

# **Hidrogéntárolás nagyképlékeny deformációval előállított nanokristályos Mg-alapú ötvözetekben és kompozitokban**

Doktori értekezés

**Gajdics Marcell**

Témavezető:

Dr. Révész Ádám, PhD. habil., egyetemi docens



Fizika Doktori Iskola

Doktori Iskola vezetője: Dr. Gubicza Jenő, az MTA doktora, egyetemi tanár

Anyagtudomány és szilárdtestfizika program

Program vezetője: Dr. Groma István, az MTA doktora, egyetemi tanár

Eötvös Loránd Tudományegyetem

Természettudományi Kar

Fizika Intézet, Anyagfizika Tanszék

Budapest, 2019



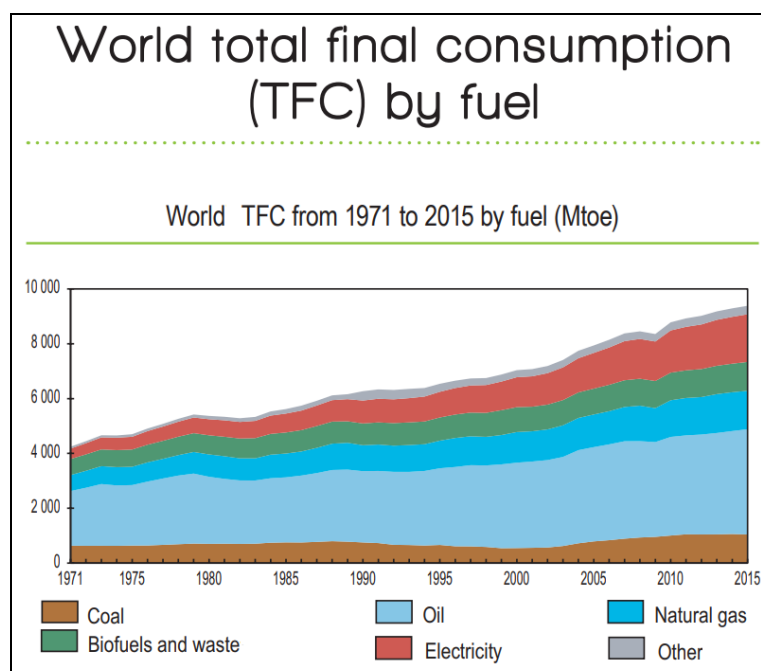
# Tartalomjegyzék

<b>1. Bevezetés .....</b>	<b>5</b>
<b>2. Hidrogéntárolás .....</b>	<b>11</b>
2.1. Fiziszorpció .....	13
2.2. Kemiszorpció.....	15
2.2.1. Kemiszorpción alapuló hidrogéntároló anyagok .....	22
2.3. Hidrogéntároló anyagok áttekintése .....	27
2.4. Mg-alapú hidrogéntárolás.....	28
2.4.1. Mikroszerkezet finomítása .....	31
2.4.2. Katalizátorok, ötvözők .....	38
<b>3. Kísérleti háttér .....</b>	<b>45</b>
3.1. Képlékenyalakítási eljárások .....	45
3.1.1. Nagyenergiás golyósírlés.....	45
3.1.2. Nagynyomású csavarás .....	46
3.2. Röntgendiffrakció.....	48
3.2.1. Röntgendiffrakciós kiértékelési eljárások .....	50
3.3. Pásztázó elektronmikroszkópia .....	50
3.4. Transzmissziós elektronmikroszkópia.....	52
3.5. Kalorimetria és termogravimetria.....	53
3.6. Hidrogén szorpció vizsgálata .....	55
<b>4. Nagynyomású csavarással előállított Mg-Ni ötvözet vizsgálata abszorpció/deszorpció során [S1, S2] .....</b>	<b>57</b>
4.1. Minta-előállítás.....	57
4.2. Mikroszerkezeti vizsgálatok.....	57
4.3. Termodinamikai vizsgálatok .....	66
4.4. Összefoglalás.....	72
<b>5. Nagynyomású csavarással előállított Mg-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CNT nanokompozitok mikroszerkezeti és hidrogéntárolási vizsgálata [S3, S4] .....</b>	<b>73</b>
5.1. Minta-előállítás.....	73
5.2. Kiinduló állapotok vizsgálata .....	74
5.3. Kinetikai vizsgálatok .....	79
5.4. Deszorbeált állapotok vizsgálata .....	82

5.5. Golyósírlés szerepének vizsgálata .....	85
5.6. Összefoglalás.....	87
<b>6. Nagynyomású csavarással előállított, titanát nanocsövekkel adalékolt Mg-alapú hidrogéntároló kompozitok mikroszerkezeti és morfológiai vizsgálata [S5] .....</b>	<b>89</b>
6.1. Minta-előállítás.....	89
6.1.1. Titanát nanocsövek.....	89
6.1.2. Mg – titanát nanocső kompozit .....	90
6.2. Mikroszerkezeti vizsgálatok.....	91
6.3. Hidrogén abszorpció vizsgálata.....	99
6.4. Összefoglalás.....	100
<b>Irodalomjegyzék .....</b>	<b>101</b>
<b>Köszönetnyilvánítás .....</b>	<b>111</b>

# 1. Bevezetés

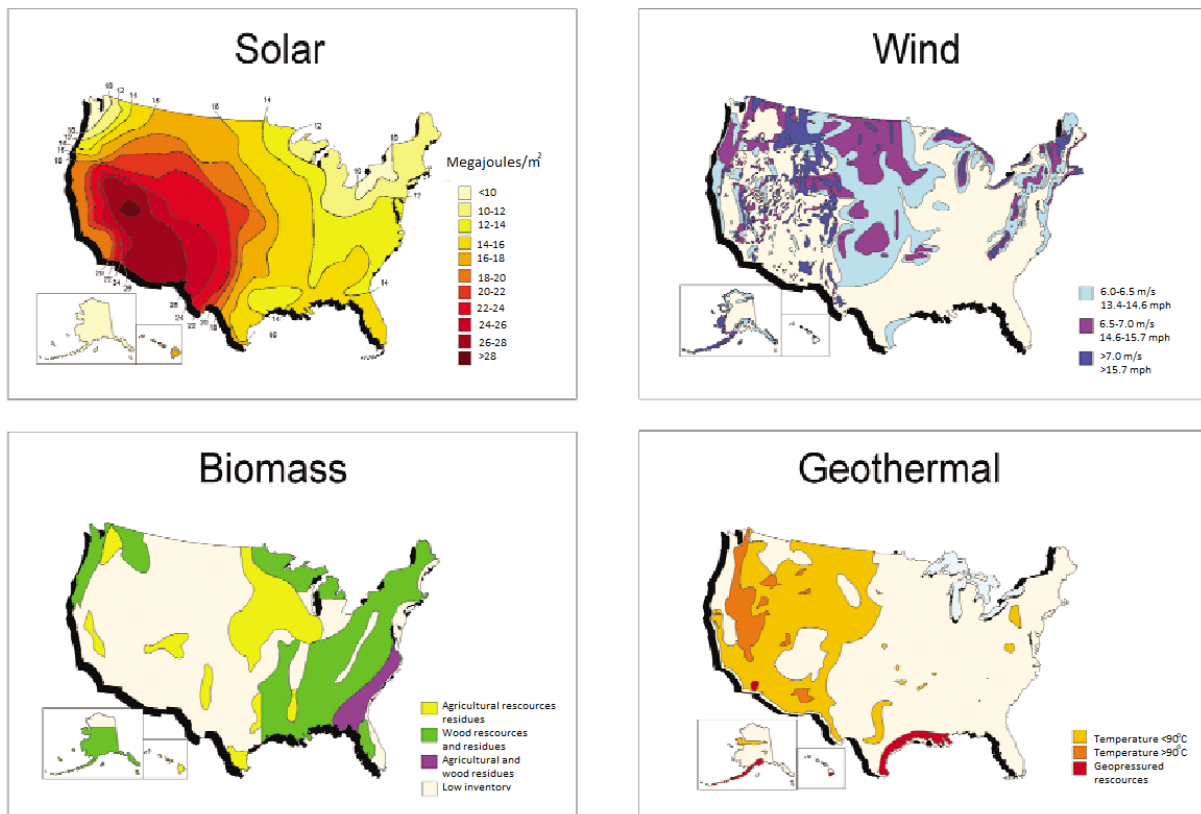
Földünk lakosságának folyamatosan növekvő energiafelhasználása napjaink egyik legjelentősebb problémája. Az utóbbi 25 év során az üzemanyagként felhasznált energia mennyisége mintegy másfélszeresére növekedett (ld.: 1.1. ábra) [IEA]. Ennek az energiának jelentős része kőolajból, illetve egyéb fosszilis energiahordozókból származik. Mint nem megújuló energiaforrások, hosszú távon ezek nem lesznek elegendőek a növekvő energiaigény fedezésére [Abdalla]. Az elégetésük során keletkező káros anyagok, illetve üvegházhatást okozó gázok pedig szintén komoly problémát jelentenek.



**1.1. ábra:** Üzemanyagként felhasznált energia megoszlása olajegyenérték egységben  
(1 toe  $\approx$  42 GJ) [IEA].

A világszintű szén-dioxid kibocsátás – követve az energiafelhasználás változását – szintén közel másfélszeresére növekedett a 2000-es évek eleje óta [IEA]. Az alternatíva, azaz a megújuló energiaforrások – utóbbi években tapasztalható gyorsuló ütemű terjedésük ellenére – továbbra is viszonylag kis arányban vesznek részt a világ teljes energiatermelésében. Ennek egyik legfőbb oka a megújuló energiaforrások azon sajátossága, miszerint nem jól szabályozható módon és nem feltétlenül az igényekhez igazodóan szolgáltatnak energiát, térben és időben változó hatékonysággal használhatók (ld.: 1.2. ábra). Példának okáért, egy naperómű termelését alapvetően a napsütés intenzitása határozza meg,

szemben egy hagyományos erőművel, ahol a termelést az aktuális igényekhez lehet igazítani. Ezen a ponton válik fontossá az energia tárolásának kérdése.



*1.2. ábra: Különböző megújuló energiaforrások eloszlása az Egyesült Államok területén [Turner].*

Az utóbbi néhány évtizedben nagy érdeklődés övezi a hidrogén energiaszektorba történő integrálását. Az ehhez kapcsolódó kutatások jelentős része a hidrogén másodlagos energiahordozóként való felhasználásának lehetőségeire fókuszál. Felmerül a kérdés, hogy miért pont a hidrogén tűnik alkalmasnak erre a feladatra. Hatékonyság szempontjából lényeges érv, hogy a hidrogén által tárolt tömegegységre vonatkoztatott kémiai energia mennyisége (142 MJ/kg) kiemelkedő az energiahordozók között, körülbelül háromszorosa a konvencionális üzemanyagokénak [Schlapbach]. További fontos szempont, hogy a hidrogén nagy mennyiségben található meg a Földön – bár többnyire kötött állapotban –, szintetizálásához megújuló energiaforrások is használhatók. Ennek okán egy hosszabb távon is fenntartható technológiáról beszélhetünk. A környezetvédelem oldaláról közelítve pedig fontos megjegyezni, hogy a hidrogén felhasználása során égésterméként csak vízgőz keletkezik [Yang]. Látható, hogy a hidrogén több alapvető előnnyel is rendelkezik a hagyományos energiahordozókkal szemben, nem csak a környezetvédelem és fenntarthatóság,

de hatékonyság tekintetében is felülmúlja azokat. Ezen tulajdonságai miatt az egyik legígéretesebb jelölt a napjainkban elterjedten használt fosszilis energiahordozók kiváltására [Yang]. A hidrogénre épülő energiagazdaság alapkonceptiója a következő (ld.: 1.3. ábra): mivel a hidrogén többnyire csak kötött állapotban lelhető fel, ezért az első lépés a hidrogén előállítása. Ezt követően az előállított hidrogént a felhasználási helyre kell szállítani, illetve hasznosítás idejéig tárolni kell. A hidrogén által tárolt energia oxidáció útján szabadítható fel.



*1.3. ábra: A hidrogéngazdaság főbb lépései.*

A hidrogén előállítása napjainkban még többnyire hagyományos energiaforrásokat használva valósul meg, azonban léteznek különböző, megújuló energiaforrásokat használó technológiák is. A hagyományos technológiák közé tartozó egyik leggyakrabban alkalmazott eljárás a földgáz gőzreformálása, mely során a földgázban levő metán vízgőzzel való reakciója eredményeként hidrogén (valamint CO és CO<sub>2</sub>, melyet később kivonnak) keletkezik [Cipriani]. Ezen kívül meg kell említeni a szénhidrogének pirolízisét (hő hatására történő lebontás oxigénszegény környezetben), valamint folyékony szénhidrogének parciális oxidációját, mely sok tekintetben hasonlít a fentebb említett gőzreformáláshoz [Cipriani]. Megújuló energiaforrások segítségével való hidrogéntermelés biomassza termokémiai/biológiai folyamatokkal történő lebontásával, illetve vízbontással is megvalósulhat. A hidrogén biomasszából való szintéziséhez egyik legtöbbször használt eljárás a biomassza magas hőmérsékletű pirolízise, emellett az utóbbi években a biológiai úton, baktériumok segítségével történő lebontás is figyelmet kapott [Abdalla]. A vízbontáshoz használt hagyományos módszer a víz elektrolízise, melyhez lehetőség van bármilyen energiaforrás használatára, azonban hosszútávon ez az eljárás csak megújuló energia használatával lehet versenyképes [Turner]. Dinamikusan fejlődő technológia a fotoelektrolízis, mely segítségével a napenergiát közvetlenül lehet hidrogéntermelésre felhasználni. A működési elv hasonló, mint a fotovoltaiikus cellák esetén, azaz besugárzás hatására elektron-lyuk párok keletkeznek a félvezetőben, amely jelen esetben vízbe merül. A félvezető-víz érintkezés révén úgynevezett fotoelektrokémiai vízbontás megy végbe [Turner].

A jól működő hidrogén alapú energiagazdaság egyik fontos eleme a kiépített infrastruktúra, valamint a kiforrott hidrogénszállítási rendszer. A hidrogén szállításának alapvetően két módja használatos jelenleg, egyrészt csővezetékek segítségével, másrészt

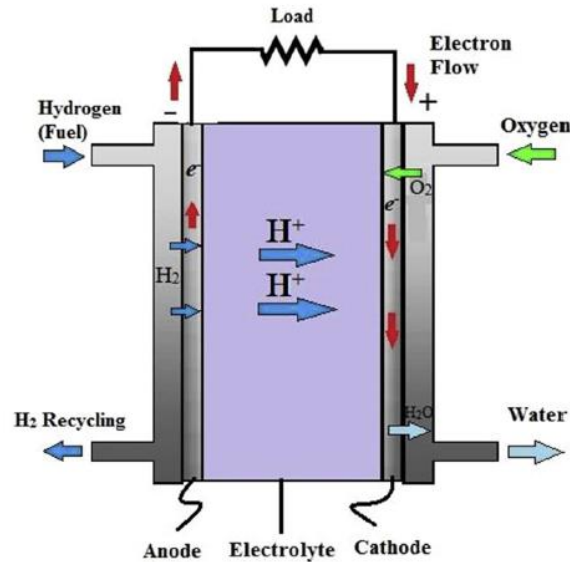
tartályok révén nagynyomású gáz, vagy folyékony halmazállapotban közúti, vasúti, illetve vízi úton. Mivel a szállítás költsége jelentős módon befolyásolja a felhasználói árat és így közvetve a hidrogéntechnológia elterjedését is, fontos az igényekhez illeszkedő elosztási rendszer kiépítése, ahogy arra egy közelmúltbeli tanulmány rávilágított [Brown].

Az előállított hidrogént a felhasználás idejéig el kell tárolni, melyre gáz, folyékony, illetve szilárd halmazállapotban is van lehetőség. A hidrogén normál körülmények között egy kis sűrűségű gáz, ezért hatékony tárolása nehézségekbe ütközik, amit a következő fejezetben részletesen is körüljárunk (ld. 2. fejezet).

