εκρόφησης που παρατηρούμε, και τη θερμοκρασία στην οποία βρίσκεται το δείγμα εκείνη τη στιγμή. Στο Σχήμα 2-13 παρατίθεται φωτογραφία της διάταξης με το δειγματοφορέα στη διαμόρφωση με φέρον αέριο.



Σχήμα 2-13: Φωτογραφία της διάταξης TPD-MS με τον δειγματοφορέα του δείγματος στη διαμόρφωση με φέρον αέριο. Στο προσκήνιο φαίνεται το θερμαντικό σώμα με το δειγματοφορέα και το σύστημα σωληνώσεων. Στο πίσω μέρος χαμηλά εμφανίζεται ο ελεγκτής θερμοκρασίας και ψηλότερα τμήμα των διατάξεων ελέγχου ροής και του φασματογράφου μάζας.

2.8.3 Καταγραφή και επεξεργασία σημάτων φασματογράφου μάζας

Κατά τη διάρκεια της μέτρησης καταγράφονται στον φασματογράφο μάζας οι λόγοι μαζών προς φορτίο (m/z) των θραυσμάτων οι οποίοι αντιστοιχούν στις ενώσεις προς εντοπισμό/ανάλυση. Οι λόγοι m/z που είναι σχετικοί με την κάθε μέτρηση πρέπει να είναι γνωστοί από πριν ώστε να γίνει προγραμματισμός του ανιχνευτή.

Τα θραύσματα που προκύπτουν από τον ιονισμό κάθε ένωσης βρέθηκαν για κάθε ένωση από το NIST WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry/>). Για παράδειγμα, στην περίπτωση που επιθυμούμε να καταγράψουμε την παρουσία αμμωνίας, από τη βάση δεδομένων του NIST προκύπτει ότι θα λάβουμε σήματα στους λόγους $m/z = 14, 15, 16, 17, 18$. Το ισχυρότερο σήμα βρίσκεται στο λόγο $m/z=17$ και στο οποίο αποδίδεται ένταση 100%. Αυτό επιτρέπει αντιστοίχιση αναλογικών εντάσεων στα υπόλοιπα σήματα ως επί τοις εκατό ποσοστά του ισχυρότερου. Για την αμμωνία θα έχουμε:

Πίνακας 2-1: Σήματα που καταγράφονται στον φασματογράφο μάζας από τον ιονισμό της αμμωνίας και σχετικές μεταξύ τους εντάσεις.

m/z	Σχετική ένταση ως προς το σήμα $m/z=17$
14	2.2%
15	7.5%
16	80%
17	100%
18	0.4%

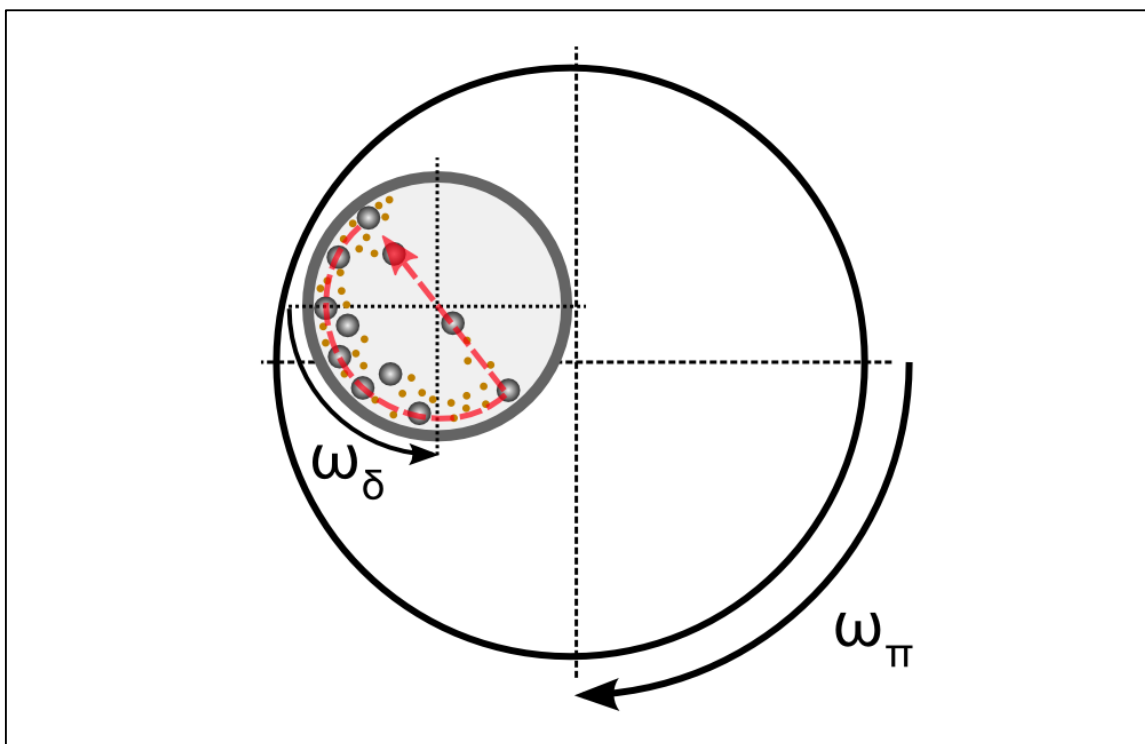
Επομένως, για ικανοποιητική καταγραφή του σήματος της αμμωνίας, απαιτείται προγραμματισμός του ανιχνευτή ώστε να καταγράψει τουλάχιστον τα σήματα στα $m/z=16,17$. Οι ενώσεις και άρα τα θραύσματα που καταγράφονται σε κάθε πείραμα εξαρτώνται από τα αναμενόμενα εκλυόμενα αέρια ανά περίπτωση και αναφέρονται στα αντίστοιχα πειραματικά τμήματα.

Η καταγραφή των σημάτων σε κάθε μέτρηση ξεκινούσε πριν ξεκινήσει η παραγωγή αερίων από το δείγμα, ώστε να καταγραφούν τα σήματα υποβάθρου, τα σήματα δηλαδή που παράγονται στον ανιχνευτή και δεν προέρχονται από αέρια σχετικά με τη μέτρηση αλλά οφείλονται σε παράγοντες όπως ηλεκτρικός θόρυβος, παρεμβολές, μετακίνηση του μηδενικού σημείου βαθμονόμησης, μεταβολή του ρεύματος ιονισμού

λόγω γήρανσης του νημάτιου ιονισμού (ionization filament) κ.α. Τα σήματα υπόβαθρου κατόπιν αφαιρούνται από τα σήματα της μέτρησης. Τέλος, τα σήματα που καταγράφηκαν κανονικοποιούνται ως προς τη μάζα του βοροϋδριδίου που περιέχεται στο κάθε δείγμα ώστε να είναι δυνατή η σύγκριση μεταξύ των διαφορετικών πειραμάτων με το ίδιο βοροϋδρίδιο.

2.9 Πλανητικός σφαιρόμυλος

Για την παρασκευή των ευτηκτικών μειγμάτων απαιτήθηκε η χρήση πλανητικού σφαιρόμυλου. Πιο συγκεκριμένα, οι αρχικές ενώσεις τοποθετούνται σε κυλινδρικό δοχείο μυλοσφαίρισης τυπικά από ανοξείδωτο χάλυβα ή καρβίδιο του βολφραμίου (tungsten carbide) με σφαίρες αντίστοιχου υλικού, και το δοχείο σφραγίζεται υπό αδρανή ατμόσφαιρα. Το δοχείο τοποθετείται έκκεντρα σε μεγαλύτερη περιστρεφόμενη πλατφόρμα όπως φαίνεται στο **Σχήμα 2-14**.



Σχήμα 2-14: Αρχή λειτουργίας του πλανητικού σφαιρόμυλου, προσαρμοσμένο από (Abdellahi and Bahmanpour, 2014)

Ενώ το δοχείο μυλοσφαίρισης περιστρέφεται κατά τον κατακόρυφο άξονά του με γωνιακή ταχύτητα ω_{δ} , ταυτόχρονα περιφέρεται περί του άξονα περιστροφής της πλατφόρμας με αντίστροφη φορά και γωνιακή ταχύτητα ω_{π} . Οι σφαίρες που βρίσκονται μέσα στο δοχείο ακολουθούν τη διαδρομή που σημειώνεται με το κόκκινο βέλος, συγκρουόμενες με τα τοιχώματα του δοχείου με υψηλή ενέργεια όπου και

προκαλείται η κραματοποίηση (alloying) των αρχικών ουσιών (Majzoub and Rönnebro, 2012). Στην περίπτωση της παρασκευής των μειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν, η μυλοσφαίριση έγινε υπό αδρανή ατμόσφαιρα (Ar).

2.10 Glove-boxes, στεγανοί δειγματοφορείς και λοιπός εξοπλισμός

Λόγω της ευαισθησίας των δειγμάτων στο ατμοσφαιρικό O_2 και H_2O , η σύνθεση, φύλαξη και προετοιμασία για μέτρηση έγινε σε όσο ήταν δυνατό προφυλαγμένη ατμόσφαιρα ήτοι σε στείρους χώρους (gloveboxes) στο Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. Δημόκριτος (Mbraun LabStar, με ατμόσφαιρα Ar), στο Παν/μιο Κρήτης (ατμόσφαιρας N_2) και στο Παν/μιο Aarhus (Mbraun LabStar, ατμόσφαιρας Ar). Τα MBraun gloveboxes είναι εφοδιασμένα με κυκλοφορητή του περιεχόμενου Ar. Το αέριο ανακυκλώνεται μέσω στήλης που διαρκώς αφαιρεί τα O_2 , H_2O διατηρώντας τα σε συγκεντρώσεις $<0.5\text{ppm}$. Για τους σκοπούς της μεταφοράς των δειγμάτων μεταξύ των εργαστηρίων χρησιμοποιήθηκαν φιαλίδια με αεροστεγές πώμα ή γυάλινοι σωλήνες που σφραγίζονταν με φλόγα. Για τη μεταφορά των δειγμάτων ισόθερμων προσρόφησης από το glovebox στο όργανο χρησιμοποιήθηκε κατάλληλο σύνολο εξαρτημάτων (cell-seal assembly) που καθιστά τους δειγματοφορείς του ποροσιμέτρου στεγανούς.

Η επιφανειακή μορφολογία των δειγμάτων μελετήθηκε με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης JEOL JSM-7401F στο Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. Δημόκριτος.

Οι εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM, Transmission Electron Microscopy) λήφθηκαν με μικροσκόπιο υψηλής ανάλυσης JEM-2100 (Παν/μιο Κρήτης) εφοδιασμένο με νήμα LaB_6 στα 200kV με χρήση της τεχνικής LowDose που παρέχεται από το λογισμικό της JEOL ενώ ο χειρισμός των δειγμάτων έγινε υπό αδρανή ατμόσφαιρα. Το ίδιο όργανο είναι εξοπλισμένο με ανιχνευτή της εταιρίας Oxford Instruments για τη λήψη φασμάτων EDS.

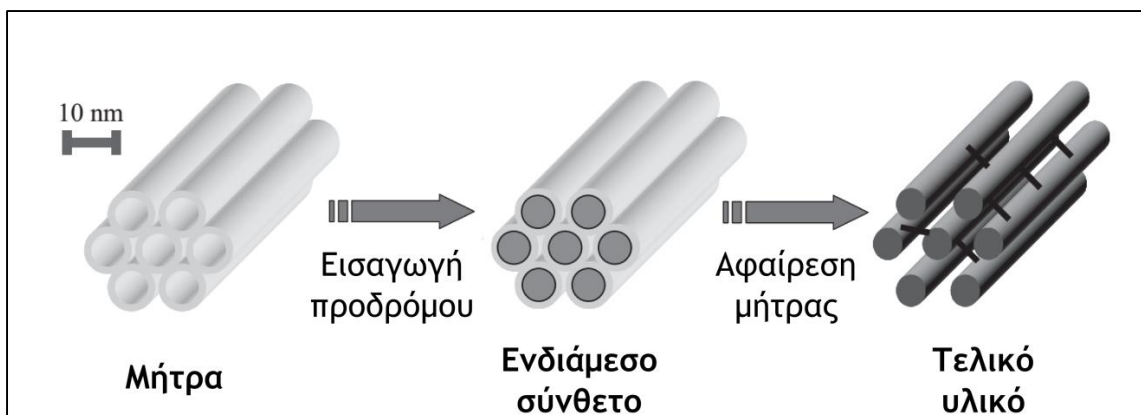
Κατά την παρασκευή και επεξεργασία των ανθρακικών υλικών χρησιμοποιήθηκε ο θερμοπρογραμματιζόμενος σωληνωτός φούρνος GSL-1100X της εταιρίας MTI, με δυνατότητα ρυθμιζόμενης παροχής αερίου μέσω ροόμετρου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. Παρασκευή και επεξεργασία ανθρακικών μητρών

Οι πορώδεις άνθρακες είναι εξαιρετικά σημαντικά τεχνολογικά υλικά με πολλές εφαρμογές (Xia et al., 2010) στον καθαρισμό υγρών και αερίων, ως ροφητές, ως ηλεκτρόδια και αλλού, λόγω συγκεκριμένων ιδιοτήτων τους, όπως η υψηλή ειδική επιφάνεια, ο μεγάλος όγκος πόρων, η θερμική και χημική σταθερότητά τους και το χαμηλό κόστος παραγωγής τους (Sakintuna and Yürüm, 2005).

Οι πορώδεις άνθρακες παράγονται παραδοσιακά από ανθρακοποίηση πρόδρομων υλικών η οποία ακολουθείται από ενεργοποίηση, όμως αυτή η μέθοδος δεν επιτρέπει λεπτομερή έλεγχο της πορώδους δομής του τελικού άνθρακα (Ma et al., 2013), για παράδειγμα οι πόροι έχουν μεγάλο εύρος μεγεθών.

Η τεχνική του νανο-εκμαγείου (nanocasting) στοχεύει να δημιουργήσει ανθρακικά υλικά με πόρους συγκεκριμένου μεγέθους και συχνά και διάταξης (Schüth, 2003). Σε αυτή τη συνθετική τεχνική αρχικά χρησιμοποιείται κάποια μήτρα (template) με οργανωμένη δομή στη νανοκλίμακα. Στο διαθέσιμο κενό όγκο εισάγεται κατάλληλη πρόδρομος ουσία (precursor) ανθρακικής βάσης με υγρό εμπότισμό (impregnation) ή κάποια άλλη μέθοδο π.χ. εναπόθεση ατμών (vapor deposition). Ακολουθεί ο πολυμερισμός και η ανθρακοποίηση του προδρόμου υλικού και τελικά η αφαίρεση της μήτρας με κατάλληλη διεργασία. Με την διεργασία που περιγράφηκε, το τελικό προϊόν είναι οργανωμένο και έχει την αντίστροφη δομή της μήτρας (Xia et al., 2010).



Σχήμα 3-1: Σχηματική απεικόνιση της τεχνικής του εκμαγείου όπως χρησιμοποιείται στην περίπτωση της παρασκευής του άνθρακα CMK-3, προσαρμοσμένο από (Lu and Schüth, 2006).

Η επιλογή των πορωδών ανθράκων που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των σύνθετων υλικών αυτής της εργασίας βασίστηκε μεταξύ άλλων στην απαίτηση να μελετηθεί η συμπεριφορά αφυδρογόνωσης/υδρογόνωσης σε διαφορετικά μεγέθη πόρων. Για το λόγο αυτό επιλέχθηκε μία μεγάλη σειρά μικροπορωδών, μεσοπορωδών (με αντιπροσωπευτικά μεγέθη πόρων από 3.5nm ως ~25nm) καθώς και μη πορωδών ανθράκων (Carbon Disks), οι βασικές ιδιότητες πορώδους των οποίων παρουσιάζονται στον Πίνακα 3-1. Οι μεσοπορώδεις άνθρακες CMK-1, CMK-3 και ASLC παρασκευάστηκαν για τους σκοπούς αυτής της διπλωματικής ενώ οι υπόλοιποι άνθρακες είναι εμπορικά διαθέσιμοι. Ειδικά ο ASLC αποτελεί έναν νέο τύπο υλικού με ιεραρχικό πορώδες που αναπτύχθηκε για πρώτη φορά στα πλαίσια της εργασίας.

Πίνακας 3-1: Αντιπροσωπευτικά γεωμετρικά χαρακτηριστικά πορώδους των ανθράκων που χρησιμοποιήθηκαν.

Άνθρακας	S_{BET} (m^2/g)	TPV (cm^3/g)	V_{micro} (cm^3/g)	V_{meso} (cm^3/g)	Μέγεθος πόρων (διάμετρος, nm)
CMK-3	1226	1.37	0.43	0.94	~5.3
CMK-1	1637	0.94	0.54	0.40	~3.5
Aerosil Carbon (ASLC)	701	1.82	0.27	1.55	~25
Calgon carbon (CGN)	1321	0.63	0.47	0.16	<2
Carbon Aerogel (CA-10)	756	0.78	0.30	0.48	~9.6
Carbon Disks (CD)	30	-	0.00	-	---

Οι άνθρακες που παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο μπορούν να συντεθούν σε περιορισμένες ποσότητες, ήτοι σε παρτίδες (batches) οι οποίες δεν είχαν ακριβώς τα ίδια τελικά χαρακτηριστικά, λόγω της διαφοροποίησης των αρχικών υλικών, των πολλαπλών βημάτων που απαιτούνταν για την παρασκευή και τέλος, της ευαισθησίας της συνθετικής πορείας σε λεπτομερή έλεγχο των συνθηκών παρασκευής που δεν ήταν πάντα δυνατός. Ως αποτέλεσμα, υπάρχουν ελαφρές διαφοροποιήσεις στις

παρτίδες του ίδιου άνθρακα. Η επιλογή της παρτίδας που θα χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή του κάθε σύνθετου υλικού έγινε ανάλογα με τη διαθεσιμότητα και τις ανάγκες για συγκρίσεις.

Στις παρακάτω παραγράφους περιγράφεται ο διαδικασία σύνθεσης κάθε ανθρακικής μήτρας που παρασκευάστηκε και οι διαδικασίες επεξεργασίας για τις εμπορικά διαθέσιμες, μαζί με τον χαρακτηρισμό τους.

Πριν τη χρήση όλων των ανθρακικών υλικών, αυτά υποβαλλόντουσαν σε δευτερεύουσα θερμική κατεργασία. Σκοπός αυτής ήταν (Darmstadt et al., 2002) αρχικά η απομάκρυνση επιφανειακών ομάδων (-OH, -COOH ή φθοριο-ανθρακικών ομάδων που παρήχθησαν κατά την απομάκρυνση της πυριτικής μήτρας) και κατά δεύτερον η διόρθωση δομικών ατελειών (defects), από την απομάκρυνση των ομάδων αυτών, ώστε η ανθρακική επιφάνεια να επανακτήσει (κατά το δυνατόν) αμιγώς πολυαρωματικό χαρακτήρα.

Η κατεργασία γινόταν σε σωληνωτό φούρνο με θέρμανση στους 700°C (ρυθμός θέρμανσης 10°C/min) και παραμονή για 3h υπό ροή αργού (80 ml/min). Στη συνέχεια, τα ανθρακικά υλικά προστατεύονταν κατά το δυνατό από έκθεση στην ατμόσφαιρα, π.χ. με αποθήκευση σε glove-box.

3.1 Μεσοπορώδης άνθρακας CMK-3

Ο μεσοπορώδης άνθρακας CMK-3 ανήκει στην κατηγορία των ανθράκων που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του εκμαγείου. Η παρασκευή του περιγράφηκε από τους Ryoo *et al* (Jun *et al.*, 2000). Η μήτρα που χρησιμοποιείται για την παρασκευή του είναι η οργανωμένη μεσοπορώδης πυριτία SBA-15 εξαγωνικής συμμετρίας P6mm η οποία παρασκευάζεται από την αυτο-οργάνωση μικκυλίων συμπολυμερούς πολυαιθυλενοξειδίου-προπυλενοξειδίου-πολυαιθυλενοξειδίου (poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide)-poly(ethylene oxide) (PEO-PPO-PEO)) (Zhao *et al.*, 1998). Ο άνθρακας CMK-3 αποτελείται από ισομεγέθεις ράβδους άνθρακα οργανωμένους σε εξαγωνική διάταξη. Η δομή του άνθρακα που αποτελεί τις ράβδους είναι μη οργανωμένους γραφιτικούς νανοτομείς (nanodomains), ενώ οι ράβδοι είναι ενωμένοι σε πολλαπλά σημεία μεταξύ τους με γέφυρες (spacers) από το ίδιο υλικό (Solovyon *et al.*, 2002). Η δομή του CMK-3 αντανακλά τη δομή της μήτρας SBA-15, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3-1. Οι μεσοπόροι του CMK-3 δημιουργούνται από τα κενά

ανάμεσα στις ανθρακικές ράβδους ενώ οι γραφιτικές δομές που αποτελούν τις ράβδους είναι πλούσιες σε μικροπόρους (Choi and Ryoo, 2003).

Οι διαφορετικές παρτίδες άνθρακα CMK-3 που χρησιμοποιήθηκαν σημειώνονται με το σχήμα CMK-3(A), CMK-3(B) κ.ο.κ.

Παρασκευή του άνθρακα CMK-3

Τυπικά, η παρασκευή του άνθρακα CMK-3 περιλαμβάνει τα παρακάτω βήματα (Jun et al., 2000):

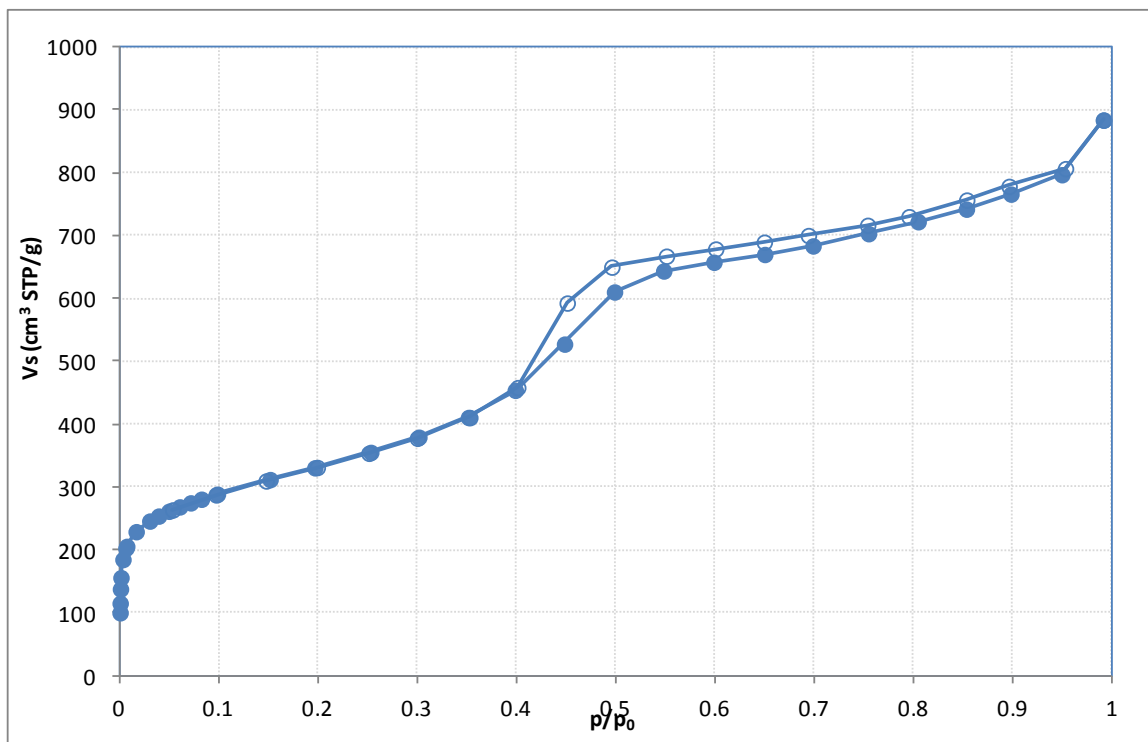
- Εμποτισμός της μήτρας SBA-15 με διάλυμα πρόδρομου ανθρακικού υλικού με προσθήκη καταλύτη του πολυμερισμού του ανθρακικού υλικού. Ως πρόδρομος ένωση χρησιμοποιήθηκε η σουκρόζη και ως καταλύτης το θειικό οξύ (H_2SO_4). Στην τυπική σύνθεση χρησιμοποιούνταν 2g SBA-15 και για το διάλυμα εμποτισμού 2.5g σουκρόζης σε 12ml H_2O με 152μl H_2SO_4 .
- Μερική ανθρακοποίηση και πολυμερισμός της πρόδρομης ένωσης με παράλληλη εξάτμιση του υδατικού διαλύματος σε χαμηλές θερμοκρασίες για αρκετές ώρες. Το βήμα αυτό γινόταν σε κατάλληλο πυριαντήριο, με παραμονή πρώτα στους 100°C για 6h και έπειτα στους 160°C για 6h.
- Δεύτερος εμποτισμός της μήτρας με διάλυμα καταλύτη και επακόλουθη εξάτμιση του διαλύματος εμποτισμού σε πυριαντήριο με τις ίδιες συνθήκες όπως προηγούμενα. Για το δεύτερο εμποτισμό χρησιμοποιούνταν αραιότερο διάλυμα σουκρόζης, ήτοι: 1.5g σουκρόζης σε 12ml H_2O και 87μl H_2SO_4 .
- Ανθρακοποίηση της εμποτισμένης φάσης σε υψηλές θερμοκρασίες. Το βήμα αυτό γινόταν σε σωληνωτό φούρνο, με ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας $10^\circ\text{C}/\text{min}$ μέχρι τους 900°C και παραμονή για 2h υπό ροή αζώτου (80ml/min).
- Αφαίρεση της πυριτικής μήτρας με εκπλύσεις υδροφθορίου (διάλυμα HF 40%). Κατά τις εκπλύσεις με υδροφθόριο, το υλικό τοποθετούνταν σε δοχεία φυγοκέντρησης με το υδροφθόριο υπό μαγνητική ανάδευση, αρχικά για 24 ώρες και μετά για δύο ακόμα διαστήματα 2 ωρών. Ενδιάμεσα, γινόταν διαχωρισμός του υλικού από το οξύ με φυγοκέντρηση, απόχυση του οξέος και επανάληψη της έκπλυσης με νέα ποσότητα οξέος.
- Στο τελικό βήμα, τα ίχνη του οξέος απομακρύνονταν με εκπλύσεις με νερό. Η αρχική έκπλυση διαρκούσε 24 ώρες και ακολουθούνταν από τέσσερις συντομότερες εκπλύσεις με ενδιάμεσες φυγοκεντρίσεις.

- Η απομάκρυνση του νερού από το υλικό γινόταν με έκπλυση με αιθανόλη ακολουθούμενη από φυγοκέντριση και απόχυση του υλικού σε σκεύος petri για ξήρανση σε πυριαντήριο.

Η συλλογή του τελικού άνθρακα ακολουθούνταν από τη διαδικασία του επιπλέον θερμικής κατεργασίας, όπως περιγράφηκε στην προηγούμενη παράγραφο.

Χαρακτηρισμός του άνθρακα CMK-3

Ο χαρακτηρισμός του άνθρακα CMK-3 γινόταν με μετρήσεις προσρόφησης αζώτου σε 77 K και περίθλαση κόνεος ακτίνων X (PXRD). Στο Σχήμα 3-2 φαίνεται μια τυπική ισόθερμος προσρόφησης αζώτου σε CMK-3, χαρακτηριστική επιτυχημένης σύνθεσης, σύμφωνα με τα αναμενόμενα από τη βιβλιογραφία (Ryoo et al., 2001).

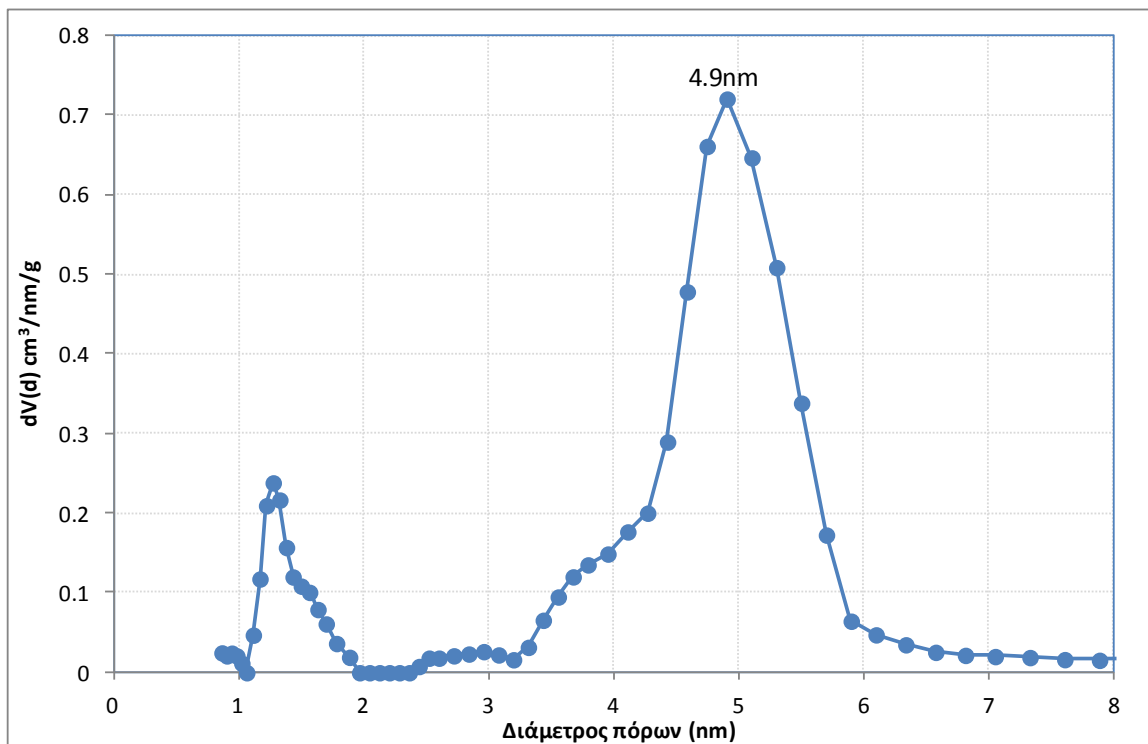


Σχήμα 3-2: Ισόθερμος προσρόφησης αζώτου από δείγμα CMK-3. Με τους δίσκους σημειώνονται τα σημεία της ρόφησης ενώ με τους κύκλους τα σημεία της εκρόφησης.

Η καμπύλη προσρόφησης αζώτου του υλικού CMK-3 είναι τύπου IV σύμφωνα με την κατάταξη IUPAC (Sing, 1985). Ο βρόχος υστέρησης είναι τύπου H1-H2, σύμφωνα με την ίδια κατάταξη, τυπικός της ύπαρξης μεσοπόρων ($2\text{nm} < w < 50\text{nm}$, όπου w το μέγεθος πόρου πχ διάμετρος για κυλινδρική γεωμετρία).

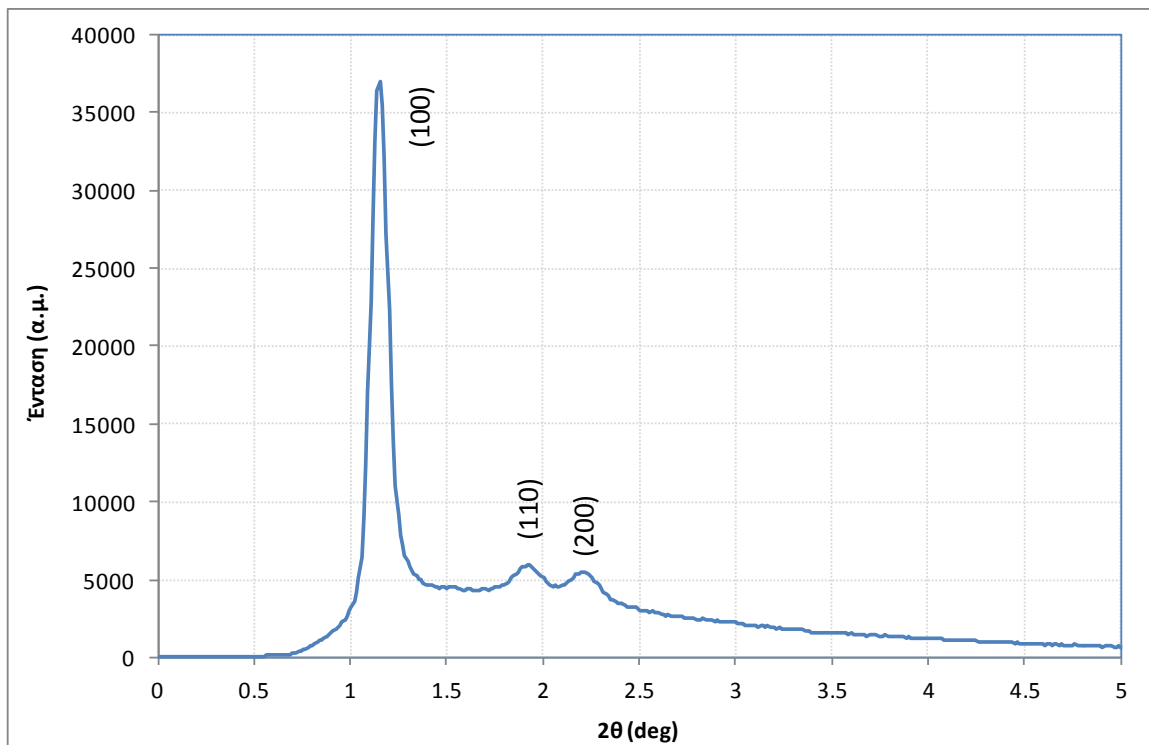
Από την ισόθερμο ρόφησης αζώτου εξάγονται οι τιμές για το συνολικό όγκο πόρων (Total Pore Volume, TPV), την επιφάνεια BET (BET Area) και την κατανομή μεγεθών πόρων (Pore Size Distribution, PSD) σύμφωνα με όσα περιγράφονται στην παράγραφο 2.5.

Η κατανομή μεγεθών πόρων εμφανίζεται στο Σχήμα 3-3. Η κατανομή για αυτό το υλικό υπολογίστηκε με το μοντέλο NLDFIT στον κλάδο της εκρόφησης (N_2 στους 77K σε άνθρακα), για σχισμοειδείς/κυλινδρικούς πόρους (equilibrium slit/cylindrical pores) στην περιοχή σχετικών πιέσεων από 0-0.95.

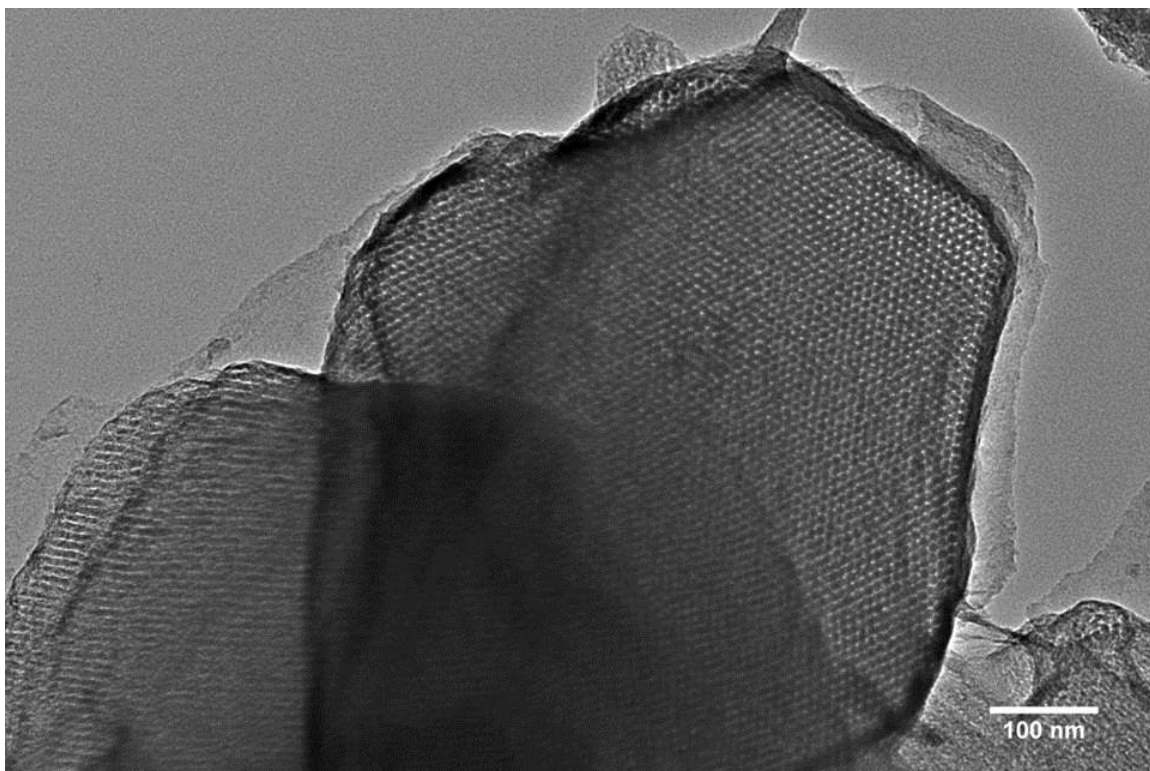


Σχήμα 3-3: Κατανομή μεγεθών πόρων άνθρακα CMK-3 με σημειωμένο το μέγιστο της κατανομής.

Η κατανομή πόρων εμφανίζει σχετικά στενή κορυφή στην περιοχή 4nm-6nm στο αναμενόμενο μέγεθος των μεσοπόρων του υλικού, ενώ προφανής είναι και η παρουσία μικροπόρων με μέγιστο τα 1.27nm.



Σχήμα 3-4: Διάγραμμα PXRD σε μικρές γωνίες του δείγματος CMK-3 με σημειωμένες τις κορυφές περίθλασης για την αναμενόμενη εξαγωνική συμμετρία $P6mm$.



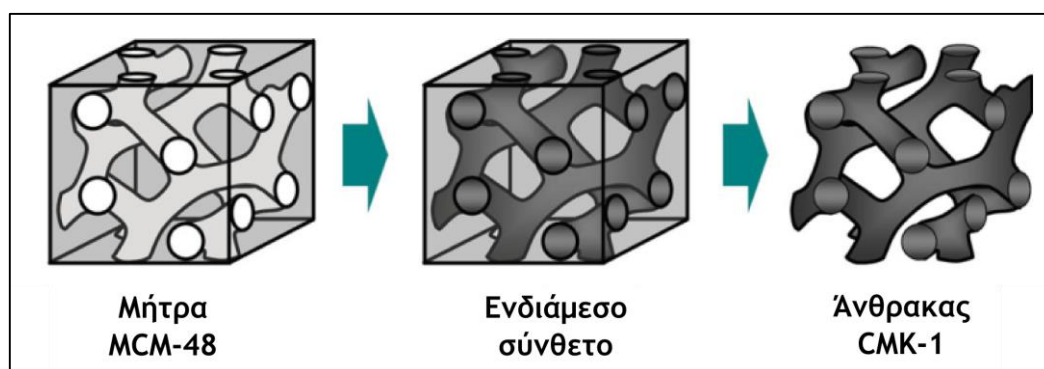
Σχήμα 3-5: Εικόνα μικροσκοπίας από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης δείγματος CMK-3.

Στο Σχήμα 3-4 εμφανίζεται το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων Χ κόνεος (PXRD) του ίδιου δείγματος για μικρές γωνίες με σημειωμένες τις αναμενόμενες κορυφές περίθλασης για την εξαγωνική ομάδα συμμετρίας χώρου (space group) $6Pmm$, επίσης επιβεβαιώνοντας την επιτυχημένη σύνθεση του άνθρακα (Solovyon et al., 2002).

Στο Σχήμα 3-5 φαίνεται τυπική εικόνα μικροσκοπίας από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης (Transmission Electron Microscope, TEM) δείγματος CMK-3 όπου φαίνεται η εξαγωνική περιοδικότητα της οργάνωσης των ράβδων που σχηματίζουν το υλικό. Για την καλύτερη παρουσίαση των αποτελεσμάτων ο χαρακτηρισμός της κάθε παρτίδας άνθρακα CMK-3 που χρησιμοποιείται για την παρασκευή κάθε σύνθετου υλικού περιγράφεται στις αντίστοιχες παραγράφους.

3.2 Μεσοπορώδης άνθρακας CMK-1

Ο μεσοπορώδης άνθρακας CMK-1 παράγεται επίσης με τη μέθοδο του εκμαγείου όπως ο CMK-1. Η παρασκευή του περιγράφηκε επίσης από την ομάδα του Ryoo (Ryoo et al., 1999). Η μήτρα που χρησιμοποιείται για την παρασκευή του είναι η οργανωμένη μεσοπορώδης πυριτία MCM-48 η οποία ανήκει στην κατηγορία των μοριακών ηθμών (Higgins and Schlenkert, 1988). Η συμμετρία του MCM-48 είναι η κυβική $Ia\bar{3}d$, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3-6. Ο άνθρακας CMK-1 έχει τη διαφορετική συμμετρία $I4_1/a$ (Kaneda et al., 2002) η οποία εμφανίζεται μετά την αφαίρεση της πυριτικής μήτρας. Ο λόγος που ο άνθρακας δεν διατηρεί τη δομή του πορώδους της πυριτίας είναι ότι η πυριτία MCM-48 διαθέτει δυο ασύνδετα δίκτυα πόρων διαχωρισμένα από πυριτικά τοιχώματα (Ryoo et al., 2001). Η δομή αποτελείται από γραφιτικές ράβδους όμοιας σύστασης με του CMK-3. Τα κενά ενδιάμεσα των ράβδων δημιουργούν τους μεσοπόρους του υλικού ενώ όπως και στο CMK-3 το γραφιτικό υλικό που αποτελεί τις ράβδους διαθέτει μικροπόρους (Ryoo et al., 1999).



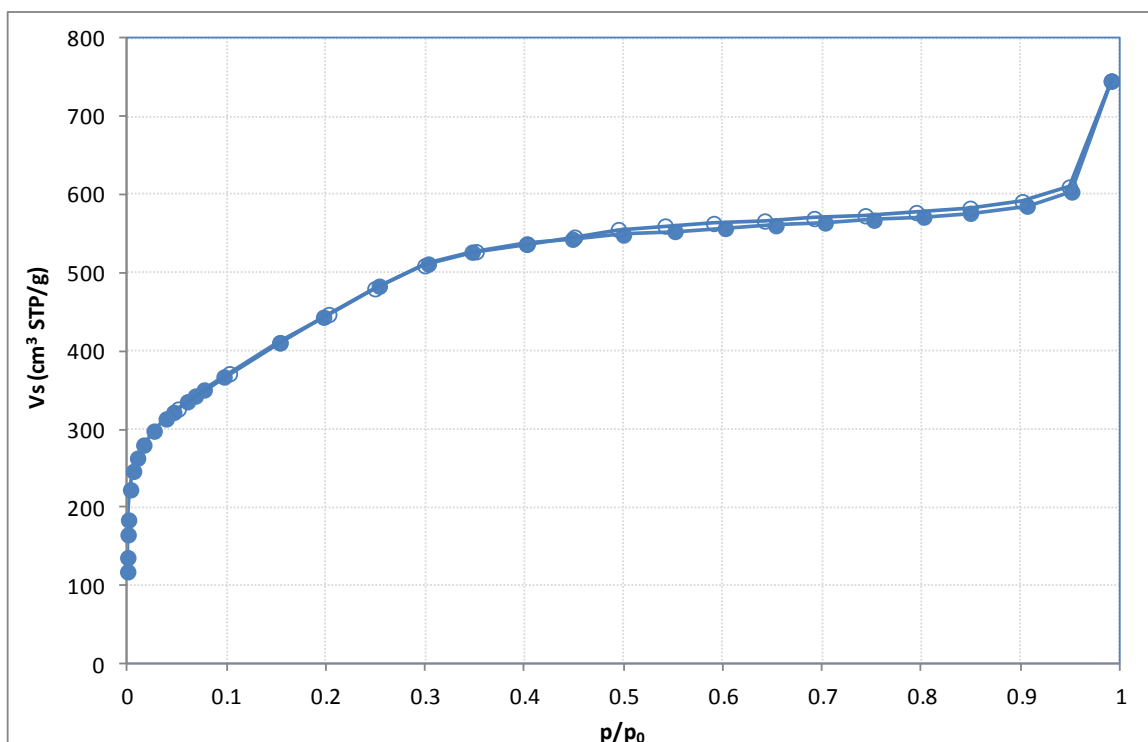
Σχήμα 3-6: Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας παρασκευής του άνθρακα CMK-1 από τη μήτρα MCM-48, προσαρμοσμένο από (Nishihara and Kyotani, 2012)

Παρασκευή του άνθρακα CMK-1

Τα βήματα για την παρασκευή του άνθρακα CMK-1 είναι όμοια με εκείνα της παρασκευής του CMK-1, όπως περιγράφονται στη προηγούμενη παράγραφο. Έγινε διπλός εμποτισμός της μήτρας MCM-48 με διάλυμα σουκρόζης με ενδιάμεση παραμονή σε πυριαντήριο για εξάτμιση του υδατικού διαλύματος και ανθρακοποίηση της εμποτισμένης φάσης σε σωληνωτό φούρνο. Ακολούθησε η αφαίρεση της μήτρας με εκπλύσεις υδροφθορίου, έκπλυση με νερό και τελική συλλογή του ανθρακικού υλικού με αιθανόλη. Πριν τη χρήση, ο άνθρακας καθαρίστηκε με δευτερεύουσα θερμική κατεργασία όπως περιγράφηκε προηγούμενα.

Χαρακτηρισμός του άνθρακα CMK-1

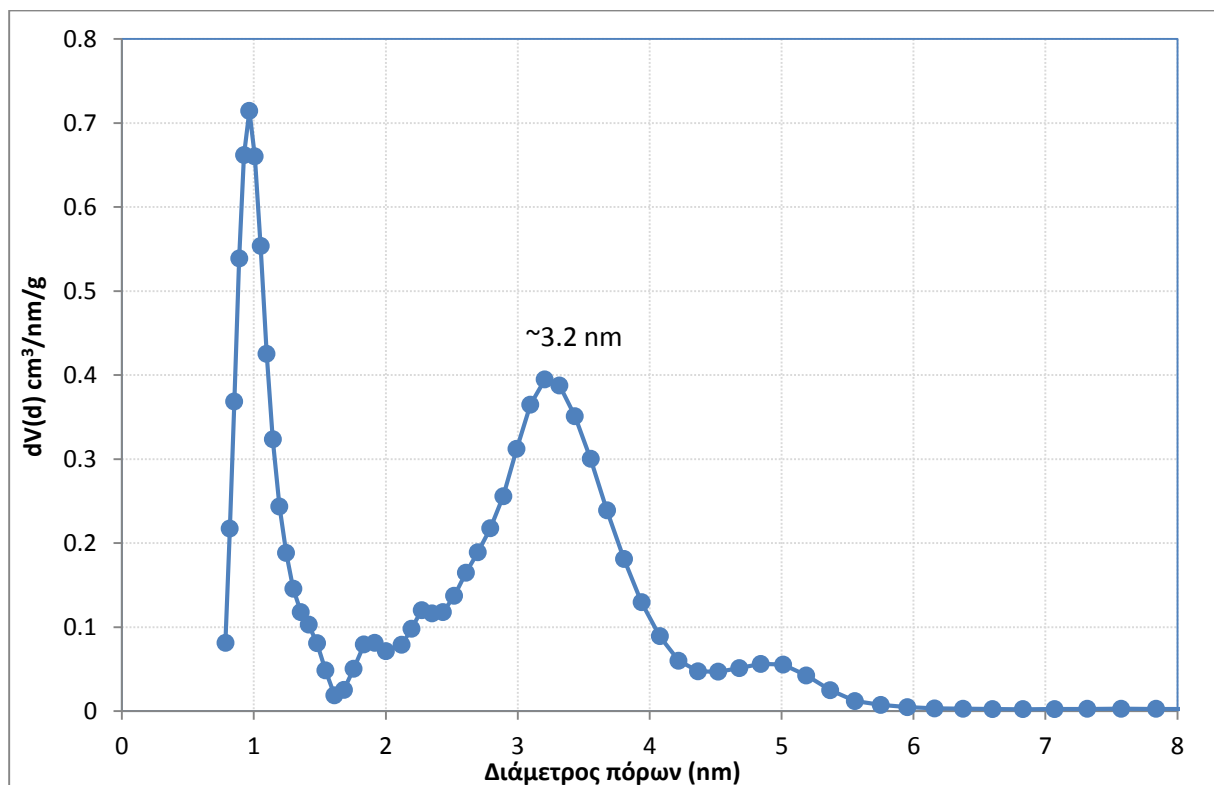
Ο χαρακτηρισμός του ανθρακικού υλικού έγινε με προσρόφηση αζώτου σε 77 K και PXRD. Στο Σχήμα 3-7 φαίνεται η ισόθερμος προσρόφησης αζώτου του δείγματος CMK-1, η οποία είναι σύμφωνη με τα αναμενόμενα από τη βιβλιογραφία (Ohkubo et al., 2002).



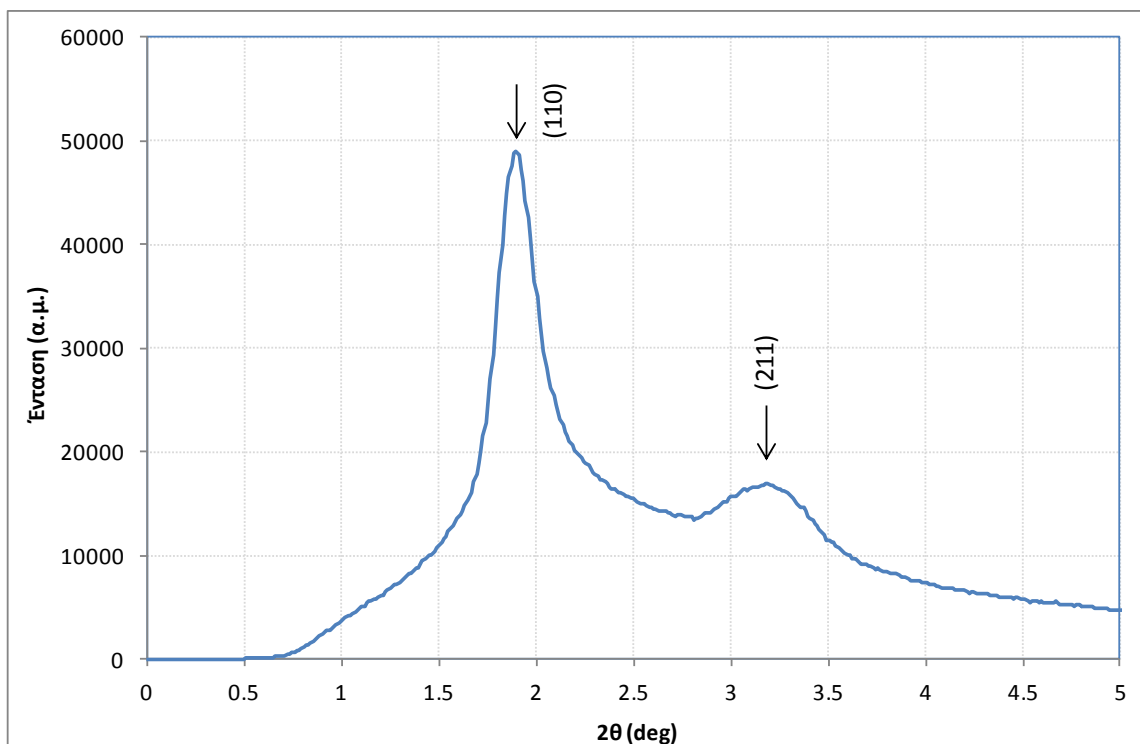
Σχήμα 3-7: Ισόθερμος προσρόφησης αζώτου από δείγμα CMK-1. Με τους δίσκους σημειώνονται τα σημεία της ρόφησης ενώ με τους κύκλους τα σημεία της εκρόφησης.

Η καμπύλη προσρόφησης αζώτου του άνθρακα είναι τύπου IV, ενώ πρακτικά δεν παρατηρείται βρόχος υστέρησης. Από την ανάλυση των αντίστοιχων δεδομένων

εξάγονται οι τιμές για τον συνολικό όγκο πόρων, την επιφάνεια BET και την κατανομή πόρων του υλικού η οποία εμφανίζεται στο Σχήμα 3-8. Το υλικό είναι κατά βάση μεσοπορώδες με μέσο μέγεθος μεσοπόρων στα 3.2nm, ενώ σημαντικό τμήμα του πορώδους οφείλεται σε μικροπόρους κατά τα αναμενόμενα (Ohkubo et al., 2002). Η κατανομή μεγεθών πόρων υπολογίστηκε με το μοντέλο QSDFT στον κλάδο της εκρόφησης (N₂ στους 77K σε άνθρακα), για σχισμοειδείς/κυλινδρικούς πόρους (equilibrium slit/cylindrical pores) στην περιοχή σχετικών πιέσεων από 0-0.95. Στο Σχήμα 3-9 φαίνεται το διάγραμμα PXRD του άνθρακα CMK-1 με σημειωμένες τις κορυφές περίθλασης (110) και (211) (Xia et al., 2008), (Kaneda et al., 2002), επιβεβαιώνοντας την επιτυχημένη σύνθεση της ανθρακικής μήτρας.



Σχήμα 3-8: Κατανομή μεγεθών πόρων άνθρακα CMK-1 με σημειωμένο το μέγιστο της κατανομής για τους μεσοπόρους.



Σχήμα 3-9: Διάγραμμα PXRD σε μικρές γωνίες του δείγματος CMK-1 με σημειωμένες τις αναμενόμενες κορυφές περίθλασης (Xia et al., 2008).

3.3 Μεσοπορώδης άνθρακας Aerosil Carbon (ASLC)

Για την πιο ολοκληρωμένη μελέτη της επίδρασης του μεγέθους πόρων στη συμπεριφορά απελευθέρωσης υδρογόνου των περιορισμένων σύμπλοκων υδριδίων, σχεδιάστηκε και παρασκευάστηκε για πρώτη φορά ο μεσοπορώδης άνθρακας Aerosil carbon (με κωδικό ASLC) με μέσο μέγεθος πόρων στη περιοχή των ~25nm. Ο άνθρακας παρασκευάστηκε με χρήση σωματιδίων υδρόφιλης πυρογενούς πυριτίας (hydrophilic fumed silica) τύπου Aerosil 130 της εταιρίας Aerosil³ η οποία ανήκει σε σειρά εμπορικών προϊόντων που χρησιμοποιούνται ως πρόσθετα για τη ρύθμιση του ιξώδους εποξειδικών ρητινών. Το Aerosil 130 αποτελείται από σωματίδια καθαρής πυριτίας με μέσο μέγεθος ~20nm (Katz and Milewski, 1987) και ο κωδικός '130' υποδηλώνει ότι η ειδική επιφάνεια των σωματιδίων αναμένεται να είναι ~130 m²/g. Η πυριτία συμπιέστηκε σε υδραυλικό πιεστήριο με σκοπό να αναπτυχθεί πορώδες διάφραγμα με όσο το δυνατόν μικρότερο όγκο πόρων. Το πυριτικό αυτό διάφραγμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως εκμαγείο ώστε να παραχθεί πορώδης άνθρακας με όσο το δυνατόν μεγαλύτερο όγκο πόρων. Παρόμοιες τεχνικές έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία (Han and Hyeon, 1999), (Lei et al., 2001), (Kang et al., 2002), αλλά η

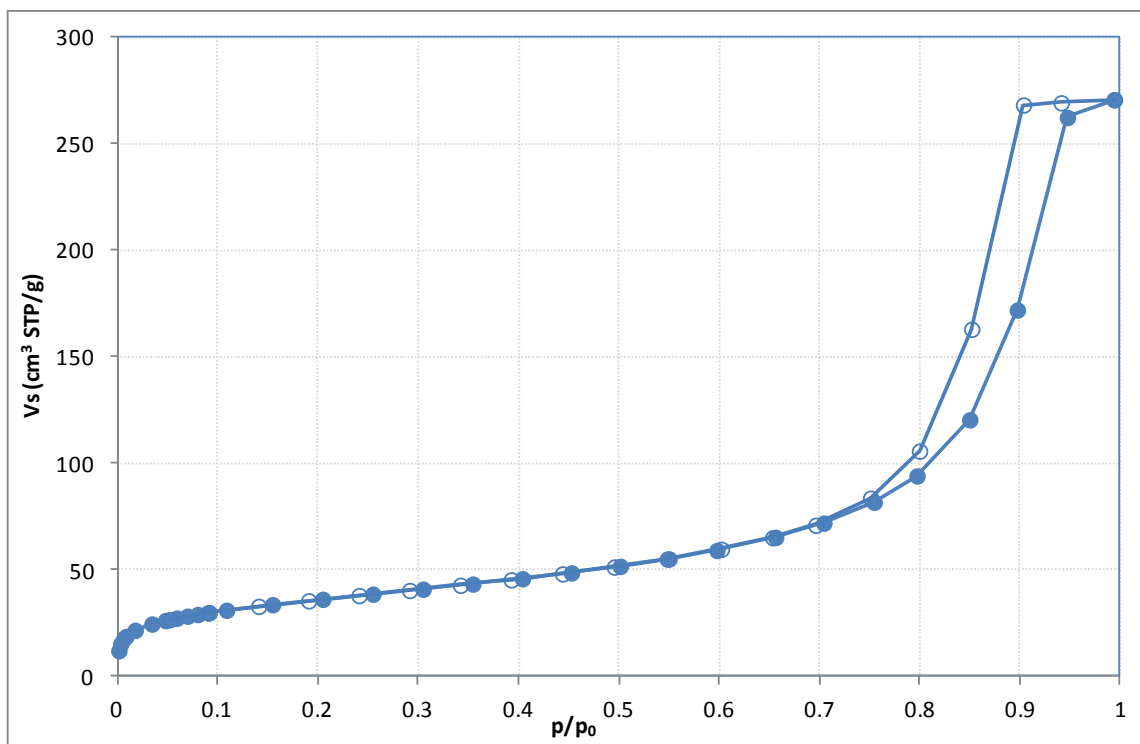
³ <http://www.aerosil.com/lpa-productfinder/page/productsbytext/detail.html?pid=1858&lang=en>

ανάπτυξη πορωδών πυριτικών υλικών βασίζεται στην εκούσια αυτο-οργάνωση σφαιρικών σωματιδίων πυριτίας σε διάλυμα (διεργασίες οι οποίες αφ' ενός είναι χρονοβόρες και αφ' ετέρου δημιουργούν μεγάλο όγκο πόρων στο εκμαγείο). Με την προτεινόμενη μέθοδο αναμένουμε ότι οι κοιλότητες που θα προέλθουν από την αφαίρεση των σωματιδίων πυριτίας θα αποτελούν τους μεσοπόρους της τελικής ανθρακικής μήτρας ενώ το γραφιτικό υλικό που θα αποτελεί τα τοιχώματα θα είναι πλούσιο σε μικροπόρους, όπως στους δύο άνθρακες CMK, καθώς παράγεται από την ανθρακοποίηση της ίδιας προδρόμου ένωσης (σουκρόζη), υπό τις ίδιες συνθήκες. Σύμφωνα με την ορολογία που εισήχθη από τον Schüth (Schüth, 2003) η τεχνική που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των ανθρακικών μητρών CMK, κατηγοριοποιείται ως τεχνική exo-templating όπου η αρχική δομή (SBA-15, MCM-48) παρέχει μια μήτρα με κενά στα οποία εμποτίζεται ο άνθρακας. Στην περίπτωση της σύνθεσης του άνθρακα Aerosil carbon η τεχνική θα μπορούσε να κατηγοριοποιηθεί ως τεχνική endo-templating καθώς η φάση που θα αφαιρεθεί πρόκειται να εγκλωβιστεί από την αναπτυσσόμενη ανθρακική φάση.

Παρασκευή του Aerosil carbon

Η παρασκευή της ανθρακικής μήτρας ξεκινά με επεξεργασία του αρχικού πυριτικού υλικού. Αρχικά, για να διευκολυνθεί η συμπίεση των σωματιδίων, εκτέθηκαν σε υψηλή σχετική υγρασία για τρεις ημέρες σε κλειστό δοχείο μαζί με δεύτερο δοχείο νερού. Η συμπίεση έγινε χειροκίνητα χρησιμοποιώντας υδραυλικό πιεστήριο.

Κατά τη διαδικασία της συμπίεσης, η φόρμα συμπίεσης με επιφάνεια 1.27cm^2 φορτωνόταν τη φορά με ποσότητα $\sim 100\text{g}$ πυριτίας Aerosil 130. Το πιεστήριο φορτιζόταν με πίεση 3 ton-force/in^2 για 30sec και κατόπιν με $\sim 9.8\text{ ton-force/in}^2$ για 3min . Σύμφωνα με την επιφάνεια της φόρμας συμπίεσης, το υλικό δεχόταν πίεση 152MPa ($=1520\text{bar}$). Ο λόγος για την εφαρμογή κλιμακωτής πίεσης προέρχεται από τον εμπειρικό κανόνα κατά τη συμπίεση δισκίων KBr για μετρήσεις φασματοσκοπίας υπερύθρου, όπου είχε βρεθεί ότι η κλιμακωτή εφαρμογή πίεσης οδηγεί σε καλύτερη συμπίεσιμότητα του υλικού.



Σχήμα 3-10: Ισόθερμος ρόφησης (N_2 77K) από τη συμπιεσμένη πυριτία Aerosil 130.

Στο **Σχήμα 3-10** φαίνεται η ισόθερμος ρόφησης αζώτου σε 77 K από το υλικό που προέκυψε από τη συμπίεση των σωματιδίων της πυριτίας. Η επιφάνεια BET των σωματιδίων είναι $130 \text{ m}^2/\text{g}$ όπως αναμενόταν και ο συνολικός όγκος πορώδους είναι $0.42 \text{ cm}^3/\text{g}$. Με βάση την αναλογία των όγκων του πορώδους ανάμεσα στην συμπιεσμένη πυριτία και τη μήτρα SBA-15 υπολογίστηκαν οι ποσότητες των πρώτων υλών που χρησιμοποιήθηκαν για την προετοιμασία των διαλυμάτων εμποτισμού.

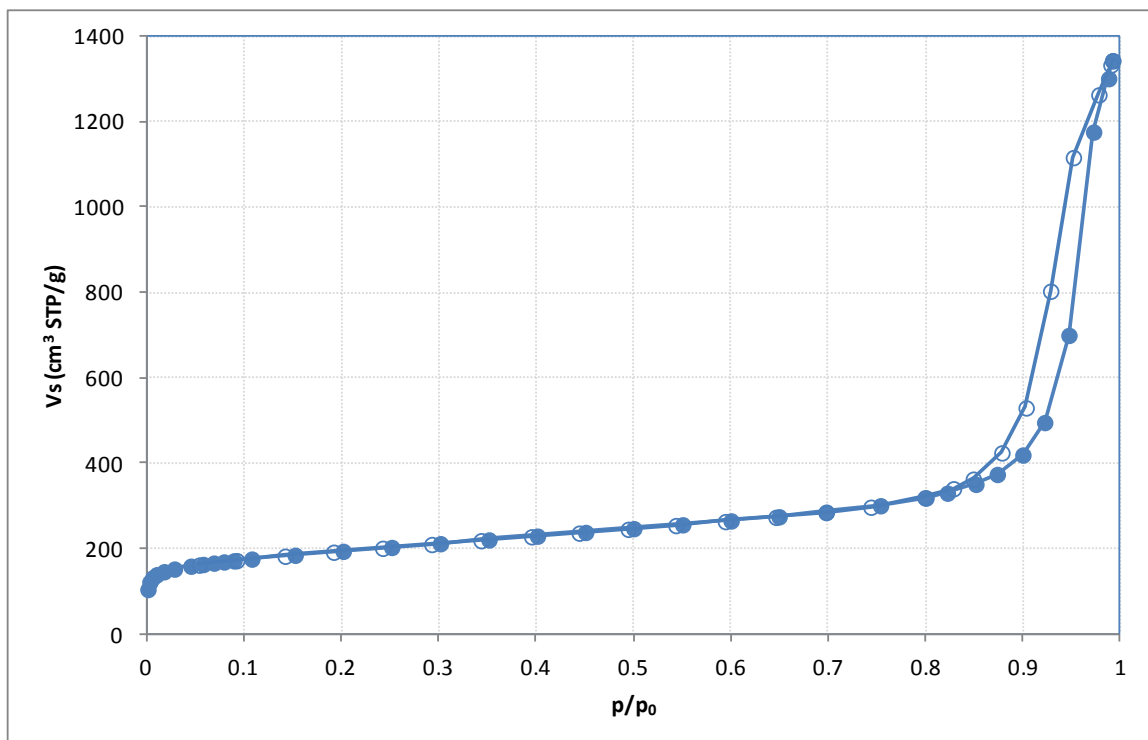
Ένα ακόμα βήμα στην προετοιμασία της πυριτικής μήτρας ήταν η πυροσυσσωμάτωση (sintering) της συμπιεσμένης πυριτικής φάσης ώστε να ανταπεξέλθει μηχανικά στον εμποτισμό και την ανθρακοποίηση της προδρόμου ένωσης. Αυτό έγινε με θέρμανση σε σωληνωτό φούρνο (ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας $3^\circ\text{C}/\text{min}$) στους 550°C με χρόνο παραμονής 6h, υπό ροή N_2 ($70\text{ml}/\text{min}$).

Τα βήματα που ακολουθήθηκαν παρακάτω ήταν όμοια με τη διαδικασία παρασκευής του άνθρακα CMK-3, δηλαδή, εμποτισμός με διάλυμα σουκρόζης και θειικού οξέος, εξάτμιση του διαλύματος και μερική ανθρακοποίηση σε πυριαντήριο υπό ίδιες συνθήκες και τελική ανθρακοποίηση με το ίδιο πρόγραμμα. Ακολούθησε η αφαίρεση της πυριτικής μήτρας με εκπλύσεις HF και συλλογή του ανθρακικού υλικού. Η συλλογή του τελικού άνθρακα ακολουθούνταν από την επιπλέον θερμική κατεργασία (700°C), όπως περιγράφηκε προηγούμενα.

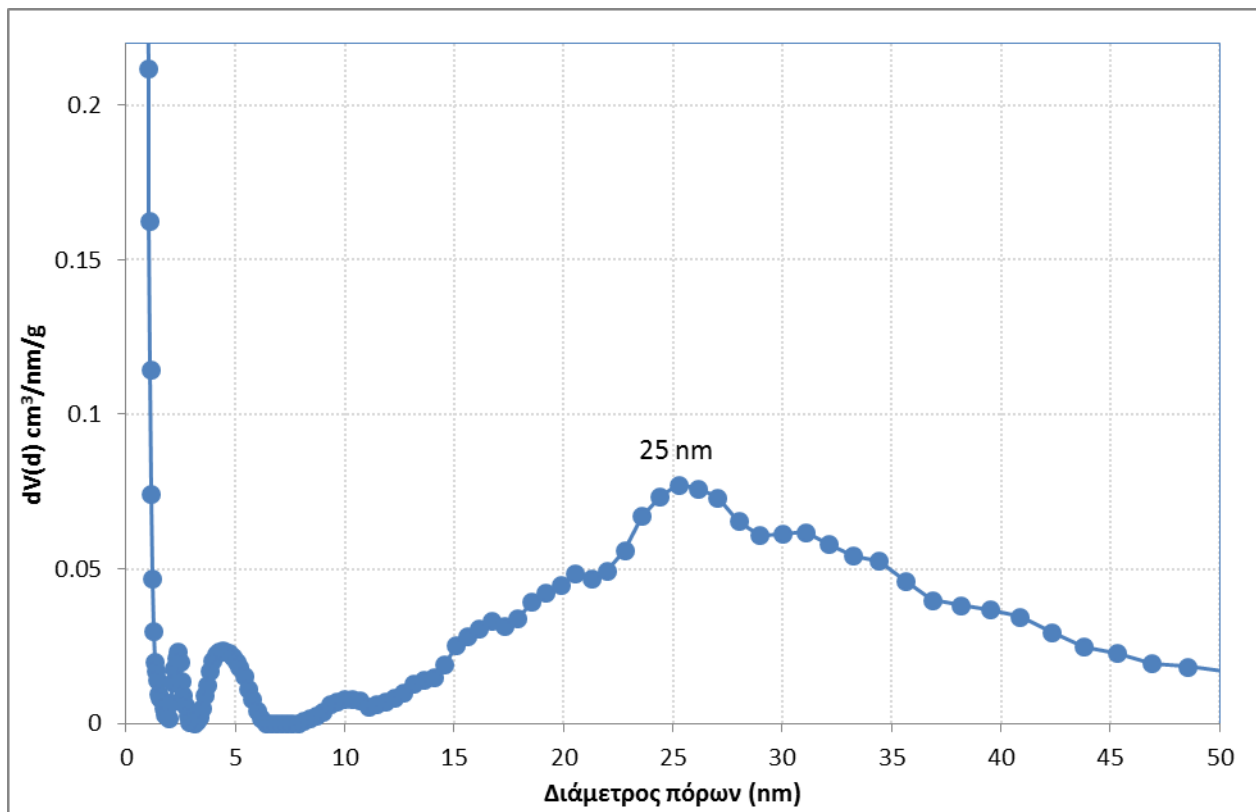
Χαρακτηρισμός του άνθρακα Aerosil carbon

Στο Σχήμα 3-11 φαίνεται η ισόθερμος ρόφησης αζώτου σε 77 K από ένα τυπικό δείγμα Aerosil carbon. Το τυπικό δείγμα εμφανίζει επιφάνεια BET στην περιοχή των 700m²/g και όγκο πορώδους κοντά στα 1.8cm³/g. Η κατανομή μεγεθών πόρων εμφανίζεται στο Σχήμα 3-12, υπολογισμένο με μοντέλο QSDFT equilibrium στον κλάδο της εκρόφησης (N₂ στους 77K σε άνθρακα), για σχισμοειδείς πόρους (slit pores) στην περιοχή σχετικών πιέσεων από 0-0.90. Το δείγμα εμφανίζει αρκετά ευρεία κατανομή μεγεθών μεσοπόρων στην περιοχή 8nm-50nm τους οποίους αποδίδουμε σε κοιλότητες που προέρχονται από συσσωματώματα των σωματιδίων της πυριτίας. Η κορυφή της κατανομής αντιστοιχεί σε πόρους ~25nm και υπάρχει παρουσία μικροπορώδους, όπως θα περιμέναμε.

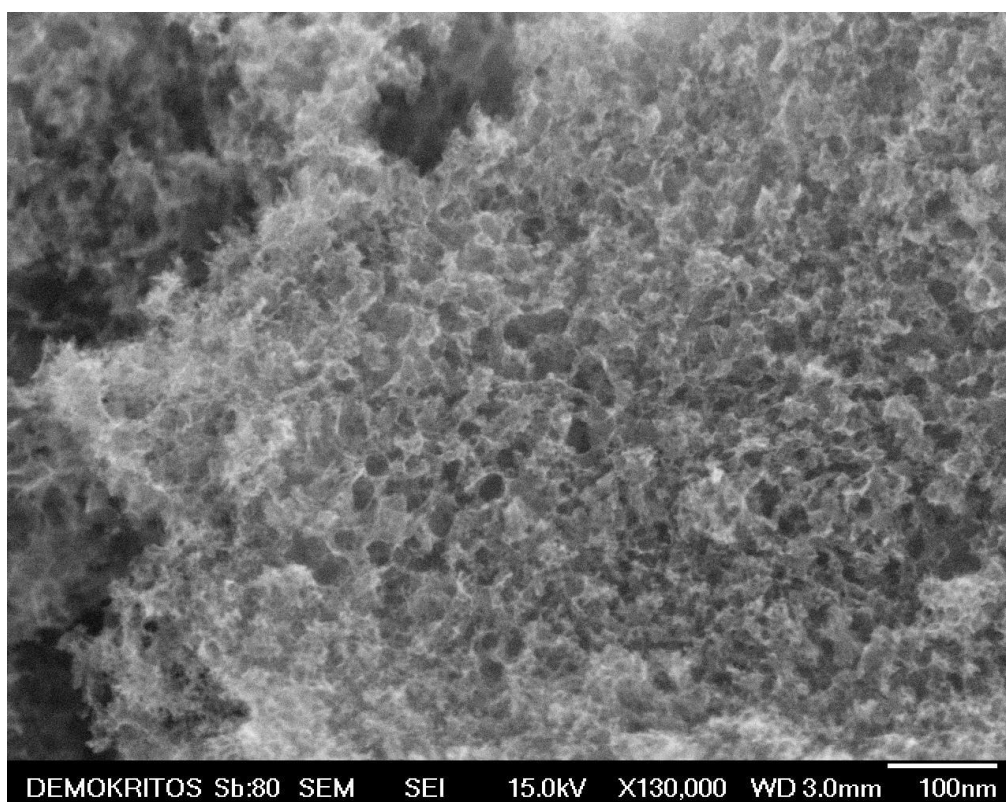
Στο Σχήμα 3-13 εμφανίζεται εικόνα μικροσκοπίας από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης του δείγματος Aerosil carbon. Είναι εμφανείς οι σφαιρικές κοιλότητες από την αφαίρεση της πυριτικής μήτρας καθώς επίσης και η τυχαία οργάνωσή τους.



Σχήμα 3-11: Ισόθερμος ρόφησης από δείγμα Aerosil carbon.



Σχήμα 3-12: Κατανομή μεγεθών πόρων του δείγματος Aerosil carbon.



Σχήμα 3-13: Εικόνα μικροσκοπίας από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης του δείγματος Aerosil carbon.

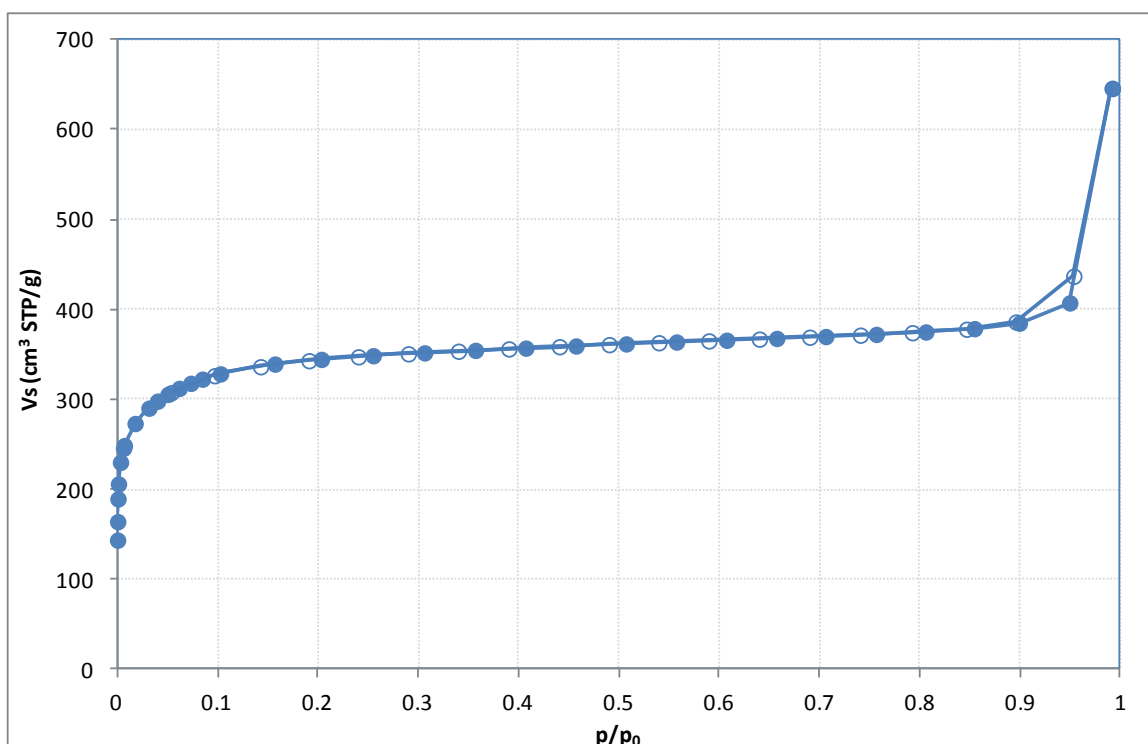
3.4 Μικροπορώδης άνθρακας Calgon Carbon (CLGN)

Ο μικροπορώδης άνθρακας Calgon carbon της εταιρίας Chemviron ανήκει σε μια κατηγορία εμπορικών ενεργών ανθράκων που χρησιμοποιούνται για ροφήσεις και διαχωρισμούς αερίων⁴. Ο άνθρακας που χρησιμοποιήσαμε είναι σε μορφή κόκκων, συγκεκριμένα σφαιρών. Στα παρακάτω χρησιμοποιείται η συντομογραφία CLGN. Λόγω του εξαιρετικά μικρού μεγέθους των πόρων του ο άνθρακας χρησιμοποιήθηκε ως το κάτω άκρο στη συστηματική μελέτη των διαφορετικών ανθρακικών μητρών.

Προετοιμασία και χαρακτηρισμός του άνθρακα Calgon

Πριν τη χρήση ο άνθρακας Calgon υπέστη θερμική κατεργασία όπως και με τις προηγούμενες ανθρακικές μήτρες (700°C).

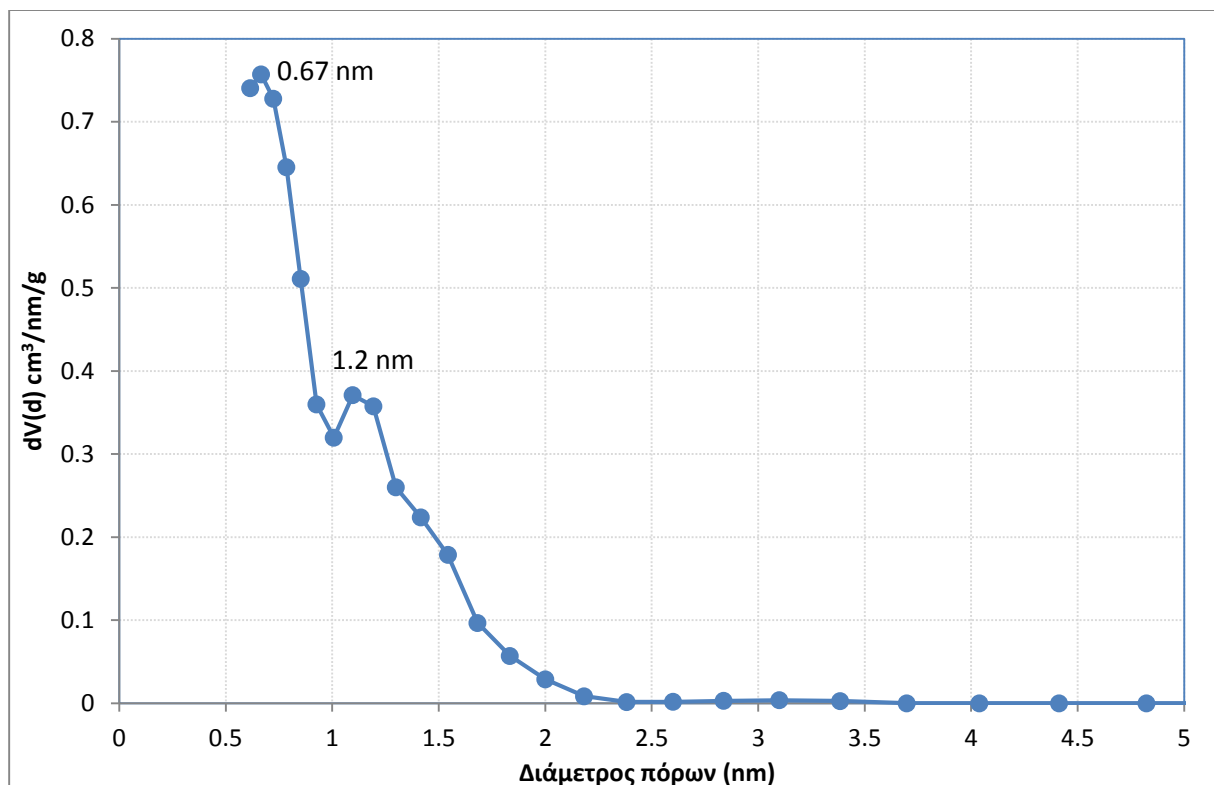
Στο Σχήμα 3-14 εμφανίζεται η ισόθερμος ρόφησης αζώτου σε 77 K του άνθρακα Calgon που χρησιμοποιήθηκε. Η ισόθερμος είναι χαρακτηριστική μικροπορώδους υλικού ενώ εμφανίζει σε υψηλές σχετικές πιέσεις απότομη αύξηση της ροφημένης ποσότητας λόγω ρόφησης στην εξωτερική επιφάνεια ή σε μακροπόρους (> 50nm). Η επιφάνεια BET του υλικού είναι 1320 m²/g με συνολικό όγκο πόρων ίσο με 0.63cm³/g.



Σχήμα 3-14: Ισόθερμος προσρόφησης του δείγματος Calgon που χρησιμοποιήθηκε.

⁴ <http://www.chemviron.eu/products/activated-carbon/granulated-activated-carbon/>

Η κατανομή μεγεθών πόρων του υλικού εμφανίζεται στο Σχήμα 3-15. Το υλικό παρουσιάζει αμιγώς μικροπορώδη χαρακτήρα με πόρους σχεδόν αποκλειστικά μικρότερους από 2nm. Η πλειονότητα των πόρων έχουν διάμετρο της τάξης των 0.67nm με μια δευτερεύουσα κορυφή στην περιοχή 1.1-1.2nm. Η κατανομή μεγεθών πόρων υπολογίστηκε με το μοντέλο QSDFT στον κλάδο της εκρόφησης (N₂ στους 77K σε άνθρακα), για σχισμοειδείς πόρους (equilibrium slit pores) στην περιοχή σχετικών πιέσεων από 0-1.0.



Σχήμα 3-15: Κατανομή μεγεθών πόρων από τον άνθρακα Calgon.

3.5 Μεσοπορώδης άνθρακας Aerogel Carbon (CA-10)

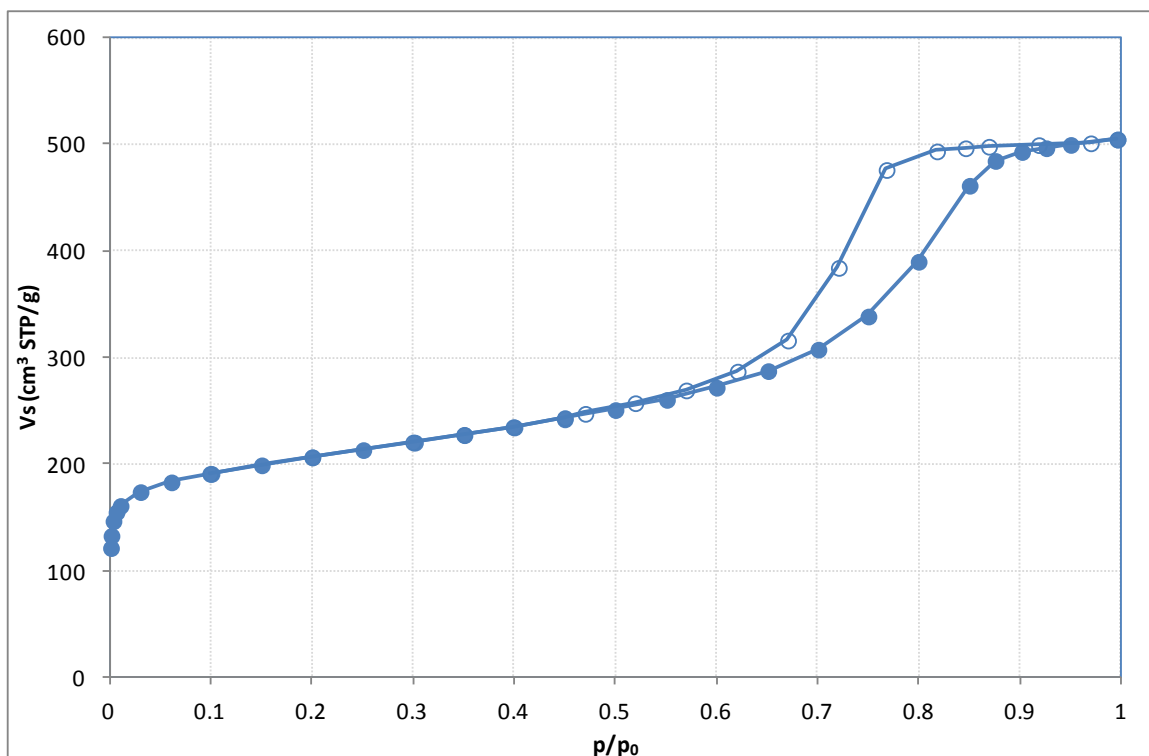
Το Carbon Aerogel (αερογέλη άνθρακα) προμηθεύτηκε από την εταιρεία ZAE-Bayern. Το δείγμα υπέστη θερμική κατεργασία (700°C) πριν τη χρήση, όπως οι υπόλοιπες ανθρακικές μήτρες. Στα παρακάτω χρησιμοποιείται η συντομογραφία CA-10.

Χαρακτηρισμός του άνθρακα CA-10

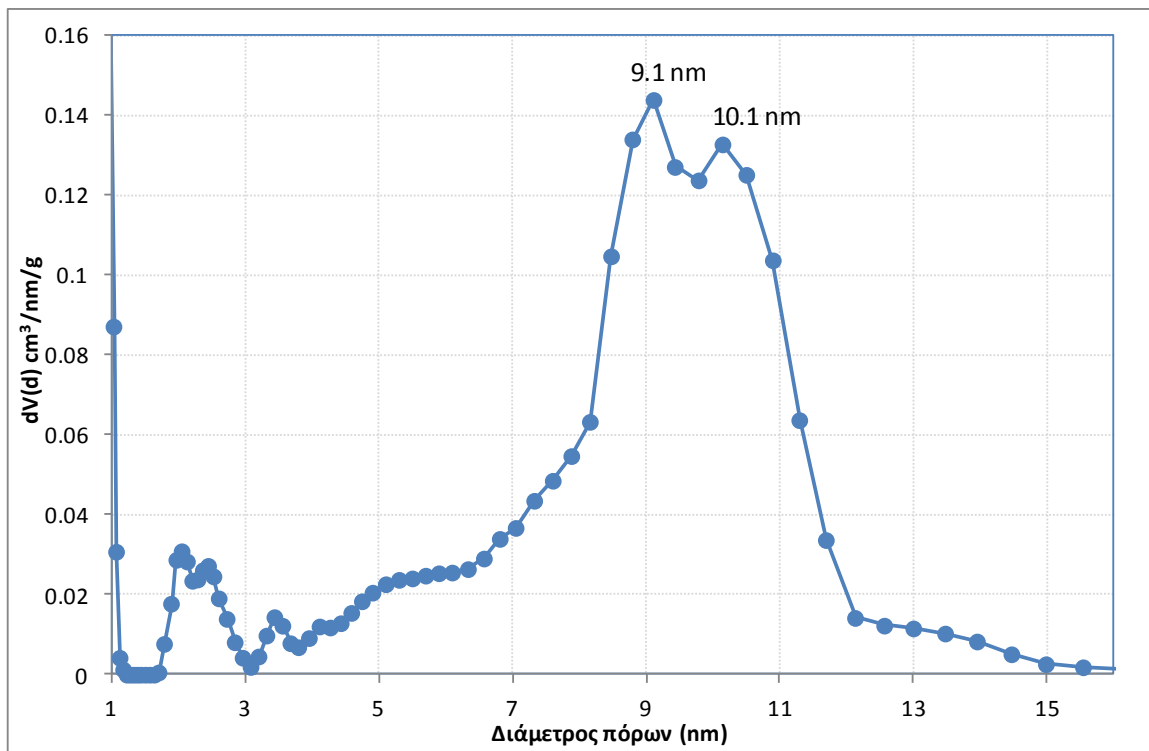
Η ισόθερμος προσρόφησης αζώτου σε 77 K του άνθρακα CA-10 εμφανίζεται στο Σχήμα 3-16. Η ισόθερμος είναι τύπου IV, τυπική μεσοπορώδους υλικού ενώ εμφανίζει

υστέρηση τύπου H1-H2 που υποδηλώνει την ύπαρξη μεσοπόρων. Η επιφάνεια BET του υλικού είναι $756\text{m}^2/\text{g}$ με συνολικό όγκο πόρων $0.78\text{cm}^3/\text{g}$. Η κατανομή μεγεθών πόρων του ίδιου υλικού φαίνεται στο Σχήμα 3-17. Το υλικό είναι κατά κύριο λόγο μεσοπορώδες με ευρεία κατανομή μεσοπόρων από 3nm ως 12nm με την πλειοψηφία των πόρων στην περιοχή ανάμεσα στα 9nm - 10.5nm . Η κατανομή πόρων υπολογίστηκε με το μοντέλο NLDFT στον κλάδο της εκρόφησης (N_2 στους 77K σε άνθρακα), για σχισμοειδείς/κυλινδρικούς πόρους (equilibrium slit/cylindrical pores) στην περιοχή σχετικών πιέσεων από 0-1.0.

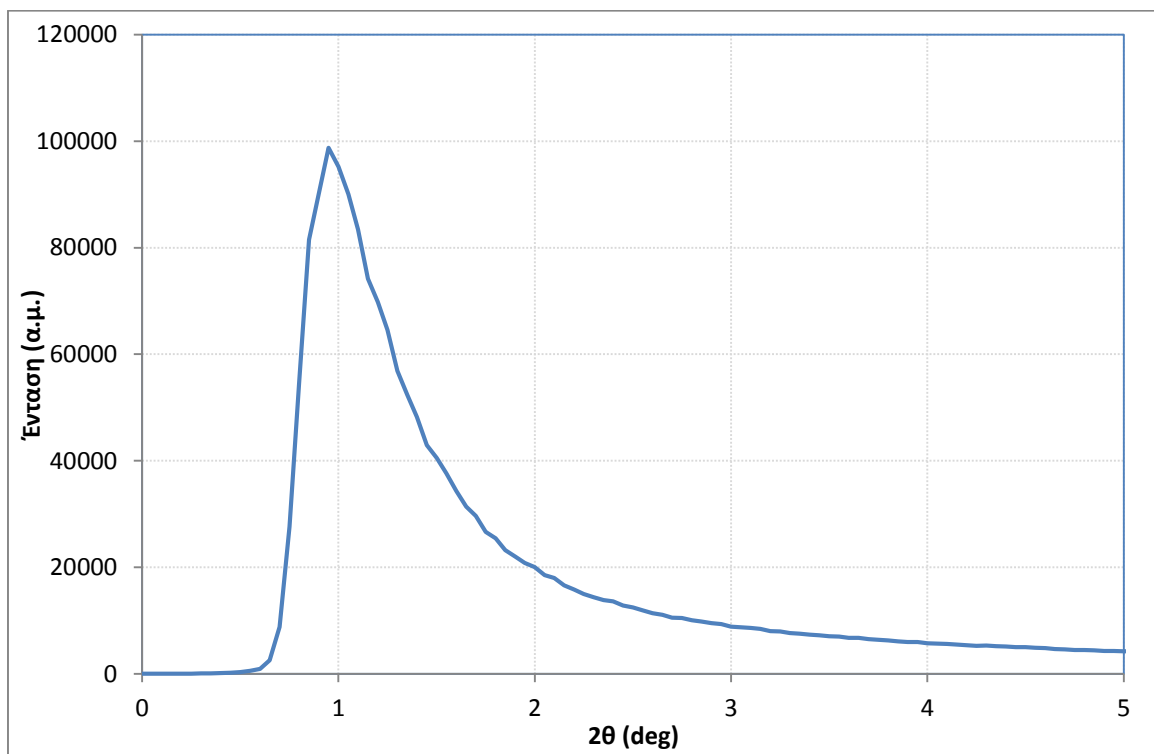
Το διάγραμμα PXRD του άνθρακα CA-10 για χαμηλές γωνίες εμφανίζεται στο Σχήμα 3-18.



Σχήμα 3-16: Ισόθερμος προσρόφησης από το δείγμα CA-10 που χρησιμοποιήθηκε.



Σχήμα 3-17: Κατανομή μεγεθών πόρων του δείγματος CA-10.



Σχήμα 3-18: Διάγραμμα PXRD της ανθρακικής μήτρας CA-10 σε χαμηλές γωνίες.

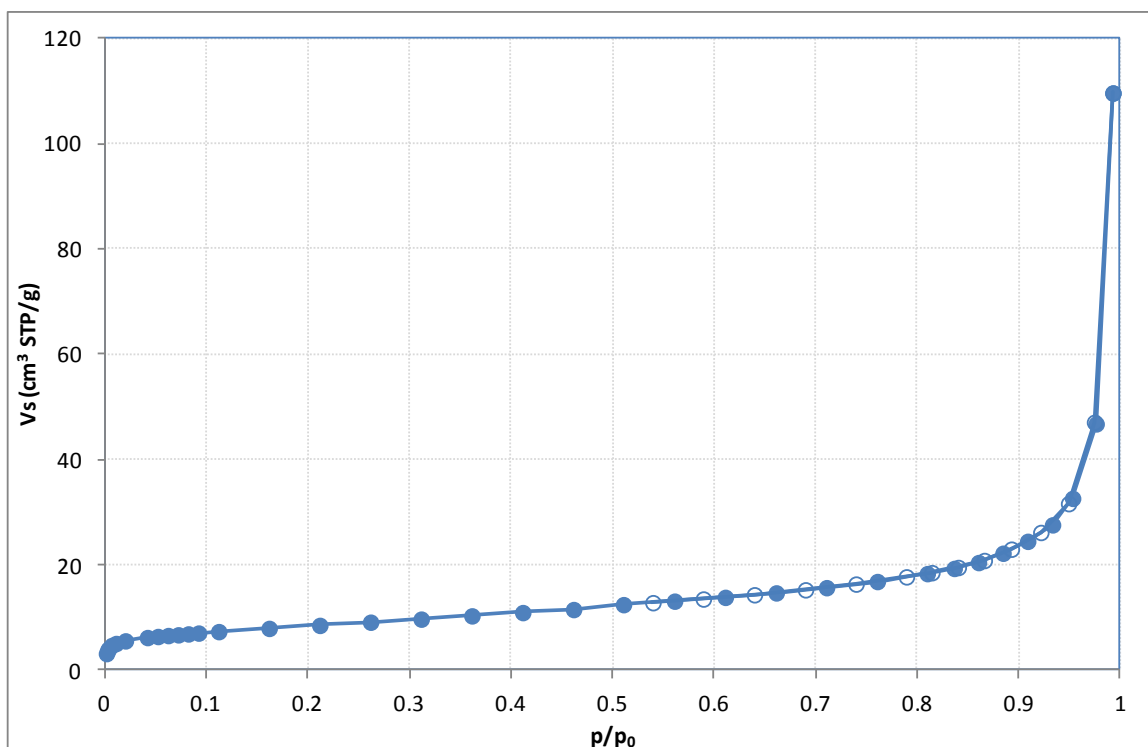
3.6 Μη πορώδες ανθρακικό υλικό ανθρακικών δίσκων (Carbon Disks - CD)

Το ανθρακικό υλικό ανθρακικών δίσκων (Carbon disks με συντομογραφία CD) παρασκευάζεται από την εταιρία N-Tec (Norway). Το υλικό παρουσιάζει αμελητέο όγκο πορώδους και χρησιμοποιήθηκε για τον εντοπισμό πιθανής καταλυτικής δράσης του άνθρακα σε σύνθετα με ευτηκτικά μείγματα βοροϋδριδίων (βλ. Κεφάλαιο 5). Πριν το χαρακτηρισμό και τη χρήση υπέστη δευτερεύουσα θερμική κατεργασία, όμοια με τους υπόλοιπους άνθρακες.

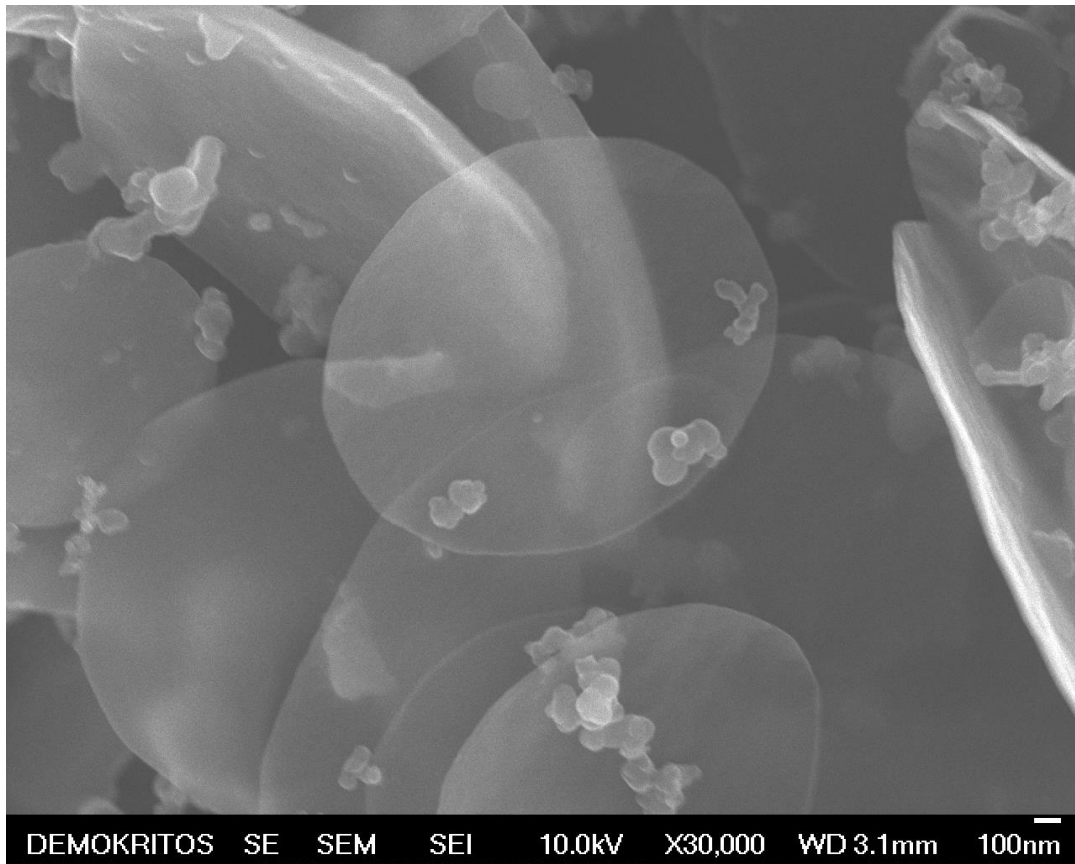
Χαρακτηρισμός του άνθρακα CD

Η ισόθερμος προσρόφησης αζώτου σε 77 K του άνθρακα CD εμφανίζεται στο Σχήμα 3-19. Η ισόθερμος είναι τύπου II (και υποδηλώνει μη πορώδες υλικό με πολύ μικρή επιφάνεια ενώ σε υψηλή σχετική πίεση εμφανίζεται το φαινόμενο της πολυστρωματικής ρόφησης σε ελεύθερη επιφάνεια. Η επιφάνεια BET του υλικού είναι πολύ μικρή (~30 m²/g) και ο όγκος πόρων μηδενικός.

Στο Σχήμα 3-20 φαίνεται εικόνα μικροσκοπίας του άνθρακα από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.



Σχήμα 3-19: Ισόθερμος προσρόφησης από το δείγμα άνθρακα CD.

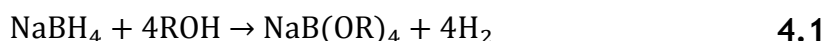


Σχήμα 3-20: Εικόνα μικροσκοπίας από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης του δείγματος CD.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. Εμποτισμός πορωδών ανθράκων με χρήση διαλυμάτων

Η πρώτη προσέγγιση παρασκευής σύνθετων υλικών αφορούσε στον εμποτισμό των σύμπλοκων υδριδίων στους πόρους ανθρακικών μητρών με χρήση υγρών διαλυμάτων. Η αντίστοιχη διαδικασία αποτελείται από τα εξής στάδια: (α) συγκεκριμένη ποσότητα της ανθρακικής μήτρας αναμιγνύεται με διάλυμα των σύμπλοκων υδριδίων σε κατάλληλους διαλύτες, (β) μετά την απομάκρυνση του διαλύτη μέσω κατάλληλης κατεργασίας, αναμένεται τα σύμπλοκα υδρίδια να έχουν εμποτίσει τους πόρους.