A hidrogén által tárolt energia felszabadítására alapvetően két módszer létezik: egyrészt a hidrogén használható belső égésű motorok üzemanyagaként, hasonlóan a hagyományos üzemanyagokhoz. Ebben az esetben természetesen a Carnot-folyamat gátat szab az átalakítás hatékonyságának. Habár olyan üvegházhatást okozó gázok, mint CO, illetve CO<sub>2</sub> nem szabadulnak fel a hidrogén égése során, égésterméként a vízgőz mellett veszélyes nitrogén-oxidok keletkezhetnek [Schlapbach, Gurz]. A másik módszer szerint a hidrogén kémiai energiája közvetlenül elektromos energiává alakítható egy elektrokémiai reakció során. Az ilyen elven működő eszközöket hívjuk tüzelőanyag-celláknak [Peighambardoust]. A tüzelőanyag-cellák legfontosabb egysége az anód és a katód között levő elektrolit, ez alapján többfajta üzemanyagcellát különböztethetünk meg [Gurz]. Ezek működési elvüket tekintve meglehetősen hasonlóak, fajlagos teljesítményben, illetve működési hőmérsékletben azonban vannak közöttük eltérések. Az egyik legszélesebb körben elterjedt típus – köszönhetően többek között az alacsony működési hőmérsékletnek (50-80 °C) – az úgynevezett protoncserélő membrános (PEM – Proton Exchange Membrane) cellák (1.4. ábra). Az elektrolit szerepét itt egy szilárd, protonáteresztő tulajdonságú polimer membrán látja el. A működési elv a következő: a hidrogént az anód oldalra vezetik, ahol az hidrogén ionra (proton) és elektronra bomlik. Az anód és a katód között található polimer elektrolit membrán feladata, hogy a protonokat az anódtól a katódhoz vezesse, ugyanakkor elválassza ezt a két részegységet egymástól és az elektronokkal szemben szigetelőként viselkedjen. A membránt általában valamilyen bevonattal is ellátják (például platina), mely katalizátorként szolgál [Peighambardoust]. Az elektronok egy külső körön keresztül jutnak el a katódhoz, ezt az elektromos áramot lehet hasznosítani. A katódhoz érve a hidrogén ionok, elektronok, illetve oxigén közti reakció eredményeként csak víz és hő keletkezik. Mivel itt egy elektrokémiai reakcióról beszélünk, a Carnot-folyamat nem szab határt az átalakítás hatékonyságának, így a tüzelőanyag-cellák esetén a belső égésű motorokénál jelentősen magasabb hatásfok érhető el, a PEM cellák hatásfoka tipikusan 45-60 % között változik [Peighambardoust]. A tüzelőanyag-



cellák egyetlen hátránya, hogy jelenleg még meglehetősen magas az árak, azonban hosszú távon – figyelembe véve a robbanómotoroknál másfél-kétszer nagyobb hatékonyságnak, valamint a környezetszennyező égéstermékek hiányának – reális alternatívája lehet a belső égésű motoroknak.



*1.4. ábra: PEM tüzelőanyag-cella sematikus rajza [Gurz].*

Alkalmazásukat tekintve a tüzelőanyag-cellák és az azokat kiszolgáló hidrogéntároló rendszerek számos felhasználási területen realizálhatók. A járműiparban való potenciális felhasználás az egyik legnagyobb hajtóereje a hidrogénalapú energiatároláshoz kapcsolódó kutatásoknak. Tömegközlekedési eszközökben, mint a Németországban forgalomba állt hidrogénnel üzemelő Coradia iLint® motorvonat [Alstom], valamint személygépjárművekben, mint a japán Toyota Mirai [Toyota] már meg is jelentek a hidrogénalapú hajtásrendszerek. Helyhez kötött felhasználás kapcsán is fontos szerepet tölthetnek be hidrogénalapú rendszerek, például megújuló energiával üzemelő épületek energiaellátásának biztosításában [Turner]. Nap-, illetve szélenergiaforrásokkal összekapcsolva pedig a folyamatos hálózati áramellátás szolgáltatását segíthetik. A lehetséges felhasználási területek között meg kell említeni olyan alkalmazásokat is, mint tápegységek, szünetmentes áramforrások [Solomin]. Feltehetőleg először ezek a kis teljesítményű eszközök terjedhetnek el széles körben, ipari alkalmazások pedig ezt követően, hosszabb távon várhatóak.



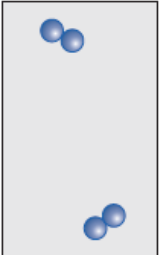
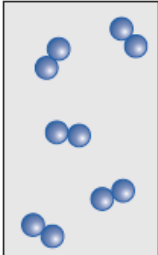
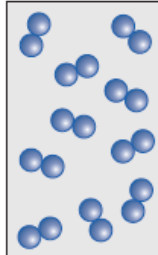
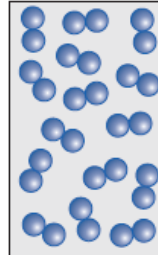
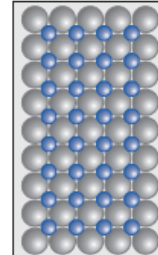
## 2. Hidrogéntárolás

Normál körülmények között a hidrogén egy kis sűrűségű gáz ( $\rho = 0,089 \text{ g/l}$ ), ezért tárolása sok esetben komoly problémát jelent. Hatékony, a hétköznapi alkalmazásokban is jól használható tárolási módszer még nem forrott ki [Abe].

A legtöbbször használt hidrogéntárolási módszer a nagynyomású gázpalackokban való tárolás. A gázpalackok anyaga általában alumínium, illetve acél, melyek tipikusan 20 MPa körüli nyomás mellett használhatók [Abdalla]. Gáz halmazállapotú tárolás esetén természetesen a térfogati sűrűség növelése az alkalmazott nyomás növelése útján lehetséges. Azonban ez gyakran a rendszer tömegének növekedésével jár együtt, hiszen a nagyobb nyomás miatt a gázpalack falvastagságának növelése szükséges. Ezt a problémát enyhítendő, újabban szénszálas kompozit anyagú palackok jelentek meg, melyek használatával akár 70 MPa körüli nyomások is elérhetők, alacsonyabb tömeg mellett [Züttel, Cipriani]. Ennek ellenére a gáz halmazállapotú tárolást továbbra is kis energiasűrűség jellemzi, a nagy nyomásokra való kompresszió pedig számottevő energia befektetéssel jár [Yang, Zhang 2005]. A nagy nyomások alkalmazása bizonyos fokú biztonsági kockázatot is jelent, például közlekedési eszközökben való használat során.

Lehetőség van a hidrogén folyékony halmazállapotban való tárolására is 21 K hőmérsékleten és légköri nyomáson [Züttel]. Ebben az esetben az elérhető energiasűrűség jelentősen növekszik a gáz halmazállapotú tároláshoz képest, azonban a kriogén hőmérséklet fenntartása jelentős energiát igényel. További probléma a cseppfolyós hidrogén forrása, mely akár kismértékű hőcsere hatására is fellép, folyamatos veszteségeket okozva [Zhang 2005].

Habár napjainkban többnyire még a fentebb említett hagyományos hidrogéntárolási eljárások valamelyikét alkalmazzák, számos felhasználási területet tekintve (pl.: közlekedési eszközök) ezek a technológiák nem teljes mértékben kielégítőek [O'Malley]. Hosszú távú megoldást a szilárd fázisú hidrogéntárolás jelenthet, ami a megfelelő tulajdonságokkal rendelkező anyag felületén, vagy teljes térfogatában való hidrogén megkötést jelenti [E1]. A gázfázisú hidrogéntároláshoz képest jelentősen nagyobb hidrogénsűrűség jellemzi ezt a tárolási technikát, mely összemérhető, sok esetben pedig meg is haladja a folyékony halmazállapotú tárolással elérhető hidrogénsűrűséget (ld.: 2.1. ábra). Az utóbbi két évtizedben jelentős érdeklődés övezi az ilyen anyagokat, számos kutatás foglalkozik új szilárd fázisú hidrogéntároló rendszerek kifejlesztésével.

H <sub>2</sub> -gáz	H <sub>2</sub> -gáz	H <sub>2</sub> -gáz	folyékony H <sub>2</sub>	fém-hidrid
$p = 1 \text{ bar}$	$p = 350 \text{ bar}$	$p = 700 \text{ bar}$	$p = 1 \text{ bar}$	
$T = 300 \text{ K}$	$T = 300 \text{ K}$	$T = 300 \text{ K}$	$T = 20 \text{ K}$	
$\langle l \rangle = 3,3 \text{ nm}$	$\langle l \rangle = 0,54 \text{ nm}$	$\langle l \rangle = 0,45 \text{ nm}$	$\langle l \rangle = 0,36 \text{ nm}$	$\langle l \rangle = 0,21 \text{ nm}$
$5,6 \times 10^{19} \text{ atom/cm}^3$	$1,3 \times 10^{22} \text{ atom/cm}^3$	$2,3 \times 10^{22} \text{ atom/cm}^3$	$4,2 \times 10^{22} \text{ atom/cm}^3$	$1,1 \times 10^{23} \text{ atom/cm}^3$
				

**2.1. ábra:** Hidrogén molekulák, illetve –atomok közti átlagos távolság, valamint atomsűrűség különböző tárolási módszerek esetén [E1].

A hidrogéntároló rendszer paramétereit alapvetően a felhasználás során felmerülő igények, valamint gyakorlati szempontok határozzák meg. Az amerikai energiaügyi minisztérium (U.S. Department of Energy) rendszeresen frissíti a hidrogéntároló rendszerekkel szemben támasztott aktuális követelményeket, mint például a rendszer ára, működési paramétereire, hidrogéntároló képességére vonatkozó feltételek, valamint biztonsági előírások. [DOE].

Az egyik legfontosabb paraméter a rendszer hidrogéntároló *kapacitása*, vagyis a tárolt hidrogén mennyisége térfogategységre, illetve tömegegységre vonatkoztatva. Alkalmazások szempontjából mindkét mennyiség fontos lehet, azonban szilárd fázisú hidrogéntárolás esetén az utóbbinak van nagyobb szerepe. Emellett meg kell különböztetni a hidrogéntároló rendszer egészére vonatkoztatott kapacitást és a hidrogéntároló anyagra vonatkoztatott kapacitást. Habár előbbi mennyiség gyakorlati alkalmazások szempontjából lényeges [DOE], anyagkutatásban legtöbb esetben az utóbbi mérőszám használatos. Alapvető kérdés, hogy az anyag hidrogéntároló képessége milyen mértékben reverzibilis. Bizonyos anyagok, anyagcsaládok esetén a maximális kapacitás és a reverzibilis kapacitás között jelentős eltérés tapasztalható (pl.: komplex hidridek, ld.: 2.2.1. fejezet).

A hidrogén felvételének (adszorpció/abszorpció<sup>1</sup>), illetve leadásának (deszorpció) sebessége – összefoglaló néven a *kinetika* – szintén alapvető tulajdonsága a hidrogéntároló rendszereknek. Különböző mobil alkalmazások, illetve járművek esetén különösen fontos, hogy az imént említett reakciók (elsősorban a deszorpció) megfelelő sebességgel és jól kontrollált módon játszódjanak le, hiszen az ilyen alkalmazásoknál az aktuális energiaigény

<sup>1</sup> Adsorpció – felületi tárolás esetén (ld.: 2.1. fejezet). Abszorpció – térfogati tárolás esetén (ld.: 2.2. fejezet).

hirtelen változhat. A kinetikát számos tényező, mind az anyag tulajdonságai, mind környezeti paraméterek befolyásolják. Ilyen paraméter a *hőmérséklet* és a *nyomás*, melyek nem csak a kinetikára, hanem a kapacitásra is hatással vannak. Számos esetben a hőmérséklet emelkedésének hatására a hidrogén felvétel, illetve leadás kinetikájában jelentős javulás tapasztalható [Wu C.Z., Lu], valamint a felvett hidrogén mennyisége is nagymértékben nőhet [Chuang, Pohlmann]. Azonban bizonyos anyagok esetén ennek fordítottja érvényes, azaz alacsony hőmérsékletek kedvezőek hidrogéntárolás szempontjából [Ströbel] (ld.: 2.1. fejezet). A hidrogén abszorpció/deszorpció folyamatát nagymértékben befolyásolja az alkalmazott nyomás is, hiszen ezek a reakciók adott nyomásviszonyok mellett játszódnak le. Általánosságban elmondható, hogy a nyomás növelésével, illetve csökkentésével a hidrogén felvétel, illetve leadás folyamata gyorsabban megy végbe [Borgschulte], emellett nagyobb nyomások hatására a tárolt hidrogén mennyisége is nőhet [Ströbel]. A nyomás szerepéről később részletesen is lesz szó (ld.: 2.2. fejezet). Fontos azonban megjegyezni, hogy túl magas hőmérséklet, illetve nyomás alkalmazása gyakorlati szempontokat figyelembe véve kerülendő.

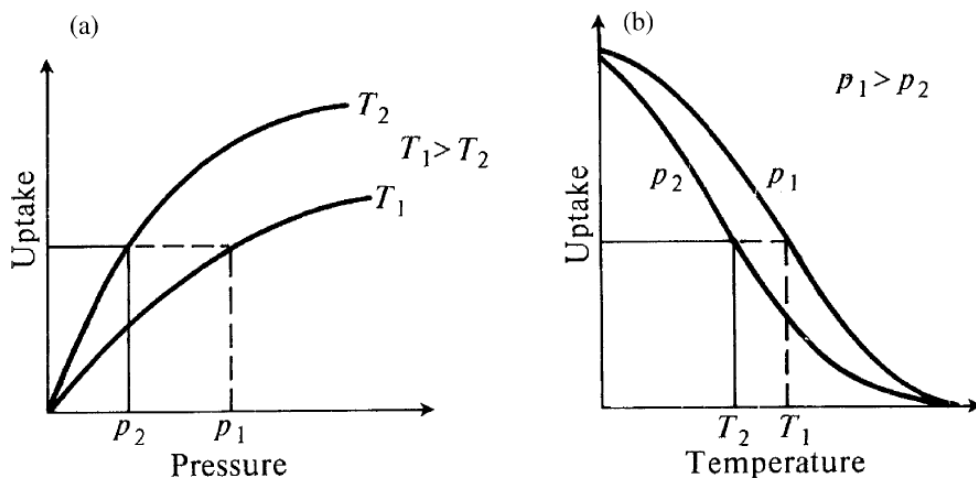
A hidrogéntároló rendszernek további lényeges paramétere azon hidrogén felvételi/leadási *ciklusok száma*, melyek során a kinetika és kapacitás nem romlik jelentős mértékben. Egy hétköznapi alkalmazás esetén a megkövetelt élettartam akár az 1000 ciklust is meghaladhatja. A hidrogéntárolási képesség romlásának okai között felsorolhatjuk a szennyezések és oxidáció hatását [Park, Friedrichs 2006a], az abszorpció/deszorpció során – például magas hőmérséklet hatására – bekövetkező szerkezeti változásokat [Shahi], az átalakulások során lejátszódó irreverzibilis kémiai változásokat [Gosalawit-Utke], valamint a nem teljesen végbemenő abszorpció/deszorpció folyamatokat [Grill].

Mindemellett említést kell tenni a biztonság és költség kérdésköréről is. Biztonsági szempontból alapvetően két tényezőt kell megvizsgálni. Egyrészt azt, hogy az adott anyag mennyire tűzveszélyes, baleset, vagy meghibásodás esetén milyen károkat okozhat, másrészt azt, hogy az anyag mennyire mérgező. A költségek szempontjából a hidrogéntároló anyag ára mellett figyelembe kell venni a szükséges anyag-megmunkálási eljárások, valamint a teljes hidrogéntároló rendszer működéséhez szükséges egyéb alkatrészek árát is.

## **2.1. Fiziszorpció**

Szilárd fázisú hidrogéntárolás során a hidrogén megkötés többféle mechanizmus szerint valósulhat meg. Az egyik ilyen mechanizmus a fiziszorpció, mely a hidrogénmolekulák és a

szilárd anyag molekulái között kialakuló van der Waals kölcsönhatáson alapul. Mivel a van der Waals kölcsönhatás viszonylag gyenge kötést eredményez a hidrogén és az adszorbeáló anyag között (tipikusan 1-10 kJ/mol kötési energia), ezért a legtöbb ilyen anyag szobahőmérsékleten meglehetősen alacsony hidrogéntároló kapacitással rendelkezik és csak kriogén hőmérsékletek közelében (77 K), valamint nagy nyomások (~10 MPa) mellett képes gyakorlati szempontból is elfogadható mennyiségű hidrogén felvételére [Ren 2017]. A nyomás, illetve a hőmérséklet fiziszorpción alapuló rendszerekre gyakorolt hatását a 2.2. ábra mutatja sematikusán, azaz a hőmérséklet növelése, vagy a nyomás csökkentése a felvett hidrogén mennyiségének csökkenését vonja maga után.



**2.2. ábra:** Felvett hidrogén mennyiségének nyomástól (balra), illetve hőmérséklettől (jobbra) való függésének sematikus ábrája fiziszorpció esetén [Ströbel].

Szintén a gyenge kötésnek köszönhetően, a hidrogén felvétel/leadás meglehetősen gyorsan zajlik le, a folyamatok pedig reverzibilisek [Wang L. 2010].

A fiziszorpció jellegéből fakadóan, a nagy fajlagos felülettel rendelkező anyagok tűnnek a legideálisabb választásnak. Ilyen anyagok például a különböző szén nanoszerkezetek, például a grafén, szén-nanocső, szén-nanoszál, fullerének, de akár a megfelelő pórusmérettel rendelkező aktivált szén is [Ströbel]. A felsoroltak mellett viszonylag ígéretesnek tűnnek az úgynevezett fémorganikus térhálók (metal-organic framework – MOF), melyek olyan porózus kristályos szerkezetek, ahol a fémionokat organikus kapcsok kötik össze [Yang].

A gyenge kölcsönhatásnak köszönhetően a hidrogén általában csak monoréteg kialakítására képes síkfelületen [Stöbel]. Görbült felületeket használva azonban a síkfelülethez képest nagyobb vonzó potenciál is kialakulhat. Például szén-nanocsövek, illetve porózus anyagok (pl.: aktív szén) esetén, amennyiben a nanocső átmérője, illetve pórus

mérete kellően kicsi, a szemközti falak által keltett potenciáalterek átfednek [Wang L. 2010]. Ekkor a hidrogén akár több réteg vastagságban is kötődhet az adszorbenshez, mely végső soron a kapacitás növekedéséhez vezet. Emiatt alacsony hőmérsékleten, szén-nanocsövek felületén jelentősen több hidrogén tárolható, mint egy grafén síkon. Ez a hatás ugyanakkor a hőmérséklet növelésével mérséklődik [Schlapbach, Ströbel].

Ahogy a szén nanoszerkezeteknél, úgy fémorganikus térhálók esetén is ki lehet mutatni, hogy a hidrogéntároló kapacitást nem csak a fajlagos felület, hanem a pórusok, pontosabban ezek mérete és ösztérfogata is befolyásolja. Valójában nagyobb nyomások esetén már ezek a pórusok és a szabad térfogatok fogják a legnagyobb szerepet játszani [Ren 2017].

Az irodalomban rendkívül széles skálán mozognak a különböző szénalapú hidrogéntároló rendszerekhez tartozó kapacitások. Ebben részben szerepe van annak, hogy az alkalmazott hőmérséklet és nyomás értékek is meglehetősen változóak. S-Y. Lee és társai többfalú nanocsövek vizsgálata során 0,18 és 0,36 tömeg% közti kapacitásértékekről számoltak be 77 K hőmérsékleten és 0,1 MPa nyomáson [Lee]. Y-J. Han és S-J. Park által vizsgált nikkell nanorészecskékkel dekorált többfalú nanocső tömegegységre vonatkoztatott kapacitása ennél nagyobb, 0,87 tömeg% volt 298 K hőmérsékleten és 10 MPa nyomáson [Han]. Ugyanakkor Pd-mal [Zhu], illetve egyéb átmenetifémekkel [Rossetti] dópolt aktív szén esetén 4,6 tömeg%, illetve 6 tömeg% kapacitásról számoltak be a szerzők 77 K hőmérséklet és 2 MPa nyomás mellett. Az irodalom által vizsgált fémorganikus térhálók a szénalapú rendszerekkel összemérhető kapacitásokkal rendelkeznek. N.M. Musyoka és társai 1,8 tömeg% hidrogéntároló kapacitásról számoltak be 77 K és 0,1 MPa mellett Zr-alapú MOF-ban [Musyoka]. Egy másik tanulmány alapján Cr-alapú MOF 1,9 tömeg% hidrogént képes felvenni, az előzővel azonos körülmények között [Ren 2014]. Zn-alapú MOF esetén 6 tömeg% hidrogéntároló kapacitást (77 K és 5 MPa mellett) állapítottak meg a szerzők, mely az egyik legnagyobb érték MOF-ok körében [Purewal].

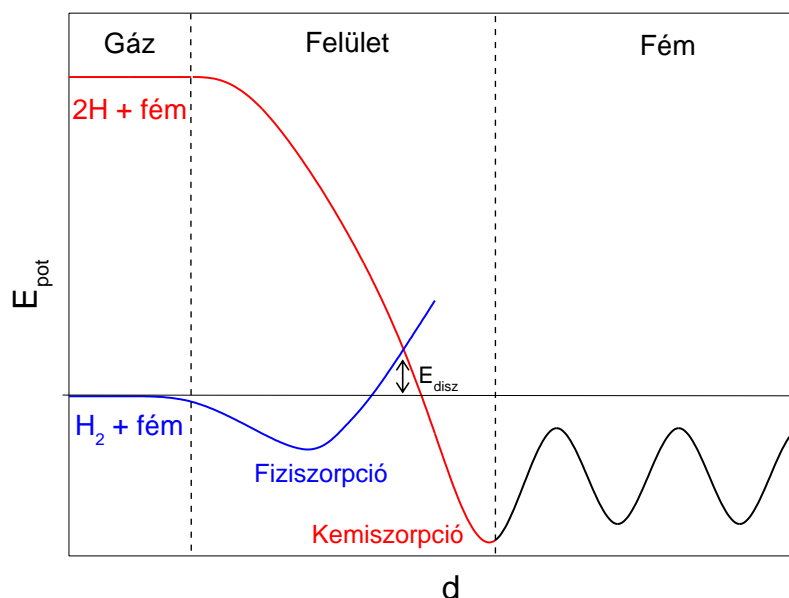
## **2.2. Kemisorpció**

A hidrogén nem csak felületen való megkötés útján léphet kapcsolatba a szilárd anyaggal, hanem a van der Waals kötésnél erősebb kötések is képes kialakítani bizonyos anyagcsaládokkal. A fizisorpció mellett a kemisorpció a hidrogén megkötésének másik gyakran előforduló mechanizmusa. Alapvető különbség a két folyamat között, hogy míg az előbbi esetén az adszorbens kötései nem bomlanak fel és a hidrogén molekuláris állapotban van jelen a szilárd anyag felületén, addig az utóbbinál az anyag kémiai kötései megváltoznak

és új kötések alakulnak ki a szilárd anyag atomjai, illetve a hidrogénatomok között. A legegyszerűbb leírása az ilyen rendszernek, amikor egy fém (M) reakcióba lép a hidrogénnel és fém-hidridet ( $MH_x$ ) alkot [Yang, Meng]:



Ahhoz, hogy ez a reakció végbemehessen, az eredetileg molekuláris formában létező hidrogénnek disszociálnia kell. Amikor a hidrogénmolekula megközelíti a fém felszínét először egy gyenge van der Waals kötés alakul ki a fém és a hidrogénmolekula között, ami az eredeti H-H kötést gyengíti. Ezután a hidrogénatomok és a fém atomjai közötti kölcsönös elektronmegosztás eredményeként a hidrogénkötés felbomlik és a fém-hidrogén kötés stabilizálódik [Kubas]. Ez a folyamat energetikai szempontból egy egydimenziós Lennard-Jones potenciálgörbével is leírható (2.3. ábra) [Züttel]. Távol a fém felületétől a hidrogén molekuláris állapotában stabil, majd közeledve a felülethez a fiziszorpció útján kialakult kötött állapot lesz energetikailag kedvező. A felszínhez közel egy adott pont után ugyanakkor már a disszociált állapot lesz előnyösebb, azonban ehhez a hidrogénnek egy aktivációs energiát kell átugornia. Ennek az energiának a nagysága a felületet alkotó anyag atomjaitól függ. A kemiszorpciót követően a disszociált hidrogénatomok a fém mátrixra jellemző periodikus potenciáletteret érzékelnek.

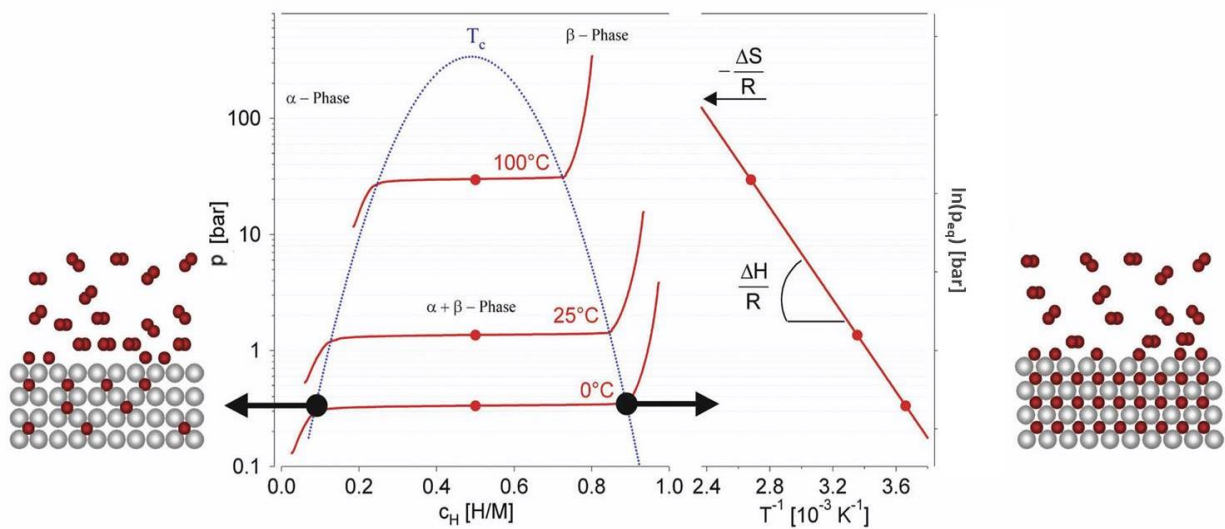


**2.3. ábra:** Hidrogén-fém határfelület egydimenziós potenciálgörbéje [Züttel] alapján.

A (2.1) reakció termodinamikai leírására az úgynevezett nyomás-összetétel izoterma szolgál (2.4. ábra), ahol a nyomást ábrázoljuk a hidrogén koncentráció ( $H/M$ , vagyis hidrogénatom/fématom egységekben) függvényében. A hidrogénfelvétel kezdeti szakaszában



a hidrogén koncentráció a fém mátrixban még alacsony ( $H/M < 0,1$ ), ekkor a hidrogén oldott állapotban van jelen az anyagban, ez az  $\alpha$ -fázisnak nevezett szilárdoldat. A nyomás növelésével egyre több hidrogénatom oldható fel a mátrixban, egészen addig, amíg a hidrogénkoncentráció el nem ér egy adott értéket. Ekkor elkezdődik a hidridfázis ( $\beta$ -fázis) nukleációja, melyet egy vízszintes, vagy közel vízszintes plató jellemez az izotermán. A hidridfázis kialakulása után a nyomás ismét növekszik a koncentrációval, ebben a tartományban a hidrogénatomok rácsközi helyekre való beépülése dominál. A plató által jellemzett szakaszban az  $\alpha$  és  $\beta$  fázisok együttesen vannak jelen a rendszerben. A platóhoz tartozó nyomás azt mutatja meg, hogy adott hőmérsékleten milyen nyomás mellett tart egyensúlyt a fém-hidrid a gáz halmazállapotú hidrogénnel. Ennél az egyensúlyi nyomásnál nagyobb nyomás alkalmazásával hidrogén felvétel érhető el, ha pedig a külső nyomás ennél kisebb, akkor a hidridfázis instabil és hidrogén leadás játszódik le. A plató hosszából meghatározható az anyag reverzibilis kapacitása.



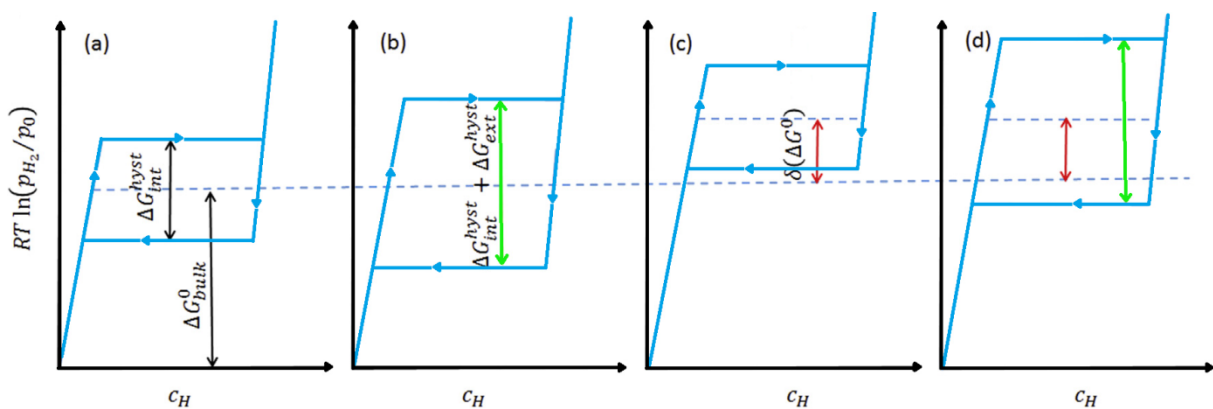
**2.4. ábra:** Tipikus nyomás-összetétel izoterma és a hozzá tartozó van't Hoff egyenes fém-hidrogén rendszerben [Züttel].

A plató által jellemzett egyensúlyi nyomás ( $p_{eq}$ ) hőmérsékletfüggő, a kapcsolatot a van't Hoff egyenlet írja le [Züttel]:

$$\ln \left( \frac{p_{eq}}{p_{eq}^0} \right) = \frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} - \frac{\Delta S}{R}. \quad (2.2)$$

A fenti összefüggésben az egyensúlyi nyomás mellett megjelenik egy referenciaryomás ( $p_{eq}^0$ ) is, mely tipikusan a standard légköri nyomás, valamint a hőmérséklet ( $T$ ), az univerzális gáz állandó ( $R$ ), továbbá két termodinamikai mennyiség: a (2.1) egyenlet által leírt

átalakuláshoz tartozó entalpia- ( $\Delta H$ ), illetve entrópiaváltozás ( $\Delta S$ ). Ezen két mennyiség meghatározható a különböző hőmérsékleteken mért  $\ln(p_{\text{eq}}/p_{\text{eq}}^0)$   $1/T$  függvényében való ábrázolásával kapott van't Hoff egyenes meredeksége, illetve tengelymetszete segítségével (2.4. ábra). Mivel az entrópiaváltozás többnyire a hidrogén disszociációjához, illetve az azt követő oldódásához köthető, ezért a legtöbb fém-hidrogén rendszerre ez a mennyiség a hidrogén standard entrópiájával becsülhető, azaz  $\Delta S \approx -130 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{H}_2$  [Züttel]. A  $\Delta H$  mennyiség a fém-hidrogén kötéseket, illetve azok erősségét jellemzi, ebből adódóan ez anyagonként jelentősen eltérő lehet. A gyakorlati alkalmazásokkal szemben állított követelmények alapján megbecsülhető egy ideális entalpiatartomány, az ebbe a tartományba eső  $\Delta H$ -val rendelkező anyagok lehetnek megfelelőek hidrogéntárolás szempontjából. Abból kiindulva, hogy egy gyakorlatban is használható hidrogéntároló rendszer elvárt működési tartománya szobahőmérséklet és  $\sim 100 \text{ }^\circ\text{C}$  között, valamint 0,3 MPa (PEM tüzelőanyag-cellák működéséhez szükséges minimális nyomás) és 1 MPa között van, az ideális entalpiatartomány körülbelül  $-33$  és  $-45 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\text{H}_2$  közé kell, hogy essen [Yang, Aguey-Zinsou 2010].



**2.5. ábra:** Belső hiszterézis (a), deformáció okozta további hiszterézis (b), termodinamikai eltolódás (c) és ezek kombinációjának (d) sematikus ábrája a van't Hoff egyenlet alapján szabadentalpiára áttranszformálva [Molinari].