Οι διαλύτες επιλέχθηκαν σε κάθε περίπτωση με το κριτήριο να είναι απρωτικοί και να είναι δυνατό να ληφθεί άνυδρη μορφή τους. Σε πρωτικούς διαλύτες τα υδρίδια αφυδρογονώνονται, για παράδειγμα, το NaBH_4 διαλυτολύεται σύμφωνα με το σχήμα (Santos and Sequeira, 2011):



όπου R-OH είναι π.χ. αιθανόλη ή μεθανόλη. Οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν κατά κύριο λόγο ήταν η υγροποιημένη αμμωνία στους -78°C και η άνυδρη αιθυλενοδιαμίνη ($\text{H}_2\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$), ενώ δοκιμάστηκαν επίσης anhydrous diglyme (Kanth and Brown, 2000), άνυδρο τετραϋδροφουράνιο ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$) (Sun, Liu, Jia, et al., 2012), και άνυδρος διαιθυλαιθέρας ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$) (Nielsen et al., 2011).

Η ποσότητα του βοροϋδριδίου που επιλεγόταν για τη σύνθεση κάθε δείγματος υπολογιζόταν με βάση την πυκνότητά του και σε σχέση με την αντίστοιχη ποσότητα της ανθρακικής μήτρας, στοχεύοντας στην πλήρωση συγκεκριμένου ποσοστού (το οποίο αναφέρεται ως "Πλήρωση %" στους πίνακες αποτελεσμάτων) του διαθέσιμου όγκου του πορώδους (TPV, Total Pore Volume) της μήτρας.

Οι πυκνότητες που χρησιμοποιήθηκαν για τα βοροϋδρίδια προέρχονται από πηγές της βιβλιογραφίας και είναι οι εξής:

	NaBH_4	$\text{Mg(BH}_4)_2$	$\text{Ca(BH}_4)_2$	LiBH_4
d (g/cm ³)	1.07	0.81	1.07	0.66

Οι πυκνότητες για την περίπτωση των μειγμάτων υπολογίστηκαν ως εξής: Με γνωστές τις ποσότητες m_1 , m_2 σε g του κάθε συστατικού (απλού υδριδίου) που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή του μείγματος, η πυκνότητα αυτού, d_{mix} , υπολογίστηκε ως: $d_{mix}=(m_1+m_2)/(V_1+V_2)$, όπου V_1 , V_2 οι όγκοι κάθε συστατικού σε cm^3 , όπως προκύπτουν από τις αντίστοιχες επιμέρους πυκνότητες. Με τον τρόπο αυτό υπολογίστηκαν οι πυκνότητες των ακόλουθων μειγμάτων :

	LiBH₄ - Mg(BH₄)₂	LiBH₄ - Ca(BH₄)₂
d (g/cm³)	0.756	0.852

Πρέπει να σημειωθεί ότι στα αρχικά πειράματα που αφορούσαν το NaBH₄ χρησιμοποιήθηκαν ποσοστά πληρώσεως του TPV της τάξης του 20%, ώστε να μεγιστοποιηθεί η πιθανότητα να ροφηθεί όλη η ποσότητα του βοροϋδριδίου στους πόρους της ανθρακικής μήτρας. Στα περαιτέρω πειράματα το ποσοστό πλήρωσης % που χρησιμοποιήθηκε ήταν πιο υψηλό και έφτασε μέχρι το 70% του διαθέσιμου TPV.

Κωδικοποίηση των δειγμάτων στην εργασία

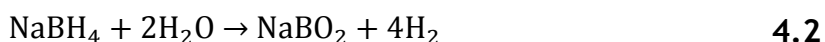
Για διευκόλυνση της αναφοράς στα δείγματα που αναπτύχθηκαν στην εργασία χρησιμοποιείται το εξής σχήμα: A/B + X + # (π.χ. A.2.3 ή B.2.4) όπου:

- Το A ή B υποδηλώνει, την βασική τεχνική εμποτισμού (A: με χρήση υγρών διαλυτών ή B: με χρήση τηγμάτων βοροϋδριδίων) .
- Το X είναι αριθμός (1-4) που υποδηλώνει το βοροϋδρίδιο ή μείγμα βοροϋδριδίων που χρησιμοποιείται:
 - A.1: Με χρήση NaBH₄
 - A.2: Με χρήση Ca(BH₄)₂
 - A.3: Με χρήση Mg(BH₄)₂
 - A.4: Με χρήση LiBH₄
 - B.1: Με χρήση LiBH₄-Ca(BH₄)₂
 - B.2: Με χρήση LiBH₄-Mg(BH₄)₂
- Το σύμβολο # είναι ο αύξων αριθμός του πειράματος με το συγκεκριμένο βοροϋδρίδιο ή μείγμα βοροϋδριδίων.

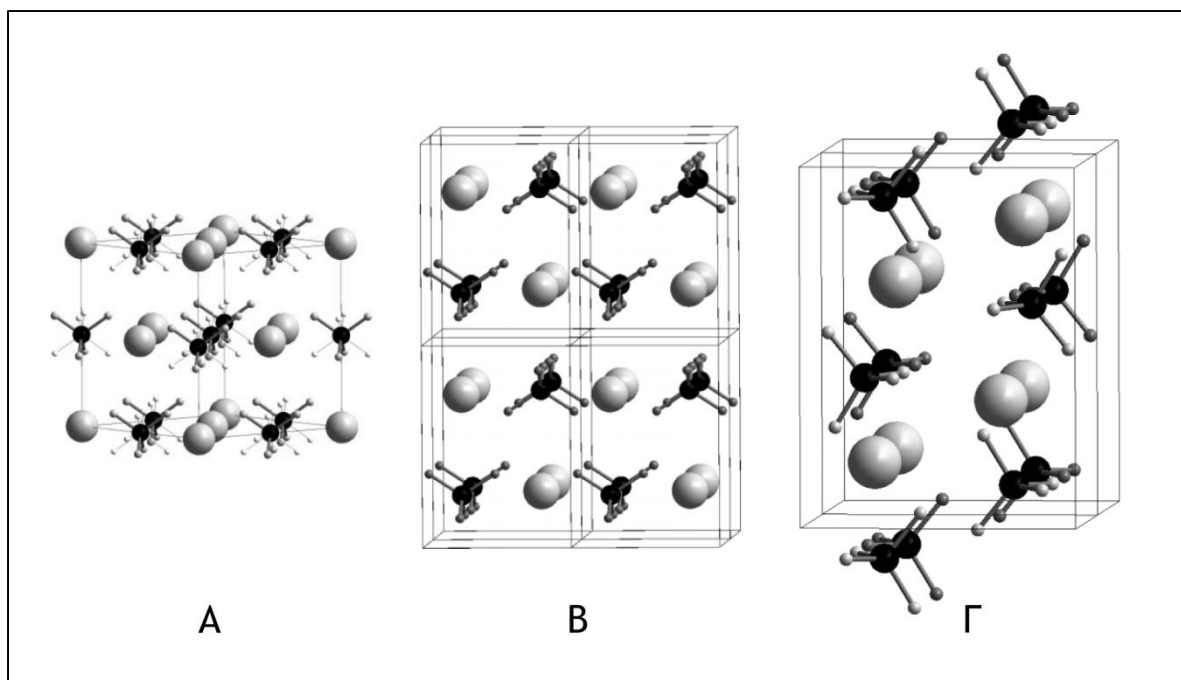
Επομένως το δείγμα B.2.3 είναι το τρίτο δείγμα στη σειρά δειγμάτων με χρήση μείγματος $\text{LiBH}_4\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$ και το δείγμα A.2.8 είναι το όγδοο δείγμα στη σειρά των δειγμάτων με $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$.

4.1 Εμποτισμός με βοροϋδρίδιο του νατρίου - NaBH_4

Το βοροϋδρίδιο του νατρίου χρησιμοποιείται ευρέως ως αναγωγικός παράγοντας στην οργανική χημεία λόγω της παραγωγής υδρογόνου κατά την υδρόλυσή του σύμφωνα με την Εξίσωση 4.2.:

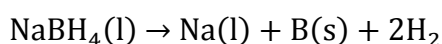


Σε κανονικές συνθήκες το NaBH_4 έχει κυβική δομή (Σχήμα 4-1, δομή A), ισομορφική με το NaCl , με ομάδα χώρου (space group) $Fm\bar{3}m$ (Fischer and Züttel, 2004). Με συμπίεση στα 6GPa το υλικό υφίσταται μεταβολή φάσης στην ομάδα χώρου $P4_2/nmc$ τετραγωνικής συμμετρίας (Σχήμα 4-1, δομή B) ενώ τελικά με συμπίεση πάνω από τα 9GPa συμβαίνει μετασχηματισμός σε ορθορομβική φάση $Pnma$ (Filinchuk et al., 2007) (Σχήμα 4-1, δομή Γ).



Σχήμα 4-1: Οι δομές των κρυστάλλων του NaBH_4 , προσαρμοσμένο από (Filinchuk et al., 2008)

Ενώ το βοροϋδρίδιο του νατρίου περιέχει ~10.6%κ.β. υδρογόνο, η υδρόλυσή του παράγει 21%κ.β. υδρογόνο, καθώς το 50% του παραγόμενου υδρογόνου προέρχεται από το νερό. Η αντίδραση είναι μη αντιστρέψιμη και για αυτό το λόγο η συγκεκριμένη επιλογή δεν θεωρείται (Santos and Sequeira, 2011) αποδεκτή για εφαρμογή σε τεχνολογίες υδρογόνου. Θερμικά είναι πολύ σταθερό ως τους ~500°C οπότε και θερμολύεται σύμφωνα με την **Εξίσωση 4.3**. Η αντίδραση είναι γνωστό ότι γίνεται σε παραπάνω από ένα στάδια (Urgnani et al., 2008).



4.3

Το βοροϋδρίδιο του νατρίου που χρησιμοποιήθηκε προήλθε από την εταιρία Aldrich και χρησιμοποιήθηκε χωρίς περαιτέρω καθαρισμό.

Στα πλαίσια της μελέτης της επίδρασης του νανο-περιορισμού του βοροϋδριδίου του νατρίου σε μήτρες, αναπτύχθηκε σειρά δειγμάτων που παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 4-1: Η σειρά δειγμάτων που αφορούν στο βοροϋδρίδιο του νατρίου και οι συνθήκες προετοιμασίας τους.

Κωδικός δείγματος	Άνθρακας	Διαλύτης	Πλήρωση % TPV	Περιγραφή
A.1.1	-----	-----	-----	NaBH ₄ σε σκόνη (bulk δείγμα)
A.1.2	-----	Υγροποιημένη αμμωνία	-----	NaBH ₄ διαλυμένο σε υγροπ. αμμωνία (blank)
A.1.3	CMK-3(A)	Άνυδρη αιθυλενο-διαμίνη	20%	NaBH ₄ σε μήτρα CMK-3 μέσω διάλυσης σε άνυδρη αιθυλενοδιαμίνη
A.1.4	CMK-3(A)	Υγροποιημένη αμμωνία	20%	NaBH ₄ σε μήτρα CMK-3 μέσω διάλυσης σε υγροπ. αμμωνία
A.1.5	CA-10	Άνυδρη αιθυλενο-διαμίνη	20%	NaBH ₄ σε μήτρα CA-10 μέσω διάλυσης σε άνυδρη αιθυλενοδιαμίνη
A.1.6	CA-10	Υγροποιημένη αμμωνία	40%	NaBH ₄ σε μήτρα CA-10 μέσω διάλυσης σε υγροπ. αμμωνία

Αρχικά μελετήθηκαν τα δύο βασικά δείγματα, βοροϋδρίδιο του νατρίου (bulk δείγμα) και βοροϋδρίδιο του νατρίου διαλυμένο σε υγροποιημένη αμμωνία χωρίς την προσθήκη ανθρακικής μήτρας (πείραμα ελέγχου, blank) ώστε να μελετηθεί η επίδραση του συγκεκριμένου διαλύτη. Επίσης, το NaBH_4 μελετήθηκε σε συνδυασμό με δύο ανθρακικές μήτρες (άνθρακας CMK-3 με μέσο μέγεθος πόρων 5.3nm και άνθρακας CA-10 με μέσο μέγεθος πόρων ~9.6nm) σε μια προσπάθεια να συγκριθεί η επίδραση του μέσου μεγέθους των πόρων. Επίσης, έγιναν απόπειρες να συγκριθούν δύο διαφορετικοί διαλύτες για την εισαγωγή του βοροϋδριδίου του νατρίου στην καθεμία από τις ανθρακικές μήτρες.

4.1.1 Ανθρακικές μήτρες

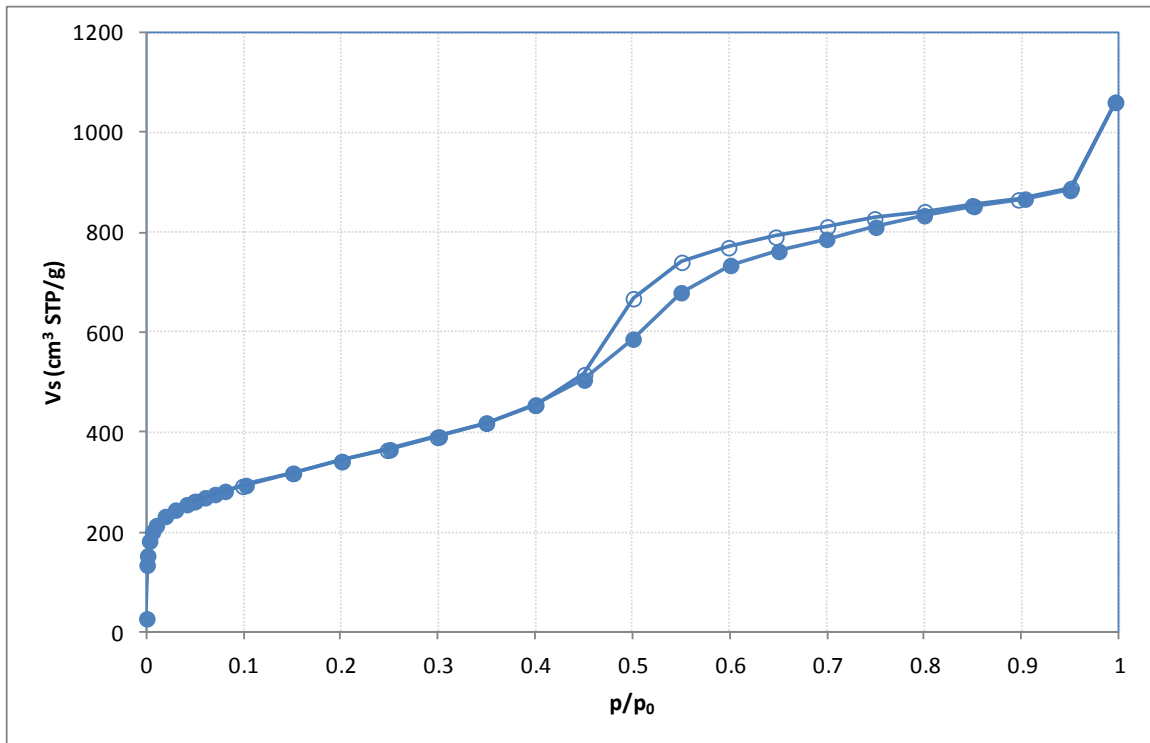
Για διευκόλυνση της παρουσίασης των αποτελεσμάτων για κάθε σύνθετο περιγράφονται αναλυτικά και οι ιδιότητες της ανθρακικής μήτρας που χρησιμοποιήθηκε στις αντίστοιχες συνθέσεις.

4.1.1.1 Μεσοπορώδης άνθρακας CMK-3(A)

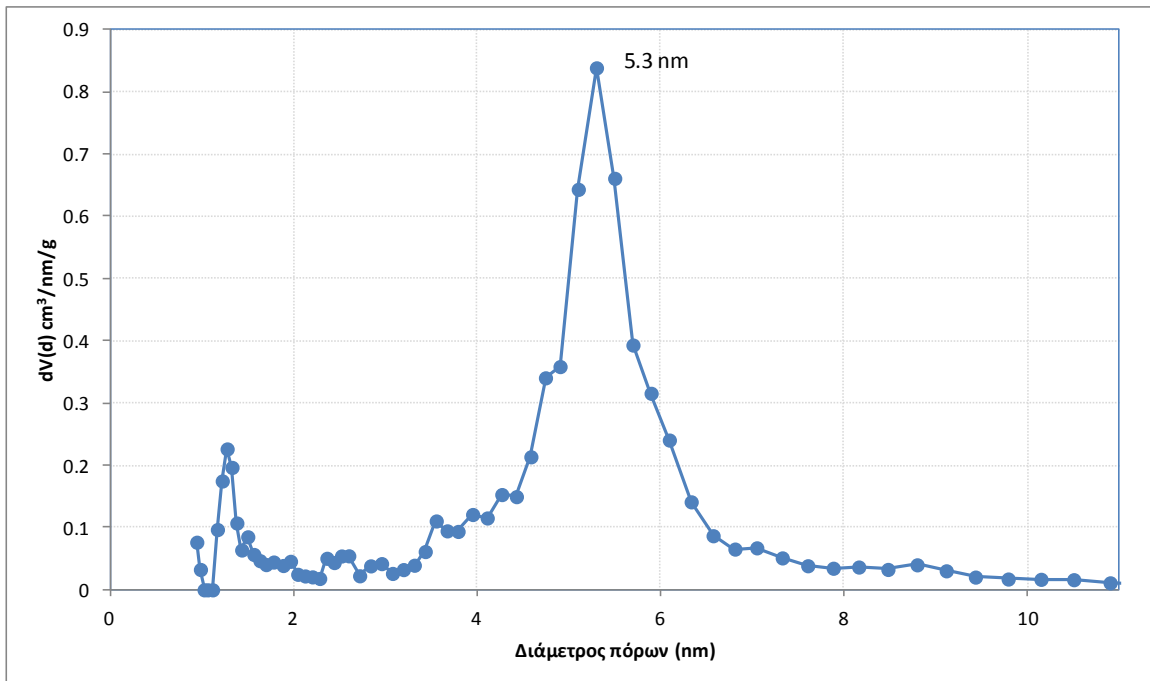
Το δείγμα CMK-3 που χρησιμοποιήθηκε στη σύνθεση των δειγμάτων του Πίνακα 4-1 είναι το CMK-3(A) που συντετέθη στο εργαστήριο. Κατόπιν της σύνθεσής του και πριν τη χρήση ο άνθρακας θερμάνθηκε στους 700°C υπό ροή Ar για 12 ώρες ώστε να αφαιρεθούν τυχόν επιφανειακές χημικές ομάδες που θα μπορούσαν να αντιδράσουν με το βοροϋδρίδιο.

Η ισόθερμος προσρόφησης αζώτου του δείγματος εμφανίζεται στο Σχήμα 4-2, ενώ η κατανομή μεγεθών των πόρων του εμφανίζεται στο Σχήμα 4-3. Τα χαρακτηριστικά πορώδους του άνθρακα που προκύπτουν από την ανάλυση των δεδομένων ρόφησης αζώτου συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα:

Άνθρακας	S_{BET} (m^2/g)	TPV (cm^3/g)	V_{micro} (cm^3/g)	V_{meso} (cm^3/g)	Διάμετρος πόρων (nm)
CMK-3(A)	1226	1.37	0.43	0.94	5.3



Σχήμα 4-2: Ισόθερμος προσρόφησης αζώτου του δείγματος άνθρακα CMK-3(A).



Σχήμα 4-3: Κατανομή μεγέθους πόρων του δείγματος άνθρακα CMK-3(A). Το μέσο μέγεθος πόρων είναι 5.3nm.

4.1.1.2 Μεσοπορώδης άνθρακας CA-10

Το δεύτερο δείγμα άνθρακα που χρησιμοποιήθηκε για το νανο-περιορισμό του βοροϋδριδίου του νατρίου είναι ο άνθρακας CA-10 με μέσο μέγεθος πόρων ~9.6nm. Τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του πορώδους του όπως προέκυψαν από την ισόθερμο ρόφησης αζώτου που ήδη παρουσιάστηκε στη παράγραφο 3.5, συγκεντρώνονται στο παρακάτω πίνακα:

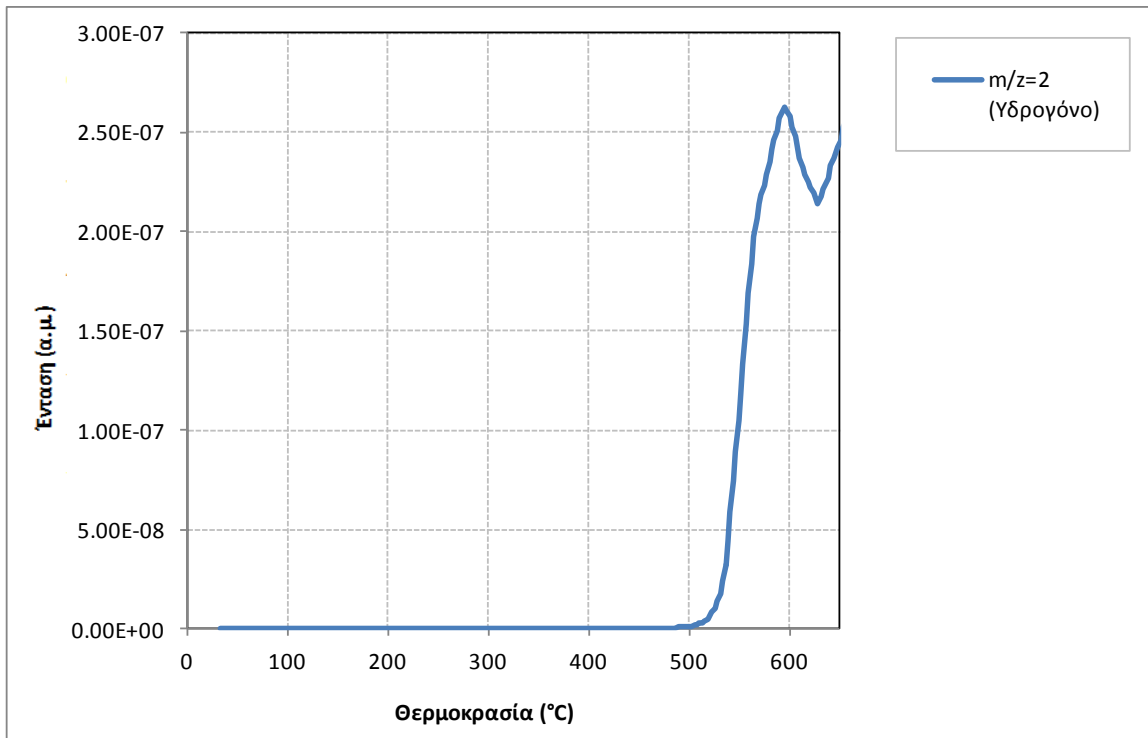
Άνθρακας	S _{BET} (m ² /g)	TPV (cm ³ /g)	V _{micro} (cm ³ /g)	V _{meso} (cm ³ /g)	Διάμετρος πόρων (nm)
CA-10	756	0.78	0.30	0.48	~9.6

4.1.2 Πειραματικά αποτελέσματα

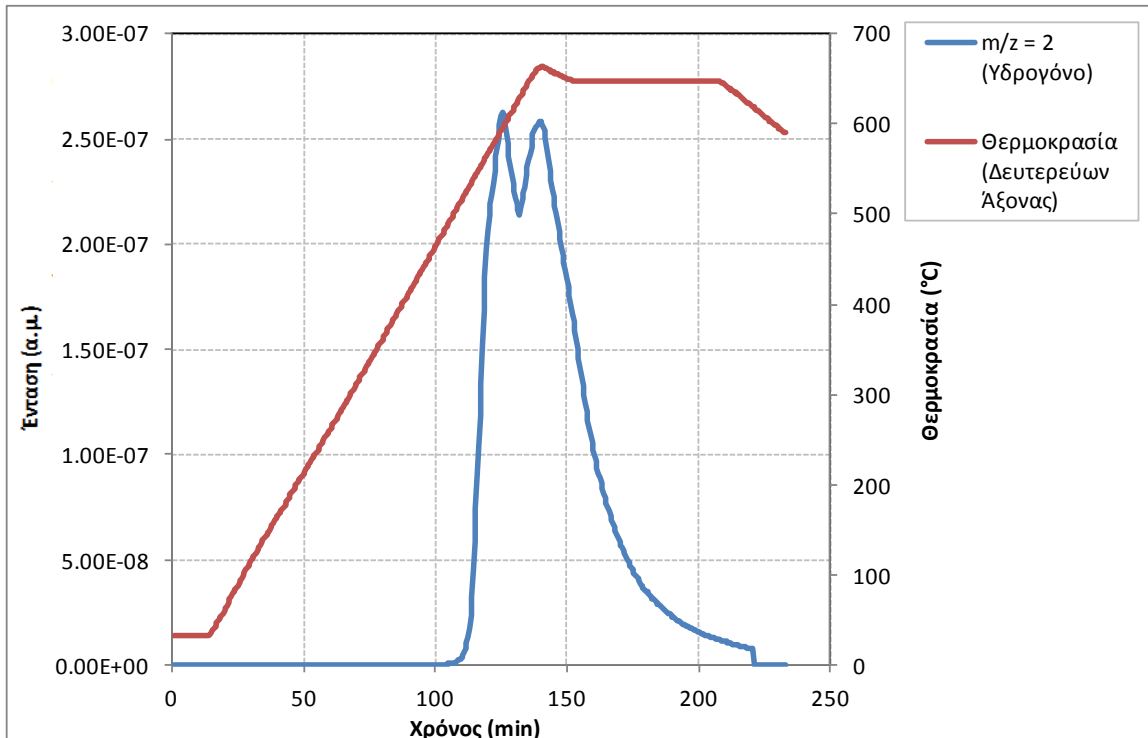
4.1.2.1 Καθαρό βοροϋδρίδιο και δείγμα ελέγχου

Το προφίλ εκρόφησης υδρογόνου από το καθαρό NaBH₄ (δείγμα A.1.1) όπως καταγράφηκε από τον φασματογράφο μάζας εμφανίζεται στο **Σχήμα 4-4**. Σύμφωνα με τα αναμενόμενα από τη βιβλιογραφία (Urgnani et al., 2008), το δείγμα δεν παράγει υδρογόνο πριν τους 500°C. Η πρώτη κορυφή έχει κέντρο στους 592°C περίπου, ενώ το γεγονός ότι εμφανίζονται δύο κορυφές μέχρι τους 650°C είναι ένδειξη του ότι η αντίδραση θερμόλυσης δεν γίνεται σε ένα στάδιο. Με παρατεταμένη θέρμανση στους 650°C δεν παρατηρείται τρίτη κορυφή, αλλά το σήμα του υδρογόνου ελαττώνεται αργά μέχρι να μηδενιστεί, όπως φαίνεται στο **Σχήμα 4-5**, το οποίο δείχνει την εξέλιξη του σήματος υδρογόνου σε σχέση με τον χρόνο, ενώ η θερμοκρασία εμφανίζεται στον δευτερεύοντα άξονα.

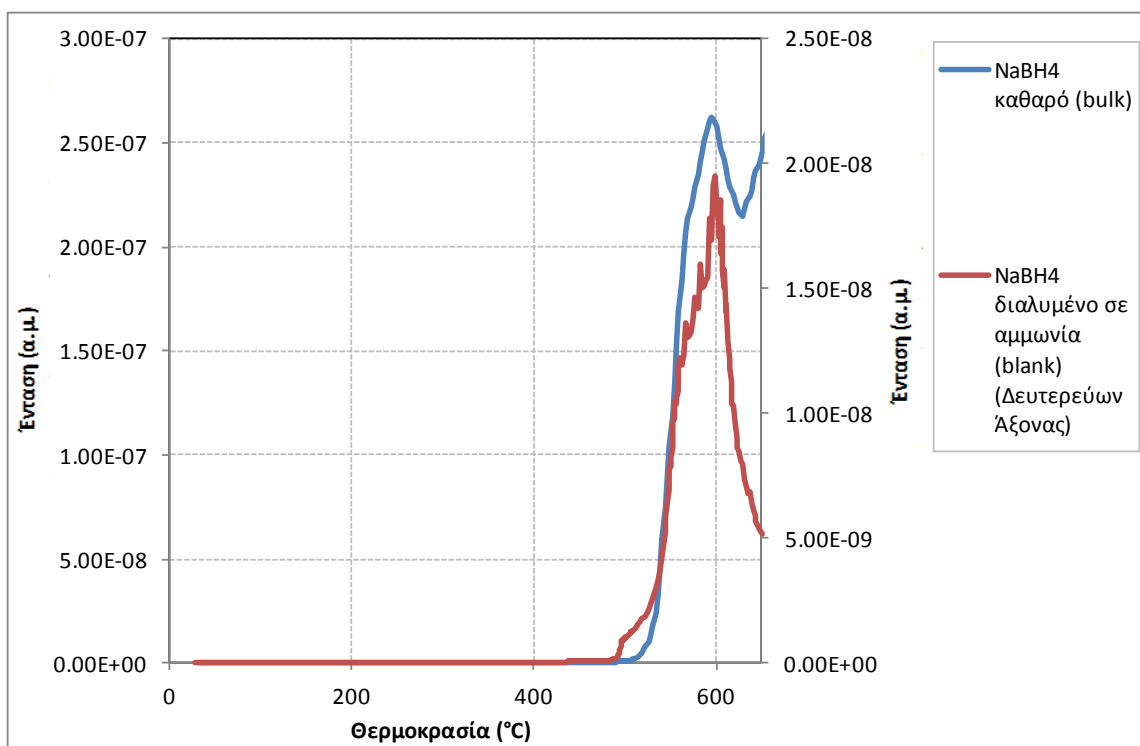
Παρακάτω γίνεται η σύγκριση του καθαρού βοροϋδριδίου του νατρίου (δείγμα A.1.1, bulk δείγμα) με το δείγμα όπου το βοροϋδρίδιο του νατρίου έχει υποστεί διάλυση με υγροποιημένη αμμωνία χωρίς την παρουσία άνθρακα (δείγμα A.1.2, blank δείγμα), για να διαπιστωθεί η επίδραση της διάλυσης με αμμωνία στο προφίλ αφυδρογόνωσης της καθαρής ένωσης. Τα σήματα υδρογόνου για αυτά τα δύο δείγματα φαίνονται στο **Σχήμα 4-6**.



Σχήμα 4-4: Προφίλ εκρόφησης από το βοροϋδρίδιο NaBH_4 (δείγμα A.1.1) για τον λόγο $m/z=2$ (υδρογόνο).



Σχήμα 4-5: Εξέλιξη του σήματος $m/z=2$ σε σχέση με το χρόνο για το βοροϋδρίδιο NaBH_4 (δείγμα A.1.1).

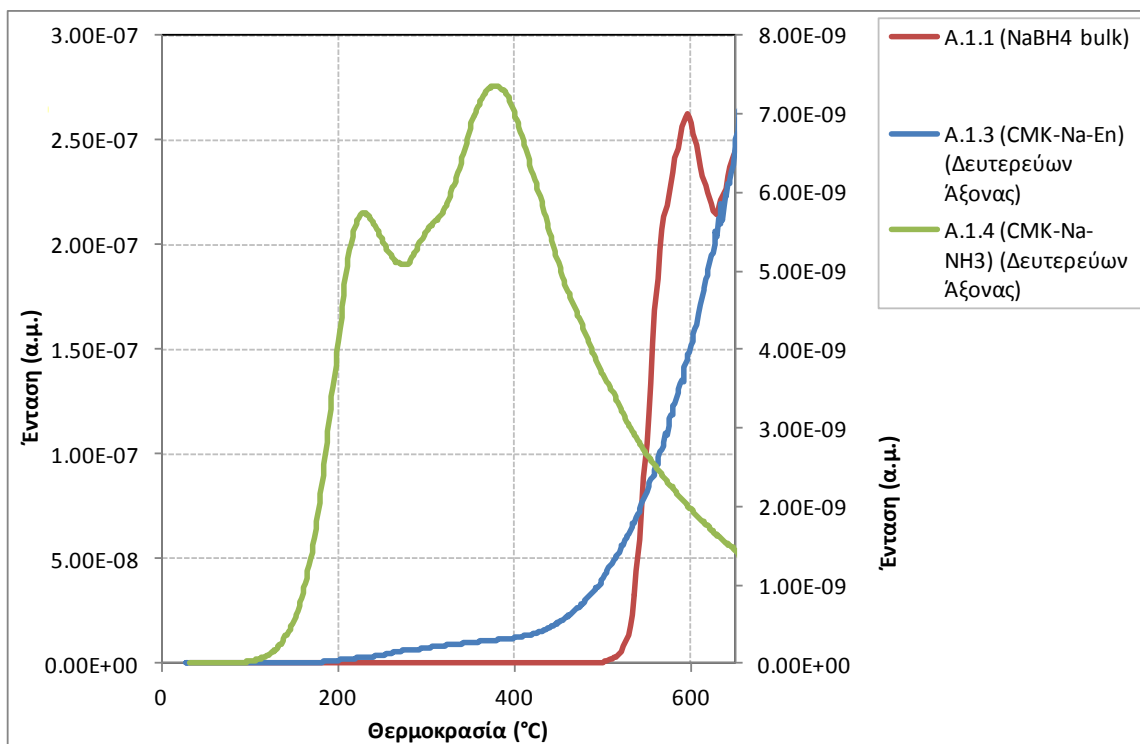


Σχήμα 4-6: Σήματα υδρογόνου για τα δείγματα A.1.1 και A.1.2.

Είναι προφανές ότι η διάλυση σε αμμωνία έχει κάποια επίδραση στο προφίλ αφυδρογόνωσης της καθαρής ένωσης. Η απαρχή της εκρόφησης μετακινείται κατά 12°C περίπου (από ~505°C στο καθαρό υλικό στους ~493°C στο blank δείγμα) ενώ η πρώτη κορυφή εκρόφησης της καθαρής ένωσης μετακινείται ελάχιστα (από τους ~593°C στους ~599°C). Το πιο σημαντικό είναι ότι η δεύτερη κορυφή εκρόφησης εξαφανίζεται εντελώς γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η διάλυση με αμμωνία πιθανώς επιδρά στο μηχανισμό της αντίδρασης αφυδρογόνωσης του NaBH_4 .

4.1.2.2 Σύνθετα με χρήση ίδιας ανθρακικής μήτρας και δυο διαλυτών

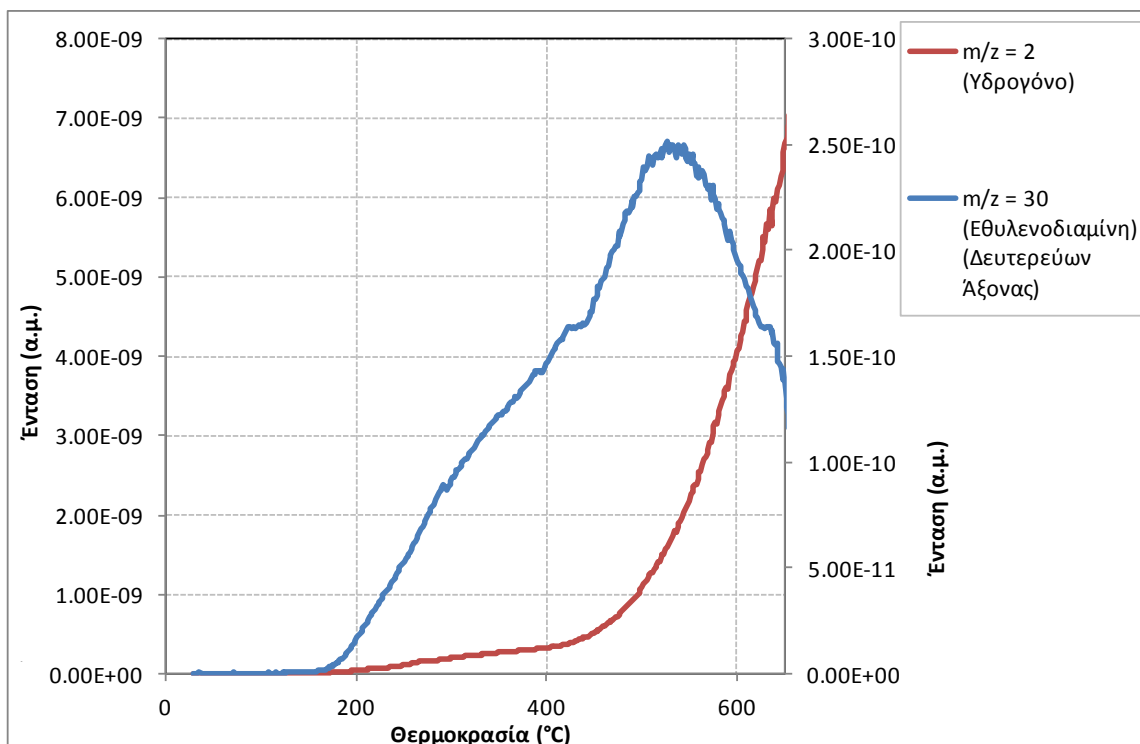
Οι διαθέσιμοι διαλύτες για την εισαγωγή του NaBH_4 σε πόρους ανθρακικής μήτρας ήταν η άνυδρη αιθυλενοδιαμίνη και η υγροποιημένη αμμωνία. Προκειμένου να διαπιστωθεί ποιος διαλύτης είναι πιο κατάλληλος, παρασκευάστηκαν ζευγάρια δειγμάτων με χρήση της ίδιας ανθρακικής μήτρας και διαφορετικών διαλυτών. Το πρώτο ζευγάρι (δείγματα A.1.3 και A.1.4) παρασκευάστηκε με χρήση της ανθρακικής μήτρας CMK-3. Τα προφίλ εκρόφησης από τα δύο σύνθετα με τον άνθρακα CMK-3 σε σύγκριση με εκείνο του bulk δείγματος εμφανίζονται στο **Σχήμα 4-7**.



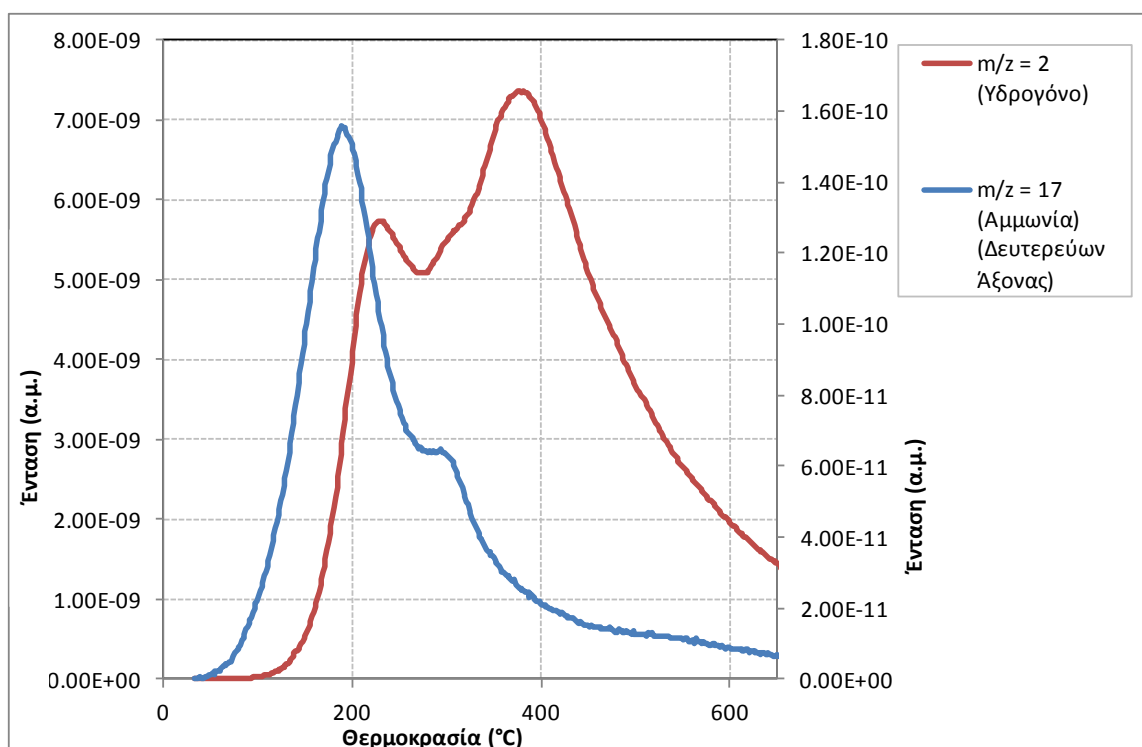
Σχήμα 4-7: Προφίλ εκρόφησης των σύνθετων με τον άνθρακα CMK-3(A) με χρήση δύο διαλυτών, σε σύγκριση με το προφίλ του bulk δείγματος.

Το σύνθετο υλικό με άνθρακα CMK-3 με διαλύτη αιθυλενοδιαμίνη (δείγμα A.1.3) αρχίζει να απελευθερώνει υδρογόνο από τη θερμοκρασία των 200 °C περίπου ενώ η μοναδική κορυφή εκρόφησης που παρουσιάζει συμπίπτει με τη δεύτερη κορυφή του bulk δείγματος, και εμφανίζεται τη στιγμή που η θερμοκρασία μεγιστοποιείται. Η μεγαλύτερη ποσότητα που τελικά απελευθερώνεται απαιτεί θερμοκρασίες άνω των 400 °C, επομένως παρατηρείται μια σημαντική μετατόπιση της θερμοκρασίας έναρξης εκρόφησης υδρογόνου αλλά αφορά σε μικρό τμήμα της διαθέσιμης ποσότητας υδρογόνου. Η αιθυλενοδιαμίνη δεν συνεισφέρει στο σήμα του υδρογόνου αλλά όπως φαίνεται στο **Σχήμα 4-8** ο διαλύτης είναι παρών στο δείγμα.

Το δείγμα A.1.4 με άνθρακα CMK-3 και διαλύτη υγροποιημένη αμμωνία παρουσιάζει σημαντική διαφοροποίηση από το bulk υλικό ως προς την απελευθέρωση υδρογόνου. Η εκρόφηση υδρογόνου ξεκινά πριν από τους 100 °C και εμφανίζει δύο κορυφές, στους 235 °C και 380 °C περίπου και αποτελεί ισχυρή ένδειξη της βελτίωσης της κινητικής αφυδρογόνωσης μετά το νανο-περιορισμό. Ο διαλύτης είναι παρών στο δείγμα, όπως φαίνεται από το **Σχήμα 4-9**.

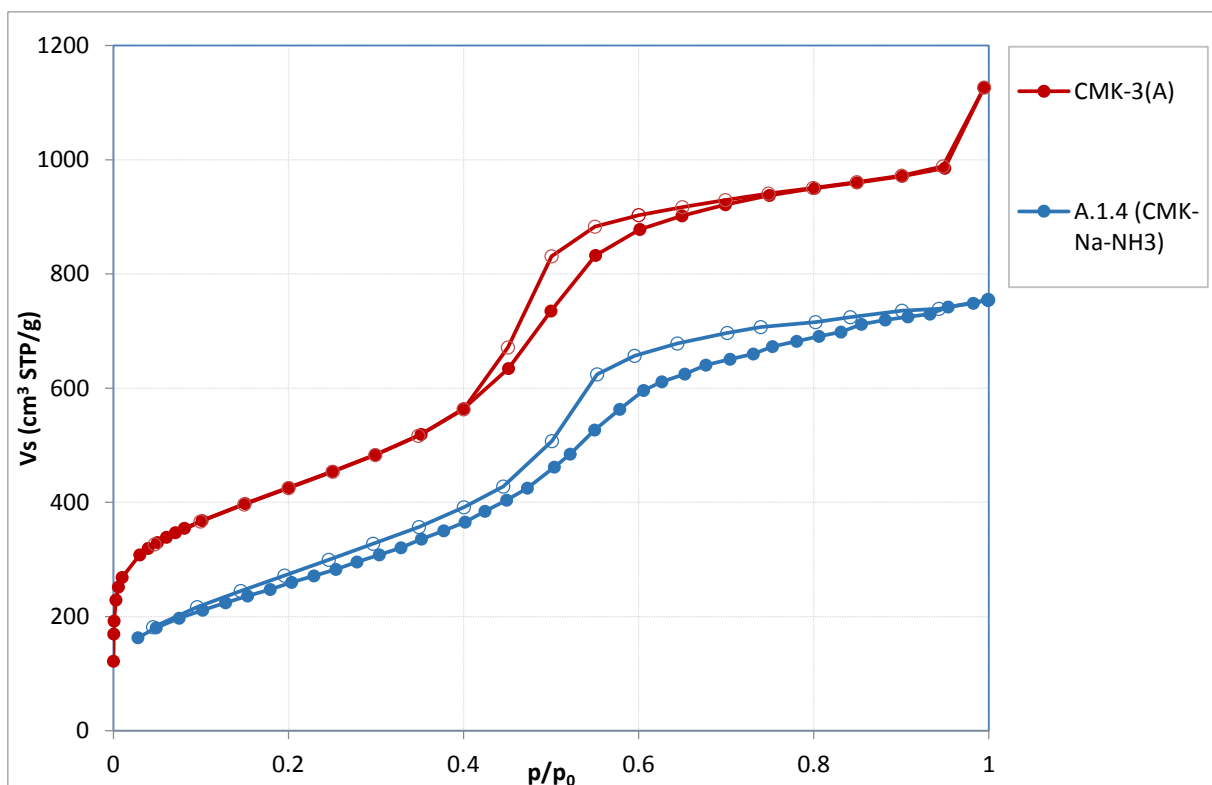


Σχήμα 4-8: Προφίλ εκρόφησης υδρογόνου και αιθυλενοδιαμίνης στο δείγμα A.1.3



Σχήμα 4-9: Προφίλ εκρόφησης υδρογόνου και αμμωνίας στο δείγμα A.1.4

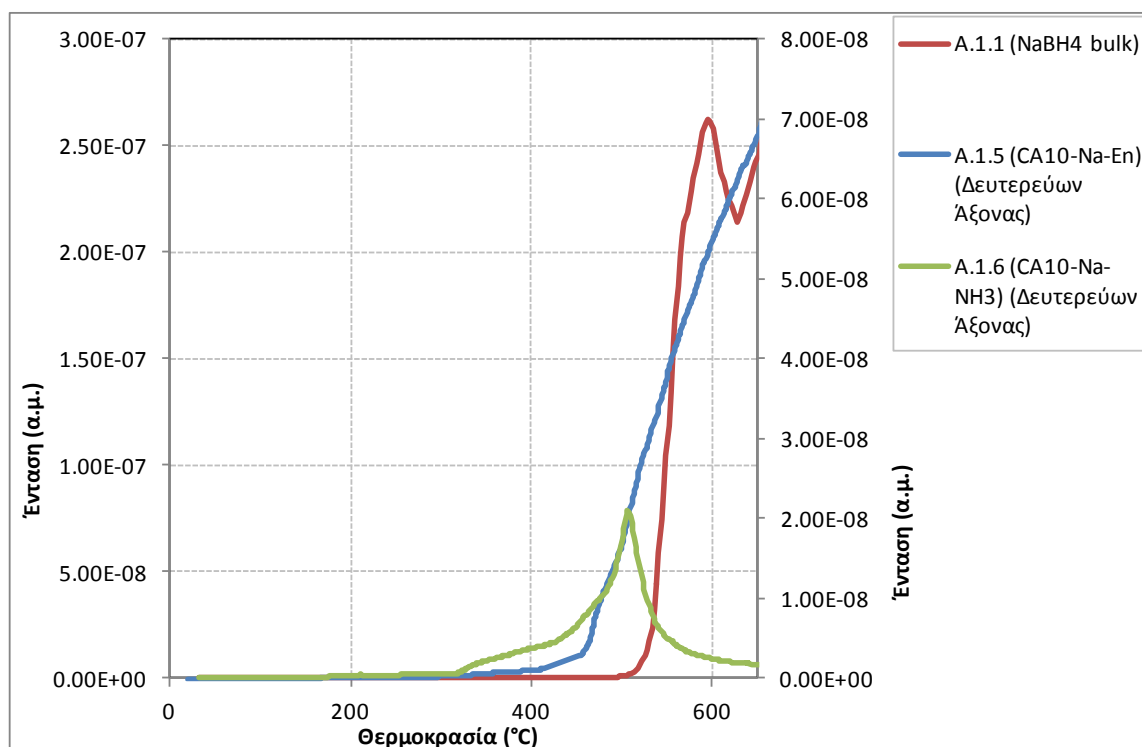
Η ισόθερμος προσρόφησης του δείγματος με άνθρακα CMK-3(A) και διαλύτη υγρή αμμωνία (δείγμα A.1.4) εμφανίζεται στο Σχήμα 4-10, ανηγμένη ως προς τη μάζα του ανθρακικού υλικού. Μετά τον εμποτισμό με το διάλυμα του NaBH_4 , η διαθέσιμη ειδική επιφάνεια του άνθρακα μειώθηκε από $1520\text{m}^2/\text{g}$ σε $980\text{m}^2/\text{g}$ που αντιστοιχεί σε μείωση 35.5% και ο διαθέσιμος όγκος του πορώδους μειώθηκε από $1.49\text{cm}^3/\text{g}$ σε $1.15\text{cm}^3/\text{g}$ που αντιστοιχεί σε μείωση 22.8%, πολύ κοντά δηλαδή στην αναμενόμενη τιμή του 20%. Το σχήμα της ισοθέρμου διατηρείται και άρα ποιοτικά και η κατανομή μεγεθών πόρων παραμένει η ίδια. Σημειώνεται σε αυτό το σημείο ότι δείγματα άνθρακα CMK-3 τα οποία υπέστησαν την ίδια κατεργασία με υγροποιημένη αμμωνία απουσία βοροϋδριδίου διατηρούν πλήρως την ειδική επιφάνεια και τον όγκο πορώδους τους. Οι αλλαγές που παρατηρήθηκαν μετά την κατεργασία με υγροποιημένη αμμωνία έχουν αναφερθεί επανειλημμένα και στη βιβλιογραφία (Fichtner et al., 2009), (Liu et al., 2010) και είναι ενδεικτικές της εισαγωγής του βοροϋδριδίου στον κενό όγκο του πορώδους της ανθρακικής μήτρας.



Σχήμα 4-10: Ισόθερμος προσρόφησης του σύνθετου με άνθρακα CMK-3 και διαλύτη υγροποιημένη αμμωνία (δείγμα A.1.4) σε σχέση με την ισόθερμο προσρόφησης του καθαρού άνθρακα CMK-3(A).

Τα προφίλ εκρόφησης από τα σύνθετα με τον άνθρακα CA-10 με χρήση δύο διαλυτών σε σύγκριση με εκείνο του bulk δείγματος εμφανίζονται στο Σχήμα 4-11. Το σύνθετο A.1.5 με χρήση αιθυλενοδιαμίνης αρχίζει να απελευθερώνει υδρογόνο από τη θερμοκρασία των 300°C περίπου με το σήμα του υδρογόνου να αυξάνεται σταθερά με την αύξηση της θερμοκρασίας καταλήγοντας σε μία μοναδική κορυφή τη στιγμή που η θερμοκρασία φτάνει στο μέγιστό της (στους 654°C περίπου) και πριν αρχίσει να σταθεροποιείται.

Το σύνθετο A.1.6 με χρήση υγροποιημένης αμμωνίας παρουσιάζει ποιοτικά μεγάλη διαφορά, τόσο με το σύνθετο με χρήση αιθυλενοδιαμίνης όσο και με το bulk βοροϋδρίδιο. Η απαρχή παραγωγής υδρογόνου είναι στους 300°C και η μέγιστη παραγωγή υδρογόνου σημειώνεται στους 510°C.



Σχήμα 4-11: Προφίλ εκρόφησης των σύνθετων με τον άνθρακα CA-10 με χρήση δύο διαλυτών, σε σύγκριση με το προφίλ του bulk δείγματος.

4.1.3 Συνοπτική αποτίμηση των σύνθετων με NaBH₄

Το πρώτο σημαντικό συμπέρασμα που μπορεί να εξαχθεί από αυτή την προκαταρκτική μελέτη εισαγωγής του NaBH₄ σε ανθρακικές μήτρες είναι ότι η αιθυλενοδιαμίνη δε βοηθάει σημαντικά την εισαγωγή του συγκεκριμένου βοροϋδριδίου στους πόρους. Τα προφίλ αφυδρογόνωσης των δειγμάτων A.1.3 και A.1.5 (στο Σχήμα 4-8 και Σχήμα 4-11 αντίστοιχα) είναι ποιοτικά όμοια, με εξαίρεση

μια διαφορά στη θερμοκρασία απαρχής (~200°C και ~300°C αντίστοιχα), διότι εφόσον το βοροϋδρίδιο δεν έχει εισαχθεί επιτυχημένα στους πόρους, η κατανομή πόρων του άνθρακα που χρησιμοποιείται δεν επηρεάζει σημαντικά το τελικό προφίλ αφυδρογόνωσης.

Η διάλυση του βοροϋδριδίου από την αιθυλενοδιαμίνη μεταβάλλει το προφίλ αφυδρογόνωσης του βοροϋδριδίου με τον ίδιο τρόπο στα δύο αυτά δείγματα, με μεταβολή της θερμοκρασίας απαρχής και με την εμφάνιση μίας κορυφής τη στιγμή που η θερμοκρασία του δείγματος φτάνει στη μέγιστη τιμή της. Μια υπόθεση που μπορεί να γίνει για τη διαφορά της θερμοκρασίας απαρχής είναι ότι η παρουσία των πιο μεγάλων πόρων στην περίπτωση του άνθρακα CMK-3 βοήθησε την εισαγωγή κάποιας μικρής ποσότητας του βοροϋδριδίου στους πόρους και αυτή η μικρή ποσότητα είναι που εμφανίζει την κινητική αυτή βελτίωση.

Στα σύνθετα με υδροποιημένη αμμωνία παρατηρήθηκαν πολύ σημαντικές ποιοτικές διαφορές από το καθαρό βοροϋδρίδιο. Στην περίπτωση του άνθρακα CMK-3 (δείγμα A.1.4) το προφίλ εκρόφησης υδρογόνου μεταβάλλεται τελείως και αποτελεί ισχυρή ένδειξη της επίδρασης του περιορισμού σε ανθρακικές μήτρες στη θερμοδυναμική της αφυδρογόνωσης του NaBH₄. Στην περίπτωση του δείγματος A.1.6 με άνθρακα CA-10, παρατηρήθηκε πολύ μικρότερη κινητική βελτίωση και επιπλέον μειωμένη επίδοση στην απόδοση υδρογόνου. Οι μεγαλύτεροι πόροι του CA-10 σε σχέση με του CMK-3 αναμένεται να έχουν μικρότερη επίδραση στις κινητικές απελευθέρωσης υδρογόνου. Οι μειωμένες επιδόσεις εμφανίζονται και σε άλλα δείγματα με άνθρακα CA-10 (βλ. παράγραφο 4.2.2.2) και είναι πιθανώς ένδειξη του ότι το εκτεταμένο δίκτυο του άνθρακα δεν είναι προσβάσιμο στο διαλυτοποιημένο βοροϋδρίδιο με αποτέλεσμα να έχει εμποτιστεί σημαντικά μικρότερη ποσότητα στους πόρους της μήτρας από το αναμενόμενο, οπότε και υπερεκτιμάται η αναμενόμενη ποσότητα.

Για το σύνολο των δειγμάτων φαίνεται ότι εκτός από την περίπτωση του δείγματος A.1.4, οι βελτιώσεις που παρατηρούνται, είναι σημαντικές αλλά τελικά οι θερμοκρασίες που απαιτούνται για την αφυδρογόνωση, αν και μειωμένες, εξακολουθούν να είναι πολύ υψηλές για πρακτική εφαρμογή. Το δείγμα A.1.4 παρουσιάζει αξιόλογη βελτίωση της θερμοδυναμικής αφυδρογόνωσης, αλλά σημαντικό πρόβλημα είναι η παρουσία της αμμωνίας στο τελικό δείγμα.

Ένα ακόμα σημείο που αξίζει να τονιστεί είναι η φαινόμενη μείωση της απόδοσης σε υδρογόνο των περισσότερων σύνθετων σε σχέση με το bulk δείγμα, όπως προκύπτει

από τις μειωμένες εντάσεις του ρεύματος ιονισμού. Οι εκτιμήσεις για τις σχετικές αποδόσεις, όπου το 100% είναι το καθαρό (bulk) βοροϋδρίδιο, εμφανίζονται στον παρακάτω πίνακα:

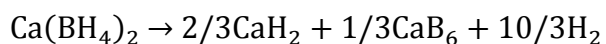
Δείγμα	A.1.1	A.1.2	A.1.3	A.1.4	A.1.5	A.1.6
Σχετική απόδοση υδρογόνου	100%	4.98%	7.31%	7.35%	102.69%	6.46%

Από τον πίνακα προκύπτει ότι για την πλειονότητα των δειγμάτων η απόδοση υδρογόνου έπεσε στο 5%-10% σε σχέση με το αρχικό δείγμα, ακόμα και στην περίπτωση του A.1.6 το οποίο υπενθυμίζεται ότι έπρεπε θεωρητικά να περιέχει διπλάσια ποσότητα NaBH_4 σε σχέση με το A.1.5, ήτοι 40% του TPV. Πιθανές αιτίες είναι η μη επαρκής καθαρότητα των glovebox που χρησιμοποιήθηκαν (ένα για την προετοιμασία για τη σύνθεση του σύνθετου και διαφορετικό για τη προετοιμασία του δείγματος για τη μέτρηση), ή κατά τα άλλα κακός χειρισμός των δειγμάτων και δειγματοφορέων κατά τη σύνθεση και μέτρηση των δειγμάτων. Για το αποτέλεσμα του δείγματος A.1.5 η πιο πιθανή εξήγηση είναι σφάλμα στη ζύγιση του δείγματος κατά τη μέτρηση που οδηγεί σε λανθασμένη εκτίμηση της ποσότητας υδρογόνου που απελευθερώθηκε.

4.2 Εμποτισμός με βοροϋδρίδιο του ασβεστίου - $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$

Η αξιοποίηση του βοροϋδριδίου του ασβεστίου ως υλικό αποθήκευσης υδρογόνου αποτέλεσε από την αρχή αντικείμενο έντονης μελέτης (Miwa et al., 2006; Pinkerton and Meyer, 2008) λόγω της υψηλής θεωρητικής του περιεκτικότητας σε υδρογόνο (11.6% κ.β.).

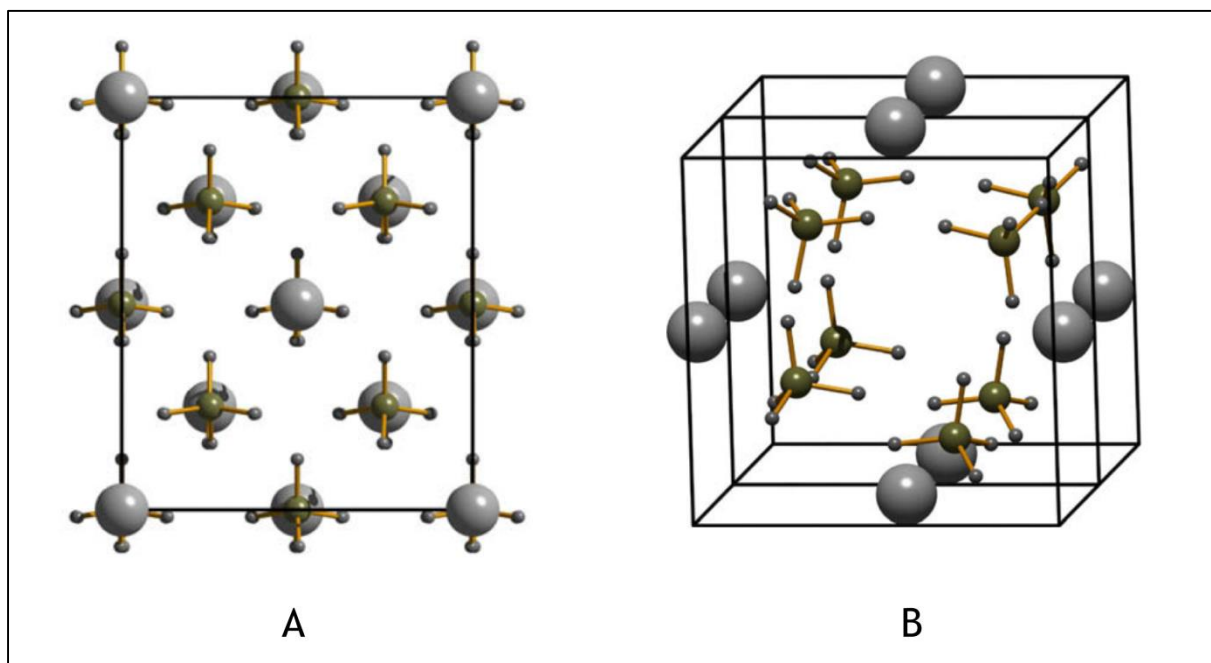
Οι Miwa et al. (Miwa et al., 2006) χρησιμοποίησαν θερμο-σταθμικές (thermogravimetric) τεχνικές σε συνδυασμό με θεωρητικούς ab-initio υπολογισμούς και κατέληξαν ότι κατά τη θέρμανση ως τους 500°C το καθαρό $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ αφυδρογονώνεται μερικώς παράγοντας 9.6%κ.β. υδρογόνο σύμφωνα με το παρακάτω σχήμα:



4.4

ενώ διαπιστώθηκε η ύπαρξη άγνωστων ενδιάμεσων φάσεων. Συγκεκριμένα, αναμένεται ότι κατά τη θέρμανση μέχρι τους 500°C το καθαρό $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ θα απελευθερώσει υδρογόνο σε δύο περιοχές θερμοκρασίας: Πρώτα θα εμφανιστεί μία οξεία κορυφή με κέντρο τους 380°C περίπου ακολουθούμενη από μια ευρεία κορυφή με κέντρο κοντά στους 450°C (Kim et al., 2008a).

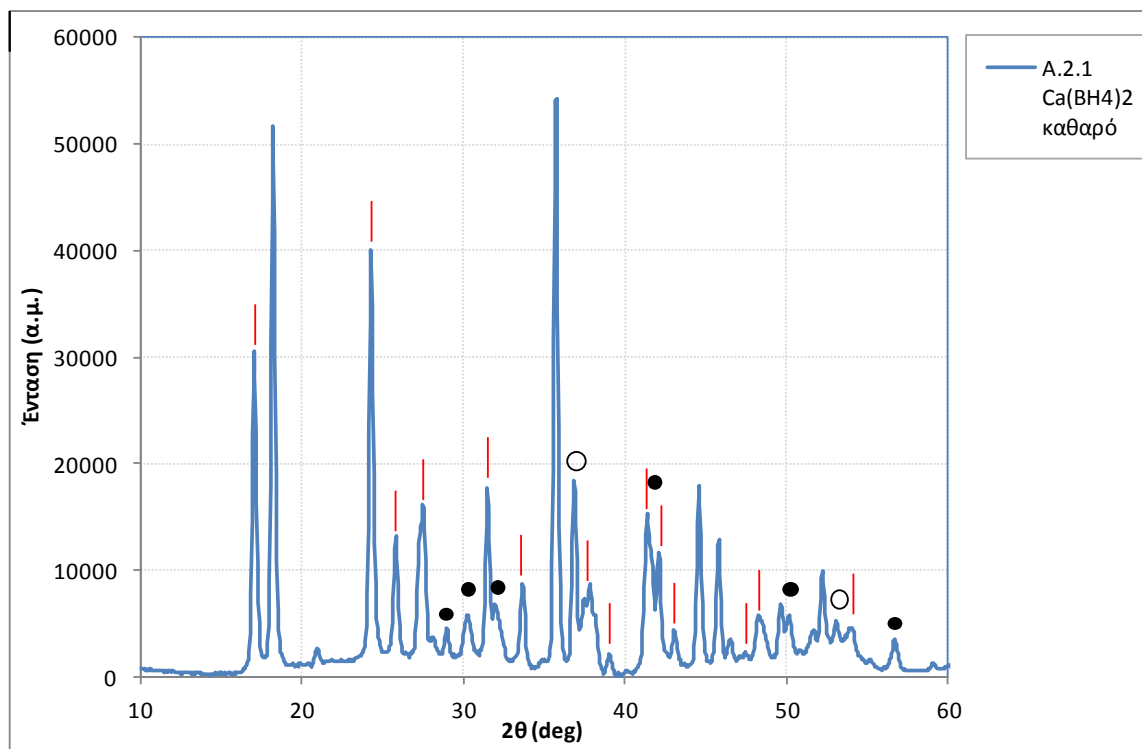
Σε χαμηλή θερμοκρασία το βοροϋδρίδιο του ασβεστίου παρουσιάζει ορθορομβική δομή (LT orthorhombic modification, επίσης αναφερόμενη ως φάση *a*) με ομάδα χώρου $F2dd$ (Σχήμα 4-12, A) ενώ κατά τη θέρμανση μετασχηματίζεται σε τετραγωνική δομή (HT tetragonal modification, επίσης αναφερόμενη ως φάση *b*) με ομάδα χώρου $P-4$ γύρω στους 167°C (Σχήμα 4-12, B) (Filinchuk et al., 2009). Ο μετασχηματισμός είναι αντιστρεπτός κατά τη ψύξη (Aoki et al., 2008).



Σχήμα 4-12: Κρυσταλλικές δομές των φάσεων *a*, *b* του $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ (A και B αντίστοιχα). Οι μεγάλες σφαίρες αναπαριστούν το άτομο του ασβεστίου. Προσαρμοσμένο από (Filinchuk et al., 2009).

Το βοροϋδρίδιο του ασβεστίου που χρησιμοποιήθηκε για τις ανάγκες της εργασίας προήλθε από το Karlsruhe Institute of Technology (Γερμανία) στα πλαίσια συνεργασίας των δύο ερευνητικών ομάδων και παρασκευάστηκε σύμφωνα με μέθοδο που περιγράφεται σε άλλη πηγή (Chlopek et al., 2007).

Το διάγραμμα PXRD του καθαρού βοροϋδριδίου του ασβεστίου που χρησιμοποιήθηκε εμφανίζεται στο Σχήμα 4-13. Είναι σαφές ότι στο δείγμα παραμένουν ξένες φάσεις από τη διαδικασία της σύνθεσης.



Σχήμα 4-13: Διάγραμμα PXRD του καθαρού βοροϋδριδίου του ασβεστίου που χρησιμοποιήθηκε με σημειωμένες τις κορυφές για τις εξής φάσεις: $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ με κόκκινες γραμμές, CaH_2 με μαύρους δίσκους, CaO με δακτυλίσους.

Τα σύνθετα και καθαρές ενώσεις που μελετήθηκαν σε σχέση με το αρχικό βοροϋδρίδιο του ασβεστίου παρουσιάζονται στον Πίνακα 4-2.

Πίνακας 4-2: Η σειρά δειγμάτων που αφορούν στο βοροϋδρίδιο του ασβεστίου και οι συνθήκες προετοιμασίας τους.

Κωδικός δείγματος	Άνθρακας	Διαλύτης	Πλήρωση % TPV	Περιγραφή
A.2.1	----	----	----	$\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ σε σκόνη
A.2.2	----	Υγροπ. αμμωνία	----	$\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ διαλυμένο σε υγροπ. αμμωνία (blank)

A.2.3	CMK-3(A)	Άνυδρη αιθυλενοδιαμίνη	20%	Ca(BH ₄) ₂ σε μήτρα CMK-3 μέσω διάλυσης σε άνυδρη αιθυλενοδιαμίνη (blank)
A.2.4	CMK-3(A)	Υγροπ. αμμωνία	20%	Ca(BH ₄) ₂ σε μήτρα CMK-3 μέσω διάλυσης σε υγροπ. αμμωνία
A.2.5	CMK-3(B)	Υγροπ. αμμωνία	40%	Ca(BH ₄) ₂ σε μήτρα CMK-3 μέσω διάλυσης σε υγροπ. αμμωνία
A.2.6	CMK-3(C)	Υγροπ. αμμωνία	70%	Ca(BH ₄) ₂ σε μήτρα CMK-3 μέσω διάλυσης σε υγροπ. αμμωνία
A.2.7	CMK-3(C)	Υγροπ. αμμωνία	70%	Ca(BH ₄) ₂ σε μήτρα CMK-3 μέσω διάλυσης σε υγροπ. αμμωνία με προσθήκη καταλύτη TiCl ₃
A.2.8	CA-10	Άνυδρη αιθυλενοδιαμίνη	20%	Ca(BH ₄) ₂ σε μήτρα CA-10 μέσω διάλυσης σε άνυδρη αιθυλενοδιαμίνη
A.2.9	CA-10	Υγροπ. αμμωνία	20%	Ca(BH ₄) ₂ σε μήτρα CA-10 μέσω διάλυσης σε υγροπ. αμμωνία
A.2.10	Calgon carbon [CLGN]	Υγροπ. αμμωνία	70%	Ca(BH ₄) ₂ σε μήτρα Calgon carbon μέσω διάλυσης σε υγροπ. αμμωνία
A.2.11	Aerosil carbon [ASLC(A)]	Υγροπ. αμμωνία	70%	Ca(BH ₄) ₂ σε μήτρα Aerosil carbon μέσω διάλυσης σε υγροπ. αμμωνία

Τα δείγματα ομαδοποιούνται ως εξής:

Το καθαρό Ca(BH₄)₂ (A.2.1) και το Ca(BH₄)₂ διαλυμένο σε υγροποιημένη αμμωνία (A.2.2) αποτελούν δείγματα ελέγχου.

Τα δείγματα A.2.3, A.2.4 και A.2.9, A.2.10 αποτελούν επανάληψη της μελέτης που έγινε στο βοροϋδρίδιο του νατρίου για την άμεση σύγκριση της υγροποιημένης αμμωνίας και της άνυδρης αιθυλενοδιαμίνης ως διαλύτες και για τη σύγκριση των

ανθράκων CMK-3 και Calgon carbon ως μήτρες λόγω των διαφορετικών διαθέσιμων μεγεθών πόρων.

Τα δείγματα A.2.4, A.2.5, A.2.6, αποτελούν σειρά αυξανόμενης ποσότητας πλήρωσης του διαθέσιμου όγκου πορώδους (σε διαφορετικές παρτίδες του άνθρακα CMK-3 με ελαφρώς διαφορετικά γεωμετρικά χαρακτηριστικά πορώδους) για τη μελέτη της επίδρασης της ποσότητας του $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ στη κινητική της αφυδρογόνωσης. Τα ποσοστά πλήρωσης του πορώδους είναι, όπως φαίνεται και στον πίνακα, 20%, 40% και 70%.

Το δείγμα A.2.6 είναι κεντρικό στη μελέτη του συγκεκριμένου βοροϋδριδίου και τα πειράματα A.2.7, A.2.10, A.2.11 αποτελούν παραλλαγές του με τους εξής τρόπους: Το δείγμα A.2.7 είναι επανάληψη του δείγματος A.2.6 με χρήση καταλύτη TiCl_3 για να μελετηθεί η επίδραση του TiCl_3 στη θερμοκρασία αφυδρογόνωσης του βοροϋδριδίου.

Τα δείγματα A.2.10 και A.2.11 αποτελούν επίσης επανάληψη του A.2.6 με δύο διαφορετικούς άνθρακες (Calgon carbon, Aerosil carbon) με διαφορετικά γεωμετρικά χαρακτηριστικά πορώδους για τη μελέτη της επίδρασης της μορφολογίας της μήτρας στη συμπεριφορά αφυδρογόνωσης των σύνθετων υλικών.

4.2.1 Ανθρακικές μήτρες

Για τη σύνθεση των σύνθετων υλικών με βοροϋδρίδιο του ασβεστίου χρησιμοποιήθηκαν οι εξής τύποι ανθράκων:

- ένας αμιγώς μικροπορώδης άνθρακας (Calgon carbon με διάμετρο πόρων ~2nm),
 - τέσσερις παραλλαγές του μεσοπορώδους νανοδομημένου άνθρακα CMK-3 με διαμέτρους πόρων από 4.9nm ως 5.3nm
 - δύο μεσοπορώδεις άνθρακες (CA-10, ASLC) με διαμέτρους πόρων ~9.5 και ~25nm αντίστοιχα.

4.2.1.1 Νανοπορώδης άνθρακας Calgon

Τα αποτελέσματα χαρακτηρισμού του συγκεκριμένου εμπορικού άνθρακα παρουσιάστηκαν στην παράγραφο 3.4, ενώ τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του πορώδους του συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα:

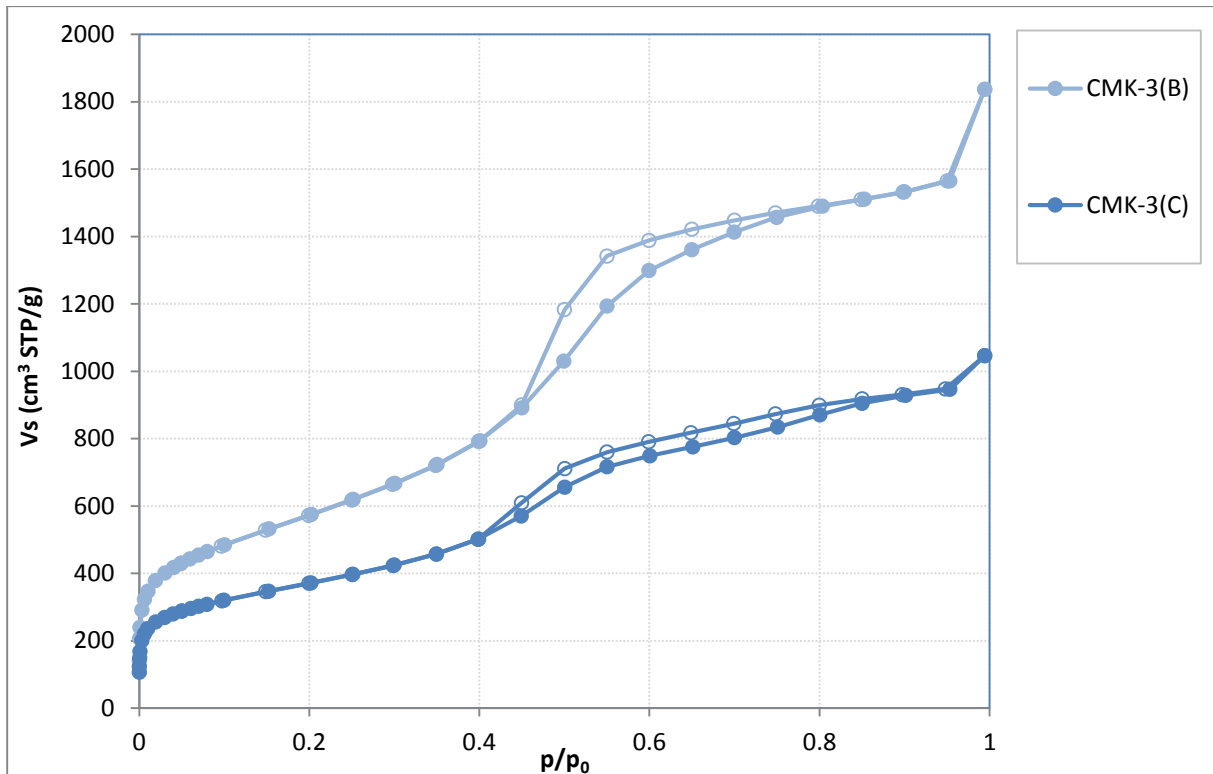
Άνθρακας	S_{BET} (m ² /g)	TPV (cm ³ /g)	V_{micro} (cm ³ /g)	V_{meso} (cm ³ /g)	Διάμετρος πόρων (nm)
Calgon carbon (CLGN)	1321	0.63	0.47	0.16	<2

4.2.1.2 Μεσοπορώδεις άνθρακες CMK-3 (A), (B), (C)

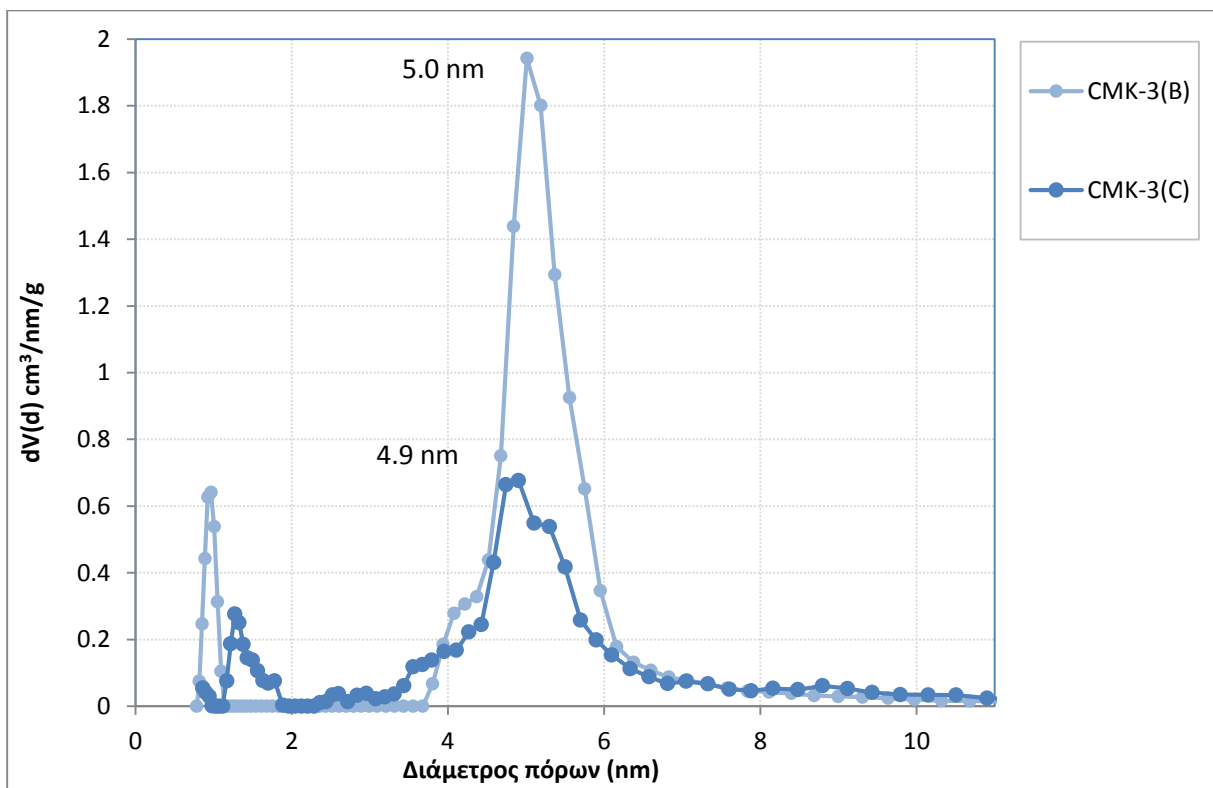
Ανάλογα με τη διαθεσιμότητα και την ανάγκη για σύγκριση με σύνθετα με χρήση άλλων βοροϋδριδίων, χρησιμοποιήθηκαν τρία διαφορετικά δείγματα άνθρακα CMK-3 με παρόμοια γεωμετρικά χαρακτηριστικά πορώδους. Το δείγμα CMK-3(A) είναι το ίδιο που παρουσιάστηκε προηγούμενα (παράγραφος 4.1.1.1). Τα χαρακτηριστικά των ανθρακικών μητρών CMK-3 συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα:

Άνθρακας	S_{BET} (m ² /g)	TPV (cm ³ /g)	V_{micro} (cm ³ /g)	V_{meso} (cm ³ /g)	Διάμετρος πόρων (nm)
CMK-3(A)	1226	1.37	0.43	0.94	~5.3
CMK-3(B)	2078	2.42	0.72	1.70	~5.0
CMK-3(C)	1338	1.46	0.47	0.99	~4.9

Οι ισόθερμες ρόφησης αζώτου των ανθράκων CMK-3(B) και CMK-3(C) παρουσιάζονται στο Σχήμα 4-14 και οι κατανομές μεγέθους πόρων τους στο Σχήμα 4-15. Οι ισόθερμες είναι τύπου IV όπως αναμένεται για μεσοπορώδη υλικά. Από τις ισοθέρμες ρόφησης φαίνεται ότι τα διαφορετικά δείγματα έχουν διαφορετικό όγκο πορώδους, παρόλα αυτά παρουσιάζουν αρκετά ομοιόμορφο μέσο μέγεθος πόρων επιτρέποντας τη σύγκριση των αποτελεσμάτων. Όλοι οι άνθρακες έχουν υψηλές τιμές ειδικής επιφάνειας S_{BET} και ολικού όγκου πορώδους (TPV) αλλά και υψηλές τιμές όγκου μικροπόρων (V_{micro}). Ως εκ τούτου, τα δείγματα CMK-3 που χρησιμοποιήθηκαν είναι κατάλληλα για χρήση σε σύνθετα με νανοπεριορισμό.



Σχήμα 4-14: Οι ισόθερμες ρόφησης αζώτου των δειγμάτων άνθρακα CMK-3 που χρησιμοποιήθηκαν με το βοροϋδρίδιο του ασβεστίου.



Σχήμα 4-15: Κατανομές μεγέθους πόρων των δειγμάτων άνθρακα CMK-3(B) και CMK-3(C). Οι κατανομές έχουν μέγιστο στα 5.0nm και 4.9nm αντίστοιχα.

4.2.1.3 Μεσοπορώδης άνθρακας CA-10

Ο μεσοπορώδης άνθρακας με κωδική ονομασία CA-10 είναι ο ίδιος που χρησιμοποιήθηκε στη μελέτη του NaBH₄ (παράγραφος 4.1.1.2).

4.2.1.4 Μεσοπορώδης άνθρακας ASLC(A)

Ο χαρακτηρισμός του μεσοπορώδους άνθρακα ASLC(A) έχει παρατεθεί στην παράγραφο 3.3. Τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του πορώδους του εμφανίζονται στον παρακάτω πίνακα:

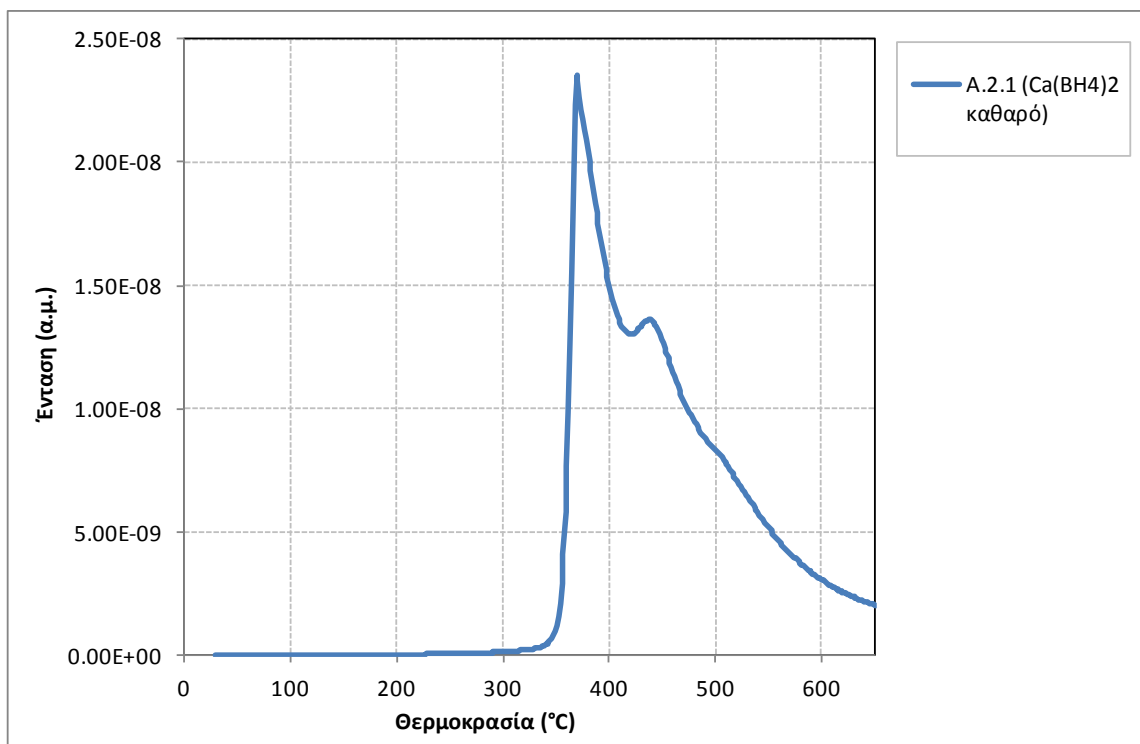
Άνθρακας	S _{BET} (m ² /g)	TPV (cm ³ /g)	V _{micro} (cm ³ /g)	V _{meso} (cm ³ /g)	Διάμετρος πόρων (nm)
Aerosil carbon ASLC(A)	701	1.82	0.27	1.55	~25.0

4.2.2 Πειραματικά αποτελέσματα

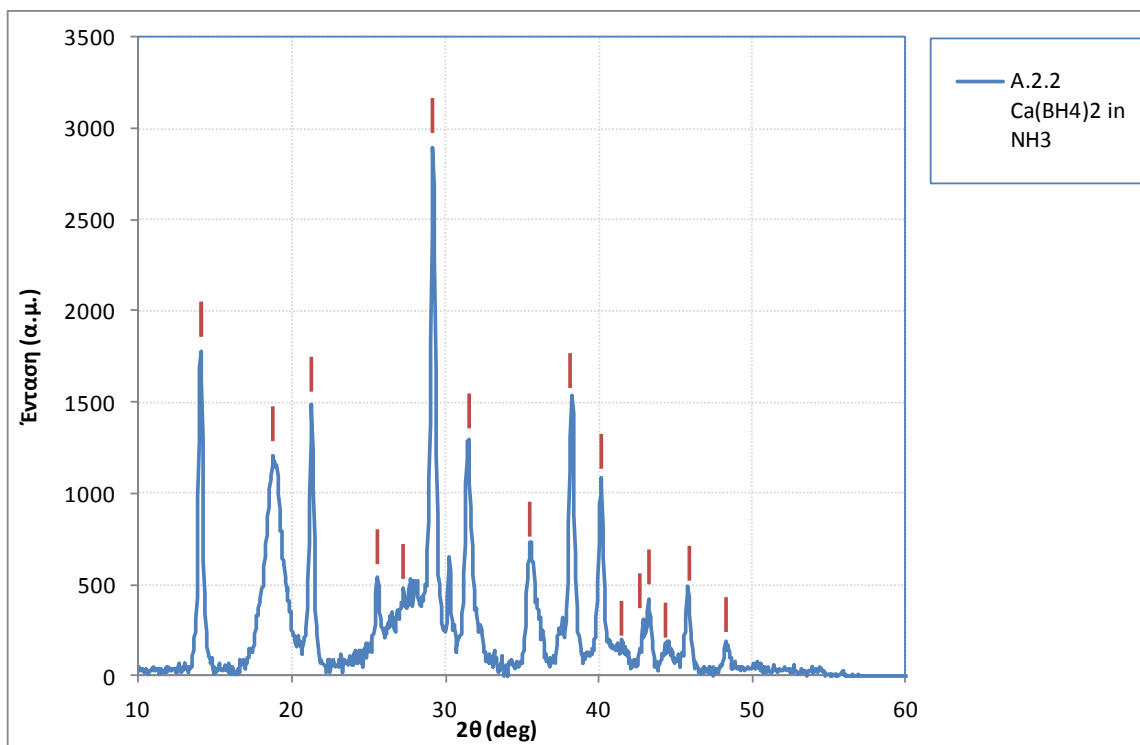
4.2.2.1 Καθαρό βοροϋδρίδιο και πείραμα ελέγχου

Το προφίλ εκρόφησης υδρογόνου από το καθαρό βοροϋδρίδιο του ασβεστίου (δείγμα A.2.1) εμφανίζεται στο **Σχήμα 4-16**. Η απαρχή της εκρόφησης είναι στους 300°C περίπου και εμφανίζονται δύο κορυφές εκρόφησης, μια με κέντρο τους 370°C περίπου και μία δεύτερη με κέντρο τους 440°C περίπου, σε πολύ καλή συμφωνία με τα αναμενόμενα από τη βιβλιογραφία (Kim et al., 2008a).

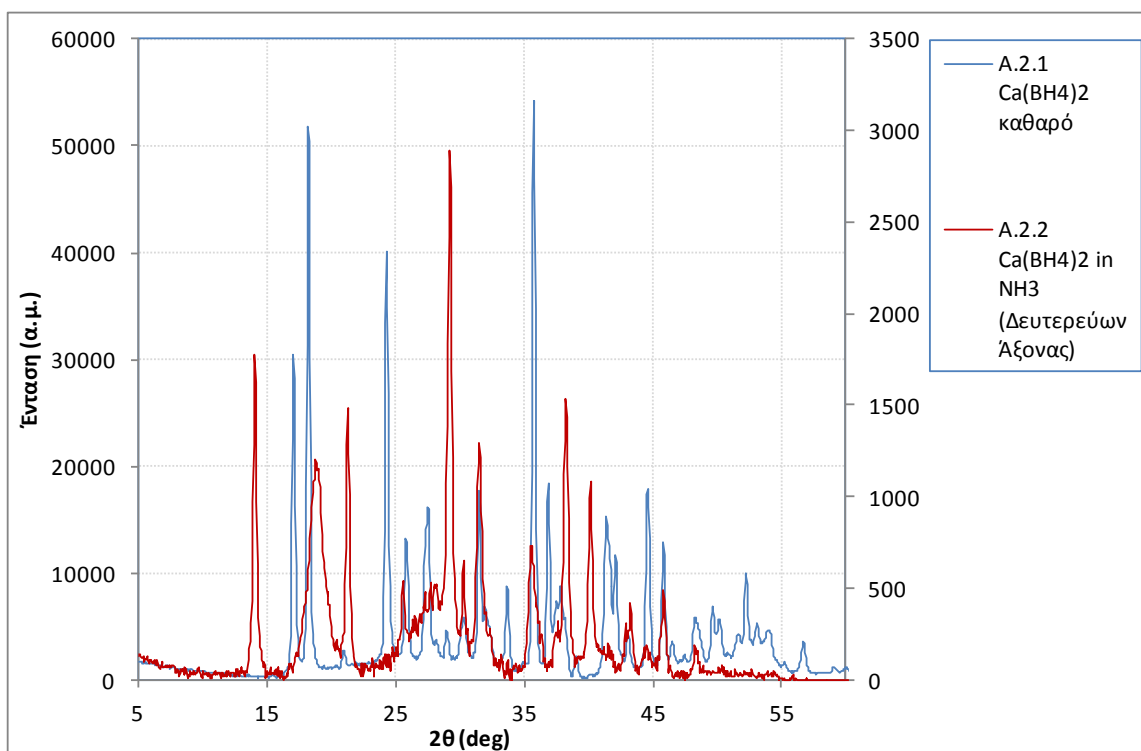
Για να διαπιστωθεί η επίδραση της διάλυσης σε υγρή αμμωνία στο προφίλ αφυδρογόνωσης του καθαρού Ca(BH₄)₂ (A.2.1, bulk δείγμα), παρασκευάστηκε το δείγμα A.2.2 (δείγμα ελέγχου) ακολουθώντας την ίδια συνθετική πορεία με χρήση υγροποιημένης αμμωνίας όπως και με τα σύνθετα δείγματα. Το διάγραμμα PXRD του δείγματος A.2.2 εμφανίζεται στο **Σχήμα 4-17**. Η νέα φάση που δημιουργήθηκε έχει το χαρακτηριστικό διάγραμμα ακτίνων Χ του Calcium borohydride diammoniate, Ca(BH₄)₂·2NH₃ (Chu et al., 2010). Στο **Σχήμα 4-18** γίνεται σύγκριση των διαγραμμάτων PXRD για τα δείγματα A.2.1 και A.2.2.



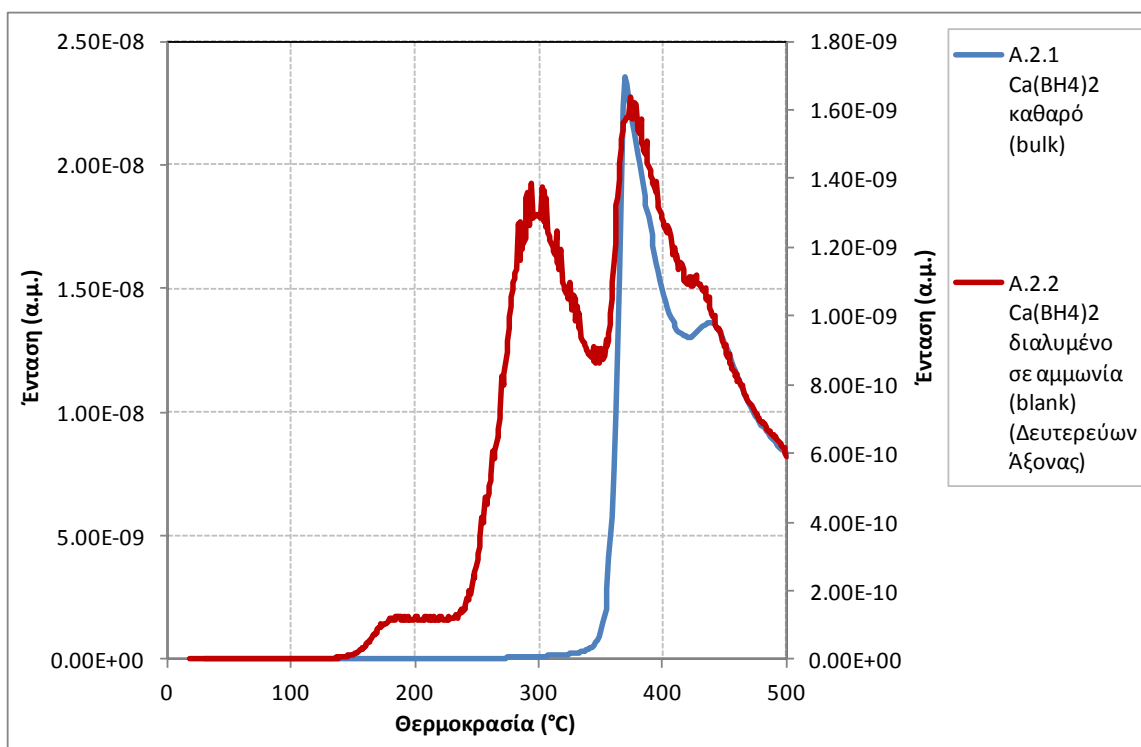
Σχήμα 4-16: Προφίλ εκρόφησης από το βοροϋδρίδιο $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ (δείγμα A.2.1) για τον λόγο $m/z=2$ (υδρογόνο).



Σχήμα 4-17: Διάγραμμα PXRD του δείγματος A.2.2 με σημειωμένες τις κορυφές που αντιστοιχούν στο $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2 \cdot 2\text{NH}_3$ (Chu et al., 2010).



Σχήμα 4-18: Σύγκριση διαγραμμάτων PXRD των δειγμάτων A.2.1 και A.2.2.



Σχήμα 4-19: Προφίλ εκρόφησης από τα δείγματα A.2.1 και A.2.2 για τον λόγο $m/z=2$ (υδρογόνο).

Συγκρίνοντας τα προφίλ εκρόφησης των δειγμάτων A.2.1 και A.2.2. παρατηρείται ότι η διάλυση σε υγρή αμμωνία μεταβάλλει το προφίλ εκρόφησης της καθαρής ένωσης. Συγκεκριμένα, όπως φαίνεται στο **Σχήμα 4-19**, η εκρόφηση ξεκινά από τους 150°C, ενώ εμφανίζεται μια νέα ευρεία κορυφή με κέντρο τους 295°C περίπου. Ακολούθως, η εκρόφηση μοιάζει να ακολουθεί εκείνη του καθαρού υλικού. Μία πιθανή εξήγηση για τη μειωμένη θερμοκρασία εκρόφησης στην περίπτωση του σύμπλοκου με αμμωνία είναι ότι η δημιουργία δεσμών υδρογόνου (dihydrogen bonding) ανάμεσα στα υδρογόνα της αμμωνίας και τα υδρογόνα της ομάδας -BH₄ ευθύνεται για τη χαλάρωση των δεσμών B-H και N-H (Chu et al., 2010).

4.2.2.2 Σύνθετα με χρήση ίδιας ανθρακικής μήτρας και δυο διαλυτών

Τα πρώτα σύνθετα με Ca(BH₄)₂ παρασκευάστηκαν με μόνο 20% βαθμό πλήρωσης του διαθέσιμου όγκου του πορώδους, όπως και στην περίπτωση του NaBH₄. Επιδιώκοντας να διαπιστωθεί ποιος διαλύτης είναι πιο κατάλληλος για την εισαγωγή του Ca(BH₄)₂ στους πόρους ανθρακικής μήτρας, παρασκευάστηκαν δύο ζεύγη δειγμάτων δοκιμάζοντας τους δύο διαφορετικούς διαθέσιμους διαλύτες με την ίδια μήτρα.

Το πρώτο ζεύγος δειγμάτων (A.2.3 και A.2.4) συνετέθη με χρήση της ανθρακικής μήτρας CMK-3 και δύο διαφορετικών διαλυτών, άνυδρης αιθυλενοδιαμίνης και υγροποιημένης αμμωνίας.

Τα προφίλ εκρόφησης από αυτά τα δύο σύνθετα εμφανίζονται στο **Σχήμα 4-20**. Στην περίπτωση του σύνθετου με αιθυλενοδιαμίνη (δείγμα A.2.3) η εκρόφηση υδρογόνου ξεκινά από την περιοχή των 150°C και αυξάνεται μονοτονικά μέχρι κάποια χρονική στιγμή ~40 λεπτά αφού η θερμοκρασία του δείγματος αποκτήσει την προγραμματισμένη μέγιστη τιμή των 650°C. Η εικόνα είναι πολύ διαφορετική στο σύνθετο με υγροποιημένη αμμωνία (δείγμα A.2.4) όπου η απαρχή της απελευθέρωσης υδρογόνου είναι κοντά στους 70°C. Η εκρόφηση ολοκληρώνεται με δύο πολύ ευρείες κορυφές με κέντρα στους ~300°C και ~500°C αντίστοιχα.

Το ίδιο ζευγάρι διαλυτών δοκιμάστηκε επίσης στην ανθρακική μήτρα CA-10. Τα δείγματα που παρασκευάστηκαν ήταν τα A.2.8 και A.2.9. Τα προφίλ εκρόφησης τους φαίνονται στο **Σχήμα 4-21**. Το σύνθετο με αιθυλενοδιαμίνη (A.2.8) αρχίζει να απελευθερώνει υδρογόνο μετά τους 250°C και η ένταση του σήματος του υδρογόνου αυξάνεται σταθερά με την αύξηση της θερμοκρασίας καταλήγοντας στο μέγιστο ~30 λεπτά αφού το δείγμα αποκτήσει τη μέγιστη θερμοκρασία του. Αντίστοιχα το σύνθετο με υγροποιημένη αμμωνία (A.2.9) ξεκινά να εκροφά υδρογόνο από τους 75°C

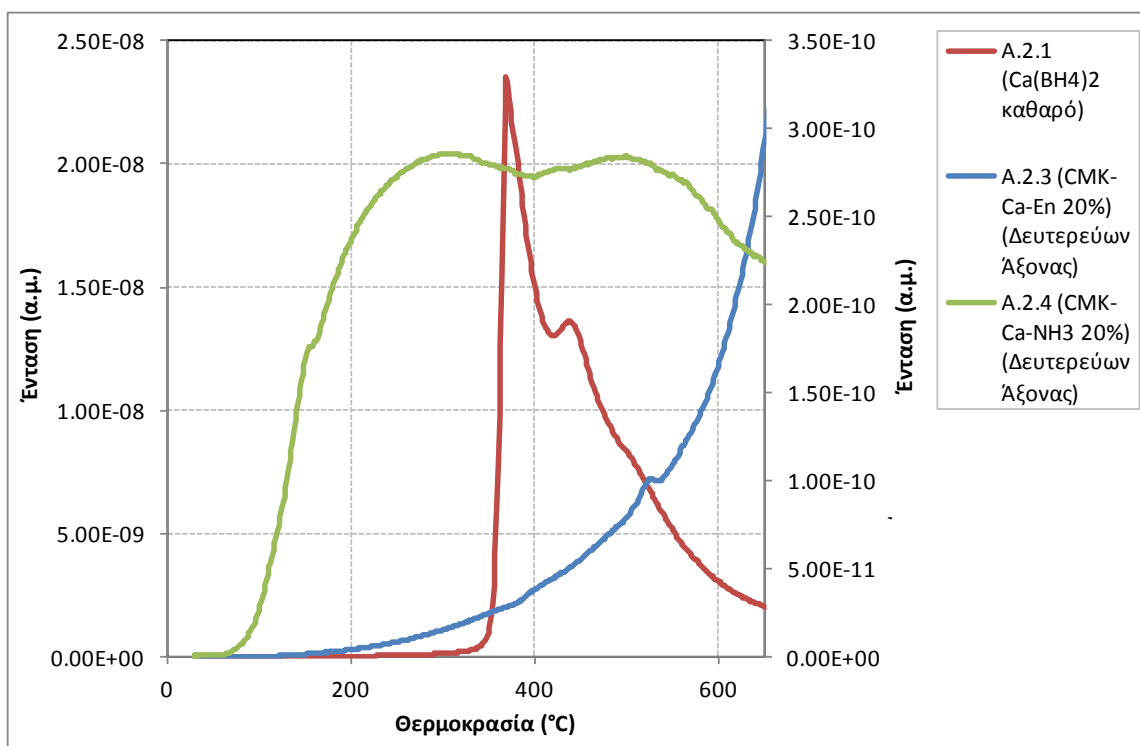
περίπου ενώ η συνέχεια της εκρόφησης χαρακτηρίζεται από δύο βήματα με μέγιστα στους 300 και 540 °C περίπου.