Valós szilárdfázisú hidrogéntároló rendszerekben azonban a nyomás-összetétel izotermák a 2.4. ábrán láthatótól némileg különböznek, legtöbb esetben az abszorpció-deszorpció ciklushoz tartozó izoterma hiszterézishurkot tartalmaz (ld. 2.5. ábra). Az abszorpcióhoz, illetve a deszorpcióhoz tartozó platók különválásának oka a hidrogénfelvétel, illetve leadás során keletkező rugalmas feszültségekhez köthető. Az  $\alpha$  és  $\beta$  fázisok közötti átalakulás gyakran jókora térfogatváltozással jár együtt, az ebből adódó rugalmas deformáció makroszkopikus energiagátat jelent az átalakulás számára, amely már termikus fluktuációk

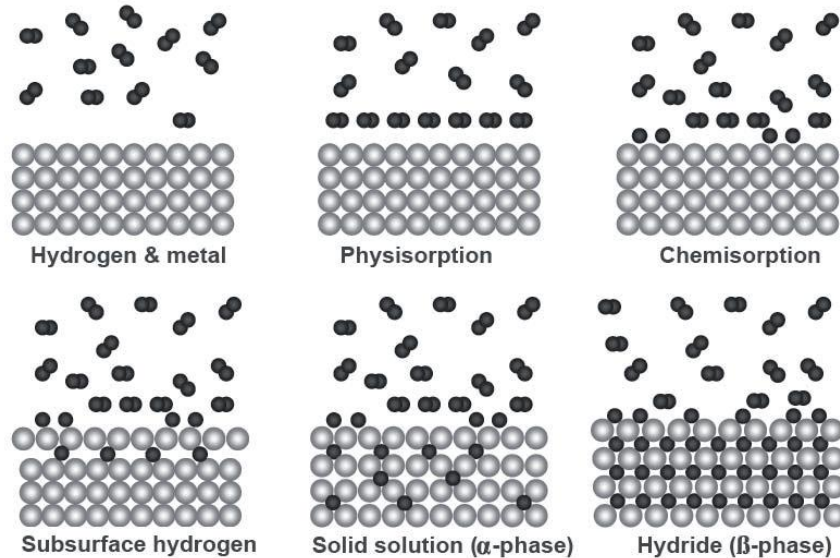
által nem áthidalható, így végső soron a két ág szétválásához vezet [Schwarz]. Ez az úgynevezett belső (intrinsic) hiszterézis, amely az anyag mechanikai, illetve hidrogén felvételi tulajdonságaitól függ [Molinari]. Amennyiben az abszorpció/deszorpció során képlékeny deformáció is jelen van, az a hiszterézis növekedését eredményezi [Molinari, Crivello]. A hiszterézis mellett előfordulhat, hogy az izoterma mindkét ága azonos irányba tolódik el, ez az úgynevezett termodinamikai eltolódás (thermodynamical bias). Az egyensúlyi nyomások ilyenfajta megváltozását felületi, illetve rugalmas energia járulékok okozhatják olyan rendszerekben, ahol a hidrid térfogatnövekedése valamilyen módon korlátozott (pl.: bevonat által) [Molinari].

Ahhoz, hogy a szilárdoldat, illetve a hidridfázis kialakulhasson, a disszociáció útján felületen keletkező hidrogénatomoknak be kell jutniuk az anyag belsejébe. A kemiszorpciós mechanizmussal kötött hidrogénatomok a felszín alatti rétegekbe való behatolás után diffúzióval továbbhaladhatnak a fém-mátrixban. Ilyen módon a kemiszorpción alapuló hidrogéntároló anyagok teljes térfogatukban képesek hidrogén tárolására.

Ahogy azt már fent említettük, a hidridfázis kialakulása egy adott koncentrációértéknél indul meg, azonban a koncentráció erősen helyfüggő lehet és az anyag különböző részein különböző időben éri el a kritikus értéket. Ennek megfelelően a fázisátalakulás a hidrogén koncentrációjának gradiensét fogja követni, a hidridfázis először a legnagyobb koncentrációjú helyeken fog nukleálódni, vagyis amelyeket a hidrogén a legkönnyebben tudja megközelíteni. Ilyenek tipikusan az anyag inhomogenitásai, mint az anyag felülete, szemcsehatárok, zárványok és egyéb rácshibák, hiszen itt a hidrogén diffúziója jelentősen gyorsabb, mint a hibátlan kristályban (ld.: 2.4.1. fejezet). Abban az esetben, amikor az anyagban több fázis is jelen van, azok eltérő hidrogén diffúziós tulajdonságai szintén hatással lehetnek az abszorpciós/deszorpciós folyamatra. Itt külön ki kell emelni a már kialakult hidridfázis hatását, hiszen ez minden rendszer esetén jelen van. Az egymástól függetlenül nukleálódó hidrid szemcsék az abszorpció folyamán növekednek, végül pedig összenőnek és folytonos hidrid tartományokat képeznek. Amennyiben ez a felületen történik meg, – sok esetben ez a helyzet – úgy a felületi hidridréteg a rosszabb diffúziós tulajdonságai révén jelentősen képes lassítani a további hidrogén felvétel folyamatát [Krystian, Cho, E1].

Amint azt láttuk, a hidrogén abszorpció folyamata több különböző részfolyamatból tevődik össze: kezdetben a hidrogénmolekulák megközelítik az anyag felszínét és fiziszorpció útján gyengén kötődnek ahhoz. Ezt követően a hidrogénmolekulák disszociálnak és kemiszorpció révén erősebb kötéseket alakítanak ki a hidrogéntároló anyaggal. A hidrogénatomok a felületi rétegen való áthatolás után diffúzióval jutnak el az anyag belsejébe,

ahol fázisátalakulás során hidridfázist alakítanak ki az abszorbeáló anyaggal (2.6. ábra). Deszorpció során ezek a lépések fordított sorrendben játszódnak le, kezdve a hidridfázis dekompozíciójával, amely során felszabaduló hidrogénatomok diffúzióval jutnak el az anyag felületére, ahol rekombinálódnak.



2.6. ábra: Hidrogén abszorpció főbb lépései [Meng].

Ezen részfolyamatok közül a leglassabb fogja meghatározni az abszorpció/deszorpció folyamat kinetikáját, azaz az lesz a teljes folyamatot szabályozó mechanizmus (rate limiting step).

- Amennyiben a leglassabb részfolyamat a disszociáció/rekombináció, akkor az időegység alatt átalakuló anyag mennyisége állandó, hiszen adott idő alatt konstans mennyiségű hidrogénatom keletkezik, vagy rekombinálódik a felületen. Ekkor az átalakult hányad ( $\alpha$ ) az időben lineárisan változik (ld.: 2.7. ábra):

$$\alpha(t) = kt, \quad (2.3)$$

ahol  $k$  a disszociációt/rekombinációt jellemző konstans [Barkhordarian 2006a]. Az ilyen folyamatokat hívjuk felület kontrollált reakcióknak (surface controlled).

- Fennállhat olyan szituáció is, hogy a felületi átalakulás (hidridfázis nukleációja a felületen) gyorsabb, mint az azt követő részfolyamatok (diffúzió, csíranövekedés). Ekkor feltehetjük, hogy a folyamat kezdetén egy vékony felületi hidridréteg már jelen van az át nem alakult anyag felületén. Így a reakcióra úgy tekinthetünk, mint az átalakult és még át nem alakult tartományok közti határfelület mozgására a szemcse belseje felé. Ez a modell, melyet zsugorodó térfogat (contracting volume), vagy zsugorodó mag (shrinking core) modellnek szokás hívni, por állagú anyagok

kinetikájának leírására szolgál [Mintz, Wan]. Amennyiben a diffúzió nem limitálja a folyamat sebességét, akkor határfelület konstans sebességgel halad az anyag belseje felé, vagyis a folyamatot kontrolláló mechanizmus a fázishatár mozgása lesz. Ekkor az átalakult hányad a következőképpen írható le (ld.: 2.7. ábra) [Mintz]:

$$\alpha(t, R) = 1 - \left(1 - \frac{U}{R}t\right)^n, \quad (2.4)$$

ahol  $U$  a határfelület haladási sebessége,  $R$  a porszemcse sugara,  $n$  pedig az új fázis növekedésének dimenzióját jellemző kitevő.

- Ahogy azt már fentebb említettük, előfordulhat, hogy az egyre vastagodó hidridréteg egyre komolyabb diffúziós akadályt jelent az újabb disszociált hidrogénatomok számára, ami végső soron lassítja a kinetikát. Ekkor a diffúzió lesz az abszorpció/deszorpció sebességét korlátozó folyamat, mely a fázishatár haladási sebességének csökkenésében nyilvánul meg. A kinetikát leíró görbe ekkor:

$$\alpha(t, R) = 1 - \left(1 - \frac{k}{R}t^{\frac{1}{2}}\right)^n, \quad (2.5)$$

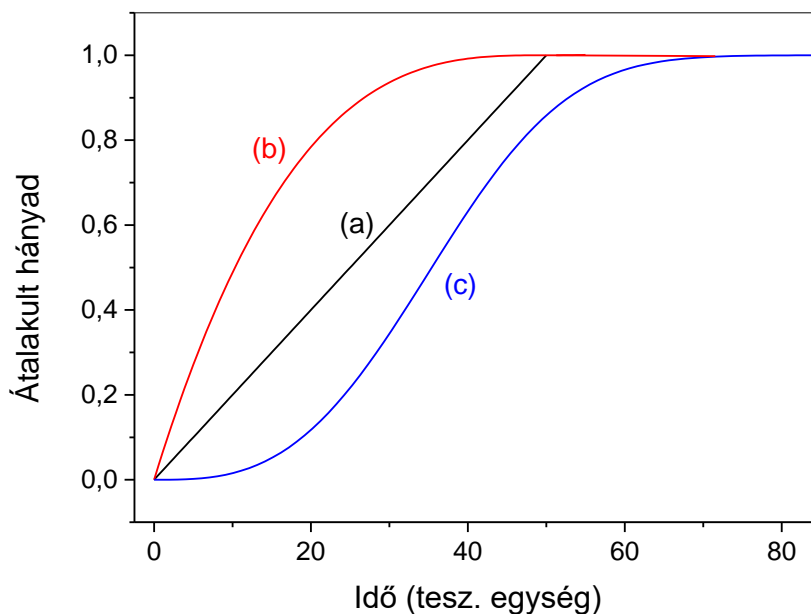
ahol  $k$  a sebességet jellemző állandó, mely a diffúziós állandótól függ [Wan]. A (2.4) és (2.5) egyenletek gömb alakú, azonos méretű porszemcsékből összetevődő anyag esetére vonatkoznak. A gyakorlatban általában a szemcseméretnek valamilyen eloszlása van és a szemcsék sem szükségszerűen gömb alakúak. M.H. Mintz és Y. Zeiri azonban megmutatta, hogy a szemcsealak gyakorlatilag nem befolyásolja a kinetika görbe alakját (leszámítva a nagy  $\alpha$ -k tartományát) és a folyamatot irányító mechanizmus gömb alakú szemcséket feltételezve is meghatározható [Mintz]. A szemcseméret eloszlás azonban már nagyobb hatással van a kinetikára. Ugyanis a zsugorodó mag modell alapján az átalakulásnak akkor van vége, ha a hidrid front eléri a szemcse közepét, azonban ha a szemcsék mérete különböző, akkor ez minden szemcse esetén más és más időben fog bekövetkezni. Ebben az esetben minden szemcse átalakulását külön kell kezelni és a teljes átalakult térfogat az egyes szemcsék átalakult térfogatainak összegeként áll elő [Révész 2007a, Révész 2009].

- Vannak esetek, amikor az új fázis nukleációja véletlenszerűen indul meg az anyag felületén, vagy belsejében (általában deszorpciónál). Ekkor az abszorpció/deszorpció folyamat úgy írható le, mint ezeknek a véletlenszerűen kialakult csíráknak a növekedése. Hasonlóan (2.4) egyenlet estén leírtakhoz, ebben az esetben is a hidrid front konstans haladási sebessége fogja kontrollálni az átalakulást, azonban itt a

fázishatár nem feltétlenül a felület felől az anyag belseje felé halad. A kinetikát leíró Johnson-Mehl-Avrami összefüggés (ld.: 2.7. ábra):

$$\alpha(t) = 1 - \exp[-(ct)^n], \quad (2.6)$$

ahol  $n$  a növekedés dimenzióját jellemző kitevő,  $c$  pedig a reakciókonstans, mely függ a növekvő csíra alakjától, a csírák sűrűségétől, illetve a hidrid front haladási sebességétől [Avrami].



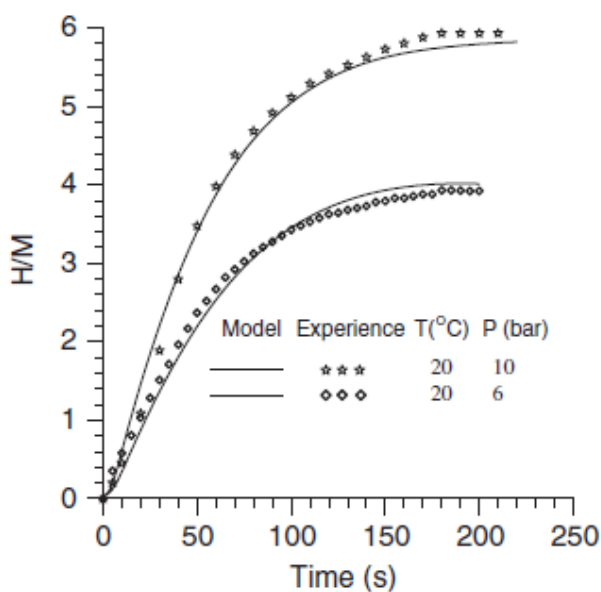
**2.7. ábra:** Kinetikát leíró függvények felületkontrollált (a), zsugorodó térfogat (b) és Johnson-Mehl-Avrami (c) modellek esetén.

### 2.2.1. Kemiszorpción alapuló hidrogéntároló anyagok

Számos anyag képes kemiszorpció útján való hidrogéntárolásra, ezek legtöbbjét két nagy csoportba – hagyományos fém-hidridek, illetve komplex hidridek – lehet sorolni. A hagyományos fém-hidridekben, melyek tiszta fémek, vagy fémötvözetek hidridjei, a hidrogén és az abszorbeáló anyag atomjai között fémes, vagy ionos kötés alakul ki, átalakulásukat általánosan a (2.1) egyenlet írja le. A hidrogén felvétel lejátszódhat az eredeti fém kristályszerkezetének megváltozása nélkül is, ilyenek tipikusan az úgynevezett intersticiális hidridek (azaz a hidrogénatomok itt csak intersticiális helyeken ülnek). Ebbe a csoportba tartozik például a  $\text{PdH}_{0.6}$ , vagy a  $\text{Mg}_2\text{Ni}$ -alapú szilárdoldat, a  $\text{Mg}_2\text{NiH}_{0.3}$  is. Azonban számos esetben a fém, illetve annak hidridje eltérő szerkezettel rendelkezik, így például a  $\text{Mg} \leftrightarrow \text{MgH}_2$  fázisátalakulást szerkezetváltozás is kíséri. Legtöbb esetben elmondható, hogy a hagyományos fém-hidridek térfogategységre eső kapacitása kiváló, azonban a hidrogénatom

és a fématomok tömege közti különbség okán a tömegegységre eső kapacitás bizonyos anyagoknál, tipikusan átmenetifémekben, illetve átmenetifémeket tartalmazó ötvözetekben viszonylag alacsony. A fém-hididek további nagy előnye, hogy a hidrogén szorpciós folyamatok legtöbbször reverzibilisek.