Αυτές οι μετρήσεις μπορούν να οδηγήσουν στα ακόλουθα συμπεράσματα όσον αφορά τη σχετική καταλληλότητα αιθυλενοδιαμίνης και υγροποιημένης αμμωνίας.

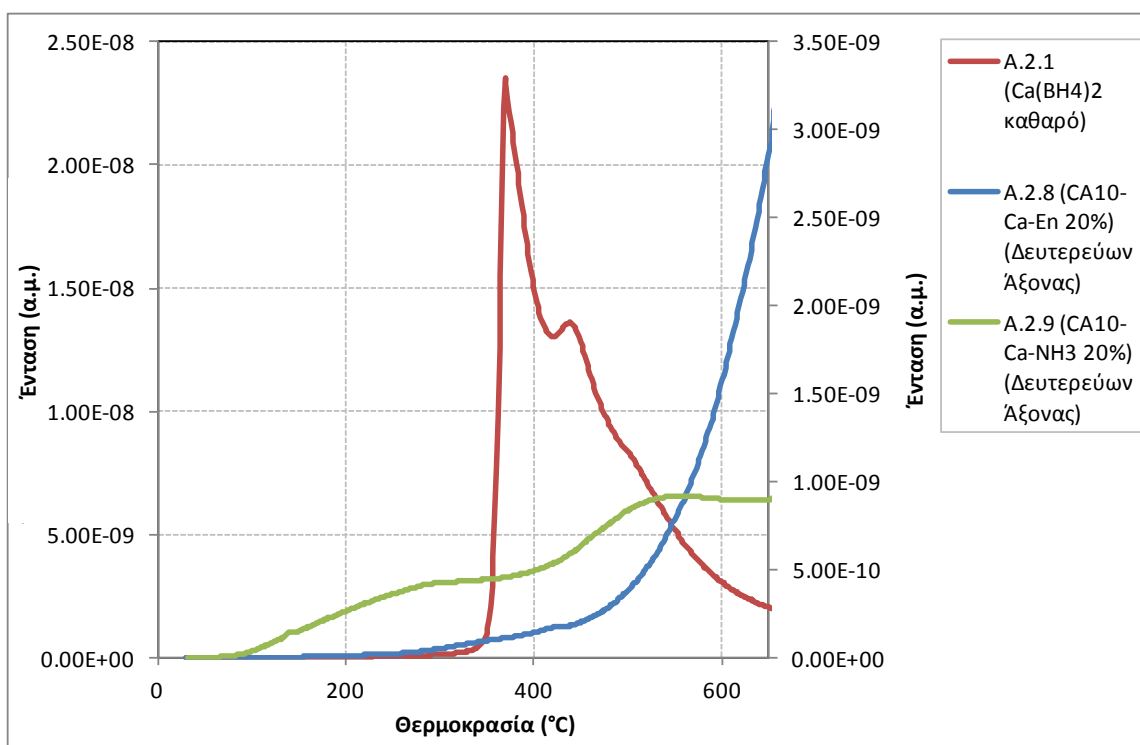
Όπως και στην περίπτωση του βοροϋδριδίου του νατρίου, η διάλυση του βοροϋδριδίου του ασβεστίου σε αιθυλενοδιαμίνη μεταβάλλει πλήρως το μηχανισμό απελευθέρωσης υδρογόνου σε σχέση με εκείνον του καθαρού υδριδίου (δείγμα A.2.1). Ποιοτικά, τα δείγματα A.2.3 και A.2.8 παρουσιάζουν την ίδια εικόνα. Η απελευθέρωση υδρογόνου είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας του δείγματος ενώ η παρουσία του άνθρακα μοιάζει να επιδρά μόνο στη θερμοκρασία απαρχής. Σε κάθε περίπτωση, δεν παρουσιάζεται σαφής κινητική βελτίωση σε σχέση με το bulk δείγμα, ενώ ο διαλύτης παραμένει παρών στα τελικά δείγματα παρά τη διαδικασία της ξήρανσης.

Τα δείγματα A.2.4 και A.2.9 με υγροποιημένη αμμωνία παρουσιάζουν πιο ενδιαφέρουσα εικόνα από τα αντίστοιχα με αιθυλενοδιαμίνη. Ποιοτικά μοιάζουν πολύ μεταξύ τους, με ίδια σχεδόν θερμοκρασία απαρχής, συγκρίσιμη με τη θερμοκρασία απαρχής του blank δείγματος (A.2.2) και δύο χαρακτηριστικά βήματα εκρόφησης, το πρώτο στους 300 °C και για τα δύο δείγματα, επίσης συγκρίσιμο με τη πρώτη κορυφή του blank, και το δεύτερο στους 500/540 °C.

Σε σχέση με το blank δείγμα (A.2.2) η παρουσία του άνθρακα μοιάζει να μειώνει τη θερμοκρασία απαρχής και να καθυστερεί θερμοκρασιακά την εμφάνιση της δεύτερης κορυφής. Παρατηρείται κάποια κινητική βελτίωση σε σχέση με το bulk δείγμα αλλά αυτή δεν αφορά στο σύνολο της ποσότητας του διαθέσιμου υδρογόνου. Επισημαίνεται επίσης ότι ο διαλύτης είναι παρών σε αυτά τα δύο δείγματα.



Σχήμα 4-20: Προφίλ εκρόφησης των σύνθετων Α.2.3 και Α.2.4 με τον άνθρακα CMK-3 με χρήση δύο διαλυτών, σε σύγκριση με το προφίλ του bulk δείγματος.

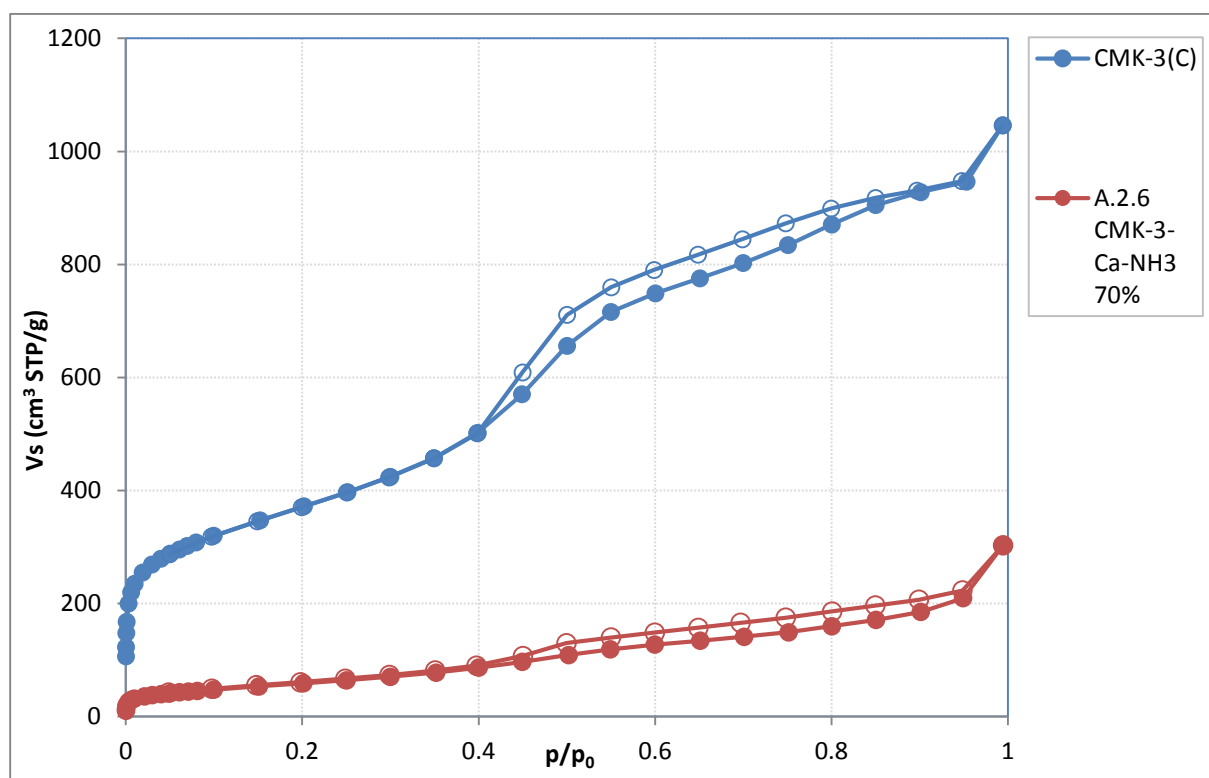


Σχήμα 4-21: Προφίλ εκρόφησης των σύνθετων Α.2.8 και Α.2.9 με τον άνθρακα CA-10 με χρήση δύο διαλυτών, σε σύγκριση με το προφίλ του bulk δείγματος.

4.2.2.3 Συγκριτικές μελέτες σύνθετων

Το δείγμα A.2.6 είναι, όπως αναφέρθηκε, κεντρικό στη μελέτη του βοροϋδριδίου του ασβεστίου και για αυτό το λόγο έγινε μια πιο πλήρης μελέτη.

Στο Σχήμα 4-22 εμφανίζεται η ισόθερμος προσρόφησης αζώτου του δείγματος A.2.6 σε σχέση με την ισόθερμο προσρόφησης αζώτου του άνθρακα CMK-3 που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή του, η οποία είναι η ίδια που εμφανίζεται στο Σχήμα 4-14. Με τους χρωματισμένους δίσκους δείχνονται τα σημεία της ρόφησης και με τους αχρωμάτιστους δακτυλίους τα σημεία εκρόφησης. Η ισόθερμος προσρόφησης του δείγματος A.2.6 είναι ανηγμένη στη μάζα του άνθρακα που περιέχεται στο δείγμα που μετρήθηκε, αντί της συνολικής μάζας του σύνθετου.



Σχήμα 4-22: Συγκριτικές ισόθερμες προσρόφησης αζώτου του δείγματος A.2.6 και του άνθρακα CMK-3(C) που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή του.

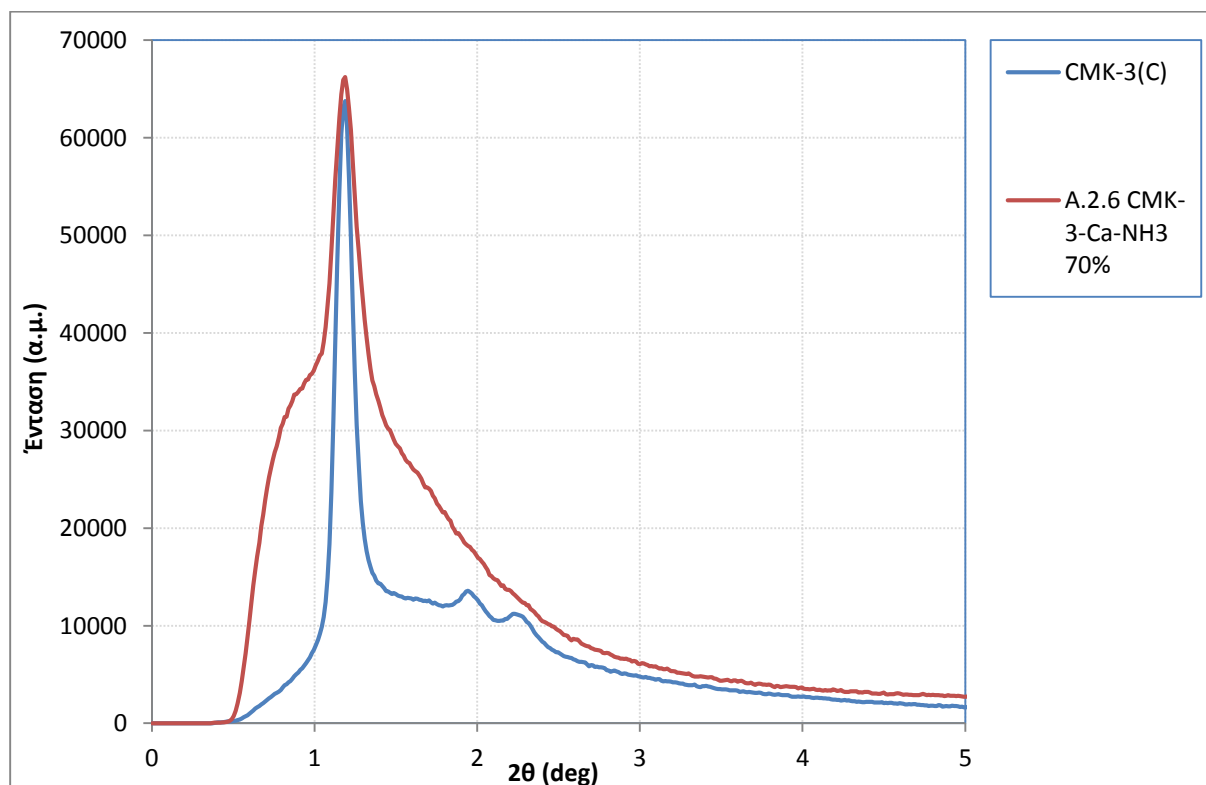
Στον παρακάτω πίνακα σημειώνονται οι τιμές των γεωμετρικών χαρακτηριστικών πορώδους για τα δείγματα που συγκρίνονται. Οι τιμές του πίνακα δείχνουν ότι η εισαγωγή του $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ με τη μέθοδο της υγροποιημένης αμμωνίας ήταν επιτυχημένη καθώς ο συνολικός όγκος του πορώδους μειώνεται από 1.48 σε 0.32 cm³/g (μείωση 80% περίπου) όπως θα αναμενόταν από την επιτυχημένη εισαγωγή βοροϋδριδίου ίσου με το 70% του διαθέσιμου TPV.

Πίνακας 4-3: Σύγκριση χαρακτηριστικών πορώδους καθαρού άνθρακα και του σύνθετου A.2.6.

Δείγμα	S_{BET} (m^2/g)	TPV (cm^3/g)	V_{micro} (cm^3/g)	V_{meso} (cm^3/g)
CMK-3(C)	1320	1.01	0.47	1.48
A.2.6	220	0.25	0.07	0.32

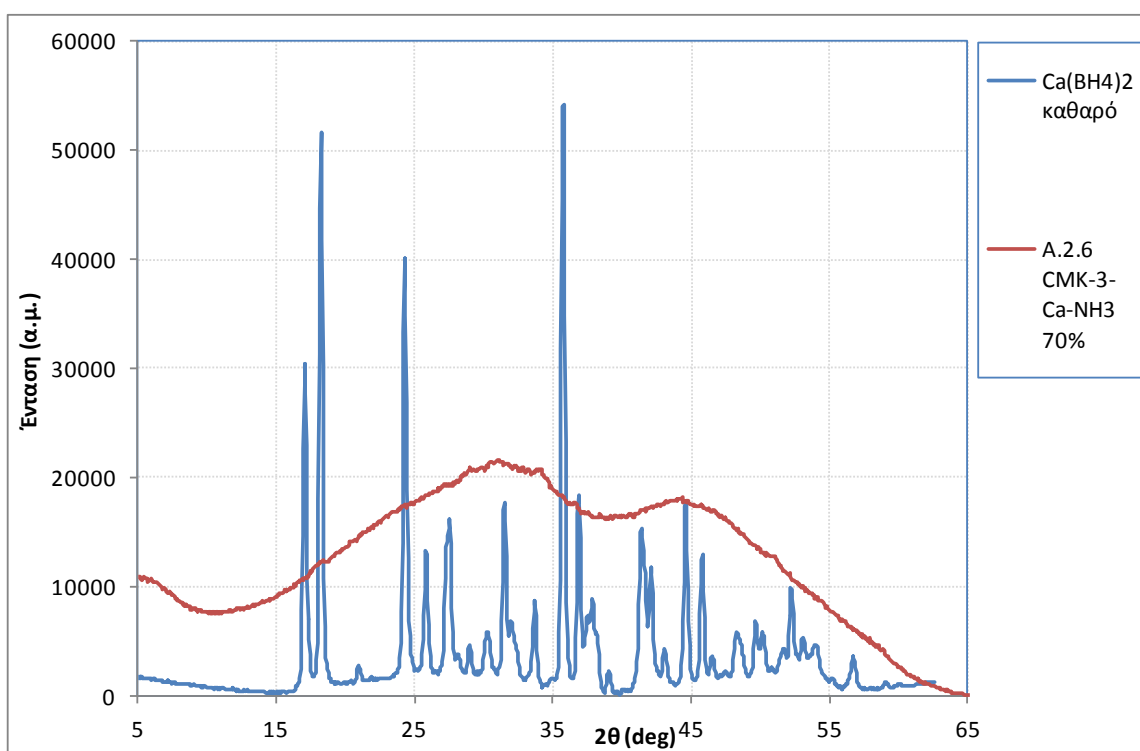
Ο όγκος μικροπορώδους επίσης μειώθηκε σημαντικά, γεγονός που υποδηλώνει ότι το βοροϋδρίδιο έχει εισαχθεί στους διαθέσιμους μικροπόρους, εκτός των διαθέσιμων μεσοπόρων.

Από το διάγραμμα PXRD σε μικρές γωνίες στο Σχήμα 4-23 φαίνεται ότι η εισαγωγή του βοροϋδριδίου στους πόρους του CMK-3 δεν έχει επηρεάσει την οργανωμένη εξαγωνική δομή του άνθρακα αλλά οι κορυφές περίθλασης (110) και (200) έχουν εξαφανιστεί υποδηλώνοντας ότι οι διαθέσιμοι μεσοπόροι είναι τουλάχιστον εν μέρει πληρωμένοι από τη φάση του βοροϋδριδίου (Sun, Liu, Munroe, et al., 2012).



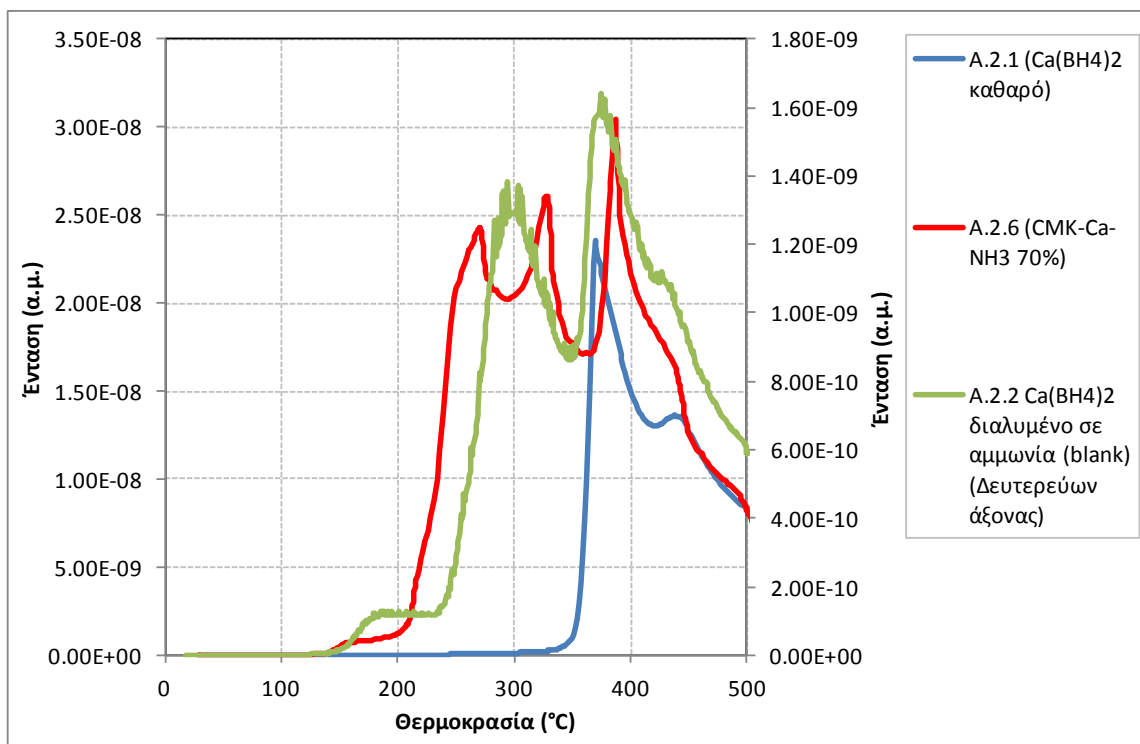
Σχήμα 4-23: Διάγραμμα PXRD σε χαμηλές γωνίες, του καθαρού άνθρακα CMK-3 που χρησιμοποιήθηκε σε αυτό το σύνθετο σε σύγκριση με το διάγραμμα του σύνθετου.

Αντίστοιχα, από το **Σχήμα 4-24**, παρατηρείται ότι το πλούσιο διάγραμμα PXRD του καθαρού $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ αντικαθίσταται από μια καμπύλη από την οποία λείπουν οι χαρακτηριστικές κορυφές του $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$. Είναι προφανές από το διάγραμμα του σύνθετου ότι το βοροϋδρίδιο έχει απωλέσει την κρυσταλλικότητά του ως αποτέλεσμα της εισαγωγής του στους πόρους της μήτρας και επομένως, ότι τα σωματίδια θα πρέπει να έχουν μέγεθος στην περιοχή των nm (Sartori et al., 2009), ήτοι στην περιοχή μεγέθους των πόρων της μήτρας.

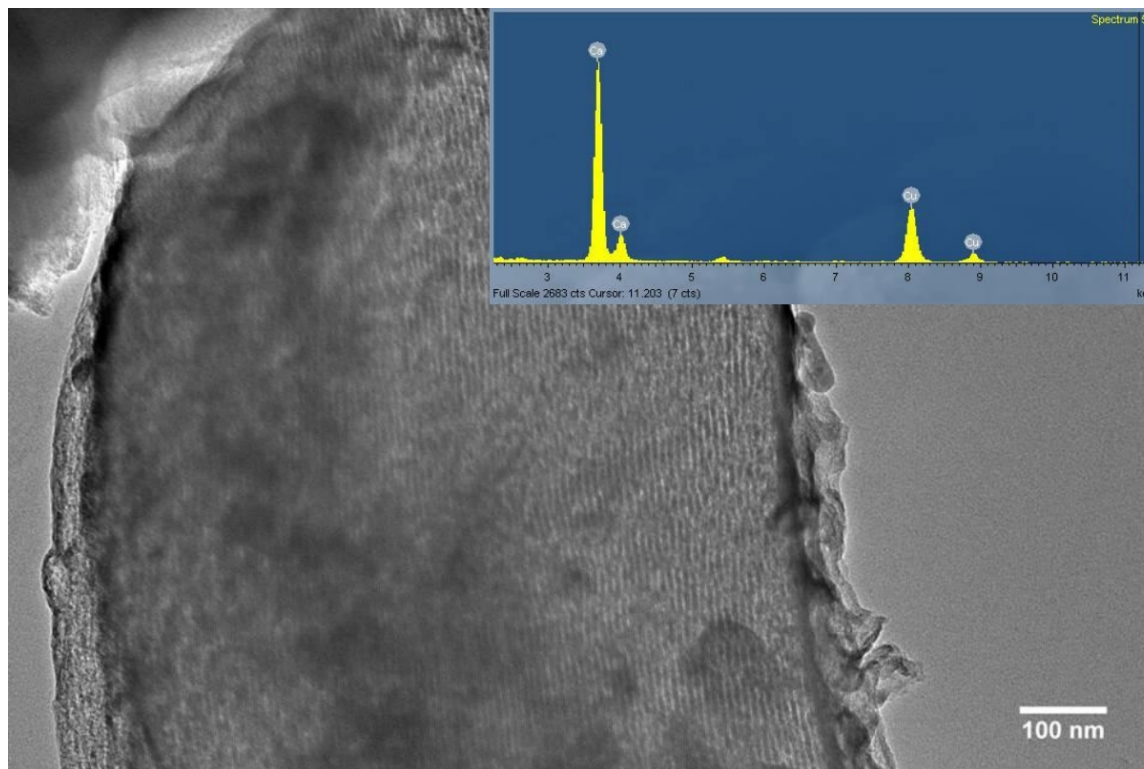


Σχήμα 4-24: Διάγραμμα PXRD καθαρού $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ σε σύγκριση με το διάγραμμα PXRD του σύνθετου A.2.6.

Το προφίλ εκρόφησης υδρογόνου του δείγματος A.2.6 σε σχέση με το καθαρό βοροϋδρίδιο και το δείγμα ελέγχου (blank) εμφανίζονται στο **Σχήμα 4-25**. Η θερμοκρασία απαρχής του δείγματος είναι $\sim 140^\circ\text{C}$, κοντά σε εκείνη του δείγματος ελέγχου και μια χαρακτηριστική κορυφή στους 386°C , η οποία είναι πολύ κοντά στη χαρακτηριστική κορυφή του bulk δείγματος. Δύο άλλες κορυφές υπάρχουν στους 270°C και 325°C , οι οποίες είναι ιδιαίτερες του δείγματος και ενδεικτικές της επίδρασης του νανοπεριορισμού στους μηχανισμούς της απελευθέρωσης υδρογόνου.



Σχήμα 4-25: Προφίλ εκρόφησης από το δείγμα A.2.6 σε σχέση με το καθαρό υλικό (A.2.1) και το blank για το σήμα $m/z=2$ (υδρογόνο).

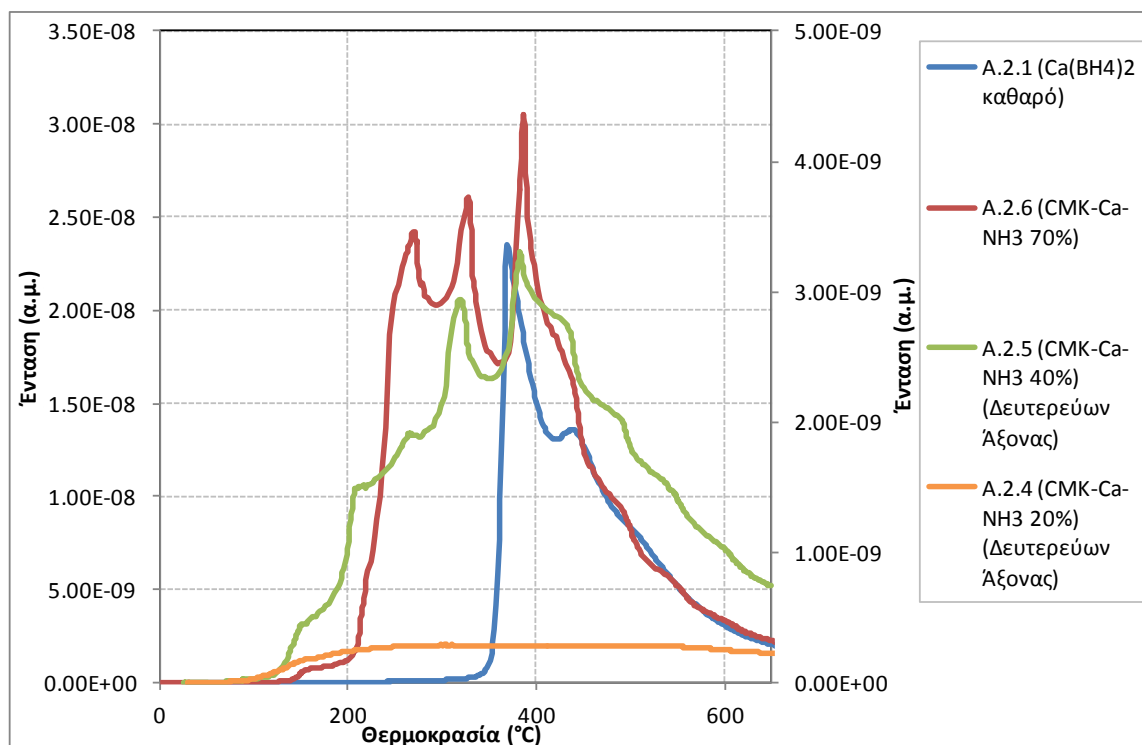


Σχήμα 4-26: Εικόνα μικροσκοπίας TEM από το δείγμα A.2.6. Στην ένθετη εικόνα εμφανίζεται φάσμα EDS από το κέντρο της εικόνας με διάμετρο κηλίδας (spot size) 5nm.

Οι μετρήσεις TEM/EDS που έγιναν στο δείγμα επίσης επιβεβαιώνουν την υπόθεση ότι το βοροϋδρίδιο έχει εισαχθεί επιτυχώς στους πόρους της μήτρας. Στο Σχήμα 4-26 εμφανίζεται εικόνα μικροσκοπίας από τυπικό σωματίδιο του σύνθετου δείγματος η οποία επιβεβαιώνει την έλλειψη σωματιδίων βοροϋδριδίου εξωτερικά της δομής της πορώδους μήτρας, και επιβεβαιώνει επίσης ότι η δομή αυτής διατηρείται μετά τη διαδικασία σύνθεσης του σύνθετου υλικού. Στην ένθετη εικόνα του ίδιου σχήματος εμφανίζεται φάσμα EDS από το κέντρο του σωματιδίου που φαίνεται στην κυρίως εικόνα. Το σήμα του Ca που φαίνεται μπορεί μόνο να προέρχεται από σωματίδια $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ τα οποία βρίσκονται μέσα στη δομή της πορώδους μήτρας.

Η επίδραση της προοδευτικής φόρτωσης του πορώδους

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, τα δείγματα A.2.4, A.2.5, A.2.6 αποτελούν σειρά δειγμάτων με αυξανόμενο ποσοστό πλήρωσης του διαθέσιμου όγκου πορώδους. Τα προφίλ εκρόφησης των δειγμάτων σε σχέση με το καθαρό βοροϋδρίδιο εμφανίζονται στο Σχήμα 4-27.



Σχήμα 4-27: Προφίλ εκρόφησης από τα δείγματα A.2.4, A.2.5 και A.2.6 σε σχέση με το καθαρό υλικό για το σήμα $m/z=2$ (υδρογόνο).

Η αρχική παρατήρηση για τα προφίλ των σύνθετων είναι ότι όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε βοροϋδρίδιο, τόσο το προφίλ εκρόφησης εμφανίζει περισσότερα χαρακτηριστικά. Οι θερμοκρασίες απαρχής για τα τρία δείγματα είναι -70°C , -75°C και -140°C , σε κάθε περίπτωση χαμηλότερα από τη θερμοκρασία απαρχής του καθαρού δείγματος.

Ενώ το A.2.4 (20%) παρουσιάζει μόνο τις δύο αδρές κορυφές που παρουσιάζονται και στο **Σχήμα 4-20**, τα δείγματα A.2.5 και A.2.6 παρουσιάζουν αρκετά όμοια χαρακτηριστικά. Καταρχήν, τα δύο δείγματα εμφανίζουν μια βασική (από άποψη έντασης) κορυφή στους 383°C και 386°C αντίστοιχα, η οποία απηχεί τη βασική κορυφή του bulk δείγματος (370°C).

Η ύπαρξη της βασικής κορυφής του bulk υλικού σε αυτά τα δείγματα είναι ένδειξη του ότι ένα τμήμα της ποσότητας του βοροϋδριδίου συνεχίζει να έχει τον ίδιο μηχανισμό θερμικής διάσπασης με το bulk βοροϋδρίδιο. Όπως δείχτηκε από το δείγμα A.2.6 όλη η ποσότητα του βοροϋδριδίου έχει ροφηθεί στους πόρους του άνθρακα, άρα θα πρέπει να υποθέσουμε ή ότι αυτό το τμήμα με τη συμπεριφορά του bulk βρίσκεται σε πόρους αρκετά μεγάλους ώστε να μην επηρεάζεται από τους μηχανισμούς του νανοπεριορισμού, ή εναλλακτικά ότι το συγκεκριμένο βήμα στην αντίδραση διάσπασης δεν επηρεάζεται από τον νανοπεριορισμό. Αυτό αναμένεται και από τη μείωση του όγκου των μεσοπόρων που φαίνεται στον **Πίνακα 4-3**.

Μία δεύτερη κορυφή πρακτικά κοινή στα δύο προφίλ εμφανίζεται στους 317°C και 325°C , αντίστοιχα και τέλος στο A.2.6 εμφανίζεται καθαρά μια κορυφή στους 270°C η οποία όμως δεν είναι εμφανής στο A.2.5.

Το γεγονός ότι τα δείγματα με ποσοστά φόρτωσης 40% και 70% είναι ποιοτικά όμοια είναι αναμενόμενο αλλά με τις διαθέσιμες τεχνικές δεν είναι δυνατό να αποσαφηνιστούν τα σαφή αίτια των διαφορών και να εξηγηθεί η συμπεριφορά του δείγματος με φόρτωση 20%. Σε προηγούμενες μελέτες, έχει βρεθεί με χρήση διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (differential scanning calorimetry, DSC) ότι σε νανοπορώδεις άνθρακες με κυλινδρικούς πόρους (cylindrical nanoporous carbons, NPC's) το 70% είναι πιθανώς το μέγιστο πρακτικό ποσοστό πλήρωσης πριν σημαντικό τμήμα του βοροϋδριδίου να εξαναγκάζεται να παραμείνει εκτός των πόρων της μήτρας (Liu et al., 2011)

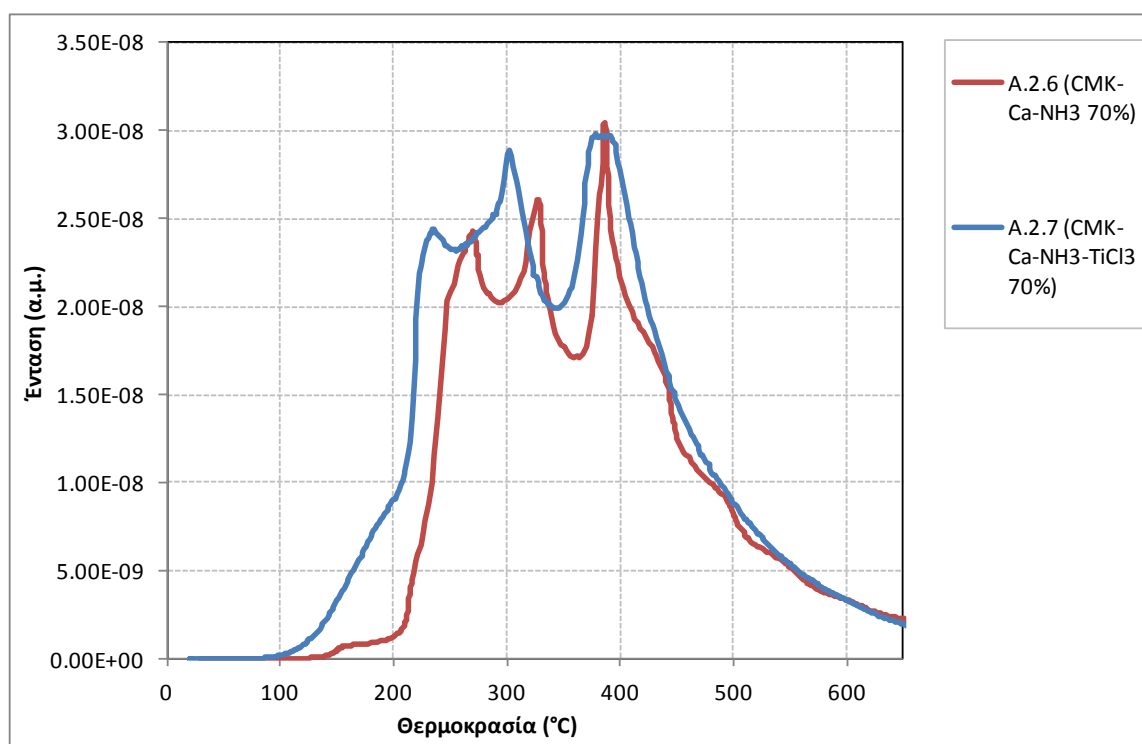
Η επίδραση του καταλύτη TiCl_3

Στην προσπάθεια βελτίωσης της θερμοδυναμικής συμπεριφοράς των βοροϋδριδίων, πέρα από τη διαδικασία του νανοπεριορισμού, έχει επίσης αναφερθεί η χρήση καταλυτών (Bösenberg et al., 2010).

Σε αυτό το πλαίσιο μελετήθηκε η επίδραση του TiCl_3 στη συμπεριφορά αφυδρογόνωσης του βοροϋδριδίου του ασβεστίου, σε συνδυασμό με τον νανοπεριορισμό. Το TiCl_3 συγκεκριμένα έχει δείξει ότι μειώνει τη θερμοκρασία εκρόφησης του bulk βοροϋδριδίου (Kim et al., 2008b).

Για την παρασκευή του σύνθετου A.2.7 ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία με το A.2.6 με προσθήκη TiCl_3 (Aldrich, ReagentPlus grade) κατά τη διαδικασία σύνθεσης με την υγροποιημένη αμμωνία. Η γραμμομοριακή αναλογία βοροϋδριδίου-καταλύτη ήταν 1:0.05 η οποία είναι τυπική για παρόμοια υδρίδια (Bogdanović and Schwickardi, 1997).

Στο Σχήμα 4-28 συγκρίνονται τα προφίλ εκρόφησης υδρογόνου για τα δείγματα A.2.6 και A.2.7. Η ποιοτική ομοιότητα ανάμεσα στα δύο προφίλ οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η προσθήκη TiCl_3 δεν επιδρά σημαντικά στο μηχανισμό της αντίδρασης αφυδρογόνωσης όσον αφορά στα βήματα που συμβαίνουν.



Σχήμα 4-28: Προφίλ εκρόφησης από τα δείγματα A.2.6 και A.2.7 για το σήμα $m/z=2$ (υδρογόνο).

Η σημαντικότερη επομένως επίδραση του καταλύτη είναι η μείωση της θερμοκρασίας όπου εμφανίζονται οι δύο πρώτες κορυφές, κατά 30° C περίπου ενώ η θερμοκρασία απαρχής μειώνεται κατά 50° C περίπου.

Στην αντίστοιχη περίπτωση κατάλυσης του bulk βοροϋδριδίου (Kim et al., 2008b) η μείωση της κύριας χαρακτηριστικής κορυφής ήταν λίγο μεγαλύτερη (~50° C). Έχει υποστηριχθεί ότι η επίδραση του TiCl₃ οφείλεται στην αλληλεπίδραση μεταξύ τιτανίου και βορίου μειώνοντας την ισχύ των δεσμών B-H ή B-B επιταχύνοντας το ρυθμό της αντίδρασης αφυδρογόνωσης (Rongeat et al., 2010).

Η επίδραση του μεγέθους πόρων της ανθρακικής μήτρας

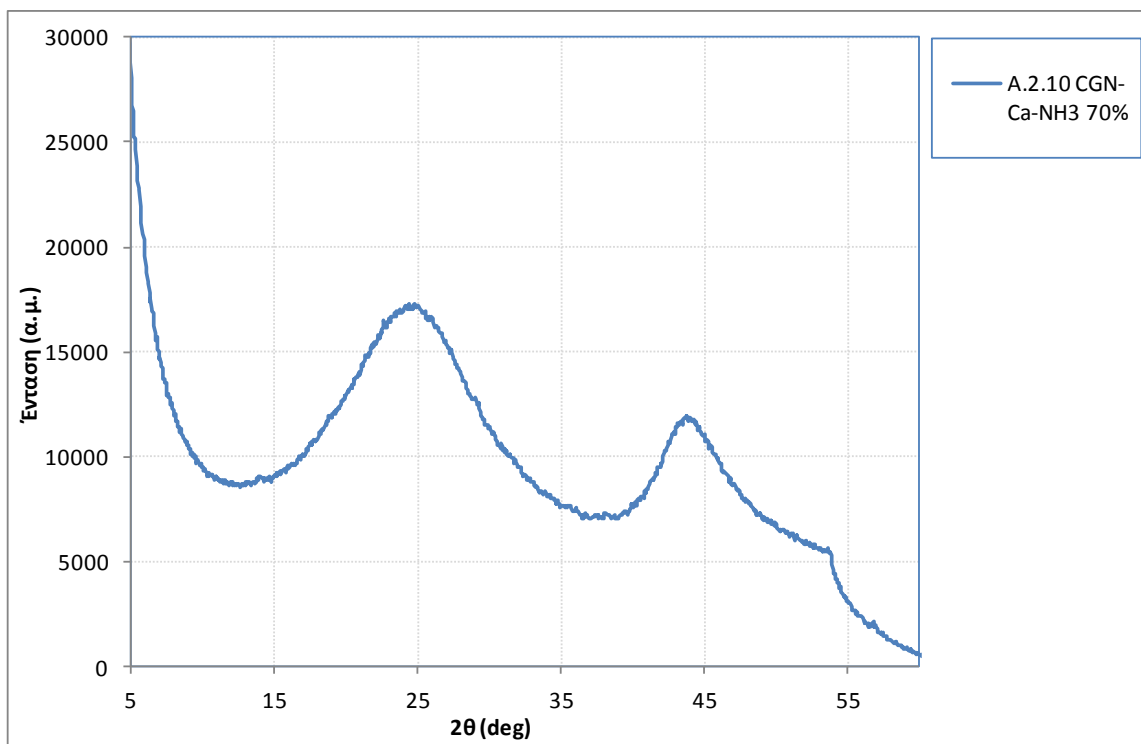
Όπως συζητήθηκε και προηγούμενα, η επίδραση του νανοπεριορισμού αναμένεται να είναι συνάρτηση του μεγέθους πόρων της ανθρακικής μήτρας (Zlotea and Latroche, 2013). Για το λόγο αυτό μελετήθηκε η επίδραση του νανο-περιορισμού σε τρεις διαφορετικές μήτρες στο προφίλ εκρόφησης υδρογόνου του βοροϋδριδίου του ασβεστίου.

Οι τρεις ανθρακικές μήτρες είναι ο μεσοπορώδης άνθρακας CMK-3(C) (δείγμα A.2.6) με μέσο μέγεθος πόρων ~4.9nm, ο μικροπορώδης άνθρακας Calgon (CLGN, δείγμα A.2.10) με μέσο μέγεθος πόρων <2nm και ο μεσοπορώδης άνθρακας Aerosil Carbon (ASLC(A), δείγμα A.2.11) με μέσο μέγεθος πόρων ~25nm.

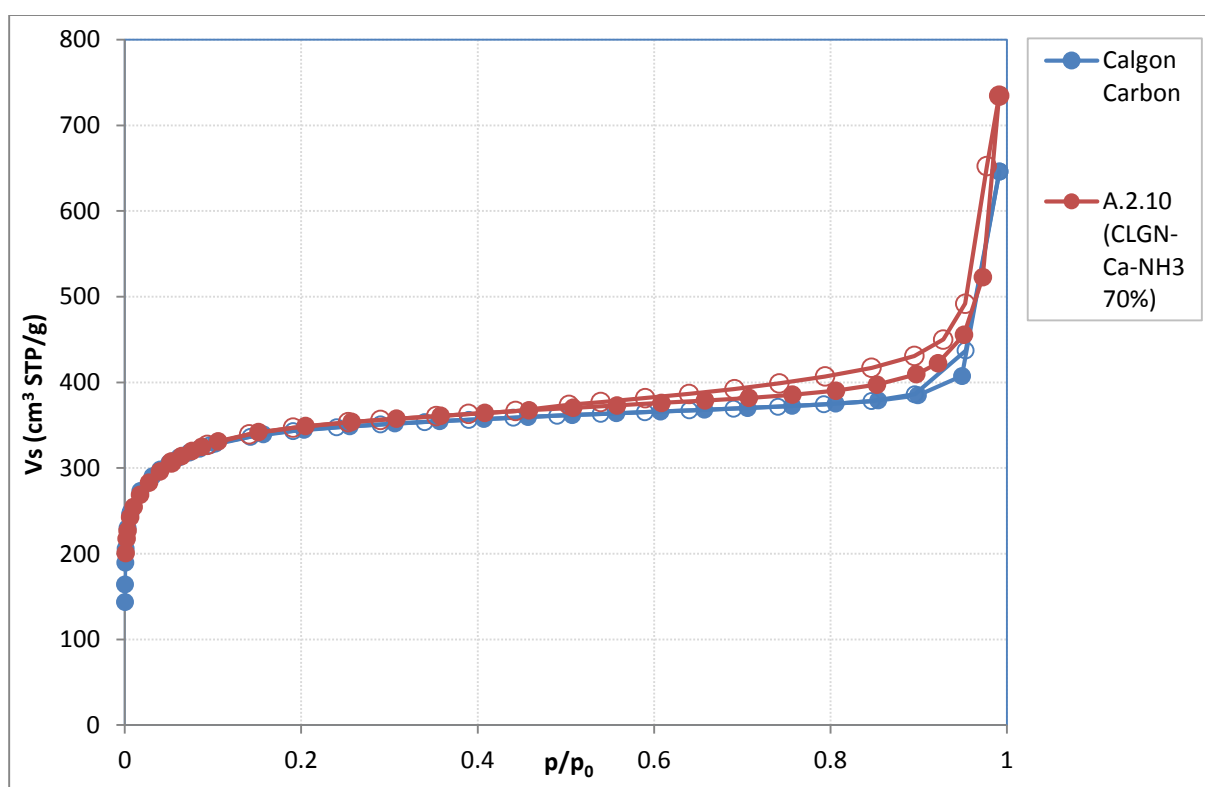
Τα τρία σύνθετα παρασκευάστηκαν και μετρήθηκαν με την ίδια μέθοδο μεταβάλλοντας μόνο την ανθρακική μήτρα.

Το διάγραμμα PXRD του δείγματος A.2.10 με Calgon carbon εμφανίζεται στο **Σχήμα 4-29**. Το διάγραμμα ομοιάζει με εκείνο του καθαρού άνθρακα Calgon, χωρίς να υποδηλώνεται η παρουσία του βοροϋδριδίου. Από την ισόθερμο του δείγματος στο **Σχήμα 4-30** επίσης διαπιστώνεται ότι η ειδική επιφάνεια και ο όγκος του πορώδους του άνθρακα δεν μειώνονται στο σύνθετο A.2.10 οδηγώντας στο συμπέρασμα ότι η ποσότητα του βοροϋδριδίου που βρίσκεται στο σύνθετο δεν έχει εισαχθεί στο πορώδες δίκτυο.

Αυτό υποδεικνύει ότι η ποσότητα του βοροϋδριδίου που έχει ροφηθεί στους πόρους του άνθρακα είναι πολύ μικρή λόγω του πολύ μικρού μεγέθους πόρων και επομένως το μεγαλύτερο τμήμα του βοροϋδριδίου που χρησιμοποιήθηκε κατά την αρχή της σύνθεσης έχει παρασυρθεί από την υγροποιημένη αμμωνία κατά τη σύνθεση.



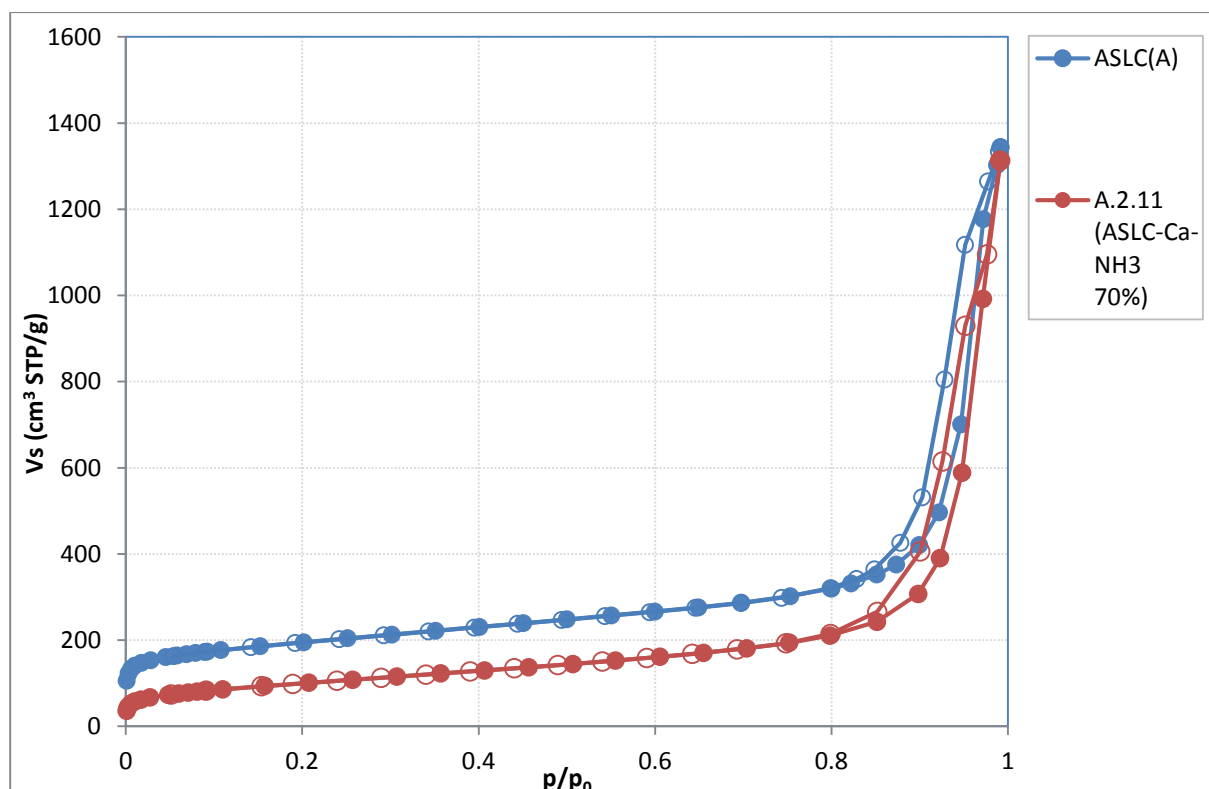
Σχήμα 4-29: Διάγραμμα PXRD του σύνθετου A.2.10



Σχήμα 4-30: Ισόθερμος προσρόφησης του δείγματος A.2.10 με άνθρακα Calgon σε σύγκριση με την ισόθερμο προσρόφησης της ανθρακικής μήτρας.

Η υπόθεση αυτή επιβεβαιώνεται και από το πείραμα TPD-MS που εμφανίζεται στο Σχήμα 4-33 όπου το σήμα του δείγματος (ανηγμένο όπως και τα υπόλοιπα δείγματα στην αρχικά χρησιμοποιημένη μάζα βοροϋδριδίου) είναι πολύ χαμηλό, υποδηλώνοντας παρουσία πολύ μικρής ποσότητας ουσίας στο τελικό σύνθετο.

Η ισόθερμος ρόφησης του δείγματος A.2.11 με άνθρακα ASLC(A) παρατίθεται στο Σχήμα 4-31, σε σύγκριση με την ισόθερμο του καθαρού υλικού. Η ειδική επιφάνεια του άνθρακα στο σύνθετο έχει μειωθεί κατά 48.5% (από 701m²/g σε 361 m²/g) και ο όγκος του πορώδους έχει μειωθεί κατά 50.3% (από 1.82cm³/g σε 0.91 cm³/g). Οι τιμές είναι χαμηλότερες από το αναμενόμενο, σύμφωνα με την αρχική ποσότητα του βοροϋδριδίου που χρησιμοποιήθηκε.

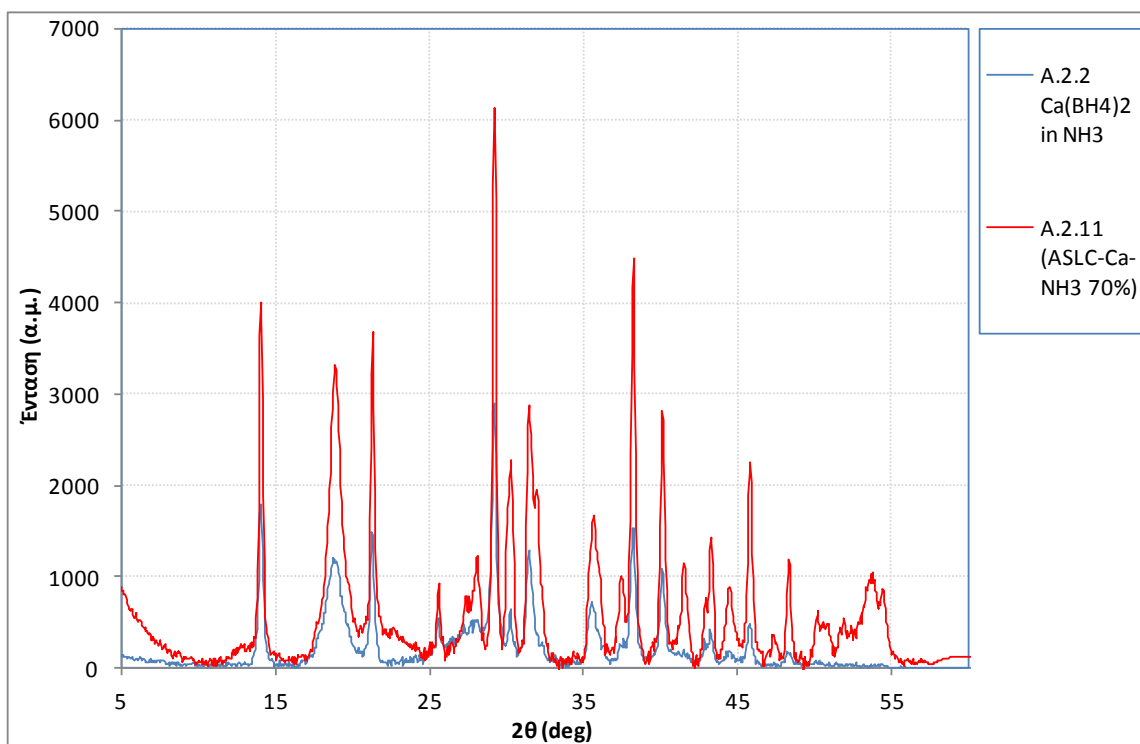


Σχήμα 4-31: Ισόθερμος ρόφησης του δείγματος A.2.11 με άνθρακα Aerosil, ανηγμένη ως προς την ποσότητα του άνθρακα, σε σύγκριση με την ισόθερμο ρόφησης του ανθρακικού υλικού.

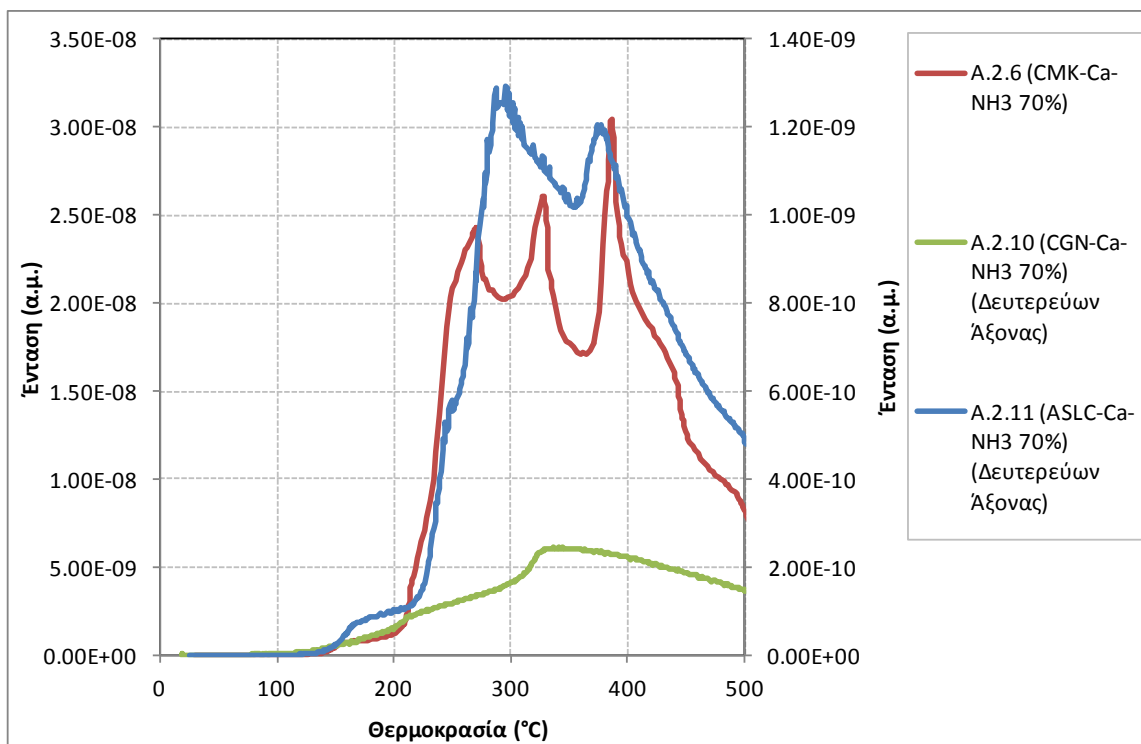
Το δείγμα A.2.11 με Aerosil carbon εμφανίζει συνολικά πολύ διαφορετική εικόνα εκρόφησης υδρογόνου από το A.2.10 με άνθρακα Calgon. Το διάγραμμα PXRD του δείγματος εμφανίζεται στο Σχήμα 4-32 και συγκρίνεται με εκείνο του blank πειράματος (δείγμα A.2.2) με το οποίο παρουσιάζουν μεγάλη ομοιότητα

υποδηλώνοντας ότι η φάση που βρίσκεται εγκλωβισμένη στους πόρους είναι το Calcium borohydride diammoniate, ενώ στο ίδιο συμπέρασμα καταλήγουμε συγκρίνοντας τα αντίστοιχα προφίλ εκρόφησης των δύο δειγμάτων στο Σχήμα 4-34. Τα δύο δείγματα συμπεριφέρονται κατά την εκρόφηση υδρογόνου με σχεδόν ακριβώς τον ίδιο τρόπο αναφορικά με τη θερμοκρασία απαρχής και τις θερμοκρασίες των χαρακτηριστικών κορυφών. Αν υπάρχουν και άλλες φάσεις περιορισμένες στους πόρους του άνθρακα, δεν επηρεάζουν σημαντικά το προφίλ εκρόφησης. Το Calcium borohydride diammoniate δεν είναι κατάλληλο μέσο για αποθήκευση υδρογόνου με τις μεθόδους που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτή την εργασία. Αν και υπάρχει σαφής μείωση της θερμοκρασίας εκρόφησης ($\sim 170^{\circ}\text{C}$ για τη θερμοκρασία απαρχής και $\sim 80^{\circ}\text{C}$ για τη πρώτη χαρακτηριστική κορυφή), η ποσότητα του υδρογόνου που παράγεται είναι εξαιρετικά μειωμένη σε σχέση με την αναμενόμενη σε σχέση με την αρχική ποσότητα του βοροϋδριδίου. Συγκεκριμένα, τόσο το blank δείγμα (A.2.2) και το A.2.11 με Aerosil carbon απελευθερώνουν πολύ λιγότερη ποσότητα υδρογόνου από το bulk δείγμα ($\sim 17\%$ και $\sim 11\%$ αντίστοιχα) με τους υπολογισμούς ανηγμένους όπως πάντα στην αρχικά χρησιμοποιημένη ποσότητα βοροϋδριδίου.

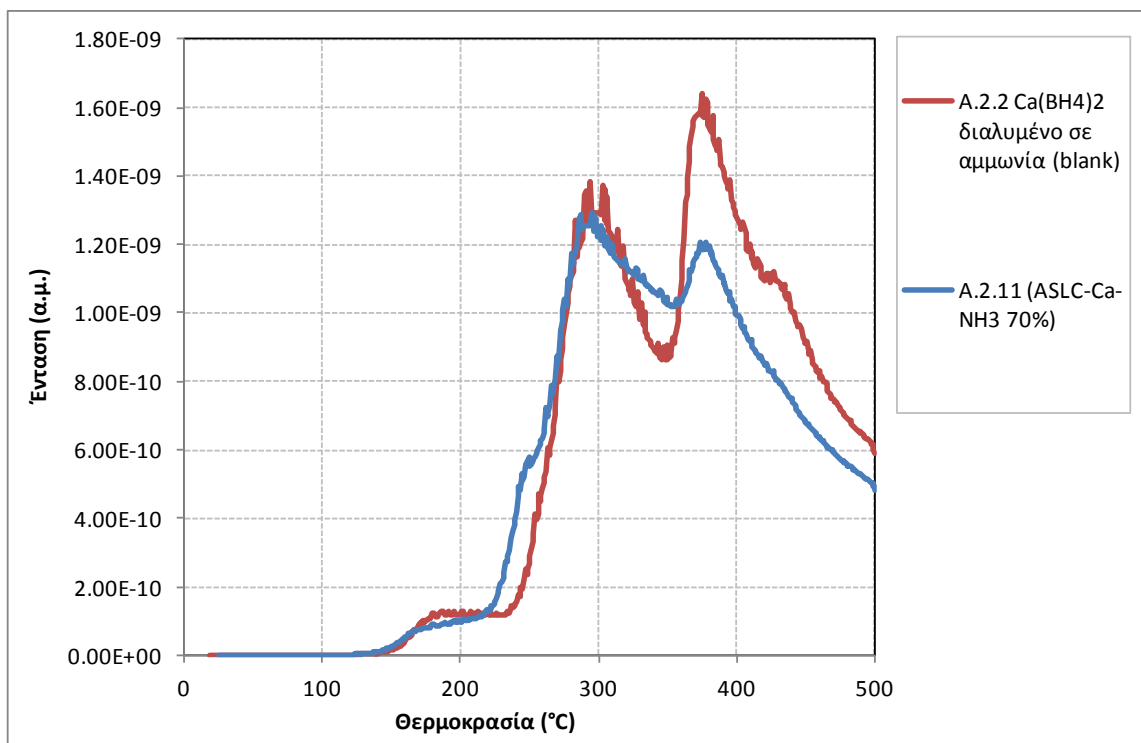
Συνολικά όπως φαίνεται από το Σχήμα 4-33, ο πιο κατάλληλος άνθρακας για περιορισμό του βοροϋδριδίου του ασβεστίου είναι ο CMK-3.



Σχήμα 4-32: Σύγκριση διαγραμμάτων PXRD των δειγμάτων A.2.2 (blank δείγμα) και του A.2.11.



Σχήμα 4-33: Προφίλ εκρόφησης από τα δείγματα A.2.6, A.2.10 και A.2.11 για το σήμα $m/z=2$ (υδρογόνο).



Σχήμα 4-34: Προφίλ εκρόφησης από τα δείγματα A.2.2 και A.2.11 για το σήμα $m/z=2$ (υδρογόνο).

4.2.3 Συνοπτική αποτίμηση των σύνθετων με $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάστηκαν διάφορες απόπειρες για τη βελτίωση της κινητικής αφυδρογόνωσης του βοροϋδριδίου του ασβεστίου με χρήση υγρής χημείας για τον εμποτισμό του στους πόρους νανο/μεσοπορωδών ανθρακικών μητρών.

Το blank πείραμα A.2.2 έδειξε ότι ένα τμήμα του βοροϋδριδίου δημιουργεί σύμπλοκο με την αμμωνία το οποίο μεταβάλλει το μηχανισμό της αφυδρογόνωσης με αποτέλεσμα το υδρογόνο να εκλύεται σε σημαντικά χαμηλότερη θερμοκρασία εις βάρος όμως της συνολικής απόδοσης του συστήματος. Η χαρακτηριστική κορυφή του blank στους 300°C εμφανίζεται επανειλημμένα στα δείγματα που παρασκευάστηκαν με χρήση υγροποιημένης αμμωνίας (A.2.4, A.2.9 και A.2.11) αλλά μόνο η συνολική συμπεριφορά του δείγματος A.2.11 μπορεί να εξηγηθεί πλήρως με αναφορά στο blank πείραμα.

Οι επιλογές διαλυτών που έγιναν για τον εμποτισμό του βοροϋδριδίου του ασβεστίου έδωσαν μικτά αποτελέσματα. Η αιθυλενοδιαμίνη δεν λειτουργεί ικανοποιητικά ως διαλύτης του βοροϋδριδίου. Αντί για τον εμποτισμό του βοροϋδριδίου στους πόρους των ανθρακικών μητρών η συμπεριφορά του συστήματος ως προς την αφυδρογόνωση μεταβάλλεται εντελώς. Όπως και στην περίπτωση του βοροϋδριδίου του νατρίου υπάρχει μονοτονική σχέση ανάμεσα στη θερμοκρασία θέρμανσης και την απόδοση υδρογόνου. Ο διαλύτης δεν έχει απομακρυνθεί και παραμένει στο δείγμα ακόμα και μετά τη ξήρανση το οποίο, όπως προαναφέρθηκε, είναι προβληματικό για εφαρμογές κελιών καυσίμων. Με τη χρήση αμμωνίας υπάρχει η πιθανότητα δημιουργίας σύμπλοκων τα οποία ροφώνται στους πόρους των ανθρακικών μητρών, εφόσον οι πόροι είναι αρκετά μεγάλοι, όπως στην περίπτωση του δείγματος A.2.11 με Aerosil carbon, αλλά όχι στην περίπτωση του άνθρακα CMK-3, όπως φαίνεται από τα δείγματα A.2.6 και A.2.7.

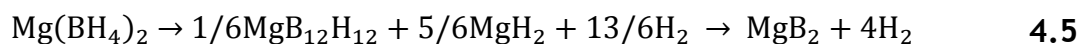
Το δείγμα A.2.6 επιβεβαιώνει την επιτυχία της συνθετικής τεχνικής που ακολουθήθηκε καθώς είναι σαφές από τη μεταβολή του προφίλ εκρόφησης ότι έχει μεταβληθεί ο μηχανισμός αφυδρογόνωσης του βοροϋδριδίου με τρόπο ώστε να μειώνεται η θερμοκρασία αφυδρογόνωσης.

Η προσθήκη $TiCl_3$ βελτιώνει τα αποτελέσματα μειώνοντας περαιτέρω τις απαιτούμενες θερμοκρασίες.

Το μέγεθος των πόρων της ανθρακικής μήτρας είναι μια κρίσιμη παράμετρος όπως αποδεικνύεται από τη σύγκριση των δειγμάτων με τρεις ανθρακικές μήτρες. Το σύνθετο με τον Calgon carbon δεν ήταν κατάλληλο για περιορισμό του βοροϋδριδίου του ασβεστίου λόγω του μικρού μεγέθους των διαθέσιμων πόρων με αποτέλεσμα να μην έχει υπάρξει αρκετή ποσότητα βοροϋδριδίου στο τελικό δείγμα. Στο άλλο άκρο βρίσκεται η περίπτωση του δείγματος με Aerosil carbon το οποίο επέτρεψε επιλεκτικά τον εμποτισμό κυρίως της συμπλοκοποιημένης φάσης του βοροϋδριδίου με αποτέλεσμα τη μειωμένη παραγωγή υδρογόνου, όπως φαίνεται από το διάγραμμα XRD του.

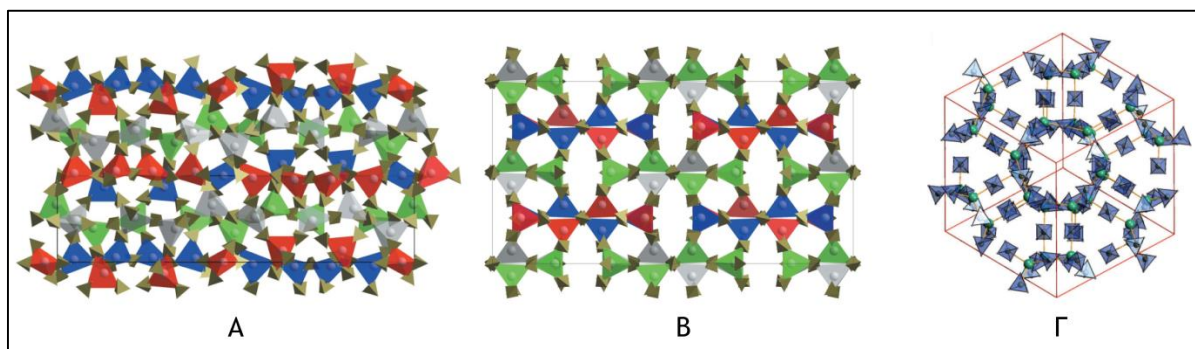
4.3 Εμποτισμός με βοροϋδρίδιο του μαγνησίου - $Mg(BH_4)_2$

Το βοροϋδρίδιο του μαγνησίου $Mg(BH_4)_2$ περιέχει 14.9% κ.β. υδρογόνο καθιστώντας το ελκυστικό υλικό για χρήση στην αποθήκευση υδρογόνου. Οι Soloveichik et al. βρήκαν ότι πρακτικά απελευθερώνεται περίπου 12% κ.β. υδρογόνο σε πολλαπλά στάδια ανάμεσα στους $290^\circ C$ και $500^\circ C$ με το μεγαλύτερο ποσοστό να παράγεται ανάμεσα στους $300^\circ C$ και $400^\circ C$. Η αντίδραση θερμόλυσης ακολουθεί πολύπλοκες διαδρομές με πολλά πιθανά παράγωγα περιλαμβανομένων των MgB_2 , και ειδών του τύπου B_nH_m ενώ οι θερμοκρασίες στις οποίες λαμβάνουν χώρα τα βήματα του μηχανισμού της αντίδρασης είναι συνάρτηση του ρυθμού θέρμανσης (Soloveichik et al., 2009). Ένας αποδεκτός μηχανισμός για μια γενική περιγραφή της πορείας θερμόλυσης του βοροϋδριδίου είναι ο εξής (Hwang et al., 2008):



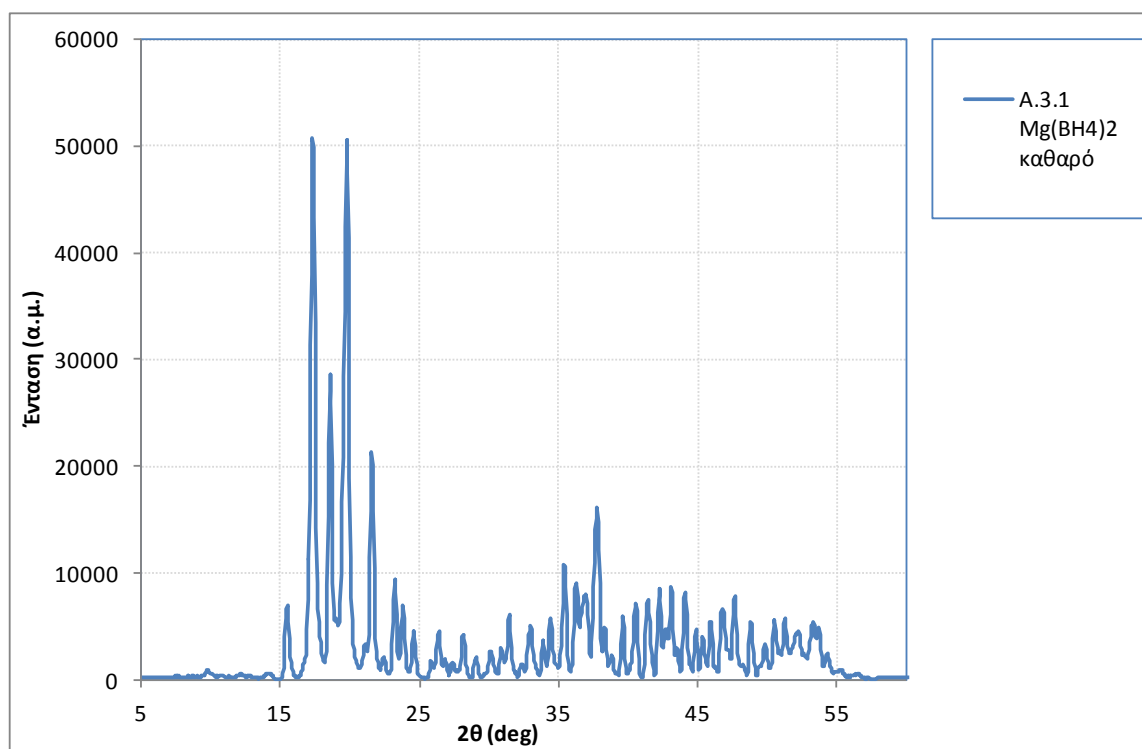
Το βοροϋδρίδιο του μαγνησίου που παράγεται με μεθόδους υγρής σύνθεσης βρίσκεται στη φάση α χαμηλής θερμοκρασίας με ομάδα χώρου $P6_1$ (Σχήμα 4-35, Α). Με θέρμανση πάνω από τους $180^\circ C$ περίπου το υλικό μετασχηματίζεται μη αντιστρεπτά στη φάση β υψηλής θερμοκρασίας (Σχήμα 4-35, Β) (Ozolins et al., 2008) με ομάδα χώρου $Fddd$. Χρησιμοποιώντας διαφορετική συνθετική πορεία είναι δυνατόν να παρασκευαστεί η επονομαζόμενη γ φάση του $Mg(BH_4)_2$ (Σχήμα 4-35, Γ) η οποία παρουσιάζει κυβική δομή με ομάδα χώρου $Id\bar{3}a$, το πιο αξιόλογο

χαρακτηριστικό της οποίας είναι η ύπαρξη πορώδους δικτύου με σημαντικά υψηλή ειδική επιφάνεια ($1160\text{m}^2/\text{g}$) (Filinchuk et al., 2011).



Σχήμα 4-35: Κρυσταλλικές δομές των φάσεων α , β , γ του $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ (A, B, Γ αντίστοιχα). Στις εικόνες A,B [προσαρμοσμένες από (Her et al., 2007)] τα μικρά τετράεδρα αναπαριστούν την ομάδα BH_4 ενώ τα μεγάλα δείχνουν το άτομο Mg και τα τέσσερα πιο κοντινά άτομα B. Οι χρωματισμοί υποδηλώνουν διαφορετικούς προσανατολισμούς. Στην εικόνα Γ (προσαρμοσμένη από (Filinchuk et al., 2011)) τα άτομα του Mg αναπαριστώνται με πράσινες σφαίρες, οι ομάδες BH_4 με μπλε τετράεδρα ενώ οι κόκκινες γραμμές δείχνουν τις μοναδιαίες κυψελίδες.

Το βοροϋδρίδιο που χρησιμοποιήθηκε στα σύνθετα αυτού του κεφαλαίου παρασκευάστηκε από υδρίδιο του μαγνησίου και τρι-αιθυλαμίνη. Το διάγραμμα ακτίνων X του καθαρού βοροϋδριδίου φαίνεται στο **Σχήμα 4-36**.



Σχήμα 4-36: Διάγραμμα ακτίνων X του καθαρού βοροϋδριδίου του μαγνησίου.

Οι κορυφές περίθλασης αντιστοιχούν ακριβώς στις αναμενόμενες για την α φάση του βοροϋδριδίου σύμφωνα με τη βιβλιογραφία (Chlopek et al., 2007).

Τα σύνθετα που παρασκευάστηκαν στη μελέτη του νανοπεριορισμού του βοροϋδριδίου του μαγνησίου εμφανίζονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 4-4: Η σειρά δειγμάτων που αφορούν στο βοροϋδρίδιο του μαγνησίου και οι συνθήκες προετοιμασίας τους.

Κωδικός δείγματος	Άνθρακας	Διαλύτης	Πλήρωση % TPV	Περιγραφή
A.3.1	----	----	----	Mg(BH ₄) ₂ σε σκόνη
A.3.2	----	Υγροπ. αμμωνία	----	Mg(BH ₄) ₂ διαλυμένο σε υγροπ. αμμωνία (blank)
A.3.3	CMK-3(A)	Άνυδρη αιθυλενοδιαμίνη	20%	Mg(BH ₄) ₂ σε μήτρα CMK-3 μέσω διάλυσης σε άνυδρη αιθυλενοδιαμίνη
A.3.4	CMK-3(A)	Υγροπ. αμμωνία	20%	Mg(BH ₄) ₂ σε μήτρα CMK-3 μέσω διάλυσης σε υγροπ. αμμωνία
A.3.5	CMK-3(C)	Υγροπ. αμμωνία	40%	Mg(BH ₄) ₂ σε μήτρα CMK-3 μέσω διάλυσης σε υγροπ. αμμωνία
A.3.6	CMK-3(C)	Υγροπ. αμμωνία	70%	Mg(BH ₄) ₂ σε μήτρα CMK-3 μέσω διάλυσης σε υγροπ. αμμωνία
A.3.7	Calgon Carbon [CLGN]	Υγροπ. αμμωνία	70%	Mg(BH ₄) ₂ σε μήτρα Calgon carbon μέσω διάλυσης σε υγροπ. αμμωνία

Τα σύνθετα υλικά ομαδοποιούνται σύμφωνα με τα παρακάτω:

Το καθαρό Mg(BH₄)₂ (A.3.1) και το Mg(BH₄)₂ διαλυμένο σε υγροποιημένη αμμωνία (A.3.2) είναι δείγματα ελέγχου για σύγκριση με τα επόμενα σύνθετα.

Τα δείγματα A.3.3 και A.3.4 είναι επανάληψη των προηγούμενων πειραμάτων με χρήση δύο διαφορετικών διαλυτών (αιθυλενοδιαμίνης και υγροποιημένης αμμωνίας) με την ίδια ανθρακική μήτρα.

Στα δείγματα A.3.4, A.3.5 και A.3.6 μελετάται η επίδραση του ποσοστού πλήρωσης του πορώδους της ανθρακικής μήτρας σε τρία διαφορετικά ποσοστά, (20%, 40% και 70%).

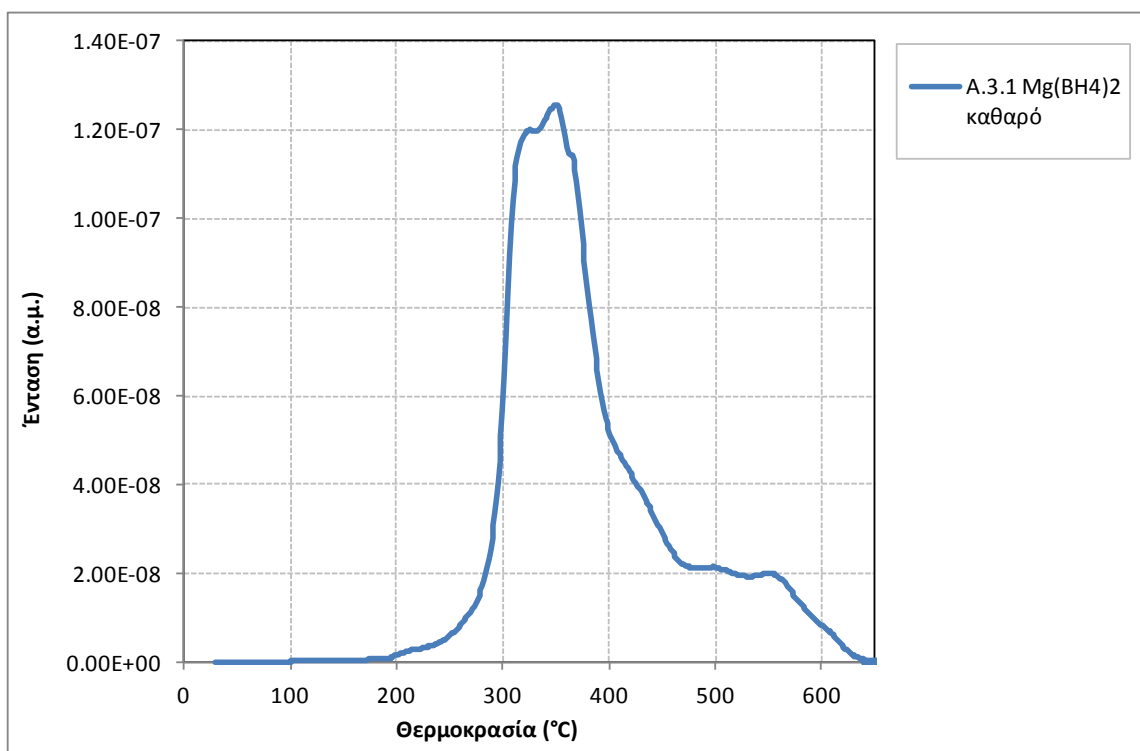
Το τελευταίο σύνθετο A.3.7 είναι επανάληψη του A.3.6 με άλλη ανθρακική μήτρα (Calgon carbon) για σύγκριση της επίδρασης των γεωμετρικών χαρακτηριστικών του πορώδους της ανθρακικής μήτρας.

Οι ανθρακικές μήτρες είναι οι ίδιες που χρησιμοποιήθηκαν στη σύνθεση των σύνθετων με βοροϋδρίδια που παρουσιάστηκαν προηγούμενα (παράγραφοι 4.1 και 4.2) και ο χαρακτηρισμός τους έχει ήδη παρουσιαστεί.

4.3.1 Πειραματικά αποτελέσματα

4.3.1.1 Καθαρό βοροϋδρίδιο και πείραμα ελέγχου

Το προφίλ εκρόφησης από το καθαρό βοροϋδρίδιο φαίνεται στο **Σχήμα 4-37**.

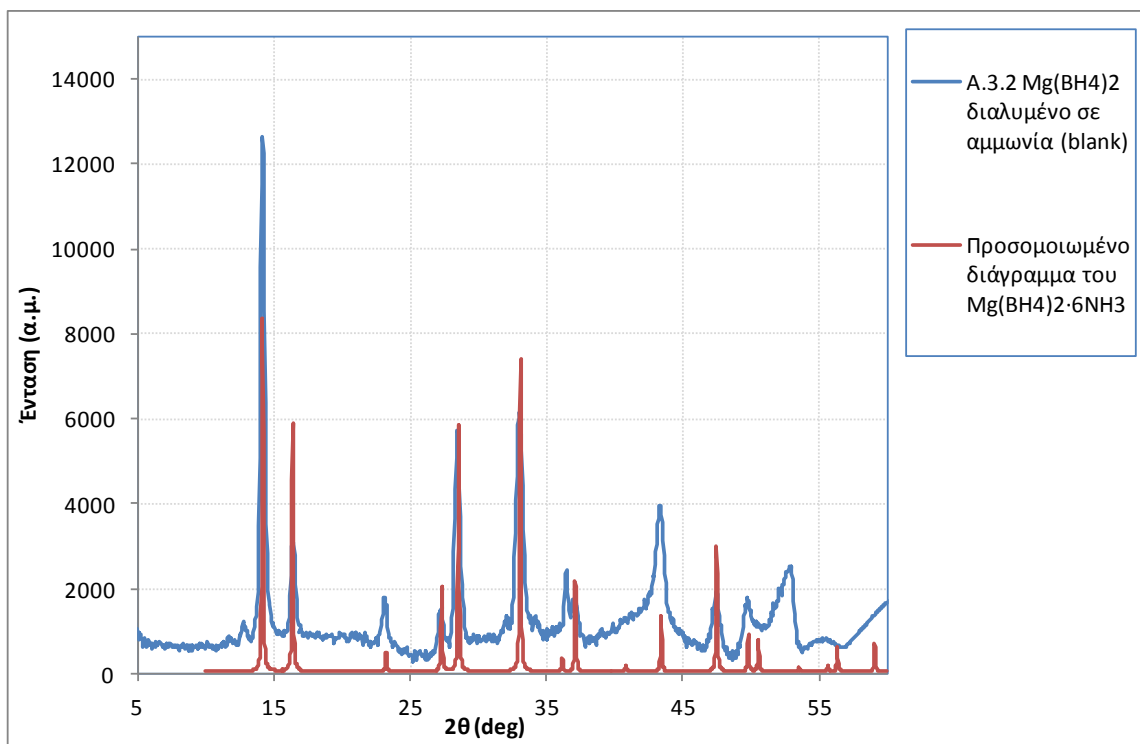


Σχήμα 4-37: Προφίλ εκρόφησης από το βοροϋδρίδιο $Mg(BH_4)_2$ (δείγμα A.3.1)

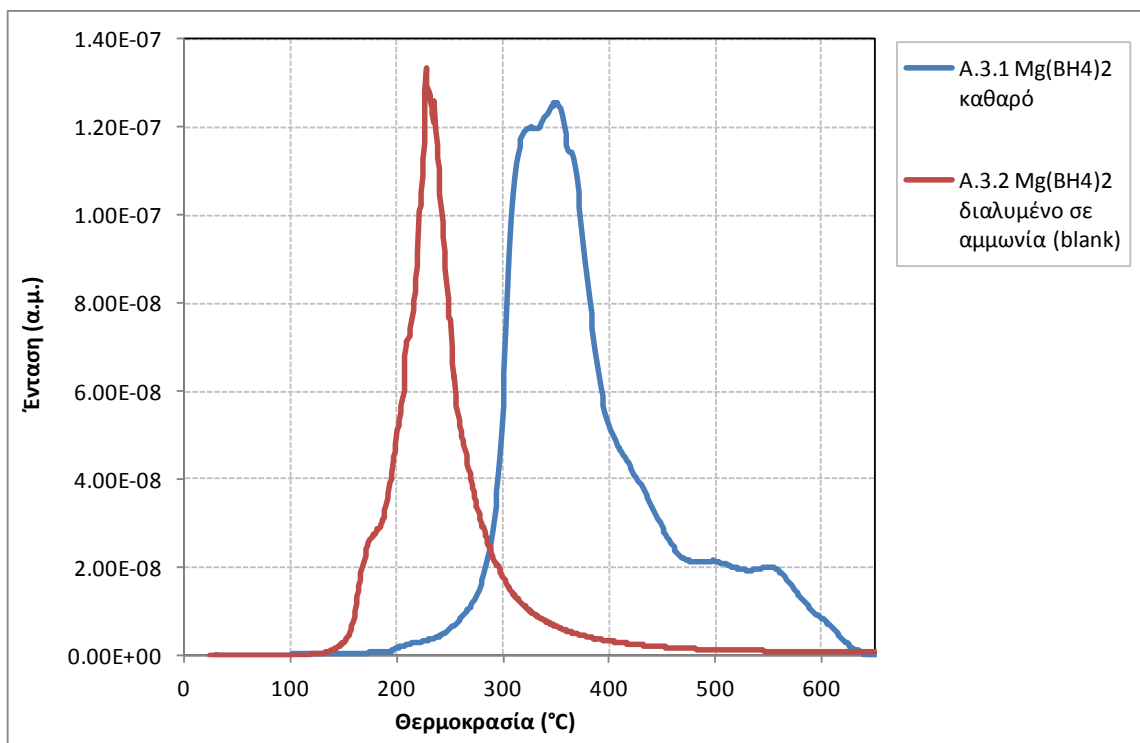
Η απαρχή της εκρόφησης βρίσκεται κοντά στους 180°C. Ακολουθούν πολλαπλά βήματα εκρόφησης ανάμεσα στους 200°C και τους 600°C όπως φαίνεται από το σχήμα της καμπύλης εκρόφησης, και η εκρόφηση ολοκληρώνεται πριν από τους 650°C σε καλή συμφωνία με παρόμοιες μελέτες (Soloveichik et al., 2009).

Για να μελετηθεί η επίδραση της διάλυσης σε υγροποιημένη αμμωνία στην απελευθέρωση υδρογόνου στο καθαρό βοροϋδρίδιο παρασκευάστηκε το blank δείγμα (A.3.2). Το συγκεκριμένο blank δείγμα παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον καθώς το $Mg(BH_4)_2$ δημιουργεί σύμπλοκα με την αμμωνία τα οποία έχουν μελετηθεί ως υποψήφια υλικά για αποθήκευση υδρογόνου, ιδιαίτερα τα $Mg(BH_4)_2 \cdot 2NH_3$ και $Mg(BH_4)_2 \cdot 6NH_3$, ενώ έχουν επίσης αναφερθεί και τα σύμπλοκα με 1 και 3 μόρια αμμωνίας (Soloveichik et al., 2008), (Yang et al., 2013a). Το διάγραμμα ακτίνων X του δείγματος A.3.2 φαίνεται στο **Σχήμα 4-38** στο οποίο γίνεται σύγκριση με το θεωρητικά αναμενόμενο διάγραμμα PXRD για το σύμπλοκο $Mg(BH_4)_2 \cdot 6NH_3$ υπολογισμένο στο πρόγραμμα Mercury. Από τη σύγκριση είναι εμφανές ότι η κύρια φάση στο δείγμα μας είναι το σύμπλοκο με 6 αμμωνίες.

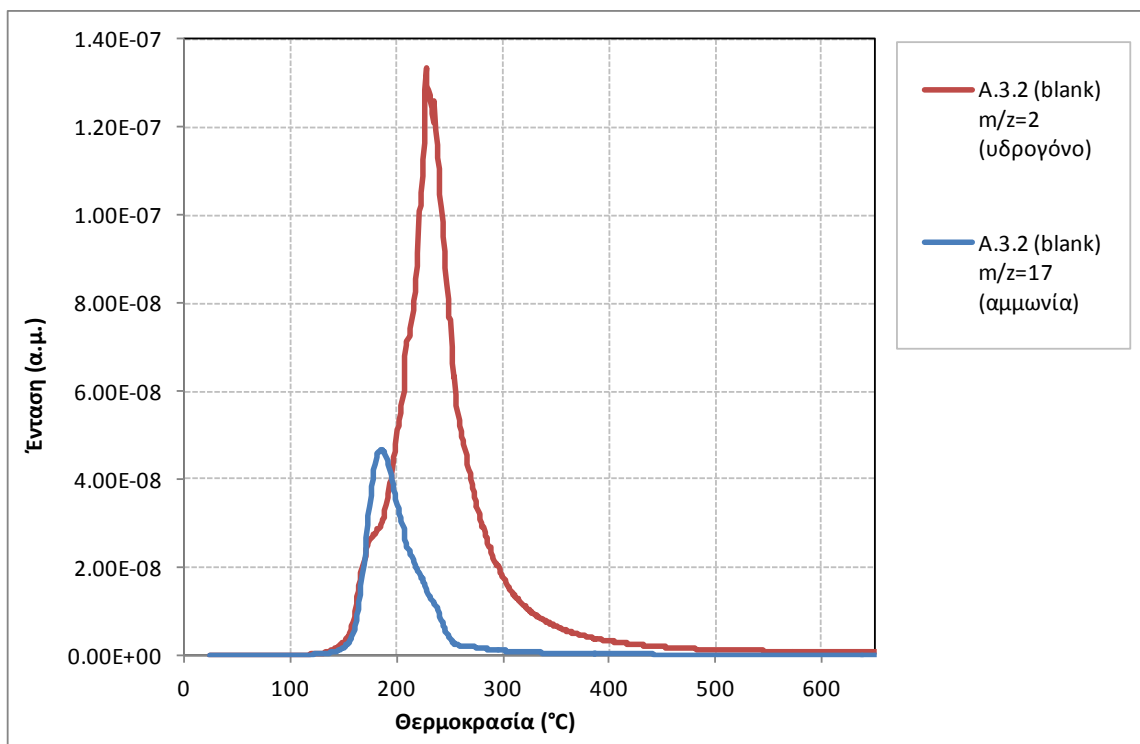
Το προφίλ αφυδρογόνωσης του A.3.2 εμφανίζεται στο **Σχήμα 4-39** όπου συγκρίνεται με το καθαρό βοροϋδρίδιο. Η απαρχή της απελευθέρωσης υδρογόνου είναι κοντά στους 130°C σε σχέση με τους 180°C του A.3.1 ενώ η χαρακτηριστική κορυφή έχει κέντρο στους 230°C σε σχέση με την περιοχή 320-360°C του καθαρού δείγματος. Από τη θέρμανση του δείγματος απελευθερώνεται επίσης αμμωνία όπως φαίνεται στο **Σχήμα 4-40** με απαρχή ίδια με εκείνη της απελευθέρωσης υδρογόνου και κορυφή στους 180°C περίπου. Σχεδόν οι ίδιες θερμοκρασίες απελευθέρωσης για υδρογόνο και αμμωνία έχουν αναφερθεί για το σύμπλοκο $Mg(BH_4)_2 \cdot 6NH_3$ και αλλού (Yang et al., 2013b), συνηγορώντας περαιτέρω ότι αυτό είναι το κυρίως σύμπλοκο που λαμβάνεται με τη διάλυση στην υγροποιημένη αμμωνία. Σε κάθε περίπτωση, οι προαναφερθείσες μελέτες καταλήγουν ότι λόγω της παρουσίας της αμμωνίας στα αέρια προϊόντα, τα σύμπλοκα του βοροϋδριδίου του μαγνησίου με αμμωνία είναι ακατάλληλα ως υλικά αποθήκευσης υδρογόνου διότι η αμμωνία έχει τοξική επίδραση στην κυψέλη καυσίμου (Halseid et al., 2006).



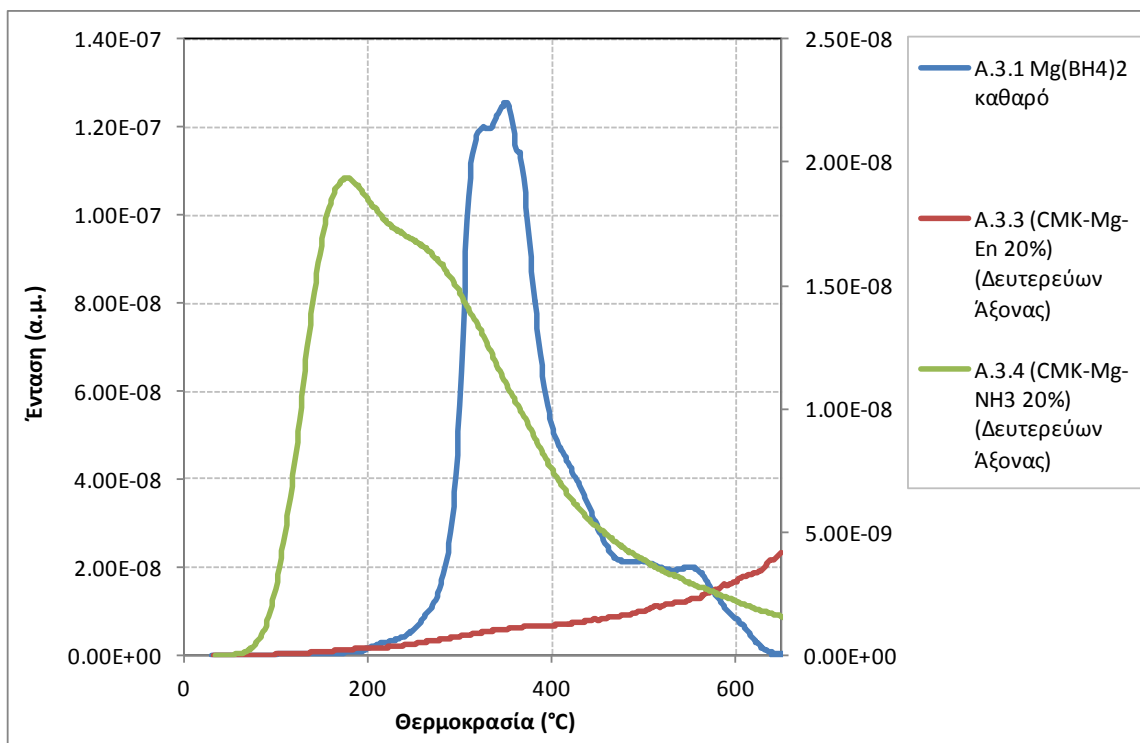
Σχήμα 4-38: Διάγραμμα ακτίνων Χ για το blank δείγμα A.3.2 σε σύγκριση με το προσομοιωμένο διάγραμμα του σύμπλοκου $Mg(BH_4)_2 \cdot 6NH_3$.



Σχήμα 4-39: Προφίλ εκρόφησης από το καθαρό $Mg(BH_4)_2$ και από το blank πείραμα (δείγματα A.3.1 και A.3.2 αντίστοιχα) για τον λόγο $m/z=2$ (υδρογόνο).



Σχήμα 4-40: Προφίλ εκρόφησης από το blank πείραμα (δείγμα A.3.2) για τους λόγους $m/z=2$ (υδρογόνο) και $m/z=17$ (αμμωνία).



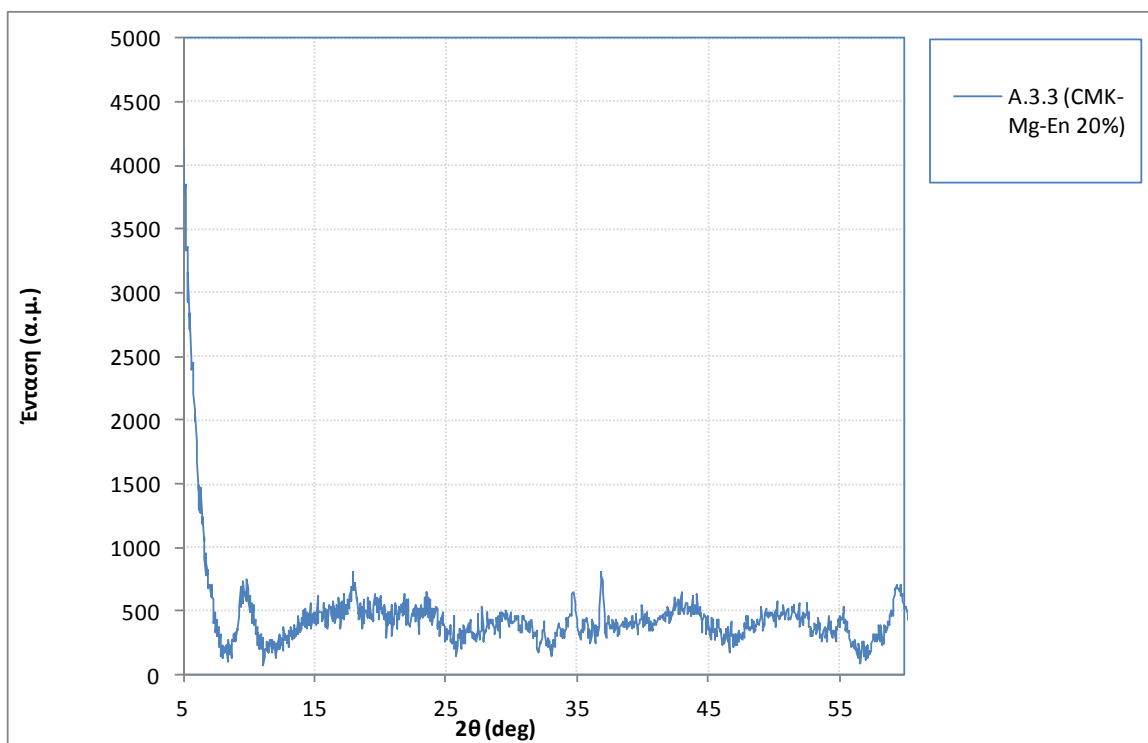
Σχήμα 4-41: Προφίλ εκρόφησης των σύνθετων A.3.3 και A.3.4 με τον άνθρακα CMK-3 με χρήση δύο διαλυτών, σε σύγκριση με το προφίλ του bulk δείγματος.

4.3.1.2 Σύνθετα με χρήση ίδιας ανθρακικής μήτρας και δυο διαλυτών

Όπως και στην περίπτωση των NaBH_4 και $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$, στα πρώτα σύνθετα που παρασκευάστηκαν με το βοροϋδρίδιο του μαγνησίου επιδιώχθηκε η πλήρωση μόνο του 20% του διαθέσιμου πορώδους. Για τη μελέτη του πιο κατάλληλου διαλύτη για το $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ χρησιμοποιήθηκαν δύο διαλύτες με την ίδια ανθρακική μήτρα (CMK-3). Με χρήση άνυδρης αιθυλενοδιαμίνης ως διαλύτη για το βοροϋδρίδιο παρασκευάστηκε το δείγμα A.3.3 και με χρήση υγροποιημένης αμμωνίας το δείγμα A.3.4.

Τα προφίλ αφυδρογόνωσης των δειγμάτων A.3.3 και A.3.4 εμφανίζονται στο **Σχήμα 4-41**, όπου συγκρίνονται με το καθαρό $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ (δείγμα A.3.1).

Το σύνθετο A.3.3 που παρασκευάστηκε με χρήση αιθυλενοδιαμίνης έχει απαρκή απελευθέρωση υδρογόνου σχεδόν στην ίδια θερμοκρασία με το καθαρό βοροϋδρίδιο και μέχρι τους 650°C δεν παρουσιάζει κάποια χαρακτηριστική κορυφή, αντίθετα το σήμα του υδρογόνου αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Ο διαλύτης είναι παρών στο δείγμα όπως και στα προηγούμενα σύνθετα με χρήση αιθυλενοδιαμίνης. Το διάγραμμα ακτίνων X του σύνθετου φαίνεται στο **Σχήμα 4-42**. Οι χαρακτηριστικές κορυφές του δεν αντιστοιχούν στο βοροϋδρίδιο του μαγνησίου συνηγορώντας στο ότι ο διαλύτης έχει αντιδράσει με το δείγμα.

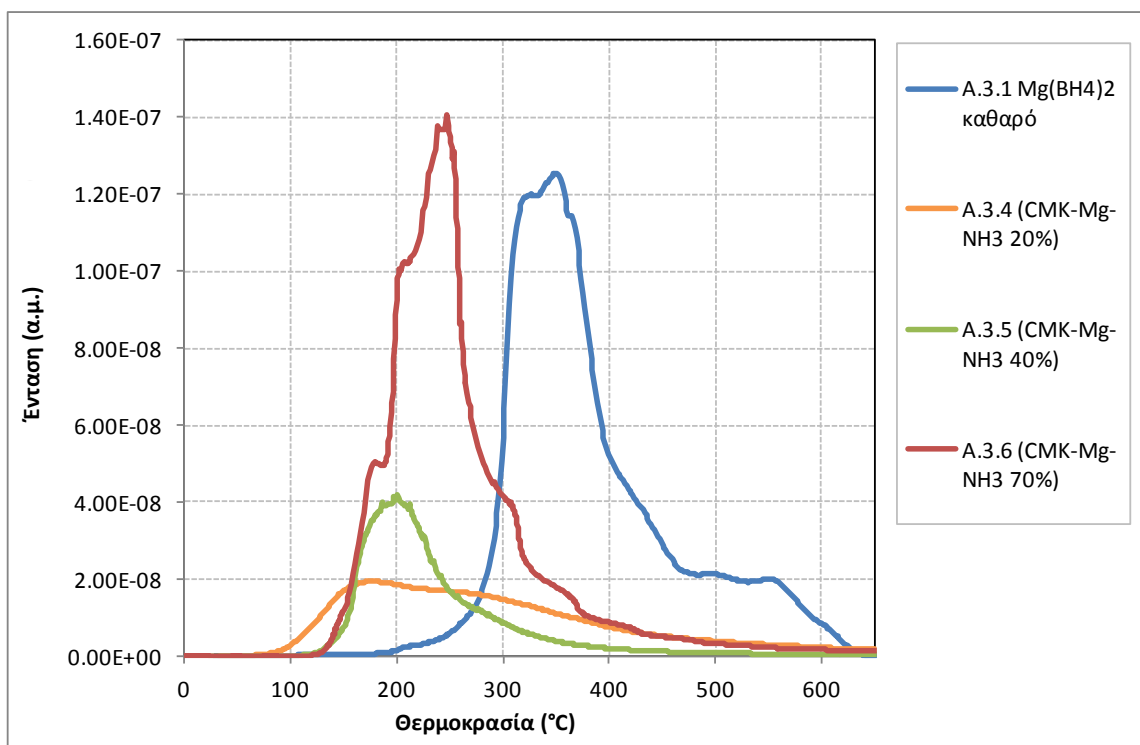


Σχήμα 4-42: Διάγραμμα ακτίνων X του σύνθετου A.3.3 με χρήση αιθυλενοδιαμίνης

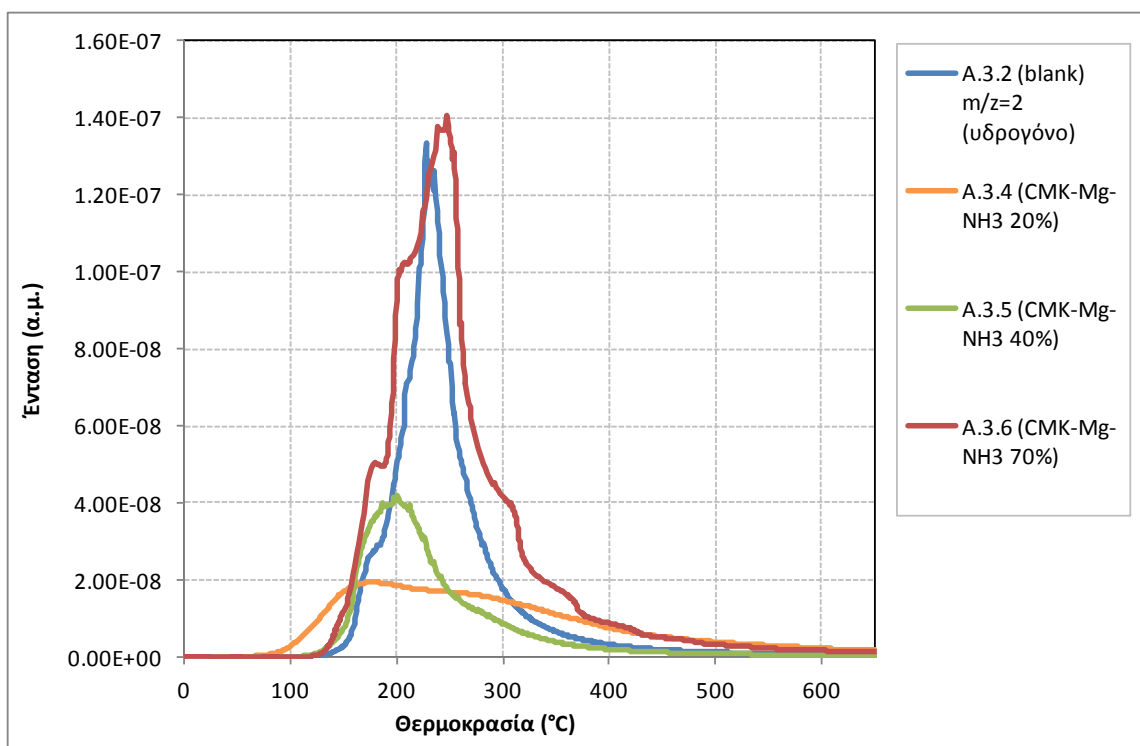
Το σύνθετο A.3.4 με διαλύτη υγροποιημένη αμμωνία εμφανίζει εξαιρετικά χαμηλή θερμοκρασία απαρχής αφυδρογόνωσης (~65 °C) ενώ συνεχίζει να παράγει υδρογόνο σε διάφορα στάδια μέχρι τη θερμοκρασία που ολοκληρώνεται το πείραμα. Η χαμηλή θερμοκρασία απαρχής δεν εμφανίζεται στα υπόλοιπα σύνθετα της ίδιας ανθρακικής μήτρας όπως θα φανεί στα παρακάτω, ενώ η ποσότητα υδρογόνου που παράγεται σε σχέση με την ποσότητα βοροϋδριδίου που χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση είναι πολύ χαμηλή σε σχέση με την επίδοση που πετυχαίνουν τα άλλα σύνθετα με ίδιο διαλύτη και ανθρακική μήτρα. Μια πιθανή εξήγηση για αυτό το φαινόμενο που επηρεάζει όλα τα βοροϋδρίδια συζητείται στην παράγραφο 4.5.

4.3.1.3 Η επίδραση της προοδευτικής φόρτωσης του πορώδους

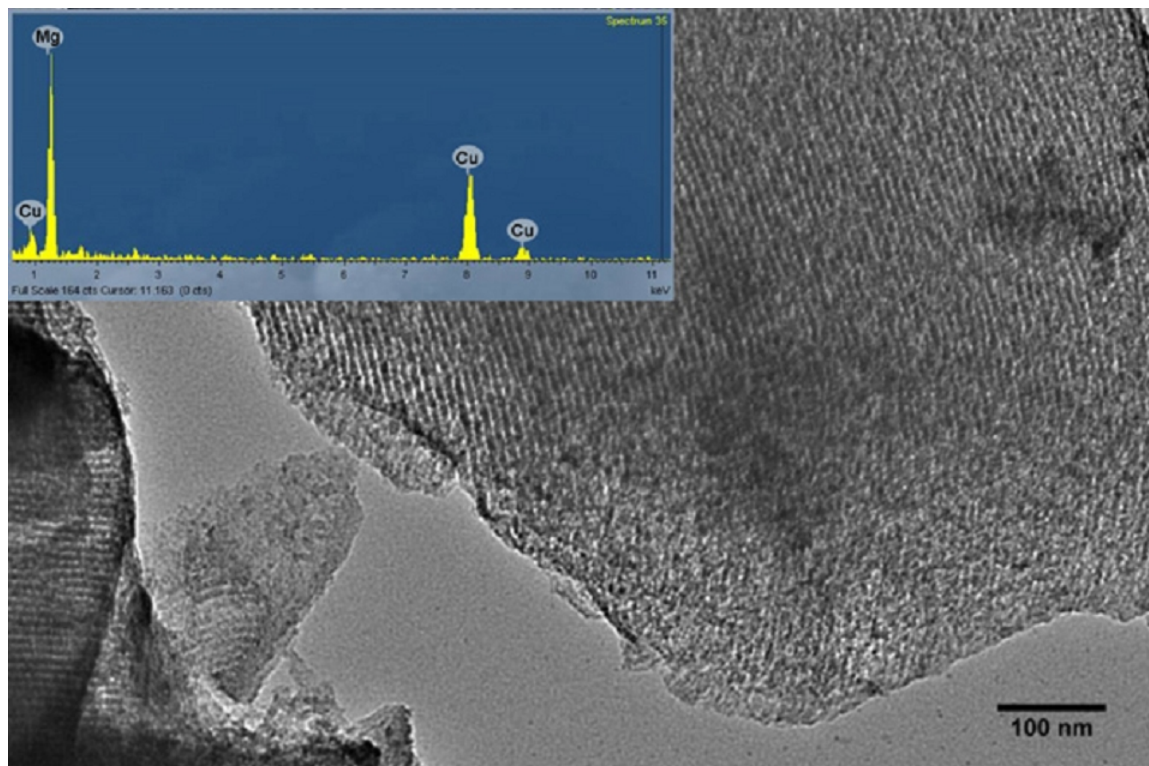
Τα δείγματα A.3.4, A.3.5 και A.3.6 αποτελούν σειρά με προοδευτικά αυξανόμενο ποσοστό πλήρωσης του διαθέσιμου πορώδους της ανθρακικής μήτρας, ήτοι 20%, 40% και 70%. Τα προφίλ εκρόφησης υδρογόνου των δειγμάτων σε σύγκριση με το καθαρό $Mg(BH_4)_2$ (δείγμα A.3.1) παρουσιάζονται στο **Σχήμα 4-43** και σε σύγκριση με το πείραμα ελέγχου (A.3.2) στο **Σχήμα 4-44**. Και τα τρία δείγματα εμφανίζουν προφίλ απελευθέρωσης υδρογόνου που ομοιάζουν περισσότερο με το blank δείγμα.



Σχήμα 4-43: Προφίλ εκρόφησης από τα δείγματα A.3.4, A.3.5 και A.3.6 σε σχέση με το καθαρό βοροϋδρίδιο (A.3.1) για το σήμα $m/z=2$ (υδρογόνο).

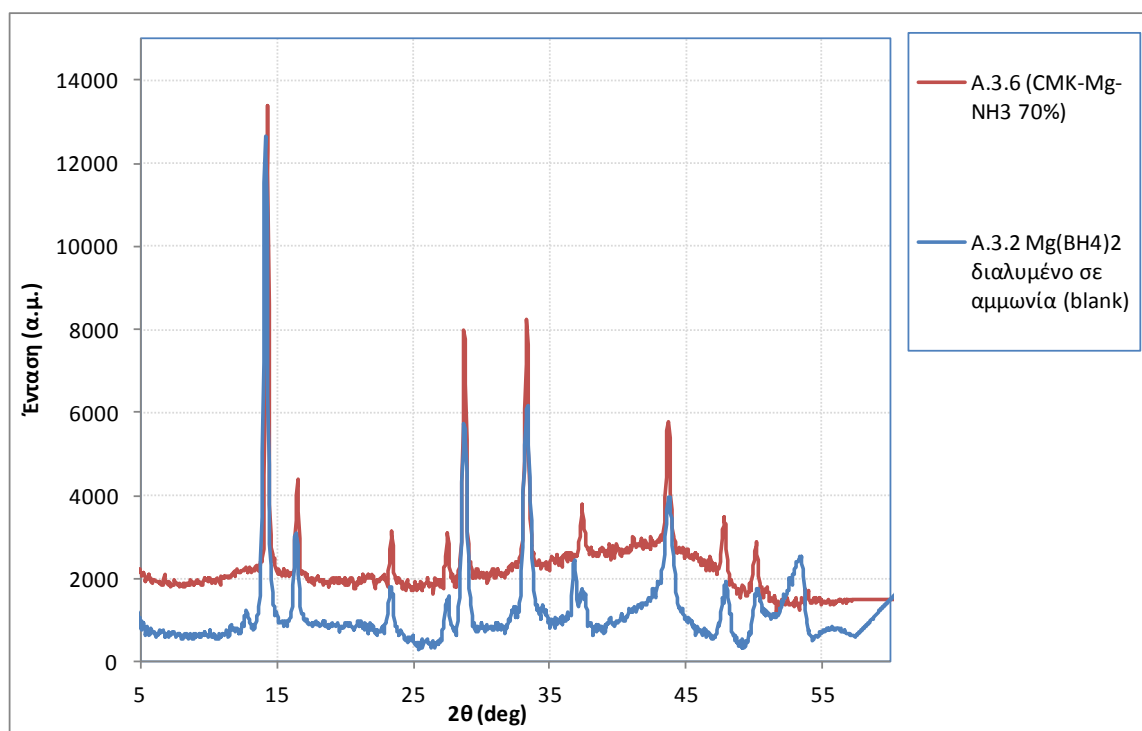


Σχήμα 4-44: Προφίλ εκρόφησης από τα δείγματα A.3.4, A.3.5 και A.3.6 σε σχέση με blank πείραμα (A.3.2) για το σήμα $m/z=2$ (υδρογόνο).



Σχήμα 4-45: Εικόνα μικροσκοπίας TEM από το δείγμα A.3.5. Στην ένθετη εικόνα εμφανίζεται φάσμα EDS από το κέντρο της εικόνας με διάμετρο κηλίδας (spot size) 5nm (x-άξονας: Ενέργεια σε keV, y-άξονας: Counts - πλήρης κλίμακα: 164 counts).

Στο Σχήμα 4-45 φαίνεται μια τυπική εικόνα μικροσκοπίας από το δείγμα A.3.5 με φόρτωση του 40% του πορώδους. Από το φάσμα EDS φαίνεται καθαρά σήμα Mg το οποίο μπορεί μόνο να προέρχεται από το βοροϋδρίδιο του μαγνησίου. Εφόσον το βοροϋδρίδιο δεν βρίσκεται στην επιφάνεια του άνθρακα, αυτό είναι ένδειξη ότι έχει επιτευχθεί εγκλωβισμός του βοροϋδριδίου μέσα στην ανθρακική μήτρα. Από τα διαγράμματα TPD-MS φαίνεται ότι η κυρίως φάση που έχει περιοριστεί στους πόρους της ανθρακικής μήτρας είναι βοροϋδρίδιο συμπλοκοποιημένο με αμμωνία. Στο ίδιο συμπέρασμα οδηγεί και το διάγραμμα ακτίνων X του δείγματος A.3.6 με 70% πλήρωσης του πορώδους που φαίνεται στο Σχήμα 4-46.

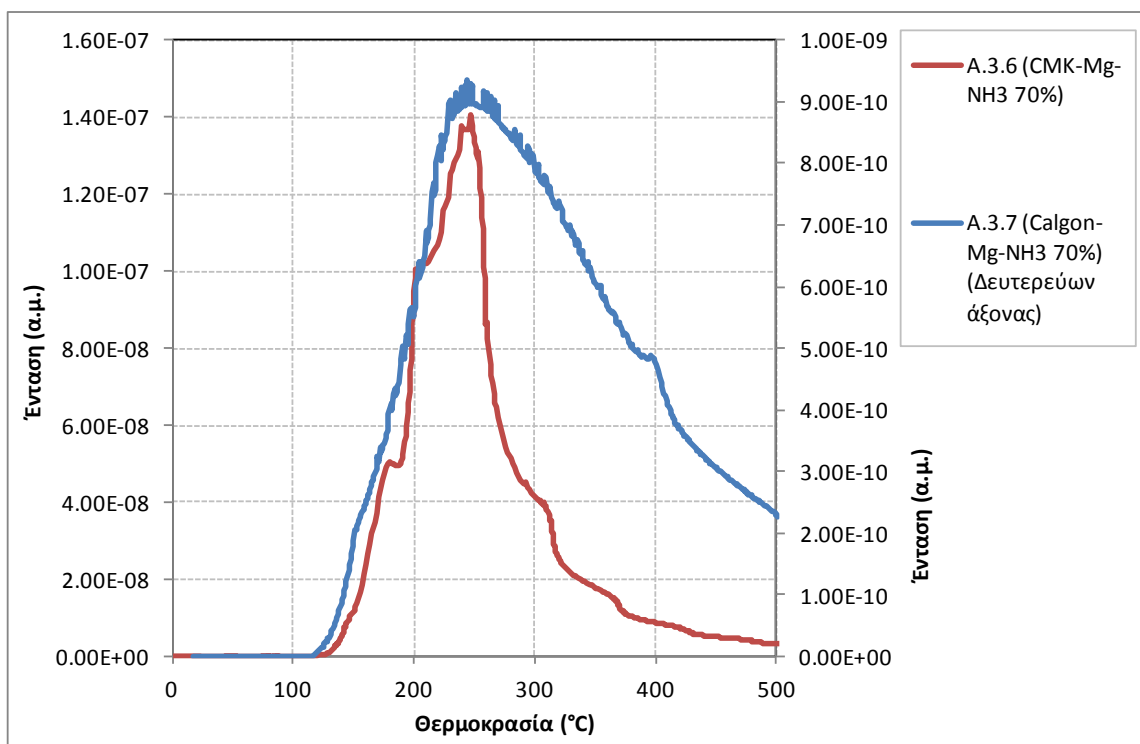


Σχήμα 4-46: Διάγραμμα ακτίνων X του δείγματος A.3.6 σε σύγκριση με το διάγραμμα ακτίνων X του blank δείγματος.

4.3.1.4 Η επίδραση του μεγέθους πόρων της ανθρακικής μήτρας

Συνεχίζοντας τη μελέτη της επίδρασης του μεγέθους των πόρων της ανθρακικής μήτρας όπως γίνεται στα άλλα βοροϋδρίδια, επαναλήφθηκε το πείραμα A.3.6 (με χρήση άνθρακα CMK-3) χρησιμοποιώντας άνθρακα Calgon (δείγμα A.3.7). Ο μεσοπορώδης CMK-3 άνθρακας έχει μέσο μέγεθος πόρων ~4.9nm (παράγραφος 4.2.1.2) ενώ ο μικροπορώδης άνθρακας Calgon έχει πόρους μεγέθους κάτω των 2nm (παράγραφος 4.2.1.1).

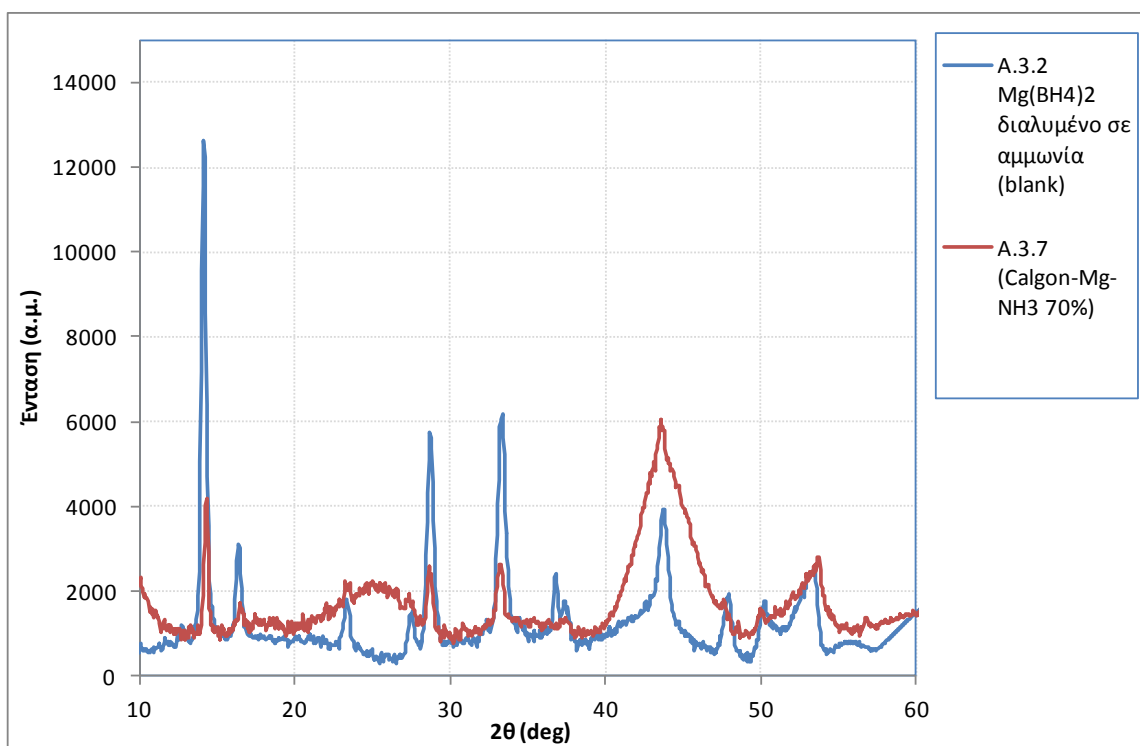
Το προφίλ απελευθέρωσης υδρογόνου από το σύνθετο A.3.7 φαίνεται στο **Σχήμα 4-47** σε σύγκριση με εκείνο του δείγματος A.3.6.



Σχήμα 4-47: Προφίλ εκρόφησης από τα δείγματα A.3.6 και A.3.7 για τον λόγο $m/z=2$ (υδρογόνο).

Τα προφίλ παρουσιάζουν ποιοτικά την ίδια μορφή με σχεδόν ίδια σημεία απαρχής και χαρακτηριστικής κορυφής. Είναι λογικό να υποθέσουμε ότι η φάση που απελευθερώνει υδρογόνο στο σύνθετο με Calgon είναι η $Mg(BH_4)_2 \cdot 6NH_3$ όπως και στο δείγμα A.3.6. Η υπόθεση επιβεβαιώνεται συγκρίνοντας τα διαγράμματα PXRD του σύνθετου A.3.7 και του blank πειράματος A.3.2 (**Σχήμα 4-48**).

Οι χαρακτηριστικές κορυφές της φάσης $Mg(BH_4)_2 \cdot 6NH_3$ δεν διακρίνονται ξεκάθαρα λόγω του ότι η ποσότητά της που έχει προσροφηθεί στους πόρους του άνθρακα Calgon είναι πολύ μικρή, εξαιτίας του μικρού όγκου του πορώδους της ανθρακικής μήτρας. Παρατηρείται επίσης ότι η ανθρακική μήτρα δεν επηρεάζει τη συμπεριφορά απελευθέρωσης υδρογόνου.



Σχήμα 4-48: Σύγκριση διαγραμμάτων PXRD του σύνθετου A.3.7 με το blank πείραμα A.3.2

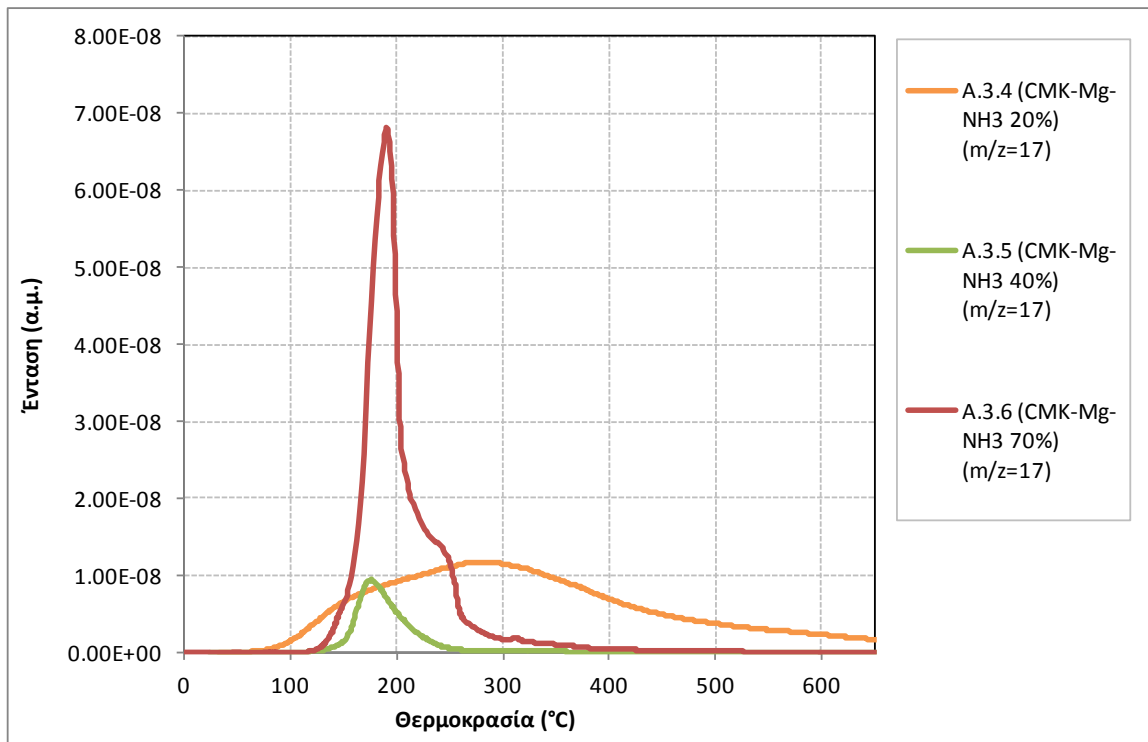
4.3.2 Συνοπτική αποτίμηση των σύνθετων με $Mg(BH_4)_2$

Στο προηγούμενο κεφάλαιο παρουσιάστηκαν και αναλύθηκαν τα πειραματικά αποτελέσματα από σύνθετα δείγματα ανθρακικών μητρών και του βοροϋδριδίου του μαγνησίου.

Το blank πείραμα A.3.2 απέδειξε ότι με τη συνθετική μέθοδο που χρησιμοποιήθηκε στην εργασία παρασκευάζεται σύμπλοκο αμμωνίας και βοροϋδριδίου, συγκεκριμένα το $Mg(BH_4)_2 \cdot 6NH_3$. Η συμπεριφορά αφυδρογόνωσης όλων των σύνθετων δειγμάτων με υγροποιημένη αμμωνία μπορεί να εξηγηθεί με αναφορά στη συμπεριφορά αφυδρογόνωσης του blank πειράματος. Το μέγεθος του σύμπλοκου είναι μεγαλύτερο από εκείνο του μορίου του $Mg(BH_4)_2$ με αποτέλεσμα η συμπλοκοποιημένη φάση να μη μπορεί να διεισδύσει στους μικρότερους πόρους της μήτρας, οι οποίοι αναμένεται να έχουν και τη μεγαλύτερη επίδραση στην κινητική της αφυδρογόνωσης του βοροϋδριδίου. Ο κύριος ρόλος της ανθρακικής μήτρας αφορά στον περιορισμό μιας ποσότητας του σύμπλοκου ενώ ο περιορισμός αυτός δεν φαίνεται να προσφέρει κάποιο παραπάνω πλεονέκτημα όσον αφορά στη βελτίωση της κινητικής αφυδρογόνωσης. Ως αποτέλεσμα, αναιρείται η επίδραση του μεγέθους των πόρων

της ανθρακικής μήτρας, όπως στην περίπτωση του δείγματος με τον μικροπορώδη άνθρακα Calgon.

Ένα ακόμα μειονέκτημα της συμπλοκοποίησης είναι ότι η αμμωνία είναι παρούσα στα αέρια της θερμόλυσης των δειγμάτων. Στο Σχήμα 4-49 φαίνονται τα προφίλ TPD-MS των δειγμάτων A.3.4, A.3.5 και A.3.6 για το λόγο $m/z=17$ (αμμωνία). Μάλιστα παρατηρείται ότι εκλύονται σημαντικές ποσότητες αμμωνίας.



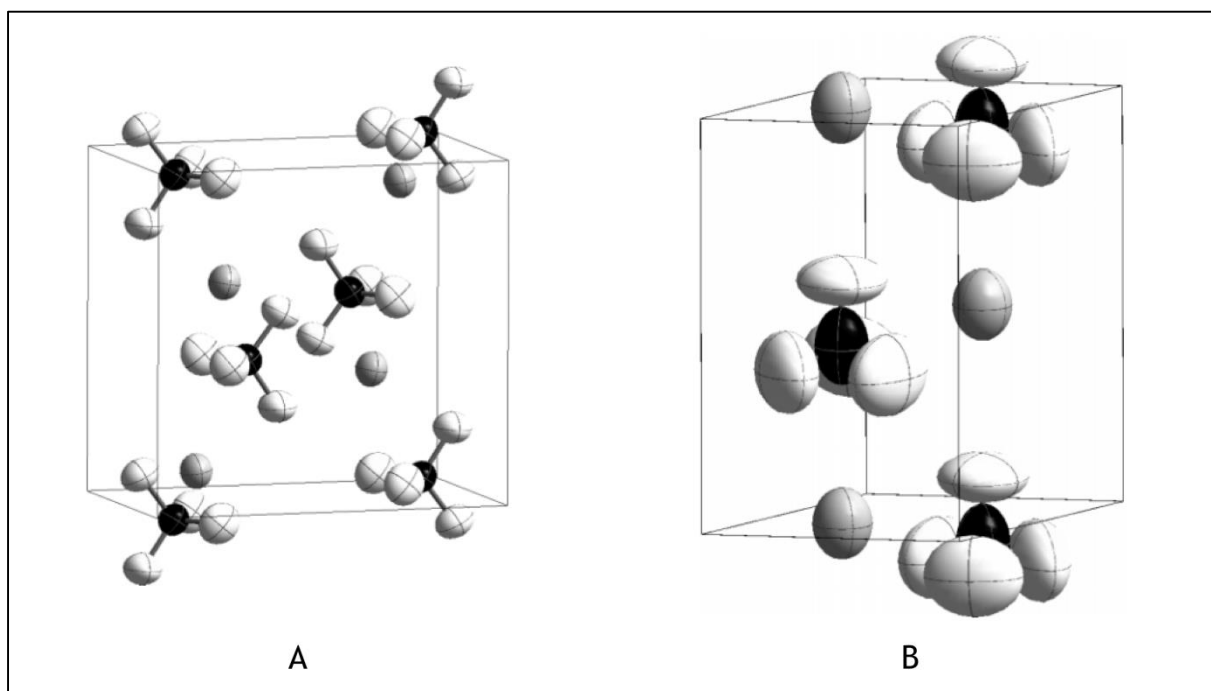
Σχήμα 4-49: Προφίλ TPD-MS από τα δείγματα A.3.4, A.3.5 και A.3.6 για τον λόγο $m/z=17$ (αμμωνία).

Το βοροϋδρίδιο του μαγνησίου παραμένει ελκυστικό υλικό για αποθήκευση υδρογόνου και η συμπλοκοποίηση με NH_3 μπορεί να αποτελέσει πλεονέκτημα λόγω των καλύτερων κινητικών αφυδρογόνωσης που προσφέρει όπως φαίνεται από το ερευνητικό ενδιαφέρον που υπάρχει στο συγκεκριμένο πεδίο.

Συνολικά όμως η χρήση νανο- και μεσοπορωδών ανθρακικών μητρών για νανοπεριορισμό του βοροϋδριδίου του μαγνησίου με χρήση υγροποιημένης αμμωνίας για διαλύτη, δεν προσφέρει κάποιο πλεονέκτημα όσον αφορά στη χρήση του βοροϋδριδίου για αποθήκευση υδρογόνου, κυρίως σε εφαρμογές όπως η τροφοδότηση ενός κελιού καυσίμου PEM.

4.4 Εμποτισμός με βοροϋδρίδιο του λιθίου - LiBH_4

Το βοροϋδρίδιο του λιθίου έχει την υψηλότερη σταθμική (18%κ.β.) και ογκομετρική ($121 \text{ Kg H}_2/\text{m}^3$) περιεκτικότητα υδρογόνου από όλα τα σύνθετα υδρίδια (Goudon et al., 2010) αλλά η άμεση χρησιμότητά του ως υλικό αποθήκευσης υδρογόνου είναι περιορισμένη λόγω της υψηλής του σταθερότητας. Απαιτούνται θερμοκρασίες άνω των 600°C για να απελευθερωθεί το μεγαλύτερο τμήμα του υδρογόνου που περιέχεται στο υδρίδιο (Moussa et al., 2013). Το ενδιαφέρον για τη χρήση του ως υλικό αποθήκευσης υδρογόνου έγινε πιο έντονο αφού οι Züttel et al. έδειξαν ότι το SiO_2 μπορεί να βοηθήσει στην απελευθέρωση 9%κ.β. υδρογόνου από τους 250°C (Züttel et al., 2003). Από τότε ακολούθησαν πολλές απόπειρες να ρυθμιστεί η θερμοδυναμική αφυδρογόνωσης και επανυδρογόνωσης του βοροϋδριδίου του λιθίου με προσθήκη πολλών ενώσεων, μεταξύ άλλων: MgH_2 (Vajo et al., 2005), οξειδία και χλωρίδια μετάλλων π.χ. ZrO_2 , TiCl_3 (Au and Jurgensen, 2006) και φουλερένια (Wellons et al., 2009).



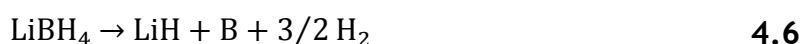
Σχήμα 4-50: Κρυσταλλικές δομές των φάσεων o , h του LiBH_4 (A, B αντίστοιχα), προσαρμοσμένη από (Filinchuk et al., 2008).

Κάποιες ομάδες επιχειρήσαν τη χρήση ανθρακικών δομών όπως γραφίτη, νανοσωλήνες άνθρακα και ενεργό άνθρακα για την αποσταθεροποίηση του LiBH_4

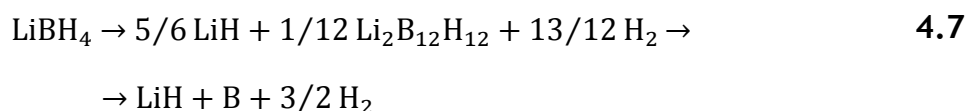
χρησιμοποιώντας μυλοσφαίριση (Yu et al., 2007), (Fang et al., 2010) ή τήξη (Gross et al., 2008) και διαλυτοποίηση σε αιθέρα (Cahen et al., 2009).

Το βοροϋδρίδιο του λιθίου βρίσκεται στην ορθορομβική φάση (o-LiBH₄) σε θερμοκρασία δωματίου με ομάδα χώρου Pnma (Σχήμα 4-50, A). Στους ~107°C μετατρέπεται αντιστρεπτά στην εξαγωνική (h-LiBH₄) (Nakamori et al., 2006) με ομάδα συμμετρίας P6₃mc (Σχήμα 4-50, B).

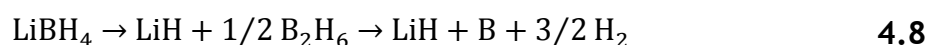
Οι αναμενόμενες αντιδράσεις αποσύνθεσης κατά τη θέρμανση του LiBH₄ είναι παραπάνω από μια και το ποιά θα ακολουθηθεί φαίνεται ότι είναι συνάρτηση της πίεσης και της θερμοκρασίας (Yan et al., 2012). Η απλή αντίδραση αποσύνθεσης φαίνεται στην Εξίσωση 4.6 η οποία συμβαίνει από τους ~277°C.



Πιο πρόσφατες μελέτες (Hwang et al., 2008) εντόπισαν το ενδιάμεσο προϊόν Li₂B₁₂H₁₂ δίνοντας τη συνολική αντίδραση:



Μία ακόμα εναλλακτική πορεία αποσύνθεσης περιλαμβάνει τη δημιουργία διβορανίου (diborane) πριν το ίδιο τελικό στάδιο:



Σε κάθε περίπτωση όλες οι πιθανές πορείες αποσύνθεσης προχωρούν παράλληλα.

Τα δείγματα που παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν κατά τη μελέτη του νανοπεριορισμού του LiBH₄ σε πορώδεις μήτρες εμφανίζονται στον Πίνακα 4-5:

Πίνακας 4-5: Η σειρά δειγμάτων που αφορούν στο βοροϋδρίδιο του λιθίου και οι συνθήκες προετοιμασίας τους.

Κωδικός δείγματος	Άνθρακας	Διαλύτης	Πλήρωση % TPV	Περιγραφή
A.4.1	----	----	----	LiBH ₄ σε σκόνη
A.4.2	----	Υγροποιημένη αμμωνία	----	LiBH ₄ διαλυμένο σε υγροποιημένη αμμωνία (blank)
A.4.3	CMK-3(D)	Υγροποιημένη αμμωνία	70%	LiBH ₄ σε μήτρα CMK-3 μέσω διάλυσης σε υγροποιημένη αμμωνία
A.4.4	CMK-1	Υγροποιημένη αμμωνία	70%	LiBH ₄ σε μήτρα CMK-1 μέσω διάλυσης σε υγροποιημένη αμμωνία

Το καθαρό βοροϋδρίδιο του λιθίου (A.4.1) και το LiBH₄ διαλυμένο σε υγροποιημένη αμμωνία (A.4.2) είναι τα δείγματα ελέγχου για τη σειρά.

Τα δείγματα A.4.3 και A.4.4 έχουν τον ίδιο διαλύτη και το ίδιο ποσοστό φόρτωσης του πορώδους αλλά βασίζονται σε ανθρακικές μήτρες με διαφορετικό μέγεθος πόρων και αφορούν στη σύγκριση της επίδρασης των γεωμετρικών χαρακτηριστικών της μήτρας στην αποσύνθεση και απελευθέρωση υδρογόνου από το νανοπεριορισμένο LiBH₄.

4.4.1 Άνθρακικές μήτρες

Οι άνθρακες που χρησιμοποιήθηκαν στην παρασκευή των σύνθετων υλικών με βοροϋδρίδιο του λιθίου είναι μεσοπορώδεις άνθρακες με σημαντικό κομμάτι του όγκου του πορώδους στην περιοχή των μικροπόρων. Οι τρεις άνθρακες έχουν διαφορετικό μέγεθος πόρων για τη μελέτη της επίδρασης του μεγέθους του πορώδους στον περιορισμό του LiBH₄: Χρησιμοποιήθηκαν ένα δείγμα CMK-3 με μέσο μέγεθος πόρων ~5.3nm και ένα δείγμα άνθρακα CMK-1 με μέσο μέγεθος ~3.5nm.

4.4.1.1 Μεσοπορώδης άνθρακας CMK-1

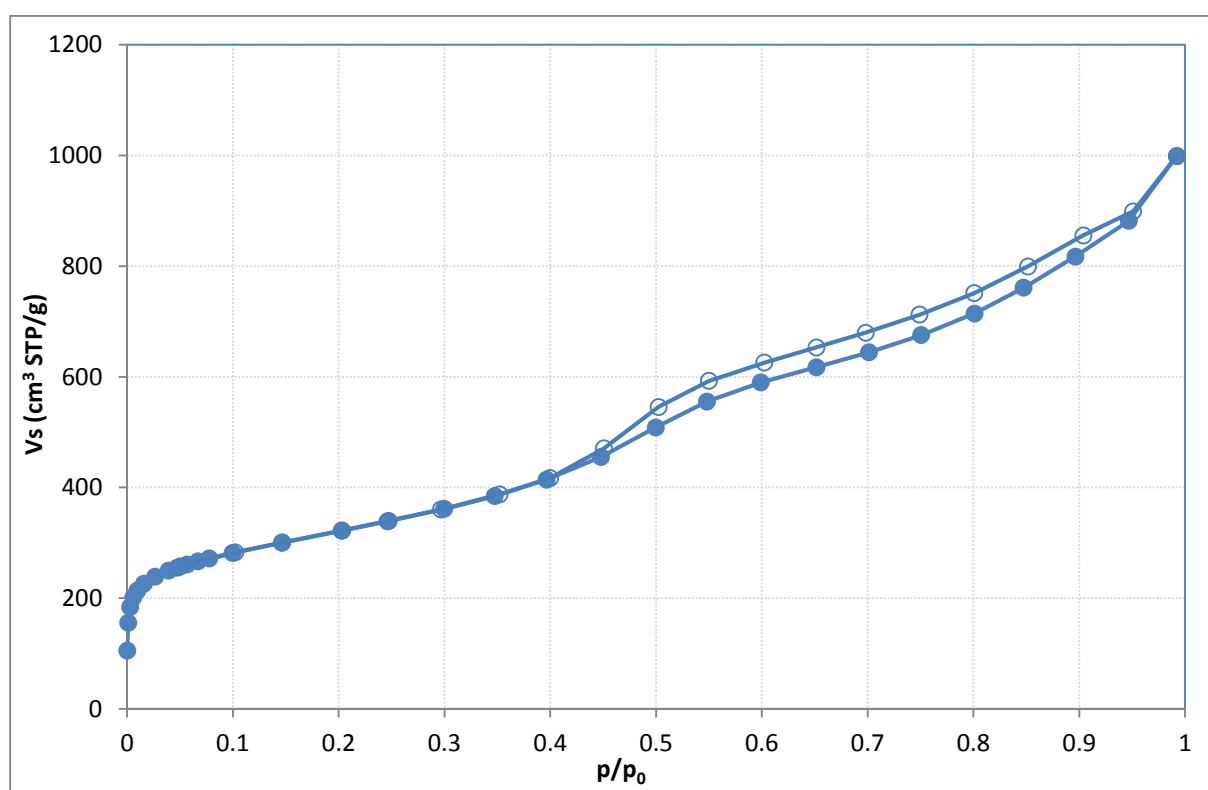
Η ισόθερμος προσρόφησης αζώτου του δείγματος CMK-1 που χρησιμοποιήθηκε σε αυτή τη μελέτη παρουσιάστηκαν στη παράγραφο 3.2.

Τα βασικά γεωμετρικά χαρακτηριστικά του πορώδους του άνθρακα CMK-1 συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα:

Άνθρακας	S_{BET} (m ² /g)	TPV (cm ³ /g)	V_{micro} (cm ³ /g)	V_{meso} (cm ³ /g)	Διάμετρος πόρων (nm)
CMK-1	1636	0.94	0.54	0.40	~3.5

4.4.1.2 Μεσοπορώδης άνθρακας CMK-3(D)

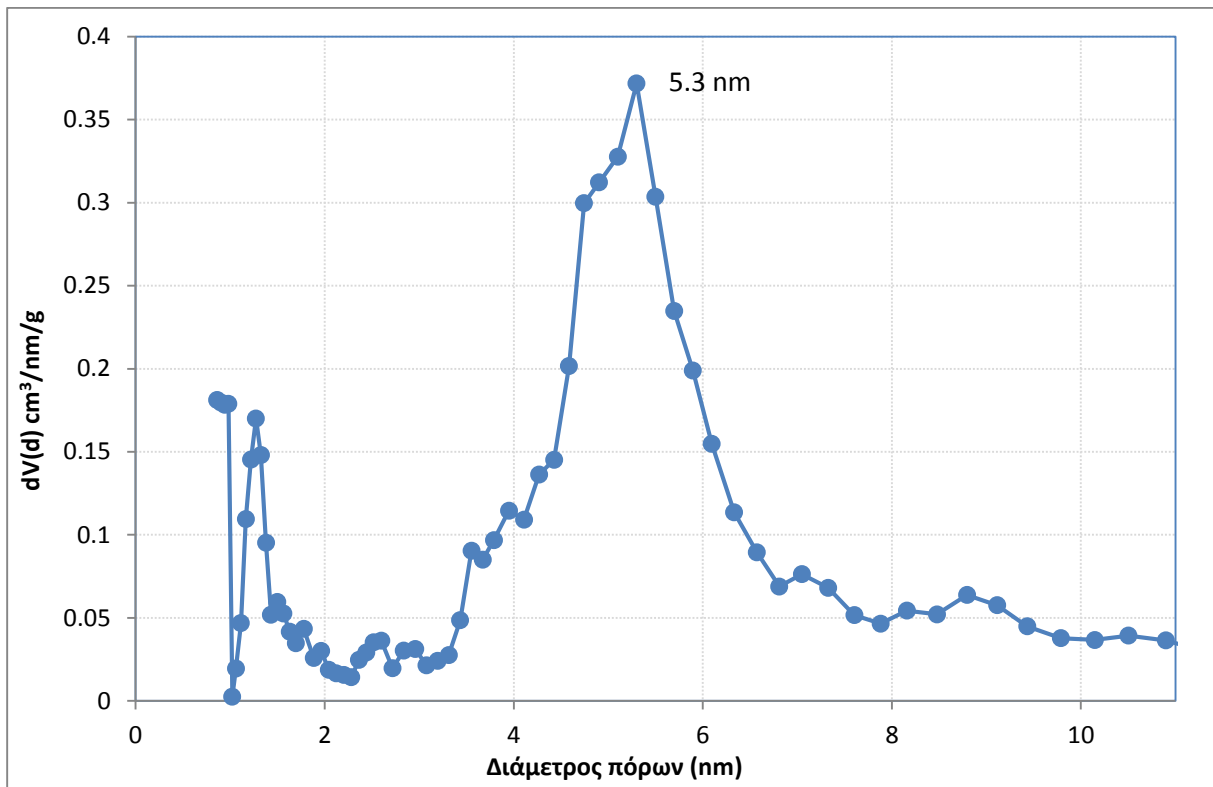
Η ισόθερμος του μεσοπορώδους άνθρακα CMK-3(D) εμφανίζεται στο Σχήμα 4-51 και η κατανομή μεγεθών πόρων στο Σχήμα 4-52.



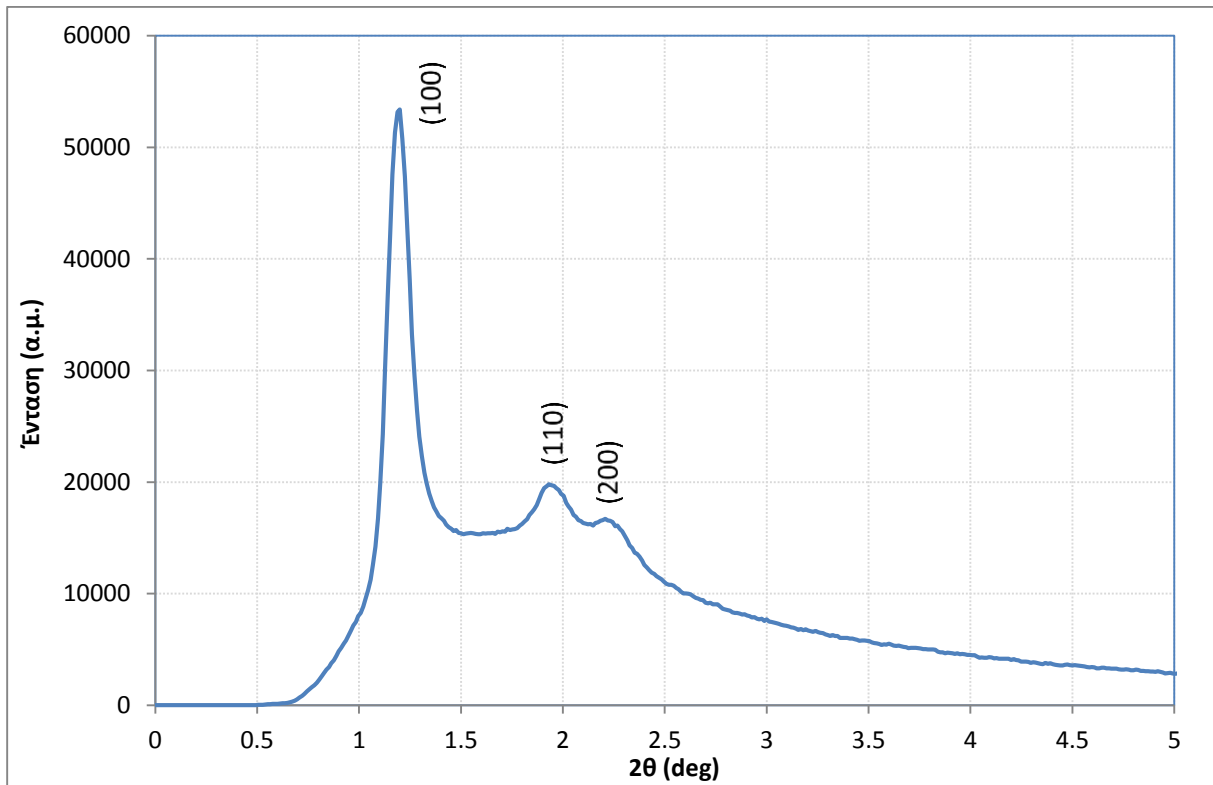
Σχήμα 4-51: Ισόθερμος προσρόφησης του άνθρακα CMK-3(D) που χρησιμοποιήθηκε στην παρασκευή των σύνθετων με LiBH₄.

Το διάγραμμα ακτίνων Χ του δείγματος εμφανίζεται στο Σχήμα 4-53. Τα χαρακτηριστικά του πορώδους του δείγματος άνθρακα συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα:

Άνθρακας	S_{BET} (m ² /g)	TPV (cm ³ /g)	V_{micro} (cm ³ /g)	V_{meso} (cm ³ /g)	Διάμετρος πόρων (nm)
CMK-3(D)	1135	1.36	0.43	0.93	~5.3



Σχήμα 4-52: Κατανομή μεγεθών πόρων του άνθρακα CMK-3(D) (με χρήση μοντέλου slit/cylindrical NLDFT equilibrium).

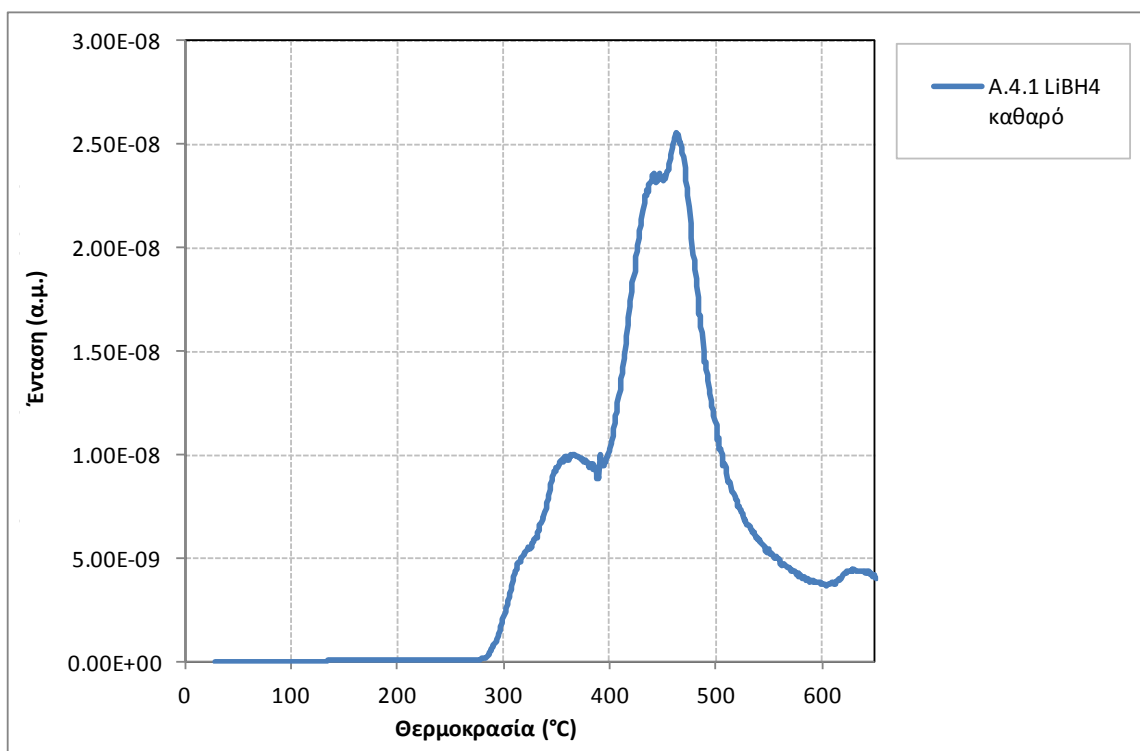


Σχήμα 4-53: Διάγραμμα ακτίνων Χ του άνθρακα CMK-3(D)

4.4.2 Πειραματικά αποτελέσματα

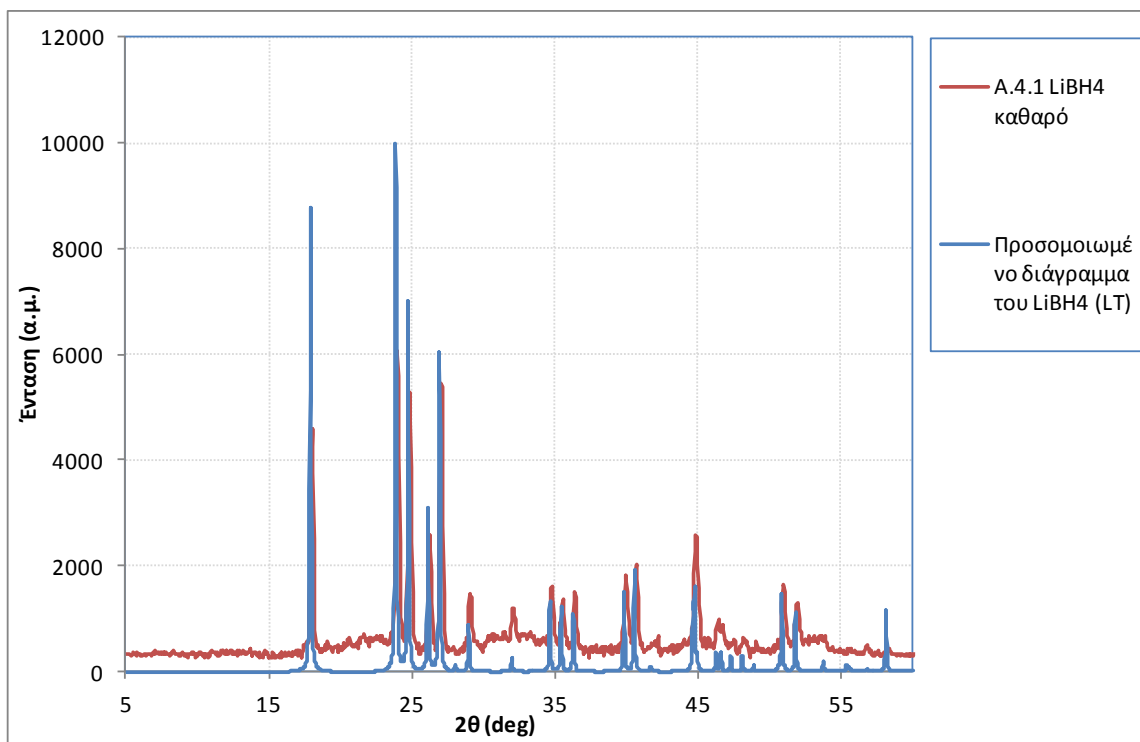
4.4.2.1 Καθαρό βοροϋδρίδιο και τυφλό πείραμα

Το προφίλ εκρόφησης από το καθαρό βοροϋδρίδιο του λιθίου (δείγμα A.4.1) εμφανίζεται στο Σχήμα 4-54. Παρατηρείται ότι η απελευθέρωση υδρογόνου συμβαίνει σε δύο περιοχές θερμοκρασιών: Η πρώτη από ~285°C ως 400°C και μια δεύτερη από 400°C η οποία ολοκληρώνεται μέχρι τους 600°C, σύμφωνα με τα αναμενόμενα από τη βιβλιογραφία (Züttel et al., 2003). Στο Σχήμα 4-55 εμφανίζεται το διάγραμμα ακτίνων Χ του βοροϋδριδίου του λιθίου σε σύγκριση με προσομοιωμένο διάγραμμα της φάσης χαμηλής θερμοκρασίας του ίδιου, υπολογισμένο με το λογισμικό Mercury με το οποίο επιβεβαιώνεται η καθαρότητα του αρχικού υλικού.

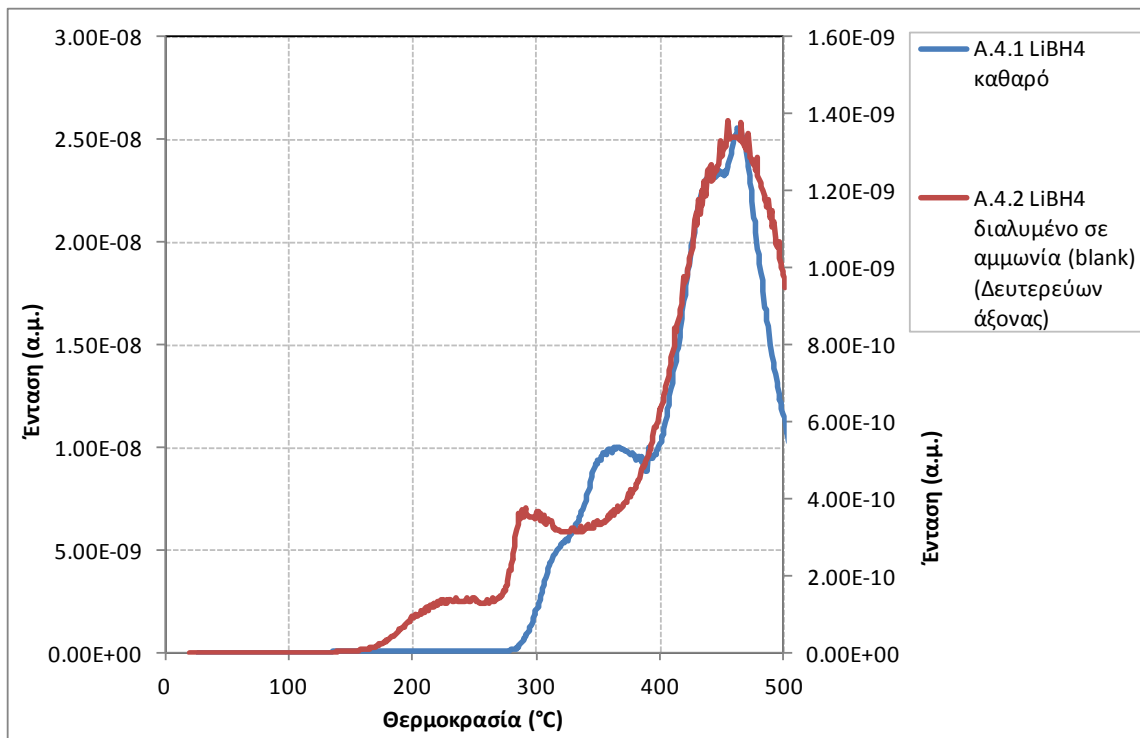


Σχήμα 4-54: Προφίλ εκρόφησης από το καθαρό βοροϋδρίδιο του λιθίου για τον λόγο $m/z=2$ (υδρογόνο).

Για να διαπιστωθεί η επίδραση της διάλυσης σε υγροποιημένη αμμωνία παρασκευάστηκε το δείγμα A.4.2 (blank πείραμα). Το προφίλ εκρόφησης υδρογόνου του blank δείγματος φαίνεται στο Σχήμα 4-56 όπου συγκρίνεται με το καθαρό LiBH_4 .

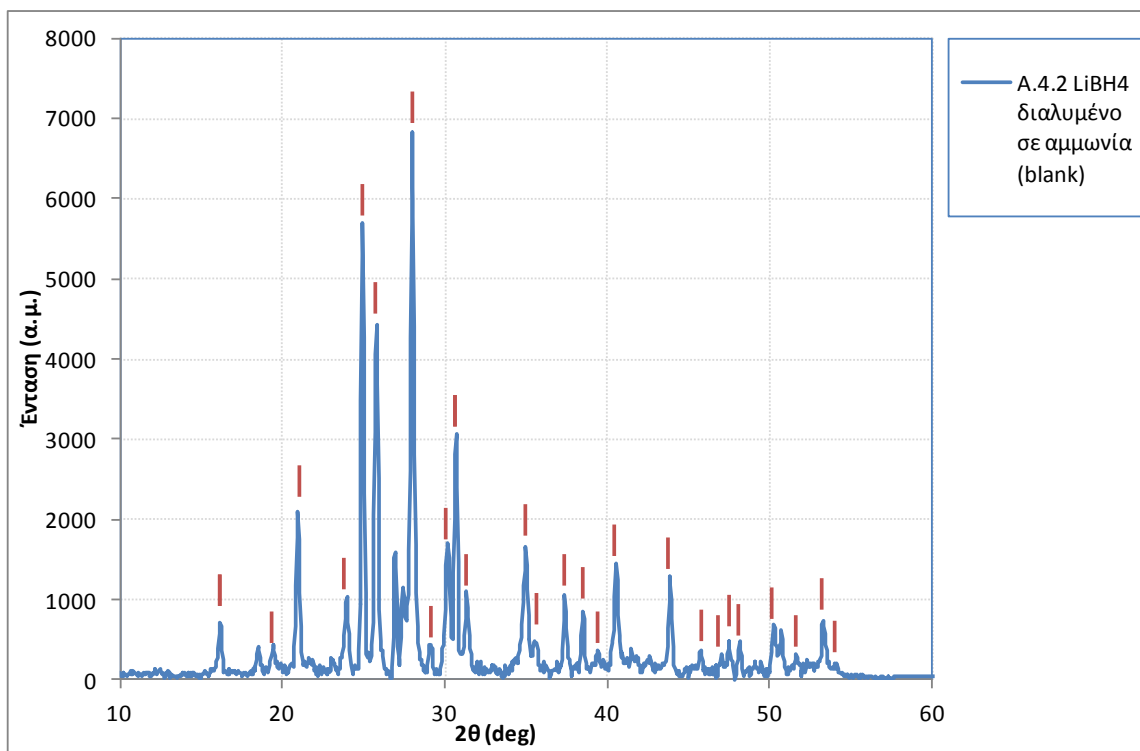


Σχήμα 4-55: Διάγραμμα PXRD του καθαρού LiBH₄ σε σύγκριση με προσομοιωμένο διάγραμμα για το ίδιο υλικό.



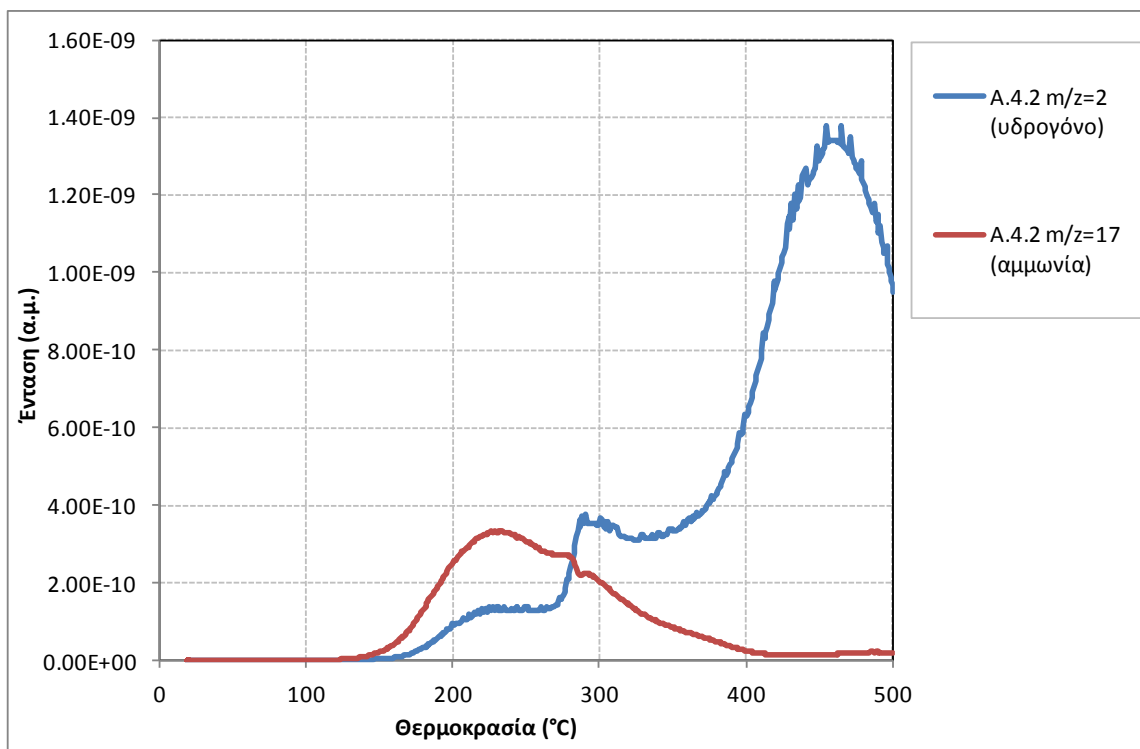
Σχήμα 4-56: Προφίλ εκρόφησης από τα δείγματα A.4.1 και A.4.2 για τον λόγο m/z=2 (υδρογόνο).

Η απαρχή της εκρόφησης μειώνεται κατά 135 περίπου βαθμούς στους 150°C και ακολουθείται από δύο κορυφές εκρόφησης στους 235°C και 290°C. Η τρίτη χαρακτηριστική κορυφή είναι ίδια με αυτή του καθαρού βοροϋδριδίου.



Σχήμα 4-57: Διάγραμμα PXRD για το LiBH_4 διαλυμένο σε NH_3 (δείγμα A.4.2) με σημειωμένες τις χαρακτηριστικές κορυφές περίθλασης του σύμπλοκου $\text{LiBH}_4 \cdot \text{NH}_3$.

Το βοροϋδρίδιο του λιθίου αναμένεται να σχηματίσει σύμπλοκα με την αμμωνία της μορφής $\text{LiBH}_4 \cdot n\text{NH}_3$ όπου $n=1,2,3,4$ (αναφέρονται επίσης ως $\text{Li}(\text{NH}_3)_n\text{BH}_4$) (Johnson et al., 2009) τα οποία είναι γνωστά από το 1955 (Sullivan and Johnson, 1959) αλλά μελετήθηκαν πάλι πρόσφατα ως υλικά αποθήκευσης υδρογόνου. Στο **Σχήμα 4-57** εμφανίζεται το διάγραμμα PXRD του δείγματος A.4.2 με σημειωμένες τις χαρακτηριστικές κορυφές περίθλασης για το μονοαμμονιαίο $\text{LiBH}_4 \cdot \text{NH}_3$ από την αναφορά (Guo et al., 2010). Από την ίδια μελέτη διαπιστώθηκε ότι η αμμωνία αφαιρείται εύκολα από το σύμπλοκο με αργή θέρμανση μέχρι τους 260°C αφήνοντας καθαρό LiBH_4 . Από το **Σχήμα 4-58** φαίνεται ότι το ίδιο συμβαίνει και στην περίπτωση του δείγματος A.4.2: Η αμμωνία απελευθερώνεται μέχρι τους 260°C και μετά το δείγμα συνεχίζει την εκρόφηση υδρογόνου στις ίδιες χαρακτηριστικές θερμοκρασίες όπως το καθαρό βοροϋδρίδιο.

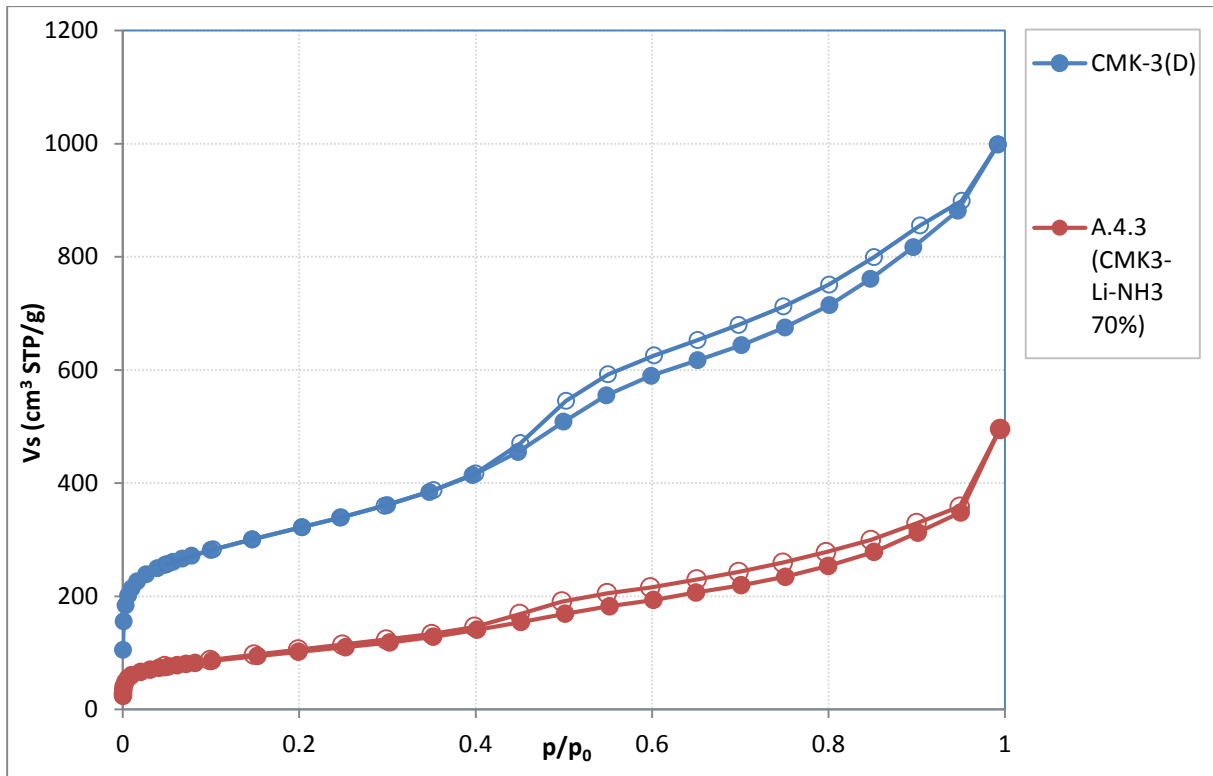


Σχήμα 4-58: Προφίλ TPD-MS από το δείγμα A.4.2 για τους λόγους $m/z=2$ (υδρογόνο) και $m/z=17$ (αμμωνία).

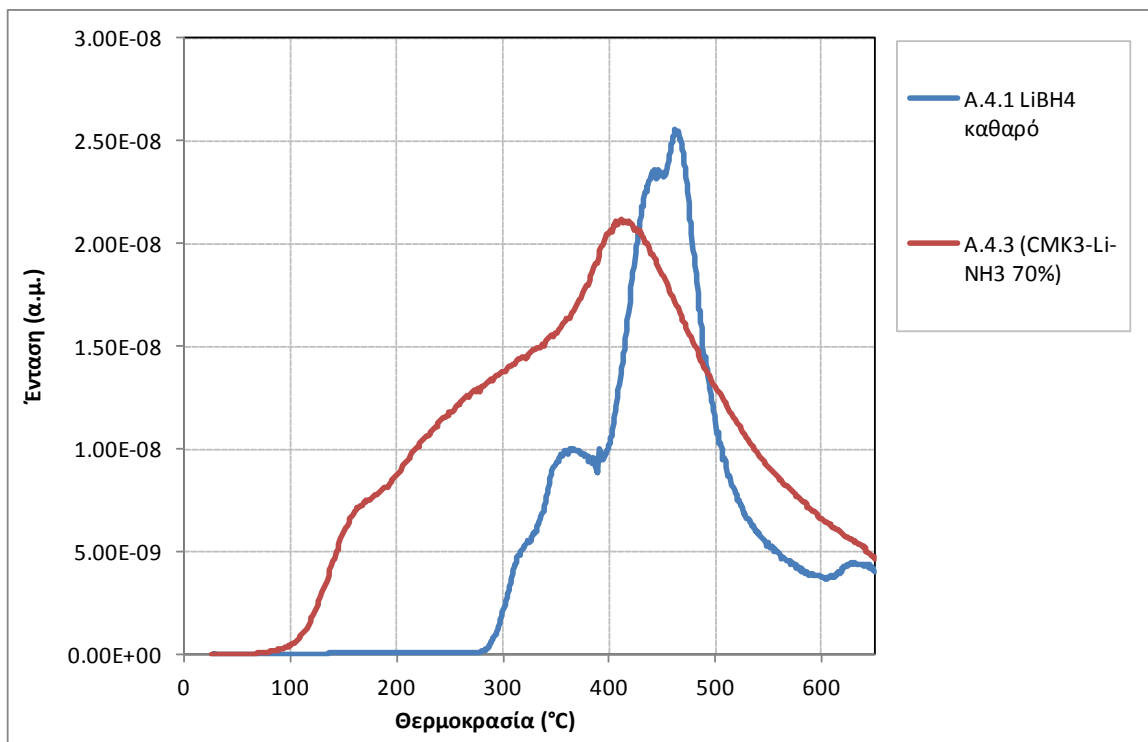
4.4.2.2 Η επίδραση του μεγέθους πόρων της ανθρακικής μήτρας

Μεσοπορώδης άνθρακας CMK-3

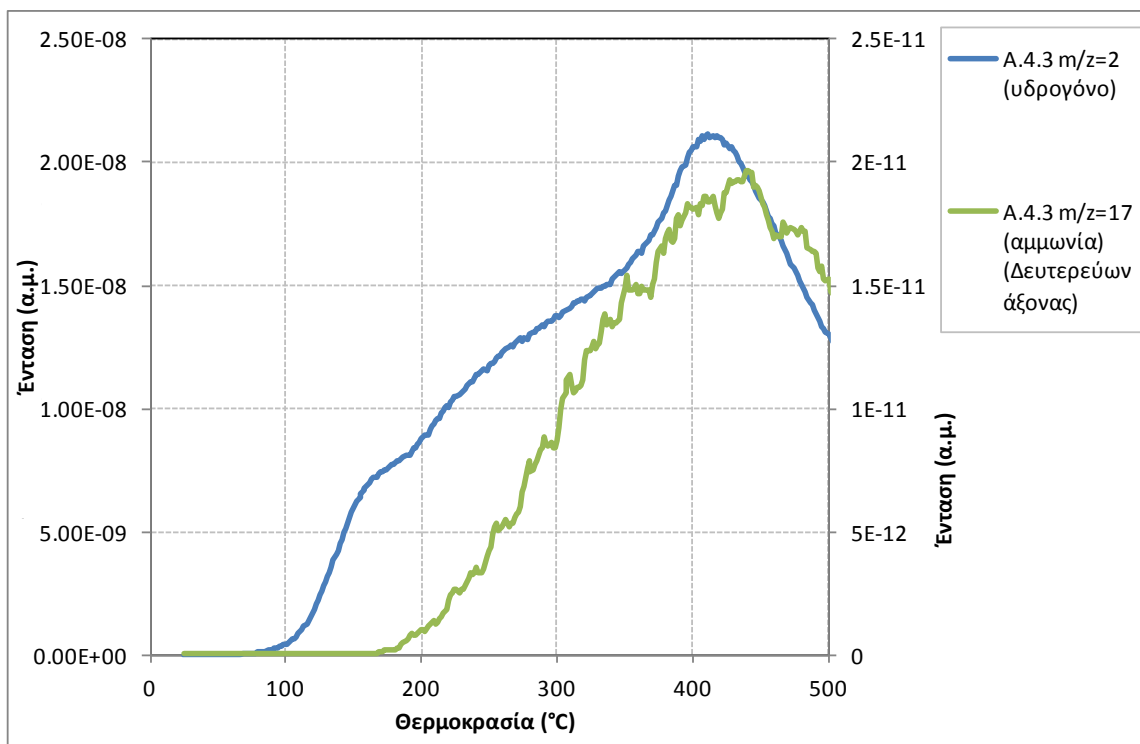
Η ισόθερμος προσρόφησης του σύνθετου A.4.3 με άνθρακα CMK-3 παρατίθεται στο **Σχήμα 4-59**. Η ισόθερμος του σύνθετου έχει αναχθεί στη μάζα του ανθρακικού υλικού. Η ειδική επιφάνεια του σύνθετου έχει μειωθεί κατά 79% σε σχέση με το ανθρακικό υλικό (από $1135\text{m}^2/\text{g}$ σε $242\text{m}^2/\text{g}$) ενώ ο όγκος του πορώδους έχει μειωθεί κατά 74% (από $1.36\text{cm}^3/\text{g}$ σε $0.35\text{cm}^3/\text{g}$) επιβεβαιώνοντας την επιτυχή εισαγωγή του βοροϋδριδίου στο πορώδες της μήτρας. Το προφίλ εκρόφησης υδρογόνου από το δείγμα A.4.3 με μεσοπορώδη άνθρακα CMK-3 φαίνεται στο **Σχήμα 4-60**. Η θερμοκρασία απαρχής μειώνεται κάτω από τους 100°C ενώ η βασική χαρακτηριστική κορυφή εμφανίζεται στους $\sim 410^\circ\text{C}$. Στο **Σχήμα 4-61** εμφανίζονται τα σήματα υδρογόνου και αμμωνίας για το δείγμα. Το δείγμα απελευθερώνει αμελητέα ποσότητα αμμωνίας καθ' όλη τη διάρκεια της θέρμανσης. Οι θερμοκρασίες δεν συμπίπτουν με την περιοχή απελευθέρωσης αμμωνίας του blank δείγματος.



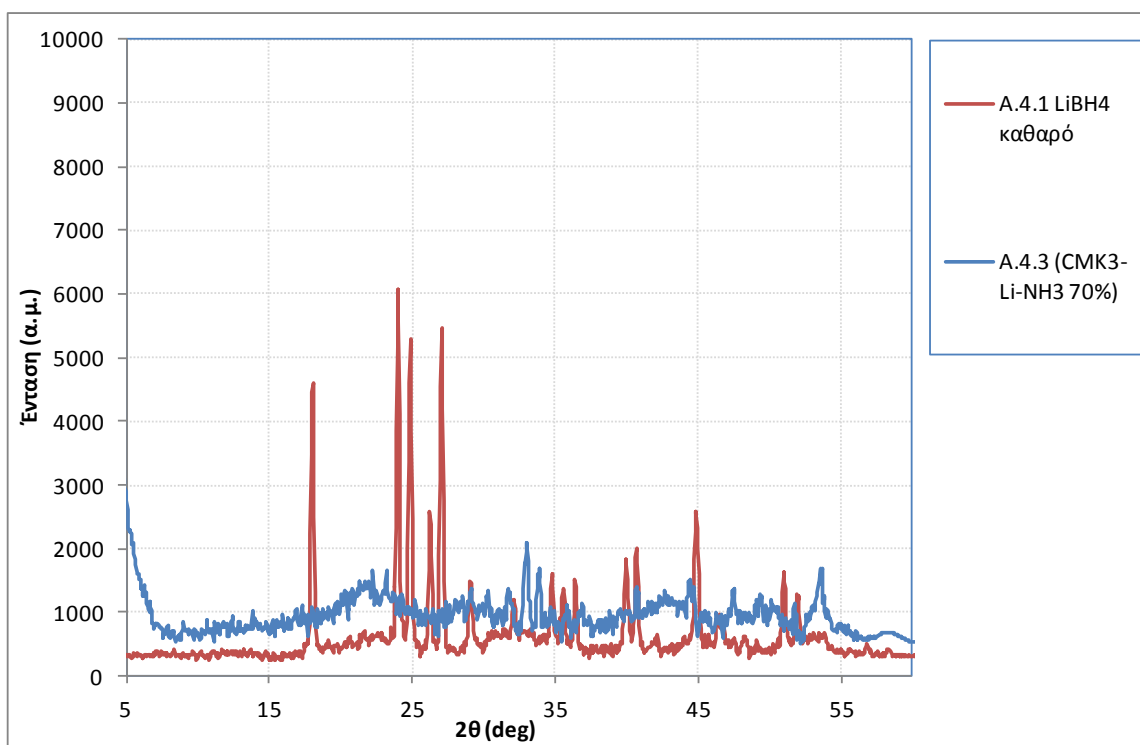
Σχήμα 4-59: Ισόθερμος προσρόφησης του σύνθετου A.4.3 σε σύγκριση με την ισόθερμο προσρόφησης της ανθρακικής μήτρας CMK-3(D).



Σχήμα 4-60: Προφίλ TPD-MS από το δείγμα A.4.3 σε σύγκριση με το καθαρό βοροϋδρίδιο για τον λόγο $m/z=2$ (υδρογόνο).



Σχήμα 4-61: Προφίλ TPD-MS από το δείγμα A.4.3 για τους λόγους $m/z=2$ (υδρογόνο) και $m/z=17$ (αμμωνία). Το σήμα της αμμωνίας έχει εξομαλυνθεί με την τεχνική της κινούμενης μέσης τιμής (moving average smoothing).



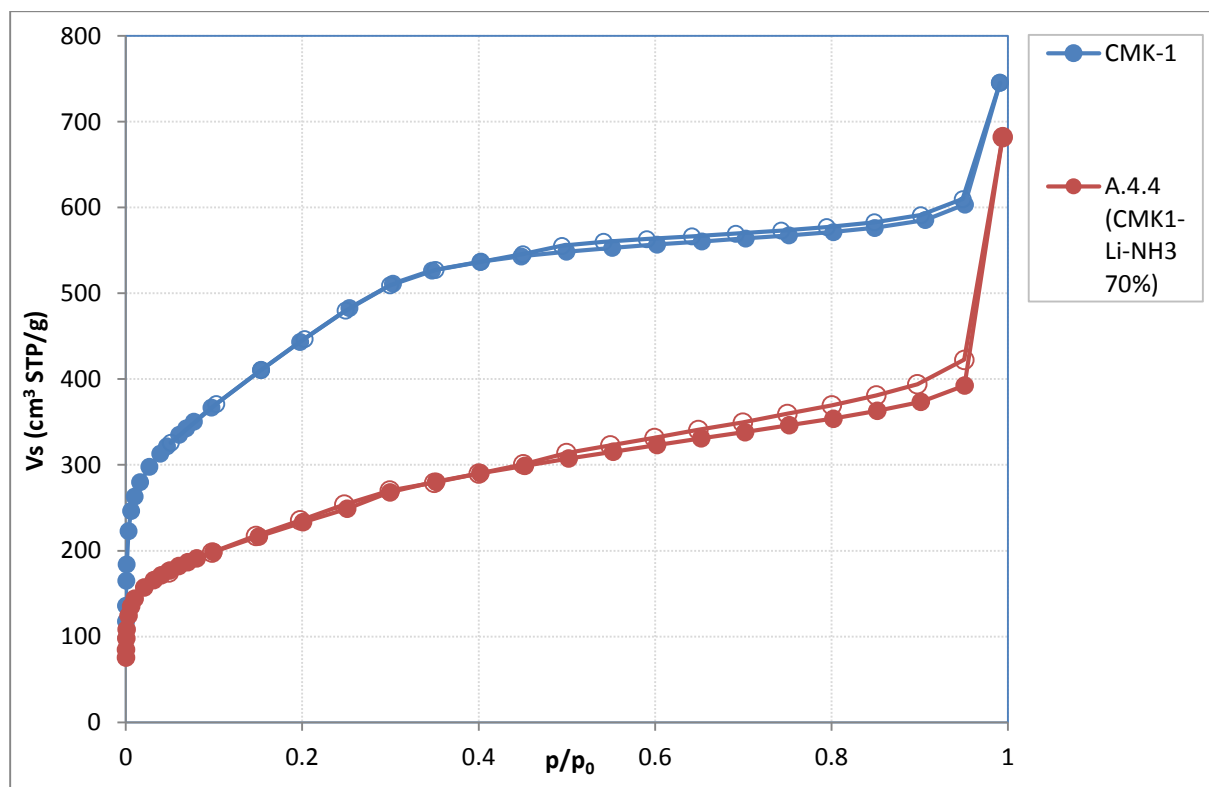
Σχήμα 4-62: Διάγραμμα PXRD από το δείγμα A.4.3 σε σύγκριση με το διάγραμμα του καθαρού βοροϋδριδίου του λιθίου (A.4.1).

Το διάγραμμα PXRD του δείγματος A.4.3 παρουσιάζεται στο Σχήμα 4-62 σε σύγκριση με το καθαρό βοροϋδρίδιο του λιθίου. Το δείγμα δεν εμφανίζει χαρακτηριστικές κορυφές που να συμπίπτουν με το καθαρό βοροϋδρίδιο, ούτε και με το blank δείγμα (δεν εμφανίζεται). Όπως έχει συζητηθεί προηγούμενα, αυτό είναι αναμενόμενο για τον επιτυχημένο εγκλωβισμό του βοροϋδριδίου σε ανθρακικές μήτρες με μέγεθος πόρων νανομέτρων. Από τα προηγούμενα μόνο δεν μπορούμε να εξάγουμε ασφαλές συμπέρασμα για το ποια φάση είναι εγκλωβισμένη στους πόρους του άνθρακα. Πιο σημαντική ένδειξη για την περιορισμένη φάση αποτελούν τα σήματα υδρογόνου και αμμωνίας του δείγματος A.4.3 σε σχέση με το blank (A.4.2) και το καθαρό βοροϋδρίδιο (A.4.1). Το υδρογόνο που απελευθερώνεται από το δείγμα με τον άνθρακα CMK-3 είναι σχεδόν το διπλάσιο από το καθαρό βοροϋδρίδιο και μια τάξη μεγέθους παραπάνω από του blank. Ταυτόχρονα, απελευθερώνεται πολύ λιγότερη αμμωνία από το blank. Το ίδιο φαινόμενο έχει παρατηρηθεί σε προηγούμενες μελέτες (Li et al., 2012), (Chen et al., 2012) όπου με περιορισμό του σύμπλοκου $\text{LiBH}_4 \cdot \text{NH}_3$ στους πόρους SiO_2 , παρατηρείται μείωση της ποσότητας αμμωνίας που απελευθερώνεται, με παράλληλη αύξηση της ποσότητας υδρογόνου (σε σχέση με το $\text{LiBH}_4 \cdot \text{NH}_3$ σε bulk μορφή). Επίσης, όπως και στην περίπτωση μας, η θερμοκρασία απαρχής απελευθέρωσης υδρογόνου πέφτει κάτω από τους 100°C . Αυτό το σημείο είναι σημαντικό στη σύγκριση που ακολουθεί με το σύνθετο A.4.4 με άνθρακα CMK-1. Η εξήγηση που δίνεται είναι ότι ο περιορισμός στους πόρους ενισχύει τη συμπλοκοποίηση αμμωνίας και βοροϋδριδίου μέσω ισχυροποίησης των δεσμών B-N στην αρχική φάση της θέρμανσης και με τον συνεχή επανασυνδυασμό (recombination) των ομάδων [BH] και [NH] κατά τη διάρκεια της υπόλοιπης διαδικασίας θέρμανσης (Chen et al., 2012). Τα αποτελέσματα είναι μείωση της θερμοκρασίας απαρχής της απελευθέρωσης υδρογόνου και αυξημένη παραγωγή υδρογόνου με απελευθέρωση του υδρογόνου της αμμωνίας ως μοριακό υδρογόνο. Από τα προηγούμενα συμπεραίνουμε ότι με τη συνθετική τεχνική που ακολουθήθηκε, επετεύχθη η επιτυχής εισαγωγή του σύμπλοκου βοροϋδριδίου-αμμωνίας στους πόρους της ανθρακικής μήτρας, η δε κινητική βελτίωση που παρατηρείται με τη μείωση της θερμοκρασίας απελευθέρωσης υδρογόνου οφείλεται στον εγκλωβισμό του σύμπλοκου στην ανθρακική μήτρα.

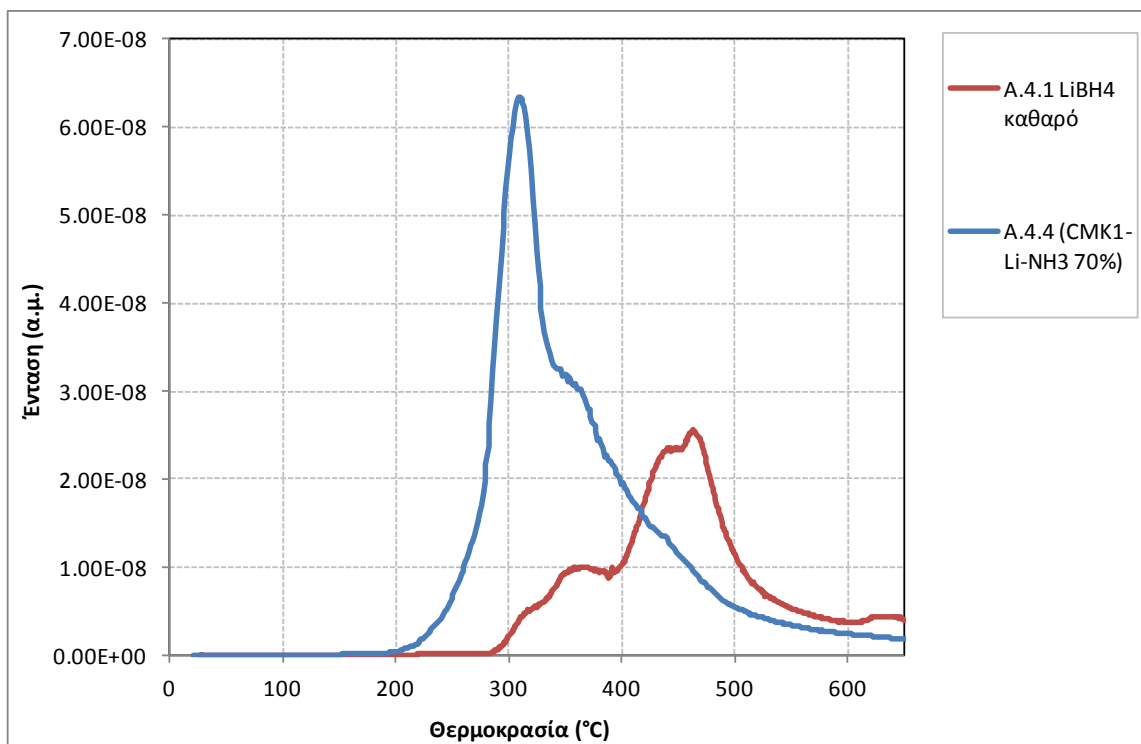
Μεσοπορώδης άνθρακας CMK-1

Ο μεσοπορώδης άνθρακας CMK-1 έχει ελαφρώς μικρότερο μέγεθος πόρων σε σχέση με τον άνθρακα CMK-3 (~3.5nm έναντι ~5nm). Η ισόθερμος προσρόφησης του σύνθετου A.4.4 με άνθρακα CMK-1 παρατίθεται στο Σχήμα 4-63, ανηγμένη ως προς τη μάζα του ανθρακικού υλικού. Η ειδική επιφάνεια του σύνθετου έχει μειωθεί κατά 70% σε σχέση με το ανθρακικό υλικό (από 1630m²/g σε 495m²/g) ενώ ο όγκος του πορώδους έχει μειωθεί κατά 62% (από 0.94cm³/g σε 0.36cm³/g), κοντά στις αναμενόμενες τιμές, επιβεβαιώνοντας την εισαγωγή του βοροϋδριδίου στο πορώδες της μήτρας.

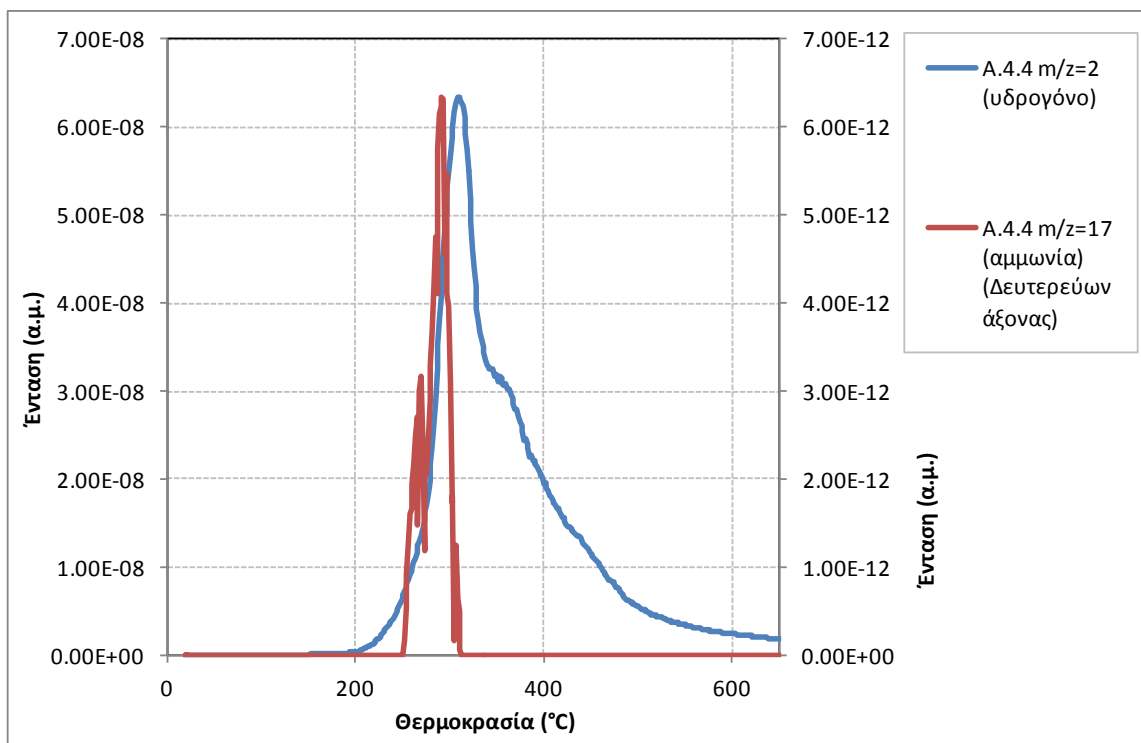
Το προφίλ εκρόφησης υδρογόνου από το δείγμα A.4.4 με χρήση μεσοπορώδους άνθρακα CMK-1 φαίνεται στο Σχήμα 4-64. Η θερμοκρασία απαρχής απελευθέρωσης υδρογόνου μειώνεται στους 200°C και η βασική χαρακτηριστική κορυφή μεταφέρεται στους ~310°C. Στο Σχήμα 4-65 φαίνονται τα προφίλ απελευθέρωσης υδρογόνου και αμμωνίας από το ίδιο δείγμα.



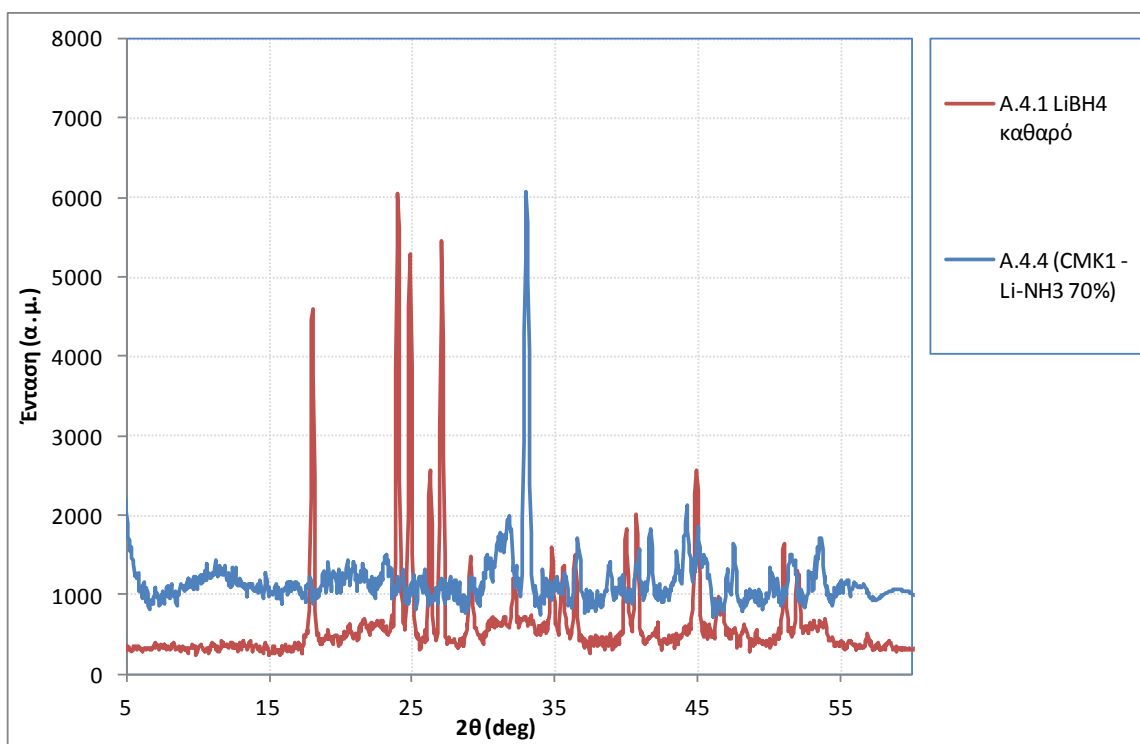
Σχήμα 4-63: Ισόθερμος προσρόφησης του σύνθετου A.4.4 σε σύγκριση με την ισόθερμο προσρόφησης της ανθρακικής μήτρας CMK-1.



Σχήμα 4-64: Προφίλ TPD-MS από το δείγμα A.4.4 σε σύγκριση με το καθαρό βοροϋδρίδιο για τον λόγο $m/z=2$ (υδρογόνο).



Σχήμα 4-65: Προφίλ TPD-MS από το δείγμα A.4.4 για τους λόγους $m/z=2$ (υδρογόνο) και $m/z=17$ (αμμωνία).



Σχήμα 4-66: Διάγραμμα PXRD από το δείγμα A.4.4 σε σύγκριση με το διάγραμμα του καθαρού βοροϋδριδίου του λιθίου (A.4.1).

Στο **Σχήμα 4-66** εμφανίζεται το διάγραμμα PXRD του δείγματος A.4.4 σε σύγκριση με εκείνο του καθαρού βοροϋδριδίου. Όπως και στη περίπτωση του δείγματος A.4.3 με άνθρακα CMK-3, δεν υπάρχει ομοιότητα των χαρακτηριστικών κορυφών περίθλασης του A.4.4 με το καθαρό βοροϋδρίδιο, ούτε και με το blank δείγμα (δεν εμφανίζεται). Πιστεύουμε ότι σε αντίθεση με τον άνθρακα CMK-3, η φάση που βρίσκεται εγκλωβισμένη στους (μικρότερους) πόρους του CMK-1 είναι το καθαρό βοροϋδρίδιο του λιθίου, παρά το σύμπλοκο $\text{LiBH}_4 \cdot \text{NH}_3$. Η πρώτη ένδειξη για αυτό είναι η διαφορετική θερμοκρασία απαρχής: σε συμφωνία με τις προηγούμενες μελέτες και το πείραμα με το σύνθετο A.4.3, θα αναμέναμε η απελευθέρωση υδρογόνου να συμβαίνει πολύ νωρίτερα από τους $\sim 200^\circ\text{C}$. Κατά δεύτερον, η σχετική ποσότητα αμμωνίας που απελευθερώνεται είναι κατά πολύ μειωμένη ακόμα και σε σχέση με το σύνθετο A.4.3. και η απαρχή απελευθέρωσης γίνεται σε άλλη θερμοκρασία ($\sim 250^\circ\text{C}$ αντί για τους $\sim 180^\circ\text{C}$ που συμβαίνει στο σύνθετο με άνθρακα CMK-3).