A legtöbb elemi fém képes hidrogén tárolására, mint például a palládium (hidridje:  $\text{PdH}_{0.6}$ ) [Hongo 2014], mely az egyik legrégebben ismert ilyen anyag, a vanádium ( $\text{VH}_2$ ) [Kumar 2015], az alumínium ( $\text{AlH}_3$ ) [Lototsky 2015], a titán ( $\text{TiH}_2$ ) [Huot], vagy az utóbbi időben sokat vizsgált magnézium ( $\text{MgH}_2$ ) [Jain 2010a]. Azonban a gyakorlatban sok esetben valamilyen fémötvözetet (intermetallikus vegyületet) szokás hidrogéntárolási célra használni [Khafidz]. Az ilyen ötvözetek egyik tagja jó hidrid képző elem (A), a másik tagja azonban nem, vagy csak korlátozott mértékben képes hidridfázis kialakítására (B). Az összetétel alapján több ötvözetsaládot is megkülönböztethetünk, mint  $\text{AB}_5$ ,  $\text{AB}_2$ ,  $\text{AB}$ ,  $\text{A}_2\text{B}$  típusú intermetallikus vegyületek [Varin 2009]. Az  $\text{AB}_5$  és  $\text{AB}_2$  típusú ötvözetek általában jó kinetikai tulajdonságokkal bírnak, emellett alacsony (akár szobahőmérséklet közeli) deszorpciós hőmérséklettel rendelkeznek. Előbbi csoport esetén ki kell emelni a  $\text{LaNi}_5$ -t, melynek abszorpciós-deszorpciós tulajdonságait többek között H. Dhaou és munkatársai vizsgálták [Dhaou]. Kiemelkedően gyors hidrogén felvételt mértek  $20\text{-}40\text{ }^\circ\text{C}$  hőmérséklet tartományban (ld.: 2.8. ábra), melyet tovább tudtak gyorsítani Al, illetve Fe szubsztitúciós atomok használatával ( $\text{LaNi}_{4.85}\text{Al}_{0.15}$ ,  $\text{LaNi}_{4.75}\text{Fe}_{0.25}$ ). Ugyanakkor a  $\text{LaNi}_5$  (hidridje:  $\text{LaNi}_5\text{H}_6$ ) meglehetősen alacsony, 1,37 tömeg% maximális hidrogéntároló kapacitással rendelkezik.



2.8. ábra:  $\text{LaNi}_5$  abszorpciós görbéje különböző körülmények között [Dhaou].

Általánosan is elmondható, hogy az AB<sub>5</sub> és AB<sub>2</sub> típusú ötvözetek a nagy átmenetifém tartalom miatt viszonylag korlátozott hidrogéntárolási képességekkel rendelkeznek. Az AB<sub>2</sub> ötvözetek esetén A elem gyakran a IV.B csoportból kerül ki (pl.: Ti, Zr). Ezen ötvözetcsalád tipikus példája a ZrMn<sub>2</sub>, mely esetén E.Y. Anikina és V.N. Verbetsky 100 °C hőmérsékleten mért deszorpció során 1,4 tömeg% leadott hidrogénről számoltak be [Anikina]. Ehhez képest az AB típusú ötvözetek általában valamivel több hidrogén tárolására képesek. Az egyik sokat tanulmányozott anyag a TiFe, mely nagy térfogatra vetített kapacitással, valamint alacsony abszorpciós-deszorpciós hőmérséklettel rendelkezik, azonban a tömegegységre vetített kapacitás viszonylag alacsony. K. Edalati és csoportja a vizsgálataik során 1,7 és 2 tömeg% közötti hidrogéntároló kapacitást tapasztaltak szobahőmérsékleti kísérletek során [Edalati 2014]. Szintén Ti-alapú AB ötvözet a TiV, mely hidridje a TiVH<sub>4</sub> közel 4 tömeg% hidrogén tárolására képes és szobahőmérsékleten is kialakul, azonban a deszorpció csak magas hőmérsékleten játszódik le [Edalati 2016].

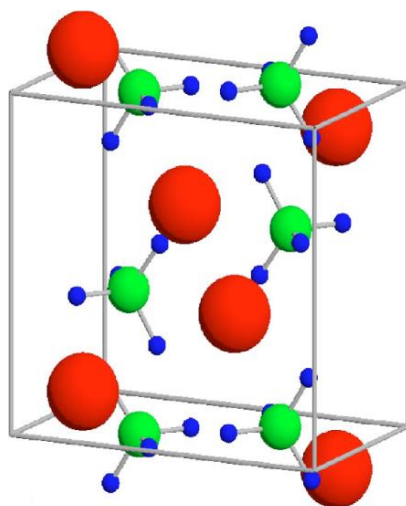
Az utolsó kategóriába tartozó A<sub>2</sub>B ötvözetek viszonylag nagy tömegegységre vonatkozó reverzibilis hidrogéntároló kapacitással rendelkeznek a fém-hidrid ötvözetek között, azonban ezzel párhuzamosan a deszorpciós hőmérsékletük magasabb, illetve a kinetikai tulajdonságaik sokszor gyengébbek, mint a fentebb leírt anyagoké. Az egyik legismertebb példa a Mg<sub>2</sub>Ni, mely hidridje a Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> 3,6 tömeg% és ~98 g/l kapacitással rendelkezik [Jain 2010a, Varin 2009]. Azonban, többek között X. Hou és társai munkája alapján, meg kell jegyezni, hogy a hidrogén deszorpciós hőmérséklet meglehetősen magas, 230 °C körüli [Hou 2014]. A Mg egy másik ötvözete a Mg<sub>2</sub>Cu, mely 2,6 tömeg% kapacitással bír, azonban reverzibilis abszorpció-deszorpció csak 250 °C felett figyelhető meg [Jurczyk].

Ami az átalakulás termodinamikáját illeti, a hidridképződéshez tartozó entalpiaváltozás széles skálán mozog, azonban a nagyobb kapacitású anyagok esetén többnyire az ideális entalpiatartomány fölött található (ld. 2.2. fejezet). Ilyen módon a legtöbb fém-hidrid normál körülmények között stabil, kialakulásuk exoterm reakció eredménye. A fém-hidridek közül a palládium a hidrogénnel egyik legkönnyebben reakcióba lépő anyag. T. Hongo és társai által vizsgált tiszta palládium mintán mért abszorpcióhoz, illetve deszorpcióhoz tartozó entalpiaváltozás -36, illetve -41 kJ·mol<sup>-1</sup>H<sub>2</sub> volt [Hongo 2014]. Az ötvözetek között az AB<sub>5</sub> és AB<sub>2</sub> típusúak általában kedvező termodinamikai tulajdonságokkal rendelkeznek a B típusú komponens nagyobb hányada miatt, ami az alacsony abszorpciós/deszorpciós hőmérsékletben nyilvánul meg. Így például a ZrMn<sub>2</sub> deszorpciója (100 °C) -40 kJ·mol<sup>-1</sup>H<sub>2</sub> entalpiaváltozás mellett játszódik le [Anikina]. Amint azt láttuk az A típusú komponens arányának növekedésével a kapacitás is növekszik, azonban ezzel párhuzamosan a hidrogén szorpcióhoz



szükséges hőmérséklet is. Ennek oka a kedvezőtlen termodinamikai tulajdonságokban keresendő. A  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  deszorpciójához tartozó entalpiaváltozás  $-66,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\text{H}_2$ , H. Shao és társai munkája alapján [Shao]. A  $\text{MgH}_2 \rightarrow \text{Mg}$  átalakulás entalpiája ennél is magasabb ( $-78 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\text{H}_2$ ), azonban azt is meg kell jegyezni, hogy a  $\text{MgH}_2$  hidrogéntároló kapacitása (7,6 tömeg%) több mint kétszerese a  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  kapacitásának [Jain 2010a].

A hidrogéntároló anyagok egy másik nagy csoportja az úgynevezett komplex hidridek, melyek egy fém kationból (mely tipikusan az első három főcsoportból származik) és egy hidrogént tartalmazó komplex anionból álló ionos vegyületek (ld. 2.9. ábra) [Yang]. A hidrogén az anion komplexben kovalens kötéssel kapcsolódik a komplexet alkotó atomokhoz. Köszönhetően annak, hogy a komplex hidridek általában viszonylag könnyű atomokból épülnek fel, ezek az anyagok kiemelkedően nagy tömegegységre eső hidrogéntároló kapacitással rendelkeznek, a térfogategységre eső kapacitásuk a hagyományos fém-hidridekkel összemérhető. A deszorpció folyamata azonban általában bonyolultabb, akár több közbenső lépést is magában foglalhat. Ennek okán a komplex hidridek meglehetősen lassú kinetikával rendelkeznek, termodinamikai tulajdonságaikat tekintve pedig általában elmondható, hogy az erős kötések miatt még a hagyományos fém-hidrideknél is stabilabbak. Az összetett reakcióknak köszönhetően a komplex hidridek szorpciója sok esetben nem, vagy csak részben reverzibilis.

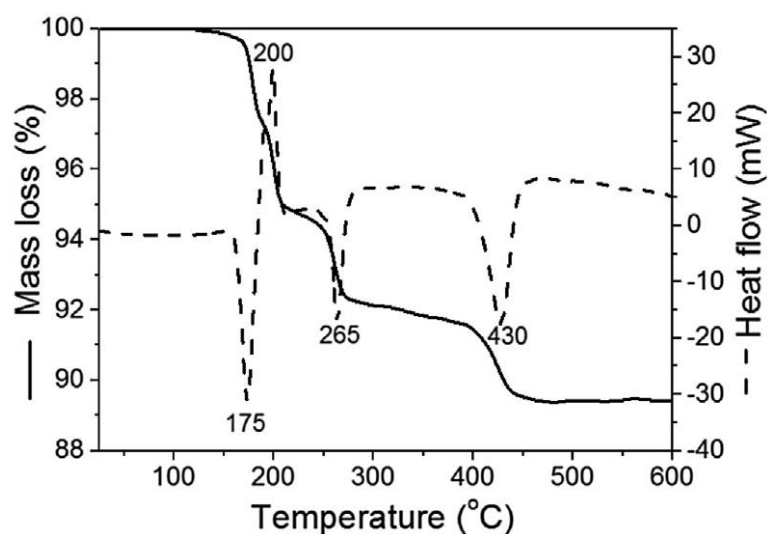


**2.9. ábra:**  $\text{LiBH}_4$  ortorombos kristályszerkezete, a piros, zöld és kék gömbök a Li, B és H atomokat reprezentálják [Miwa].

A komplex hidridek tartalmazhatnak átmenetifémeket is, ilyen például a Mg-alapú komplex hidridek legtöbbször. Az egyik legismertebb példa a  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$ , azonban ez az anyag némileg különbözik a többi komplex hidridtől, mivel létezik a hozzá tartozó stabil

intermetallikus vegyületfázis, a  $Mg_2Ni$ . Egy másik ismert Mg-alapú hidrid a  $[FeH_6]^{4-}$  komplexet tartalmazó  $Mg_2FeH_6$ , mely kiemelkedő hidrogéntárolási képességekkel rendelkezik: tömegegységre, illetve térfogategységre vett kapacitása 5,47 tömeg%, illetve 150 g/l. M. Polanski és társai a vizsgálataik során megállapították, hogy a  $Mg_2FeH_6$  dekompozíciója 340 °C hőmérsékleten következik be, az ezt követő abszorpció, azaz a Mg, Fe és  $H_2$  reakciója, azonban még ennél is magasabb hőmérsékleten, 425 °C körül játszódott le [Polanski 2010]. A magnézium kobalttal alkotott egyik komplex hidridje a  $Mg_2CoH_5$ , mely 4,5 tömeg% hidrogén tárolására képes [Verón 2013]. I. González Fernández és kollégái azt tapasztalták, hogy az általuk előállított  $Mg_2CoH_5$  deszorpciója 305 °C körül játszódik le, továbbá megmutatták, hogy az átalakulás reverzibilis [González Fernández].

Átmenetifémeket nem tartalmazó komplex hidridek többek között az alanátok és a borohidridek. Az alanátok alumínium-hidrogén komplexet ( $[AlH_4]^-$ , vagy  $[AlH_6]^{3-}$ ) tartalmazó anyagok, mint például a  $NaAlH_4$ ,  $LiAlH_4$ ,  $Mg(AlH_4)_2$  [Huot]. Az egyik legtöbbet tanulmányozott alanát a  $NaAlH_4$ , mely kétlépcsős reakció útján képes deszorpcióra ( $Na_3AlH_6$  közbenső fázis kialakulásával). Habár a  $NaAlH_4$  által tárolt hidrogén mennyisége 7,4 tömeg%, a reverzibilis hidrogéntároló kapacitás csak 5,5 tömeg% [Meng]. A deszorpciós lépések kinetikája meglehetősen lassú a praktikus alkalmazások által támasztott követelményeknek [Rusman]. A deszorpciós reakciók közül a második lépés 210 °C feletti hőmérsékleten játszódik le, azonban egy közelmúltbeli tanulmány megmutatta, hogy ez csökkenthető megfelelő katalizátorok használata útján [Kumar 2017]. A másik gyakran vizsgált alanát a  $LiAlH_4$ , mely még az előbb említett  $NaAlH_4$ -nál is kiemelkedőbb hidrogéntárolási képességgel rendelkezik: tömegegységre, illetve térfogategységre számított kapacitása 10,6 tömeg% (ld.: 2.10. ábra), valamint 96,7 g/l [Wang L. 2017a].



2.10. ábra:  $LiAlH_4$  deszorpciója a hőmérséklet függvényében [Wang L. 2017a].

Dekompozíciója szintén többlépcsős reakció keretében zajlik le, többnyire hasonló hőmérséklettartományban, mint a  $\text{NaAlH}_4$  esetén. Praktikus körülmények mellett leadott hidrogén mennyisége összesen 7,9 tömeg%, mivel az utolsó deszorpciós lépés csak  $400\text{ }^\circ\text{C}$  felett játszódik le, így ez gyakorlati alkalmazások szempontjából nem releváns [Jain 2010b]. A deszorpciós lépések közül azonban csak egy megfordítható, a  $\text{LiAlH}_4$  direkt visszaalakulása nem történik meg, így a reverzibilis kapacitás csak 2,6 tömeg%, ezért a  $\text{LiAlH}_4$ -ot általában egyszer használatos hidridként tartják számon. Ezzel szemben L. Wang és kollégái nemrég arról számoltak be, hogy nagy fajlagos felületű grafit pórusaiba zárt  $\text{LiAlH}_4$  korlátozott mértékben képes visszaalakulni. Bár a szerzők megfelelően jó kinetikát tapasztaltak, részben a nagy hozzáadott grafit tartalomnak köszönhetően a reverzibilis kapacitás meglehetősen alacsony (0,6 tömeg%) [Wang L. 2017a]. Az alanátok mellett a borohidridek alkotják a komplex hidridek egy másik fontos csoportját. A borohidridek olyan hidridek, melyek  $[\text{BH}_4]^-$  anion komplexet tartalmaznak, mint például a  $\text{NaBH}_4$ , vagy a  $\text{LiBH}_4$  [Jain 2010b]. A  $\text{NaBH}_4$  hidrolízis útján képes hidrogén leadására, a deszorbeált hidrogén mennyisége különböző katalizátorok alkalmazása mellett 6,5 tömeg%-ot ér el (habár elméleti hidrogéntároló kapacitása 10,8 tömeg%). A deszorpció katalizátorok alkalmazása nélkül  $400\text{ }^\circ\text{C}$  hőmérsékleten zajlik le [Rusman]. Sajnos a  $\text{NaBH}_4$  visszaalakulása csak ennél magasabb hőmérsékleten ( $\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ ) és hosszú idő alatt megy végbe, így a gyakorlatban csak egyszeri használatra alkalmas [Jain 2010b]. A  $\text{LiBH}_4$  még a  $\text{NaBH}_4$ -nél is nagyobb mennyiségű, 18 tömeg% hidrogént tartalmaz. A leadott hidrogén mennyisége eléri a 14 tömeg%-ot, azonban a deszorpció meglehetősen magas hőmérséklettartományban ( $200\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$ ) játszódik le [Wang Y.T.]. A  $\text{LiBH}_4$  deszorpciója bizonyos mértékben reverzibilis, az abszorpciós reakció  $350\text{ }^\circ\text{C}$ -on következik be, a reverzibilis kapacitás pedig 6 tömeg% [Jain 2010b].

### 2.3. Hidrogéntároló anyagok áttekintése

Jelenleg még nem ismert olyan anyag, mely egy a gyakorlatban is használható hidrogéntároló rendszerrel szemben támasztott minden követelménynek megfelel. A fentebb bemutatott példákon keresztül láthattuk, hogy a hidrogéntárolás szempontjából legígéretesebbnek gondolt és legtöbbet vizsgált anyagok/anyagcsaládok egy, vagy több paraméterükben nem felelnek meg a széleskörű alkalmazásnak (ld.: amerikai energiaügyi minisztérium (DOE) által előírányzott célok [DOE]). Azonban különböző módszerek,

anyagmegmunkálási eljárások segítségével az anyagok hidrogéntárolási tulajdonságai javíthatók.