Η ενίσχυση του σήματος του υδρογόνου που παρατηρούμε επομένως οφείλεται καθαρά στην αναμενόμενη (Yu et al., 2007), (Züttel et al., 2003) κινητική βελτίωση από τον περιορισμό του βοροϋδριδίου στους πόρους νανοδιαστάσεων του CMK-1, η

οποία έχει ως αποτέλεσμα τη μεταβολή του μηχανισμού θερμόλυσης του LiBH_4 και άρα την απελευθέρωση σημαντικότερης ποσότητας υδρογόνου από το βοροϋδρίδιο σε χαμηλότερη θερμοκρασία από την περίπτωση του bulk υλικού.

4.4.3 Συνοπτική αποτίμηση των σύνθετων με LiBH_4

Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα διαπιστώθηκε ότι το LiBH_4 δημιουργεί σύμπλοκο με την αμμωνία το οποίο ταυτοποιήθηκε ως $\text{LiBH}_4 \cdot \text{NH}_3$. Από μόνο του το σύμπλοκο δεν είναι κατάλληλο μέσο αποθήκευσης υδρογόνου καθώς αφενός παράγει λιγότερο υδρογόνο από το καθαρό βοροϋδρίδιο σε βάση της αρχικής μάζας (βλ. Σχήμα 4-56) και επίσης παράγει αρκετή αμμωνία η οποία όπως συζητήθηκε προηγούμενα είναι ανεπιθύμητη σε εφαρμογές κελιών καυσίμου. Τα ίδια φαινόμενα έχουν παρατηρηθεί για το σύμπλοκο $\text{LiBH}_4 \cdot \text{NH}_3$ και σε προηγούμενη μελέτη (Chen et al., 2012).

Ο εγκλωβισμός του σύμπλοκου σε ανθρακική μήτρα όπως στην περίπτωση του άνθρακα CMK-3 οδηγεί σε ένα πολύ πιο ενδιαφέρον και εν δυνάμει χρήσιμο υλικό για την αποθήκευση υδρογόνου λόγω της περιορισμένης απελευθέρωσης αμμωνίας και της παράλληλης ενίσχυσης της ποσότητας υδρογόνου που απελευθερώνεται.

Στο σύμπλοκο με άνθρακα CMK-1 οι μικρότεροι πόροι δρουν ώστε να εγκλωβιστεί κατά προτίμηση το καθαρό βοροϋδρίδιο παρά το σύμπλοκο. Στην περίπτωση αυτού του σύνθετου παρατηρήθηκε σημαντική κινητική βελτίωση στη συμπεριφορά απελευθέρωσης υδρογόνου κατά τα αναμενόμενα από προηγούμενες μελέτες.

Στην περίπτωση και των δύο μεσοπορωδών ανθράκων το PXRD ως αναλυτική τεχνική δεν ήταν επαρκής για να διευκρινιστεί ποια φάση βρίσκεται εγκλωβισμένη στους πόρους του άνθρακα και καταφύγαμε σε ανάλυση των σημάτων αμμωνίας και υδρογόνου με αναφορά σε παρόμοιες μελέτες για να καταλήξουμε σε κάποιο ασφαλές συμπέρασμα.

Συνολικά παρατηρήθηκε ότι με τη χρήση υγροποιημένης αμμωνίας και κατάλληλη επιλογή ανθρακικής μήτρας, είναι δυνατό να περιοριστεί επιλεκτικά στους πόρους είτε το καθαρό LiBH_4 είτε το σύμπλοκο με αμμωνία.

4.5 Γενικές παρατηρήσεις στον εμποτισμό υδριδίων με χρήση διαλυμάτων

Συμπλοκοποίηση με αμμωνία

Η υγροποιημένη αμμωνία δεν είναι πάντα ιδανικός διαλύτης διότι όπως φάνηκε, τείνουν να δημιουργούνται σύμπλοκα με τα βοροϋδρίδια $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$, $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$, και LiBH_4 . Τα σύμπλοκα μπορεί να παρουσιάζουν σημαντικές διαφοροποιήσεις από το bulk υλικό, όπως στην περίπτωση του $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$, ή είναι εύκολο να ξαναπάρουμε το αρχικό βοροϋδρίδιο όπως στην περίπτωση του LiBH_4 . Ιδανικά, ο διαλύτης που θα χρησιμοποιηθεί για τον εμποτισμό των σύμπλοκων υδριδίων στις ανθρακικές μήτρες θα πρέπει να μπορεί να αφαιρεθεί πλήρως χωρίς να εμπλέκεται α) στη διαδικασία εμποτισμού, όπου με τη δημιουργία ογκωδών ειδών παρεμποδίζεται η πρόσληψη από πόρους μικρότερης διαμέτρου ή β) στον μηχανισμό αφυδρογόνωσης του τελικού σύνθετου υλικού.

Ένας ακόμη λόγος που η συμπλοκοποίηση με την αμμωνία πρέπει να αποφεύγεται, είναι η αναπόφευκτη παρουσία της στα αέρια προϊόντα της αφυδρογόνωσης του σύνθετου. Όπως αναφέρθηκε προηγούμενα, η αμμωνία είναι ανεπιθύμητη σε συστήματα τροφοδότησης κελιών καυσίμου, αλλά υπάρχουν συστήματα για την αποτελεσματική αφαίρεση της αμμωνίας από ροή H_2 που χρησιμοποιούν στέρεους ροφητές, όπως μοριακούς ηθμούς (Yang et al., 2013b)

Χαμηλές σχετικές επιδόσεις στα σύνθετα με χαμηλό ποσοστό πλήρωσης

Μια δεύτερη γενική παρατήρηση είναι ότι τα σύνθετα είτε με υγροποιημένη αμμωνία, είτε με αιθυλενοδιαμίνη, με χαμηλό ποσοστό πλήρωσης του πορώδους π.χ. 20% (A.1.4, A.2.8, A.2.9) ή 40% (A.2.5, A.3.4, A.3.5) έχουν πολύ μειωμένες σχετικές επιδόσεις σε σχέση με τα σύνθετα με υψηλότερο ποσοστό πλήρωσης.

Αυτό μπορεί να οφείλεται στο ότι κατά τη σύνθεση, το χειρισμό και την αποθήκευση των δειγμάτων αυτά εκτίθενται σε κάποια χαμηλή αλλά σταθερή συγκέντρωση υγρασίας, οξυγόνου ή άλλων χημικών που σχετίζεται με τις πειραματικές συνθήκες (π.χ. ανεπαρκής καθαρότητα των αερίων N_2 , NH_3 κατά τη σύνθεση, ανεπαρκής καθαρότητα κάποιων από τα glove-boxes που χρησιμοποιήθηκαν ή ελλιπής στεγανότητα των δειγματοφορέων). Αυτό το υπόβαθρο επιμόλυνσης θα είναι κοινό για όλα τα δείγματα. Στην περίπτωση που στοχεύουμε στη πλήρωση μικρού ποσοστού του πορώδους του άνθρακα χρησιμοποιείται πολύ μικρή ποσότητα βοροϋδριδίου.

Είναι πιθανό επομένως το αποτέλεσμα της επιμόλυνσης που υπάρχει σε όλα τα δείγματα να γίνεται πιο προφανές στα δείγματα με μικρή μάζα όπου θα έχει επηρεαστεί μεγαλύτερο ποσοστό του δείγματος.

Σύνθετα με χρήση αιθυλενοδιαμίνης

Τα σύνθετα που παρασκευάστηκαν με χρήση αιθυλενοδιαμίνης παρουσιάζουν όλα την ίδια χαρακτηριστική εικόνα όπου η ποσότητα υδρογόνου που παράγεται αυξάνεται μονοτονικά με τη θερμοκρασία θέρμανσης. Ο λόγος για αυτή τη συμπεριφορά δεν είναι γνωστός αλλά στα πλαίσια των σύνθετων που παρασκευάστηκαν, η συνθετική πορεία με αιθυλενοδιαμίνη δεν δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα.

Διβοράνιο

Η ποσότητα διβορανίου που απελευθερώνεται από τα βοροϋδρίδια κατά τη θερμόλυση είναι συνάρτηση της ηλεκτραρνητικότητας του κατιόντος (Ravnsbæk et al., 2012). Συγκεκριμένα, τα βοροϋδρίδια με κατιόντα ηλεκτραρνητικότητας <1.3 τα οποία περιλαμβάνουν όλες τις ουσίες που χρησιμοποιήθηκαν στην εργασία, αναμένεται να απελευθερώνουν διβοράνιο μόνο σε ίχνη.

Σε μία εργασία που μελέτησε τη παραγωγή διβορανίου και ανώτερων ενώσεων του βορίου (Liu et al., 2011) βρέθηκε ότι ο περιορισμός του LiBH_4 σε αερογέλες άνθρακα δρα περιοριστικά στην παραγωγή των αέριων ενώσεων του βορίου και ειδικότερα, με περιορισμό σε μικρότερους πόρους η παραγωγή μειώνεται περισσότερο.

Σε κάθε περίπτωση, στις παρούσες μετρήσεις η ποσότητα διβορανίου που ανιχνεύεται είναι αμελητέα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. Εμποτισμός πορωδών ανθράκων με χρήση ευτηκτικών μειγμάτων

Όπως περιγράφηκε προηγούμενα (παράγραφος 1.9) μία από τις μεθόδους που έχουν αναπτυχθεί για τη ρύθμιση των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων και του μηχανισμού αφυδρογόνωσης των σύμπλοκων υδριδίων είναι η αποσταθεροποίησή τους μέσω της σύνθεσης υδριδίων πολλαπλών κατιόντων.

Η αξιοποίηση της ύπαρξης μειγμάτων βοροϋδριδίων με ευτηκτική σύσταση επιτρέπει τον απευθείας εμποτισμό των ανθρακικών μητρών μέσω τήξης των βοροϋδριδίων, δίνοντας έτσι τη δυνατότητα να παρακαμφθεί η χρήση μεθόδων υγρής χημείας οι οποίες σε πολλές περιπτώσεις όχι μόνο ενέχουν δυσκολίες αλλά επιπλέον μπορεί να οδηγήσουν και στο σχηματισμό ανεπιθύμητων παραπροϊόντων.

Στα πλαίσια της εργασίας επιχειρήθηκε ο συνδυασμός του φαινομένου αυτού (της αποσταθεροποίησης των υδριδίων μέσω της δημιουργίας δικατιονικού μείγματος) με την τεχνική του νανο-περιορισμού στις ανθρακικές μήτρες. Για το λόγο αυτό παρασκευάστηκε σειρά σύνθετων υλικών με εμποτισμό των ευτηκτικών μειγμάτων LiBH_4 - $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ (το οποίο θα αναφέρεται στο εξής με τη συντομογραφία LiCa) και LiBH_4 - $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ (το οποίο θα αναφέρεται στο εξής με τη συντομογραφία LiMg) σε ανθρακικές μήτρες όπως περιγράφεται λεπτομερώς παρακάτω. Υπενθυμίζεται ότι και τα δύο μείγματα έχουν πολύ υψηλή θεωρητικά αναμενόμενη περιεκτικότητα σε υδρογόνο (11.44% κ.β. για το LiCa και 14.61% κ.β. για το LiMg).

5.1 Ανθρακικές μήτρες

Για τη μελέτη του εμποτισμού των ευτηκτικών μειγμάτων LiCa και LiMg χρησιμοποιήθηκαν δύο πορώδεις ανθρακικές μήτρες, ο άνθρακας ASLC και ο άνθρακας CMK-3, με σημαντικά διαφορετικά μεγέθη πόρων. Όπως αναλύθηκε στο Κεφάλαιο 3, ο άνθρακας ASLC παρουσιάζει ευρεία κατανομή μεγεθών πόρων στην περιοχή 12nm-50nm με μέγιστο στην περιοχή των 25nm ενώ ο άνθρακας CMK-3 χαρακτηρίζεται από στενή κατανομή πόρων με μέγιστο στα ~5.1nm.

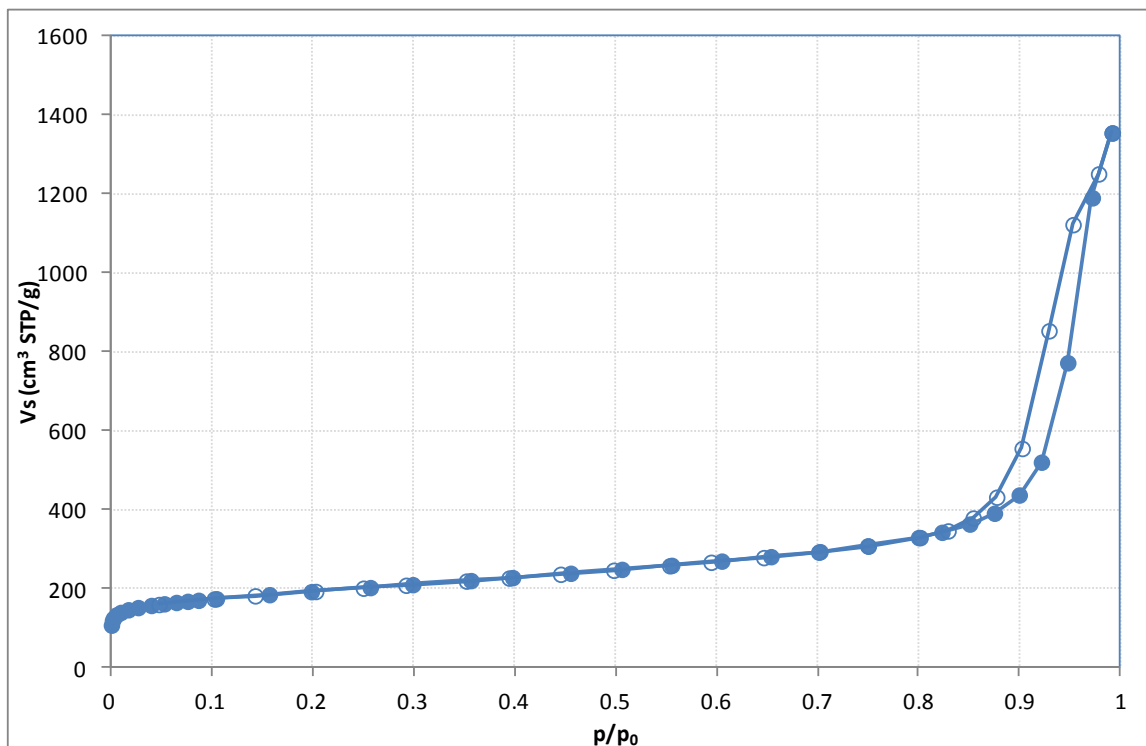
Για τη διερεύνηση του πιθανού καταλυτικού ή άλλου ρόλου που μπορεί να έχει ο άνθρακας στη συμπεριφορά των σύνθετων υλικών, παρασκευάστηκαν επίσης υλικά αναφοράς συνδυάζοντας τα μίγματα των βοροϋδριδίων με μη πορώδεις ανθρακικούς δίσκους (CD). Με αυτό τον τρόπο επιδιώχθηκε να παρακαμφθεί το φαινόμενο του

περιορισμού σε νανοπόρους και να απομονωθεί η συνεισφορά του ανθρακικού υλικού στη συμπεριφορά του τελικού σύνθετου.

Παρακάτω παρουσιάζονται λεπτομερώς τα χαρακτηριστικά των ανθράκων που συνδυάστηκαν με τα ευτηκτικά μείγματα των βοροϋδριδίων.

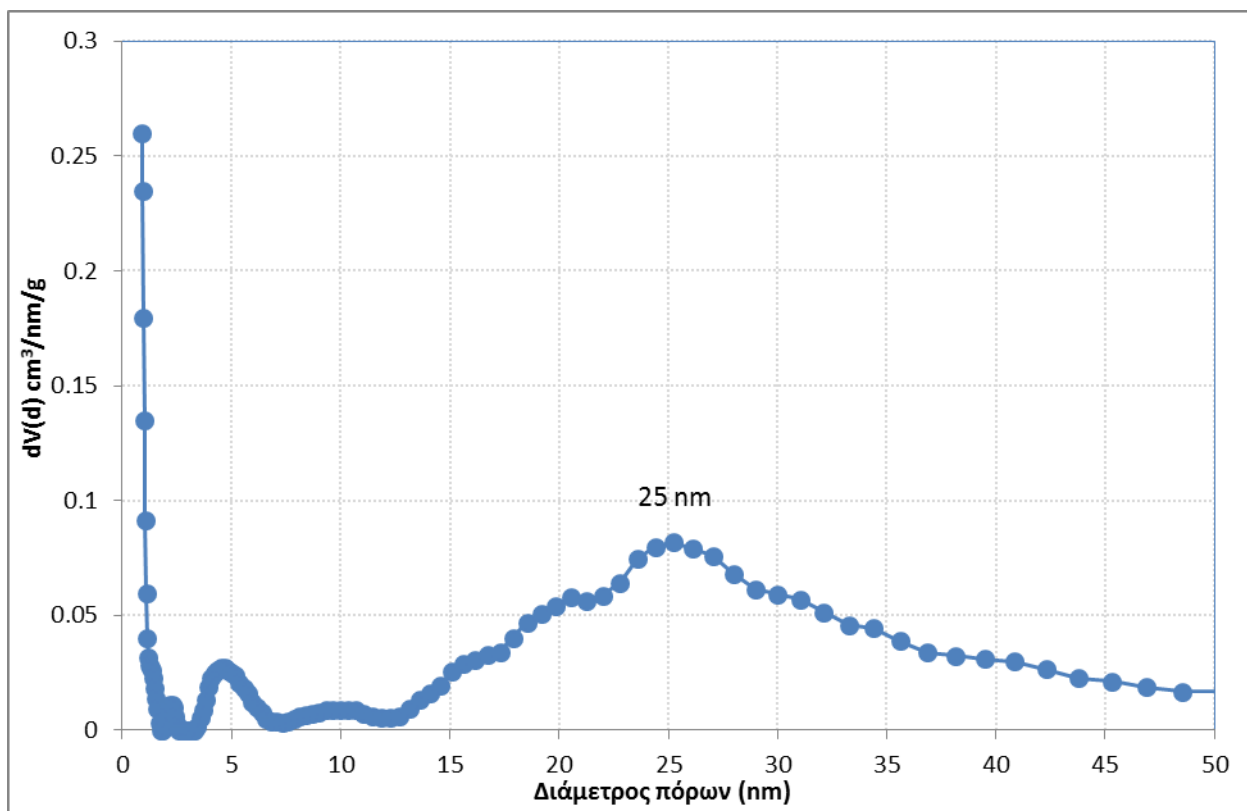
5.1.1 Άνθρακας Aerosil - ASLC(B)

Η ισόθερμος ρόφησης αζώτου σε 77 K του δείγματος άνθρακα Aerosil που χρησιμοποιήθηκε, με κωδικό ASLC(B), εμφανίζεται στο **Σχήμα 5-1**, και είναι τυπική για τον συγκεκριμένο τύπο άνθρακα.



Σχήμα 5-1: Ισόθερμος ρόφησης αζώτου σε 77 K του δείγματος ASLC(B) που χρησιμοποιήθηκε στα σύνθετα αυτής της ενότητας.

Η κατανομή μεγεθών πόρων του δείγματος φαίνεται στο **Σχήμα 5-2**. Όπως περιγράφηκε, το δείγμα παρουσιάζει ευρεία κατανομή πόρων από 12nm-50nm με μέγιστο στα 25nm, ενώ γίνεται φανερή και η παρουσία μικροπορώδους.



Σχήμα 5-2: Κατανομή μεγεθών πόρων του δείγματος ASLC(B).

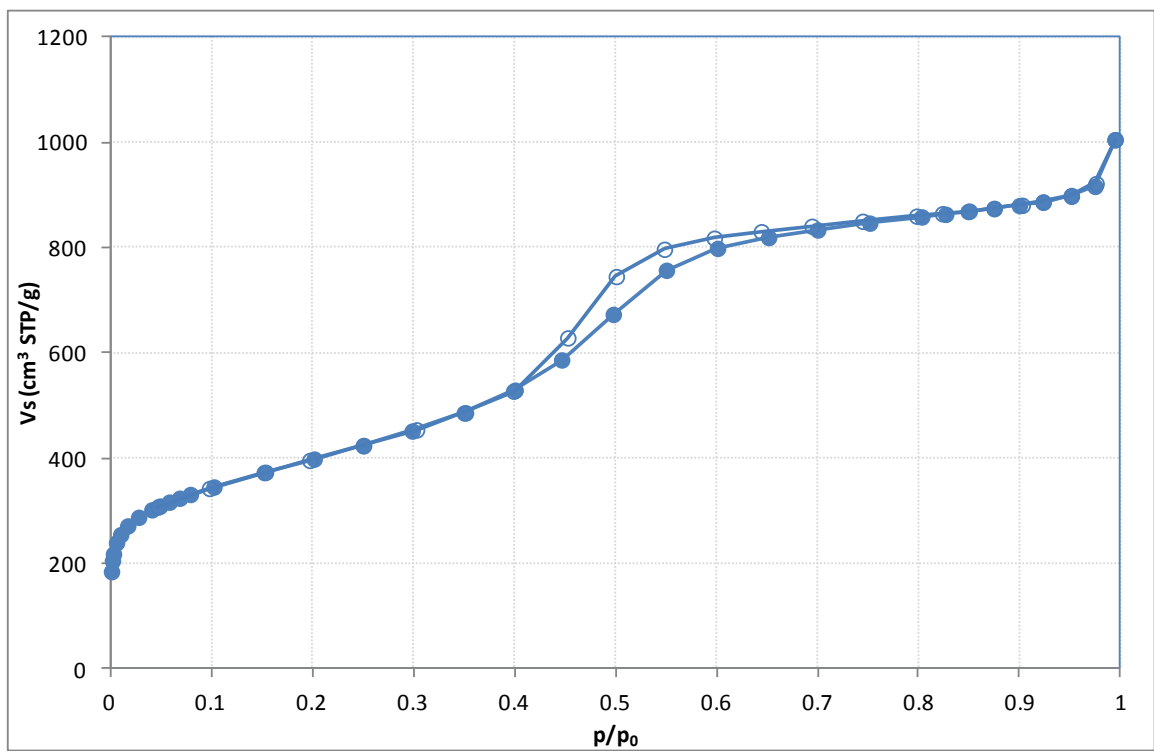
Τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του πορώδους του δείγματος ASLC(B) όπως εξάγονται από την ισόθερμο ρόφησης εμφανίζονται στον παρακάτω πίνακα:

Άνθρακας	S_{BET} (m^2/g)	TPV (cm^3/g)	V_{micro} (cm^3/g)	V_{meso} (cm^3/g)	Διάμετρος πόρων (nm)
Aerosil carbon ASLC(B)	698	0.87	0.26	0.61	12nm-50nm (~25nm)

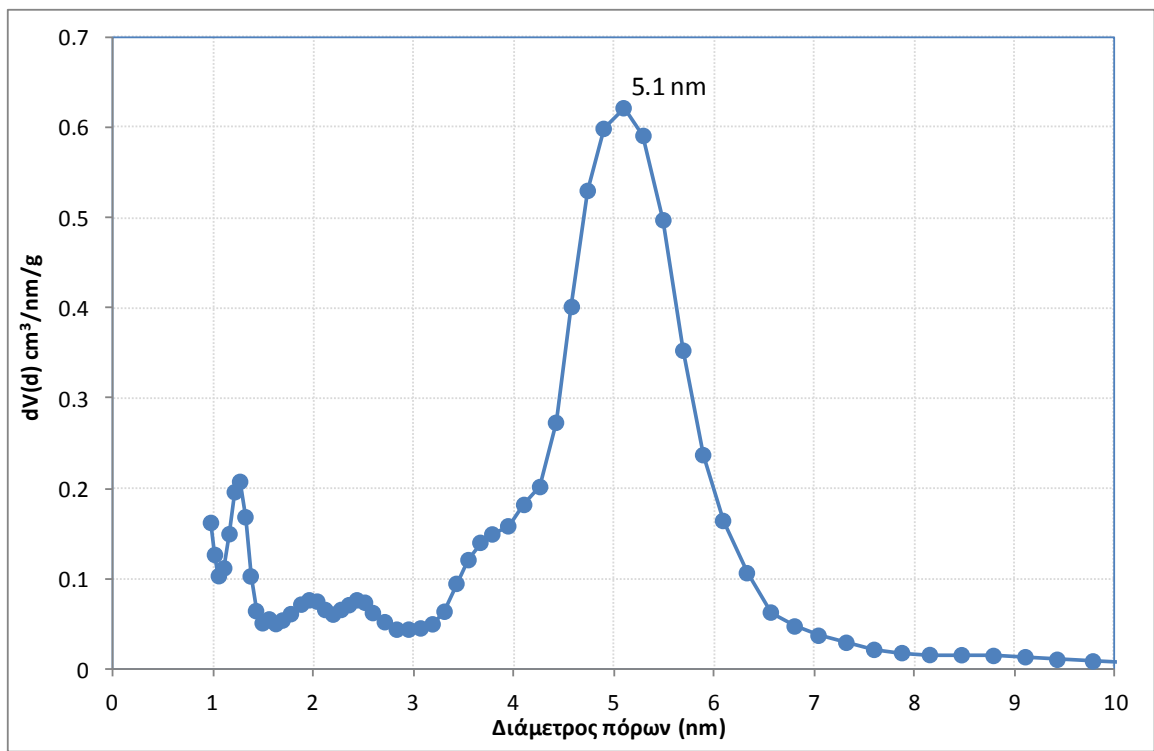
Το δείγμα (όπως και όλες οι υπόλοιπες ανθρακικές μήτρες) καθαρίστηκε από επιφανειακές ομάδες πριν τη χρήση με τη διαδικασία της δευτερεύουσας θερμικής κατεργασίας στους $700^\circ C$ υπό αδρανή ατμόσφαιρα όπως περιγράφηκε στο Κεφάλαιο 3.

5.1.2 Άνθρακας CMK-3(E)

Η ισόθερμος ρόφησης αζώτου σε 77K του δείγματος CMK-3(E) που επίσης χρησιμοποιήθηκε, εμφανίζεται στο Σχήμα 5-3 και είναι τυπική για δείγμα αυτού του τύπου άνθρακα.



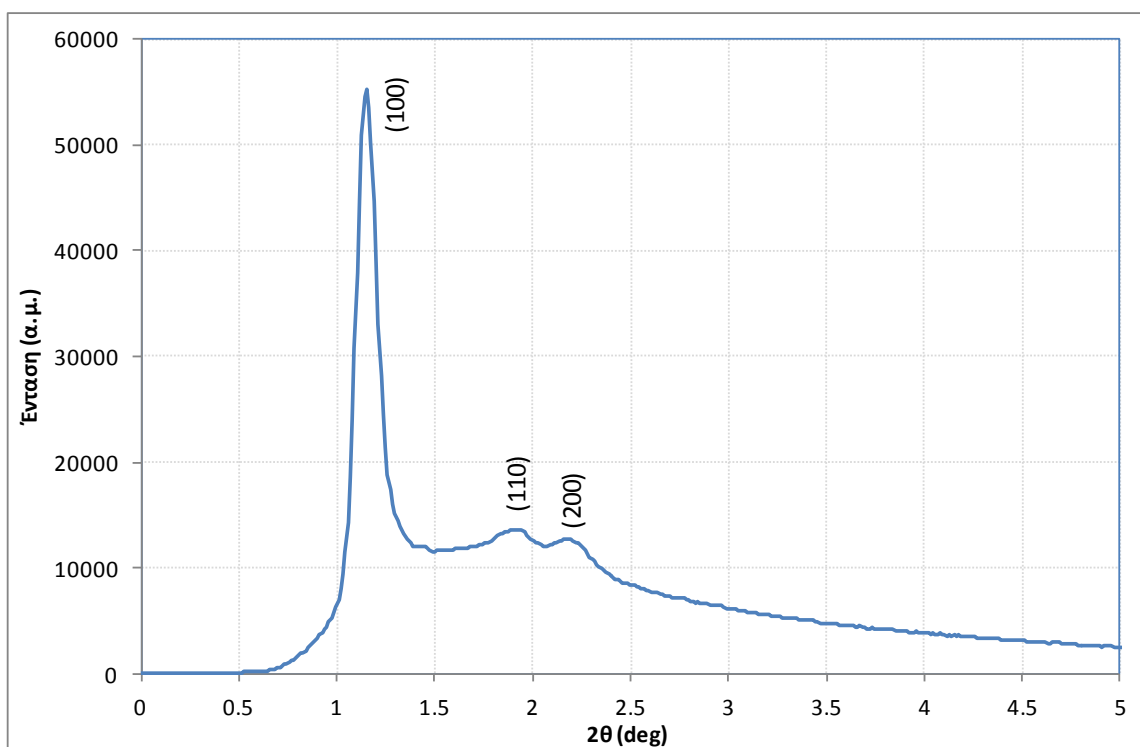
Σχήμα 5-3: Ισόθερμος ρόφησης αζώτου σε 77 K του δείγματος CMK-3(E).



Σχήμα 5-4: Κατανομή μεγεθών πόρων του δείγματος CMK-3(E).

Η κατανομή πόρων του δείγματος CMK-3(E) φαίνεται στο Σχήμα 5-4 και παρουσιάζει μια σχετικά οξεία κορυφή στην περιοχή των ~5.1nm, τυπική για το συγκεκριμένο υλικό.

Το διάγραμμα κόνεος ακτίνων Χ του δείγματος φαίνεται στο Σχήμα 5-5. Το υλικό εμφανίζει τις αναμενόμενες χαρακτηριστικές κορυφές περίθλασης σε συμφωνία και με τη βιβλιογραφία.



Σχήμα 5-5: Διάγραμμα PXRD του δείγματος CMK-3(E).

Τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του δείγματος CMK-3(E) συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα:

Άνθρακας	S_{BET} (m^2/g)	TPV (cm^3/g)	V_{micro} (cm^3/g)	V_{meso} (cm^3/g)	Διάμετρος πόρων (nm)
CMK-3(E)	1421	1.43	0.51	0.92	~5.1nm

5.1.3 Μη πορώδεις ανθρακικό υλικό (ανθρακικοί δίσκοι, Carbon disks)

Οι μη πορώδεις ανθρακικοί δίσκοι (CD) επιλέχθηκαν καθώς έχουν αμελητέα ειδική επιφάνεια και σχεδόν ανύπαρκτο πορώδες, όπως επιβεβαιώθηκε και από τον χαρακτηρισμό τους (βλ. παράγραφο 3.6).

5.2 Συνθήκες παρασκευής ευτηκτικών μειγμάτων

5.2.1 Παρασκευή του ευτηκτικού μείγματος $\text{LiBH}_4\text{-Ca}(\text{BH}_4)_2$

Το ευτηκτικό μείγμα $\text{LiBH}_4\text{-Ca}(\text{BH}_4)_2$ παρασκευάστηκε σε πλανητικό σφαιρόμυλο Fritsch P4 με δοχείο και σφαίρες από καρβίδιο του βολφραμίου (tungsten carbide) στις εγκαταστάσεις του Interdisciplinary Nanoscience Center (iNANO, Aarhus University, Δανία). Ο όγκος του δοχείου ήταν 80ml και η διάμετρος των σφαιρών 10mm. Τα αρχικά βοροϋδρίδια προμηθεύτηκαν από την εταιρία Aldrich ($\text{LiBH}_4 \geq 90\%$, $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2 \geq 96.5\%$) και χρησιμοποιήθηκαν χωρίς περαιτέρω επεξεργασία. Η αναλογία μάζας υλικών προς μάζα σφαιρών ήταν 1:24. Η άλεση έγινε στα 250rpm για 2min με ενδιάμεσο διάλλειμα 2min για να αποφευχθεί η υπερθέρμανση του δοχείου. Η διαδικασία επαναλήφθηκε 60 φορές (συνολικός χρόνος επεξεργασίας: 120min).

Το μείγμα παρασκευάστηκε σε γραμμομοριακή αναλογία 0.7:0.3 (αναλογία μαζών 1:1.37) που βρίσκεται πολύ κοντά στην αναμενόμενη ευτηκτική σύσταση 0.68:0.32.

5.2.2 Παρασκευή του ευτηκτικού μείγματος $\text{LiBH}_4\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$

Το ευτηκτικό μείγμα $\text{LiBH}_4\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$ παρασκευάστηκε σε πλανητικό σφαιρόμυλο υπό τις ίδιες ακριβώς συνθήκες όπως και το LiCa , με τη διαφορά ότι η αναλογία μάζας υλικών προς μάζα σφαιρών ήταν 1:18. Το $\gamma\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$ που χρησιμοποιήθηκε συνετέθη (στις εγκαταστάσεις του iNANO, Aarhus University, Δανία) σύμφωνα με διαδικασίες που περιγράφονται αλλού (Filinchuk et al., 2011) και αναμείχθηκε με εμπορικά διαθέσιμο LiBH_4 ($\geq 90\%$) από την εταιρία Aldrich το οποίο χρησιμοποιήθηκε χωρίς περαιτέρω επεξεργασία.

Το μείγμα παρασκευάστηκε σε γραμμομοριακή αναλογία 0.55:0.45 (αναλογία μαζών 1:2.03) στο κέντρο του εύρους όπου αναμένεται να βρίσκεται η ευτηκτική σύσταση.

5.3 Πειραματικά αποτελέσματα σύνθετων με ευτηκτικό μείγμα $\text{LiBH}_4\text{-Ca}(\text{BH}_4)_2$

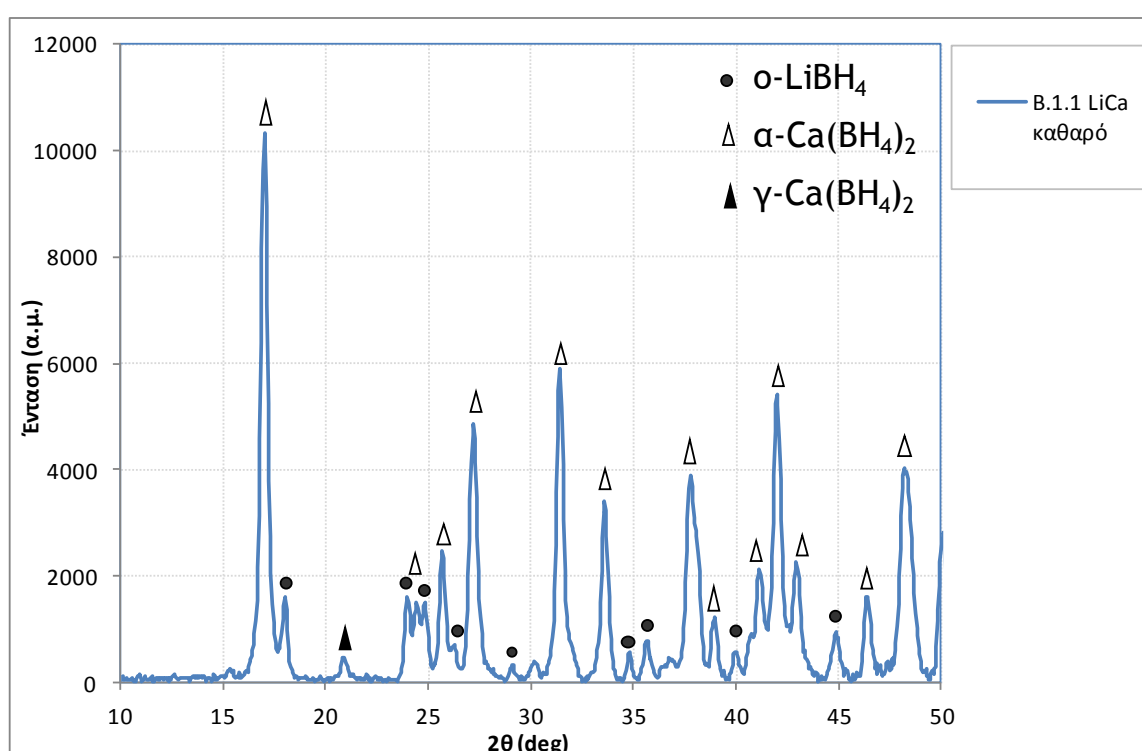
Τα δείγματα που παρασκευάστηκαν στα πλαίσια της μελέτης του εμποτισμού του ευτηκτικού μείγματος $\text{LiBH}_4\text{-Ca}(\text{BH}_4)_2$ (LiCa) στους διαφορετικούς τύπους ανθρακικών μητρών παρουσιάζονται στον Πίνακα 5-1. Για κάθε συνδυασμό μείγματος βοροϋδριδίων-άνθρακα παρασκευάστηκε ζεύγος δειγμάτων: (α) δείγμα με απλή ανάμειξη των συστατικών (το οποίο συμβολίζεται με τα αρχικά Φ.Μ., ήτοι Φυσικό Μείγμα) , χωρίς να λάβει χώρα το στάδιο του εμποτισμού με τήξη και (β) δείγμα κατόπιν της διαδικασίας της τήξης.

Πίνακας 5-1: Τα σύνθετα δείγματα που παρασκευάστηκαν με το ευτηκτικό μείγμα $\text{LiBH}_4\text{-Ca}(\text{BH}_4)_2$.

Κωδικός δείγματος	Άνθρακας	Περιγραφή
B.1.1	-----	Ευτηκτικό μείγμα $\text{LiBH}_4\text{-Ca}(\text{BH}_4)_2$
B.1.2.Φ.Μ.	Aerosil carbon ASLC(B)	Φυσικό μείγμα Aerosil carbon και ευτηκτικού μείγματος $\text{LiBH}_4\text{-Ca}(\text{BH}_4)_2$.
B.1.2	Aerosil carbon ASLC(B)	Μείγμα Aerosil carbon και ευτηκτικού μείγματος $\text{LiBH}_4\text{-Ca}(\text{BH}_4)_2$ που έχει υποστεί τήξη.
B.1.3.Φ.Μ.	CMK-3(E)	Φυσικό μείγμα CMK-3 και ευτηκτικού μείγματος $\text{LiBH}_4\text{-Ca}(\text{BH}_4)_2$.
B.1.3	CMK-3(E)	Μείγμα CMK-3 και ευτηκτικού μείγματος $\text{LiBH}_4\text{-Ca}(\text{BH}_4)_2$ που έχει υποστεί τήξη.
B.1.4.Φ.Μ.	Carbon Disks (CD)	Φυσικό μείγμα Carbon disks και ευτηκτικού μείγματος $\text{LiBH}_4\text{-Ca}(\text{BH}_4)_2$.
B.1.4	Carbon Disks (CD)	Μείγμα Carbon disks και ευτηκτικού μείγματος $\text{LiBH}_4\text{-Ca}(\text{BH}_4)_2$ που έχει υποστεί τήξη.

5.3.1 Ευτηκτικό μείγμα $\text{LiBH}_4\text{-Ca}(\text{BH}_4)_2$

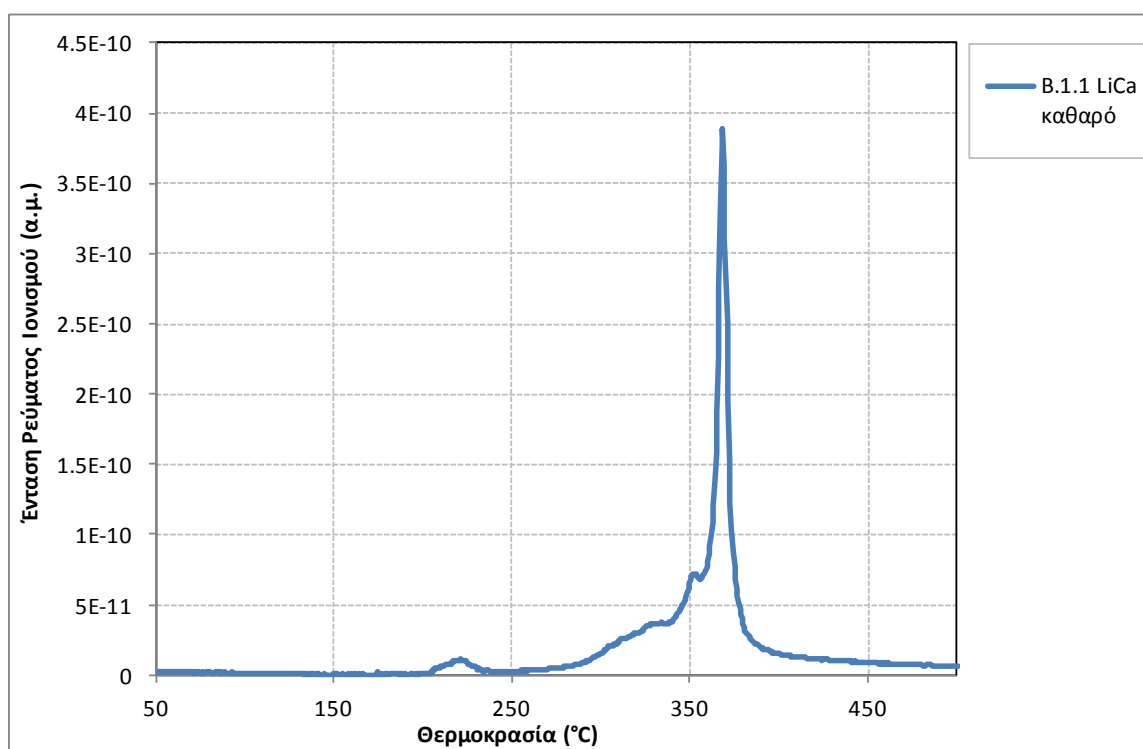
Το διάγραμμα PXRD του ευτηκτικού μείγματος $\text{LiBH}_4\text{-Ca}(\text{BH}_4)_2$ (LiCa) εμφανίζεται στο Σχήμα 5-6, το οποίο παρουσιάζει τις αναμενόμενες κορυφές σύμφωνα με τη βιβλιογραφία (Lee et al., 2009) επιβεβαιώνοντας την επιτυχημένη σύνθεση του δυαδικού μείγματος. Στο διάγραμμα έχουν σημειωθεί οι χαρακτηριστικές κορυφές περίθλασης για τις διαφορετικές φάσεις των LiBH_4 και $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$. Διαπιστώνεται ότι τα δύο βοροϋδρίδια υπάρχουν στο μίγμα ως διακριτές φάσεις, και ταυτόχρονα ότι η διαδικασία της άλεσης με LiBH_4 οδηγεί σε μείγμα α - και γ - $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ (όπως αναμενόταν) χωρίς να δημιουργούνται νέες φάσεις.



Σχήμα 5-6: Διάγραμμα PXRD του καθαρού ευτηκτικού μείγματος $\text{LiBH}_4\text{-Ca}(\text{BH}_4)_2$ με σημειωμένες τις κορυφές των φάσεων που δημιουργήθηκαν με τη μυλοσφαίριση.

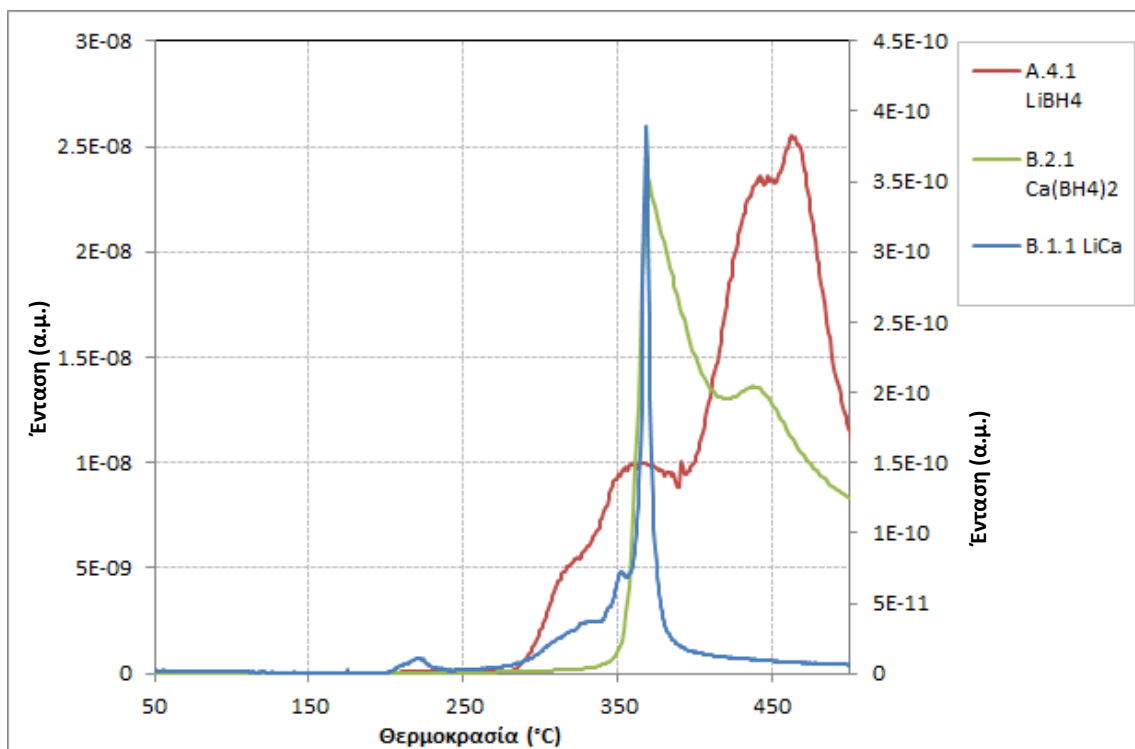
Οι μετρήσεις TPD-MS του καθαρού μείγματος (Σχήμα 5-7) έδειξαν περιορισμένη απελευθέρωση υδρογόνου στους 204°C , η οποία αποδίδεται στην τήξη του μείγματος LiCa (Paskevicius et al., 2013). Η έκλυση υδρογόνου ουσιαστικά ξεκινά περίπου στους 250°C και μεγιστοποιείται στους $\sim 350^\circ\text{C}$ και $\sim 370^\circ\text{C}$. Τα αποτελέσματα αυτά βρίσκονται σε πολύ καλή συμφωνία με τη βιβλιογραφία (Lee et al., 2012).

Η σύγκριση των αποτελεσμάτων TPD-MS του LiCa με τα αντίστοιχα των καθαρών βοροϋδριδίων (Σχήμα 5-8) δείχνει ότι η θερμοκρασία απαρχής της αφυδρογόνωσης του μείγματος (εξαιρώντας την απελευθέρωση υδρογόνου λόγω τήξης) συμπίπτει με την απαρχή της αφυδρογόνωσης του LiBH₄ ενώ η βασική κορυφή που εμφανίζει το LiCa συμπίπτει με τη βασική κορυφή του Ca(BH₄)₂. Η κινητική βελτίωση λόγω αποσταθεροποίησης έγκειται στην ολοκλήρωση του φαινομένου της αφυδρογόνωσης στο μείγμα πιο σύντομα από τα δύο καθαρά βοροϋδρίδια (στην περίπτωση του μείγματος το φαινόμενο έχει ολοκληρωθεί μέχρι την θερμοκρασία των ~380° C, ενώ για τα καθαρά βοροϋδρίδια παρατείνεται η έκλυση υδρογόνου και πέρα από αυτή τη θερμοκρασία).

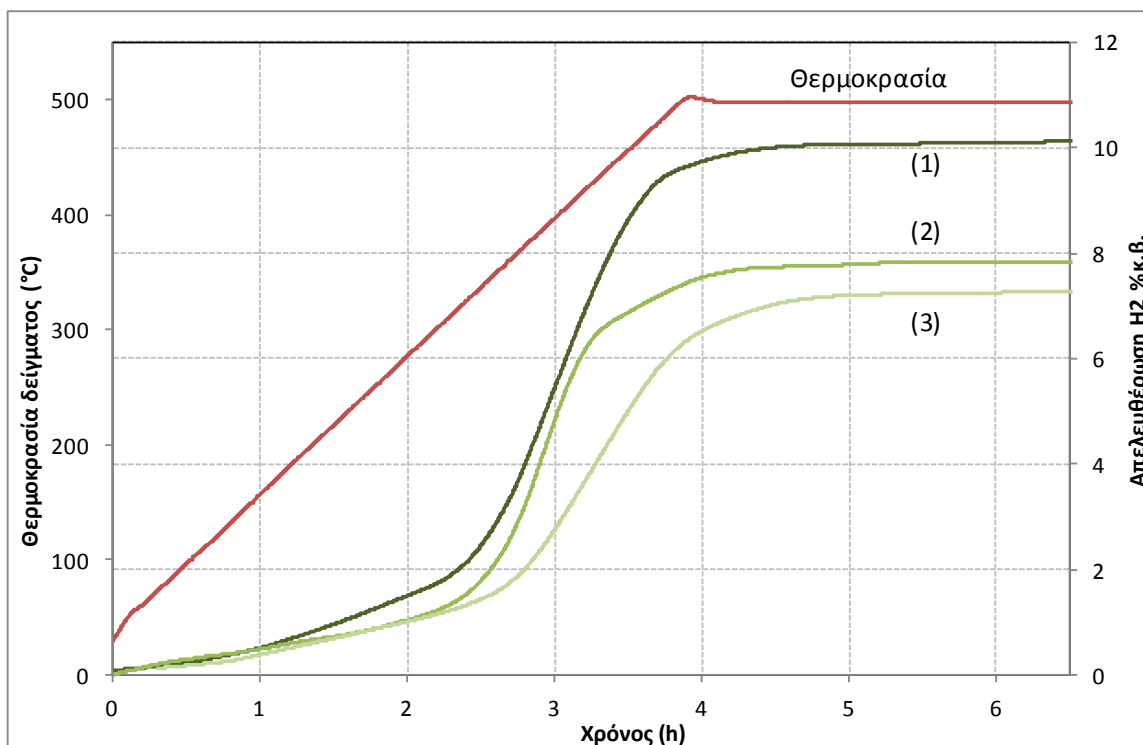


Σχήμα 5-7: Διάγραμμα TPD-MS του καθαρού ευτηκτικού μίγματος LiBH₄-Ca(BH₄)₂.

Προκειμένου να αποτιμηθεί η σταθερότητα του μείγματος LiCa, υποβλήθηκε σε τρεις διαδοχικούς κύκλους αφυδρογόνωσης/υδρογόνωσης με τη διαδικασία που περιγράφηκε στην παράγραφο 2.7. Οι κινητικές καμπύλες των τριών κύκλων αφυδρογόνωσης του εμφανίζονται στο Σχήμα 5-9. Η θερμοκρασία του δείγματος σημειώνεται σε σχέση με τον χρόνο στον κατακόρυφο άξονα αριστερά. Η ποσότητα υδρογόνου που απελευθερώνεται από το δείγμα σημειώνεται στον κατακόρυφο άξονα δεξιά υπολογισμένη ως ποσοστό % της μάζας του ευτηκτικού μείγματος.



Σχήμα 5-8: Διάγραμμα TPD-MS του μείγματος LiCa σε σύγκριση με τα διαγράμματα των καθαρών LiBH₄ και του Ca(BH₄)₂.



Σχήμα 5-9: Καμπύλες αφυδρογόνωσης του ευτηκτικού μείγματος LiBH₄-Ca(BH₄)₂.

Οι περιεκτικότητες σε υδρογόνο που μετρήθηκαν κατά την κυκλική υδρογόνωση και αφυδρογόνωση του δείγματος εμφανίζονται στον παρακάτω πίνακα, όπου τα ποσοστά σε παρένθεση είναι το επί τοις εκατό ποσοστό της ποσότητας από την πρώτη αφυδρογόνωση:

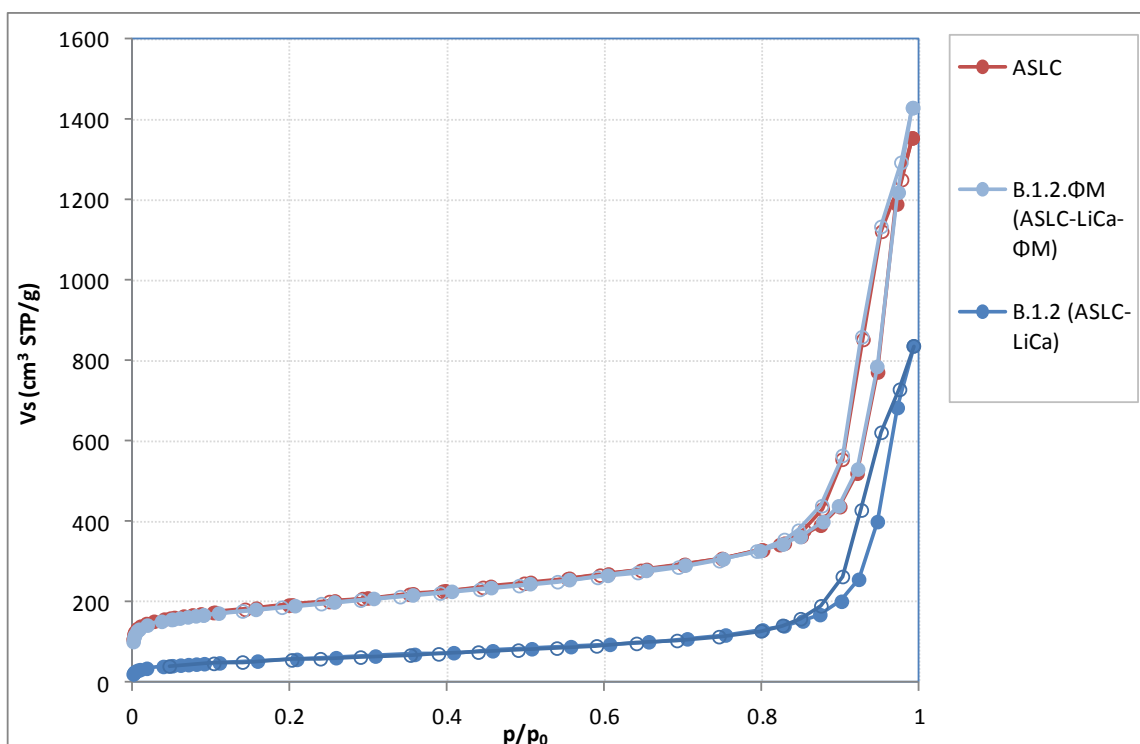
Κύκλος αφυδρογόνωσης	%κ.β. Υδρογόνο
1 ^{ος}	10.05% κ.β. ±0.81
2 ^{ος}	7.91% κ.β. ±0.73 (79%)
3 ^{ος}	7.17% κ.β. ±0.73 (71%)

Στον πρώτο κύκλο το δείγμα απελευθερώνει περίπου 10% κ.β. υδρογόνο σε καλή συμφωνία με προηγούμενες μελέτες οι οποίες αναφέρουν έκλυση 10% κ.β. ως τους 400 °C (Lee et al., 2009) και 11% κ.β. ως τους 500 °C (Lee, Lee, et al., 2011). Η ποσότητα του υδρογόνου που απελευθερώνεται μειώνεται με κάθε κύκλο, τείνει όμως να σταθεροποιηθεί. Παρόμοια αποτελέσματα έχουν αναφερθεί και από άλλη ομάδα που μελέτησε την κυκλική υδρογόνωση-αφυδρογόνωση του ίδιου μείγματος (Javadian et al., 2015). Σύμφωνα με την ίδια εργασία, το LiCa αποδίδει 80% κ.β. και 73% κ.β. της αρχικής ποσότητας στον δεύτερο και τρίτο κύκλο αντίστοιχα, σε καλή συμφωνία με τις παραπάνω μετρήσεις.

5.3.2 Σύνθετα ευτηκτικού μείγματος $\text{LiBH}_4\text{-Ca}(\text{BH}_4)_2$ / άνθρακα ASLC

Για τον συνδυασμό του ευτηκτικού μείγματος $\text{LiBH}_4\text{-Ca}(\text{BH}_4)_2$ και άνθρακα Aerosil [ASLC(B)] μελετήθηκαν δύο δείγματα: το πρώτο ήταν προϊόν φυσικής ανάμειξης του άνθρακα με το ευτηκτικό μείγμα (B.1.2.Φ.Μ.) και το δεύτερο προέκυψε από διαδικασία εμποτισμού μέσω τήξης.

Οι ισόθερμες προσρόφησης αζώτου σε 77K για τον καθαρό άνθρακα και τα δύο δείγματα εμφανίζονται στο **Σχήμα 5-10**, ανηγμένες ως προς τη μάζα του άνθρακα που περιέχεται στο υλικό.



Σχήμα 5-10: Ισόθερμες προσρόφησης αζώτου σε 77K του άνθρακα ASLC(B) και των δύο δειγμάτων με ευτηκτικό μείγμα LiCa, ανηγμένες ως προς τη μάζα του ανθρακικού υλικού.

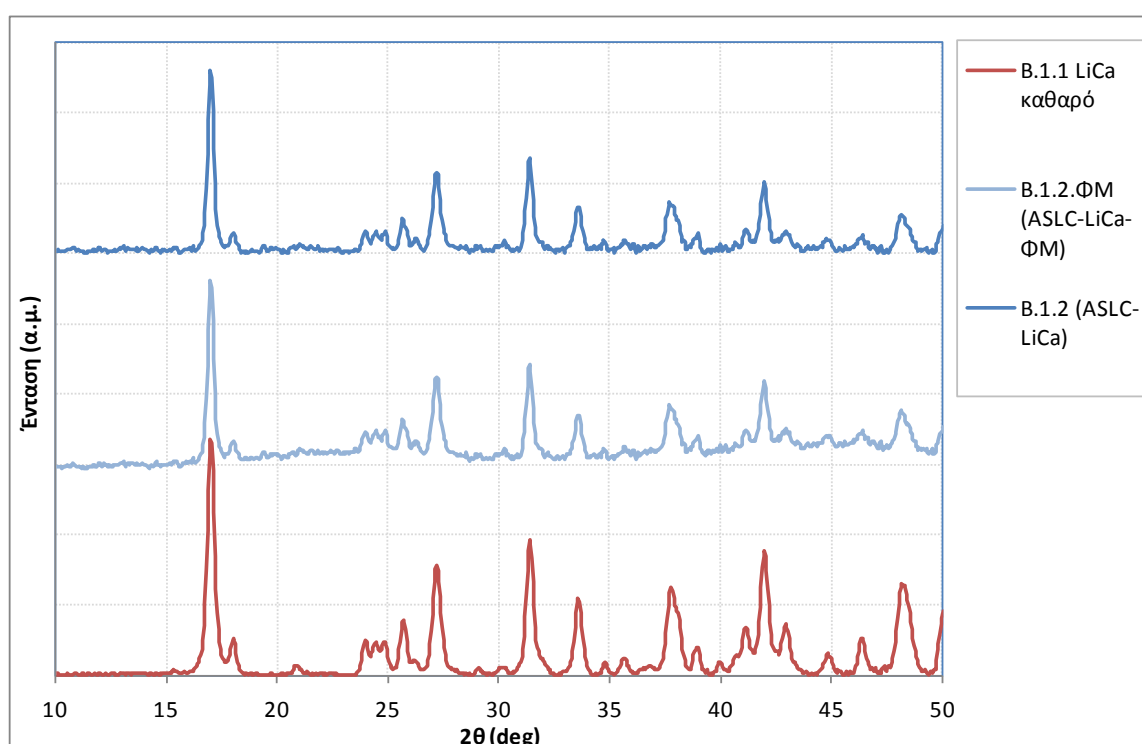
Τα χαρακτηριστικά των υλικών που προκύπτουν από τις ισόθερμες προσρόφησης αζώτου συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα:

Δείγμα	SBET (m ² /g)	TPV (cm ³ /g)	Vmicro (cm ³ /g)	Vmeso (cm ³ /g)
ASLC(B)	700	2.0	0.12	1.9
B.1.2.ΦM	700	2.0	0.12	1.9
B.1.2	210	1.1	0.00	1.1

Σημειώνεται ότι λόγω του σχήματος των ισοθέρμων των τριών υλικών (η ροφημένη ποσότητα δεν σταθεροποιείται για τιμές σχετικής πίεσης κοντά στη μονάδα), δεν είναι δυνατός ο ακριβής υπολογισμός του διαθέσιμου συνολικού όγκου πόρων. Παρόλα αυτά παρατηρείται ότι η φυσική ανάμειξη του LiCa με τον άνθρακα δεν επιφέρει αλλαγές στα χαρακτηριστικά του πορώδους της ανθρακικής μήτρας. Κατόπιν της τήξης του LiCa, ο όγκος του πορώδους μειώνεται κατά ~42% (ενώ είχε χρησιμοποιηθεί

αρχική ποσότητα βοροϋδριδίου που αντιστοιχεί σε βαθμό πλήρωσης 60%), υποδηλώνοντας ότι μέρος της ποσότητας του βοροϋδριδίου εμποτίζεται στους πόρους ενώ το υπόλοιπο παραμένει στην εξωτερική επιφάνεια της ανθρακικής μήτρας. Ταυτόχρονα φαίνεται ότι έχει λάβει χώρα πλήρωση του μικροπορώδους του άνθρακα το οποίο αποτελούσε περίπου το 6% του διαθέσιμου όγκου πόρων.

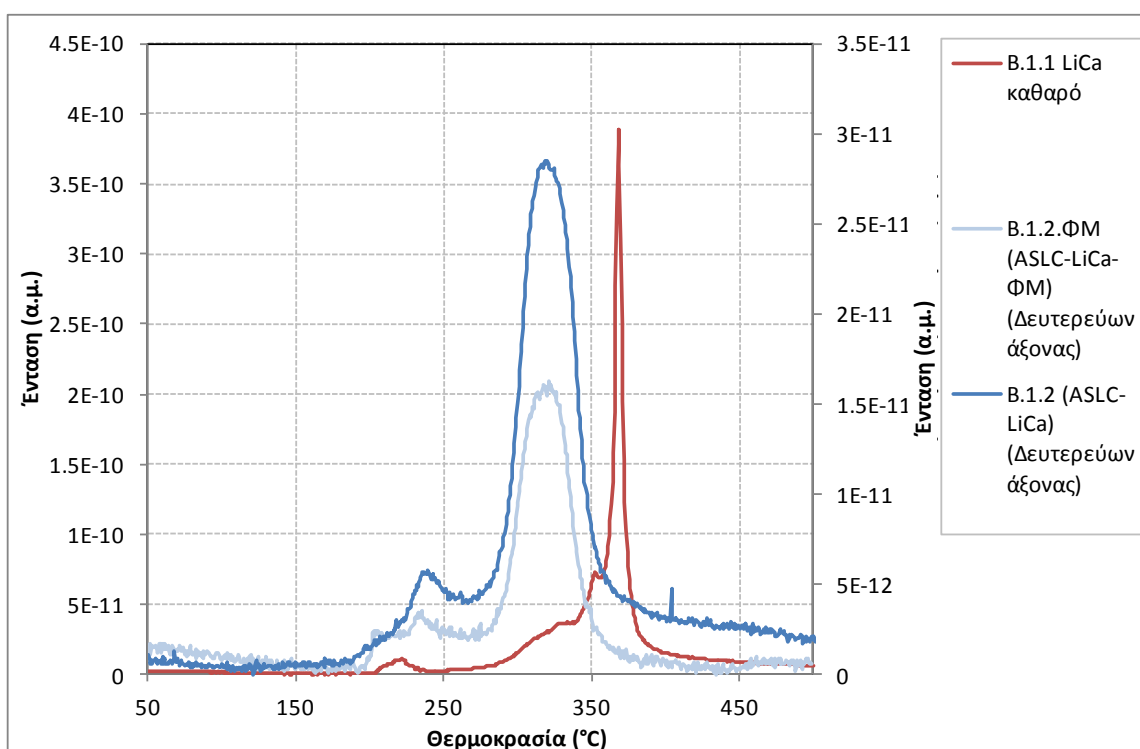
Από τη σύγκριση των διαγραμμάτων PXRD του καθαρού LiCa και των δύο συνθέτων (Σχήμα 5-11) προκύπτει ότι δεν παρατηρούνται μεταβολές όπως π.χ. στη θέση των χαρακτηριστικών κορυφών ή στις σχετικές εντάσεις, επιβεβαιώνοντας ότι μέρος του LiCa δεν έχει εισαχθεί επιτυχώς στο πορώδες δίκτυο της ανθρακικής μήτρας.



Σχήμα 5-11: Διαγράμματα PXRD του άνθρακα Aerosil carbon και των δύο δειγμάτων με ευτηκτικό μείγμα LiCa.

Τα προφίλ εκρόφησης υδρογόνου των δύο σύνθετων υλικών σε σχέση με το καθαρό LiCa παρουσιάζονται στο Σχήμα 5-12. Τα δύο σύνθετα παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά. Η μικρή αρχική κορυφή που σχετίζεται με την τήξη του LiCa εμφανίζεται να έχει μετακινηθεί σε λίγο υψηλότερες θερμοκρασίες αλλά η απαρχή της αφυδρογόνωσης είναι ίδια όπως και στο καθαρό LiCa. Καταγράφεται βελτίωση της κινητικής του φαινομένου στην περίπτωση των συνθέτων καθώς η βασική κορυφή έκλυσης υδρογόνου εμφανίζεται σε κατά -47°C μικρότερη θερμοκρασία σε σχέση με

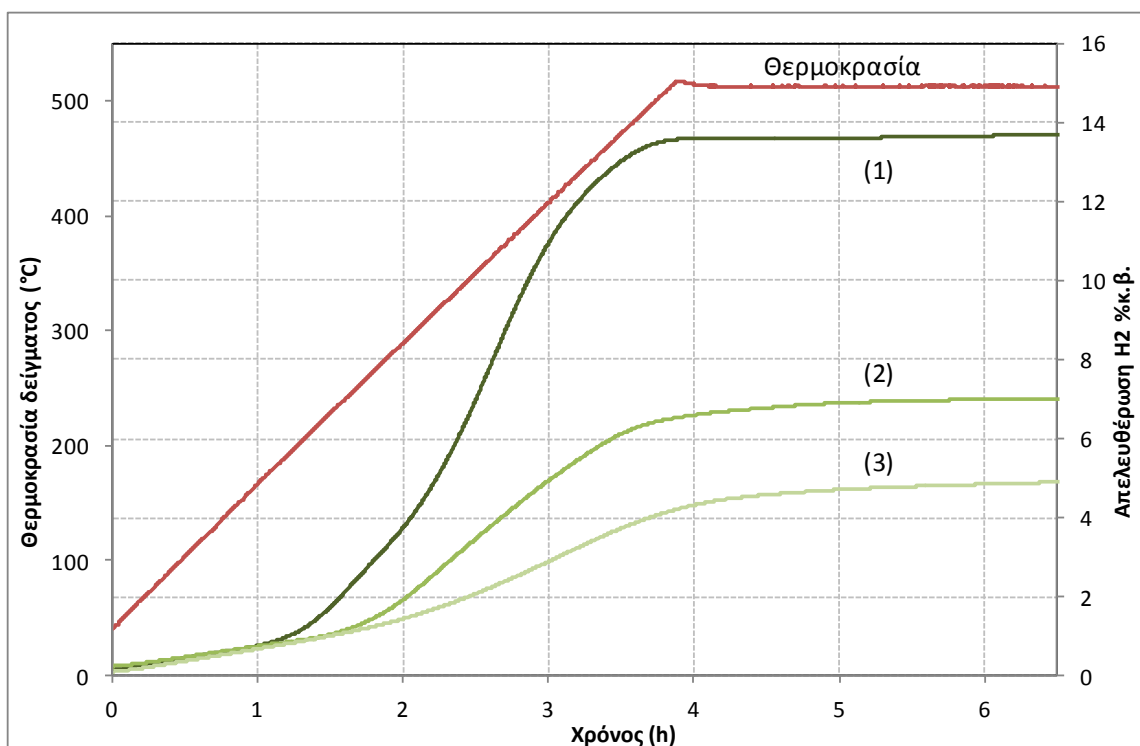
το αρχικό μείγμα. Πιθανή εξήγηση για την παρόμοια συμπεριφορά μεταξύ του φυσικού μείγματος και του σύνθετου κατόπιν τήξης μπορεί να είναι το γεγονός ότι λόγω του αργού ρυθμού θέρμανσης, το φυσικώς αναμειγμένο δείγμα έχει χρόνο να τηχθεί και να ροφηθεί στους πόρους της μήτρας, επομένως κατά τα πρώτα στάδια της μέτρησης θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης το δείγμα B.1.2.ΦΜ μετασχηματίζεται στο B.1.2 με αποτέλεσμα στο υπόλοιπο του πειράματος τα δύο δείγματα να συμπεριφέρονται με τον ίδιο τρόπο, ήτοι οι αντιδράσεις αφυδρογόνωσης ακολουθούν τους ίδιους μηχανισμούς.



Σχήμα 5-12: Προφίλ εκρόφησης από τα δείγματα B.1.2.ΦΜ και B.1.2 σε σχέση με το καθαρό μείγμα LiCa (B.1.1) για το σήμα $m/z=2$ (υδρογόνο).

Η συμπεριφορά του δείγματος B.1.2 μετά από επαναλαμβανόμενους κύκλους αφυδρογόνωσης/υδρογόνωσης αποτυπώνεται στο **Σχήμα 5-13**. Οι περιεκτικότητες σε υδρογόνο για κάθε κύκλο συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα:

Κύκλος αφυδρογόνωσης	%κ.Β. Υδρογόνο
1 ^{ος}	13.74% κ.Β. ± 0.32
2 ^{ος}	6.43% κ.Β. ± 0.75 (47%)
3 ^{ος}	4.88% κ.Β. ± 0.58 (35%)

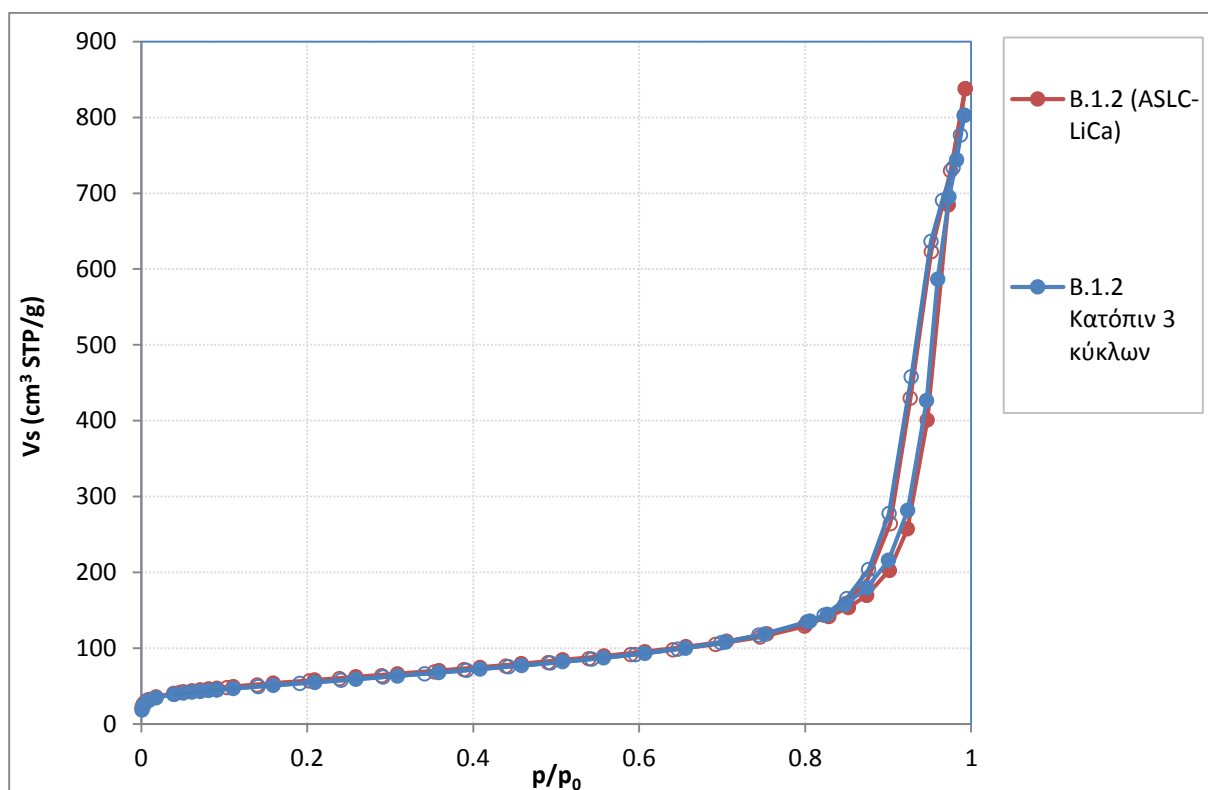


Σχήμα 5-13: Καμπύλες αφυδρογόνωσης του σύνθετου B.1.2 με Aerosil carbon και ευτηκτικό μείγμα LiCa.

Σε αντίθεση με το καθαρό μείγμα βοροϋδριδίων (με εκλυόμενη ποσότητα υδρογόνου στη διάρκεια των τριών κύκλων 10.05% κ.β., 7.91% κ/β. και 7.17% κ.β., αντίστοιχα), το σύνθετο B.1.2 απελευθερώνει στην πρώτη αφυδρογόνωση σχεδόν 37% παραπάνω από το ευτηκτικό μείγμα, ενώ στον δεύτερο και τρίτο κύκλο οι επιδόσεις είναι χαμηλότερες από εκείνες του καθαρού LiCa.

Συνολικά για το σύνθετο με Aerosil carbon παρατηρείται η αναμενόμενη κινητική βελτίωση η οποία όμως δεν συνοδεύεται από βελτιωμένη συμπεριφορά επανυδρογόνωσης σε σχέση με το καθαρό LiCa.

Κατόπιν του τρίτου κύκλου αφυδρογόνωσης, το δείγμα επανυδρογονώθηκε μία επιπλέον φορά και μετρήθηκε η ισόθερμος ρόφησης αζώτου σε 77K η οποία συγκρίνεται με το αρχικό B.1.2 (πριν υποβληθεί στους κύκλους) στο Σχήμα 5-14. Οι δύο καμπύλες ταυτίζονται υποδεικνύοντας ότι η κυκλική αφυδρογόνωση/επανυδρογόνωση δεν φαίνεται να έχει καμία επίδραση στον τρόπο πλήρωσης του πορώδους από το ευτηκτικό LiCa (και τα προϊόντα της επανυδρογόνωσής του).



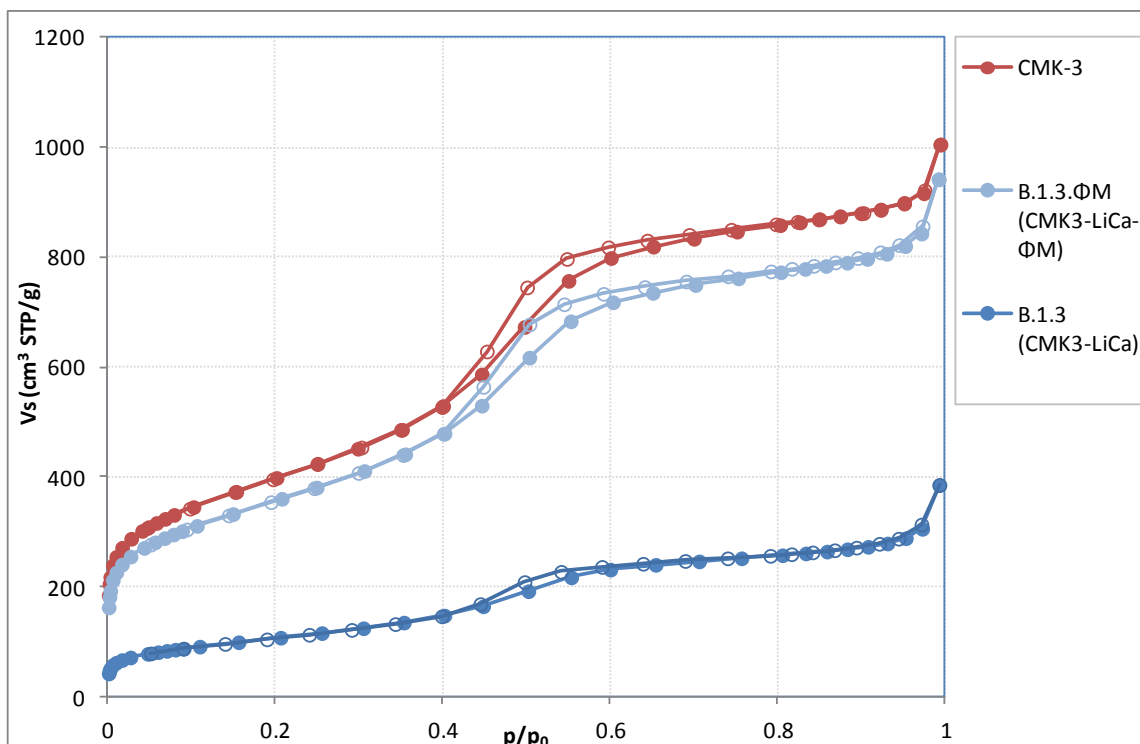
Σχήμα 5-14: Ισόθερμος προσρόφησης αζώτου σε 77 K του B.1.2 πριν και μετά από τρεις κύκλους επανυδρογόνωσης.

5.3.3 Σύνθετα ευτηκτικού μείγματος $\text{LiBH}_4\text{-Ca}(\text{BH}_4)_2$ / άνθρακα CMK-3

Τα δύο δείγματα που παρασκευάστηκαν με τον συνδυασμό LiCa και άνθρακα CMK-3 είναι τα B.1.3.ΦΜ (προϊόν φυσικής ανάμειξης) και το B.1.3 (έχει υποστεί τη διαδικασία του εμποτισμού μέσω τήξης). Οι ισόθερμες ρόφησης αζώτου σε 77K των δύο συνθέτων συγκρίνονται με αυτήν του καθαρού άνθρακα CMK-3 στο Σχήμα 5-15 (οι τιμές ροφημένης ποσότητας έχουν αναχθεί ως προς τη μάζα του άνθρακα που περιέχεται στο κάθε δείγμα):

Τα χαρακτηριστικά των υλικών συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα:

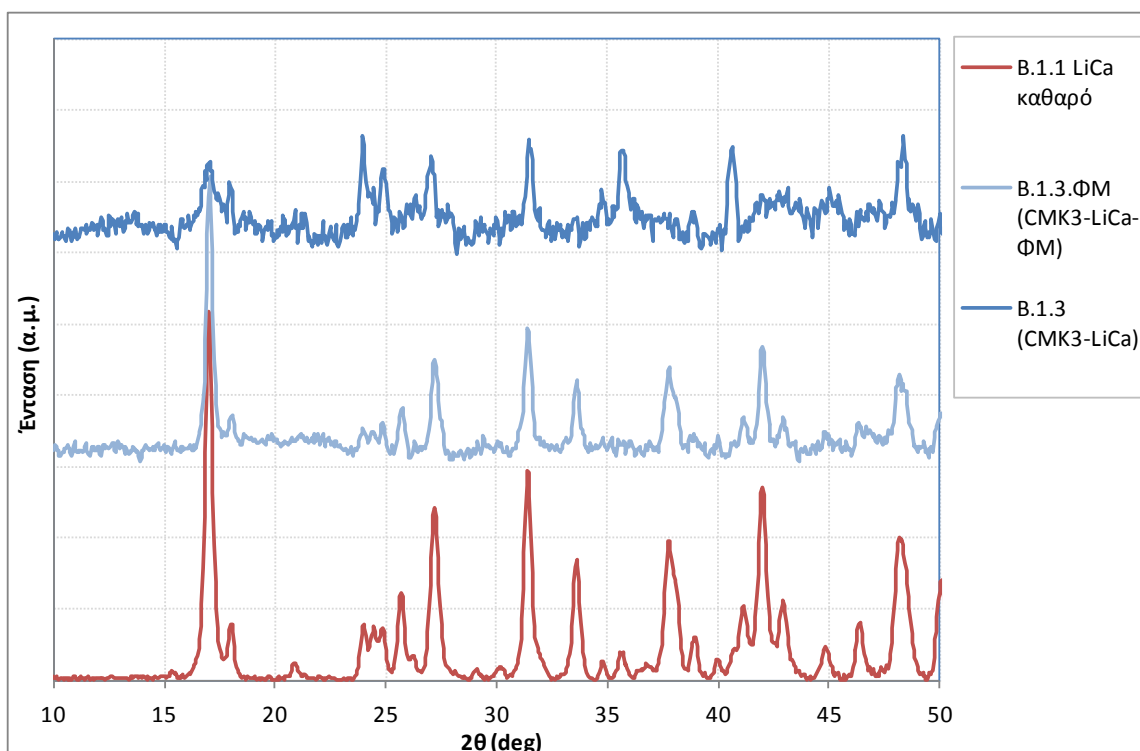
Δείγμα	SBET (m^2/g)	TPV (cm^3/g)	Vmicro (cm^3/g)	Vmeso (cm^3/g)
CMK-3(E)	1420	1.4	0.10	1.3
B.1.3.ΦΜ	1270	1.3	0.08	1.2
B.1.3	390	0.5	0.00	0.5



Σχήμα 5-15: Ισόθερμες προσρόφησης αζώτου του άνθρακα CMK-3 και των δύο δειγμάτων με ευτηκτικό μείγμα LiCa, ανηγμένες ως προς τη μάζα του ανθρακικού υλικού.

Σε αντίθεση με το δείγμα φυσικής ανάμειξης του άνθρακα ASLC (βλ. παράγραφο 5.3.2), η φυσική ανάμειξη του άνθρακα CMK-3 με το LiCa οδηγεί σε μείωση >10% του αντίστοιχου διαθέσιμου συνολικού όγκου πόρων, χωρίς όμως να επηρεάζεται το σχήμα της καμπύλης. Η μείωση αυτή φτάνει το ~64% (με μηδενισμό του μικροπορώδους) κατόπιν της διαδικασίας της τήξης, λίγο παραπάνω από όσο θα αναμενόταν, το οποίο είναι η πρώτη ένδειξη ότι ο εμποτισμός του LiCa στους πόρους του CMK-3 έγινε με επιτυχία.

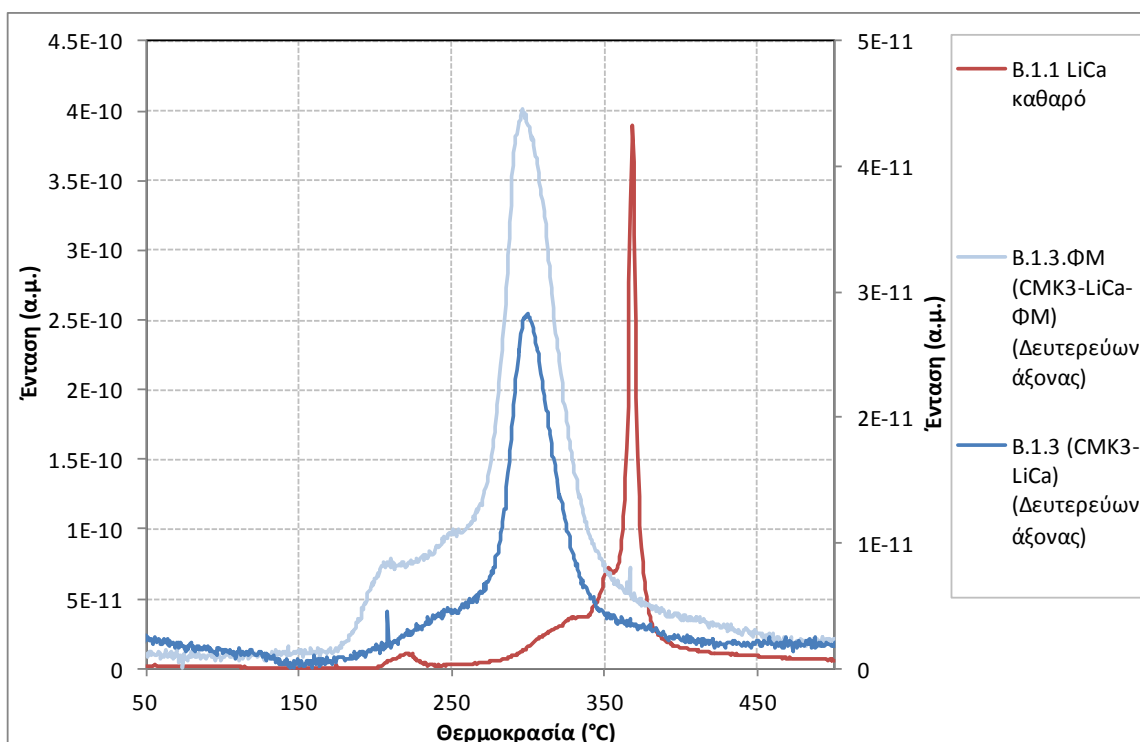
Τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων Χ των δύο σύνθετων υλικών σε σχέση με το καθαρό LiCa παρουσιάζονται στο **Σχήμα 5-16**. Για το B.1.3.ΦΜ παρατηρούνται ήδη κάποιες μεταβολές σε σχέση με το καθαρό LiCa καθώς όλες οι κορυφές χαμηλής έντασης του καθαρού υλικού εξαφανίζονται. Κατόπιν της διαδικασίας της τήξης το διάγραμμα του καθαρού μείγματος μεταβάλλεται (σημειώνεται απώλεια κορυφών, μεταβολή των σχετικών εντάσεων και διαπλάτυνση των χαρακτηριστικών κορυφών), υποδεικνύοντας ότι το LiCa έχει απωλέσει την οργάνωση μακράς εμβέλειας (long range order). Αυτό συνιστά επιπλέον ένδειξη ότι το LiCa έχει εμποτιστεί επιτυχημένα στους πόρους του ανθρακικού υλικού.



Σχήμα 5-16: Διαγράμματα PXRD δειγμάτων ευτηκτικού μείγματος LiCa/CMK-3.

Τα προφίλ εκρόφησης υδρογόνου από τα δύο σύνθετα υλικά σε σχέση με το καθαρό LiCa εμφανίζεται στο Σχήμα 5-17. Όπως και με τα σύνθετα με ASLC, τα δείγματα B.1.3.ΦΜ και B.1.3 εμφανίζουν σχεδόν το ίδιο προφίλ, με εξαίρεση την κορυφή της τήξης του ευτηκτικού μείγματος η οποία παρατηρείται στην περίπτωση του B.1.3.ΦΜ (μετατοπισμένη σε σχέση με το καθαρό LiCa) αλλά όχι στο δείγμα που έχει υποστεί εμποτισμό μέσω τήξης. Αυτή είναι η τρίτη ένδειξη ότι στο δείγμα B.1.3 το LiCa δεν βρίσκεται εκτός του πορώδους του άνθρακα, όπως στο αντίστοιχο δείγμα (B.1.2) με άνθρακα ASLC.

Η απαρχή της απελευθέρωσης υδρογόνου έχει μετακινηθεί και στα δύο σύνθετα στη περιοχή 170°C-175°C και η βασική κορυφή εμφανίζεται σε θερμοκρασία 67°C χαμηλότερα από το καθαρό δείγμα. Με άλλα λόγια, στα σύνθετα με άνθρακα CMK-3 παρατηρείται ξεκάθαρη βελτίωση της κινητικής της αντίδρασης αφυδρογόνωσης του ευτηκτικού μείγματος.

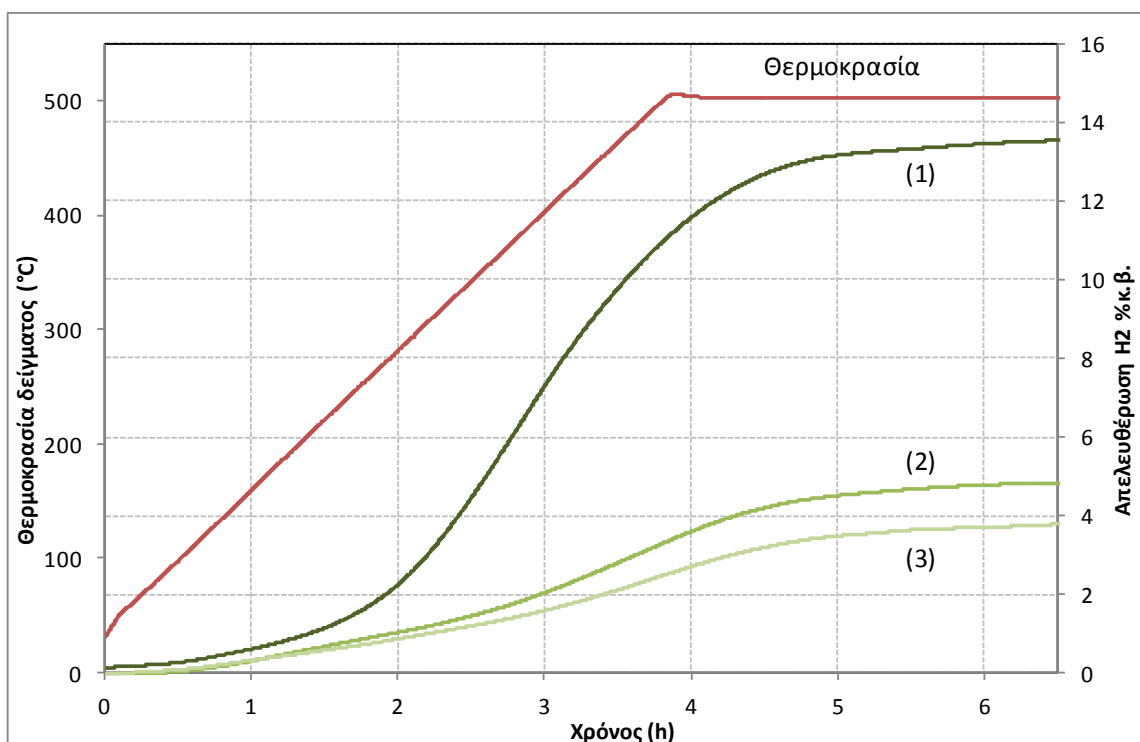


Σχήμα 5-17: Προφίλ εκρόφησης των δειγμάτων B.1.3.ΦΜ και B.1.3 σε σχέση με το καθαρό μείγμα LiCa (B.1.1) για το σήμα $m/z=2$ (υδρογόνο).

Στο **Σχήμα 5-18** παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των τριών κύκλων αφυδρογόνωσης/υδρογόνωσης του δείγματος B.1.3. Αναλυτικά, οι περιεκτικότητες σε υδρογόνο για κάθε κύκλο συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα:

Κύκλος αφυδρογόνωσης	%κ.Β. Υδρογόνο
1 ^{ος}	13.60% κ.Β. ± 1.15
2 ^{ος}	4.89% κ.Β. ± 1.05 (36%)
3 ^{ος}	3.96% κ.Β. ± 1.06 (29%)

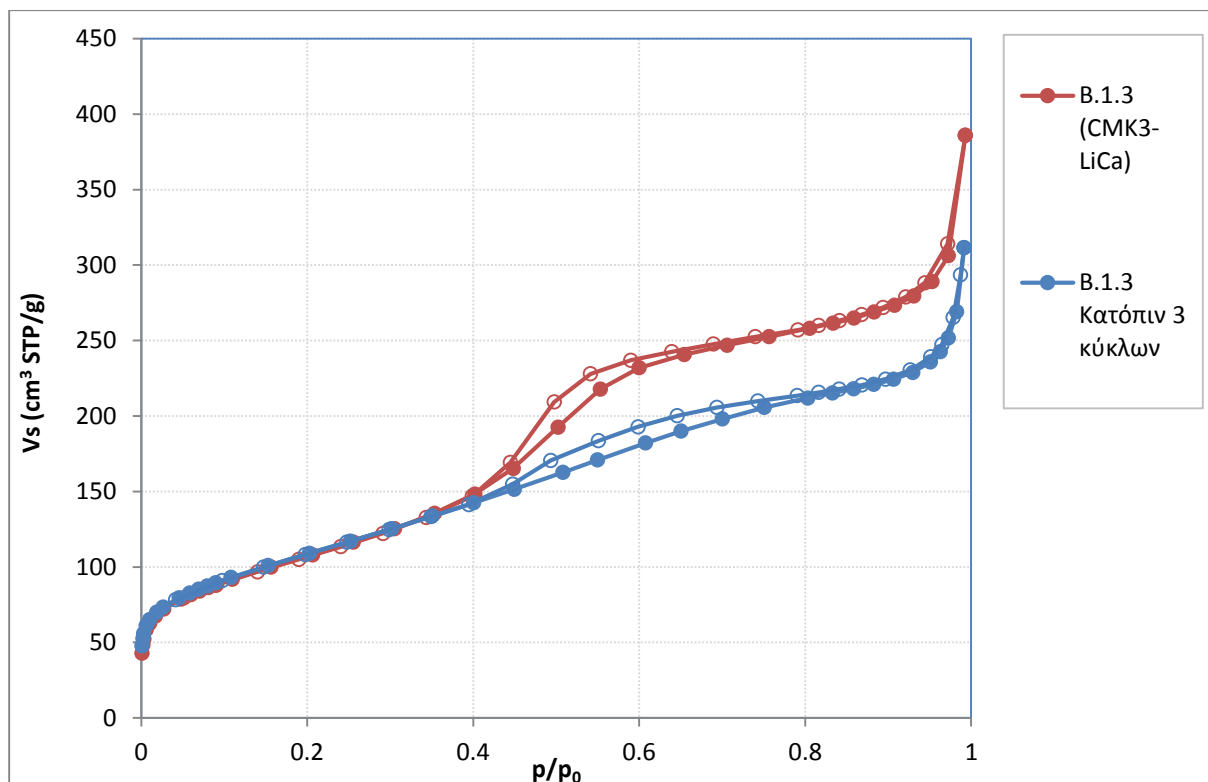
Όπως και το σύνθετο με άνθρακα ASLC, το σύνθετο με CMK-3 απελευθερώνει μεγαλύτερη ποσότητα υδρογόνου κατά τον πρώτο κύκλο από το καθαρό LiCa, ενώ η ποσότητα που απελευθερώνεται από τα σύνθετα με τους δύο πορώδεις άνθρακες είναι πρακτικά η ίδια. Στους δύο επόμενους κύκλους το σύνθετο με CMK-3 (B.1.3) απελευθερώνει συγκρίσιμες αλλά χαμηλότερες ποσότητες υδρογόνου από το προηγούμενο σύνθετο (B.1.2) παρά το ότι για το σύνθετο B.1.3 υπάρχουν σαφείς ενδείξεις ότι το ευτηκτικό μείγμα έχει εμποτιστεί στους πόρους της ανθρακικής μήτρας.



Σχήμα 5-18: Καμπύλες αφυδρογόνωσης του σύνθετου B.1.3 (ευτηκτικό μείγμα LiCa /CMK-3) .

Συνολικά για το σύνθετο με άνθρακα CMK-3 παρατηρήθηκε σημαντική κινητική βελτίωση από τις μετρήσεις TPD-MS σε σχέση με το καθαρό ευτηκτικό μείγμα. Αυτή η βελτίωση είναι πιο σημαντική από ότι στην περίπτωση του σύνθετου με άνθρακα ASL. Αλλά οι προσπάθειες επανυδρογόνωσης του σύνθετου έδωσαν λιγότερο ενθαρρυντικά αποτελέσματα.

Στο Σχήμα 5-19 παρουσιάζονται οι ισόθερμες προσρόφησης αζώτου σε 77K από το δείγμα B.1.3 πριν και μετά από τρεις κύκλους αφυδρογόνωσης/επανυδρογόνωσης. Ενώ η ειδική επιφάνεια δεν έχει μεταβληθεί σε σχέση με το B.1.3, ο όγκος του πορώδους έχει μειωθεί περαιτέρω κατά 15% (πιθανώς και λόγω ρόφησης των προϊόντων της κυκλικής διαδικασίας στο πορώδες δίκτυο της ανθρακικής μήτρας).



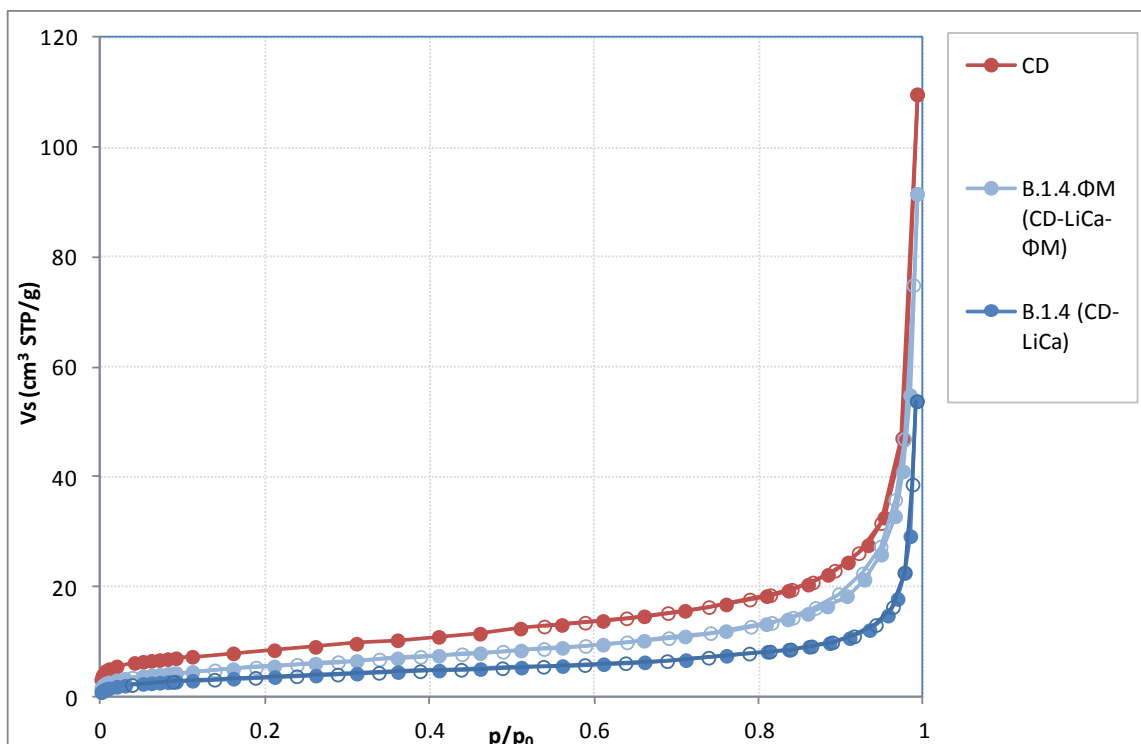
Σχήμα 5-19: Ισόθερμος προσρόφησης αζώτου σε 77K του δείγματος B.1.3 πριν και μετά από τρεις κύκλους αφυδρογόνωσης/επανυδρογόνωσης.

5.3.4 Σύνθετα ευτηκτικού μείγματος $\text{LiBH}_4\text{-Ca}(\text{BH}_4)_2$ / άνθρακα CD

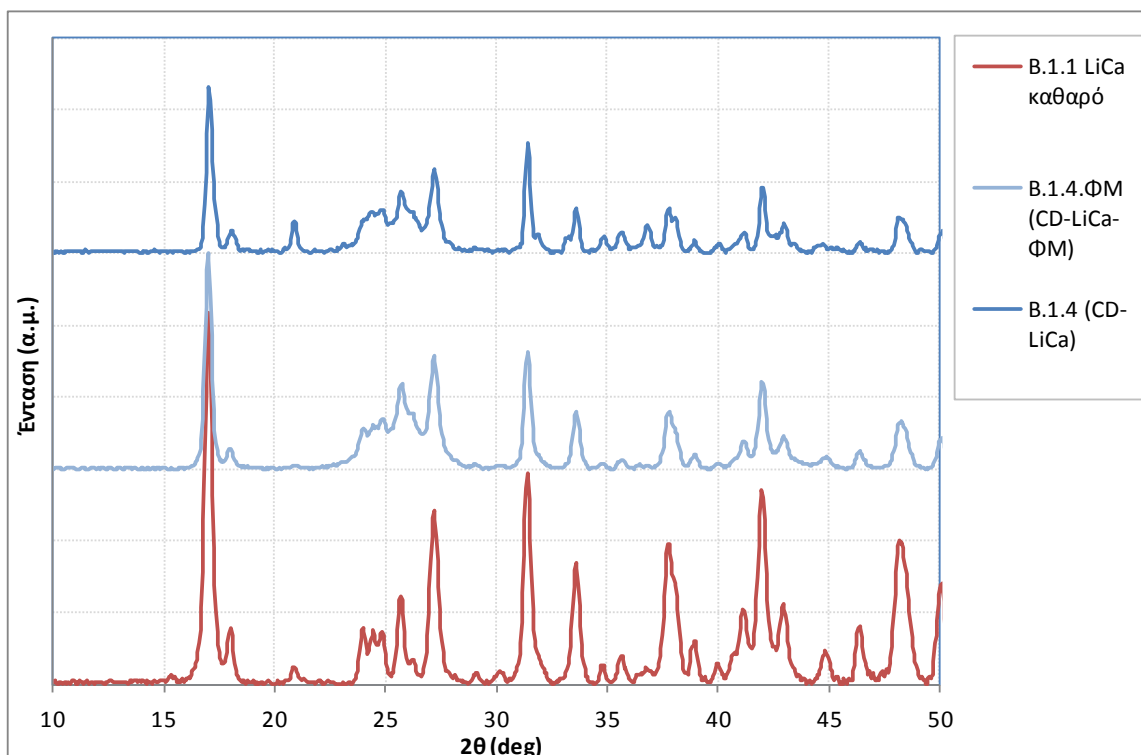
Τα σύνθετα υλικά με ευτηκτικό LiCa και ανθρακικούς δίσκους (CD) παρασκευάστηκαν με βάση αναλογία μαζών αντί υπολογίζοντας την ποσότητα LiCa που αντιστοιχεί σε συγκεκριμένο όγκο πόρων όπως με τις δύο πορώδεις ανθρακικές μήτρες ASLC και CMK-3. Και πάλι παρασκευάστηκε ζευγάρι δειγμάτων, πριν (B.1.4.ΦΜ) και μετά (B.1.4) την τήξη του LiCa παρουσία της ανθρακικής μήτρας.

Οι ισόθερμες προσρόφησης αζώτου από το καθαρό ανθρακικό υλικό και τα δύο σύνθετα δείγματα συγκρίνονται στο Σχήμα 5-20. Σε αντίθεση με τα προηγούμενα δείγματα με ASLC και CMK-3 οι ισόθερμες δεν είναι ανηγμένες ως προς τη μάζα του ανθρακικού υλικού. Η ρόφηση αζώτου από όλα τα δείγματα είναι περιορισμένη (συμπεριφέρονται ως μη πορώδη υλικά).

Τα διαγράμματα από τις μετρήσεις PXRD των σύνθετων υλικών σε σχέση με το καθαρό ευτηκτικό μείγμα εμφανίζονται στο Σχήμα 5-21. Η ανάμειξη καθώς και η τήξη δεν μεταβάλλουν σημαντικά την εικόνα του ευτηκτικού μείγματος. Σημειώνουμε ότι το πεπλατυσμένο υπόβαθρο που εμφανίζεται στην περιοχή 2θ από 22.5° ως 28.5° οφείλεται στο ανθρακικό υλικό.

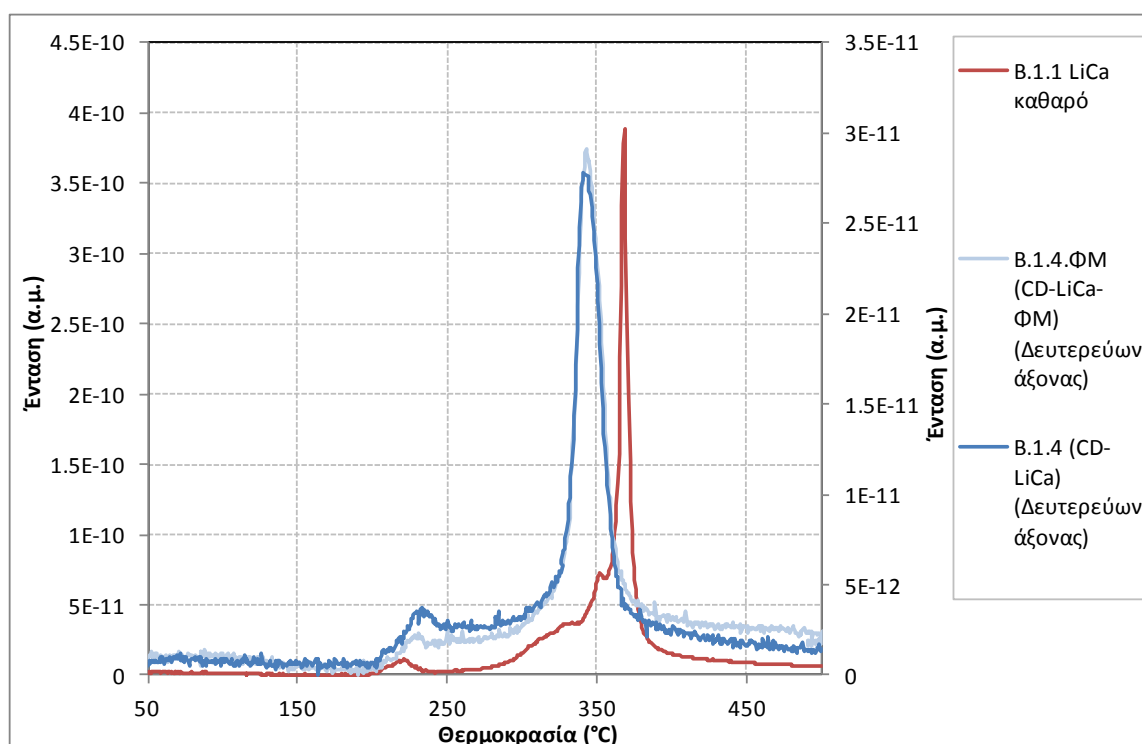


Σχήμα 5-20: Ισόθερμες προσρόφησης αζώτου σε 77 K του ανθρακικού υλικού Carbon Disks (CD) και των δύο σύνθετων με ευτηκτικό μείγμα LiCa. Οι ισόθερμες δεν είναι ανηγμένες ως προς τη μάζα του ανθρακικού υλικού.



Σχήμα 5-21: Διαγράμματα PXRD του ευτηκτικού μείγματος LiCa και των δύο σύνθετων με τους ανθρακικούς δίσκους.

Τα προφίλ εκρόφησης υδρογόνου από τα σύνθετα υλικά B.1.4.ΦΜ και B.1.4 σε σχέση με το αρχικό ευτηκτικό μείγμα συγκρίνονται στο Σχήμα 5-22. Όπως και στα προηγούμενα σύνθετα, το δείγμα φυσικής ανάμειξης και το δείγμα κατόπιν τήξης εμφανίζουν την ίδια εικόνα. Πιο σημαντικό είναι ότι παρά την έλλειψη πορώδους παρατηρείται μικρή βελτίωση της κινητικής της διεργασίας. Σε αντίθεση με τα σύνθετα με πορώδεις μήτρες, η απαρχή της αφυδρογόνωσης λαμβάνει χώρα στην ίδια θερμοκρασία αλλά η βασική κορυφή αφυδρογόνωσης εμφανίζεται σε θερμοκρασία μειωμένη κατά $\sim 23^\circ\text{C}$. Αυτή η παρατήρηση επιβεβαιώνει την καταλυτική δράση του άνθρακα σε αυτό το δείγμα (η οποία επομένως παίζει ρόλο και στη συμπεριφορά των προηγούμενων δειγμάτων όπως αποτυπώθηκε με μετρήσεις TPD).

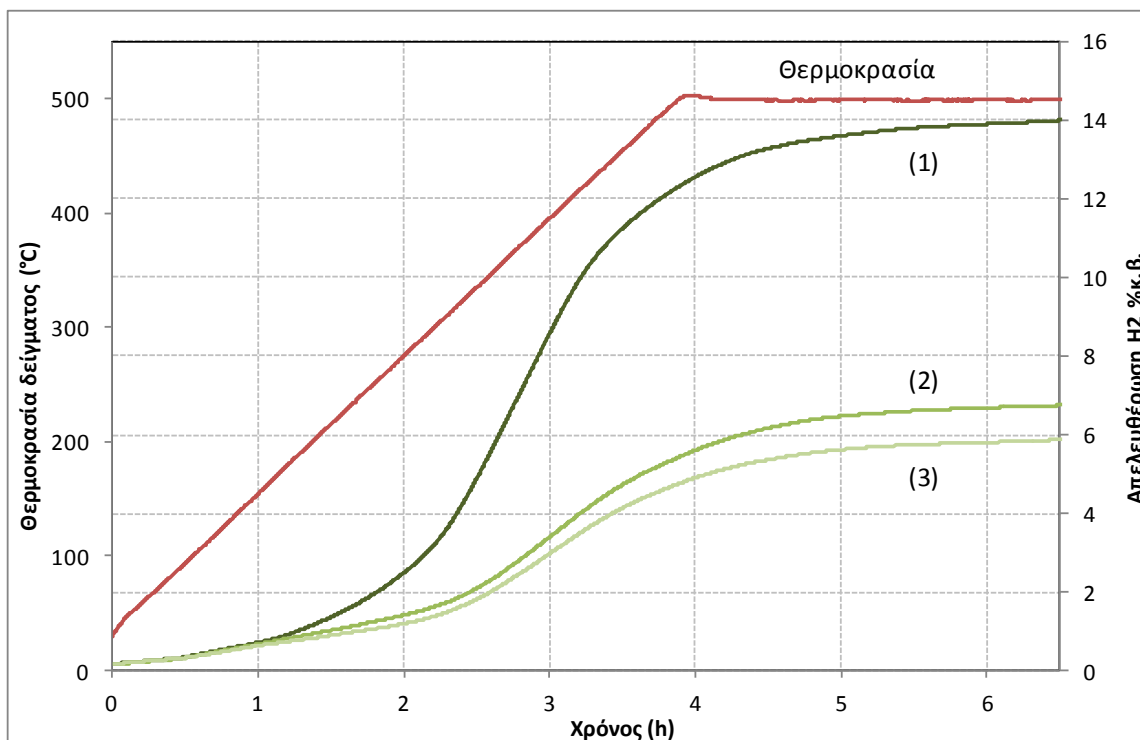


Σχήμα 5-22: Προφίλ εκρόφησης υδρογόνου από τα δείγματα B.1.4.ΦΜ και B.1.4 σε σχέση με το καθαρό μείγμα LiCa (B.1.1) για το σήμα $m/z=2$ (υδρογόνο).

Στο Σχήμα 5-23 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των τριών κύκλων αφυδρογόνωσης/υδρογόνωσης του δείγματος B.1.3. Αναλυτικά, οι περιεκτικότητες σε υδρογόνο για κάθε κύκλο εμφανίζονται στον παρακάτω πίνακα:

Κύκλος αφυδρογόνωσης	%κ.β. Υδρογόνο
1 ^{ος}	14.26% κ.β. ±1.16
2 ^{ος}	6.97% κ.β. ±1.05 (49%)
3 ^{ος}	6.07% κ.β. ±1.03 (43%)

Όπως και τα σύνθετα με πορώδη ανθρακικά υλικά, το σύνθετο με τους μη πορώδεις ανθρακικούς δίσκους απελευθερώνει περισσότερο υδρογόνο από το καθαρό ευτηκτικό μείγμα, επιβεβαιώνοντας την καταλυτική δράση του άνθρακα στο μηχανισμό αφυδρογόνωσης. Μάλιστα η ποσότητα υδρογόνου που απελευθερώνεται είναι πολύ κοντά στη συνολική ποσότητα υδρογόνου που περιέχεται στο αρχικό υλικό (14.51% κ.β.) υποδηλώνοντας ότι η πορεία αφυδρογόνωσης είναι διαφορετική από εκείνη που αναμένεται από τις εξισώσεις 1.5 και 1.6. Στον δεύτερο και τρίτο κύκλο το σύνθετο με τον μη-πορώδη άνθρακα έχει καλύτερες επιδόσεις από τα σύνθετα με τις πορώδεις μήτρες αλλά και πάλι όχι τόσο καλές όσο το καθαρό μείγμα βοροϋδριδίων.



Σχήμα 5-23: Καμπύλες αφυδρογόνωσης του σύνθετου B.1.4 με άνθρακα CD και ευτηκτικό μείγμα LiCa.

5.3.5 Συνοπτική αποτίμηση συνθέτων άνθρακα / ευτηκτικού μείγματος

$\text{LiBH}_4\text{-Ca}(\text{BH}_4)_2$

Από τη σύγκριση των ισόθερμων προσρόφησης αζώτου σε 77 K προκύπτει ότι με απλή φυσική ανάμειξη του μείγματος βοροϋδριδίων με την ανθρακική μήτρα δεν προκαλούνται μεταβολές στην πορώδη δομή των ανθράκων.

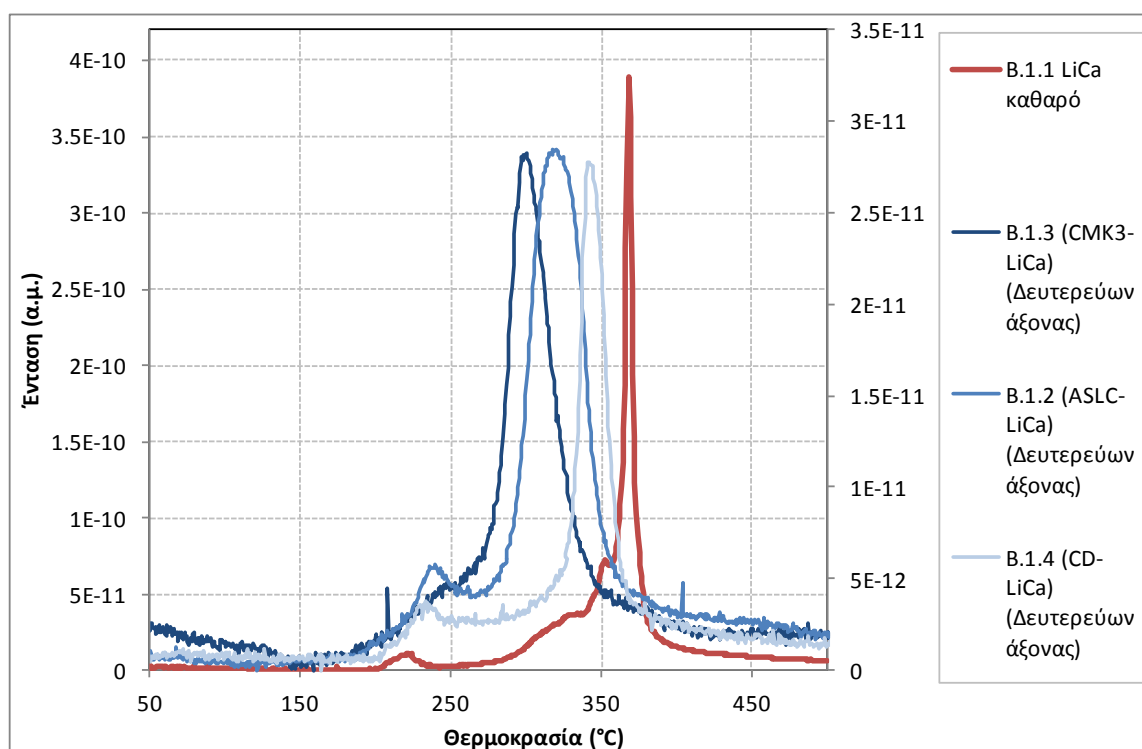
Για το δείγμα B.1.3 παρατηρείται ότι κατόπιν της τήξης, ο συνολικός όγκος πόρων του άνθρακα CMK-3(E) μειώνεται κατά περίπου 64%, το οποίο αποτελεί ένδειξη επιτυχημένου εμποτισμού καθώς αυτή η απώλεια αντιστοιχεί ποσοτικά στον όγκο του βοροϋδριδίου που χρησιμοποιήθηκε. Η αντίστοιχη μείωση για τον άνθρακα ASLC(B) του δείγματος B.1.4 είναι 42%, η οποία είναι μικρότερη της αναμενόμενης αποτελώντας ένδειξη ότι μέρος της ποσότητας του μείγματος βοροϋδριδίων βρίσκεται έξω από τους πόρους. Η ειδική επιφάνεια των δύο ανθράκων μειώνεται ποσοστιαία περισσότερο από τον όγκο (κατά 72.4% και 69.9% αντίστοιχα) το οποίο είναι αναμενόμενο καθώς ο όγκος μικροπορώδους, ο οποίος σχεδόν μηδενίζεται και στις δύο περιπτώσεις μετά την τήξη, έχει μεγάλη συνεισφορά στην ειδική επιφάνεια.

Από τα διαγράμματα PXRD των σύνθετων διαπιστώνεται ότι η φυσική ανάμειξη των ανθράκων με το ευτηκτικό μείγμα δεν επηρεάζει το μείγμα των βοροϋδριδίων καθώς δεν εμφανίζονται μεταβολές στο διάγραμμα του LiCa, επομένως απλή φυσική ανάμειξη δεν επαρκεί για την εισαγωγή του μείγματος στους πόρους των ανθρακικών υλικών. Κατόπιν του εμποτισμού μέσω τήξης η εικόνα μεταβάλλεται σημαντικά μόνο για το σύνθετο B.1.3 με άνθρακα CMK-3 που όπως συζητήθηκε είναι ενδεικτικό της εισαγωγής του LiCa στους πόρους της μήτρας.

Η συνολική συγκριτική εικόνα της επίδρασης των ανθρακικών υλικών στην κινητική αφυδρογόνωσης του ευτηκτικού μείγματος $\text{LiBH}_4\text{-Ca}(\text{BH}_4)_2$ παρουσιάζεται στο **Σχήμα 5-24**. Η διαδικασία της τήξης του ευτηκτικού LiCa παρουσία ανθρακικού υλικού καταλήγει σε σύνθετο υλικό με βελτιωμένη κινητική αφυδρογόνωσης. Η βελτίωση αυτή ακολουθεί την εξής σειρά (με βάση τη μείωση της θερμοκρασίας στην οποία εμφανίζεται η κύρια κορυφή έκλυσης υδρογόνου για το κάθε δείγμα): το σύνθετο με CMK-3 μειώνει τη θερμοκρασία στην οποία εμφανίζεται η κύρια κορυφή κατά $\sim 67^\circ\text{C}$, το σύνθετο με ASLC κατά $\sim 47^\circ\text{C}$ και ο μη πορώδης άνθρακας κατά $\sim 23^\circ\text{C}$.

Η κινητική βελτίωση στην περίπτωση του σύνθετου B.1.4 με το μη πορώδες ανθρακικό υλικό μπορεί να αποδοθεί σε καταλυτική επίδραση της ανθρακικής επιφάνειας. Η καταλυτική επίδραση του άνθρακα στα σύνθετα υδρίδια είναι καλά

τεκμηριωμένη (Wu and Cheng, 2010) και έχει μελετηθεί εκτενώς για την περίπτωση των βοροϋδριδίων, (Wellons et al., 2009), (Wu and Cheng, 2010), (Wang, Kang, et al., 2016). Οι μηχανισμοί που έχουν προταθεί για την εξήγηση της καταλυτικής δράσης βασίζονται σε προσομοιώσεις. Στην περίπτωση του NaAlH_4 για παράδειγμα έχει βρεθεί (Berseth et al., 2009) ότι η επιφάνεια του άνθρακα επηρεάζει τη μεταφορά φορτίου που σταθεροποιεί το υδρίδιο, αποδυναμώνοντας το δεσμό Al-H διευκολύνοντας την αφυδρογόνωση και μειώνοντας έτσι τη θερμοκρασία απελευθέρωσης υδρογόνου.



Σχήμα 5-24: Προφίλ απελευθέρωσης υδρογόνου από τα τρία σύνθετα με τις τρεις ανθρακικές μήτρες (B.1.2, B.1.3, B.1.4), σε σχέση με το καθαρό μείγμα LiCa (B.1.1) για το σήμα $m/z=2$ (υδρογόνο).

Ο δύο πορώδεις μήτρες CMK-3 και ASLC έχουν πολύ πιο σημαντική επίδραση στην αφυδρογόνωση η οποία φαίνεται να είναι συνδυασμός της καταλυτικής δράσης (όπως υποδεικνύεται από το σύνθετο με άνθρακα CD) και το φαινόμενο του περιορισμού σε πόρους. Αν και είναι δύσκολο να διαχωρισθεί η συνεισφορά των δύο φαινομένων, η επίδραση λόγω περιορισμού σε πόρους αναμένεται να είναι πιο σημαντική στην περίπτωση του άνθρακα CMK-3 (λόγω των ενδείξεων για επιτυχημένο εμποτισμό). Σε παρόμοια μελέτη (Lee et al., 2012) που χρησιμοποιήθηκε μεσοπορώδης άνθρακας CMK-3 και μη πορώδης γραφίτης, η κινητική βελτίωση ήταν σαφώς πιο τονισμένη

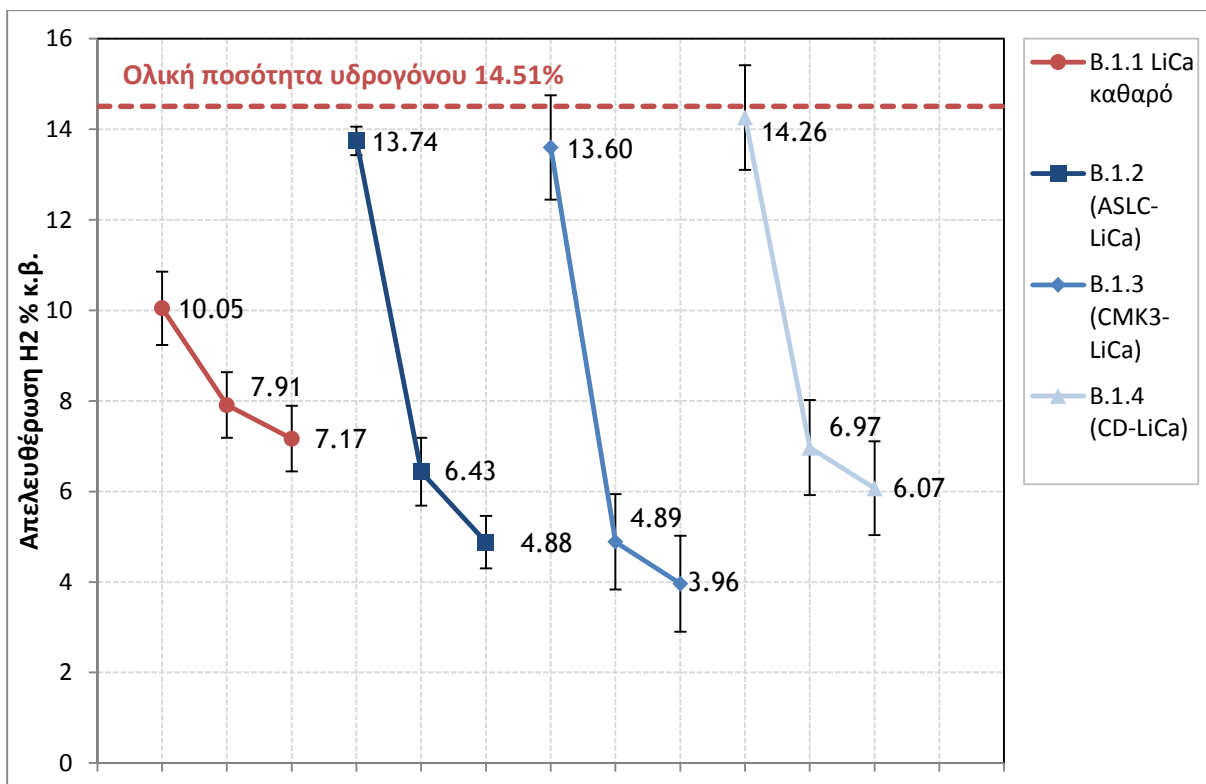
στην περίπτωση του CMK-3 και οι θερμοκρασίες απελευθέρωσης υδρογόνου συγκρίσιμες με αυτές που παρατηρήθηκαν στα πλαίσια της εργασίας. Η κινητική βελτίωση λόγω του περιορισμού σε μήτρες έχει αποδοθεί (Fang et al., 2010), (Ward et al., 2013), (Khafidz et al., 2016) μεταξύ άλλων σε μείωση των φραγμάτων διάχυσης (diffusion barriers) (Zhang et al., 2013), βελτίωση της κινητικότητας των ανιόντων $[BH_4]^-$ παράλληλα με τη δημιουργία διόδων διάχυσης κατά μήκος της ανθρακικής επιφάνειας (Shane et al., 2010) και αποδυνάμωση του δεσμού B-H λόγω μερικής μεταφοράς φορτίου από το κατιόν (Li^+ , Ca^+) προς τον άνθρακα (Wu and Cheng, 2010), (Lee et al., 2012).

Αξίζει να σημειωθεί η ομοιότητα σε κάθε περίπτωση της συμπεριφοράς των δειγμάτων φυσικής ανάμειξης με τα αντίστοιχα δείγματα που έχουν υποστεί τήξη, το οποίο παρατηρείται στα σύνθετα και με τους τρεις άνθρακες, όχι μόνο στο σύνθετο με τον μη πορώδη άνθρακα όπως ίσως θα ήταν αναμενόμενο. Όπως συζητήθηκε στην παράγραφο 5.3.2, πιθανή εξήγηση είναι ότι τα δείγματα φυσικής ανάμειξης έχουν χρόνο να τηχθούν και να μετασχηματιστούν κατά τη διάρκεια της αφυδρογόνωσης (υπό θέρμανση) στα αντίστοιχα δείγματα που έχουν υποστεί τήξη.

Η κορυφή που εμφανίζεται στους $\sim 200^\circ C$ κατά την αφυδρογόνωση των δειγμάτων B.1.2 και B.1.4 σχετίζεται με την τήξη του ευτηκτικού μείγματος (Paskevicius et al., 2013). Εφόσον η τήξη δεν παρατηρείται σε εμποτισμένα βοροϋδρίδια (Liu et al., 2010), αυτό αποτελεί επιπλέον ένδειξη ότι στην περίπτωση του δείγματος B.1.2 με άνθρακα CMK-3 ο εμποτισμός είναι επιτυχής.

Οι μετρήσεις TPD-MS έδειξαν επίσης μειωμένες αποδόσεις των σύνθετων ως προς το καθαρό βοροϋδρίδιο όπως εκφράζονται από τη μειωμένη ένταση του σήματος του υδρογόνου στο MS. Όπως φαίνεται παρακάτω όμως, από την εκτίμηση της ποσότητας του υδρογόνου που απελευθερώνεται με τη βοήθεια της ογκομετρικής συσκευής, η ποσότητα που παράγεται από τα σύνθετα δεν υπολείπεται αυτής που παράγεται από το καθαρό ευτηκτικό μείγμα. Με δεδομένο ότι οι μετρήσεις έγιναν υπό ακριβώς τις ίδιες πειραματικές συνθήκες με συγκρίσιμες μάζες ευτηκτικού μείγματος σε κάθε δείγμα, προς το παρόν δεν προτείνεται κάποια εξήγηση.

Η συνολική εικόνα των αποδόσεων υδρογόνου για τρεις κύκλους αφυδρογόνωσης για το καθαρό LiCa και τα τρία σύνθετα παρατίθεται στο **Σχήμα 5-25** και συνοψίζεται στον **Πίνακα 5-2**.



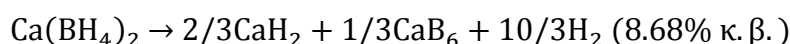
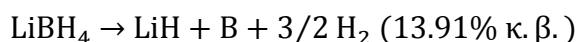
Σχήμα 5-25: Συνολική εικόνα της ποσότητας υδρογόνου που απελευθερώνεται από το μείγμα LiCa και τα σύνθετα με τους τρεις άνθρακες για κάθε έναν από τους τρεις κύκλους επανυδρογόνωσης. Η οριζόντια γραμμή σημειώνει την ολική ποσότητα υδρογόνου που υπάρχει στο ευτηκτικό μείγμα.

Πίνακας 5-2: Συνοπτικά αποτελέσματα των τριών κύκλων αφυδρογόνωσης για το καθαρό LiCa και τα τρία σύνθετα. Οι τιμές σε παρένθεση είναι η ποσότητα υδρογόνου που απελευθερώνεται στον δεύτερο και τρίτο κύκλο ως ποσοστό του πρώτου.

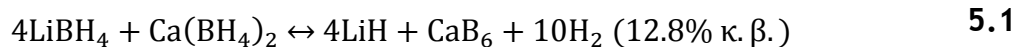
Κύκλος αφυδρογόνωσης	B.1.1 Καθαρό LiCa	B.1.2 (άνθρακας Aerosil)	B.1.3 (άνθρακας CMK-3)	B.1.4 (άνθρακας CD)
1 ^{ος}	10.05% κ.β. ±0.81	13.74% κ.β. ±0.32	13.60% κ.β. ±1.15	14.26% κ.β. ±1.16
2 ^{ος}	7.91% κ.β. ±0.73 (79%)	6.43% κ.β. ±0.75 (47%)	4.89% κ.β. ±1.05 (36%)	6.97% κ.β. ±1.05 (49%)
3 ^{ος}	7.17% κ.β. ±0.73 (71%)	4.88% κ.β. ±0.58 (35%)	3.96% κ.β. ±1.06 (29%)	6.07% κ.β. ±1.03 (43%)

Το καθαρό βοροϋδρίδιο απελευθερώνει 10%κ.β. κατά τον πρώτο κύκλο, σε καλή συμφωνία με προηγούμενες μελέτες που αναφέρουν έκλυση 10%κ.β. μέχρι τους 400°C (Lee et al., 2009) και περίπου 11%κ.β. μέχρι τους 500°C (Lee, Lee, et al., 2011). Για τον δεύτερο και τρίτο κύκλο η ποσότητα που απελευθερώνεται μειώνεται με τάση σταθεροποίησης. Το ίδιο παρατηρείται και για τα σύνθετα με τους άνθρακες τα οποία απελευθερώνουν κατά 40% περίπου περισσότερο υδρογόνο στον πρώτο κύκλο.

Η πρώτη σημαντική παρατήρηση είναι ότι η ποσότητα υδρογόνου που απελευθερώνουν τα σύνθετα είναι πολύ κοντά στην ολική ποσότητα υδρογόνου που περιέχεται αρχικά στο μείγμα, ήτοι 14.51%κ.β. Τα δύο σύνθετα με πορώδη άνθρακα απελευθερώνουν περίπου την ίδια ποσότητα υδρογόνου ενώ το σύνθετο με τον μη πορώδη άνθρακα απελευθερώνει λίγο περισσότερο, εντός των ορίων του πειραματικού σφάλματος. Η θεωρητικά αναμενόμενη ποσότητα υδρογόνου για το μείγμα και τη θερμοκρασία της αφυδρογόνωσης είναι πολύ χαμηλότερη, ίση με 11.44%κ.β, σύμφωνα με τις αναμενόμενες αντιδράσεις αφυδρογόνωσης που σημειώνονται με τις Εξισώσεις 1.5 και 1.6. Υπενθυμίζουμε ότι:



Το ότι η ποσότητα του υδρογόνου είναι μεγαλύτερη της θεωρητικά αναμενόμενης σημαίνει ότι τα είδη LiH και CaH₂ διασπώνται περαιτέρω αποδίδοντας το υδρογόνο που περιέχουν. Έχει προβλεφθεί θεωρητικά ότι μέσω της ένθεσης του Li στον άνθρακα μπορεί να προκληθεί διάσπαση του LiH (Hazrati et al., 2014), (Ngene et al., 2016). Επίσης, σύμφωνα με μελέτες στο συγκεκριμένο ευτηκτικό μείγμα (Lee et al., 2009), η αναμενόμενη συνολική αντιστρεπτή αντίδραση αφυδρογόνωσης είναι:

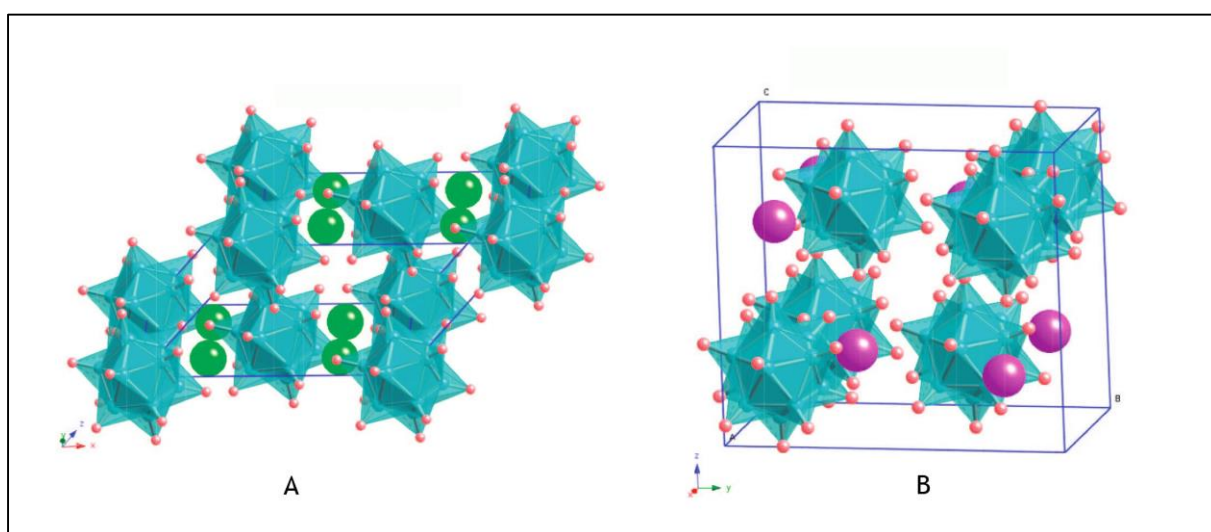


Η εκτίμηση της ποσότητας του παραγόμενου υδρογόνου με τη χρήση της ογκομετρικής συσκευής υποδεικνύουν πλήρη διάσπαση για τα LiH και CaH₂ με

αποτέλεσμα την παραγωγή μεγαλύτερης ποσότητας υδρογόνου από την αναμενόμενη.

Σημειώνεται σε αυτό το σημείο ότι από τις μετρήσεις TPD-MS δεν προκύπτει ότι απελευθερώνονται αέρια εκτός του υδρογόνου σε ποσότητες που να επηρεάζεται η ογκομετρική εκτίμηση της ποσότητας του υδρογόνου.

Παρατηρείται επίσης ότι παρά τις ενδείξεις για επιτυχημένο εμποτισμό στην περίπτωση του άνθρακα CMK-3 σε σχέση με τον άνθρακα ASLC, η εικόνα ως προς την αφυδρογόνωση είναι πρακτικά η ίδια, επομένως οι μεταβολές στις αντιδράσεις αφυδρογόνωσης δεν σχετίζονται με τον εμποτισμό.



Σχήμα 5-26: A: Δομή του $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$, οι πράσινες σφαίρες είναι άτομα Li. B: Δομή του $\text{CaB}_{12}\text{H}_{12}$, οι μωβ σφαίρες είναι άτομα Ca. Προσαρμοσμένο από (Ozolins et al., 2009).

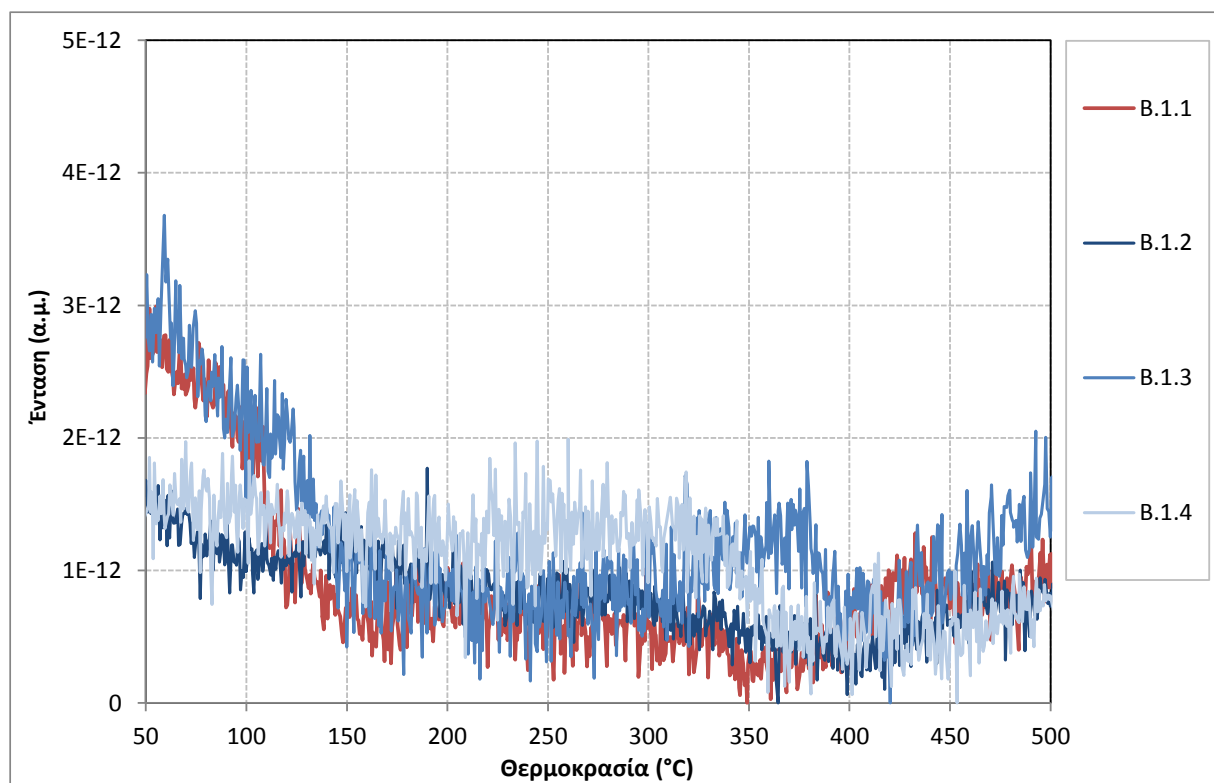
Η μείωση της ικανότητας επανυδρογόνωσης σε κάθε κύκλο οφείλεται στη μη αντιστρεπτή δημιουργία ενώσεων κατά την υδρογόνωση, όπως το $\text{LiCa}_3(\text{BH}_4)(\text{BO}_3)_2$ (Lee, Filinchuk, et al., 2011), (Javadian et al., 2015), καθώς και διάφορα είδη που περιέχουν το ανιόν $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ όπως $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ (Hansen et al., 2013) και $\text{CaB}_{12}\text{H}_{12}$ (Yan et al., 2013), η παραγωγή των οποίων είναι ανταγωνιστική με την παραγωγή άλλων προϊόντων. Το ανιόν $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ είναι ένα σταθερό πολυεδρικό σύμπλοκο του βορανίου και αποτελεί ένα από τα πιο πιθανά ενδιάμεσα προϊόντα της αντίδρασης διάσπασης των σύνθετων βοροϋδριδίων (Hwang et al., 2008) (Majzoub and Rönnebro, 2012). Η προσθήκη υδρογόνου στο ανιόν προς την παραγωγή των αρχικών βοροϋδριδίων δεν είναι κινητικά εφικτή ακόμα και σε ακραίες συνθήκες, για παράδειγμα, μείγματα $\text{CaB}_{12}\text{H}_{12}$ και CaH_2 δεν παρήγαγαν $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ υπό 400°C και 1000 bar υδρογόνου

(Stavila et al., 2010), ενώ με κάθε κύκλο θα παράγεται σε όλο και μεγαλύτερες ποσότητες (Chong et al., 2011).

Πολύ πιθανή είναι επίσης η περίπτωση της επιμόλυνσης καθώς έχει δειχτεί ότι οι ομάδες $[BH_4]^-$ οξειδώνονται προς $[BO_3]^{3-}$ παράγοντας υδρογόνο (Lee, Lee, et al., 2011) το οποίο θα εξηγούσε την αυξημένη έκλυση υδρογόνου κατά τη διάρκεια του πρώτου κύκλου και τις μειωμένες επιδόσεις του δεύτερου και τρίτου κύκλου. Στην περίπτωση αυτή φαίνεται ότι η παρουσία του άνθρακα αυξάνει τις πιθανότητες επιμόλυνσης.

Με τον εμποτισμό δεν αποφεύγεται η παραγωγή των ειδών που παρεμποδίζουν την κυκλική αφυδρογόνωση.

Η παραγωγή διβωρανίου είναι εξαιρετικά χαμηλή και δεν διαφοροποιείται ανάμεσα στο καθαρό ευτηκτικό LiCa και τα σύνθετα όπως φαίνεται από το **Σχήμα 5-27** ενώ η έντονη αστάθεια που δείχνουν τα σήματα είναι ένδειξη του ότι η παραγωγή διβωρανίου είναι στα όρια της ανιχνευσιμότητας από τον φασματογράφο μάζας.



Σχήμα 5-27: Προφίλ TPD-MS του ευτηκτικού μείγματος LiCa και των σύνθετων με τρεις ανθρακικές μήτρες για το σήμα $m/z=26$ (διβωράνιο).

5.4 Πειραματικά αποτελέσματα σύνθετων με ευτηκτικό μείγμα $\text{LiBH}_4\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$

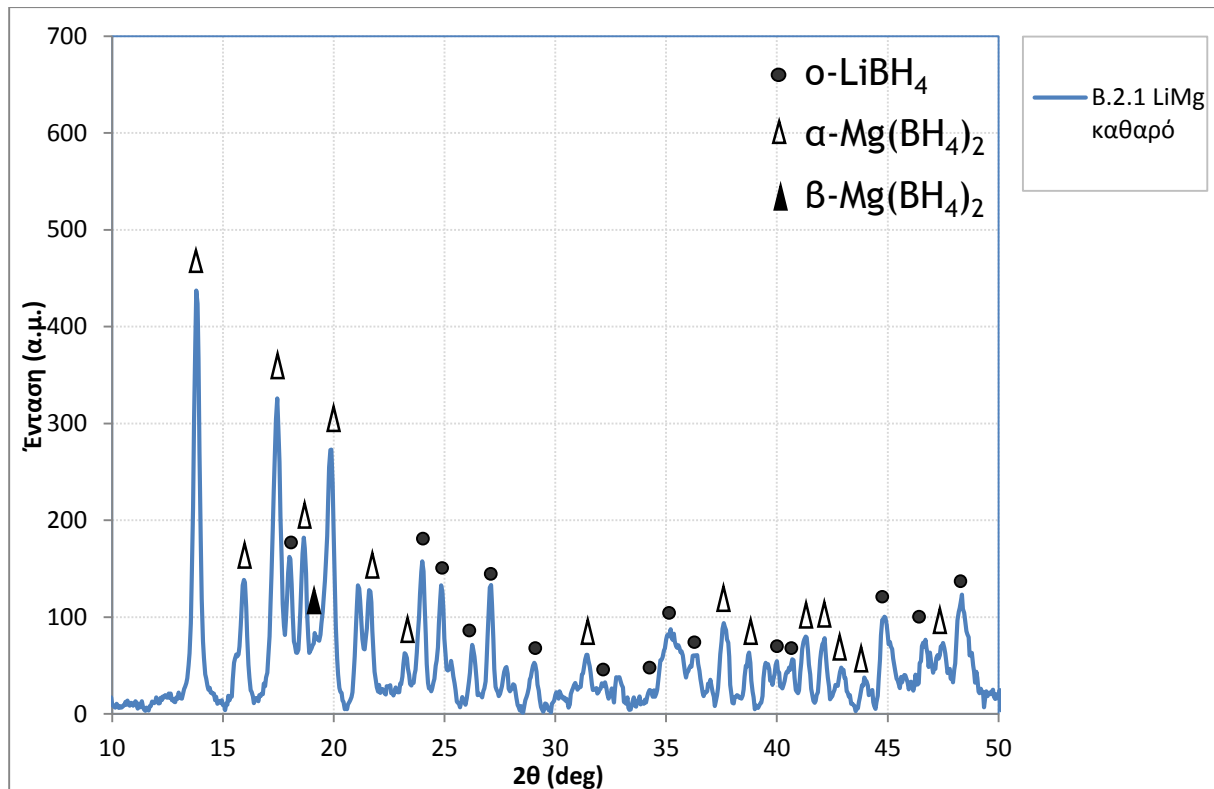
Τα δείγματα που παρασκευάστηκαν στα πλαίσια της μελέτης του εμποτισμού του ευτηκτικού μείγματος $\text{LiBH}_4\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$ στους πόρους ανθρακικών μητρών περιγράφονται στον Πίνακα 5-3. Όπως και με το ευτηκτικό μείγμα $\text{LiBH}_4\text{-Ca}(\text{BH}_4)_2$, για κάθε συνδυασμό ευτηκτικού μείγματος-άνθρακα μελετήθηκε ένα δείγμα που δεν έχει υποστεί τήξη και ένα δείγμα που έχει υποστεί τήξη.

Πίνακας 5-3: Τα σύνθετα δείγματα που παρασκευάστηκαν με το ευτηκτικό μείγμα $\text{LiBH}_4\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$.

Κωδικός δείγματος	Άνθρακας	Περιγραφή
B.2.1	-----	Ευτηκτικό μείγμα $\text{LiBH}_4\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$
B.2.2.Φ.Μ.	Aerosil carbon ASLC(B)	Φυσικό μείγμα Aerosil carbon και ευτηκτικού μείγματος $\text{LiBH}_4\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$.
B.2.2	Aerosil carbon ASLC(B)	Μείγμα Aerosil carbon και ευτηκτικού μείγματος $\text{LiBH}_4\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$ που έχει υποστεί τήξη.
B.2.3.Φ.Μ.	CMK-3(E)	Φυσικό μείγμα CMK-3 και ευτηκτικού μείγματος $\text{LiBH}_4\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$.
B.2.3	CMK-3(E)	Μείγμα CMK-3 και ευτηκτικού μείγματος $\text{LiBH}_4\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$ που έχει υποστεί τήξη.
B.2.4.Φ.Μ.	Carbon Disks (CD)	Φυσικό μείγμα Carbon disks και ευτηκτικού μείγματος $\text{LiBH}_4\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$.
B.2.4	Carbon Disks (CD)	Μείγμα Carbon disks και ευτηκτικού μείγματος $\text{LiBH}_4\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$ που έχει υποστεί τήξη.

5.4.1 Ευτηκτικό μείγμα $\text{LiBH}_4\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$

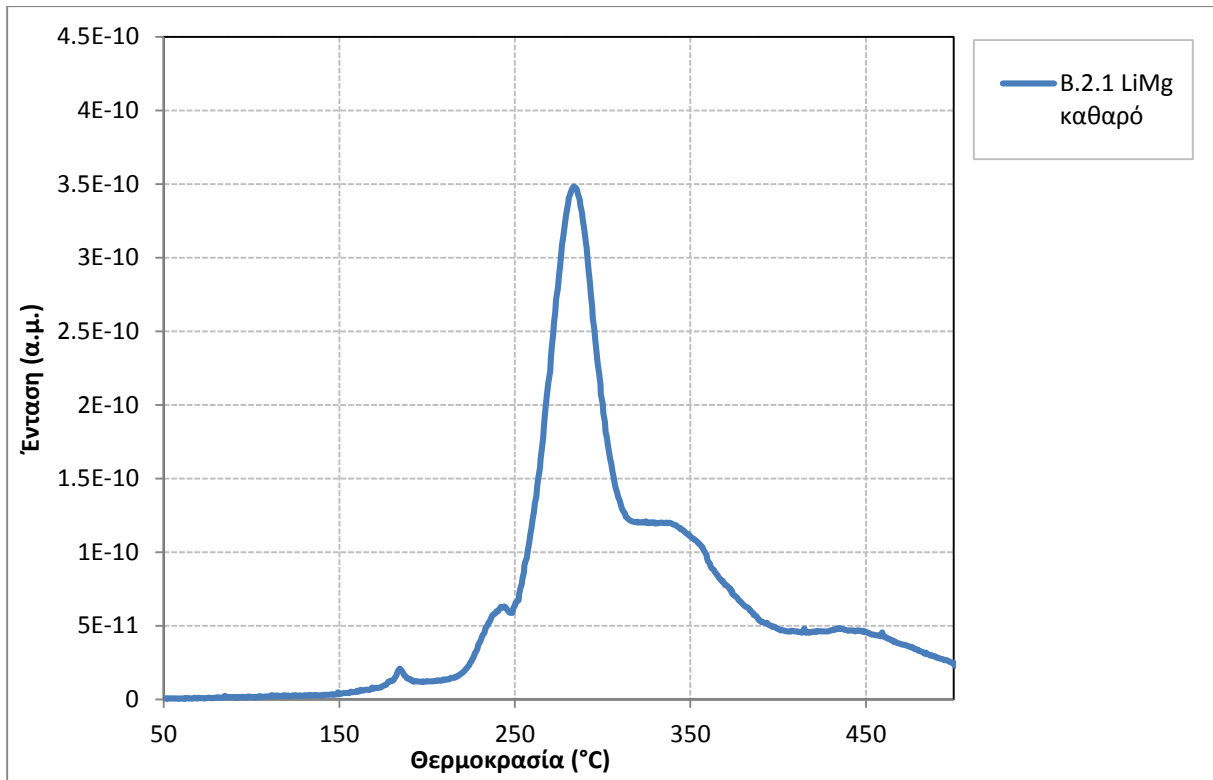
Το διάγραμμα PXRD του ευτηκτικού μείγματος $\text{LiBH}_4\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$ (δείγμα B.2.1) παρατίθεται στο Σχήμα 5-28. Στο σχήμα έχουν σημειωθεί οι κορυφές για τις φάσεις που αναμένονται να παραχθούν από τη μυλοσφαίριση (Bardaji et al., 2011). Το αρχικό $\gamma\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$ που χρησιμοποιήθηκε μετασχηματίζεται σε μείγμα α - και β - $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ όπως αναμενόταν (Javadian and Jensen, 2014).



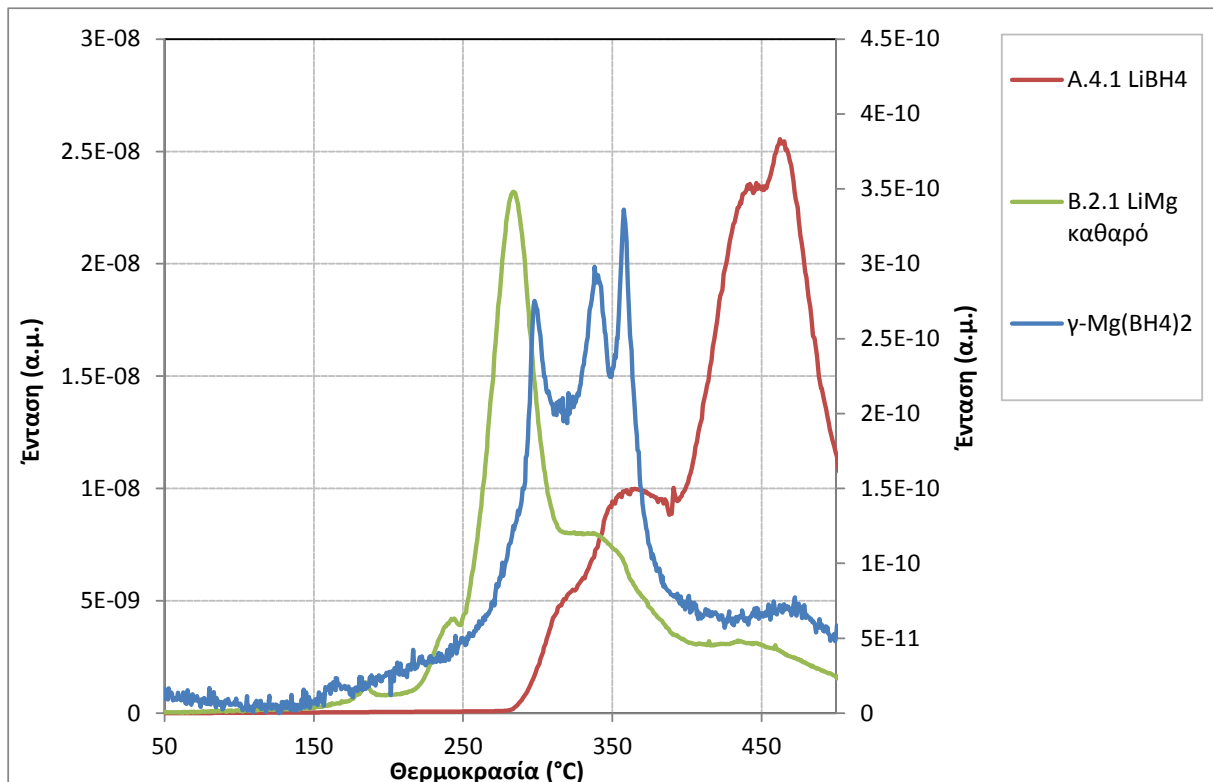
Σχήμα 5-28: Διάγραμμα PXRD του καθαρού ευτηκτικού μείγματος $\text{LiBH}_4\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$ με σημειωμένες τις κορυφές των φάσεων που δημιουργήθηκαν με τη μυλοσφαίριση.

Το διάγραμμα TPD-MS του καθαρού μείγματος παρατίθεται στο Σχήμα 5-29. Η απελευθέρωση υδρογόνου ξεκινάει από τους 150°C περίπου δίνοντας μία βασική κορυφή στην περιοχή 250°C - 300°C , και μια δευτερεύουσα ευρεία κορυφή με κέντρο στους $\sim 340^\circ\text{C}$, σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία (Zhao-Karger et al., 2012), (Javadian and Jensen, 2014).

Η τρίτη ευρεία κορυφή με κέντρο στους $\sim 450^\circ\text{C}$ δεν παρατηρείται σε άλλες μελέτες που χρησιμοποιούν το ίδιο ευτηκτικό μείγμα, μπορεί όμως να εξηγηθεί με βάση το Σχήμα 5-30 όπου το διάγραμμα TPD-MS του LiMg συγκρίνεται με τα διαγράμματα των βοροϋδριδίων από τα οποία παρασκευάστηκε. Η μικρή κορυφή στην περιοχή των 180°C αποδίδεται στην απελευθέρωση υδρογόνου κατά την τήξη.

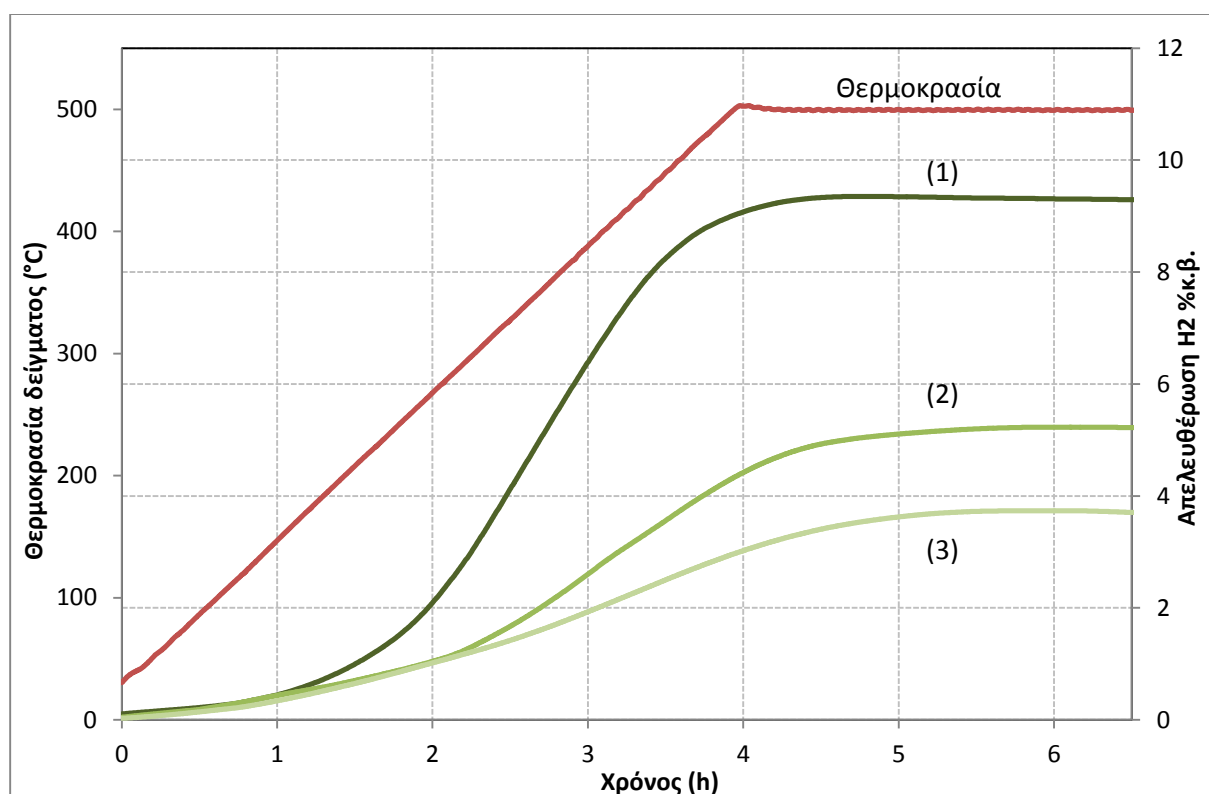


Σχήμα 5-29: Διάγραμμα TPD-MS του καθαρού ευτηκτικού μείγματος $\text{LiBH}_4\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$



Σχήμα 5-30: Διάγραμμα TPD-MS του μείγματος LiMg σε σύγκριση με τα διαγράμματα των καθαρών LiBH_4 και του $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή του.

Η μετατόπιση της βασικής κορυφής υποδεικνύει επιτάχυνση της απελευθέρωσης υδρογόνου λόγω της αμοιβαίας αποσταθεροποίησης, ενώ διακρίνονται και τα βασικά χαρακτηριστικά των αρχικών βοροϋδριδίων, όπως η ευρεία κορυφή στους $\sim 340^\circ\text{C}$ (η οποία αντιστοιχεί στις βασικές χαρακτηριστικές κορυφές του $\gamma\text{-Mg(BH}_4)_2$) και η ευρεία κορυφή στους 450°C (η οποία αντιστοιχεί στη βασική κορυφή του LiBH_4). Οι κινητικές καμπύλες για τους τρεις κύκλους αφυδρογόνωσης του LiMg παρατίθενται στο Σχήμα 5-31.



Σχήμα 5-31: Καμπύλες αφυδρογόνωσης του ευτηκτικού μείγματος $\text{LiBH}_4\text{-Mg(BH}_4)_2$.

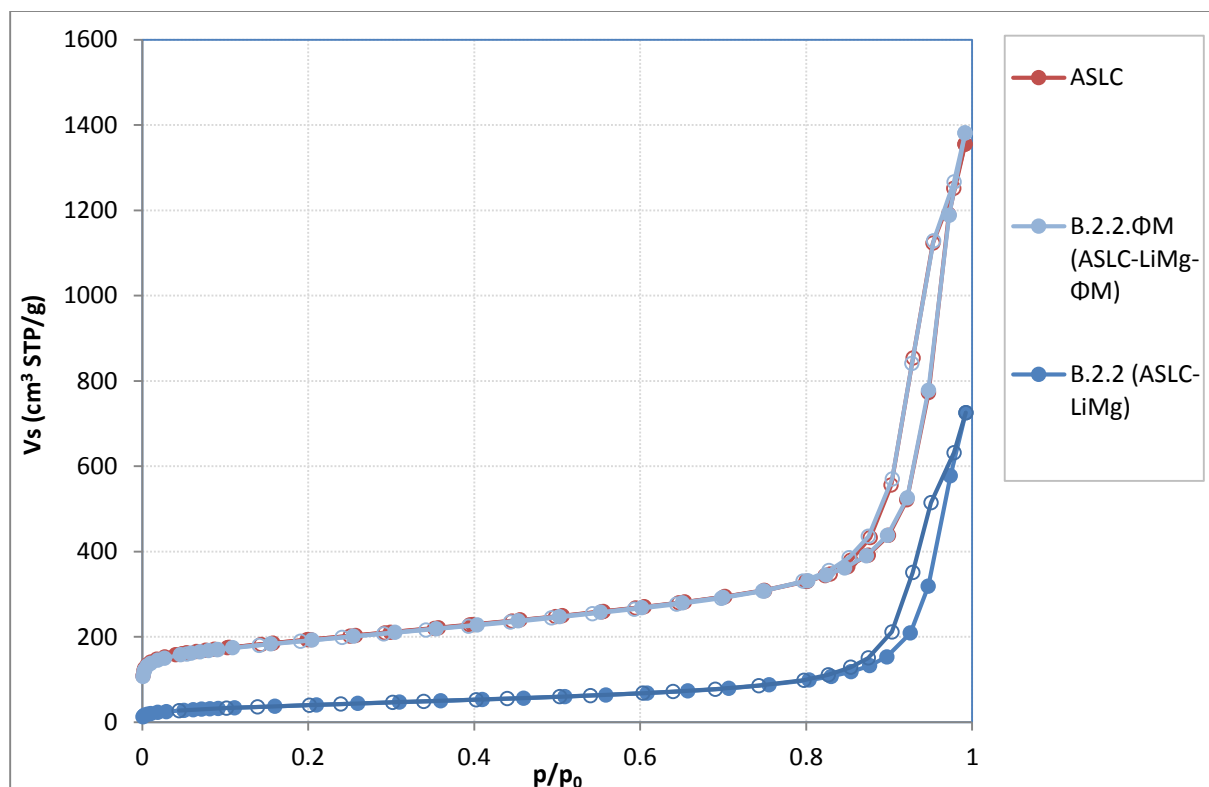
Οι κατά βάρος ποσότητες υδρογόνου που παράγονται σε κάθε κύκλο αφυδρογόνωσης του μείγματος LiMg συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα:

Κύκλος αφυδρογόνωσης	%κ.β. Υδρογόνο
1 ^{ος}	9.15% κ.β. ± 0.69
2 ^{ος}	5.46% κ.β. ± 0.71 (60%)
3 ^{ος}	4.16% κ.β. ± 0.72 (46%)

Σε παρόμοιες μελέτες, η ογκομετρική εκτίμηση της ποσότητας του υδρογόνου που απελευθερώνεται κατά τον πρώτο κύκλο αφυδρογόνωσης του υλικού κυμαίνεται από 8.4%κ.Β. (Javadian and Jensen, 2014) ως και ~12.6%κ.Β. (Zhao-Karger et al., 2013) μέχρι τελικής θερμοκρασίας 500 °C. Υπενθυμίζεται ότι η θεωρητικά αναμενόμενη ποσότητα υδρογόνου κατά τον πρώτο κύκλο είναι 14.6%κ.Β. Η ποσότητα του υδρογόνου που απελευθερώνεται κατά τον δεύτερο και τρίτο κύκλο αφυδρογόνωσης μειώνεται στο 60% και κατόπιν στο 46% του πρώτου κύκλου.

5.4.2 Σύνθετα ευτηκτικού μείγματος $\text{LiBH}_4\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$ / άνθρακα ASLC

Για τον συνδυασμό του ευτηκτικού μείγματος $\text{LiBH}_4\text{-Ca}(\text{BH}_4)_2$ και μεσοπορώδη άνθρακα ASLC μελετήθηκε ένα δείγμα φυσικής ανάμειξης (B.2.2.Φ.Μ.) και ένα δεύτερο (B.2.2) το οποίο υποβλήθηκε σε τήξη. Οι ισόθερμες προσρόφησης αζώτου από τον άνθρακα ASLC(B) και τα δύο σύνθετα με LiMg παρατίθενται στο Σχήμα 5-32.



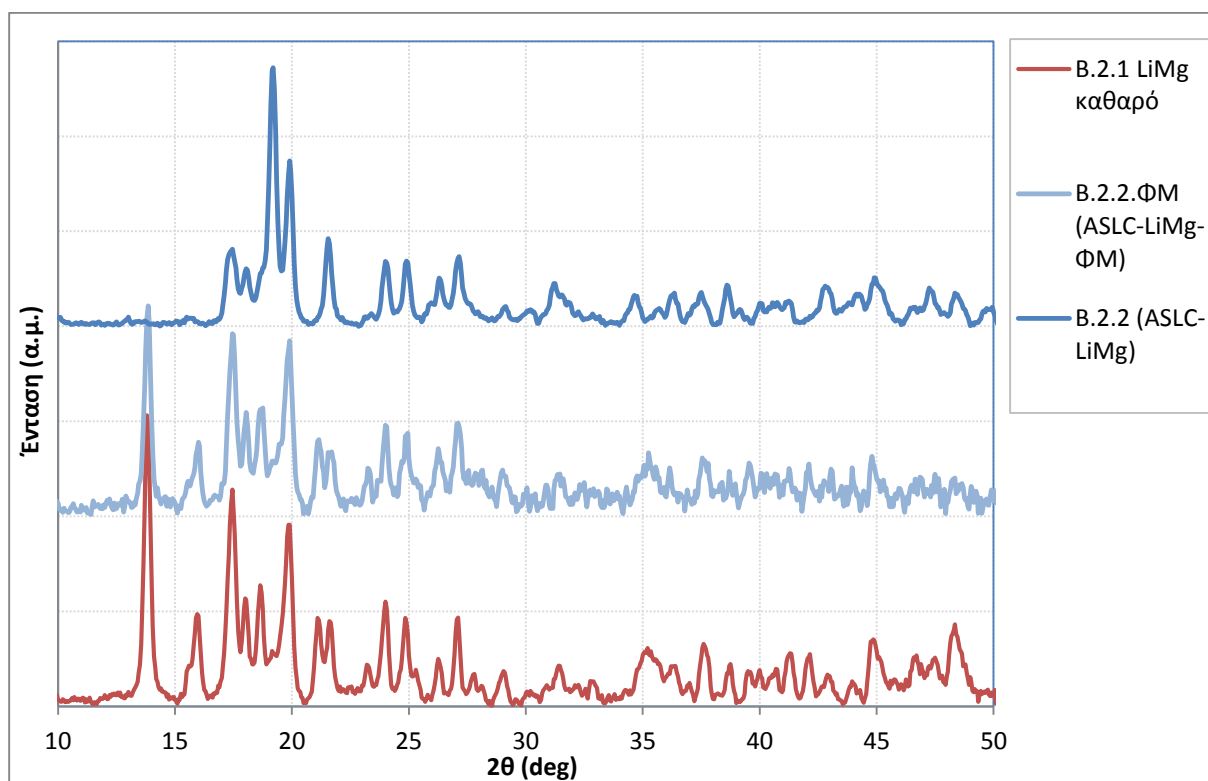
Σχήμα 5-32: Ισόθερμες προσρόφησης αζώτου του άνθρακα ASLC(B) και των δύο δειγμάτων με ευτηκτικό μείγμα LiMg, ανηγμένες ως προς τη μάζα του ανθρακικού υλικού.

Τα χαρακτηριστικά πορώδους για τα τρία υλικά συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα:

Δείγμα	SBET (m ² /g)	TPV (cm ³ /g)	V _{micro} (cm ³ /g)	V _{meso} (cm ³ /g)
ASLC(B)	700	2.0	0.12	1.9
B.2.2.ΦΜ	692	2.0	0.12	1.9
B.2.2	148	0.98	0.00	0.98

Λόγω της μορφής της ισοθέρμου του άνθρακα ASLC(B), δεν είναι δυνατό και πάλι να οριστεί με ακρίβεια ο συνολικός όγκος του πορώδους του άνθρακα. Παρόλα αυτά γίνεται φανερό ότι με τη φυσική ανάμειξη, τα χαρακτηριστικά πορώδους του άνθρακα δεν μεταβάλλονται, όπως και στην περίπτωση της ανάμειξης με το ευτηκτικό LiCa. Από την άλλη πλευρά η διαδικασία του εμποτισμού μέσω τήξης φαίνεται να έχει οδηγήσει σε πλήρωση του όγκου του μικροπορώδους και σε μείωση του συνολικού όγκου πόρων του άνθρακα κατά σχεδόν 50% (ενώ η ποσότητα του ευτηκτικού μείγματος LiMg που χρησιμοποιήθηκε αρχικά αντιστοιχούσε στο 60% αυτού), γεγονός το οποίο αποτελεί ένδειξη του ότι ποσότητα του LiMg βρίσκεται στην εξωτερική επιφάνεια της ανθρακικής μήτρας.

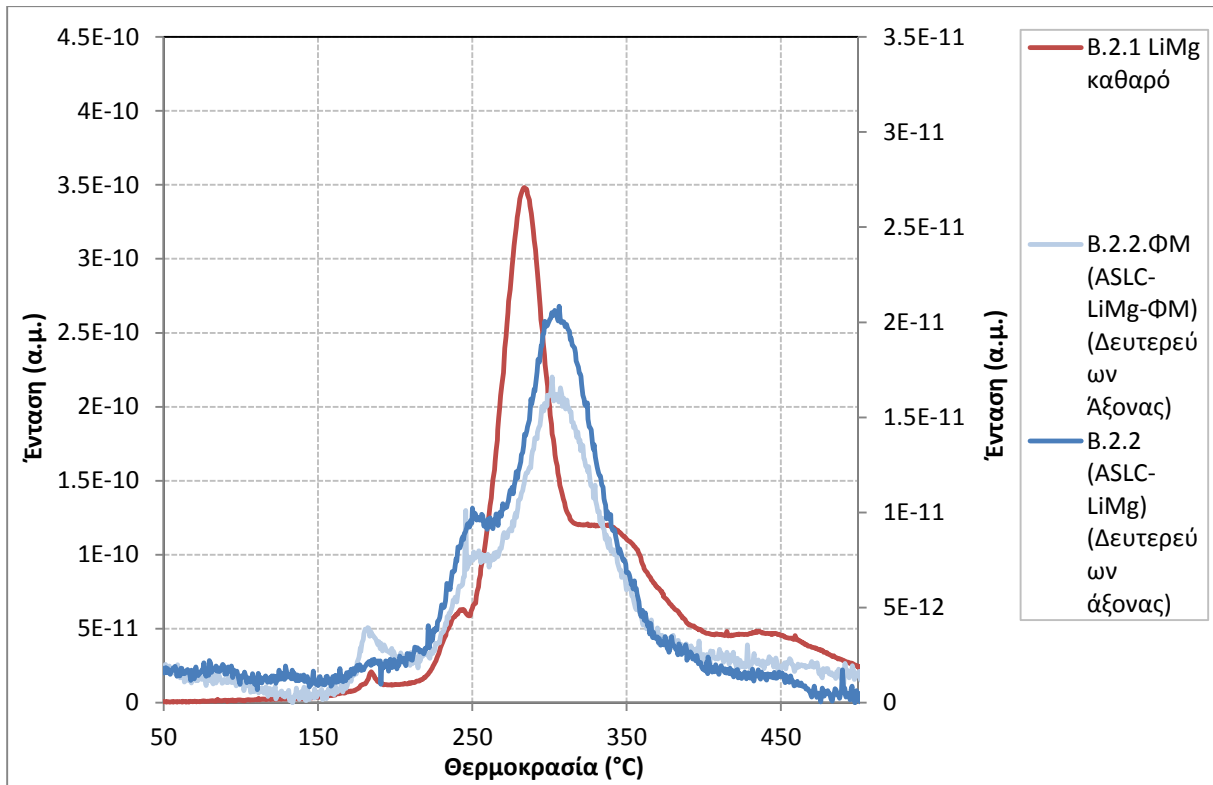
Στο Σχήμα 5-33 παρουσιάζονται τα διαγράμματα PXRD του ευτηκτικού LiMg και των δύο σύνθετων με ASLC(B). Το διάγραμμα του σύνθετου φυσικής ανάμειξης δεν παρουσιάζει ουσιαστικές διαφορές από το διάγραμμα του LiMg, σε αντίθεση με την περίπτωση του ευτηκτικού LiCa. Μεταβολές παρατηρούνται κατόπιν της τήξης του LiMg, καθώς π.χ. καταγράφεται νέα κορυφή σε $2\theta=19.25^\circ$. Οι μεταβολές αυτές είναι αναμενόμενες και δεν σχετίζονται απαραίτητα με εμποτισμό του ευτηκτικού μείγματος αλλά μάλλον οφείλονται στη μετατροπή του β -Mg(BH₄)₂ σε α -Mg(BH₄)₂ (Bardaji et al., 2011). Αξίζει ίσως να σημειωθεί ότι οι μεταβολές του διαγράμματος PXRD του ευτηκτικού LiMg θεωρήθηκε αρχικά (Fang et al., 2009) ότι ήταν ενδεικτικές δημιουργίας δικατιονικού (dual-cation) βοροϋδριδίου αλλά μετέπειτα βρέθηκε ότι το LiMg είναι φυσικό μείγμα LiBH₄ και Mg(BH₄)₂.



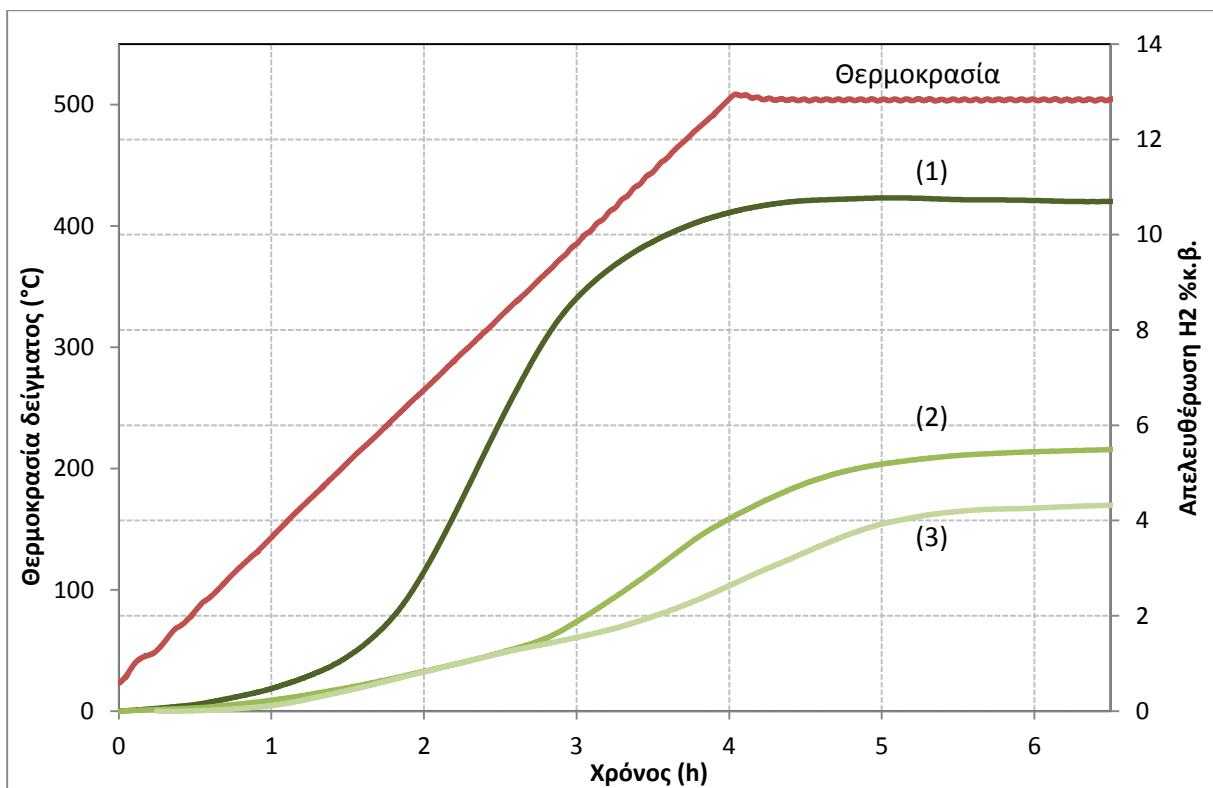
Σχήμα 5-33: Διαγράμματα PXRD του ευτηκτικού μείγματος LiMg και των δύο σύνθετων με ASLC(B).

Σε κάθε περίπτωση, δεν παρατηρούνται οι ευρείας κλίμακας αλλαγές που θα μπορούσαν να συσχετισθούν με τον εγκλωβισμό του ευτηκτικού μείγματος στους ανθρακικούς πόρους.

Τα προφίλ θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης των ίδιων δειγμάτων παρουσιάζονται στο **Σχήμα 5-34**. Το προφίλ αφυδρογόνωσης από το σύνθετο φυσικής ανάμειξης εμφανίζει την χαρακτηριστική κορυφή απελευθέρωσης υδρογόνου σε -180°C η οποία σχετίζεται με την τήξη του ευτηκτικού LiMg, η οποία απουσιάζει από το σύνθετο B.2.2. Κατόπιν της τήξης του ευτηκτικού, το B.2.2.Φ.Μ συμπεριφέρεται ακριβώς όπως το B.2.2. Η απαρχή απελευθέρωσης υδρογόνου σε σχέση με το καθαρό LiMg δεν μεταβάλλεται σημαντικά και ο κύριος όγκος της απελευθέρωσης υδρογόνου λαμβάνει χώρα στην ίδια περιοχή θερμοκρασιών. Συνολικά, δεν παρατηρείται σημαντική βελτίωση της κινητικής της διεργασίας από την παρουσία του άνθρακα ASLC.



Σχήμα 5-34: Προφίλ εκρόφησης των δειγμάτων B.2.2.ΦΜ και B.2.2 με άνθρακα ASLC(B) σε σχέση με το καθαρό μείγμα LiMg για το σήμα $m/z=2$ (υδρογόνο).

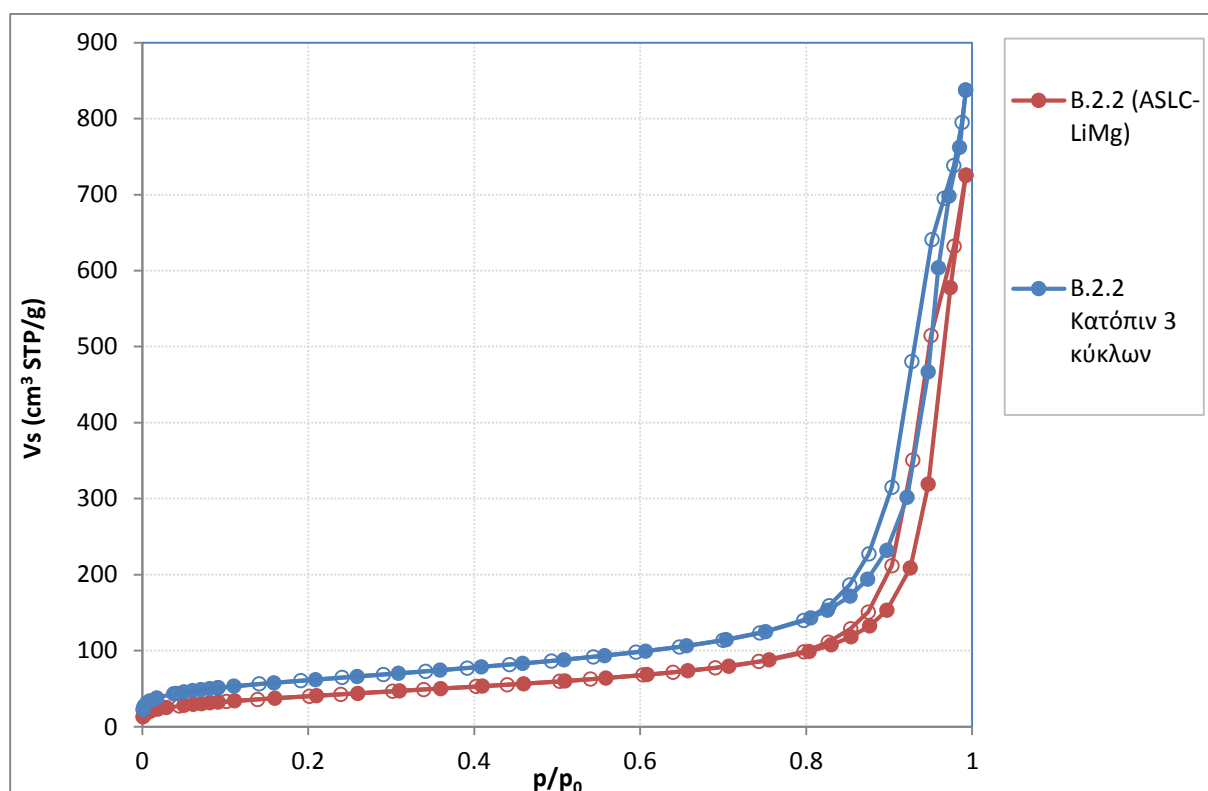


Σχήμα 5-35: Καμπύλες αφυδρογόνωσης του σύνθετου B.2.2 με Aerosil carbon και ευτηκτικό μείγμα LiMg.

Οι καμπύλες αφυδρογόνωσης του δείγματος B.2.2 για τρεις κύκλους εμφανίζονται στο Σχήμα 5-35 και οι ποσότητες υδρογόνου που απελευθερώνονται σε κάθε κύκλο συγκεντρώνονται στον παρακάτω πίνακα:

Κύκλος αφυδρογόνωσης	%κ.β. Υδρογόνο
1 ^{ος}	10.69% κ.β. ± 1.1
2 ^{ος}	5.51% κ.β. ± 1.1 (52%)
3 ^{ος}	4.34% κ.β. ± 1.1 (41%)

Στον πρώτο κύκλο αφυδρογόνωσης, το σύνθετο με άνθρακα ASLC ξεπερνά την επίδοση του καθαρού LiMg κατά 17% ενώ στον δεύτερο και τρίτο κύκλο οι επιδόσεις είναι πρακτικά οι ίδιες, υποδεικνύοντας βελτίωση της κινητικής στη φάση της αφυδρογόνωσης (αλλά όχι της επανυδρογόνωσης).



Σχήμα 5-36: Ισόθερμες προσρόφησης του δείγματος B.2.2 πριν και μετά από τρεις κύκλους αφυδρογόνωσης/επανυδρογόνωσης.

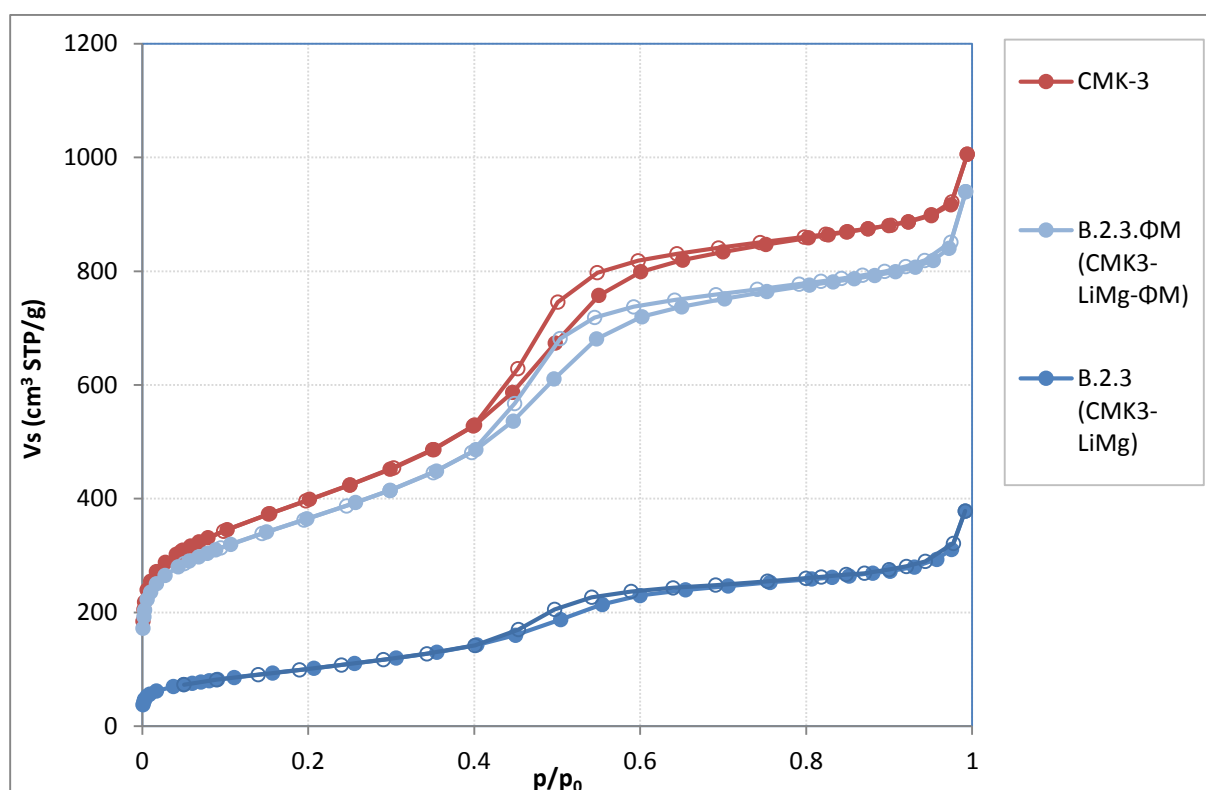
Οι ισόθερμες προσρόφησης αζώτου σε 77 K του δείγματος B.2.2 πριν και μετά από τρεις κύκλους αφυδρογόνωσης/επανυδρογόνωσης παρουσιάζονται στο Σχήμα 5-36, από τις οποίες διαπιστώνεται ελευθέρωση του όγκου των πόρων του σύνθετου υλικού

στο τέλος των κύκλων κατά ~26% (ίσως λόγω της παραγωγής και αποδέσμευσης παραπροϊόντων κατά τη διάρκεια της κυκλικής διαδικασίας) ενώ ο όγκος των μικροπόρων παραμένει πλήρως κατειλημμένος.

5.4.3 Σύνθετα ευτηκτικού μείγματος $\text{LiBH}_4\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$ / άνθρακα CMK-3

Τα δείγματα που παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν με το ευτηκτικό μείγμα LiMg και τον άνθρακα CMK-3(E) είναι τα B.2.3.Φ.Μ και B.2.3. Οι ισόθερμες ρόφησης αζώτου σε 77 K από τον καθαρό άνθρακα CMK-3(E) και τα δύο σύνθετα παρατίθενται στο Σχήμα 5-37. Τα χαρακτηριστικά πορώδους των υλικών που προκύπτουν από την ανάλυση των ισοθέρμων προσρόφησης αζώτου συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα:

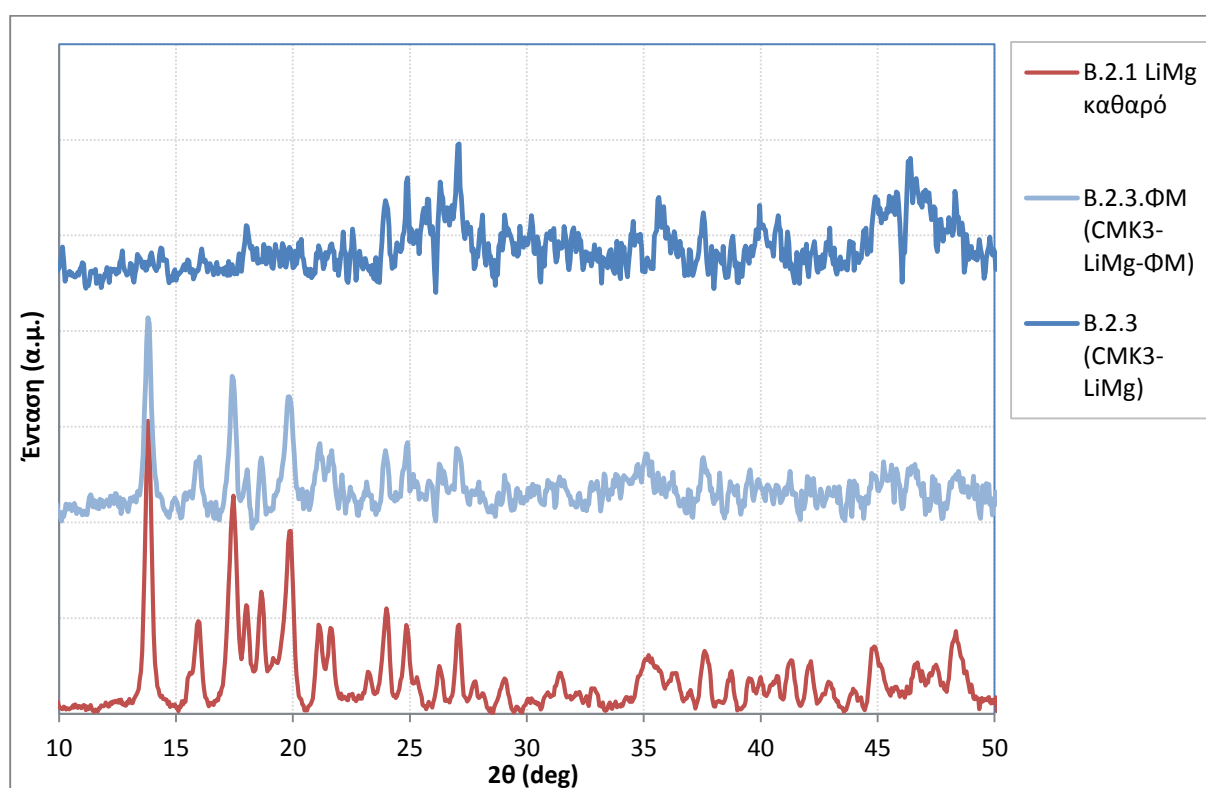
Δείγμα	SBET (m ² /g)	TPV (cm ³ /g)	V _{micro} (cm ³ /g)	V _{meso} (cm ³ /g)
CMK-3(E)	1420	1.4	0.10	1.3
B.2.3.ΦΜ	1300	1.3	0.08	1.2
B.2.3	370	0.5	0.00	0.5



Σχήμα 5-37: Ισόθερμες προσρόφησης αζώτου του άνθρακα CMK-3 και των δύο δειγμάτων με ευτηκτικό μείγμα LiMg, ανηγμένες ως προς τη μάζα του ανθρακικού υλικού.

Όπως και στην περίπτωση του ευτηκτικού LiCa ο άνθρακας CMK-3 χάνει γύρω στο 10% του όγκου του πορώδους του με απλή φυσική ανάμειξη ενώ μετά τη τήξη του ευτηκτικού χάνεται περίπου το 65% του όγκου του πορώδους του, το οποίο είναι μια ένδειξη επιτυχημένου εμποτισμού του ευτηκτικού στους πόρους του άνθρακα.

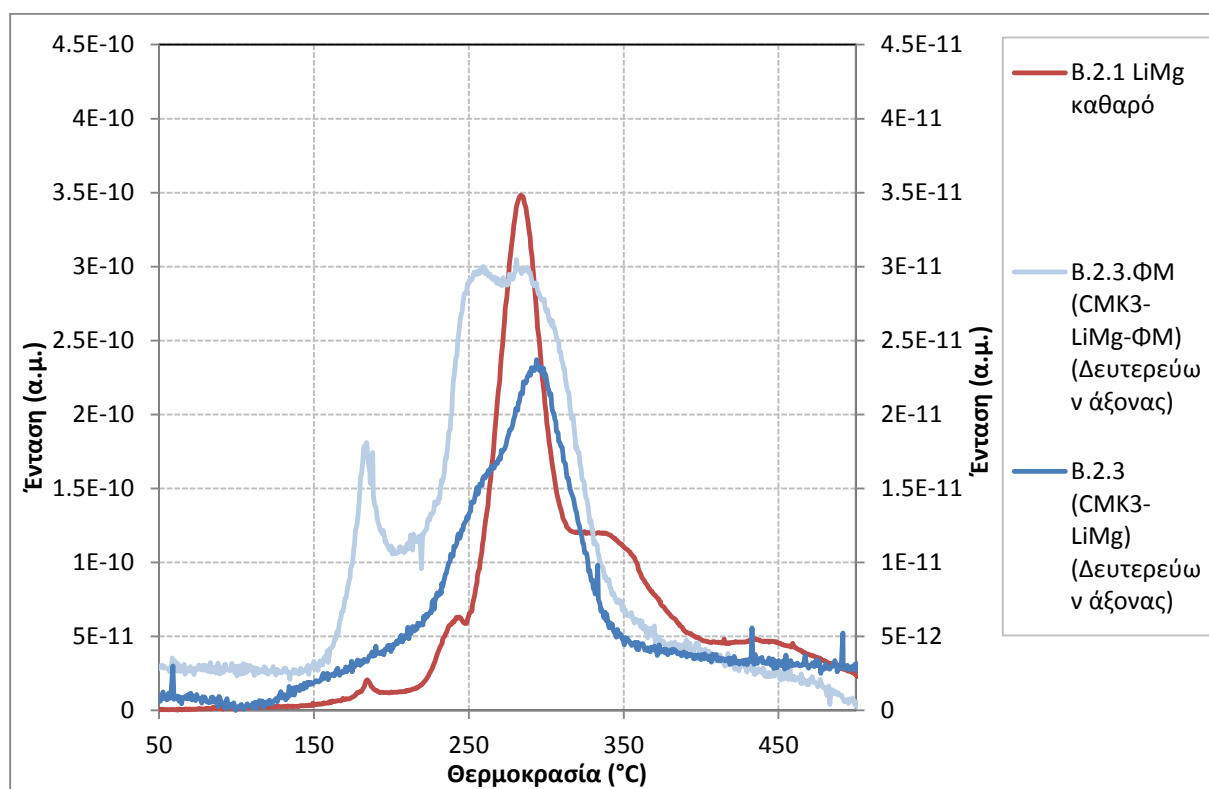
Στο Σχήμα 5-38 συγκεντρώνονται τα διαγράμματα PXRD των δύο σύνθετων με άνθρακα CMK-3 σε σχέση με το ευτηκτικό μείγμα LiMg. Στο δείγμα φυσικής ανάμειξης διακρίνεται μία μόνο ισχυρή κορυφή ενώ το δείγμα B.2.3 δίνει την εικόνα που αναμένεται από υλικό που έχει επιτυχημένα εμποτιστεί στους πόρους της ανθρακικής μήτρας.



Σχήμα 5-38: Διαγράμματα PXRD του άνθρακα CMK-3(E) και των δύο δειγμάτων με ευτηκτικό μείγμα LiMg.

Τα προφίλ εκρόφησης υδρογόνου από τα σύνθετα με CMK-3 συγκρίνονται με το ευτηκτικό LiMg στο Σχήμα 5-39. Τα προφίλ των B.2.3.Φ.Μ και B.2.3 διαφέρουν ως προς τη θερμοκρασία απαρχής της παραγωγής υδρογόνου κατά 50° C ενώ στο B.2.3 δεν εμφανίζεται η κορυφή στους ~180° C που σχετίζεται με την τήξη, όπως αναμένεται για δείγμα που έχει υποστεί επιτυχημένα εμποτισμό καθώς το LiMg θα πρέπει να είναι άμορφο μέσα στους πόρους (Zhao-Karger et al., 2013) και επομένως δεν χαρακτηρίζεται από σαφώς ορισμένη θερμοκρασία τήξης. Επίσης το δείγμα

B.2.3.Φ.Μ. δεν ακολουθεί την πορεία του B.2.3 μετά από εκείνη της θερμοκρασία που οριοθετεί την τήξη του ευτηκτικού, όπως είχε παρατηρηθεί για τα υπόλοιπα δείγματα. Αντίθετα, τα δύο σύνθετα απελευθερώνουν υδρογόνο με διαφορετικό τρόπο. Είναι πιθανό, η αρχική πίεση υδρογόνου που χρησιμοποιήθηκε στην παρασκευή του σύνθετου B.2.3 να διευκόλυνε την εισαγωγή του τήγματος LiMg στους πόρους του υλικού μέσω εμποτισμού (Laplace pressure assisted infiltration) (Jongh and Eggenhuisen, 2013). Η απουσία αυτής της υποβοήθησης αναμένεται να γίνει αισθητή μόνο στην περίπτωση που το τήγμα δεν διαβρέχει αποτελεσματικά την επιφάνεια της ανθρακικής μήτρας. Στην περίπτωση του ευτηκτικού LiCa είναι γνωστό ότι η διαβροχή της ανθρακικής επιφάνειας προχωρά ταχύτατα και ταυτόχρονα με την τήξη, επομένως η απουσία back-pressure δεν εμπόδισε το δείγμα B.1.3.Φ.Μ από το να μετασχηματιστεί σε B.1.3.

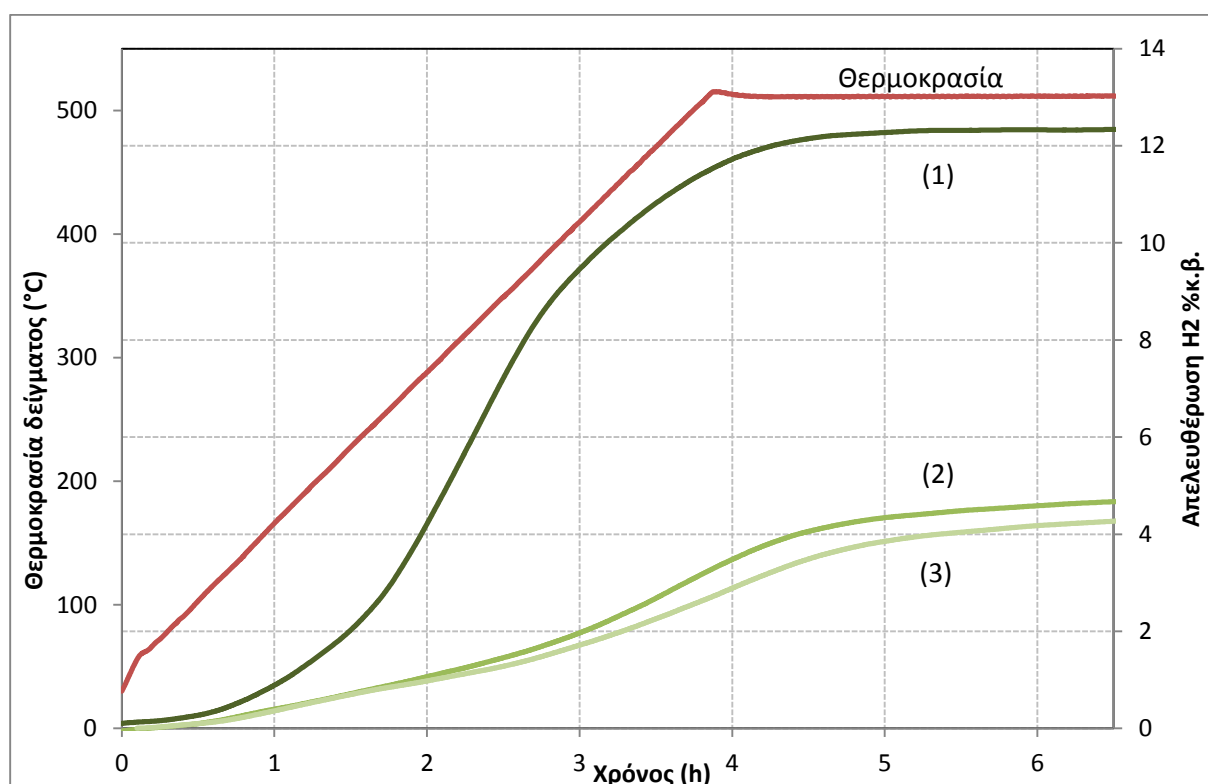


Σχήμα 5-39: Προφίλ εκρόφησης από τα δείγματα B.2.3.ΦΜ και B.2.3 σε σχέση με το καθαρό μείγμα LiMg για το σήμα $m/z=2$ (υδρογόνο).

Από τα διαγράμματα TPD-MS δεν υπάρχει σαφής ένδειξη κινητικής βελτίωσης σε σχέση με το καθαρό LiMg καθώς το υδρογόνο μοιάζει να απελευθερώνεται σε όλες τις περιπτώσεις σε ίδιο σχεδόν εύρος θερμοκρασιών.