Az adszorbensek, mint a szén-nanoszerkezetek, vagy a fémorganikus térhálók legalapvetőbb hátránya a meglehetősen alacsony kapacitás (elsősorban a térfogati kapacitás), valamint az alacsony hőmérsékletek szükségessége. A fajlagos felület növelésére tett kísérletek, valamint különböző átmenetifém katalizátorok alkalmazása ellenére a hidrogén adszorpció alacsony entalpiája és a hőmérséklet emelkedésével csökkenő kapacitás továbbra is egy jelentős akadály a gyakorlati alkalmazás útjában.

A fém-hidridek esetén láthattuk, hogy több anyag is megfelelően magas hidrogéntároló kapacitással rendelkezik, viszont ezen anyagok szorpciójának kinetikája túl lassú, az abszorpció/deszorpció folyamata pedig csak magas hőmérsékleten játszódik le. A hidrogén szorpció termodinamikájának javítására tett erőfeszítések ellenére a reakcióentalpiák csökkentése mindeddig csak korlátozott mértékben sikerült. A legtöbb fém-hidrid használata során pedig az is megfigyelhető, hogy több abszorpció/deszorpció ciklust követően a hidrogéntárolási tulajdonságok észrevehetően romlanak.

A komplex hidridek még a fém-hidrideknél is stabilabbak, az ebből fakadó magas deszorpció hőmérsékletek komoly akadályt jelentenek az alkalmazásuk során. Habár kiemelkedő kapacitásuk miatt nagy potenciál rejlik a komplex hidridekben, a reverzibilitás hiánya a lehetséges alkalmazások körét nagyban korlátozza.

## **2.4. Mg-alapú hidrogéntárolás**

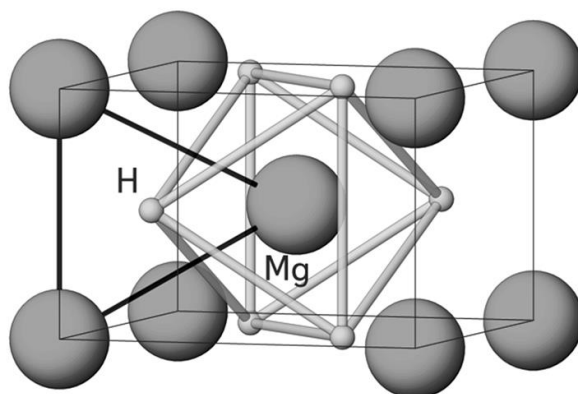
Az előző fejezet átfogó áttekintést adott a különböző hidrogéntárolásra alkalmas anyagok terén, ez a fejezet a magnézium-alapú hidrogéntárolást foglalja részletesebben össze.

A magnézium hidrogéntárolás céljából való alkalmazására több példát is láttunk. Ez nem véletlen, általánosságban elmondható, hogy a magnézium az egyik leggyakrabban vizsgált (főleg az utóbbi évtizedben) anyag a szilárd fázisú hidrogéntárolás területén. Ennek legfőbb oka magas hidrogéntároló kapacitásában keresendő: hidridje a magnézium-hidrid ( $\text{MgH}_2$ ) 7,6 tömeg%, illetve  $\sim 108$  g/l hidrogént tartalmaz, mely a hagyományos fém-hidridek körében kiemelkedő. A széleskörű alkalmazhatóságot szem előtt tartva, fontos érv, hogy viszonylag gyakori a földkéregben, így könnyen hozzáférhető, más anyagokkal összehasonlítva (pl.: átmenetifémekkel) pedig alacsonyabb ár jellemzi [Aguey-Zinsou 2010].

A magnézium, mely hexagonális kristályszerkezettel rendelkezik, hidrogén abszorpció során tetragonális szerkezetű (ld.: 2.11. ábra) magnézium-hidriddé ( $\beta$ -MgH<sub>2</sub>) alakul az alábbi reakció szerint:



Nagy nyomás (néhány GPa) hatására az  $\beta$ -MgH<sub>2</sub> átalakul, a normál körülmények között metastabil, ortorombos szerkezetű  $\gamma$ -MgH<sub>2</sub> fázissá [Crivello].

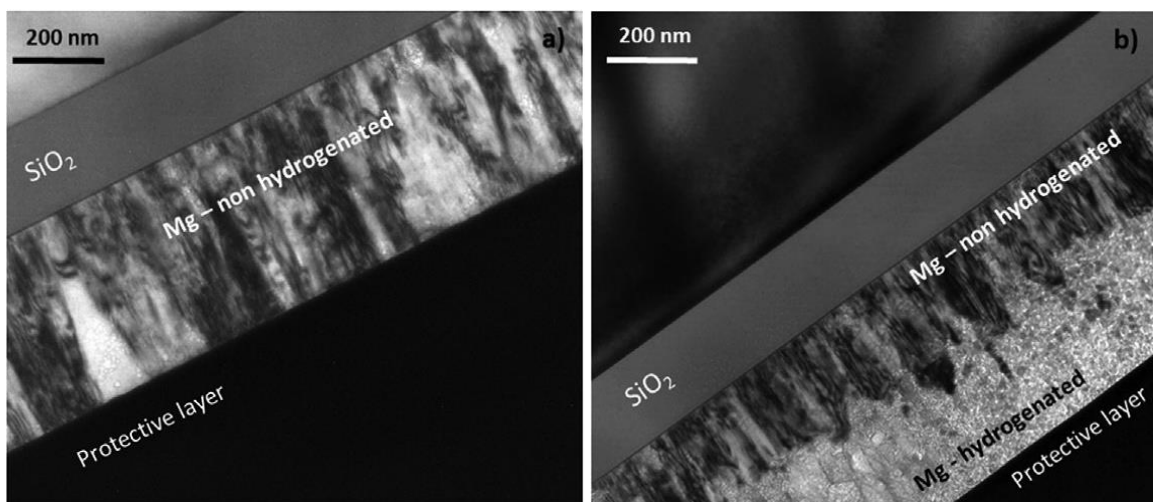


**2.11. ábra:** MgH<sub>2</sub> tetragonális kristályszerkezete.

A fentebb említett pozitív tulajdonságok ellenére a magnézium önmagában nem ideális hidrogéntároló anyag, ugyanis a hidrogéntárolás szempontjából néhány hátrányos tulajdonsággal is rendelkezik. A (2.7) reakciót termodinamikai oldalról megközelítve elmondható, hogy a MgH<sub>2</sub> képződéséhez szükséges entalpia  $-75 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\text{H}_2$ , a folyamat során bekövetkező entrópiaváltozás pedig  $-130 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{H}_2$  [Aguey-Zinsou 2010]. A nagy entalpia érték azt jelzi, hogy a MgH<sub>2</sub> meglehetősen stabil, az optimálisnál számottevően magasabb  $\Delta H$  képződési entalpiával rendelkezik. Ez az alkalmazhatóság szempontjából nyilvánvalóan hátrányos, hiszen a MgH<sub>2</sub> képződéséhez tartozó  $\Delta H$  entalpia, illetve  $\Delta S$  entrópia értékek, valamint a (2.2) van't Hoff egyenlet alapján a hidrogén deszorpcióhoz szükséges hőmérséklet 0,1 MPa nyomás mellett is meghaladja a 300 °C-ot.

A termodinamikai akadály mellett az abszorpciós és deszorpciós folyamatok alacsony sebessége jelenti a legnagyobb problémát magnézium-alapú rendszerekben. A lassú kinetika több okból is eredhet: egyrészt a hidrogén disszociációja a magnézium felületén meglehetősen lassú. M. Pozzo és D. Alfé sűrűségfüggő elmélet segítségével modellezték hidrogénmolekula disszociációját magnézium felületen. A számolásokból az derült ki, hogy a disszociáció tiszta Mg felületen nem elhanyagolható aktivációs energiával rendelkezik [Pozzo]. A magnézium rendkívül reakcióképes az oxigén felé, felületén általában vékony (3-4 nm vastag) oxidréteg van jelen [Friedrichs 2006a]. Ez az oxidréteg általában jelentős

gátat jelent a hidrogén számára, számottevően lassítva a reakció sebességét [Krystian]. Sűrűségfüggő elméleten alapuló számítások azt mutatják, hogy a MgO felületen a hidrogén disszociációjához közel kétszer nagyobb aktivációs energia társul, mint a tiszta Mg felületen [Wu G.]. Ennek következtében egységes és hibamentes oxidréteg jelenlétében a hidrogénmolekulák disszociációja nem, vagy csak nagyon lassú ütemben zajlik le. Ugyanakkor egy hidrogén atom felületi rétegen való átjutása után, az oxidrétegben való továbbhaladáshoz szükséges aktivációs energia már jelentősen alacsonyabb, mely jól mutatja, hogy a reakciót limitáló részfolyamat a disszociáció [Wu G.]. A kinetikát lassító tényező lehet maga a hidrogén diffúziója is a magnéziumban, illetve magnézium-hidridben. Elsősorban azokban az esetekben jelent ez számottevő kinetikai gátat, amikor a diffúziós úthosszak nagyok, például tömbi mintákban. Ilyenkor a hidrogénatomoknak az abszorpció előrehaladtával egyre hosszabb utat kell megtenniük diffúzió segítségével, hogy a még nem reagált tartományokig eljussanak.



**2.12. ábra:** Transzmissziós elektronmikroszkóppal készült felvétel Mg vékonyrétegről (a) hidrogén abszorpció előtt és (b) hidrogén abszorpció közben, jól látható határfelülettel [Hadjixenophontos].

Magnéziumban az abszorpció folyamatát legtöbb esetben egy mozgó hidrid fronttal lehet jellemezni (ld.: 2.12. ábra). Az egyre vastagodó felületi hidridréteg komoly akadályt jelent a hidrogén útjában, ugyanis a hidrogén diffúziója magnézium-hidridben jelentősen lassabb, mint magnéziumban. C. Nishimura és kollégái kísérleti úton határozták meg a hidrogén diffúziós állandóját Mg-ban:  $D_{\text{H}}^{\text{Mg}} \approx 10^{-10} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$  300 K hőmérsékleten [Nishimura]. Ehhez képest a hidrogén MgH<sub>2</sub>-ben mért diffúziós állandója hasonló körülmények között  $D_{\text{H}}^{\text{MgH}_2} \approx 10^{-20} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$  [Uchida]. Amennyiben a hidridréteg vastagsága

elér egy kritikus értéket, az abszorpciós reakció drasztikusan lelassul, vagy akár teljesen le is áll. Ilyen esetekben, a befejezetlen átalakulás miatt az anyag hidrogéntároló kapacitása számottevően elmaradhat az elméletileg elérhető értéktől [Krystian].

A hidrogéntárolási tulajdonságok javítása és a fentebb említett problémák megoldása céljából különböző módszereket dolgoztak ki az elmúlt pár évtizedben. Alapvetően két irányt különböztethetünk meg: i) egyrészt az anyag mikroszerkezetének (pl.: szemcseszerkezet) finomításán keresztül, legtöbbször deformációs technikák segítségével tehető előrelépés az alkalmazhatóság irányába, ii) másrészt különböző katalizátorok, adalékok és ötvözők hozzáadása útján lehetséges számottevőbb javulást elérni a magnézium hidrogéntárolásában.

#### **2.4.1. Mikroszerkezet finomítása**

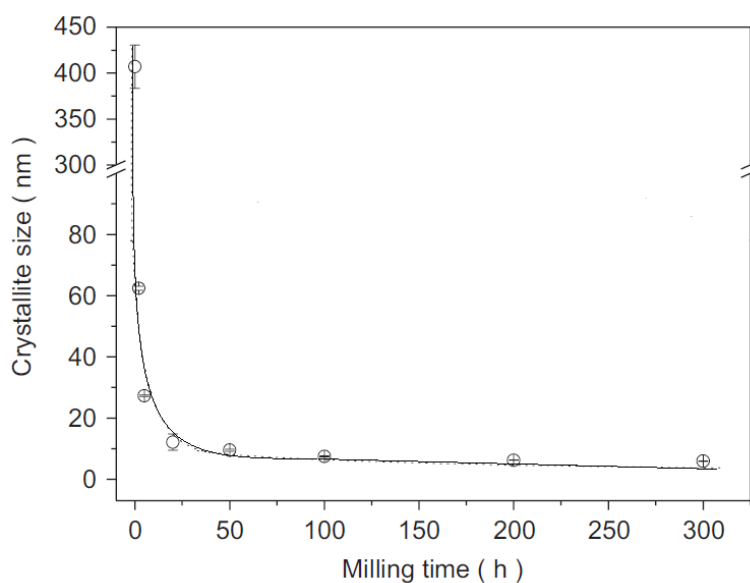
Napjainkban az anyagkutatások jelentős része nano-, vagy ultrafinom szemcsés anyagok vizsgálatára irányul, köszönhetően annak, hogy ezek az anyagok jelentősen eltérő tulajdonságokkal rendelkezhetnek, mint a durvaszemcsés társaik [Gleiter]. Mg-alapú hidrogéntároló anyagok körében is immár több mint egy évtizede alkalmaznak ilyen anyagokat jobb hidrogéntárolási tulajdonságaik miatt.

Ahogy a krisztallitot felépítő atomok száma csökken, úgy az atomok egyre nagyobb hányada helyezkedik el az atomklaszter felületén. Ezek az atomok elhelyezkedésük miatt gyengébben kötődnek a klaszterhez, mint a klaszter belsejében levő atomok. A fajlagos felület növekedése, illetve az ebből következő növekvő felületi energijárulék a klaszter stabilitásának csökkenésével jár, ami végső soron a hidrogén deszorpció entalpiájának csökkenését vonja maga után [Aguey-Zinsou 2010]. S.A. Shevlin és Z.X. Guo azonban sűrűségfüggő elméleten alapuló számításokkal megmutatta, hogy a deszorpciós entalpia csak az egészen kis  $(\text{MgH}_2)_n$  klaszterek ( $n = 1-4$ ) esetében csökkent a tömbi értékhez képest [Shevlin]. Ennél némileg nagyobb klaszterméret esetén a csökkenés helyett inkább az entalpia növekedését tapasztalták, a szerzők szerint ezért a klaszterméret csökkenésével egyre jelentősebbé váló felületi rekonstrukció a felelős. Ez alapján kimondhatjuk, hogy a krisztallitméret néhány 10-100 nanométer tartományba való csökkentése gyakorlatban nem okoz javulást a deszorpció termodinamikájában.

A hidrogén szorpció kinetikájában azonban jelentős javulás érhető el a szemcseméret csökkentésével [Yao 2008, Panda, Krystian, Khafidz]. Ennek oka többnyire a megváltozott diffúziós tulajdonságokkal van összefüggésben. Főképp nanoszemcsés (szemcseméret  $<100$  nm) anyagokban, de ultrafinom szemcsés (100-1000 nm) minták esetén is elmondható, hogy a szemcsehatárok térfogati hányada számottevően nagyobb, mint durvább szemcsés

anyagokban. A szemcsehatárok fontos szerepet játszanak a hidrogén diffúziójában, ugyanis szemcsehatárok (és egyéb rácshibák) mentén a diffúzió aktivációs energiája kisebb, mint a Mg rácsban [Panholzer]. A szemcsehatárok hányadának növekedése végső soron azt eredményezi, hogy új diffúziós csatornák nyílnak és a diffúziós úthossz lerövidül. A kisebb szemcseméret következtében az egyes kristallitok átalakulása is gyorsabban végbemegy. M. Panholzer és kollégái pedig azt is megmutatták, hogy szemcsehatároknak a hidrogén disszociációjában is szerepük lehet, ugyanis ab initio számolások alapján a disszociáció aktivációs energiája szemcsehatárnál kisebb, mint a Mg felületen [Panholzer].