Στο Σχήμα 5-40 παρατίθενται οι καμπύλες αφυδρογόνωσης για το σύνθετο B.2.3 και οι αποδόσεις σε υδρογόνο συγκεντρώνονται στον παρακάτω πίνακα:

Κύκλος αφυδρογόνωσης	%κ.β. Υδρογόνο
1 ^{ος}	11.92% κ.β. ± 1.1
2 ^{ος}	4.93% κ.β. ± 1.13 (41%)
3 ^{ος}	4.67% κ.β. ± 1.1 (39%)

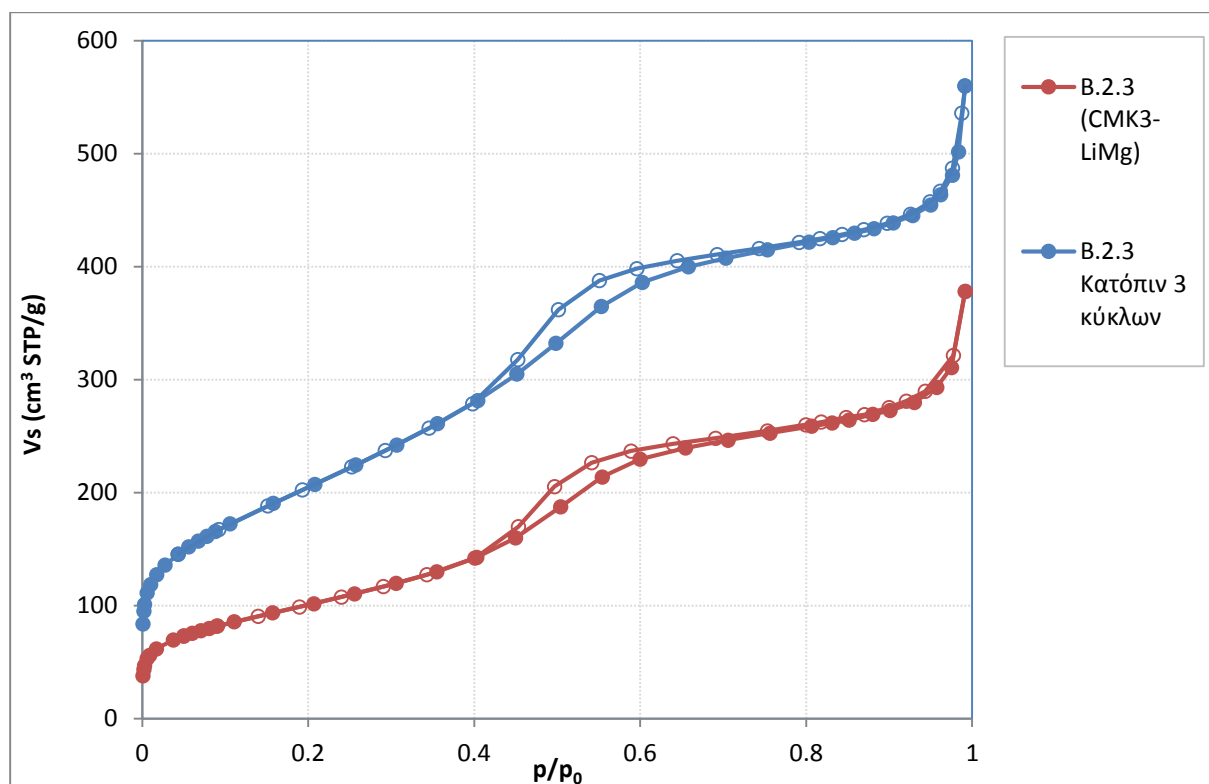


Σχήμα 5-40: Καμπύλες αφυδρογόνωσης του σύνθετου B.2.3 με άνθρακα CMK-3 και ευτηκτικό μείγμα LiMg.

Στον πρώτο κύκλο αφυδρογόνωσης το σύνθετο με άνθρακα CMK-3 αποδίδει περισσότερο υδρογόνο κατά βάρος από ότι το σύνθετο με άνθρακα ASLC. Η αυξημένη επίδοση δεν μπορεί να αποδοθεί αποκλειστικά στον εμποτισμό της ανθρακικής μήτρας, καθώς στο συγκεκριμένο σύστημα η καταλυτική δράση του άνθρακα παίζει βασικό ρόλο, όπως φαίνεται από τα πειραματικά αποτελέσματα των σύνθετων με άνθρακα CD που παρουσιάζονται παρακάτω.

Στο Σχήμα 5-41 παρατίθενται οι ισόθερμες προσρόφησης αζώτου σε 77 K από το δείγμα B.2.3 πριν και μετά από τρεις κύκλους αφυδρογόνωσης/επανυδρογόνωσης.

Η πιθανή έκλυση των προϊόντων της κυκλικής διαδικασίας εξηγεί και πάλι την αύξηση του διαθέσιμου όγκου πόρων κατά ~50% μετά την ολοκλήρωση των τριών κύκλων (ενώ οι μικροπόροι παραμένουν κατειλημμένοι).



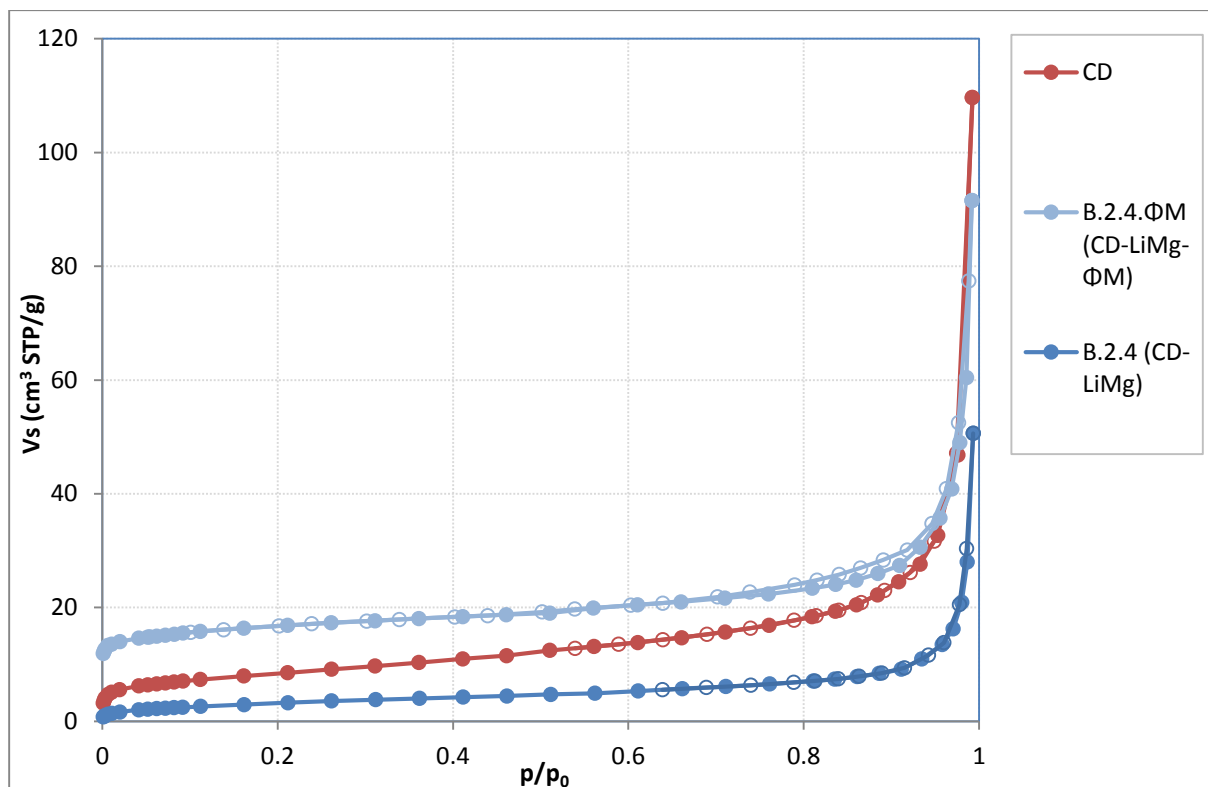
Σχήμα 5-41: Ισόθερμες προσρόφησης του δείγματος B.2.3 πριν και μετά από τρεις κύκλους αφυδρογόνωσης/επανυδρογόνωσης.

5.4.4 Σύνθετα ευτηκτικού μείγματος $\text{LiBH}_4\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$ / άνθρακα CD

Όπως και στην περίπτωση του LiCa, τα σύνθετα με άνθρακα CD παρασκευάστηκαν με βάση την αναλογία μαζών μεταξύ άνθρακα και ευτηκτικού μείγματος. Παρασκευάστηκε ένα ζεύγος δειγμάτων, το B.2.4.Φ.Μ (με φυσική ανάμειξη του άνθρακα και του ευτηκτικού μείγματος LiMg) και το B.2.4 (το οποίο προκύπτει μετά τη διαδικασία της τήξης του ευτηκτικού μείγματος).

Στο Σχήμα 5-42 παρατίθενται οι ισόθερμες προσρόφησης αζώτου για το ανθρακικό υλικό και τα δύο σύνθετα. Οι ισόθερμες δεν είναι ανηγμένες ως προς τη μάζα του ανθρακικού υλικού.

Το σύνθετο φυσικής ανάμειξης B.2.4.Φ.Μ. εμφανίζει αυξημένη ρόφηση αζώτου σε σχέση με τον καθαρό άνθρακα λόγω της πορώδους δομής του $\gamma\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$ που χρησιμοποιήθηκε, η οποία δεν διατηρείται κατόπιν της τήξης καθώς το $\gamma\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$ μετασχηματίζεται σε α - και $\beta\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$.

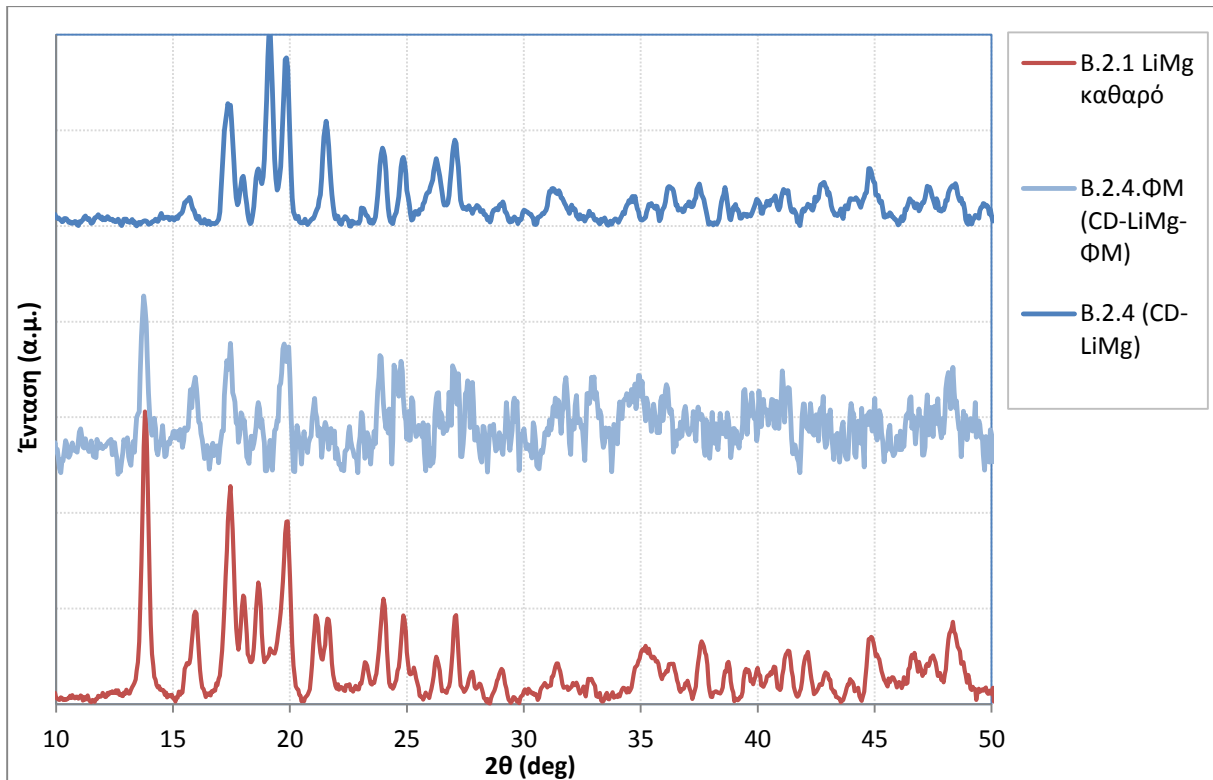


Σχήμα 5-42: Ισόθερμες προσρόφησης αζώτου για το ανθρακικό υλικό Carbon Disks (CD) και τα δύο σύνθετα με ευτηκτικό μείγμα LiMg. Οι ισόθερμες δεν είναι ανηγμένες ως προς τη μάζα του ανθρακικού υλικού.

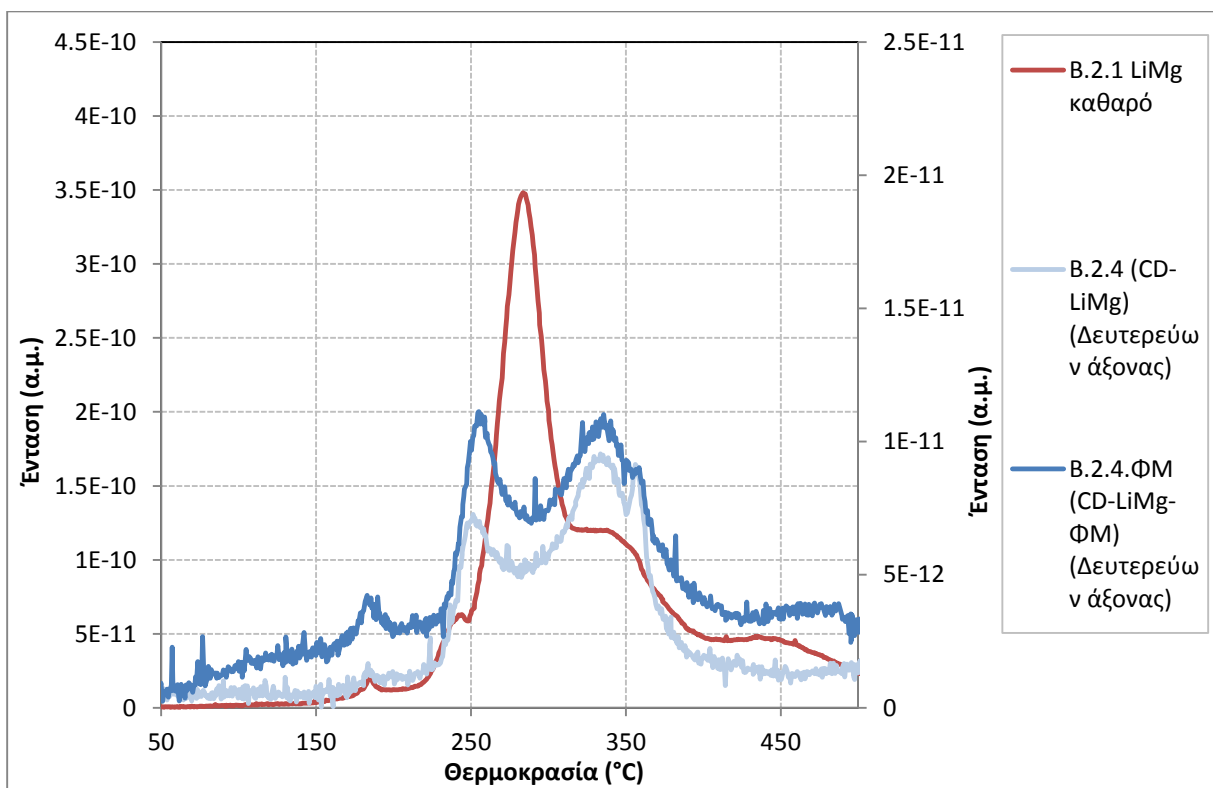
Τα χαρακτηριστικά του πορώδους των τριών υλικών συγκεντρώνονται στο παρακάτω πίνακα:

Δείγμα	SBET (m ² /g)	TPV (cm ³ /g)	V _{micro} (cm ³ /g)	V _{meso} (cm ³ /g)
Carbon Disks	30	0.00	0.00	0.00
B.1.4.ΦΜ	60	0.09	0.02	0.07
B.1.4	0.00	0.00	0.00	0.00

Το διάγραμμα PXRD του ευτηκτικού μείγματος LiMg συγκρίνεται με τα διαγράμματα των δύο σύνθετων με το μη πορώδες ανθρακικό υλικό CD στο Σχήμα 5-43. Η εικόνα του LiMg που έχει υποστεί τήξη στο δείγμα B.2.4 είναι όμοια με την εικόνα του σύνθετου B.2.2 με άνθρακα ASLC η οποία οφείλεται όπως εξηγήθηκε στη δημιουργία δικατιονικού βοροϋδριδίου.



Σχήμα 5-43: Διαγράμματα PXRD του ευτηκτικού μείγματος LiMg και των δύο δειγμάτων με το μη πορώδες ανθρακικό υλικό CD.



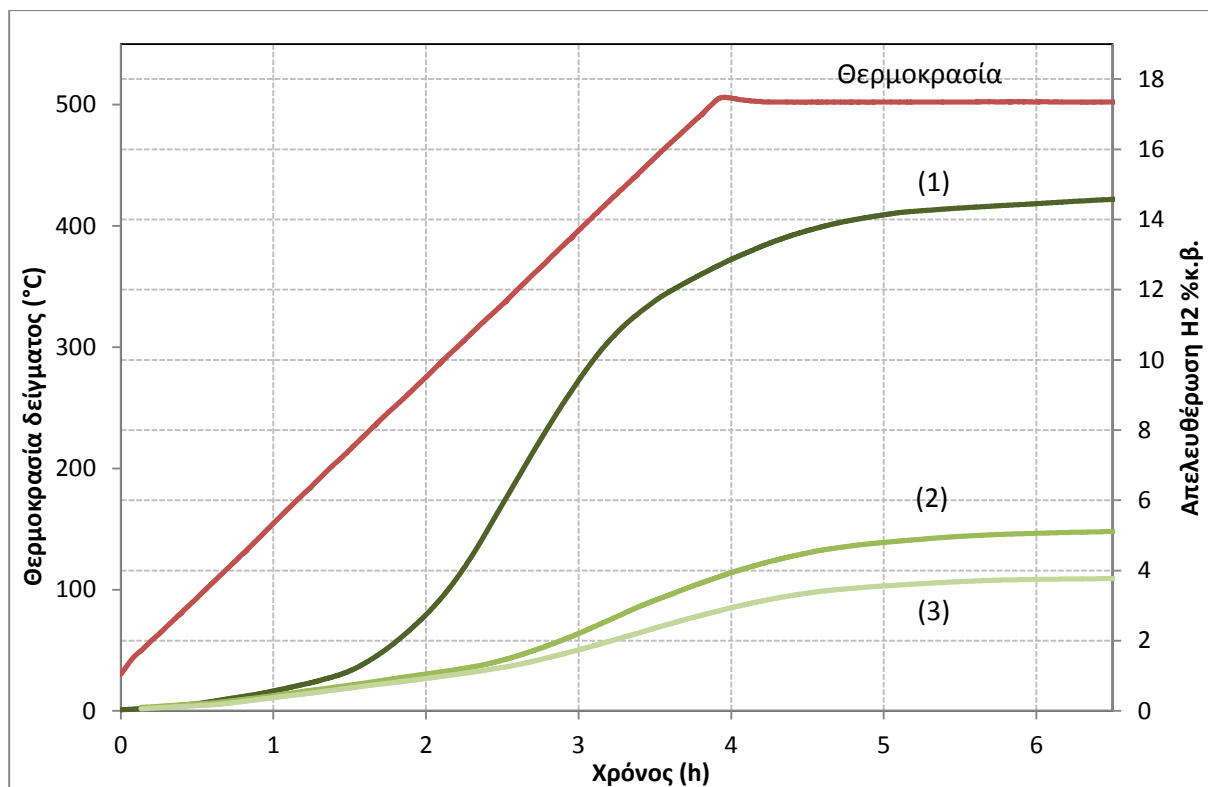
Σχήμα 5-44: Προφίλ εκρόφησης για τα σύνθετα με το μη πορώδες ανθρακικό υλικό CD σε σχέση με το καθαρό μείγμα LiMg για το σήμα $m/z=2$ (υδρογόνο).

Στο Σχήμα 5-44 παρουσιάζονται τα προφίλ TPD-MS για τα σύνθετα με ανθρακικό υλικό CD σε σύγκριση με το προφίλ του ευτηκτικού LiMg. Όπως αναμενόταν, τα σύνθετα B.2.4.Φ.Μ. και B.2.4 εμφανίζουν το ίδιο προφίλ αφυδρογόνωσης. Σε σχέση με το αρχικό ευτηκτικό μείγμα LiMg παρατηρείται ότι η απελευθέρωση υδρογόνου γίνεται σε δύο βασικά βήματα όπως υποδηλώνεται από τις δύο χαρακτηριστικές κορυφές που εμφανίζονται αντί της μιας βασικής κορυφής που παρουσιάζει το ευτηκτικό μείγμα, γεγονός το οποίο σαφώς δείχνει μεταβολή του μηχανισμού της αντίδρασης.

Οι καμπύλες αφυδρογόνωσης του δείγματος B.2.4 για τρεις κύκλους εμφανίζονται στο Σχήμα 5-45 και οι ποσότητες που απελευθερώνονται σε κάθε κύκλο συγκεντρώνονται στον παρακάτω πίνακα:

Κύκλος αφυδρογόνωσης	%κ.β. Υδρογόνο
1 ^{ος}	14.68% κ.β. ±1.14
2 ^{ος}	5.48% κ.β. ±1.06 (37%)
3 ^{ος}	3.90% κ.β. ±1.08 (27%)

Η ποσότητα του υδρογόνου που παράγεται κατά τον πρώτο κύκλο αφυδρογόνωσης (14.68%κ.β.) είναι πολύ κοντά στη θεωρητικά αναμενόμενη ποσότητα από το ευτηκτικό μείγμα (14.61%κ.β.) ενώ κατά τον δεύτερο και τρίτο κύκλο οι επιδόσεις του σύνθετου B.2.4 είναι πρακτικά οι ίδιες με αυτή του ευτηκτικού μείγματος. Ο μη-πορώδης άνθρακας επομένως έχει ισχυρή καταλυτική δράση στον μηχανισμό αφυδρογόνωσης του ευτηκτικού LiMg, η οποία όμως δεν ευνοεί την επανυδρογόνωση, ούτε επιδρά στα προϊόντα της.



Σχήμα 5-45: Καμπύλες απελευθέρωσης υδρογόνου του σύνθετου Β.2.4 με ανθρακικό υλικό CD και ευτηκτικό μείγμα LiMg.

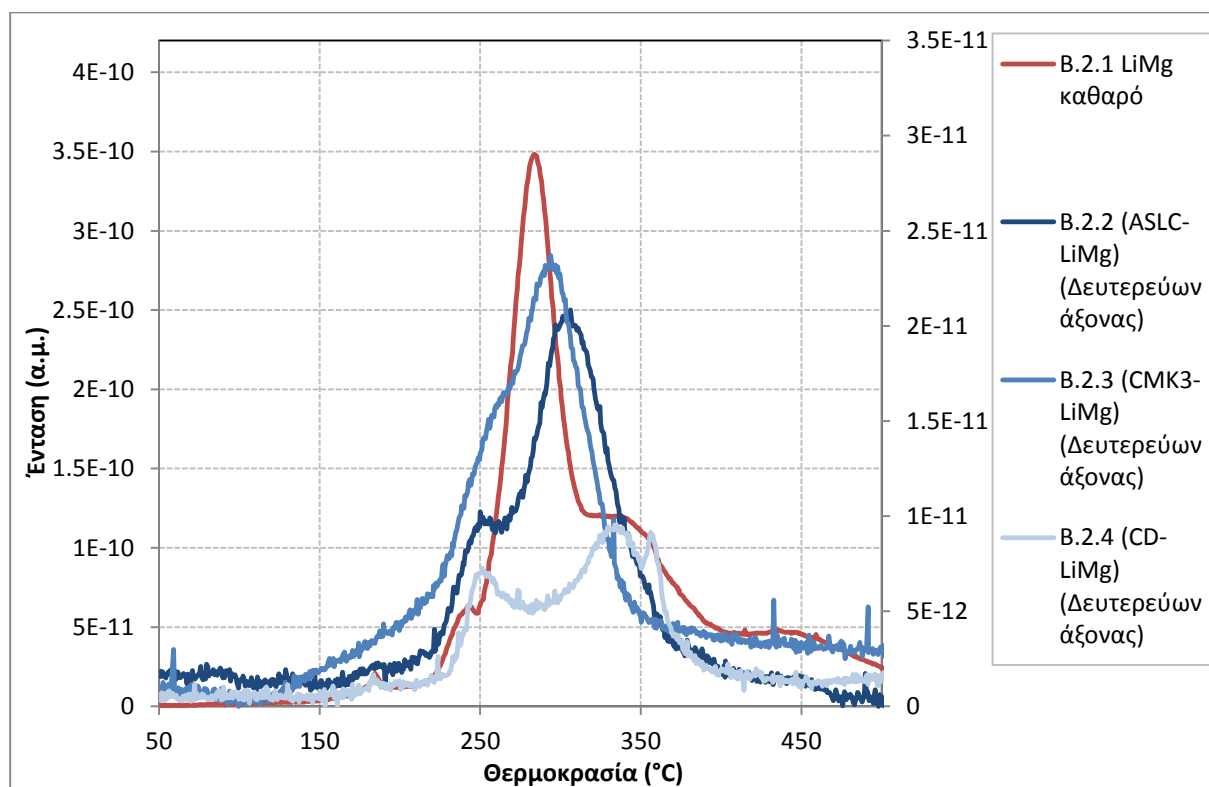
5.4.5 Συνοπτική αποτίμηση συνθέτων άνθρακα/ ευτηκτικού μείγματος

LiBH₄-Mg(BH₄)₂

Όπως και στην περίπτωση του ευτηκτικού μείγματος LiCa, η μείωση του διαθέσιμου όγκου πόρων για το σύνθετο Β.2.3 σε σχέση με τον αρχικό άνθρακα CMK-3(E) είναι στην αναμενόμενη περιοχή (64%) σε αντίθεση με την αντίστοιχη μείωση (~50%) για τον άνθρακα ASLC (δείγμα Β.2.2). Αυτή η διαφορά υποδηλώνει ότι ο εμποτισμός του ευτηκτικού μείγματος LiMg στις ανθρακικές μήτρες είναι πιο επιτυχημένος στην περίπτωση του άνθρακα CMK-3. Η αντίστοιχη μείωση της ελεύθερης ειδικής επιφάνειας κατόπιν της τήξης είναι 74% και 79%, αντίστοιχα, και οφείλεται κατά κύριο λόγο στην πλήρωση του μικροπορώδους.

Από τα διαγράμματα PXRD των σύνθετων υλικών παρατηρείται ότι όπως αναμενόταν, η φυσική ανάμειξη του ευτηκτικού LiMg με τις ανθρακικές μήτρες δεν μεταβάλλει τις θεροδυναμικές ιδιότητες του ευτηκτικού μείγματος. Κατόπιν της τήξης, οι μεταβολές του διαγράμματος PXRD που σχετίζονται με επιτυχημένο εμποτισμό παρατηρούνται μόνο για το σύνθετο Β.2.3 με άνθρακα CMK-3.

Στο Σχήμα 5-46 συγκρίνονται τα διαγράμματα TPD-MS από τα σύνθετα με τις τρεις ανθρακικές μήτρες με το διάγραμμα του αρχικού ευτηκτικού μείγματος LiMg. Η επίδραση των ανθρακικών μητρών στην κινητική της αφυδρογόνωσης του ευτηκτικού μείγματος εκφράζεται από τις αλλαγές στο σχήμα των προφίλ και όχι με μεταβολή της θερμοκρασίας στην οποία εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές όπως στην περίπτωση του ευτηκτικού μείγματος LiCa.

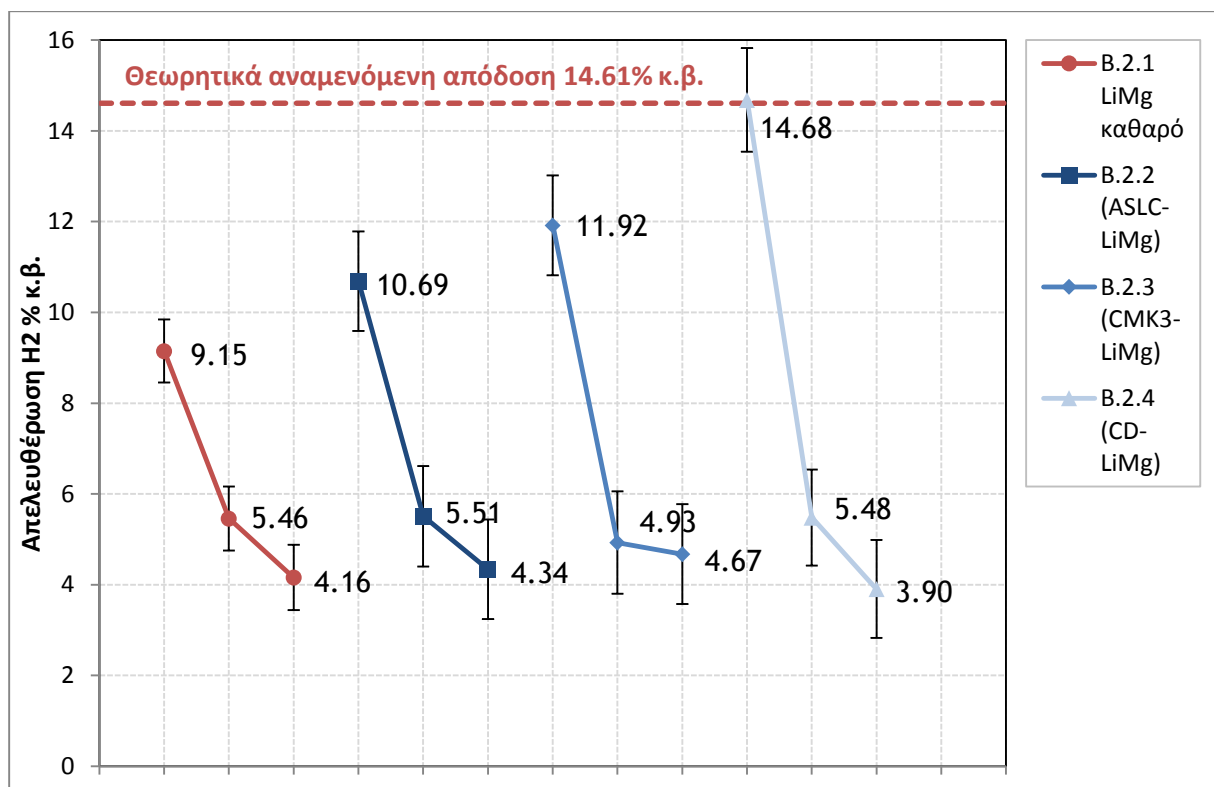


Σχήμα 5-46: Προφίλ απελευθέρωσης υδρογόνου από τα σύνθετα του ευτηκτικού LiMg με τις τρεις ανθρακικές μήτρες σε σύγκριση με το ευτηκτικό μείγμα LiMg για το σήμα $m/z=2$ (υδρογόνο).

Το δείγμα B.2.3 με άνθρακα CMK-3 που δείχνει τις ενδείξεις επιτυχημένου εμποτισμού και το δείγμα B.2.4 με CD παρουσιάζουν διαφορετικές συμπεριφορές: στο B.2.3 η έκλυση υδρογόνου ξεκινά σε πιο χαμηλή θερμοκρασία ενώ το κύριο στάδιο της αφυδρογόνωσης αποτυπώνεται σε μια ευρεία κορυφή από τους $\sim 220^{\circ}\text{C}$ ως τους $\sim 340^{\circ}\text{C}$. Το B.2.4 έχει την ίδια συμπεριφορά με το αρχικό ευτηκτικό μείγμα σε ότι αφορά την απαρχή του φαινομένου και απελευθερώνει υδρογόνο σε δύο βήματα όπως φαίνεται από τις διαφορετικές κορυφές, μία στους $\sim 250^{\circ}\text{C}$ και μια διπλή στους 335°C και 355°C μεταβάλλοντας κατά πολύ την εικόνα του καθαρού ευτηκτικού. Η απόκλιση αυτή είναι πολύ πιο έντονη από τα δείγματα με τους πορώδεις άνθρακες

(ανεξαρτήτως των ενδείξεων για επιτυχημένο ή μερικώς επιτυχημένο εμποτισμό), και θα πρέπει να αποδοθεί αποκλειστικά σε καταλυτική δράση του ανθρακικού υλικού. Από την άλλη πλευρά το δείγμα B.2.2 με άνθρακα ASLC παρουσιάζει ενδιάμεση συμπεριφορά σε σχέση με τα δύο άλλα δείγματα (με τους άνθρακες CMK-3 και CD), το οποίο ίσως είναι αναμενόμενο αν τμήμα της ποσότητας του ευτηκτικού μείγματος βρίσκεται εμποτισμένο και το υπόλοιπο βρίσκεται εκτός του συστήματος του πορώδους.

Όπως και στην περίπτωση των σύνθετων με ευτηκτικό LiCa, η ένταση που καταγράφεται για το σήμα του υδρογόνου από το φασματογράφο μάζας είναι σημαντικά χαμηλότερη από ότι για το καθαρό ευτηκτικό μείγμα υποδηλώνοντας ότι η ποσότητα του υδρογόνου που απελευθερώνεται από τα σύνθετα είναι μικρότερη. Από την ογκομετρική εκτίμηση της ποσότητας του υδρογόνου όμως προκύπτει ότι η ποσότητα του υδρογόνου που απελευθερώνεται από τα σύνθετα είναι στην πραγματικότητα υψηλότερη.



Σχήμα 5-47: Συγκριτική εικόνα της ποσότητας υδρογόνου που απελευθερώνεται από το ευτηκτικό μείγμα LiMg και τα σύνθετα με τις τρεις ανθρακικές μήτρες. Η οριζόντια γραμμή δείχνει τη θεωρητικά αναμενόμενη ποσότητα υδρογόνου.

Πίνακας 5-4: Συνοπτικά αποτελέσματα των τριών κύκλων αφυδρογόνωσης για το καθαρό LiMg και τα τρία σύνθετα. Οι τιμές σε παρένθεση είναι η ποσότητα υδρογόνου που απελευθερώνεται στον δεύτερο και τρίτο κύκλο ως ποσοστό του πρώτου.

Κύκλος αφυδρογόνωσης	B.2.1 Καθαρό LiMg	B.2.2 (άνθρακας Aerosil)	B.2.3 (άνθρακας CMK-3)	B.2.4 (άνθρακας CD)
1 ^{ος}	9.15% κ.β. ±0.69	10.69% κ.β. ±1.1	11.92% κ.β. ±1.1	14.68% κ.β. ±1.14
2 ^{ος}	5.46% κ.β. ±0.71 (60%)	5.51% κ.β. ±1.1 (52%)	4.93% κ.β. ±1.13 (41%)	5.48% κ.β. ±1.06 (37%)
3 ^{ος}	4.16% κ.β. ±0.72 (46%)	4.34% κ.β. ±1.1 (41%)	4.67% κ.β. ±1.1 (39%)	3.90% κ.β. ±1.08 (27%)

Η συνολική συγκριτική εικόνα των ποσοτήτων υδρογόνου που παράγεται από το ευτηκτικό μείγμα LiMg και τα τρία σύνθετα με τις ανθρακικές μήτρες παρουσιάζεται στο **Σχήμα 5-47** και τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον **Πίνακα 5-4**.

Το ευτηκτικό μείγμα LiMg δεν απελευθερώνει όση ποσότητα υδρογόνου αναμενόταν (14.6%κ.β.) ενώ στο δεύτερο και τρίτο κύκλο η ποσότητα μειώνεται σχεδόν με σταθερό ρυθμό. Το σύνθετο B.2.4 με ανθρακικό υλικό CD είναι το μοναδικό που αποδίδει ποσότητα υδρογόνου πολύ κοντά στην θεωρητικά αναμενόμενη ενώ τα σύνθετα B.2.2 (με άνθρακα ASLC) και B.2.3 (με άνθρακα CMK-3) δίνουν ενδιάμεσες αποδόσεις για την πρώτη αφυδρογόνωση.

Στον δεύτερο και τρίτο κύκλο αφυδρογόνωσης το ευτηκτικό LiMg και τα τρία σύνθετα αποδίδουν πρακτικά ίδιες ποσότητες υδρογόνου και η απόδοση ανά κύκλο μοιάζει να φθίνει με παρόμοιο ρυθμό, εκτός ίσως από την περίπτωση του σύνθετου με CMK-3, αλλά οι τρεις κύκλοι δεν είναι αρκετοί για να εξαχθεί ασφαλές συμπέρασμα.

Από τα αποτελέσματα των ογκομετρικών μετρήσεων είναι δυνατή η εξαγωγή κάποιων συμπερασμάτων για την επίδραση του άνθρακα στην πορεία αφυδρογόνωσης και την κυκλική ικανότητα αφυδρογόνωσης/υδρογόνωσης του ευτηκτικού μίγματος LiMg.

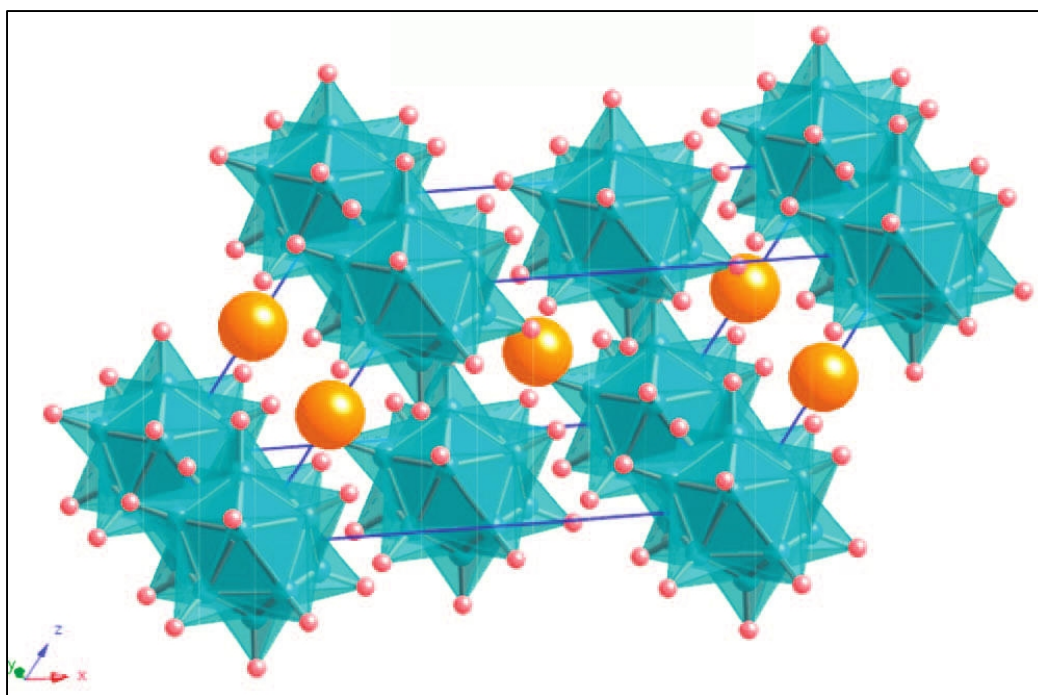
Αρχικά, ο άνθρακας έχει σημαντική καταλυτική επίδραση στην αφυδρογόνωση αλλά όχι με παρόμοιο τρόπο όπως στην περίπτωση του μίγματος LiCa. Η αναμενόμενη ποσότητα υδρογόνου που προβλέπεται από τις **Εξισώσεις 1.7** και **1.8** δεν υπερβαίνεται, ενώ οι ποσότητες υδρογόνου είναι οι ίδιες στον δεύτερο και τρίτο

κύκλο υποδηλώνοντας ότι τα προϊόντα της πρώτης αφυδρογόνωσης παραμένουν τα ίδια κατόπιν του πρώτου κύκλου, τόσο για το αρχικό μείγμα LiMg όσο και για τα σύνθετα υλικά.

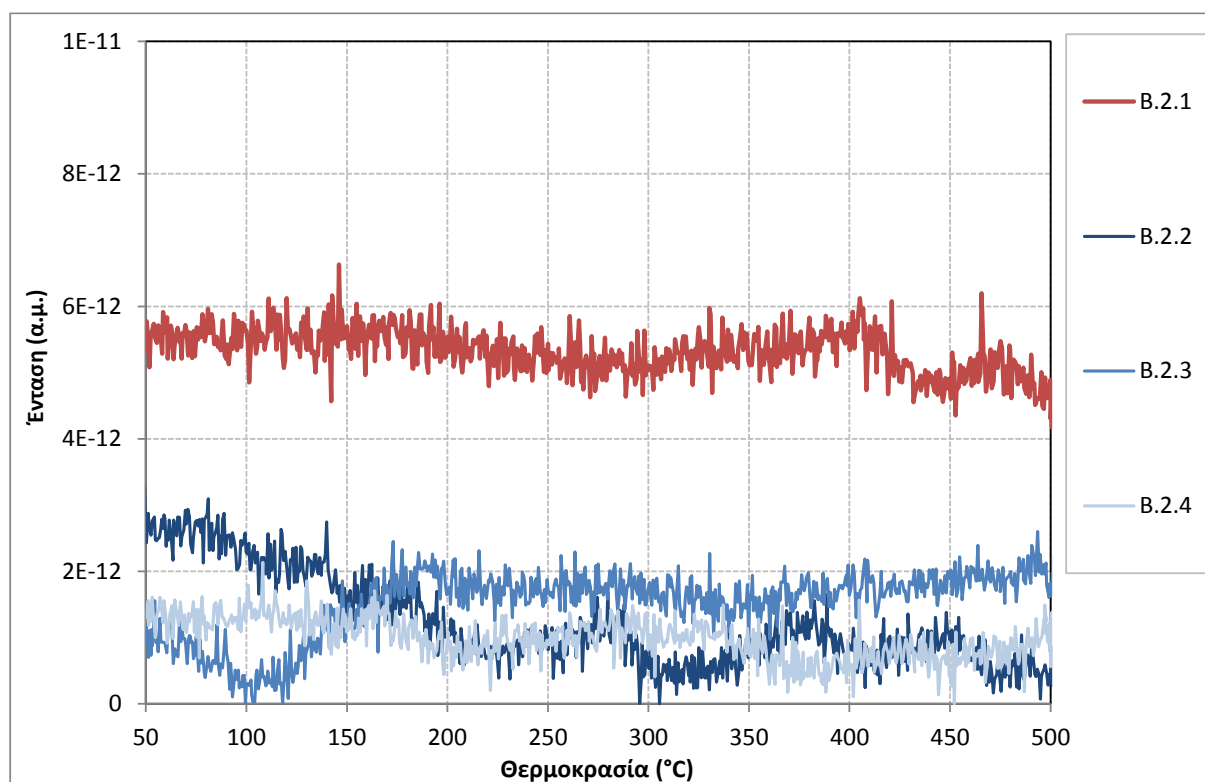
Η μείωση της απόδοσης του μείγματος LiMg με κάθε κύκλο μπορεί να αποδοθεί στο σχηματισμό ειδών τα οποία είναι πολύ σταθερά για να επανυδρογονωθούν (Li et al., 2013). Έχει αναφερθεί ότι το κύριο προϊόν της επανυδρογόνωσης του $Mg(BH_4)_2$ είναι το άμορφο $MgB_{12}H_{12}$ το οποίο δεν ανιχνεύεται με PXRD (Hwang et al., 2008), (Li et al., 2009) αλλά είναι και ένα από τα πιθανά προϊόντα της αφυδρογόνωσης (Ozolins et al., 2008) του βοροϋδριδίου ενώ έχει παρατηρηθεί και στο καθαρό LiMg και στην περίπτωση που βρίσκεται εμποτισμένο σε ανθρακικούς πόρους (Zhao-Karger et al., 2012). Παρουσία άνθρακα υπάρχει πιθανότητα δημιουργίας καρβιδίων όπως Li_2C_2 το οποίο έχει παρατηρηθεί στην αφυδρογόνωση του $LiBH_4$ παρουσία γραφενίου (Xu et al., 2013), νανοσωλήνων άνθρακα (Yu et al., 2007) αλλά και σε μεσοπορώδεις άνθρακες (Zhang et al., 2007).

Από τις ισόθερμες προσρόφησης αζώτου σε 77 K του δείγματος B.2.3 με άνθρακα CMK-3 πριν και μετά από τρεις κύκλους αφυδρογόνωσης/υδρογόνωσης προκύπτει ότι μόνο ένα μέρος του ευτηκτικού LiMg παραμένει μέσα στους πόρους, το οποίο αντιστοιχεί στο ~48% του αρχικού όγκου του πορώδους (ενώ είχε χρησιμοποιηθεί ποσότητα μείγματος LiMg επαρκής για να πληρωθεί το 65% του διαθέσιμου όγκου πόρων). Αυτή η παρατήρηση μπορεί να συνδέεται με τη φτωχή ικανότητα διαβροχής που παρουσιάζει το τήγμα μαγνησίου στον άνθρακα (Wu and Cheng, 2010), (Yu et al., 2017).

Σε κάθε περίπτωση, δεν σημειώνεται σημαντική διαφορά σε σχέση με το καθαρό μείγμα LiMg παρά το γεγονός ότι ένα μέρος του μείγματος παραμένει στο πορώδες. Με άλλα λόγια δεν διαπιστώνεται σημαντική επίδραση στην κυκλική ικανότητα αποθήκευσης του LiMg από τον εμποτισμό του στον άνθρακα. Όπως και στην περίπτωση του ευτηκτικού μείγματος LiCa, η παραγωγή διβορανίου ήταν εξαιρετικά χαμηλή, σύμφωνα με την ένταση του σήματος.



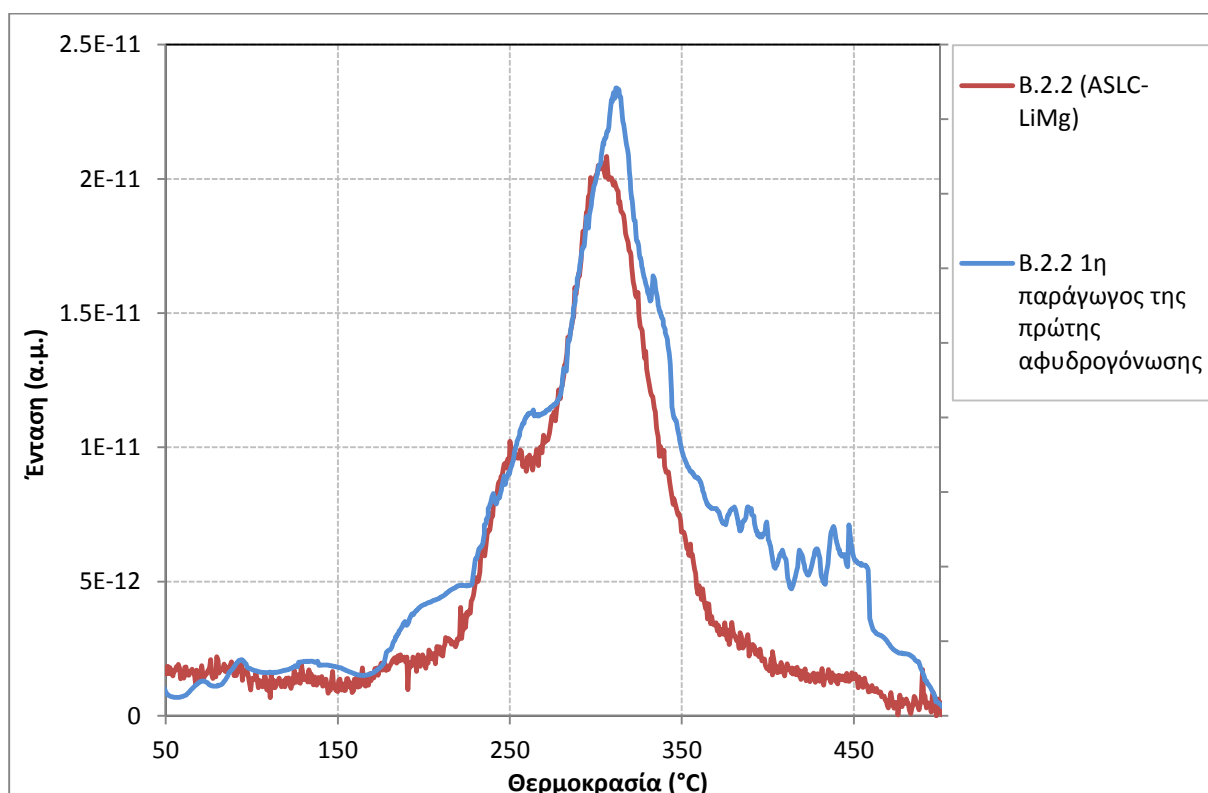
Σχήμα 5-48: Δομή του $MgB_{12}H_{12}$, οι πορτοκαλί σφαίρες είναι άτομα Mg. Προσαρμοσμένο από (Ozolins et al., 2009).



Σχήμα 5-49: Προφίλ TPD-MS από το ευτηκτικό LiMg και τα σύνθετα με τρεις ανθρακικές μήτρες για το σήμα $m/z=26$ (διβωράνιο).

Το σήμα είναι πιο χαμηλό για τα σύνθετα σε σχέση με το αρχικό ευτηκτικό μείγμα LiMg, όπως έχει αναφερθεί και στη βιβλιογραφία (Zhao-Karger et al., 2012). Καθώς

όμως διαπιστώθηκαν διαφορές στην ένταση του ρεύματος ιονισμού ανάμεσα στο αρχικό ευτηκτικό μείγμα LiMg και τα σύνθετα στην περίπτωση του σήματος υδρογόνου, οι οποίες δεν οφείλονταν σε μειωμένη παραγωγή, δεν θα ήταν ασφαλές να εξαχθεί συμπέρασμα επί της βάσης της μέτρησης TPD-MS και μόνο. Οι εντάσεις των σημάτων είναι εν γένει πολύ χαμηλές και δεν αυξομειώνονται σύμφωνα με τις καμπύλες παραγωγής υδρογόνου, επομένως δεν ακολουθούν την πορεία της αντίδρασης. Ενδεικτικά στο Σχήμα 5-50 γίνεται σύγκριση του σήματος υδρογόνου όπως καταγράφηκε κατά τη διάρκεια μέτρησης TPD-MS για το B.2.2 (ASLC-LiMg) με την πρώτη παράγωγο της πίεσης ως προς τη θερμοκρασία για τον πρώτο κύκλο αφυδρογόνωσης κατά τη διάρκεια των πειραμάτων στην ογκομετρική συσκευή. Από την πολύ καλή συμφωνία των δεδομένων συμπεραίνουμε ότι η αύξηση της πίεσης που μετράται στην ογκομετρική συσκευή προέρχεται από το υδρογόνο και όχι από την απελευθέρωση άλλων αερίων.



Σχήμα 5-50: Σήμα υδρογόνου του δείγματος B.2.2 από την τεχνική TPD-MS σε σύγκριση με την πρώτη παράγωγο της πίεσης ως προς τη θερμοκρασία από την πρώτη αφυδρογόνωση στην ογκομετρική συσκευή.

5.5 Γενικές παρατηρήσεις από τη μελέτη εμποτισμού υδριδίων με χρήση ευτηκτικών μειγμάτων

Η μελέτη των δύο ευτηκτικών μειγμάτων επιβεβαιώνουν το φαινόμενο της αμοιβαίας αποσταθεροποίησης καθώς παρατηρήθηκε βελτιωμένη κινητική αφυδρογόνωσης στις μετρήσεις TPD-MS σε σχέση με τα μεμονωμένα βοροϋδρίδια από τα οποία προήλθαν. Κατά την παρασκευή των σύνθετων υλικών, ο άνθρακας CMK-3 έδωσε συστηματικές ενδείξεις επιτυχημένου εμποτισμού και με τα δύο ευτηκτικά μείγματα σε αντίθεση με τον άνθρακα ASLC στον οποίο δεν ροφάται όλη η ποσότητα του τήγματος. Ο εμποτισμός αναμένεται να είναι πιο εύκολος στην περίπτωση των μικρότερων πόρων (Jongh and Eggenhuisen, 2013) καθώς η αποτελεσματική διαβροχή της ανθρακικής επιφάνειας ευνοείται από πιο ισχυρές αλληλεπιδράσεις με το μείγμα βοροϋδριδίων.

Σε κάθε περίπτωση η παρουσία της ανθρακικής μήτρας δρα καταλυτικά στην απελευθέρωση υδρογόνου, με διαφορετικό όμως τρόπο για το εκάστοτε ευτηκτικό μείγμα. Και για τα δύο ευτηκτικά μείγματα φαίνεται να υπάρχει σαφής σχέση ανάμεσα στην ειδική επιφάνεια του άνθρακα και στη μείωση της θερμοκρασίας όπου παρατηρείται η απελευθέρωση του υδρογόνου. Η σχέση αυτή δεν παρατηρείται κατά την εκτίμηση της ποσότητας του υδρογόνου που απελευθερώνεται με ογκομετρικές μετρήσεις, καθώς στην περίπτωση του μείγματος LiCa όλα τα σύνθετα δείγματα συμπεριφέρονται με ίδιο τρόπο ενώ στην περίπτωση του LiMg δεν προκύπτει σαφής συσχέτιση.

Με την τεχνική της θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης (TPD-MS) δεν είναι δυνατό να διευκρινιστεί η διαφορετική συμπεριφορά των δειγμάτων φυσικής ανάμειξης και των δειγμάτων που έχουν υποστεί τήξη. Για το λόγο αυτό δεν ήταν εύκολο να διαχωρισθεί η επίδραση του νανοπεριορισμού από την καταλυτική δράση του άνθρακα, τουλάχιστον στην περίπτωση των πιο επιτυχημένων δειγμάτων με βάση τον άνθρακα CMK-3. Λόγω της αργής θέρμανσης που χρησιμοποιείται κατά τη διάρκεια των αντίστοιχων μετρήσεων, το δείγμα φυσικής ανάμειξης έχει χρόνο να μετασχηματιστεί στο αντίστοιχο σύνθετο που έχει υποστεί τήξη. Το τελικό αποτέλεσμα δεν είναι το ίδιο σε όλα τα σύνθετα, καθώς απουσιάζει το back-pressure, όπως π.χ. παρατηρείται στο δείγμα με LiMg και άνθρακα CMK-3 (B.2.3) όπου το δείγμα φυσικής ανάμειξης παρόλο που δείχνει τήξη του LiMg, δεν ακολουθεί σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες την πορεία του σύνθετου που έχει υποστεί τήξη.

Οι ισόθερμες προσρόφησης αζώτου σε 77K κατόπιν τριών κύκλων αφυδρογόνωσης/υδρογόνωσης δείχνουν ότι τα ευτηκτικά μείγματα συμπεριφέρονται με διαφορετικό τρόπο. Το ευτηκτικό μείγμα LiCa ροφάται πιο ισχυρά στους πόρους του άνθρακα CMK-3 καταλαμβάνοντας μεγαλύτερους μεσοπόρους όπως φαίνεται από τη μεταβολή στο σχήμα της ισοθέρμου (βλ. Σχήμα 5-19). Στο σύνθετο με άνθρακα ASLC δεν παρατηρείται αντίστοιχη μεταβολή.

Για το σύνθετο με LiMg ο ελεύθερος όγκος των ανθρακικών μητρών αυξάνεται μετά από την κυκλική αφυδρογόνωση/υδρογόνωση το οποίο είναι ένδειξη ότι υπάρχει διαχωρισμός φάσεων των υλικών, ήτοι οι φάσεις που παράγονται από την αφυδρογόνωση και την υδρογόνωση τείνουν να διαχωρίζονται από την ανθρακική μήτρα. Θεωρούμε ότι αυτός είναι ο λόγος για τον οποίο τα σύνθετα συμπεριφέρονται όμοια με το καθαρό ευτηκτικό στον δεύτερο και τρίτο κύκλο.

Από τη βιβλιογραφία δεν είναι γνωστή κάποια σχετική μελέτη η οποία να παρουσιάζει τις μεταβολές στις ισόθερμες ρόφησης πριν και μετά από την κυκλική αφυδρογόνωση/υδρογόνωση ώστε να υπάρχει κάποιο μέτρο σύγκρισης.

Τέλος, η παραγωγή διβορανίου είναι αμελητέα σε όλα τα δείγματα που μετρήθηκαν και δεν είναι σαφές αν επηρεάζεται από την παρουσία του άνθρακα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6. Συμπεράσματα / Προοπτικές

6.1 Συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία παρουσιάστηκαν τα αποτελέσματα της σύνθεσης, του χαρακτηρισμού και της αποτίμησης σύνθετων υλικών βασισμένων σε πορώδη ανθρακικά υλικά και σύμπλοκα βοροϋδρίδια (όπως NaBH_4 , $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$, $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ και LiBH_4) ή ευτηκτικά μείγματα αυτών ($\text{LiBH}_4 - \text{Ca}(\text{BH}_4)_2$, $\text{LiBH}_4 - \text{Mg}(\text{BH}_4)_2$). Βασικός σκοπός ήταν η συστηματική διερεύνηση της επίδρασης της ανθρακικής μήτρας και χρησιμοποιήθηκαν ανθρακικές μήτρες με διαφορετικά μεγέθη πόρων. Χρησιμοποιήθηκαν εμπορικά διαθέσιμα ανθρακικά υλικά (Calgon carbon, Carbon aerogel και Carbon Disks) και παρασκευάστηκαν ανθρακικά υλικά τα οποία περιγράφονται στη βιβλιογραφία (CMK-1, CMK-3) ενώ έγινε και ο σχεδιασμός και η σύνθεση ενός νέου μεσοπορώδους ανθρακικού υλικού (Aerosil carbon). Οι συνθέσεις των σύνθετων έγιναν με εμπότισμό των βοροϋδριδίων και ευτηκτικών μειγμάτων με χρήση α) υγρών διαλυτών (υγροποιημένη αμμωνία και άνυδρη αιθυλενοδιαμίνη) και β) μέσω τήγματος βοροϋδριδίων. Για την παρασκευή των σύνθετων υλικών και για τον χαρακτηρισμό τους σχεδιάστηκαν και κατασκευάστηκαν κατάλληλες διατάξεις και συσκευές.

Η συνθετική οδός με χρήση υγροποιημένης αμμωνίας αποδείχθηκε ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον επιτυχημένο εμπότισμό βοροϋδριδίων σε ανθρακικές μήτρες με υψηλό ποσοστό πλήρωσης του πορώδους και υψηλές επιδόσεις σε υδρογόνο με παράλληλη επίτευξη χαμηλότερων θερμοκρασιών απόδοσης υδρογόνου σε σχέση με τα καθαρά βοροϋδρίδια, όπως φαίνεται για παράδειγμα από το σύνθετο υλικό άνθρακα CMK-3 και $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$, (δείγμα A.2.6, παράγραφος 4.2.2) ενώ είναι δυνατή και η προσθήκη καταλύτη για παράδειγμα TiCl_3 (δείγμα A.2.7, παράγραφος 4.2.2). Το κάθε βοροϋδρίδιο το οποίο χρησιμοποιήθηκε οδηγεί σε σύνθετα τα οποία έχουν διαφορετική συμπεριφορά ως προς τη πορεία αφυδρογόνωσης ακόμα και με χρήση της ίδιας ανθρακικής μήτρας.

Η αμμωνία αποδείχθηκε ότι τείνει να δημιουργεί σύμπλοκα με τα βοροϋδρίδια στις πειραματικές συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν γεγονός το οποίο αποβαίνει προβληματικό σε κάποιες περιπτώσεις όπως στην περίπτωση του δείγματος A.4.3 (παράγραφος 4.4.2) με άνθρακα CMK-3 και LiBH_4 καθώς η αμμωνία τείνει να βρίσκεται στα προϊόντα της θερμικής διάσπασης του βοροϋδριδίου. Ταυτόχρονα, η

συμπεριφορά της φάσης που εμποτίζεται είναι τουλάχιστον εν μέρει δυνατό να ελεγχθεί με κατάλληλη επιλογή της ανθρακικής μήτρας, όπως δείχτηκε ότι συμβαίνει με το αντίστοιχο σύνθετο υλικό άνθρακα CMK-1 (δείγμα A.4.4, παράγραφος 4.4.2), όπου το διαφορετικό μέγεθος των πόρων εμποδίζει την παραγωγή αμμωνίας καθ' όλη τη διάρκεια της θέρμανσης.

Οι απόπειρες παρασκευής σύνθετων υλικών με διαλύτη αιθυλενοδιαμίνη δεν έδωσαν ικανοποιητικά αποτελέσματα σε συνδυασμό με οποιοδήποτε βοροϋδρίδιο ή ανθρακική μήτρα υποδεικνύοντας ότι δεν είναι εφικτή η χρήση της ως διαλύτη για εμποτισμό των συστημάτων που δοκιμάστηκαν.

Διαπιστώθηκε ότι το ποσοστό πλήρωσης του πορώδους παίζει σημαντικό ρόλο στη τελική συμπεριφορά του σύνθετου υλικού, όπως προκύπτει από τις σειρές πειραμάτων με $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ και $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ (4.2.2.3 και 4.3.1.3). Εν γένει, τα χαμηλότερα ποσοστά πλήρωσης (π.χ. 20%) τείνουν να δίνουν σύνθετα υλικά με δυσανάλογα χαμηλές αποδόσεις σε υδρογόνο σε σχέση με τα σύνθετα υλικά με υψηλότερο ποσοστό πλήρωσης. Οι αιτίες για αυτό μπορεί να συνδέονται με κάποιο σταθερό υπόβαθρο επιμόλυνσης κατά την παρασκευή, χειρισμό, αποθήκευση ή χαρακτηρισμό των σύνθετων υλικών, το αποτέλεσμα του οποίου τείνει να είναι πιο προφανές στα σύνθετα υλικά που περιέχουν μικρές ποσότητες βοροϋδριδίων.

Συνολικά, παρατηρείται ότι οι μήτρες με μέγεθος πόρων $>5\text{nm}$ επιδρούν λιγότερο στην πορεία αφυδρογόνωσης των σύνθετων υλικών ενώ τα αποτελέσματα των σύνθετων υλικών με άνθρακα Calgon ορίζουν το κάτω άκρο του εύρους των μεγεθών πόρων τα οποία είναι δυνατό να χρησιμοποιηθούν με τη συνθετική πορεία με χρήση υγροποιημένης αμμωνίας καθώς η ποσότητα του βοροϋδριδίου που είναι δυνατό να ροφηθεί είναι κατ' ανάγκη χαμηλή με αποτέλεσμα χαμηλές αποδόσεις σε υδρογόνο. Τα ιδανικότερα αποτελέσματα επιτυχημένου εμποτισμού και αποδόσεων σε υδρογόνο προέκυψαν με τη χρήση των ανθράκων CMK-3 και CMK-1, ήτοι το μέγεθος πόρων από 3.5-5nm είναι η περιοχή στην οποία λαμβάνονται τα βέλτιστα αποτελέσματα με την συνθετική τεχνική που μελετήθηκε.

Η συνθετική πορεία με χρήση τήγματος επιτρέπει να αποφευχθούν οι υγροί διαλύτες και η πιθανότητα συμπλοκοποίησης ή αντίδρασης του βοροϋδριδίου με αυτούς, επιτρέποντάς την εξαγωγή πιο ασφαλών συμπερασμάτων για την επίδραση του εμποτισμού και της ανθρακικής μήτρας. Συγκεκριμένα, γίνεται σαφές ότι το

μικρότερο μέγεθος πόρων του άνθρακα CMK-3 σε σχέση με την ευρεία κατανομή του άνθρακα ASLC είναι σημαντικός παράγοντας για επιτυχή εμποτισμό.

Για τα ευτηκτικά μείγματα LiCa και LiMg, προκύπτει ότι οι ανθρακικές μήτρες που διαθέτουν πορώδες επιδρούν πιο ισχυρά στην πορεία αφυδρογόνωσης του ευτηκτικού μείγματος δίνοντας χαμηλότερες θερμοκρασίες αφυδρογόνωσης. Ο επιτυχής εμποτισμός των μειγμάτων, όπως παρατηρείται στην περίπτωση του άνθρακα CMK-3 σε σχέση με τον άνθρακα ASLC δεν επιδρά δραματικά στην κινητική αφυδρογόνωσης, όπως αξιολογείται από τις μετρήσεις TPD-MS.

Επίσης, από τις ογκομετρικές εκτιμήσεις της ποσότητας του υδρογόνου που παράγεται προκύπτει με σαφήνεια ότι οι ανθρακικές μήτρες, ανεξαρτήτως μεγέθους πόρων, δρουν καταλυτικά μεταβάλλοντας την πορεία των αντιδράσεων αφυδρογόνωσης, με αποτέλεσμα την παραγωγή πολύ υψηλότερης ποσότητας υδρογόνου από το αναμενόμενο στην περίπτωση των σύνθετων υλικών με LiCa, και τη σημαντική βελτίωση της όπως στην περίπτωση των σύνθετων υλικών με LiMg.

Ο συνδυασμός αυτών των δύο δεδομένων καθιστά σαφές ότι σημαντικότερο ρόλο παίζει η ειδική επιφάνεια του άνθρακα στη διαδικασία αφυδρογόνωσης, όπως αυτή προκύπτει από τις μετρήσεις TPD-MS.

Η ευνοϊκή επίδραση της ανθρακικής μήτρας δεν εκτείνεται στη κυκλική αφυδρογόνωση και επανυδρογόνωση, αντίθετα η επιτάχυνση της κινητικής αφυδρογόνωσης επιδρά αρνητικά στην ικανότητα επανυδρογόνωσης των ευτηκτικών μειγμάτων, τουλάχιστον στις πειραματικές συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν.

Για τα σύνθετα υλικά με LiCa, η παρουσία του ανθρακικού υλικού δυσχεραίνει την επανυδρογόνωση ενώ στα σύνθετα υλικά με LiMg οι μεταβολές είναι πιθανώς πολύ μικρές για να είναι δυνατό να χαρακτηριστούν με τρεις κύκλους αφυδρογόνωσης. Το σίγουρο είναι ότι σε κάθε περίπτωση δεν αποφεύγεται η παραγωγή των ειδών που δεσμεύουν ανεπίστρεπτα το υδρογόνο.

Συνολικά, η εργασία πέτυχε τους στόχους της όπως αυτοί περιγράφονται στην παράγραφο 1.10, με τον επιτυχή σχεδιασμό και παρασκευή κατάλληλων ανθρακικών μητρών, τη μελέτη διαφορετικών τεχνικών για την παρασκευή των σύνθετων υλικών και την αποτίμηση αυτών ως προς την αξιοποίησή τους ως υλικά αποθήκευσης υδρογόνου.

6.2 Προοπτικές

Στον χαρακτηρισμό κάποιων σύνθετων υλικών έγινε σαφές ότι με τις διαθέσιμες τεχνικές δεν ήταν εύκολο να διευκρινιστούν τα ακριβή αίτια κάποιων συμπεριφορών, όπως για παράδειγμα η συμπεριφορά των σύνθετων υλικών με προοδευτικά αυξανόμενο ποσοστό φόρτωσης του πορώδους, όπου η συμπεριφορά της αφυδρογόνωσης γίνεται πιο πολύπλοκη με αυξανόμενη φόρτιση. Οι κορυφές που εμφανίζονται στα προφίλ TPD-MS αναπαριστούν διαφορετικά στάδια στην πορεία της αφυδρογόνωσης αλλά οι κορυφές δεν διαχωρίζονται πάντα με σαφήνεια διότι για παράδειγμα επικαλύπτονται από τα σήματα που ανήκουν στο προηγούμενο βήμα. Σε αυτή την περίπτωση θα ήταν χρήσιμο να χρησιμοποιηθεί παράλληλα η τεχνική της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (Differential scanning calorimetry, DSC) με την οποία είναι δυνατό (Nielsen et al., 2010), (Sun, Liu, Jia, et al., 2012) να διαχωριστούν τα διαφορετικά φαινόμενα που συμβαίνουν κατά τη διαδικασία της θερμικής διάσπασης των βοροϋδριδίων τόσο σε καθαρή όσο και σε εμποτισμένη μορφή. Επίσης, η τεχνική μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να επιβεβαιωθεί η ποσότητα του βοροϋδριδίου που βρίσκεται εμποτισμένη.

Κατά δεύτερον, θα ήταν χρήσιμο να χρησιμοποιηθεί η τεχνική του πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού στερεάς κατάστασης (solid-state Nuclear Magnetic Resonance, NMR) η οποία μπορεί να δώσει ποσοτικές πληροφορίες για τις φάσεις που βρίσκονται εμποτισμένες (Callini, Atakli, et al., 2016) αλλά και άλλες πληροφορίες για αυτές τις δομές (Callini, Aguey-Zinsou, et al., 2016), όπως η παρουσία των ειδών που περιέχουν το ανιόν $[B_{12}H_{12}]^{2-}$.

Τα πιο πολλά υποσχόμενα αποτελέσματα προέκυψαν από τον εμποτισμό των $LiBH_4$ και $Ca(BH_4)_2$ σε ανθρακικές μήτρες με μέγεθος πόρων από 3.5-5nm υποδεικνύοντας τα πιο ενδιαφέροντα συστήματα για τη συνέχιση της μελέτης των συγκεκριμένων συστημάτων, όπως άλλα συστήματα σύμπλοκων υδριδίων και ανθρακικών μητρών, ενώ υπάρχουν αρκετοί μη-πρωτικοί διαλύτες οι οποίοι θα μπορούσαν να δοκιμαστούν.

Στην περίπτωση των ευτηκτικών μειγμάτων επίσης, θα ήταν πολύ ενδιαφέρον να διευκρινιστεί ο μηχανισμός που ευθύνεται για τη συμπεριφορά των διαφορετικών ανθρακικών μητρών, κυρίως όσον αφορά την επίδρασή τους στην κυκλική αφυδρογόνωση/υδρογόνωση.

Τα συστήματα που μελετήθηκαν έχουν αποδειχτεί ενεργό πεδίο έρευνας για εφαρμογές αποθήκευσης υδρογόνου (Paskevicius et al., 2017), (Wang, Lin, et al., 2016), (Rusman and Dahari, 2016) ενώ η συσσωρευμένη εμπειρία από τη μελέτη τους έχει οδηγήσει σε νέα πεδία όπου αυτά μπορούν να αξιοποιηθούν με αξιόλογα αποτελέσματα όπως στην σύνθεση ηλεκτρολυτών για μπαταρίες βασισμένες στο LiBH_4 (Lai et al., 2015), (Blanchard et al., 2015) και στο $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ (Zavorotynska et al., 2016).

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1 - ΠΛΗΡΕΣ ΚΕΙΜΕΝΟ ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΩΝ

Δημοσίευση 1

Ampoumogli, A.; Steriotis, T.; Trikalitis, P.; Giasafaki, D.; Bardaji, E. G.; Fichtner, M. & Charalambopoulou, G.

“Nanostructured composites of mesoporous carbons and boranates as hydrogen storage materials.”

Journal of Alloys and Compounds (2011) 509, Supplement 2, S705 - S708

Δημοσίευση 2

Ampoumogli, A.; Steriotis, T.; Trikalitis, P.; Bardaji, E. G.; Fichtner, M.; Stubos, A. & Charalambopoulou, G.

“Synthesis and characterisation of a mesoporous carbon/calcium borohydride nanocomposite for hydrogen storage.”

International Journal of Hydrogen Energy (2012) 37, 16631 - 16635

Δημοσίευση 3

Ampoumogli, A.; Charalambopoulou, G.; Javadian, P.; Richter, B.; Jensen, T. R. & Steriotis, T.

“Hydrogen desorption and cycling properties of composites based on mesoporous carbons and a LiBH_4 - $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ eutectic mixture.”

Journal of Alloys and Compounds (2015) 645, S480-S484



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Alloys and Compounds

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jallcom

Nanostructured composites of mesoporous carbons and boranates as hydrogen storage materials

A. Ampoumogli^a, Th. Steriotis^a, P. Trikalitis^b, D. Giasafaki^{a,c}, E. Gil Bardaji^d,
M. Fichtner^d, G. Charalambopoulou^{a,*}

^a National Center for Scientific Research "Demokritos", 15310 Ag. Paraskevi Attikis, Greece

^b Department of Chemistry, University of Crete, P.O. Box 1470, 71409 Heraklion, Crete, Greece

^c Department of Materials Science and Engineering, University of Ioannina, 45110 Ioannina, Greece

^d Institute of Nanotechnology, Karlsruhe Institute of Technology (KIT), Postfach 3640, 76021 Karlsruhe, Germany

ARTICLE INFO

Article history:

Received 11 August 2010

Received in revised form

30 September 2010

Accepted 19 October 2010

Available online 30 October 2010

Keywords:

Hydrogen storage

Complex hydrides

Nanostructured materials

Composite materials

Nanoconfinement

Thermal analysis

ABSTRACT

Nanoconfinement of hydride compounds is receiving considerable attention as an effective method to alleviate the unfavourable thermodynamic properties of complex hydrides hindering their technological application in hydrogen storage. In this work wet-chemistry routes are employed for the incorporation of NaBH₄ and Mg(BH₄)₂ particles in the porous network of an ordered mesoporous carbon scaffold offering uniform pores with a primary size of 3.5 nm, high surface area and large pore volume. The successful in all cases confinement of the two hydrides leads clearly to a noticeable improvement of their thermal decomposition properties, supporting the direct correlation between particle size and hydrogen delivery performance.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Complex metal hydrides with high hydrogen content such as boranates (>10 wt% H) are being extensively studied as potential hydrogen storage systems. Nevertheless they still cannot offer technically viable solutions due to their unfavorable kinetic and thermodynamic properties including high thermal stability, slow desorption/absorption kinetics and irreversibility upon cycling resulting from the multi-step reactions and/or formation of by-products during their decomposition [1,2].

Different approaches (formation of hydride mixtures and/or doping with catalysts, high energy or reactive ball milling etc.) have been explored and significant progress has been achieved on tuning the above characteristics, however it has not been yet possible to overcome all limitations and further improvements are necessary. Nanoengineering, targeting to the dramatic decrease of the particle size of hydride materials is currently considered an attractive and promising strategy towards accelerated and enhanced hydrogen discharge/loading, decreased decompo-

sition temperatures and minimised release of by-products. More specifically, it is now well understood that downsizing of hydride phases to the nanoscale leads among others to improved desorption behaviour [3], since such particles in general possess markedly different properties (enhanced surface interactions, faster kinetics, increased number of defects, modified phase transformations) from the respective bulk materials. Metal hydride nanodomains are usually prepared by high-energy ball milling without, however, attaining accurate control of the produced particle sizes [4]. At the same time, mechanically processed hydrides are in a metastable state favouring agglomeration and sintering effects. Quite recently, nanoconfinement, based on the incorporation of hydrides within the pore system of an inert (most commonly carbonaceous) matrix (scaffold), has emerged as a facile pathway to preserve the dimensions of nanosized hydrides and thus modify effectively the dehydrogenation reaction [5]. Several experimental and theoretical studies on such nanoconfined systems have indeed exhibited reduced dehydrogenation temperatures but also improved desorption kinetics [6,7]. Faster dehydrogenation rates, lower hydrogen desorption activation energies/temperatures and increased cycling capacities have in general been obtained from the infiltration of various hydrides such as NaAlH₄, MgH₂, LiBH₄ and Mg(BH₄)₂ in various microporous and mesoporous scaffolds

* Corresponding author. Tel.: +30 210 6503404, fax: +30 210 6525004.
E-mail address: gchar@chem.demokritos.gr (G. Charalambopoulou).

including activated carbon, carbon nanotubes/nanofibers, and carbon aerogels [2,7–10]. These encouraging results have comprised the basis of extensive research focusing on the effect of diverse parameters such as the pore and surface properties of the scaffold, the available gas diffusion paths, the interplay between the porous matrix and the confined hydride, the weight penalties, etc.

In this work we present a facile process for the preparation of hydride–carbon composites based on NaBH_4 and $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$. Taking into account that hydrides infiltration/impregnation is expected to be facilitated by porous scaffolds with controlled pore size but also high surface area and pore volume, we have emphasized on the usage of ordered mesoporous carbons referred to as CMK-3 [11]. This material consists of uniformly sized, interconnected carbon rods arranged in a hexagonal pattern as it is prepared through a nanocasting technique using as template the SBA-15 ordered mesoporous silica. CMK-3 carbons can be considered quite advantageous hydride hosts as: (a) they have a narrow mesopore size distribution centered between 3–5 nm as well as micropores on the mesopores walls, matching the desired size of efficiently dispersed hydride nanoparticles, (b) they exhibit high specific surface areas ($>1000 \text{ m}^2/\text{g}$) due to micropores and large pore volumes ($>1 \text{ cm}^3/\text{g}$) due to mesopores, exceeding those offered by the typical carbon scaffolds used so far, (c) they exhibit strong confinement effects (due to micropores) but easy access to the pore system (due to mesopores) and (d) their porosity (i.e. pore size and pore size distribution), morphology and textural properties can be easily tailored by appropriately adjusting the synthesis conditions.

The $\text{NaBH}_4/\text{CMK-3}$ and $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2/\text{CMK-3}$ composites were prepared by a wet impregnation route using liquid NH_3 on the basis of its aprotic nature as well as the high solubility of both hydrides (e.g. 1.04 g/g at 25°C for NaBH_4) [12,13].

2. Materials and methods

2.1. Carbon scaffolds

The CMK-3 ordered mesoporous carbon samples were produced through a standard nanocasting route [14]: a certain amount of the large pore 2-D hexagonal SBA-15 silica (Claytec Inc., USA) was loaded twice with a carbon source (sucrose solution containing sulfuric acid as catalyst), carbonized at 900°C , and then treated with HF in order to remove the siliceous template and thus enable the formation of a porous carbon with a “negative” replica structure. Prior to use, the as produced CMK-3 carbon was again calcined at 700°C under Ar for approximately 12 h, in order to remove the surface active groups that could interfere with the nanoconfined hydride.

2.2. Complex hydrides

NaBH_4 was purchased from Sigma–Aldrich Co., while $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ was synthesised from magnesium hydride and triethylamine borane complex as described elsewhere [15].

2.3. Carbon/hydride nanocomposites

NaBH_4 and $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ were infiltrated in the pores of the CMK-3 carbon through a wet impregnation route using liquid NH_3 . A special Schlenk line was devised to allow the liquefaction of the ammonia in a (double-wall) vessel directly over the reaction flask containing appropriate amounts of the hydrides (25 mg of NaBH_4 or 70 mg of $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$) and the carbon (100 mg). Air and moisture were removed from the system by purging N_2 . Subsequently the double-wall vessel was loaded with a dry ice/acetone mixture, the reaction flask was immersed in a dry ice/acetone bath and the N_2 stream was replaced by a mixture of N_2 and NH_3 (99.999%). Anhydrous NH_3 was liquefied upon contact with the cooled inner surface of the double-wall vessel and started to drip into the carbon/hydride containing flask. NH_3 and N_2 were continuously fed in the system until about 50 ml of liquid NH_3 had been accumulated in the reaction container. The system was left overnight under stirring and N_2 flow to remove the ammonia excess. The produced composites were transferred under N_2 atmosphere to glass tubes which were then sealed. Based on the weight of the pure carbon and hydrides used, as well as the total pore volume of the carbon and the bulk densities of the hydrides, loading was roughly estimated around 20% and 40% (pore volume fractions) in the case of the NaBH_4 and $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ composites, respectively.

2.4. Characterisation

Transmission electron microscope (TEM) images were obtained from a high-resolution JEM-2100 instrument equipped with LaB_6 filament and operating at 200 kV using the LowDose procedure provided by the JEOL software, while the samples were continuously handled under inert atmosphere (glove box or flowing dry nitrogen). N_2 isotherms were measured at 77 K on a volumetric gas adsorption analyser (Autosorb-1MP, Quantachrome). Thermal desorption measurements coupled with in-situ mass spectrometry (TPD/MS) were carried out on a home-made experimental setup, comprising of a quartz sample cell (mounted on a furnace that can reach temperatures up to 700°C) connected through valves with a turbo pump and the inlet capillary of a quadrupole mass spectrometer (OmniStar GSD 301 O1, Pfeiffer). In all cases the samples (after short outgassing under high vacuum at room temperature) were connected to the mass spectrometer and heated to 650°C with a rate of $3^\circ\text{C}/\text{min}$ while recording the temporal profiles of ion currents (and temperature) for a series of m/z values corresponding to H_2 , NH_3 , H_2O , B_2H_6 and $(\text{BH})_3(\text{NH})_3$ fragments. Preparation and handling of samples was done in an argon-filled glove box.

3. Results and discussion

The successful synthesis and thus structural order of the CMK-3 scaffold was confirmed both by XRD patterns, depicting strong reflections of a 2-D hexagonal space group, and high resolution TEM images clearly illustrating the expected periodic hexagonal arrangement of the porous matrix. On the other hand, the pore analysis based on N_2 adsorption data at 77 K showed that the various CMK-3 batches produced are characterised by a narrow pore size distribution centered on a mean pore size of approximately 3.5 nm, surface areas of ca. $1500 \text{ m}^2/\text{g}$, and total pore volumes of ca. $1.5 \text{ cm}^3/\text{g}$.

In an attempt to qualitatively assess the effectiveness of the infiltration process, N_2 porosimetry was employed to investigate the influence of the hydride particles incorporation on the pore properties of the carbon support. The comparison of the N_2 sorption/desorption isotherms (volume sorbed per unit mass, V_s , versus relative pressure, p/p_0) at 77 K measured for all $\text{NaBH}_4/\text{CMK-3}$ and $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2/\text{CMK-3}$ composites against those of the pure carbon support demonstrates a significant reduction of the available surface area and pore volume after the impregnation with the hydride as shown in Fig. 1. It should be mentioned that the comparisons have been made on a carbon mass basis to exclude the reduction of surface areas and pore volumes due to the extra weight of the hydride. It is seen that the shape of the isotherm (and thus qualitatively the pore size distribution) is retained after infiltration, however a significant micropore volume loss is observed, indicating that infiltration occurs mainly in the micropores. In the $\text{NaBH}_4/\text{CMK-3}$ case illustrated in Fig. 1, the surface area decreased from 1520 to $980 \text{ m}^2/\text{g}$, while the total pore volume decreased from 1.49 to $1.15 \text{ cm}^3/\text{g}$. It should be mentioned that CMK-3 samples treated with NH_3 but without any hydride (i.e. blank samples) fully retain their surface areas and pore volumes. The notable and consistent change of the respective properties in different samples, as also reported in the literature (e.g. for LiBH_4 in a similar scaffold [16], NaAlH_4 in commercial porous carbon [17], $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ in activated carbon [6], etc.) indicates that in all cases the hydride particles have indeed penetrated the pore network and occupied a large fraction of the void space of the CMK-3 mesoporous carbon. An additional hint of the successful downsizing and confinement of the incorporated hydride grains in the nanoporous structure of the CMK-3 matrix was provided by TEM/EDS studies that were performed for the case of the $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2/\text{CMK-3}$ composites (Fig. 2); although no external hydride traces were visible using the transmission electron microscope, whereas the carbon scaffold appeared to preserve its structural integrity after infiltration, EDS analysis consistently revealed clear Mg signals that can only be associated with the pore-confined $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ particles.

The thermal properties of the composite systems were studied by thermal desorption-mass spectrometry experiments which

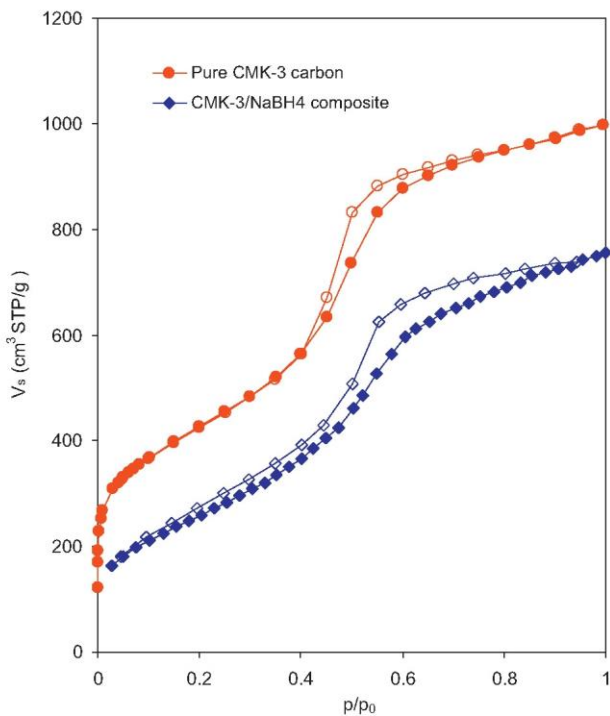


Fig. 1. N_2 sorption-desorption isotherms (77 K) on CMK-3 and CMK-3/NaBH₄ composite expressed as volume adsorbed per gram of carbon, V_s (closed symbols: adsorption, open symbols: desorption).

demonstrated the direct relation between nanosizing and hydrogen-discharging performance. In the case of the 20% NaBH₄/CMK-3 sample hydrogen release was seen to commence at a significantly lower temperature compared to the bulk material (Fig. 3). Most interestingly the decomposition profile of the confined hydride exhibits two distinct H₂ peaks at 235 °C and 380 °C, whereas bulk NaBH₄ shows practically no activity below approximately 500 °C.

A noticeable shift of the decomposition temperature was also observed in the case of the Mg(BH₄)₂/CMK-3 systems. As shown in Fig. 4 the onset of hydrogen gas evolution for the 40% Mg(BH₄)₂/CMK-3 sample is around 110 °C, reaching a maximum rate at around 200 °C. The hydrogen profile quenches by the time the sample reaches 350 °C, denoting the temperature at which the first desorption peak of bulk magnesium borohydride is observed. It should be, however, stressed that although hydrogen is the major decomposition product, a considerable quantity of NH₃ is also

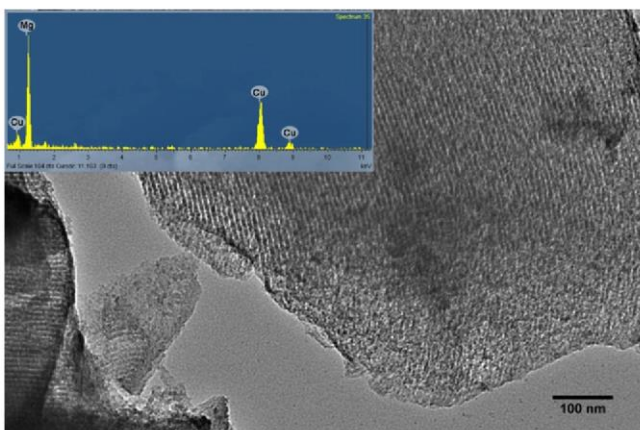


Fig. 2. TEM picture of CMK-3/Mg(BH₄)₂ composite. Inset: ED spectrum of the composite (x-axis: Energy/keV, y-axis: Counts – full scale: 164 counts).

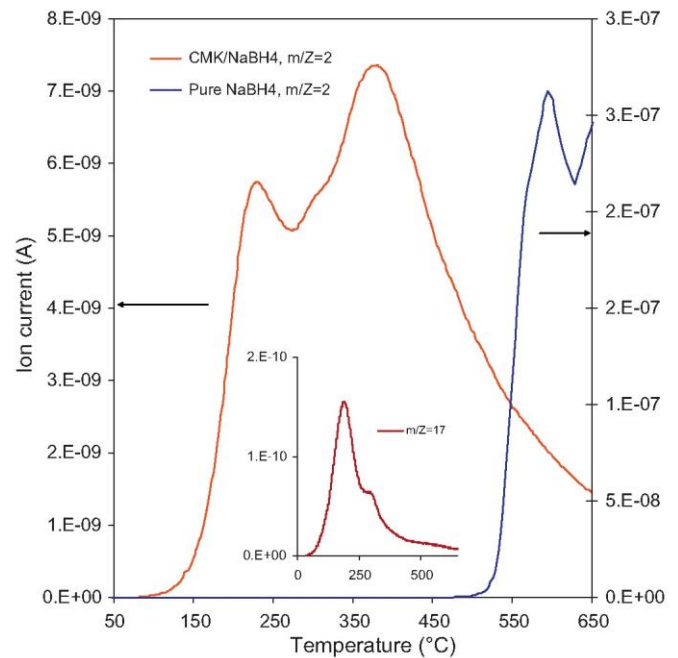


Fig. 3. TDS-MS profiles of hydrogen release from pure NaBH₄ and CMK-3/NaBH₄ composite (inset: NH₃ release from the composite).

detected (inset of Fig. 4). This is not surprising as based on previous reports Mg(BH₄)₂, when treated with ammonia at –70 °C, tends to form the hexaammine complex Mg(BH₄)₂·6NH₃ [18], the decomposition of which results to the evolution of NH₃ (already at around 80 °C) to afford Mg(BH₄)₂·2NH₃ (at around 120 °C). The decomposition of the latter is almost complete by 400 °C. On this ground we also performed control TPD/MS measurements on a Mg(BH₄)₂·6NH₃ (blank) sample, prepared by dissolving solely magnesium borohydride (and omitting the carbon) in liquid ammonia using the procedure described in Section 2.3. The obtained results

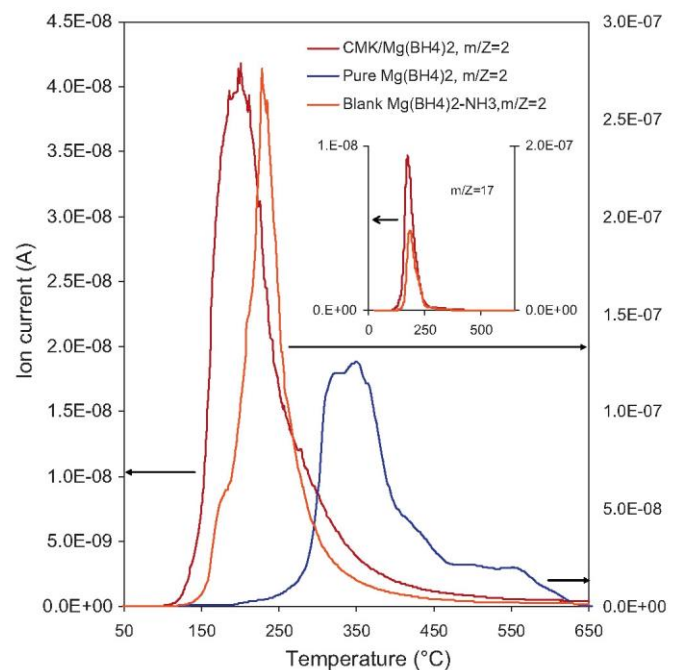


Fig. 4. TDS-MS profiles of hydrogen release from pure Mg(BH₄)₂, Mg(BH₄)₂·6NH₃ complex and CMK-3/Mg(BH₄)₂ composite (inset: NH₃ release from the complex and the composite).

(Fig. 4) verify the generation of NH_3 (which most likely also contributes to the signal of the produced H_2) from the non-confined sample and suggest that the NH_3 complex formation destabilises $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$. The confinement of the NH_3 complex in the CMK-3 pores produces further destabilization leading to decreased decomposition temperature. It should however be mentioned that the reversibility of the system might be questioned and should thus be further explored.

4. Conclusions

The structural and thermal properties of the developed nanocomposites based on the combination of NaBH_4 or $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ and an ordered mesoporous carbon matrix support the positive effect that nanosizing can have on the decomposition behaviour of the bulk hydride. The adopted synthesis protocols based on the dissolution of the hydrides in liquid ammonia enabled the nanoconfinement and the improvement of thermal properties of the hydrides particles, nevertheless further work is clearly necessary to address a number of issues such as the cyclability and reversibility of the system as well as the effect of ammonia complex formation and consequent ammonia release during the first decomposition cycle.

Acknowledgements

Partial funding by the EU project NANOHY (FP7 Grant Agreement 210092) is gratefully acknowledged.

References

- [1] S. Satyapal, J. Petrovic, C. Read, G. Thomas, G. Ordaz, *Catalysis Today* 120 (2007) 246–256.
- [2] J.J. Vajo, G.L. Olson, *Scr. Mater.* 56 (2007) 829–834.
- [3] M. Fichtner, *Nanotechnology* 20 (2009) 204009.
- [4] H.W. Brinks, B.C. Hauback, S.S. Srinivasan, C.M. Jensen, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 15780–15785.
- [5] H. Wu, *Chem. Phys. Chem.* 9 (2008) 2157–2162.
- [6] M. Fichtner, Z. Zhao-Karger, J. Hu, A. Roth, P. Weidler, *Nanotechnology* 20 (2009) 204029.
- [7] S. Zhang, A.F. Gross, S.L. Van Atta, M. Lopez, P. Liu, C.C. Ahn, J.J. Vajo, C.M. Jensen, *Nanotechnology* 20 (2009) 204027.
- [8] F. Schüth, B. Bogdanovic, M. Felderhoff, *Chem. Commun.* (2004) 2249–2258.
- [9] C.P. Baldé, B.P.C. Hereijgers, J.H. Bitter, K.P. de Jong, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (2006) 3501–3503.
- [10] A.F. Gross, J.J. Vajo, S.L. Van Atta, G.L. Olson, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 5651–5657.
- [11] R. Ryoo, S.H. Joo, M. Kruk, M. Jaroniec, *Adv. Mater.* 13 (2001) 677–681.
- [12] R.C. Wade, *United States Patent* 4404122 (1983).
- [13] H.C. Brown, E.J. Mead, B.C. Subba Rao, *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955) 6209–6213.
- [14] S. Jun, S.H. Joo, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, Z. Liu, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 10712–10713.
- [15] K. Chlopek, Ch. Frommen, A. Léon, O. Zabara, M. Fichtner, *J. Mater. Chem.* 17 (2007) 3496–3503.
- [16] X. Liu, D. Peaslee, C.Z. Jost, E.H. Majzoub, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 14036–14041.
- [17] J. Gao, Ph. Adelhelm, M.H.W. Verkuijlen, C. Rongeat, M. Herrich, P.J.M. van Bentum, O. Gutfleisch, A.P.M. Kentgens, K.P. de Jong, P.E. de Jongh, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 4675–4682.
- [18] G. Soloveichik, J.H. Her, P.W. Stephens, Y. Gao, J. Rijssenbeek, M. Andrus, J.-C. Zhao, *Inorg. Chem.* 47 (2008) 4290–4298.

Available online at www.sciencedirect.com

SciVerse ScienceDirect

journal homepage: www.elsevier.com/locate/he

Synthesis and characterisation of a mesoporous carbon/calcium borohydride nanocomposite for hydrogen storage

A. Ampoumogli^{a,b}, Th. Steriotis^a, P. Trikalitis^b, E. Gil Bardaji^c, M. Fichtner^c, A. Stubos^a, G. Charalambopoulou^{a,*}

^a National Center for Scientific Research “Demokritos”, 15341 Ag. Paraskevi Attikis, Greece

^b Department of Chemistry, University of Crete, P.O. Box 1470, 71409 Heraklion, Crete, Greece

^c Institute of Nanotechnology, Karlsruhe Institute of Technology (KIT), Postfach 3640, 76021 Karlsruhe, Germany

ARTICLE INFO

Article history:

Received 2 November 2011

Accepted 7 February 2012

Available online 8 March 2012

Keywords:

Hydrogen storage

Complex hydrides

Nanostructured materials

Composite materials

Nanoconfinement

ABSTRACT

Borohydrides with high hydrogen content are being extensively studied as potential hydrogen storage systems placing particular emphasis on upturning their unfavourable kinetic and thermodynamic properties which give rise to significantly high dehydrogenation temperatures and slow hydrogen release far away from the desired application window. In this work the encapsulation of $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ particles in the pores of a CMK-3 type ordered mesoporous carbon scaffold by wet chemistry routes, also employing the use of TiCl_3 as a catalyst, is shown to have a beneficial effect on the hydrogen desorption profile of the bulk hydride by shifting its decomposition to noticeable lower temperatures.

Copyright © 2012, Hydrogen Energy Publications, LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

“Renewable” hydrogen is being widely investigated as a future energy carrier in an effort to reduce green house gas emissions and replace energy production from fossil fuels whose availability is projected to steadily decline in the next few decades. The development of safe and efficient hydrogen storage technologies for mainly vehicular applications is key for the establishment of a hydrogen-based economy [1]. High pressure and liquid cryo-storage of hydrogen are not practical for mobile applications as a result of lower-than-required energy densities and safety considerations. In this context, significant effort is being devoted to solid-state hydrogen storage based on either sorbents or metal, chemical and complex hydrides. In particular complex hydrides (such as

light metal aluminium hydrides and borohydrides), are quite appealing storage media because of their very high gravimetric hydrogen densities (usually >10 wt% H) [2]. Much attention is given nowadays to borohydrides (or boranates) where a boron atom forms covalent bonds with four surrounding H atoms to form $[\text{BH}_4]^-$ anions, the charge of which is compensated by metal cations M^+ (e.g. Na, Li, Mg, Ca) [3]. Despite their promising hydrogen content, the application of complex metal hydrides in general has not so far led to technically viable solutions application-wise, as hydrogen delivery generally proceeds through complex, multi-step decomposition schemes at elevated temperatures with very slow kinetics, giving rise also to irreversibility effects upon cycling [4,5]. In order to promote the overall hydrogen storage performance of these materials it is necessary to tune their

* Corresponding author. Tel.: +30 2106503404; fax: +30 2106525004.

E-mail address: gchar@ipta.demokritos.gr (G. Charalambopoulou).

fundamental dehydrogenation and rehydrogenation properties in terms of both thermodynamics and kinetics. The approaches used up to now for this purpose mainly include the formation of hydride mixtures [6] and/or doping with catalysts [7] in an attempt to substitute an energetically unfavourable dehydrogenation/hydrogenation reaction with other reactions involving the formation of less stable compounds. However only a moderate improvement in the overall performance of complex hydrides has been seen as there is still a need for high temperatures and pressures to overcome kinetic restrictions [8]. A general approach that has been shown to accelerate hydrogen release and reloading is based on the decrease of the particle size of complex hydrides to the nanoscale, mainly by means of high-energy or reactive ball-milling [9]. Nanosizing can promote the hydrogen storage related properties of hydrides through a multitude of size dependent phenomena, such as enhanced surface interactions, faster kinetics, modified phase transformations, etc. [10]. Typical mechanical milling routes can lead to crystallite sizes larger than 10–15 nm. Finer hydride particle dispersions with dimensions smaller than 10 nm (which are likely to trigger more pronounced size effects) have been possible through a recently developed nanoconfinement method [11], based on the encapsulation of hydrides within the pore system of an inert inorganic matrix which allows the generation and stabilisation of nanosized hydride particles. The infiltration of various complex hydrides including NaAlH_4 , LiBH_4 and $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ in various micro- and mesoporous scaffolds such as activated carbon, carbon nanotubes/nanofibers and aerogels has resulted in faster dehydrogenation rates, lower hydrogen desorption activation energies/temperatures and increased cycling capacities [12–15].

In this work we study the dehydrogenation properties of calcium borohydride, $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$, when infiltrated in the pores of an ordered mesoporous carbon of CMK-3 [16] type. Calcium borohydride is among the most promising complex hydrides for practical application [17] with a total theoretical hydrogen density of 11.6 wt% as well as suitable thermodynamic properties (a low reaction enthalpy of 32 kJ/mol H_2 has been calculated [18]). On the other hand, CMK-3 carbon, consisting of uniformly sized interconnected rods arranged in a hexagonal pattern, offers an appropriate hydride host because of its favorable pore properties. More specifically, its narrow size distribution centered between 3 and 5 nm matches the desired size of efficiently dispersed hydride nanoparticles, while its high specific surface area and pore volume exceed significantly those offered by the typically used carbon scaffolds (e.g. activated carbons). In a further step we also examine the additional effect of TiCl_3 on the decomposition properties of the nanoconfined calcium borohydride. TiCl_3 has been previously shown to contribute to the decrease of the hydrogen release temperature of bulk $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ [19]. The catalytic effect of Ti-based compounds was first studied in the case of NaAlH_4 [20]. The promoted dehydrogenation and rehydrogenation behaviour that was observed became a breakthrough result that has opened up new perspectives for the solid-state complex hydride systems, while TiCl_3 has been also found to shift the onset of H_2 evolution for bulk $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ to lower temperatures [21].

2. Materials and methods

2.1. Carbon scaffold

The CMK-3 ordered mesoporous carbon samples were produced through a standard nanocasting route [16]: a certain amount of 2-D hexagonal SBA-15 silica (Claytec Inc., USA) was loaded twice with a carbon source (sucrose solution containing sulfuric acid as catalyst), carbonized at 900 °C, and then treated with HF in order to remove the siliceous template. Before proceeding to the hydride impregnation, the as produced CMK-3 carbon was again calcined at 700 °C under Ar for approximately 12 h, in order to remove the surface active groups that could interfere with the nanoconfined hydride.

2.2. Calcium borohydride

$\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ was synthesized by a wet chemistry procedure, similar to the method described by Chlopek et al. [22], from calcium hydride and triethyl amine complex. TiCl_3 was purchased from Aldrich (ReagentPlus grade). Both reagents were used without further purification.

2.3. Composite materials

The CMK-3/ $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ and CMK-3/ $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2/\text{TiCl}_3$ composites were prepared by a wet impregnation route using liquid NH_3 mainly based on its aprotic nature [23]. A pore volume loading of 70% was pursued in order to exploit a great part of the available porosity of the carbon scaffold, moderating the risk of large hydride aggregates formation outside the pores. Appropriate amounts of the carbon, the hydride and the catalyst (wherever used) were placed in a reaction flask connected to a custom Schlenck line. A double-wall vessel allows the liquefaction of gaseous NH_3 directly above the reaction flask. In the beginning air and moisture were removed from the system by N_2 purging. After loading the double-wall vessel with dry ice and acetone and immersing the reaction flask in the same coolant, the N_2 flow was replaced by a mixture of N_2 and NH_3 (99.999%). NH_3 was liquefied upon contact with the cooled inner surface of the double-wall vessel and started to drip onto the carbon/hydride mixture. NH_3 flow was stopped after about 50 ml of liquid ammonia had accumulated in the reaction flask. The system was left under N_2 flow and stirring until any excess ammonia had evaporated. For the TiCl_3 -catalyzed system the typically used molar ratio of 1:0.05 to the borohydride was used [20].

2.4. Characterization

The porous properties of both CMK-3 carbon and carbon/hydride composites were probed by low pressure N_2 adsorption measurements at 77 K using a volumetric gas adsorption analyzer (Autosorb-1MP, Quantachrome). The obtained N_2 isotherms were analysed in terms of surface area and pore volumes (microporous, mesoporous, and total pore volumes) on the basis of Brunauer–Emmett–Teller (BET) and Dubinin–Radushkevich (DR) methods. The dehydrogenation performance of the synthesised composites were

studied by thermal desorption measurements coupled with in-situ mass spectrometry (TPD/MS) on a custom setup where a quartz sample cell, heated by a furnace that can reach temperatures as high as 700 °C, is connected through a manifold to a turbo pump and the inlet of a quadrupole mass spectrometer (OmniStar GSD 301 O1, Pfeiffer). After a short outgassing at room temperature, samples were heated to 650 °C with a rate of 3 °C/min while recording the temporal profiles of ion currents for a series of m/z values corresponding to H_2 , NH_3 , and H_2O fragments. Transmission electron microscope (TEM) images were obtained from a high resolution JEM-2100 instrument equipped with LaB6 filament and operating at 200 kV.

In all cases, samples preparation and handling was done in an Ar-filled glove box.

3. Results and discussion

The comparison of the experimental N_2 isotherms at 77 K obtained for the pristine CMK-3 carbon and the CMK-3/ $Ca(BH_4)_2$ composite (Fig. 1) confirms on a qualitative basis the infiltration of the hydride particles within the open porous structure of the carbon matrix. The N_2 isotherm for the starting CMK-3 carbon is as expected of type IV, typical of mesoporous materials. The respective pore analysis, summarised in Table 1, revealed high values for the BET surface area and total pore volume but also enhanced microporosity in the walls of the uniform mesopores, which are key properties for an efficient nanoconfinement. The introduction of $Ca(BH_4)_2$ leads to a significant reduction of the available surface area and pore volume almost by a factor of 4 (from 1320 to 220 m^2/g and from 1.48 to 0.32 cm^3/g , respectively), in accordance with the nominal hydride loading (aimed at 70% filling of the scaffold's pore volume). An even greater loss occurs in the case of the micropore volume, indicating that the hydride particles have extensively occupied both the microporosity and mesoporosity of the carbon scaffold.

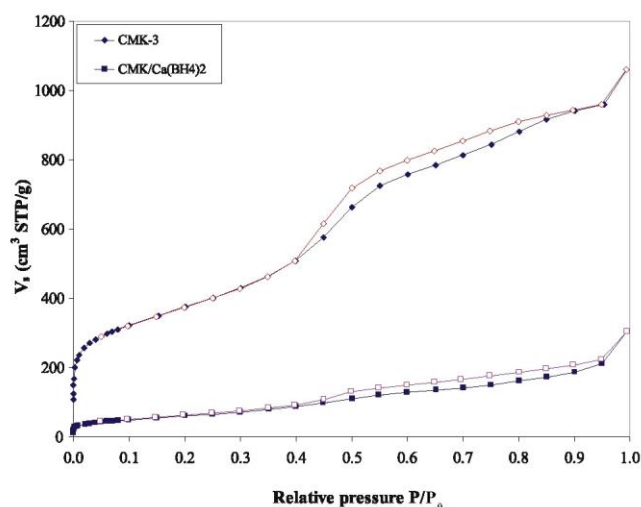


Fig. 1 – N_2 sorption–desorption isotherms (77 K) on CMK-3 and the CMK/ $Ca(BH_4)_2$ composite expressed as volume adsorbed per gram of carbon, V_t . (closed symbols, adsorption; open symbols, desorption).

Table 1 – Pore system parameters of the pure CMK-3 carbon and the CMK/ $Ca(BH_4)_2$ composite.

	S_{BET} (m^2/g)	S_{DR} (m^2/g)	V_{micro} (cc/g)	V_{meso} (cc/g)	V_{tot} (cc/g)
CMK-3	1320	1330	0.47	1.01	1.48
CMK/ $Ca(BH_4)_2$	220	200	0.07	0.253	0.32

In a similar manner, the comparison of the powder X-ray diffraction patterns of the $Ca(BH_4)_2$ encapsulated in CMK-3 and the bulk hydride verifies the successful nanodispersion of the hydride particles. Although infiltration does not affect the ordered hexagonal structure of the CMK-3 as shown in the inset of Fig. 2, the rich diffraction pattern of the bulk $Ca(BH_4)_2$ converts to a practically featureless curve in the case of the nanoconfined hydride. This apparently implies loss of crystallinity which can only be explained by a fine dispersion of distinct particles with sizes close to the diameter of the CMK-3 scaffold pores (if larger aggregates were residing outside the pore system some of the $Ca(BH_4)_2$ crystallite peaks would still be visible) [24]. The lack of external hydride traces as well as the preservation of the structure of the carbon scaffold after infiltration were also observed by TEM/EDS studies on the CMK-3/ $Ca(BH_4)_2$ composites (Fig. 3); EDS analysis (inset of Fig. 3) consistently revealed clear Ca signals that can only be associated with the pore-confined $Ca(BH_4)_2$ particles.

The decomposition/hydrogen release properties of the carbon/hydride composites were studied by thermal desorption/mass spectrometry experiments. While heating the samples up to 650 °C, the desorbed gas phase was analysed by means of a mass spectrometer. The temporal profiles of ion currents were recorded for m/z values corresponding to H_2 , NH_3 , and H_2O . These experiments confirmed the direct relation between nanosizing of the calcium borohydride particles and improved hydrogen discharging performance as well as the additional synergistic effect of $TiCl_3$ catalyst.

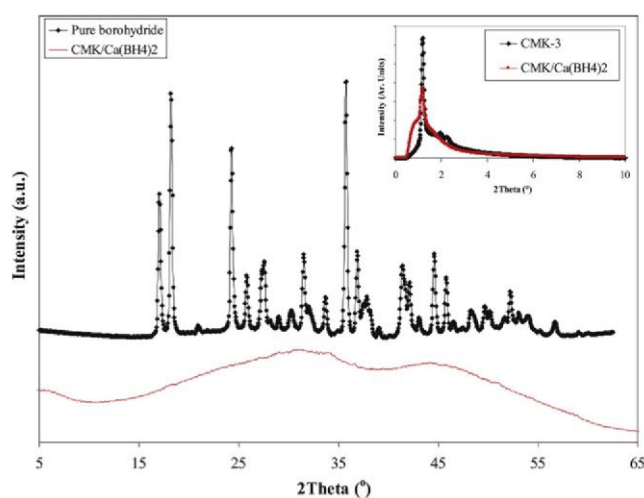


Fig. 2 – X-ray diffraction patterns of the pristine $Ca(BH_4)_2$ and the CMK-3/ $Ca(BH_4)_2$ composite. Inset: XRD patterns of the CMK-3 carbon scaffold and the CMK-3/ $Ca(BH_4)_2$ composite.

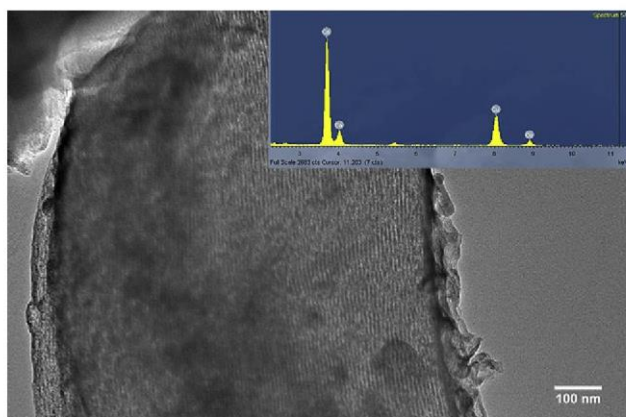


Fig. 3 – TEM micrograph of the CMK/Ca(BH₄)₂ composite. The inset shows an EDS spectrum taken from the centre of the image with a spot size of 5 nm. The two identifiable elements are Ca from the borohydride and Cu from the TEM grid.

The thermal decomposition of bulk Ca(BH₄)₂ upon heating with 3 °C/min was seen to depict two main peaks at approximately 380 °C and 447 °C (Fig. 4), in good agreement with previously reported TPD measurements [25], but also the notion that the whole process evolves through two distinct steps involving the formation of intermediate compounds some of which are still unverified. The encapsulation of Ca(BH₄)₂ in the CMK-3 pores, has an apparent effect on the performance of the hydride. The overall shape of the H₂ desorption profile of the composite changes dramatically as it undergoes an extensive polymorphic transformation giving rise to an additional third peak at 270 °C. This also points to a noticeable shift of the decomposition temperature almost by 100 °C, as well as a different decomposition reaction scheme that needs to be investigated explicitly. Moreover, the onset of H₂ release from the composite system is observed at about 150 °C, representing a significant reduction compared to the bulk powder, which practically starts to decompose well above 300 °C. The persistence of the hydrogen peak at 380 °C also in

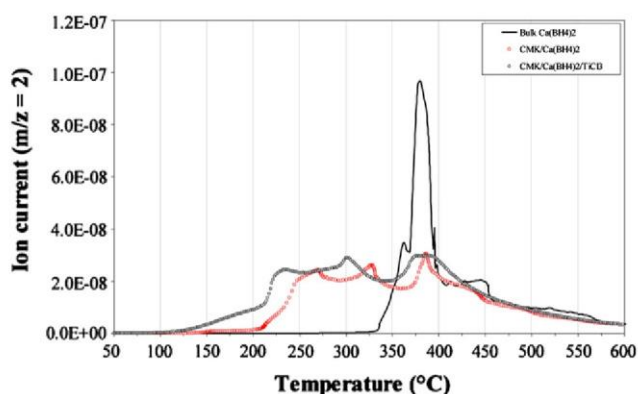


Fig. 4 – TPD/MS hydrogen profiles for the bulk Ca(BH₄)₂, and the respective CMK-3/Ca(BH₄)₂ composites with and without TiCl₃ catalyst. The ion current signal has been normalized relatively to the borohydride mass.

the case of the composites might be an indication of the presence of a quantity of bulk borohydride that was not successfully infiltrated in the CMK-3 carbon pores. Alternatively, and since XRD and TEM results are not in support of such a case, this feature might be associated with a size-independent decomposition reaction (i.e. not affected by nanosizing).

The addition of TiCl₃ does not seem to intervene, at least to a significant degree, in the reaction mechanisms (in terms of intermediate steps/products) that take place during the decomposition of the confined hydride, as suggested by the practically identical shape of the H₂ profiles of the composites with and without catalyst (Fig. 4). It is however clear that the TiCl₃ additive contributes to a further shift of the two first characteristic peaks towards lower temperatures by about 30 °C, while also reducing the temperature at which H₂ release commences by about 50 °C. It is noteworthy that such a decrease of the onset of H₂ evolution has been also observed before [20] for bulk Ca(BH₄)₂ vs. ball-milled Ca(BH₄)₂/TiCl₃ at the same borohydride/catalyst ratio as in the present case. This beneficial effect may result from the reaction between Ti and boron (originating from the Ca(BH₄)₂ or its derivative compounds forming upon its decomposition) which weakens the B–H or B–B bonds and favours the decomposition reaction rates [26]. Nevertheless the exact details of the catalytic mechanism by which TiCl₃ facilitates the dehydrogenation behaviour of borohydrides are still unclear and should be studied more systematically [3].

4. Conclusions

Ca(BH₄)₂ complex hydride particles have been successfully encapsulated in the pores of a CMK-3 type ordered mesoporous carbon. The efficiency of the accomplished nanosizing and nanoconfinement (corresponding to high pore filling degree of about 70%) is demonstrated by the altered thermal properties of the prepared composite materials. The two-step decomposition profile of the bulk Ca(BH₄)₂ is transformed to a multi-feature pattern that points to a different reaction pathway, which is moreover characterised by release of hydrogen at significantly lower temperatures. The use of TiCl₃ additive improves further the decomposition process enabling the generation of hydrogen at even milder temperature conditions. Further work is clearly necessary to address a number of issues such as the cyclability and reversibility of the system as well as the exact role of catalyst doping.

Acknowledgements

Partial funding by the EU project NANOHY (FP7 Grant Agreement 210092) is gratefully acknowledged.

REFERENCES

- [1] Jain IP, Jain P, Jain A. Novel hydrogen storage materials: a review of lightweight complex hydrides. *J Alloys Compd* 2010;503:303–9.

- [2] Orimo SI, Nakamori Y, Eliseo JR, Züttel A, Jensen CM. Complex hydrides for hydrogen storage. *Chem Rev* 2007;107:4111–32.
- [3] Li HW, Yan Y, Orimo SI, Züttel A, Jensen CM. Recent progress in metal borohydrides for hydrogen storage. *Energies* 2011;4:185–214.
- [4] Satyapal S, Petrovic J, Read C, Thomas G, Ordaz G. The U.S. Department of Energy's national hydrogen storage project: progress towards meeting hydrogen-powered vehicle requirements. *Catal Today* 2007;120:246–56.
- [5] Vajo JJ, Olson GL. Hydrogen storage in destabilized chemical systems. *Scr Mater* 2007;56:829–34.
- [6] Yu XB, Guo YH, Sun DL, Yang ZX, Ranjbar A, Guo ZP, et al. A combined hydrogen storage system of $Mg(BH_4)_2-LiNH_2$ with favorable dehydrogenation. *J Phys Chem C* 2010;114:4733–7.
- [7] Bosenberg U, Kim JW, Gosslar D, Eigen N, Jensen TR, Bellosta von Colbe JM, et al. Role of additives in $LiBH_4-MgH_2$ reactive hydride composites for sorption kinetics. *Acta Mater* 2010;58:3381–9.
- [8] Christian M, Aguey-Zinsou KF. Destabilisation of complex hydrides through size effects. *Nanoscale* 2010;2:2587–90.
- [9] De Jongh PE, Adelhelm P. Nanosizing and nanoconfinement: new strategies towards meeting hydrogen storage goals. *ChemSusChem* 2010;3:1332–48.
- [10] Fichtner M, Zhao-Karger Z, Hu J, Roth A, Weidler P. The kinetic properties of $Mg(BH_4)_2$ infiltrated in activated carbon. *Nanotechnology* 2009;20:204029.
- [11] Wu H. Strategies for the improvement of the hydrogen storage properties of metal hydride materials. *ChemPhysChem* 2008;9:2157–62.
- [12] Zhang S, Gross AF, Van Atta SL, Lopez M, Liu P, Ahn CC, et al. The synthesis and hydrogen storage properties of a MgH_2 incorporated carbon aerogel scaffold. *Nanotechnology* 2009;20:204027.
- [13] Schüth F, Bogdanovic B, Felderhoff M. Light metal hydrides and complex hydrides for hydrogen storage. *Chem Commun* 2004;21:2249–58.
- [14] Baldé CP, Hereijgers BPC, Bitter JH, De Jong KP. Facilitated hydrogen storage in $NaAlH_4$ supported on carbon nanofibers. *Angew Chem Int Ed* 2006;45:3501–3.
- [15] Gross AF, Vajo JJ, Van Atta SL, Olson GL. Enhanced hydrogen storage kinetics of $LiBH_4$ in nanoporous carbon scaffolds. *J Phys Chem C* 2008;112:5651–7.
- [16] Ryoo R, Joo SH, Kruk M, Jaroniec M. Ordered mesoporous carbons. *Adv Mater* 2001;13:677–81.
- [17] Riktor MD, Sørby MH, Chłopek K, Fichtner M, Buchter F, Züttel A, et al. In-situ synchrotron diffraction studies of phase transitions and thermal decomposition of $Mg(BH_4)_2$ and $Ca(BH_4)_2$. *J Mater Chem* 2007;17:4939–42.
- [18] Miwa Aoki M, Noritake T, Ohba N, Nakamori Y, Towata SI, et al. Thermodynamical stability of calcium borohydride $Ca(BH_4)_2$. *Phys Rev B* 2006;74:155122 [5 pp.].
- [19] Kim JH, Jin SA, Shim JH, Cho YW. Reversible hydrogen storage in calcium borohydride $Ca(BH_4)_2$. *Scr Mater* 2008;58:481–3.
- [20] Bogdanović B, Schwickardi M. Ti-doped alkali metal aluminum hydrides as potential novel reversible hydrogen storage materials. *J Alloys Compd* 1997;253-254:1–9.
- [21] Li HW, Kikuchi K, Nakamori Y, Miwa K, Towata S, Orimo S. Effects of ball milling and additives on dehydriding behaviors of well-crystallized $Mg(BH_4)_2$. *Scr Mater* 2007;57:679–82.
- [22] Chłopek K, Frommen C, Léon A, Zabara O, Fichtner M. Synthesis and properties of magnesium tetrahydroborate, $Mg(BH_4)_2$. *J Mater Chem* 2007;17:3496–503.
- [23] Wade RC. US patent 4404122; 1983.
- [24] Sartori S, Knudsen KD, Zhao-Karger Z, Bardaj EG, Fichtner M, Hauback BC. Small-angle scattering investigations of Mg-borohydride infiltrated in activated carbon. *Nanotechnology* 2009;20:505702.
- [25] Kim JH, Jin SA, Shim JH, Cho YW. Thermal decomposition behavior of calcium borohydride $Ca(BH_4)_2$. *J Alloys Compd* 2008;461:L20–2.
- [26] Rongeat C, D'Anna V, Hagemann H, Borgschulte A, Züttel A, Schultz L, et al. Effect of additives on the synthesis and reversibility of $Ca(BH_4)_2$. *J. Alloys Compd* 2010;493:281–7.



Hydrogen desorption and cycling properties of composites based on mesoporous carbons and a $\text{LiBH}_4\text{--Ca}(\text{BH}_4)_2$ eutectic mixture



A. Ampoumogli^a, G. Charalambopoulou^{a,*}, P. Javadian^b, B. Richter^b, T.R. Jensen^b, Th. Steriotis^a

^aNational Centre for Scientific Research "Demokritos", 15310 Agia Paraskevi Attikis, Athens, Greece

^bInterdisciplinary Nanoscience Center (iNANO), Department of Chemistry, Aarhus University, Langelandsgade 140, 8000 Aarhus C, Denmark

ARTICLE INFO

Article history:

Available online 22 December 2014

Keywords:

Hydrogen storage
Nanoconfinement
Eutectic mixture
Borohydrides
Mesoporous carbons

ABSTRACT

A $\text{LiBH}_4\text{--Ca}(\text{BH}_4)_2$ eutectic mixture was either physically mixed with, or melt infiltrated in, two mesoporous templated carbons with distinctively different mean pore size (~ 5 and $20\text{--}30$ nm). In order to investigate possible catalytic effects of the carbonaceous surfaces, an extra set of composites was prepared by using a non-porous carbon material. The hydrogen release properties of all composites differ significantly from the bulk borohydrides mixture. Kinetics are enhanced especially in the cases of using as scaffold the small mesopore (pore diameter ~ 5 nm) carbon. Additionally the cycling behaviour of the various porous and non-porous carbon composites reveals different reaction pathways compared to the bulk material, pointing to a synergy of catalytic and nanoconfinement effects.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Alkali or alkali-earth metal borohydrides such as LiBH_4 and $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ are considered potentially viable hydrogen storage materials due to their high hydrogen content [1–3]; however their thermal stability [4] and lack of cyclability [5] hinders their practical application. For example although the theoretical hydrogen content of LiBH_4 is 18.5 wt%, only half of this quantity is released below 600°C [6].

Two strategies are mainly used for improving borohydrides' dehydrogenation behaviour [7–10]: (a) doping a borohydride with a metal cation of different electronegativity towards destabilized bimetallic compounds [11], and (b) nanoconfinement, by infiltrating the borohydride into an inert porous scaffold [12,13]. The latter approach has been shown to alter the thermodynamic properties of the bulk phase [14] and/or boost reaction kinetics [15], while preventing particle agglomeration as well as phase separation during cycling.

In this work we study the combined effect of destabilization and nanoconfinement by infiltrating a eutectic ball milled mixture of LiBH_4 with $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ in different carbon scaffolds. The $x\text{LiBH}_4 + (1-x)\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ mixture has been studied as hydrogen storage material and the eutectic composition has been determined to be $\sim x = 0.68$ [16,17]. By mixing two light-metal borohydrides it is aimed to induce their mutual destabilization, while preserving

the gravimetric hydrogen storage capacity of the system as high as possible.

Two templated mesoporous carbons with distinctively different pore size and geometry were used as scaffolds. The small mesopore carbon (pore diameter ~ 5 nm, CMK-3 type) consists of uniformly sized interconnected microporous rods arranged in a hexagonal pattern, creating ordered mesopores between the rods; this material has been shown to be a suitable hydride host [18]. The large pore ($20\text{--}30$ nm) carbon comprises of spherical, highly interconnected mesopores with a foam structure and was for the first time conceived and synthesised in the present work. The comparative study of the composites prepared by using these two porous scaffolds and the $\text{LiBH}_4/\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ mixture, can contribute to investigating the effect of the pore structure on the thermal decomposition and cycling properties of the eutectic mixture. Furthermore, in order to elucidate possible catalytic effects also due to the contact with the carbon surface, a non-porous carbon scaffold (carbon disks) was also examined.

2. Experimental

2.1. Carbon scaffolds

The CMK-3 type small-mesopore ordered carbon was produced through a standard nanocasting technique [18], using as template 2-D hexagonal SBA-15 silica (Claytec Inc., USA). SBA-15 was loaded twice with a carbon source (sucrose solution), carbonised at 900°C , and then treated with HF to remove the siliceous template towards the formation of a porous carbon with a "negative" replica structure.

The same templating procedure was adopted for the synthesis of the pore expanded scaffold (denoted as ASM). In this case AEROSIL® 130 fumed silica, with specific surface area $130 \pm 25 \text{ m}^2/\text{g}$ and average particle size ~ 16 nm, was used as

* Corresponding author.

E-mail address: gchar@ipta.demokritos.gr (G. Charalambopoulou).

template. Initially the silica particles were appropriately compacted to reduce the interparticle pore volume, and then sintered to increase the mechanical stability of the sphere pack. This was then impregnated with the sucrose solution, carbonised and treated with HF to afford a mesoporous carbon foam with microporous walls.

Non-porous carbon disks (denoted as CD) were obtained from n-TEC, Norway; they are stacks of graphitic layers with thickness 20–50 nm and diameter 0.8–3 μm , produced by pyrolysis of hydrocarbons using a plasma torch process.

Before proceeding with the eutectic mixture infiltration, all carbons were annealed at 700 °C under N_2 flow (~ 60 ml/min) for approximately 3 h, in order to remove surface groups that could interfere with the infiltrated hydrides.

2.2. Borohydrides mixture

The eutectic $\text{LiBH}_4/\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ mixture (denoted as Li/Ca) was produced at a molar ratio of 0.7 LiBH_4 –0.3 $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$. The material was ball milled at 250 rpm for 120 min in total (60×2 min milling with 2 min intervals) using a planetary Fritsch P4 mill, with tungsten carbide jar (80 ml) and balls (diameter 10 mm), at a powder to ball ratio of 1:18.

2.3. Composites

Initially each of the three carbons was mixed with appropriate quantities of the ball milled Li/Ca mixture (60% of the total pore volume of each carbon) using mortar and pestle. The hydrides fraction in the case of the non-porous CD was the average of the weight ratios used for the porous carbons. The materials obtained from this stage are denoted as “physically mixed” composites. In all cases this physical mixture was transferred to an autoclave, which was loaded with 90 bar H_2 (to prevent desorption from the borohydrides phase during melting) and heated to 210 °C at a

rate of 2 °C/min (dwell time: 45 min, final pressure: ~ 108 bar). These heat treated composites are denoted as “melted”. All samples were handled in an Argon-filled glove box (O_2 and H_2O concentrations < 0.5 ppm).

2.4. Characterisation

The surface morphology of the samples was studied with a JEOL JSM-7401F field emission scanning electron microscope.

The porous properties of the carbons and composites were determined by N_2 adsorption/desorption measurements at 77 K using a volumetric gas adsorption analyzer (Autosorb-1MP, Quantachrome). Surface area and pore volume values were derived on the basis of the Brunauer–Emmett–Teller (BET) and t -plot methods, respectively. Pore size distributions were calculated using QSDFT cylindrical pore models.

Thermal programmed desorption measurements coupled with mass spectrometry (TPD/MS) were performed on a custom setup. A quartz, flow-through sample cell was connected through a manifold to a quadrupole mass spectrometer (OmniStar GSD 301 O1, Pfeiffer). The sample cell was heated to 500 °C with a rate of 2 °C/min under He flow (20 ml/min). The evolving gases were analysed for m/z values corresponding to H_2 , O_2 , CO_2 , H_2O , B_2H_6 and BH_3NH_3 fragments.

Powder X-ray diffraction (PXRD) patterns were acquired on a Rigaku R-Axis IV Imaging Plate Detector mounted on a Rigaku RU-H3R Rotating Copper Anode X-ray Generator ($\lambda = 1.54$ Å).

The reversibility of the bulk Li/Ca mixture and the composites was studied during three hydrogen release-uptake cycles using a custom volumetric device equipped with a SS316 autoclave cell. To trigger hydrogen release, the sample was pre-loaded with ~ 1.4 bar of 99.9999% pure H_2 , then heated at a rate of 2 °C/min up to 500 °C, at near isobaric conditions, and kept at this temperature for 10 h. The wt% H_2 release was calculated from the pressure difference before and after heating. Before and after each dehydrogenation step, the samples were

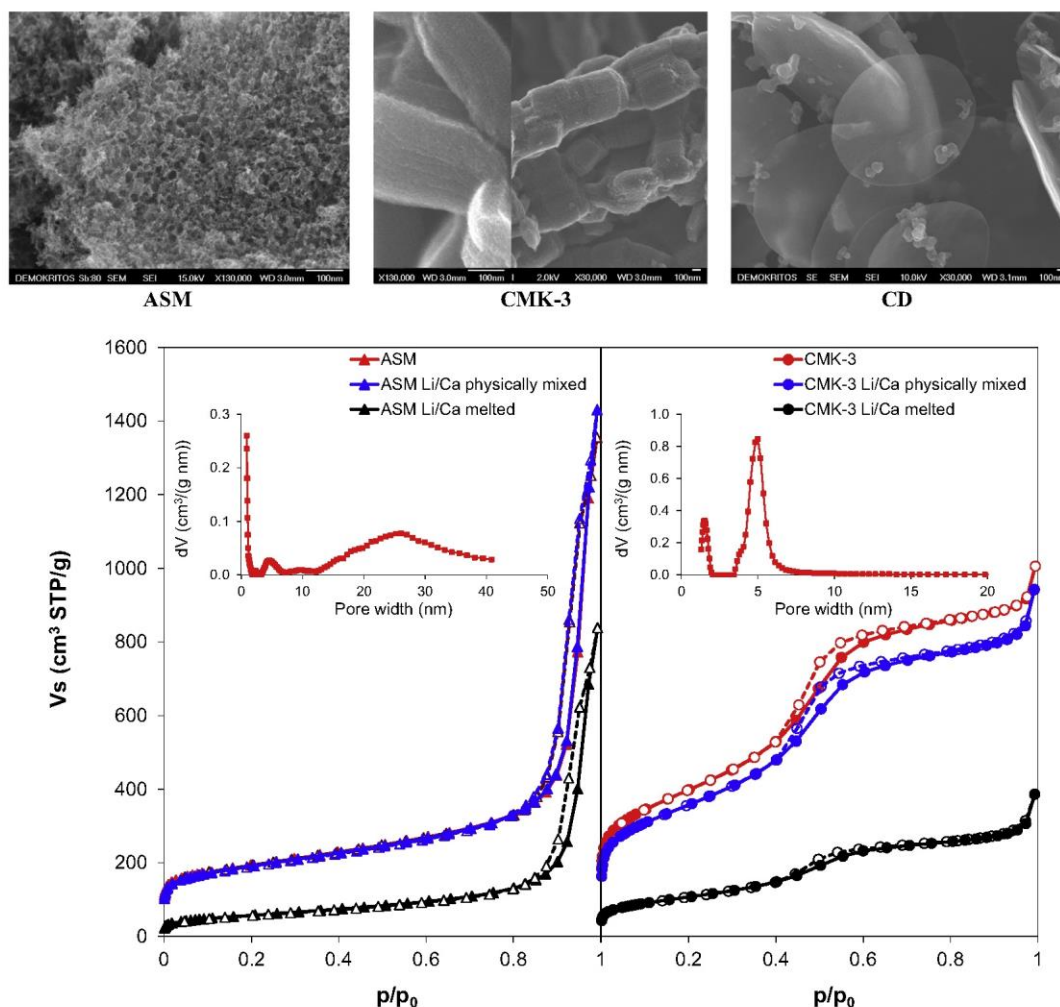


Fig. 1. Top: SEM images of the scaffolds. Bottom: N_2 adsorption/desorption isotherms (77 K) for ASM and CMK-3 scaffolds and composites (values on pure carbon basis). Insets: QSDFT pore size distributions.

Table 1
Surface and Pore properties of CMK-3, ASM and CD carbons and composites with the Li/Ca mixture.

Material	S_{BET} (m ² /g)	V_t (cc/g)	V_{micro} (cc/g)	V_{meso} (cc/g)
ASM carbon	700	2.0	0.12	1.9
ASM Li/Ca physically mixed	700	2.0	0.12	1.9
ASM Li/Ca melted	210	1.1	0.00	1.1
CMK-3 carbon	1420	1.4	0.10	1.3
CMK-3 Li/Ca physically mixed	1270	1.3	0.08	1.2
CMK-3 Li/Ca melted	390	0.5	0.00	0.5
Carbon Discs (CD)	30	0.00	0.00	0.00
CD Li/Ca physically mixed	30	0.00	0.00	0.00
CD Li/Ca melted	23	0.00	0.00	0.00

S_{BET} : BET surface area, V_t : total pore volume calculated at $p/p_0 \sim 0.98$, V_{micro} : micropore volume based on t -plots, V_{meso} : mesopore volume ($V_t - V_{\text{micro}}$).

outgassed under high vacuum. For recharging the samples, the autoclave was heated to 400 °C at 4 °C/min, and kept at that temperature for 10 h (H_2 pressure: ~ 90 bar initially, 110 bar at 400 °C).

3. Results and discussion

Fig. 1-top shows the SEM pictures of the three carbon scaffolds, highlighting the different types of porosity. ASM has a very open foam-like pore structure, while CMK-3 appears much more ordered; CDs are flat dense non-porous discs. The pore properties of all three carbons and the respective composites (physical

mixtures and melted) with the eutectic Li/Ca, as deduced from the N_2 sorption isotherms at 77 K (presented in Fig. 1-bottom, for the porous ASM and CMK-3 carbons), are shown in Table 1. The QSDFT pore size distributions of ASM and CMK-3 are also illustrated as insets in Fig. 1-bottom, revealing a broad distribution of pore sizes (20–30 nm) for ASM and a sharp distribution around 5 nm for CMK-3. Both samples contain significant amounts of micropores.

Physical mixing of the carbons with the eutectic mixture does not induce significant changes in the pore structure as expected. On the other hand, the $\sim 62\%$ loss of the mesopore volume for the melted CMK-3-Li/Ca composite suggests successful infiltration of the total amount of Li/Ca, while loss of just 42% for the ASM-Li/Ca melted composite suggests that a significant amount of Li/Ca may be outside the pores. It should be however mentioned that the total pore volume (and thus the volume loss) for ASM cannot be accurately determined since the N_2 adsorption isotherm does not reveal a clear plateau region at relative pressures close to 1. Both carbons have lost practically all of their micropore volume, while their surface area was reduced to ca. 27–30%.

The PXRD patterns of the bulk Li/Ca mixture and its composites with all three carbons are shown collectively in Fig. 2. Bulk Li/Ca appears to be a physical mixture of the individual borohydrides (α -LiBH₄, α -Ca(BH₄)₂ or γ -Ca(BH₄)₂) without any dual-cation phases forming during ball-milling in accordance with similar studies [17].

The PXRD patterns of the Li/Ca composites with non-porous CD do not reveal any changes in peak positions, relative intensities or even broadening. Therefore the presence of carbon during physical mixing and melting does not essentially alter the borohydride. This is also the case for the composites of Li/Ca with the large-pore ASM carbon even in the melted sample, further supporting that part of the borohydride may be present outside the carbon pores or located in very large mesopores. The PXRD pattern of the melted composite with the CMK-3 carbon on the other hand is significantly different from those of both the physically mixed sample

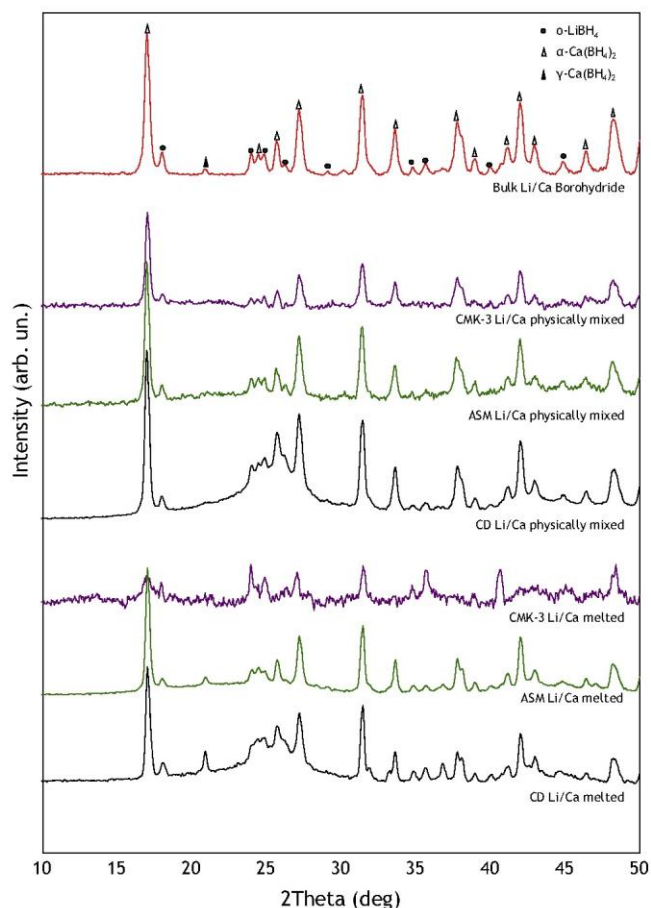


Fig. 2. Powder X-ray diffraction patterns of bulk Li/Ca and Li/Ca carbon composites. From top to bottom: Bulk Li/Ca borohydride, the three physically mixed composites and the three melted composites.

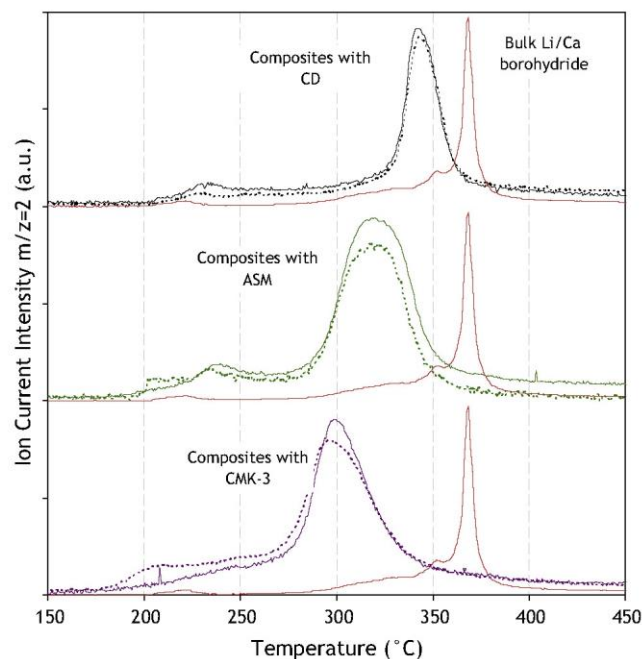


Fig. 3. TPD-MS profiles. Dotted lines are for the physically mixed samples and continuous lines are for the melted composites. Top: Composites of Li/Ca with non-porous carbon disks. Middle: Composites of Li/Ca with ASM carbon. Bottom: Composites of Li/Ca with CMK-3 carbon. The data is edited for clarity not for quantitative comparison.

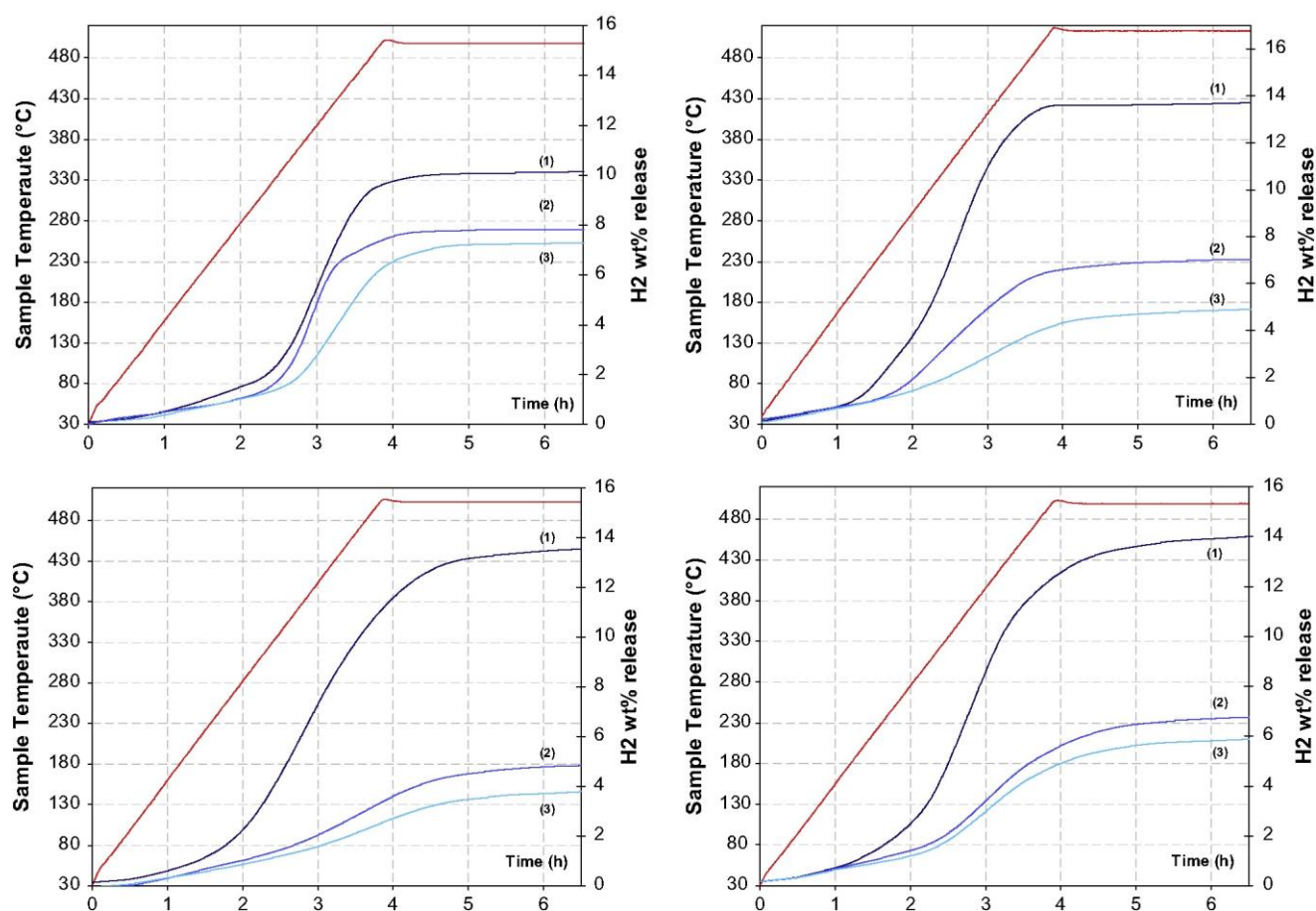


Fig. 4. Kinetics of cycling. Top left: Bulk Li/Ca, Top right: ASM-Li/Ca melted composite. Bottom left: CMK-3-Li/Ca melted composite, Bottom right: CD-Li/Ca melted composite.

Table 2

H₂ desorption yields of bulk Li/Ca and the three Li/Ca-carbon melted composites expressed in wt% of the borohydride content for three desorption cycles. The percentages in parentheses are relative to the first desorption.

	Bulk Li/Ca	ASM-Li/Ca melted	CMK-3-Li/Ca melted	CD-Li/Ca melted
1st desorption	10.05 wt%	13.74 wt%	13.60 wt%	14.26 wt%
2nd desorption	7.91 wt% (79%)	6.43 wt% (47%)	4.89 wt% (36%)	6.97 wt% (49%)
3rd desorption	7.17 wt% (71%)	4.88 wt% (35%)	3.96 wt% (29%)	6.07 wt% (43%)

and bulk Li/Ca, with missing peaks, altered peak intensities and peak broadening, indicating loss of long range order and thus successful infiltration.

The TPD-MS curves (Fig. 3) reveal an enhancement of dehydrogenation kinetics for all composites. The CMK-3 composites exhibit a main peak at a temperature 67 °C lower than that of the bulk borohydride. For the ASM carbon the reduction is 47 °C and for the non-porous, CD carbon, 23 °C. The kinetic enhancement in the case of CD composites may be attributed to a catalytic effect originating from the carbon surface itself as the sample is non-porous. However it appears that beyond the catalytic carbon effect, the kinetic enhancement can additionally be a function of both the pore size and the surface area of the scaffold since $S_{\text{BET}}(\text{CMK-3}) > S_{\text{BET}}(\text{ASM}) > S_{\text{BET}}(\text{CD})$. Such a kinetic enhancement has been frequently observed experimentally [19–22] and has been attributed among others to lowering of diffusion barriers [23], increase of $[\text{BH}_4]^-$ anions mobility or creation of a high diffusivity path along the carbon interface [24] and weakening of the B–H bond due to partial electron contribution from Li or Ca to the carbon [25–27]. It is also interesting to note that in all cases, the onset of hydrogen desorption as well as the peak positions (and therefore

the reaction mechanism) are surprisingly identical between the physically mixed and melted samples (including the non-porous carbon composites). Of course, it cannot be ruled out that the Li/Ca borohydride has time to melt during the TPD experiments, making the physically mixed composites behave as the melted ones for the remainder of the experiment and producing thus the same TPD profiles. In this respect it is difficult to distinguish the effect of nanoconfinement from any catalytic effects with the techniques that we employ here.

It is noteworthy that for bulk Li/Ca, the peak with onset at 200 °C is associated with eutectic melting [28] and is present in all samples except the melted CMK-3-Li/Ca. It has been shown by DSC that infiltrated LiBH_4 samples show no melting [14], therefore this is another indication of successful infiltration for this sample.

The dehydrogenation kinetics of the bulk Li/Ca borohydride and the three composite samples upon cycling are shown in Fig. 4.

The wt% yields per cycle, calculated against the borohydride content, are summarised in Table 2. The bulk borohydride desorbs 10 wt% during the first cycle, in good agreement with previous studies reporting 10 wt% up to 400 °C [16] and about 11 wt% up to 500 °C [17]. For each of the second and third cycles the desorbed

amount is decreased, and seems to approach a stable value. This trend is also observed for the composites albeit with two important differences. All composites desorb ~40% more H₂ than the bulk material during the first cycle and then their performance drops dramatically, again towards a certain (low) amount. Since the released hydrogen amount is calculated volumetrically, it may be assumed that evolution of gases other than hydrogen is more pronounced for the carbon composites. However, from the TPD-MS measurements on the same batches of melted composites we see that the amount of by-product gases is marginally detectable and thus insignificant compared to hydrogen, supporting that the volumetric measurements results pertain only to hydrogen release.

The composite based on the non-porous CD outperforms those based on the porous carbons in terms of cycling stability. It is interesting to note that the desorbed amount during the first cycle for all carbon composites is very close to the total hydrogen content of the starting Li/Ca material. This may suggest that (a) the decomposition pathway is probably altered, i.e. the expected final products, LiH and CaH₂, may have further decomposed to release all hydrogen, and (b) the pathways for the re-composition of lithium and calcium borohydride in the carbon composites are not available as in the case of the bulk material. The similarity of the overall cycling behaviour of the composites based on the porous and non-porous scaffolds comprises an additional indication of the catalytic effect of carbonaceous surfaces. We may conclude that the strong catalytic action of the carbon scaffold finally leads to irreversibility (at least when heating to 500 °C). Indeed, the cycling capacity of the three carbon composites is reciprocal to the kinetic improvement measured.

Finally, it should be mentioned that N₂ sorption isotherms at 77 K (not shown) of the cycled (3×) porous carbon composites revealed identical results with the freshly prepared ASM-Li/Ca melted composite. On the other hand, for the CMK-3 carbon composite, the pore volume has further decreased by 20%, presumably due to more efficient pore blocking upon heating. Overall, cycling has not much changed the situation with regards to infiltration. The PXRD patterns of bulk Li/Ca and all cycled composites show that the main phases are CaB₆ and CaH₂ along with CaO as well as lithium and calcium borate, indicating that some contamination has occurred and has affected the cycling capacity [29,30]. There is however no indication that the contamination was more pronounced in the carbon composites.

4. Conclusions

The investigation of composites combining the eutectic LiBH₄-Ca(BH₄)₂ mixture with different porous and non-porous carbons showed that efficient infiltration is rather achieved for the case of small mesopores (CMK-3 carbon). Overall the use of porous scaffolds seems to result in improved hydrogen release kinetics, however cycling reveals poor reversibility. The latter may be associated with complete depletion of hydrogen (due to the catalytic effect of the scaffold) and thus may improve when cycling at lower temperatures (e.g. 400 °C). The kinetic enhancement may also partially originate from a catalytic function of the carbon and this should scale with the surface area of the scaffolds. Nanoconfinement may induce an extra kinetic improvement following the order small mesopores > large mesopores > no pores.

Acknowledgements

Partial support by the European Fuel Cells and Hydrogen Joint Undertaking (<http://www.fch-ju.eu>) under the collaborative Project "BOR4STORE" (Grant agreement no: 303428) is gratefully acknowledged.

References

- [1] J.-H. Kim, S.-A. Jin, J.-H. Shim, Y.W. Cho, Thermal decomposition behavior of calcium borohydride Ca(BH₄)₂, *J. Alloys Comp.* 461 (2008) L20–L22.
- [2] E.G. Bardaji, Z. Zhao-Karger, N. Boucharat, A. Nale, M.J. van Setten, W. Lohstroh, E. Röhm, M. Catti, M. Fichtner, LiBH₄-Mg(BH₄)₂: a physical mixture of metal borohydrides as hydrogen storage material, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 6095–6101.
- [3] A. Züttel, A. Borgschulte, S.-I. Orimo, Tetrahydroborates as new hydrogen storage materials, *Scripta Mater.* 56 (2007) 823–828.
- [4] W. Grochala, P.P. Edwards, Thermal decomposition of the non-interstitial hydrides for the storage and production of hydrogen, *Chem. Rev.* 104 (2004) 1283–1316.
- [5] L.H. Rude, T.K. Nielsen, D.B. Ravnsbæk, U. Bösenberg, M.B. Ley, B. Richter, L.M. Arnbjerg, M. Dornheim, Y. Filinchuk, F. Besenbacher, T.R. Jensen, Tailoring properties of borohydrides for hydrogen storage: a review, *Phys. Status Solidi A* 208 (2011) 1754–1773.
- [6] G. Moussa, R. Moury, U.B. Demirci, T. Sener, P. Miele, Boron-based hydrides for chemical hydrogen storage, *Int. J. Energy Res.* 37 (2013) 825–842.
- [7] P. Adelhelm, K.P. de Jong, P.E. de Jongh, How intimate contact with nanoporous carbon benefits the reversible hydrogen desorption from NaH and NaAlH₄, *Chem. Commun.* (2009) 6261–6263.
- [8] M.L. Christian, K.-F. Aguey-Zinsou, Core-shell strategy leading to high reversible hydrogen storage capacity for NaBH₄, *ACS Nano* 6 (2012) 7739–7751.
- [9] H. Reardon, J.M. Hanlon, R.W. Hughes, A. Godula-Jopek, T.K. Mandal, D.H. Gregory, Emerging concepts in solid-state hydrogen storage: the role of nanomaterials design, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 5951–5979.
- [10] R. Gosławit-Utke, T.K. Nielsen, J. Saldan, D. Laipple, Y. Cerenius, T.R. Jensen, Th. Klassen, M. Dornheim, Nanoconfined 2LiBH₄-MgH₂ prepared by direct melt infiltration into nanoporous materials, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 10903–10910.
- [11] H.-W. Li, Y. Yan, S. Orimo, A. Züttel, C.M. Jensen, Recent progress in metal borohydrides for hydrogen storage, *Energies* 4 (2011) 185–214.
- [12] T. Sun, J. Liu, Y. Jia, H. Wang, D. Sun, M. Zhu, X. Yao, Confined LiBH₄: enabling fast hydrogen release at ~100 °C, *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2012) 18920–18926.
- [13] F. Peru, S. Garroni, R. Campesi, C. Milanese, A. Marini, E. Pellicer, M.D. Baró, G. Mulas, Ammonia-free infiltration of NaBH₄ into highly-ordered mesoporous silica and carbon matrices for hydrogen storage, *J. Alloys Comp.* 580 (2013) S309–S312.
- [14] X. Liu, D. Peaslee, C.Z. Jost, E.H. Majzoub, Controlling the decomposition pathway of LiBH₄ via confinement in highly ordered nanoporous carbon, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 14036–14041.
- [15] L. Li, B. Peng, W. Ji, J. Chen, Studies on the hydrogen storage of magnesium nanowires by density functional theory, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 3007–3013.
- [16] J.Y. Lee, D. Ravnsbæk, Y.S. Lee, Y. Kim, Y. Cerenius, J.-H. Shim, T.R. Jensen, Y. Whan Cho, Decomposition reactions and reversibility of the LiBH₄-Ca(BH₄)₂ composite, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 15080–15086.
- [17] H.-S. Lee, Y.-S. Lee, J.-Y. Suh, M. Kim, J.-S. Yu, Y.W. Cho, Enhanced desorption and absorption properties of eutectic LiBH₄-Ca(BH₄)₂ infiltrated into mesoporous carbon, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 20027–20035.
- [18] A. Ampoumogli, T. Steriotis, P. Trikalitis, E.G. Bardaji, M. Fichtner, A. Stubos, G. Charalambopoulou, Synthesis and characterisation of a mesoporous carbon/calcium borohydride nanocomposite for hydrogen storage, *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2012) 16631–16635.
- [19] Z.-Z. Fang, X.-D. Kang, P. Wang, Improved hydrogen storage properties of LiBH₄ by mechanical milling with various carbon additives, *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 8247–8252.
- [20] A.F. Gross, J.J. Vajo, S.L. Van Atta, G.L. Olson, Enhanced hydrogen storage kinetics of LiBH₄ in nanoporous carbon scaffolds, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 5651–5657.
- [21] P.A. Ward, J.A. Teprovich, B. Peters, J. Wheeler, R.N. Compton, R. Zidan, Reversible hydrogen storage in a LiBH₄-C60 nanocomposite, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 22569–22575.
- [22] M.S. Wellons, P.A. Berseth, R. Zidan, Novel catalytic effects of fullerene for LiBH₄ hydrogen uptake and release, *Nanotechnology* 20 (2009) 204022.
- [23] Y. Zhang, H. Ding, C. Liu, S. Zhang, S. Huang, Significant effects of graphite fragments on hydrogen storage performances of LiBH₄: a first-principles approach, *Int. J. Hydrogen Energy* 38 (2013) 13717–13727.
- [24] D.T. Shane, R.L. Corey, C. McIntosh, L.H. Rayhel, R.C. Bowman, J.J. Vajo, A. Gross, M. Conradi, LiBH₄ in carbon aerogel nanoscaffolds: an NMR study of atomic motions, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 4008–4014.
- [25] C. Wu, H.-M. Cheng, Effects of carbon on hydrogen storage performances of hydrides, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 5390–5400.
- [26] P.A. Berseth, A.G. Harter, R. Zidan, A. Blomqvist, C.M. Araújo, R.H. Scheicher, R. Ahuja, P. Jena, Carbon nanomaterials as catalysts for hydrogen uptake and release in NaAlH₄, *Nano Lett.* 9 (2009) 1501–1505.
- [27] H.-S. Lee, S.-J. Hwang, H.K. Kim, Y.-S. Lee, J. Park, J.-S. Yu, Y.W. Cho, In situ NMR study on the interaction between LiBH₄-Ca(BH₄)₂ and mesoporous scaffolds, *J. Phys. Chem. Lett.* 3 (2012) 2922–2927.
- [28] M. Paskevicius, M.B. Ley, D.A. Sheppard, T.R. Jensen, C.E. Buckley, Eutectic melting in metal borohydrides, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 19774–19789.
- [29] Y. Yan, A. Remhof, P. Mauron, D. Rentsch, Z. Lodziana, Y.-S. Lee, H.-S. Lee, Y.-W. Cho, A. Züttel, Controlling the dehydrogenation reaction toward reversibility of the LiBH₄-Ca(BH₄)₂ eutectic system, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 8878–8886.
- [30] F.E. Pinkerton, M.S. Meyer, Reversible hydrogen storage in the lithium borohydride-calcium hydride coupled system, *J. Alloys Comp.* 464 (2008) L1–L4.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 2 - ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ, ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ ΚΑΙ ΣΥΜΒΟΛΑ

ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ ΚΑΙ ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ

U.S. D.O.E	United States Department of Energy (Υπουργείο Ενέργειας Ηνωμένων Πολιτειών)
U.S. E.I.A.	United States Energy Information Administration (Υπηρεσία Ενημέρωσης για την Ενέργεια Ηνωμένων Πολιτειών) National Renewable Energy Laboratory (Εθνικό Εργαστήριο Ανανεώσιμης Ενέργειας, υπηρεσία του D.O.E.)
N.R.E.L.	
E.C.I.E.S.	European Commission, Institute for Environment and Sustainability (Ινστιτούτο Περιβάλλοντος και Βιωσιμότητας, υπηρεσία της Ευρωπαϊκής Επιτροπής)
P.X.R.D.	Powder X-Ray Diffraction (Περίθλαση ακτίνων Χ κόνεως)
T.P.D. - M.S.	Temperature Programmed Desorption - Mass Spectrometry (φασματομετρία μάζας με ελεγχόμενη θέρμανση ή θερμική φασματοσκοπία εκρόφησης)
D.R. (method)	Dubinin-Radushkevich (Μέθοδος υπολογισμού του μικροπορώδους όγκου σε μικροπορώδες υλικό)
N.L.D.F.T.	Non-Local Density Functional Theory (Μέθοδος υπολογισμού της κατανομής μεγεθών πόρων μέσω εξομοίωσης)
Q.S.D.F.T.	Quenched Solid Density functional Theory (Μέθοδος υπολογισμού της κατανομής μεγεθών πόρων μέσω εξομοίωσης)
C.M.K.	Carbon Material of Korea (Σειρά νανοδομημένων ανθρακικών υλικών που αναπτύχθηκαν στο Korea Advanced Institute of Science and Technology)
ASLC	Aerosil Carbon
CLGN	Calgon Carbon
CA	Carbon Aerogel
CD	Carbon Disks

ΣΥΜΒΟΛΑ

χ_p	Ηλεκτραρνητικότητα κατά Pauling
P	Πίεση
P_0	Πίεση κεκορεσμένων ατμών
S_{BET}	Ειδική επιφάνεια από τη μέθοδο Β.Ε.Τ. σε m^2/g
S_{micro}	Ειδική επιφάνεια μικροπορώδους σε m^2/g
V_t ή TPV	Συνολικός όγκος πορώδους σε cm^3/g (Total Pore Volume)
V_{meso}	Όγκος μεσοπόρων σε cm^3/g
V_{micro}	Όγκος μικροπόρων σε cm^3/g
R	Σταθερά των αερίων
T	Θερμοκρασία σε $^{\circ}C$
$\Delta_f H^0$	Πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού
S^0	Εντροπία σχηματισμού

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Abdellahi, M., Bahmanpour, M., 2014. A novel technology for minimizing the synthesis time of nanostructured powders in planetary mills. *Mater. Res.* 17, 781-791.
- Adelhelm, P., De Jongh, P.E., 2011. The impact of carbon materials on the hydrogen storage properties of light metal hydrides. *J. Mater. Chem.* 21, 2417-2427.
- Aoki, M., Miwa, K., Noritake, T., Ohba, N., Matsumoto, M., Li, H.-W., Nakamori, Y., Towata, S., Orimo, S., 2008. Structural and dehydriding properties of $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$. *Appl. Phys. A* 92, 601-605.
- Au, M., Jurgensen, A., 2006. Modified lithium borohydrides for reversible hydrogen storage. *J. Phys. Chem. B.* 110, 7062-7067.
- Balint, C., Gathman, J.P., McPherson, G., 2010. The Impending Peak and Decline of Petroleum Production: an Underestimated Challenge for Conservation of Ecological Integrity. *Conservation Biology* 24, 948-956.
- Bardaji, E.G., Zhao-Karger, Z., Boucharat, N., Nale, A., Setten, M.J. van, Lohstroh, W., Rohm, E., Catti, M., Fichtner, M., 2011. LiBH_4 - $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$: A Physical Mixture of Metal Borohydrides as Hydrogen Storage Material. *J. Phys. Chem. C* 115, 6095-6101.
- Basdogan, Y., Keskin, S., 2015. Simulation and modelling of MOFs for hydrogen storage. *CrystEngComm* 17, 261-275.
- Berseth, P.A., Harter, A.G., Zidan, R., Blomqvist, A., Araújo, C.M., Scheicher, R.H., Ahuja, R., Jena, P., 2009. Carbon Nanomaterials as Catalysts for Hydrogen Uptake and Release in NaAlH_4 . *Nano Lett.* 9, 1501-1505.
- Blanchard, D., Nale, A., Sveinbjörnsson, D., Eggenhuisen, T.M., Verkuijlen, M.H., Vegge, T., Kentgens, A.P., Jongh, P.E. de, 2015. Nanoconfined LiBH_4 as a fast lithium ion conductor. *Adv. Funct. Mater.* 25, 184-192.
- Bogdanović, B., Schwickardi, M., 1997. Ti-doped alkali metal aluminium hydrides as potential novel reversible hydrogen storage materials. *J. Alloy. Compd.* 253-254, 1-9.
- Bösenberg, U., Kim, J.W., Gosslar, D., Eigen, N., Jensen, T.R., Von Colbe, J.B., Zhou, Y., Dahms, M., Kim, D., Günther, R., others, 2010. Role of additives in LiBH_4 - MgH_2 reactive hydride composites for sorption kinetics. *Acta Mater.* 58, 3381-3389.
- Brinks, H.W., Hauback, B.C., Srinivasan, S.S., Jensen, C.M., 2005. Synchrotron X-ray Studies of $\text{Al}_{1-y}\text{Ti}_y$ Formation and Re-hydriding Inhibition in Ti-Enhanced NaAlH_4 . *J. Phys. Chem. B.* 109, 15780-15785.
- Brunauer, S., Deming, L.S., Deming, W.E., Teller, E., 1940. On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases. *J. Am. Chem. Soc.* 62, 1723-1732.
- Cahen, S., Eymery, J.-B., Janot, R., Tarascon, J.-M., 2009. Improvement of the LiBH_4 hydrogen desorption by inclusion into mesoporous carbons. *J. Power Sources* 189, 902-908.
- Callini, E., Aguey-Zinsou, K.-F., Ahuja, R., Ares, J.R., Bals, S., Biliškov, N., Chakraborty, S., Charalambopoulou, G., Chaudhary, A.-L., Cuevas, F., Dam, B., Jongh, P. de, Dornheim, M., Filinchuk, Y., Novaković, J.G., Hirscher, M., Jensen, T.R., Jensen, P.B., Novaković, N., Lai, Q., Leardini, F., Gattia, D.M., Pasquini, L., Steriotis, T., Turner, S., Vegge, T., Züttel, A., Montone, A., 2016. Nanostructured materials for solid-state hydrogen storage: A

- review of the achievement of COST Action (MP1103). *Int. J. Hydrogen Energ.* 41, 14404-14428.
- Callini, E., Atakli, Z.Ö.K., Hauback, B.C., Orimo, S., Jensen, C., Dornheim, M., Grant, D., Cho, Y.W., Chen, P., Hjärvarsson, B., others, 2016. Complex and liquid hydrides for energy storage. *Appl. Phys. A* 122, 1-22.
- Campbell, C.J., 2002. Peak Oil: an Outlook on Crude Oil Depletion. Oil Depletion Analysis Centre ("ODAC").
- Cerny, R., Ravnsbæk, D.B., Severa, G., Filinchuk, Y., D'Anna, V., Hagemann, H., Haase, D., Skibsted, J., Jensen, C.M., Jensen, T.R., 2010. Structure and characterization of $\text{KSc}(\text{BH}_4)_4$. *J. Phys. Chem. C* 114, 19540-19549.
- Chamon, M., Mauro, P., Okawa, Y., 2008. Mass car ownership in the emerging market giants. *Econ. Policy* 23, 243-296.
- Chaudhary, A.-L., Paskevicius, M., Sheppard, D.A., Buckley, C.E., 2015. Thermodynamic destabilisation of MgH_2 and NaMgH_3 using group IV elements Si, Ge or Sn. *J. Alloy. Compd.* 623, 109-116.
- Chen, X., Cai, W., Guo, Y., Yu, X., 2012. Significantly improved dehydrogenation of $\text{LiBH}_4 \cdot \text{NH}_3$ assisted by Al_2O_3 nanoscaffolds. *Int. J. Hydrogen Energ.* 37, 5817-5824.
- Chlopek, K., Frommen, C., Léon, A., Zabara, O., Fichtner, M., 2007. Synthesis and properties of magnesium tetrahydroborate, $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$. *J. Mater. Chem.* 17, 3496-3503.
- Choi, M., Ryoo, R., 2003. Ordered nanoporous polymer-carbon composites. *Nat. Mater.* 2, 473-476.
- Chong, M., Karkamkar, A., Autrey, T., Orimo, S., Jalisatgi, S., Jensen, C.M., 2011. Reversible dehydrogenation of magnesium borohydride to magnesium triborane in the solid state under moderate conditions. *Chem. Commun.* 47, 1330-1332.
- Christian, M.L., Aguey-Zinsou, K.-F., 2012. Core-shell strategy leading to high reversible hydrogen storage capacity for NaBH_4 . *Acs Nano* 6, 7739-7751.
- Chu, H., Wu, G., Xiong, Z., Guo, J., He, T., Chen, P., 2010. Structure and hydrogen storage properties of calcium borohydride diammoniate. *Chem. Mater.* 22, 6021-6028.
- Dargay, J., Gately, D., Sommer, M., 2007. Vehicle ownership and income growth, worldwide: 1960-2030. *Energy J.* 143-170.
- Darmstadt, H., Roy, C., Kaliaguine, S., Choi, S., Ryoo, R., 2002. Surface chemistry of ordered mesoporous carbons. *Carbon* 40, 2673-2683.
- Durojaiye, T., Ibikunle, A., Goudy, A.J., 2010. Hydrogen storage in destabilized borohydride materials. *Int. J. Hydrogen Energ.* 35, 10329-10333.
- E.C.I.E.S., 2007. Well-To-Tank report. European Commission Joint Research Center, Institute for Environment and Sustainability.
- Fan, X., Xiao, X., Shao, J., Zhang, L., Li, S., Ge, H., Wang, Q., Chen, L., 2013. Size effect on hydrogen storage properties of NaAlH_4 confined in uniform porous carbons. *Nano Energy* 2, 995-1003.
- Fang, Z.-Z., Kang, X.-D., Wang, P., 2010. Improved hydrogen storage properties of LiBH_4 by mechanical milling with various carbon additives. *Int. J. Hydrogen Energ.* 35, 8247-8252.
- Fang, Z.-Z., Kang, X.-D., Wang, P., Li, H.-W., Orimo, S.-I., 2009. Unexpected dehydrogenation behavior of $\text{LiBH}_4/\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ mixture associated with the in situ formation of dual-cation borohydride. *J. Alloy. Compd.* 491, L1-L4.

- Felderhoff, M., Weidenthaler, C., Helmolt, R. von, Eberle, U., 2007. Hydrogen storage: the remaining scientific and technological challenges. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9, 2643-2653.
- Fichtner, M., 2009. Properties of nanoscale metal hydrides. *Nanotechnology* 20, 204009.
- Fichtner, M., 2011. Nanoconfinement effects in energy storage materials. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13, 21186-21195.
- Fichtner, M., Zhao-Karger, Z., Hu, J., Roth, A., Weidler, P., 2009. The kinetic properties of Mg(BH₄)₂ infiltrated in activated carbon. *Nanotechnology* 20, 204029.
- Filinchuk, Y., Chernyshov, D., Dmitriev, V., 2008. Light metal borohydrides: crystal structures and beyond. *Z. Kristallogr.* 223, 649-659.
- Filinchuk, Y., Richter, B., Jensen, T.R., Dmitriev, V., Chernyshov, D., Hagemann, H., 2011. Porous and Dense Magnesium Borohydride Frameworks: Synthesis, Stability, and Reversible Absorption of Guest Species. *Angew. Chem. Int. Ed.* 50, 11162-11166.
- Filinchuk, Y., Rönnebro, E., Chandra, D., 2009. Crystal structures and phase transformations in Ca(BH₄)₂. *Acta Mater.* 57, 732-738.
- Filinchuk, Y., Talyzin, A., Chernyshov, D., Dmitriev, V., 2007. High-pressure phase of NaBH₄: Crystal structure from synchrotron powder diffraction data. *Phys. Rev. B* 76, 092104.
- Fischer, P., Züttel, A., 2004. Order-disorder phase transition in NaBD₄, in: *MaterialsScienceForum. Trans Tech Publ*, pp. 287-290.
- George, L., Saxena, S.K., 2010. Structural stability of metal hydrides, alanates and borohydrides of alkali and alkali-earth elements: a review. *Int. J. Hydrogen Energ.* 35, 5454-5470.
- Gosalawit-Utke, R., Nielsen, T.K., Saldan, I., Laipple, D., Cerenius, Y., Jensen, T.R., Klassen, T., Dornheim, M., 2011. Nanoconfined 2LiBH₄-MgH₂ prepared by direct melt infiltration into nanoporous materials. *J. Phys. Chem. C* 115, 10903-10910.
- Goudon, J., Bernard, F., Renouard, J., Yvart, P., 2010. Experimental investigation on lithium borohydride hydrolysis. *Int. J. Hydrogen Energ.* 35, 11071-11076.
- GreenCarReports.com, 2014. 10 Questions On Hydrogen Fuel-Cell Cars To Ask Toyota, Honda & Hyundai.
- Gregg, S., Sing, K.S., 1983. Adsorption, surface area, and porosity. Academic Press.
- Grochala, W., Edwards, P.P., 2004. Thermal decomposition of the non-interstitial hydrides for the storage and production of hydrogen. *Chem. Rev.* 104, 1283-1316.
- Gross, A.F., Vajo, J.J., Van Atta, S.L., Olson, G.L., 2008. Enhanced hydrogen storage kinetics of LiBH₄ in nanoporous carbon scaffolds. *J. Phys. Chem. C* 112, 5651-5657.
- Gross, K.J., Carrington, K., Barcelo, S., Karkamkar, A., Purewal, J., Ma, S., Zhou, H., Dantzer, P., Ott, K., Burrell, T., 2012. Recommended best practices for the characterization of storage properties of hydrogen storage materials. US Department of Energy Office of Energy Efficiency and Renewable Energy Hydrogen Storage Program.
- Guo, Y., Xia, G., Zhu, Y., Gao, L., Yu, X., 2010. Hydrogen release from amminelithium borohydride, LiBH₄-NH₃. *Chem. Commun.* 46, 2599-2601.

- Hagemann, H., D'Anna, V., Rapin, J.-P., Cern, R., Filinchuk, Y., Kim, K.C., Sholl, D.S., Parker, S.F., 2011. New fundamental experimental studies on a-Mg(BH₄)₂ and other borohydrides. *J. Alloy. Compd.* 509, S688-S690.
- Hallett, S., Wright, J., 2011. *Life without oil: Why we must shift to a new energy future.* Prometheus Books.
- Halseid, R., Vie, P.J., Tunold, R., 2006. Effect of ammonia on the performance of polymer electrolyte membrane fuel cells. *J. Power Sources* 154, 343-350.
- Han, S., Hyeon, T., 1999. Simple silica-particle template synthesis of mesoporous carbons. *Chem. Commun.* 1955-1956.
- Hansen, B.R., Ravnsbæk, D.B., Reed, D., Book, D., Gundlach, C., Skibsted, J., Jensen, T.R., 2013. Hydrogen storage capacity loss in a LiBH₄-Al composite. *J. Phys. Chem. C* 117, 7423-7432.
- Hazrati, E., Brocks, G., Wijs, G.A. de, 2014. Carbon Support Effects on the Hydrogen Storage Properties of LiBH₄ Nanoparticles: A First-Principles Study. *J. Phys. Chem. C* 118, 5102-5109.
- Her, J.-H., Stephens, P.W., Gao, Y., Soloveichik, G.L., Rijssenbeek, J., Andrus, M., Zhao, J.-C., 2007. Structure of unsolvated magnesium borohydride Mg(BH₄)₂. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci* 63, 561-568.
- Higgins, J., Schlenkert, J., 1988. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *Nature* 331, 698-699.
- HSTT, H.S.T.T., 2013. *Vehicle Systems Analysis Technical Team Roadmap.* U.S. D.R.I.V.E. Partnership.
- Hwang, S.-J., Bowman, R.C., Reiter, J.W., Rijssenbeek, Soloveichik, G.L., Zhao, J.-C., Kabbour, H., Ahn, C.C., 2008. NMR Confirmation for Formation of [B₁₂H₁₂]²⁻ Complexes during Hydrogen Desorption from Metal Borohydrides. *J. Phys. Chem. C* 112, 3164-3169.
- HybridCars.com, 2014. Nissan Sells 150,000th Leaf In Time for Its Fourth Birthday.
- ISO/TC_24/SC_4, T.C., 2010. Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption - BET method. ISO.
- Japantimes.co.jp, 2014. Nissan won't rush into fuel-cell cars while EVs remain rosy: vice chairman.
- Javadian, P., Jensen, T.R., 2014. Enhanced hydrogen reversibility of nanoconfined LiBH₄-Mg(BH₄)₂. *Int. J. Hydrogen Energ.* 39, 9871-9876.
- Javadian, P., Sheppard, D.A., Buckley, C.E., Jensen, T.R., 2015. Hydrogen storage properties of nanoconfined LiBH₄-Ca(BH₄)₂. *Nano Energy* 11, 96-103.
- Jensen, J.O., Vestbø, A.P., Li, Q., Bjerrum, N.J., 2007. The energy efficiency of onboard hydrogen storage. *J. Alloy. Compd.* 446-447, 723-728.
- Johnson, S.R., David, W.I., Royse, D.M., Sommariva, M., Tang, C.Y., Fabbiani, F., Jones, M.O., Edwards, P.P., 2009. The monoammoniate of lithium borohydride, Li(NH₃)BH₄: an effective ammonia storage compound. *Chem. Asian J.* 4, 849-854.
- Jongh, P.E. de, Adelhelm, P., 2010. Nanosizing and Nanoconfinement: New Strategies Towards Meeting Hydrogen Storage Goals. *Chemsuschem* 3, 1332-1348.
- Jongh, P.E. de, Eggenhuisen, T.M., 2013. Melt Infiltration: an Emerging Technique for the Preparation of Novel Functional Nanostructured Materials. *Adv. Mater.*
- Jun, S., Joo, S.H., Ryoo, R., Kruk, M., Jaroniec, M., Liu, Z., Ohsuna, T., Terasaki, O., 2000. Synthesis of New, Nanoporous Carbon with Hexagonally Ordered Mesostructure. *J. Am. Chem. Soc.* 122, 10712-10713.

- Kaneda, M., Tsubakiyama, T., Carlsson, A., Sakamoto, Y., Ohsuna, T., Terasaki, O., Joo, S.H., Ryoo, R., 2002. Structural study of mesoporous MCM-48 and carbon networks synthesized in the spaces of MCM-48 by electron crystallography. *J. Phys. Chem. B.* 106, 1256-1266.
- Kang, S., Yu, J.-S., Kruk, M., Jaroniec, M., 2002. Synthesis of an ordered macroporous carbon with 62 nm spherical pores that exhibit unique gas adsorption properties. *Chem. Commun.* 1670-1671.
- Kanth, J.V., Brown, H.C., 2000. Improved procedures for the generation of diborane from sodium borohydride and boron trifluoride. *Inorg. Chem.* 39, 1795-1802.
- Katz, H.S., Milewski, J.V., 1987. *Handbook of fillers for plastics.* Van Nostrand Reinhold.
- Kempf, K.G., Keskinocak, P., Uzsoy, R., 2011. *Planning Production and inventories in the Extended Enterprise: A State Of the Art Handbook.* Springer.
- Khafidz, N.Z.A.K., Yaakob, Z., Lim, K.L., Timmiati, S.N., 2016. The kinetics of lightweight solid-state hydrogen storage materials: A review. *Int. J. Hydrogen Energ.* 41, 13131-13151.
- Kim, J.-H., Jin, S.-A., Shim, J.-H., Cho, Y.W., 2008a. Thermal decomposition behavior of calcium borohydride $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$. *J. Alloy. Compd.* 461, L20-L22.
- Kim, J.-H., Jin, S.-A., Shim, J.-H., Cho, Y.W., 2008b. Reversible hydrogen storage in calcium borohydride $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$. *Scripta Mater.* 58, 481-483.
- Klebanoff, L., Keller, J., 2013. 5 Years of hydrogen storage research in the US DOE Metal Hydride Center of Excellence (MHCoe). *Int. J. Hydrogen Energ.* 38, 4533-4576.
- Lai, Q., Paskevicius, M., Sheppard, D.A., Buckley, C.E., Thornton, A.W., Hill, M.R., Gu, Q., Mao, J., Huang, Z., Liu, H.K., others, 2015. Hydrogen storage materials for mobile and stationary applications: current state of the art. *ChemSusChem* 8, 2789-2825.
- Lee, H.-S., Hwang, S.-J., Kim, H.K., Lee, Y.-S., Park, J., Yu, J.-S., Cho, Y.W., 2012. In Situ NMR Study on the Interaction between LiBH_4 - $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ and Mesoporous Scaffolds. *J. Phys. Chem. Lett.* 3, 2922-2927.
- Lee, H.-S., Lee, Y.-S., Suh, J.-Y., Kim, M., Yu, J.-S., Cho, Y.W., 2011. Enhanced Desorption and Absorption Properties of Eutectic LiBH_4 - $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ Infiltrated into Mesoporous Carbon. *J. Phys. Chem. C* 115, 20027-20035.
- Lee, J.Y., Ravnsbæk, D., Lee, Y.-S., Kim, Y., Cerenius, Y., Shim, J.-H., Jensen, T.R., Hur, N.H., Cho, Y.W., 2009. Decomposition reactions and reversibility of the LiBH_4 - $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ composite. *J. Phys. Chem. C* 113, 15080-15086.
- Lee, Y.S., Filinchuk, Y., Lee, H.-S., Suh, J.-Y., Kim, J.W., Yu, J.-S., Cho, Y.W., 2011. On the formation and the structure of the first bimetallic borohydride borate, $\text{LiCa}_3(\text{BH}_4)(\text{BO}_3)_2$. *J. Phys. Chem. C* 115, 10298-10304.
- Lei, Z., Zhang, Y., Wang, H., Ke, Y., Li, J., Li, F., Xing, J., 2001. Fabrication of well-ordered macroporous active carbon with a microporous framework. *J. Mater. Chem.* 11, 1975-1977.
- Leng, H., Ichikawa, T., Fujii, H., 2006. Hydrogen Storage Properties of Li-Mg-N-H Systems with Different Ratios of $\text{LiH}/\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$. *J. Phys. Chem. B* 110, 12964-12968.
- Ley, M.B., Roedern, E., Jensen, T.R., 2014. Eutectic melting of LiBH_4 - KBH_4 . *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16, 24194-24199.

- Ley, M.B., Roedern, E., Thygesen, P.M., Jensen, T.R., 2015. Melting Behavior and Thermolysis of $\text{NaBH}_4\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$ and $\text{NaBH}_4\text{-Ca}(\text{BH}_4)_2$ Composites. *Energies* 8, 2701-2713.
- Li, H., Miwa, K., Ohba, N., Fujita, T., Sato, T., Yan, Y., Towata, S., Chen, M., Orimo, S., 2009. Formation of an intermediate compound with a $\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ cluster: experimental and theoretical studies on magnesium borohydride $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$. *Nanotechnology* 20, 204013.
- Li, H.-W., Akiba, E., Orimo, S., 2013. Comparative study on the reversibility of pure metal borohydrides. *Journal of Alloys and Compounds* 580, S292-S295.
- Li, H.-W., Orimo, S., Nakamori, Y., Miwa, K., Ohba, N., Towata, S., Züttel, A., 2007. Materials designing of metal borohydrides: Viewpoints from thermodynamical stabilities. *J. Alloy. Compd.* 446-447, 315-318.
- Li, H.-W., Yan, Y., Orimo, S., Züttel, A., Jensen, C.M., 2011. Recent Progress in Metal Borohydrides for Hydrogen Storage. *Energies* 4, 185-214.
- Li, S., Sun, W., Tang, Z., Guo, Y., Yu, X., 2012. Nanoconfinement of $\text{LiBH}_4\text{-NH}_3$ towards enhanced hydrogen generation. *Int. J. Hydrogen Energ.* 37, 3328-3337.
- Liu, R., Book, D., 2014. Mn-based borohydride synthesized by ball-milling KBH_4 and MnCl_2 for hydrogen storage. *Int. J. Hydrogen Energ.* 39, 2194-2200.
- Liu, X., Peaslee, D., Jost, C.Z., Baumann, T.F., Majzoub, E.H., 2011. Systematic Pore-Size Effects of Nanoconfinement of LiBH_4 : Elimination of Diborane Release and Tunable Behavior for Hydrogen Storage Applications. *Chemistry of Materials* 23, 1331-1336.
- Liu, X., Peaslee, D., Jost, C.Z., Majzoub, E.H., 2010. Controlling the Decomposition Pathway of LiBH_4 via Confinement in Highly Ordered Nanoporous Carbon. *J. Phys. Chem. C* 114, 14036-14041.
- Lovins, A., 2003. Twenty Hydrogen Myths. Rocky Mountain Institute.
- Lu, A.-H., Schüth, F., 2006. Nanocasting: a versatile strategy for creating nanostructured porous materials. *Adv. Mater.* 18, 1793-1805.
- Ma, T.-Y., Liu, L., Yuan, Z.-Y., 2013. Direct synthesis of ordered mesoporous carbons. *Chem. Soc. Rev.* 42, 3977-4003.
- Majzoub, E.H., Rönnebro, E.C., 2012. Methodology of materials discovery in complex metal hydrides using experimental and computational tools. *Mater. Sci. Eng. R: Reports* 73, 15-26.
- McPherson, G.R., Weltzin, J.F., 2008. Implications of peak oil for industrialized societies. *Bull. Sci. Technol. Soc.* 28, 187-191.
- Miwa, K., Aoki, M., Noritake, T., Ohba, N., Nakamori, Y., Towata, S., Züttel, A., Orimo, S., 2006. Thermodynamical stability of calcium borohydride $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$. *Phys. Rev. B* 74, 155122.
- Møller, K.T., Jensen, T.R., Akiba, E., Li, H., 2017. Hydrogen - A sustainable energy carrier. *Prog. Nat. Sci.: Mater. Intl.* 27, 34-40.
- Moussa, G., Moury, R., Demirci, U.B., Sener, T., Miele, P., 2013. Boron-based hydrides for chemical hydrogen storage. *Int. J. Energ. Res.*
- N.R.E.L., 2009. Hydrogen Resource Assessment. National Renewable Energy Laboratory.
- Nakamori, Y., Miwa, K., Ninomiya, A., Li, H., Ohba, N., Towata, S., Züttel, A., Orimo, S., 2006. Correlation between thermodynamical stabilities of metal borohydrides and cation electronegativities: First-principles calculations and experiments. *Phys. Rev. B* 74, 045126.

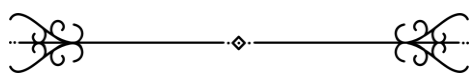
- Ngene, P., Verkuijlen, M.H., Barre, C., Kentgens, A.P., Jongh, P.E. de, 2016. Reversible Li-insertion in nanoscaffolds: A promising strategy to alter the hydrogen sorption properties of Li-based complex hydrides. *Nano Energy* 22, 169-178.
- Nielsen, T.K., Besenbacher, F., Jensen, T.R., 2011. Nanoconfined hydrides for energy storage. *Nanoscale* 3, 2086-2098.
- Nielsen, T.K., Bösenberg, U., Gosalawit, R., Dornheim, M., Cerenius, Y., Besenbacher, F., Jensen, T.R., 2010. A Reversible Nanoconfined Chemical Reaction. *ACS Nano* 4, 3903-3908.
- Nielsen, T.K., Javadian, P., Polanski, M., Besenbacher, F., Bystrzycki, J., Jensen, T.R., 2012. Nanoconfined NaAlH₄: Determination of Distinct Proliferative Effects from Pore Size, Crystallite Size, and Surface Interactions. *J. Phys. Chem. C* 116, 21046-21051.
- Nishihara, H., Kyotani, T., 2012. Templated nanocarbons for energy storage. *Adv. Mater.* 24, 4473-4498.
- Ohkubo, T., Miyawaki, J., Kaneko, K., Ryoo, R., Seaton, N.A., 2002. Adsorption Properties of Templated Mesoporous Carbon (CMK-1) for Nitrogen and Supercritical Methane Experiment and GCMC Simulation. *J. Phys. Chem. B* 106, 6523-6528.
- Orimo, S., Nakamori, Y., Eliseo, J.R., Züttel, A., Jensen, C.M., 2007. Complex hydrides for hydrogen storage. *Chem. Rev.* 107, 4111-4132.
- Ozolins, V., Majzoub, E., Wolverton, C., 2008. First-principles prediction of a ground state crystal structure of magnesium borohydride. *Phys. Rev. Lett.* 100, 135501.
- Ozolins, V., Majzoub, E.H., Wolverton, C., 2009. First-Principles Prediction of Thermodynamically Reversible Hydrogen Storage Reactions in the Li-Mg-Ca-B-H System. *J. Am. Chem. Soc.* 131, 230-237.
- Panella, B., Hirscher, M., Roth, S., 2005. Hydrogen adsorption in different carbon nanostructures. *Carbon* 43, 2209-2214.
- Pasini, J.M., Corgnale, C., Hassel, B.A. van, Motyka, T., Kumar, S., Simmons, K.L., 2013. Metal hydride material requirements for automotive hydrogen storage systems. *Int. J. Hydrogen Energ.* 38, 9755-9765.
- Paskevicius, M., Jepsen, L.H., Schouwink, P., Cern, R., Ravnsbæk, D.B., Filinchuk, Y., Dornheim, M., Besenbacher, F., Jensen, T.R., 2017. Metal borohydrides and derivatives-synthesis, structure and properties. *Chem. Soc. Rev.* 46, 1565-1634.
- Paskevicius, M., Ley, M.B., Sheppard, D.A., Jensen, T.R., Buckley, C.E., 2013. Eutectic melting in metal borohydrides. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15, 19774-19789.
- Paster, M.D., Ahluwalia, R.K., Berry, G., Elgowainy, A., Lasher, S., McKenney, K., Gardiner, M., 2011. Hydrogen storage technology options for fuel cell vehicles: Well-to-wheel costs, energy efficiencies, and greenhouse gas emissions. *Int. J. Hydrogen Energ.* 36, 14534-14551.
- Pinkerton, F.E., Meyer, M.S., 2008. Reversible hydrogen storage in the lithium borohydride-calcium hydride coupled system. *J. Alloy. Compd.* 464, L1 - L4.
- Ravnsbæk, D.B., Sørensen, L.H., Filinchuk, Y., Besenbacher, F., Jensen, T.R., 2012. Screening of metal borohydrides by mechanochemistry and diffraction. *Angew. Chem. Int. Ed.* 51, 3582-3586.

- Reardon, H., Hanlon, J.M., Hughes, R.W., Godula-Jopek, A., Mandal, T.K., Gregory, D.H., 2012. Emerging concepts in solid-state hydrogen storage: the role of nanomaterials design. *Energy Environ. Sci.* 5, 5951-5979.
- Reinhardt, W.W., 2007. Peak oil and industrial adaptation. *Environ. Qual. Manage.* 17, 83-90.
- Rongeat, C., D'Anna, V., Hagemann, H., Borgschulte, A., Züttel, A., Schultz, L., Gutfleisch, O., 2010. Effect of additives on the synthesis and reversibility of $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$. *J. Alloy. Compd.* 493, 281-287.
- Rouquerol, J., Avnir, D., Fairbridge, C., Everett, D., Haynes, J., Pernicone, N., Ramsay, J., Sing, K., Unger, K., 1994. Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report). *Pure Appl. Chem.* 66, 1739-1758.
- Rusman, N.A.A., Dahari, M., 2016. A review on the current progress of metal hydrides material for solid-state hydrogen storage applications. *Int. J. Hydrogen Energ.* 41, 12108-12126.
- Ryoo, R., Joo, S.H., Jun, S., 1999. Synthesis of Highly Ordered Carbon Molecular Sieves via Template-Mediated Structural Transformation. *J. Phys. Chem. B.* 103, 7743-7746.
- Ryoo, R., Joo, S.H., Kruk, M., Jaroniec, M., 2001. Ordered mesoporous carbons. *Adv. Mater.* 13, 677-681.
- Sakintuna, B., Yürüm, Y., 2005. Templated porous carbons: a review article. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, 2893-2902.
- Sandrock, G., 1999. A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view. *J. Alloy. Compd.* 293-295, 877-888.
- Santos, D.M.F., Sequeira, C.A.C., 2011. Sodium borohydride as a fuel for the future. *J. Renew. Sustain. Ener. Rev.* 15, 3980-4001.
- Sartori, S., Knudsen, K.D., Zhao-Karger, Z., Bardajj, E.G., Fichtner, M., Hauback, B.C., 2009. Small-angle scattering investigations of Mg-borohydride infiltrated in activated carbon. *Nanotechnology* 20, 505702.
- Schlesinger, H.I., Brown, H.C., 1940. Metallo Borohydrides. III. Lithium Borohydride. *J. Am. Chem. Soc.* 62, 3429-3435.
- Scholz, W.H., 1992. Verfahren zur grosstechnischen Erzeugung von wasserstoff und ihre umweltproblematik (Methods for the commercial production of hydrogen and their environmental problems). *Inde Berichte aus Technik und Wissenschaft* 67, 13-21.
- Schüth, F., 2003. Endo-and Exotemplating to Create High-Surface-Area Inorganic Materials. *Angew. Chem. Int. Ed.* 42, 3604-3622.
- Shane, D.T., Corey, R.L., McIntosh, C., Rayhel, L.H., Bowman, R.C., Vajo, J.J., Gross, A.F., Conradi, M.S., 2010. LiBH_4 in Carbon Aerogel Nanoscaffolds: An NMR Study of Atomic Motions. *J. Phys. Chem. C* 114, 4008-4014.
- Siegel, D.J., Wolverton, C., Ozolinš, V., 2007. Thermodynamic guidelines for the prediction of hydrogen storage reactions and their application to destabilized hydride mixtures. *Phys. Rev. B* 76, 134102.
- Sing, K.S., 1985. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure Appl. Chem.* 57, 603-619.
- Soloveichik, G., Her, J.-H., Stephens, P.W., Gao, Y., Rijssenbeek, J., Andrus, M., Zhao, J.-C., 2008. Ammine magnesium borohydride complex as a new material for hydrogen storage: structure and properties of $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2 \cdot 2\text{NH}_3$. *Inorg. Chem.* 47, 4290-4298.

- Soloveichik, G.L., Gao, Y., Rijssenbeek, J., Andrus, M., Kniajanski, S., Jr., R.C.B., Hwang, S.-J., Zhao, J.-C., 2009. Magnesium borohydride as a hydrogen storage material: Properties and dehydrogenation pathway of unsolvated $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$. *Int. J. Hydrogen Energ.* 34, 916-928.
- Solovyov, L., Shmakov, A., Zaikovskii, V., Joo, S.H., Ryoo, R., 2002. Detailed structure of the hexagonally packed mesostructured carbon material CMK-3. *Carbon* 40, 2477-2481.
- Soto, H.J., Lee, W., Van Zee, J., Murthy, M., 2003. Effect of transient ammonia concentrations on PEMFC performance. *Electrochem. Solid-State Lett.* 6, A133-A135.
- Stavila, V., Her, J.-H., Zhou, W., Hwang, S.-J., Kim, C., Ottley, L.A.M., Udovic, T.J., 2010. Probing the structure, stability and hydrogen storage properties of calcium dodecahydro-closo-dodecaborate. *J. Solid State Chem.* 183, 1133-1140.
- Sullivan, E.A., Johnson, S., 1959. The Lithium Borohydride-Ammonia System P-C-T Relationships and Densities. *J. Phys. Chem.-US* 63, 233-238.
- Sun, B., Liu, H., Munroe, P., Ahn, H., Wang, G., 2012. Nanocomposites of CoO and a mesoporous carbon (CMK-3) as a high performance cathode catalyst for lithium-oxygen batteries. *Nano Res.* 5, 460-469.
- Sun, T., Liu, J., Jia, Y., Wang, H., Sun, D., Zhu, M., Yao, X., 2012. Confined LiBH_4 : Enabling fast hydrogen release at 100 °C. *Int. J. Hydrogen Energ.* 37, 18920-18926.
- TorqueNews.com, 2014. When it comes to EVs and fuel cells, what is Toyota really thinking?
- U.S.D.O.E., 2009. Targets for Onboard Hydrogen Storage Systems for Light-Duty Vehicles. U.S.D.O.E.
- U.S.D.O.E., 2012. Executive Summaries for the Hydrogen Storage Materials Centers of Excellence. U.S.D.O.E.
- U.S.D.O.E., 2013. Well-to-Wheels Greenhouse Gas Emissions and Petroleum Use for Mid-Size Light-Duty Vehicles. U.S. Department Of Energy.
- U.S.E.I.A., 2011. Emission Of Greenhouse Gases in the United States 2009. U.S. Department Of Energy.
- U.S.E.I.A., 2014. Annual Energy Outlook 2014. U.S. Department Of Energy.
- Urgnani, J., Torres, F., Palumbo, M., Baricco, M., 2008. Hydrogen release from solid state NaBH_4 . *Int. J. Hydrogen Energ.* 33, 3111-3115.
- Vajo, J.J., 2011. Influence of nano-confinement on the thermodynamics and dehydrogenation kinetics of metal hydrides. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 15, 52-61.
- Vajo, J.J., Mertens, F., Ahn, C.C., Bowman, R.C., Fultz, B., 2004. Altering hydrogen storage properties by hydride destabilization through alloy formation: LiH and MgH_2 destabilized with Si. *J. Phys. Chem. B.* 108, 13977-13983.
- Vajo, J.J., Olson, G.L., 2007. Hydrogen storage in destabilized chemical systems. *Scripta Mater.* 56, 829-834.
- Vajo, J.J., Skeith, S.L., Mertens, F., 2005. Reversible Storage of Hydrogen in Destabilized LiBH_4 . *J. Phys. Chem. B.* 109, 3719-3722.
- Wang, H., Lin, H.J., Cai, W.T., Ouyang, L.Z., Zhu, M., 2016. Tuning kinetics and thermodynamics of hydrogen storage in light metal element based systems - A review of recent progress. *J. Alloy. Compd.* 658, 280-300.

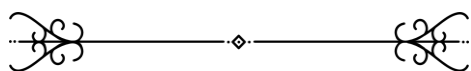
- Wang, K., Kang, X., Ren, J., Wang, P., 2016. Nanostructured graphite-induced destabilization of LiBH₄ for reversible hydrogen storage. *J. Alloy. Compd.* 685, 242-247.
- Ward, P.A., Teprovich, J.A., Peters, B., Wheeler, J., Compton, R.N., Zidan, R., 2013. Reversible Hydrogen Storage in a LiBH₄-C₆₀ Nanocomposite. *J. Phys. Chem. C* 117, 22569-22575.
- Wellons, M.S., Berseth, P.A., Zidan, R., 2009. Novel catalytic effects of fullerene for LiBH₄ hydrogen uptake and release. *Nanotechnology* 20, 204022.
- Wikipedia, 2014a. Tesla Roadster – Wikipedia, The Free Encyclopedia.
- Wikipedia, 2014b. Hyundai ix35 FCEV – Wikipedia, The Free Encyclopedia.
- Wu, C., Cheng, H.-M., 2010. Effects of carbon on hydrogen storage performances of hydrides. *J. Mater. Chem.* 20, 5390-5400.
- Xia, K., Gao, Q., Song, S., Wu, C., Jiang, J., Hu, J., Gao, L., 2008. CO₂ Activation of Ordered Porous Carbon CMK-1 for Hydrogen Storage. *Int. J. Hydrogen Energ.* 33, 116-123.
- Xia, Y., Yang, Z., Mokaya, R., 2010. Templated nanoscale porous carbons. *Nanoscale* 2, 639-659.
- Xu, J., Meng, R., Cao, J., Gu, X., Qi, Z., Wang, W., Chen, Z., 2013. Enhanced dehydrogenation and rehydrogenation properties of LiBH₄ catalyzed by graphene. *Int J Hydrogen Energ* 38, 2796-2803.
- Yan, Y., Remhof, A., Hwang, S.-J., Li, H.-W., Mauron, P., Orimo, S., Züttel, A., 2012. Pressure and temperature dependence of the decomposition pathway of LiBH₄. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14, 6514-6519.
- Yan, Y., Remhof, A., Mauron, P., Rentsch, D., Lodziana, Z., Lee, Y.-S., Lee, H.-S., Cho, Y.W., Züttel, A., 2013. Controlling the Dehydrogenation Reaction toward Reversibility of the LiBH₄-Ca(BH₄)₂ Eutectic System. *J. Phys. Chem. C* 117, 8878-8886.
- Yang, Y., Gao, M., Liu, Y., Wang, J., Gu, J., Pan, H., Guo, Z., 2012. Multi-hydride systems with enhanced hydrogen storage properties derived from Mg(BH₄)₂ and LiAlH₄. *Int. J. Hydrogen Energ.* 37, 10733-10742.
- Yang, Y., Liu, Y., Li, Y., Gao, M., Pan, H., 2013a. Synthesis and thermal decomposition behaviors of magnesium borohydride ammoniates with controllable composition as hydrogen storage materials. *Chem. Asian J.* 8, 476-481.
- Yang, Y., Liu, Y., Li, Y., Gao, M., Pan, H., 2013b. Heating rate-dependent dehydrogenation in the thermal decomposition process of Mg(BH₄)₂·6NH₃. *J. Phys. Chem. C* 117, 16326-16335.
- Yu, X., Tang, Z., Sun, D., Ouyang, L., Zhu, M., 2017. Recent advances and remaining challenges of nanostructured materials for hydrogen storage applications. *Prog. Mater. Sci.* 88, 1-48.
- Yu, X.B., Wu, Z., Chen, Q.R., Li, Z.L., Weng, B.C., Huang, T.S., 2007. Improved hydrogen storage properties of LiBH₄ destabilized by carbon. *Appl. Phys. Lett.* 90, 034106.
- Zaluska, A., Zaluski, L., Strom-Olsen, J., 2001. Structure, catalysis and atomic reactions on the nano-scale: a systematic approach to metal hydrides for hydrogen storage. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Proces.* 72, 157-165.
- Zaluska, A., Zaluski, L., Strom-Olsen, J., 1999. Nanocrystalline magnesium for hydrogen storage. *J. Alloy. Compd.* 288, 217-225.

- Zavorotynska, O., El-Kharbachi, A., Deledda, S., Hauback, B.C., 2016. Recent progress in magnesium borohydride $Mg(BH_4)_2$: Fundamentals and applications for energy storage. *Int. J. Hydrogen Energ.* 41, 14387-14403.
- Zhang, F., Zhao, P., Niu, M., Maddy, J., 2016. The survey of key technologies in hydrogen energy storage. *Int. J. Hydrogen Energ.* 41, 14535-14552.
- Zhang, J., Huang, Y., Long, C., Zhou, D., Liu, J., 2010. Density functional study of Mg_2FeH_6 complex hydride. *Mater. Sci-poland.* 28.
- Zhang, Y., Ding, H., Liu, C., Zhang, S., Huang, S., 2013. Significant effects of graphite fragments on hydrogen storage performances of $LiBH_4$: A first-principles approach. *Int. J. Hydrogen Energ.* 38, 13717-13727.
- Zhang, Y., Zhang, W.-S., Wang, A.-Q., Sun, L.-X., Fan, M.-Q., Chu, H.-L., Sun, J.-C., Zhang, T., 2007. $LiBH_4$ nanoparticles supported by disordered mesoporous carbon: hydrogen storage performances and destabilization mechanisms. *International Journal of Hydrogen Energy* 32, 3976-3980.
- Zhao, D., Huo, Q., Feng, J., Chmelka, B.F., Stucky, G.D., 1998. Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures. *J. Am. Chem. Soc.* 120, 6024-6036.
- Zhao-Karger, Z., Witter, R., Bardajil, E.G., Wang, D., Cossement, D., Fichtner, M., 2012. Influence of Nanoconfinement on Reaction Pathways of Complex Metal Hydrides. *Enrgy. Proced.* 29, 731-737.
- Zhao-Karger, Z., Witter, R., Bardajil, E.G., Wang, D., Cossement, D., Fichtner, M., 2013. Altered reaction pathways of eutectic $LiBH_4$ - $Mg(BH_4)_2$ by nanoconfinement. *J. Mater. Chem. A* 1, 3379-3386.
- Zlotea, C., Javadian, P., Ghimbeu, C.M., Latroche, M., Jensen, T.R., 2015. Hydrogen Storage Properties of Nanoconfined $LiBH_4$ - Mg_2NiH_4 Reactive Hydride Composites. *J. Phys. Chem. C* 119, 5819-5826.
- Zlotea, C., Latroche, M., 2013. Role of nanoconfinement on hydrogen sorption properties of metal nanoparticles hybrids. *Colloids Surf., A* 439, 117-130.
- Züttel, A., Wenger, P., Rentsch, S., Sudan, P., Mauron, P., Emmenegger, C., 2003. $LiBH_4$ a new hydrogen storage material. *J. Power Sources* 118, 1-7.
- Κυριακόπουλος, Γ., 1977. Τεχνολογία Καυσίμων, "Στερεά και Υγρά Καύσιμα.



Το επίσημο soundtrack αυτής της διπλωματικής περιλαμβάνει μουσική από τους παρακάτω καλλιτέχνες:

- Led Zeppelin • Eloy • Slipknot • Paradise Lost • Be'lakor •
- The Black Angels • The Gathering • Tool • Opeth •



ΑΘΗΝΑ-ΗΡΑΚΛΕΙΟ
2017