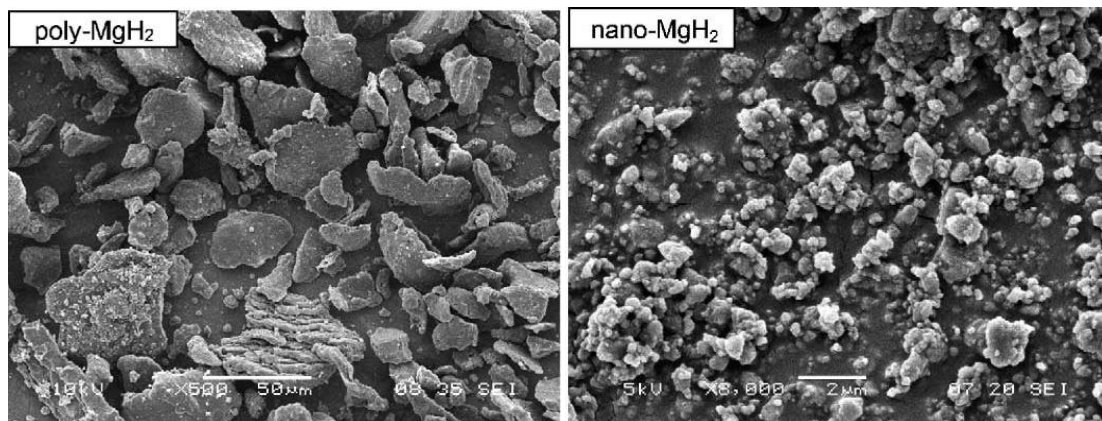
A legelterjedtebben használt módszer nanoszerkezetű hidrogéntároló anyagok előállítására a nagyenergiás golyósórlés (ld.: 2.13. ábra), mely olyan eljárás, ahol a porszemcsék a golyókkal való ütközések során nagymértékű képlékeny deformációt szenvednek el (részletesebben ld.: 3.1.1. fejezet). M. Polanski és társai különböző típusú golyósórló malmok segítségével előállított  $MgH_2$  porok kinetikáját hasonlították össze. A golyósórlés után mind az abszorpció, mind a deszorpció jelentősen gyorsabban játszódott le, mint a referenciaként használt öröletlen  $MgH_2$  esetén [Polanski 2008]. Révész Á. és munkatársai golyósórléssel előállított nanoszemcsés  $MgH_2$  esetén kiemelkedő,  $1,1 \cdot 10^{-2}$ , illetve  $1,4 \cdot 10^{-2}$  tömeg% $\cdot$ s $^{-1}$  kezdeti abszorpciós, illetve deszorpciós sebességet mértek 300 °C hőmérsékleten [Révész 2007b]. G. Barkhordarian és kollégái által  $MgH_2$ -en végzett kinetikai vizsgálatok pedig azt mutatták meg, hogy a hidrogén felvétel, illetve leadás folyamata gyorsul az őrlési idő növelésével [Barkhordarian 2006a].



**2.13. ábra:**  $MgH_2$  kristallitméretének változása az őrlési idő függvényében [Aguey-Zinsou 2007].



A golyósörlés a krisztallitméreten kívül a porszemek (melyek általában több krisztallitból épülnek fel) méretét is csökkenti (ld.: 2.14. ábra) [Fátay, E3, Varin 2006]. Ennek következtében a porminta fajlagos felülete jelentős mértékben megnő, mely a felületi reakciók (disszociáció/rekombináció) tekintetében válik lényegessé. Ugyanis a nagyobb fajlagos felület egyben azt is jelenti, hogy több olyan, a kemiszorpció szempontjából aktív hely áll rendelkezésre, ahol az említett reakció végbemehet. R.A. Varin és társai által végzett tanulmány szerint ez az egyik oka a deszorpció hőmérséklet csökkenésének golyósörlés hatására  $MgH_2$  rendszerben [Varin 2006], hiszen mint azt korábban láttuk, a felületi reakció komoly energiagáttal rendelkezik  $Mg-MgH_2$  rendszerben. Több kísérleti munka is rámutatott, hogy a porszemek méretének golyósörlés hatására történő csökkenésével párhuzamosan a deszorpció hőmérséklet is csökkent [Fátay, Aguey-Zinsou 2007]. A hagyományos golyósörlésen túl a porszemek méretének további csökkenése érhető el az úgynevezett nedves golyósörléssel, mely során a por szuszpenzió formájában van jelen az őrlés során, ami bizonyos mértékig megakadályozza a felaprózódott részecskék összeforrását. Az ilyen nedves golyósörlés módszerével előállított  $MgH_2$  hidrogéntárolási tulajdonságai lényegesen jobbak, mint a száraz golyósörlés esetén, ami főképp az alacsonyabb hőmérsékleteken ( $\leq 250\text{ }^\circ\text{C}$ ) mért kinetikában jelenik meg [Meng].



**2.14. ábra:**  $MgH_2$  por, őrlés előtt (balra) és 2 óra golyósörlés után [Fátay].

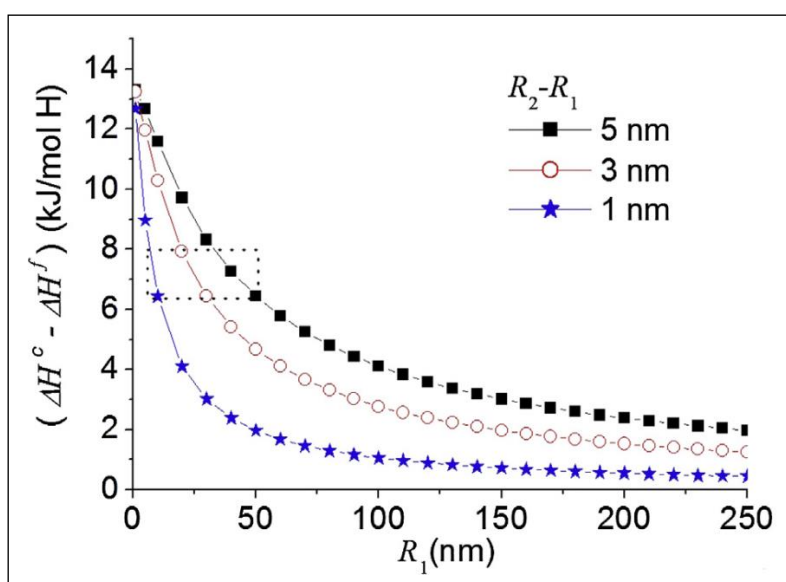
Magnézium használata során még a legnagyobb elővigyázatosság mellett is kialakul egy vékony felületi oxidréteg, ez a probléma kis részecskékből felépülő porminta esetén válik kritikussá, hiszen a nagy fajlagos felület miatt a magnézium-oxid már számottevő hányadát teheti ki az anyagnak. Mivel a golyósörlés folyamata során a por részecskéinek felaprózódása mellett a kis (már passziválódott) részecskék újbóli összeforrása is lejátszódik (ld.: 3.1.1. fejezet), golyósörölt mintákban nem csak a felületen, de a részecskék belsejében is található

MgO tartományok [Friedrichs 2006a]. A felületi passzivációs réteg (MgO réteg) jelenlétében a kinetika általában meglehetősen lassú, azonban néhány abszorpciós-deszorpciós ciklus (aktiváció) után jelentősen gyorsabb átalakulások jellemzők [Hou 2016]. A jelenség oka a  $\text{Mg} \leftrightarrow \text{MgH}_2$  fázisátalakulásban keresendő, ugyanis az említett folyamat ~33 % nagyságú térfogatváltozással jár [Gattia]. Emiatt az anyagban jelentős mértékű feszültségek keletkeznek, az ismétlődő tágulás-összehúzódás következményeként a felületi oxidréteg felrepedezik/feltöredezik és oxidmentes felületek jönnek létre [Hou 2016]. Érdemes külön említést tenni O. Friedrichs és kollégái tanulmányáról, melyben Mg, illetve  $\text{MgH}_2$  oxidációját vizsgálták [Friedrichs 2006a]. Kimutatták, hogy golyósőrölt  $\text{MgH}_2$  jobb oxidációval szembeni ellenállóságot mutatott, mint a golyósőrölt Mg, ugyanakkor levegővel szemben kevésbé volt ellenálló. A röntgen fotoelektron spektroszkópia segítségével végzett vizsgálatokból az derült ki, hogy a  $\text{MgH}_2$  felületén a levegő hatására könnyen magnézium-hidroxid ( $\text{Mg}(\text{OH})_x$ ) réteg alakul ki. Emellett érdemes megjegyezni, hogy a vizsgált golyósőrölt Mg kisebb mértékű oxidációt szenvedett el, mint a gázfázisú kondenzáció útján előállított magnézium minta.

A golyósórléssel járó nagymértékű deformáció új szemcsehatárok mellett jelentős mennyiségű egyéb rácshibát is kelt az anyagban [Broseghini]. A rácshibák esetén általánosan elmondható, hogy ezek a kristályrác alacsonyabb diffúziós aktivációs energiával bíró helyei. Így például  $\text{MgH}_2$ -ben a hidrogénvakanciák és a vakanciadiffúzió jelentős szerepet kapnak [Zhang 2017]. A diszlokációk, valamint ikerhibák szintén hidrogén diffúziós utakként, valamint a  $\text{Mg} \leftrightarrow \text{MgH}_2$  átalakulás kiindulópontjaiként funkcionálhatnak golyósőrölt Mg-ban [Amirkhiz 2009]. M.V. Antisari és kollégái szintén rámutattak arra, hogy a rácshibák előnyös nukleációs helyekként is szolgálhatnak a fázisátalakuláshoz, így a golyósórlés hatására megnövekedett rácshiba-sűrűség a csíráképződés sebességét is növeli. Ennek fontosságát hangsúlyozza, hogy az általuk vizsgált Mg minta abszorpciójának kinetikáját limitáló részfolyamat a hidridfázis nukleációja, valamint annak növekedése volt [Antisari].

A golyósórlés mellett számos egyéb kísérleti technika áll rendelkezésre nano-, illetve ultrafinom szemcsés porok előállításához. L. Pasquini és kollégái gázfázisú kondenzáció segítségével állítottak elő különböző mérettartományba eső (átlagos porszem méret: 35-450 nm) Mg porokat [Pasquini 2009]. A módszer előnye, hogy a kapott szemcseméret egyszerűen szabályozható, mely az eredmények alapján jelentős hatással van az előállított minta hidrogéntárolási tulajdonságaira. Másik gyakran használt technika az ívkisüléssel való porlasztás (arc plasma evaporation), mely során a katód (porlasztandó anyag) és az anód közötti ívkisülés segítségével lehet ultrafinom, vagy nanoszemcsés anyagot leválasztani [Grosdidier, Zou].

Nanorészecskékkel kapcsolatban érdemes említést tenni a rugalmas deformáció hidrogéntárolásra gyakorolt hatásáról. Sűrűségfukcionál elméleten alapuló számolások megmutatták, hogy kéttengelyű deformáció a  $\text{MgH}_2$  stabilitására hatással van: a deszorpciós entalpia, valamint a deszorpciós hőmérséklet is csökkent [Zhang 2013]. Ezen felül a deformáció hatására a hidrogén diffúziója is számottevően gyorsul [Zhang 2017]. Ezt a jelenséget ki lehet használni olyan úgynevezett mag-héj nanorészecskék használatával, ahol a mag hidrogénfelvétele során fellépő térfogat növekedést a héj akadályozza, így jelentős belső feszültségek keletkeznek. L. Pasquini és társai Mg-MgO mag-héj rendszerben mutatták meg, hogy a rugalmas deformáció hatására az átalakuláshoz tartozó entalpia jelentősen csökkenhet, amennyiben a részecske sugara kisebb, mint 50 nm (ld.: 2.15. ábra) [Pasquini 2014]. Azonban arra is rámutattak, hogy kellően nagy feszültség hatására a héjban plasztikus deformáció lép fel, ennek hatására a rugalmas alakváltozás okozta destabilizáló hatás gyengébben jelenik meg [Molinari].

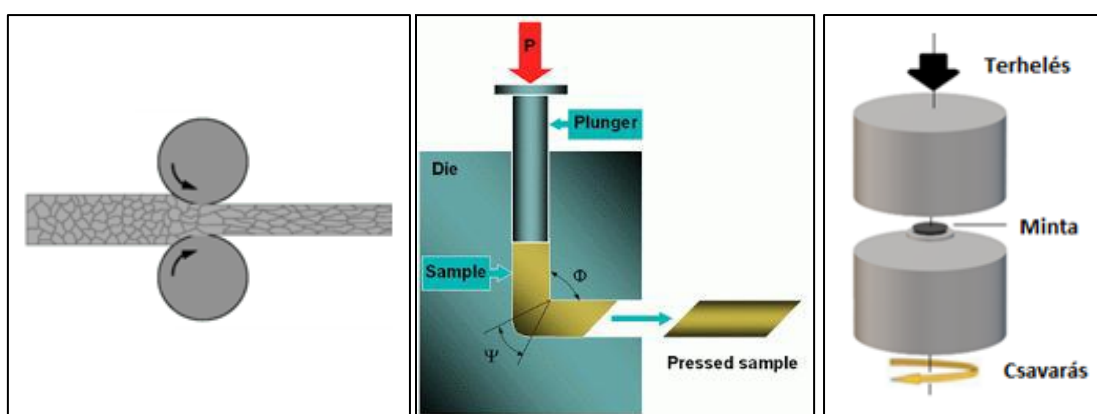


**2.15. ábra:** Entalpia csökkenés a részecskesugár függvényében különböző héjvastagságok esetén [Pasquini 2014].

Habár a golyósórlás technikája kiválóan alkalmas nanoszemcsés hidrogéntároló anyagok előállítására, használata során több probléma is felmerül. A golyókkal való nagyenergiájú ütközések következtében a porminta valamilyen mértékben szennyeződik a golyók, illetve az őrléshez használt tégely anyagával. További hátrány, hogy a módszer meglehetősen időigényes is lehet, a porminták manipulációja esetenként nehézkes, körütekintést igényel (pl.: oxidálódó porok esetén védőgáz használata), ezen felül az eljárás viszonylag energiaigényes. Ezen hátrányok miatt kerültek előtérbe a tömbi anyag-

megmunkálási eljárások, illetve nagyképlékeny deformációs technikák hidrogéntároló anyagok előállítására. Ezek a módszerek ráadásul azzal az előnnyel is bírnak, hogy általában ipari méreteken is könnyen alkalmazhatók. Azt is meg kell jegyezni, hogy a tömbi, illetve kompaktált anyagok jobban megfelelnek a gyakorlati alkalmazások szempontjából mint a porok, többek között a nagyobb sűrűség, valamint a jobb hővezetési tulajdonságok okán, mely nagyobb méretű rendszerek esetén kiemelt fontosságú [Chaise, Garrier]. Mivel az abszorpció/deszorpció általában exoterm/endoterm folyamatok, így a hidrogén felvétel során keletkező hőt el kell vezetni, a hidrogén leadás során pedig biztosítani kell azt, hiszen a hőmérséklet hatással van az egyensúlyi nyomásra és így az egész reakció lefolyására. Több tanulmány is rámutatott arra, hogy a rendszer hővezetési tulajdonságainak optimalizálásával a hidrogén szorpció sebességében jelentős javulás érhető el [Mellouli, Popilevsky].

A különböző nagyképlékeny deformációs eljárások közül ki kell emelni a hideghengerlést, könyöksajtoltást, illetve a nagynyomású csavarás technikáját (2.16. ábra). A hideghengerlés során a mintadarabot két egymással szembe fordított henger között nyomják át, ennek során az anyag elvékonyodik és megnyúlik. A folyamat során végbemenő képlékeny deformáció és ennek hatására megjelenő rácshibák kedvező hatással vannak a hidrogéntárolási tulajdonságokra [El-Eskandarany 2019]. S.D. Vincent és J. Huot bizonyította, hogy hideghengerlés használatával hasonló kinetika érhető el, mint rövid idejű golyóórlés alkalmazásával, ugyanakkor arra is rámutattak, hogy míg hosszabb idejű, levegőn való órlés erőteljes oxidációt von maga után, addig hengerlés esetén ez nem jellemző [Vincent]. A kinetika javulása mellett a hidrogénfelvétel aktivációs szakaszának lerövidülése is megfigyelhető a hideghengerlés hatására, ahogy azt G.F. Lima és kollégái Mg-alapú kompozitok esetén mutatták meg [Lima].



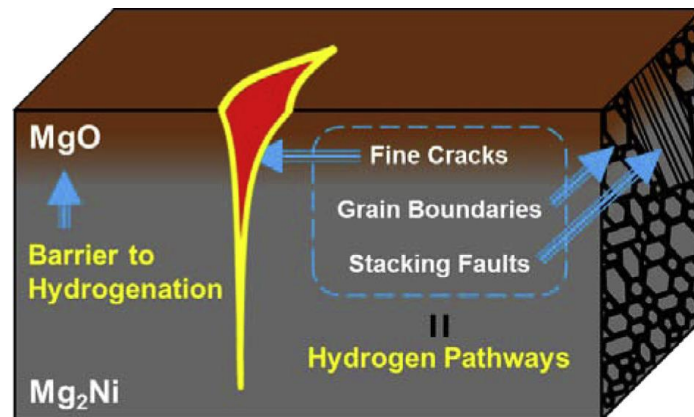
**2.16. ábra:** Hideghengerlés (balra), könyöksajtoltás (középen) és nagynyomású csavarás (jobbra) sematikus rajza.

Különböző deformációs eljárások egymás utáni alkalmazásával további javulás érhető el a hidrogéntárolási tulajdonságokban. Így például hideghengerlés golyósírlés utáni alkalmazásával a kezdeti abszorpciós sebesség további növekedése volt megfigyelhető  $Mg_2Ni$  esetén [E4]. J. Soyama és társai pedig hideghengerlést követő könyöksajtolással értek el jelentős javulást Mg-alapú ötvözet kinetikájában és hidrogéntároló kapacitásában [Soyama].

Könyöksajtolás segítségével (ld.: 2.16. ábra) – hasonlóan a többi nagyképlékeny deformációs eljáráshoz – ultrafinom-szemcsés anyagok állíthatók elő, a keletkezett szemcsehatárok mind a hidrogén diffúziója során, mind a hidridfázis nukleációja során fontos szerepet játszanak [Wang L. 2017b, Huang]. A könyöksajtolás jótékony hatással van a minta élettartamára is: akár 1000 abszorpciós-deszorpciós ciklust követően sem tapasztalható számottevő romlás a kinetika, vagy a kapacitás tekintetében [Kristyan]. A.M. Jorge Jr. és munkatársai tanulmánya rávilágított a könyöksajtolás során kialakuló textúra jelentőségére, a kísérletek megmutatták, hogy az erős (002) textúrával rendelkező Mg minta számottevően gyorsabb kinetikával rendelkezik, mint az (101) textúrájú [Jorge 2013]. A szerzők szerint a (002) textúra elősegíti a hidrogénmolekulák disszociációját, valamint a  $Mg \leftrightarrow MgH_2$  fázisátalakulás szempontjából is előnyös [Jorge 2014].

A nagynyomású csavarás (részletesebben ld.: 3.1.2. fejezet) szintén egy gyakran alkalmazott módszer hidrogéntároló anyagok előállítására céljából, köszönhetően a nagymértékű nyírás deformációnak [Edalati 2018]. Az eljárás használatával hasonló mértékű javulás tapasztalható a kinetikában, mint könyöksajtolással [Grill]. A módszer hatékonyságát mutatja, hogy még 10 óra időtartamú golyósírlést követően is további növekedés figyelhető meg a felvett hidrogén mennyiségében csavarás hatására [Révész 2010a]. S. Panda és társai azonban rámutattak arra, hogy porok nagynyomású csavarásával kapott kompakt minta esetén is van a kezdeti porminta szemcseméretének szerepe, nevezetesen a finomabb kiinduló por esetén a csavart minta kinetikája gyorsabb lesz [Panda]. Egy tanulmány azt is megmutatta, hogy az egyébként hidrogénnel szemben inert,  $MgNi_2$  fázis nagynyomású csavarás hatására hidrogén abszorpciót mutat, a szerzők ezt jelenséget a szemcsehatárok megnövekedett térfogathányadának tulajdonították [Kusadome]. A szemcsehatárok mellett a nagynyomású csavarás során a tömbi mintában finom repedések, valamint különböző rácshibák is kialakulnak, ezek diffúziós utakat jelentenek a hidrogénatomok számára. T. Hongo és kollégái a szemcsehatárok mellett a rétegződési hibák hidrogén diffúzióban betöltött szerepét emelték ki, mint a kinetika javulásának egyik lényeges járuléka  $Mg_2Ni$  mintában (ld.: 2.17. ábra) [Hongo 2015]. A diszlokációk szintén fontos szerepet játszanak a hidrogén tárolási tulajdonságok elősegítésében, ugyanis a diszlokációk sűrűségének növekedésével

párhuzamosan a maximális hidrogéntároló kapacitásban is jelentős növekedés volt tapasztalható [E5].



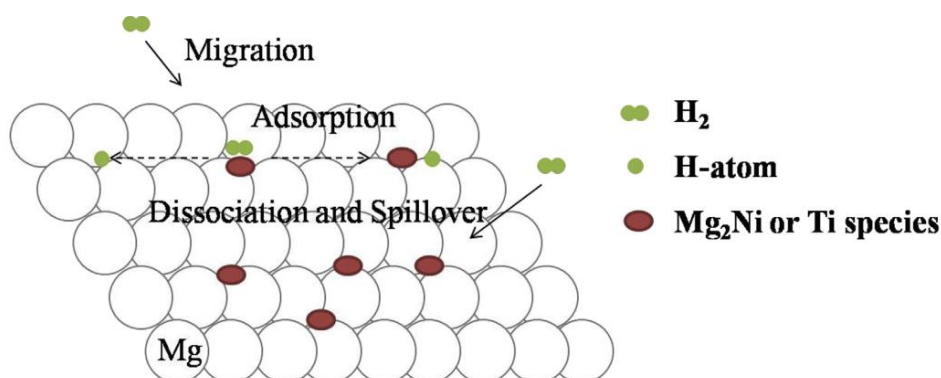
2.17. ábra: Hidrogén diffúziót elősegítő szerkezeti hibák tömbi anyagban [Hongo 2015].

#### 2.4.2. Katalizátorok, ötvözők

Mint korábban rámutattunk, a Mg-alapú hidrogéntároló anyagok egyik legkomolyabb problémáját a magas abszorpciós-deszorpciós hőmérséklet jelenti. Ennek háttérében egyrészt a meglehetősen erős Mg-H kötések (magas képződési entalpia), valamint az abszorpció során fellépő disszociációs folyamat magas aktivációs energiája áll. Ahogy azt a 2.4.1. fejezetben láttuk, a mikroszerkezet optimalizálása a gyakorlatban nincs nagy hatással a hidrogén felvétel, illetve leadás folyamatának termodinamikájára. Ugyanakkor különböző ötvözők, illetve katalizátorok alkalmazása a hidrogén szorpció sebessége mellett a folyamatok termodinamikai tulajdonságait is jelentősen képes megváltoztatni [Webb].

A hidrogéntárolásban használt katalizátorok egy jelentős csoportját az átmenetifémek alkotják [Webb]. Sűrűségfüggő elméleten alapuló számolások megmutatták, hogy a tiszta Mg felület hidrogén disszociációs aktivációs energiája jelentős mértékben csökkent Ti hozzáadásával [Yao 2006]. A jelenséget a szerzők a  $H_2$   $\sigma$  elektronpályája és a Ti  $d$  elektronpályája közötti kölcsönhatás eredményének tulajdonították. K. Nobuhara és társai pontosabb leírást adtak a folyamat háttéréről: a fém felszín közelében a  $H_2$  és a fém között létrejövő kölcsönös elektronmegosztás következményeként a  $H_2$  lazító elektronpályájára elektron kerül a fém  $d$  pályájáról. A Mg esetén a  $d$  pályán nincs elektron, a  $p$  pálya pedig betöltött, így nagy aktivációs energiával rendelkezik a folyamat, ellenben Ti (valamint más átmenetifémek) esetén a  $d$  pálya nem betöltött, így a disszociáció kis aktivációs energia mellett tud megvalósulni [Nobuhara]. Ez alapján látható, hogy az elektronszerkezet hangsúlyos szerepet kap a katalizátorok hatékonyságában. A katalizátor részecskéken disszociált hidrogénatomok diffúzió segítségével jutnak el a Mg-hoz, majd ott részt vesznek a

hidridfázis kialakulásában. Az ilyen módon megvalósuló mechanizmus során, melyet „hydrogen spillover”-ként szoktak emlegetni, a katalizátor mint egy hidrogén „pumpa” működik (ld.: 2.18. ábra) [Su, Hou 2014].



**2.18. ábra:** „Hydrogen spillover” mechanizmus sematikus ábrája [Su].

Az eddigi fejezetekben többször is szó esett a nikkelről, ez nem véletlen, ugyanis ez az egyik leggyakrabban alkalmazott átmenetifém katalizátor. H. Simchi és társai bemutatták, hogy 0,5 mol% Ni hozzáadásával a MgH<sub>2</sub> deszorpciója jelentősen alacsonyabb hőmérsékleten játszódik le, a szerzők szerint a Ni szerepe a disszociációs/rekombinációs folyamatok energiagátjainak csökkentésében keresendő [Simchi]. Több csoport is végzett szimulációkat nikkellel dópolt Mg felület hidrogén szorpciójának vizsgálata céljából [Kuklin, Shevlin]. A számolások alapján az energetikailag kedvező konfigurációkban a Ni atomok Mg helyeken ülnek, ekkor a hidrogén-fém kötések jelentősen megváltoznak és a hidrogén leadáshoz tartozó energia jelentősen csökken [Shevlin]. L. Xie és kollégái kísérletileg vizsgálták a Ni katalizátor deszorpcióra gyakorolt hatását [Xie]. A hidrogén leadás kezdőhőmérséklete 150 °C-kal csökkent, valamint a folyamat aktivációs energiája 167 kJ/mol-ról (MgH<sub>2</sub>) 97 kJ/mol-ra változott 10 tömeg% Ni hozzáadása következtében.

Különböző átmenetifém nanorészecskék katalitikus tulajdonságainak vizsgálata kimutatta, hogy a Ni mellett a Fe és Co esetén is csökkenés tapasztalható a deszorpció hőmérsékletben tiszta MgH<sub>2</sub>-hez képest [Yu]. M. Pozzo és D. Alfé több különböző átmenetifém katalizátor Mg hidrogén szorpciójára való hatását vizsgálta sűrűségfüggvény elmélet segítségével [Pozzo]. A számolásaik alapján a korai átmenetifémek, például Ti, V, Zr, erősen kötődnek a hidrogénhez, így jelentősen alacsonyabb energia szükséges a disszociációhoz, mint tiszta Mg esetén. Ugyanakkor az erős kötések a disszociációt követő diffúziót akadályozhatják. Ezzel szemben a kései átmenetifémek mint az Ag, vagy a Cu nem csökkentik számottevően a disszociációhoz tartozó energiagátat. Y. Wang és társai többek

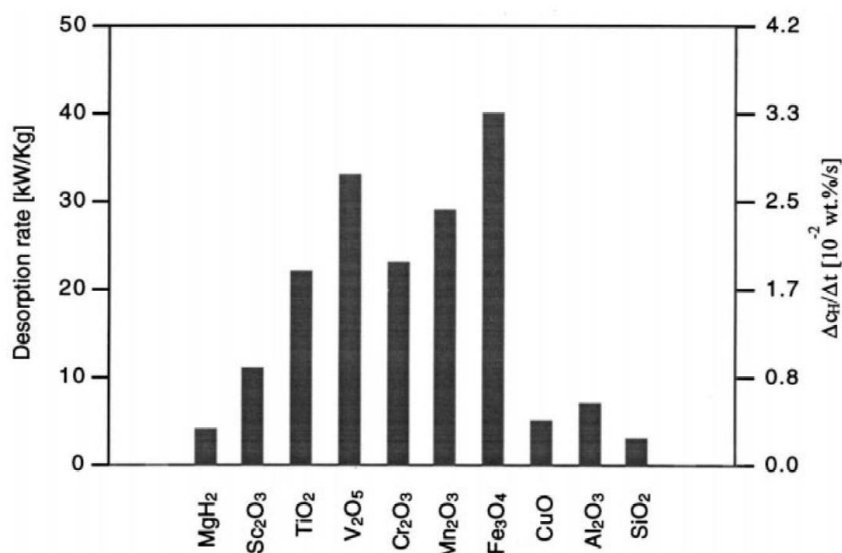
között a Ti hatását vizsgálták golyósórléssel előállított  $\text{MgH}_2$  deszorpciója során: az átalakulás kezdőhőmérséklete  $50\text{ }^\circ\text{C}$ -kal, illetve annak aktivációs energiája közel  $60\text{ kJ/mol}$ -al csökkent, 10 tömeg% Ti hozzáadásával [Wang Y.]. Egy másik kutatócsoport molekuladinamikai szimulációk alapján azt is megmutatta, hogy a Ti a H-diffúzióra is hatással van [Vujasin] és már 2 tömeg% Ti nagymértékben javítja a Mg abszorpció/deszorpció kinetikáját [Pasquini 2011]. G. Liang és kollégái bemutatták, hogy a vanádium katalizátor is jelentősen képes a hidrogén felvétel sebességét növelni golyósórlott Mg-ban [Liang]. Az irodalomban arra is találunk példát, hogy különböző átmenetifémek kombinációja révén további javulás érhető el a H-szorpció tulajdonságokban, így például V-Ti, vagy a Fe-Ti keverék hatékonyabb, mint a tiszta V, annak ellenére, hogy ez utóbbi az egyik leghatékonyabb átmenetifém katalizátor a hidrogéntárolásban [Yao 2007]. Ehhez hasonlóan Mg-Ni ötvözetek esetén Nb további hozzáadása útján érhető el növekedés a maximális hidrogéntároló kapacitásában [Cho].

Sok esetben a Mg és az átmenetifém ötvözetét használják a hidrogéntárolási tulajdonságok javítása céljából [Jain 2010a]. A fentebb említett katalizáló mechanizmusokon túl, melyek többnyire a hidrogén szorpció kinetikáját célozzák, az ötvözés legfontosabb hatása a folyamat termodinamikájának befolyásolásában rejlik. A leggyakrabban használt Mg-alapú ötvözet a  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  [Skryabina], mely a hidrogénnel reagálva  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  hidridfázist képez [Reilly]. Többen is megmutatták, hogy a hidrogén leadás jelentősen alacsonyabb hőmérsékleten megy végbe, mint  $\text{MgH}_2$  esetén,  $150\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$  különbség tapasztalható a két anyag deszorpció hőmérséklete között [Hou 2014, Cremák]. A hidrogén deszorpció entalpiája  $-78\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\text{H}_2$ -ről ( $\text{MgH}_2$ ) [Jain 2010a]  $-60$  és  $-66\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\text{H}_2$  közé csökken a Ni-lel való ötvözés hatására [Jain 2010a, Lu, Shao]. Mg-V-Nb ötvözet vizsgálata során az is kiderült, hogy a különböző ötvözőatomok jelenléte a kinetikára, valamint a minta élettartamára és a mikroszerkezet stabilitására is kedvező hatással van [Tan]. A tipikusan 10-50 tömeg% közötti átmenetifém-tartalom miatt azonban az ötvözetek használatának hátránya, hogy a tömegegységre vetített kapacitáscsökkenés jelentős lehet.

Az átmenetifémek mellett azok oxidjai is gyakran használatosak, mint a hidrogén szorpciót elősegítő adalékok [Webb]. R. Bormann és kollégái különböző fém-oxid katalizátorok  $\text{MgH}_2$  kinetikájára gyakorolt hatását vizsgálták [Oelerich].  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  és  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  hozzáadása nagymértékben gyorsította mind az abszorpció, mind a deszorpció folyamatát. A deszorpció sebességét tekintve 4–8-szoros növekedést tapasztaltak a szerzők golyósórlott, nanokristályos  $\text{MgH}_2$ -hez képest (2.19. ábra). A  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  még az imént említett oxidoknál is hatékonyabban képes a  $\text{MgH}_2$  kinetikáját javítani [Barkhordarian 2003].



Golyósőrölt  $\text{MgH}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$  kompozit már alacsonyabb hőmérsékleten (225-250 °C) is meglehetősen gyors abszorpció és deszorpció sebességgel rendelkezik [El-Eskandarany 2014]. Egy másik tanulmány pedig azt mutatta meg, hogy már kis mennyiségű (0,2-0,5 mol%)  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  a deszorpció aktivációs energiájának jelentős csökkenéséhez vezet [Barkhordarian 2006a].



**2.19. ábra:** Különböző fém-oxidok hatása  $\text{MgH}_2$  deszorpció sebességére 300 °C hőmérsékleten [Oelerich].

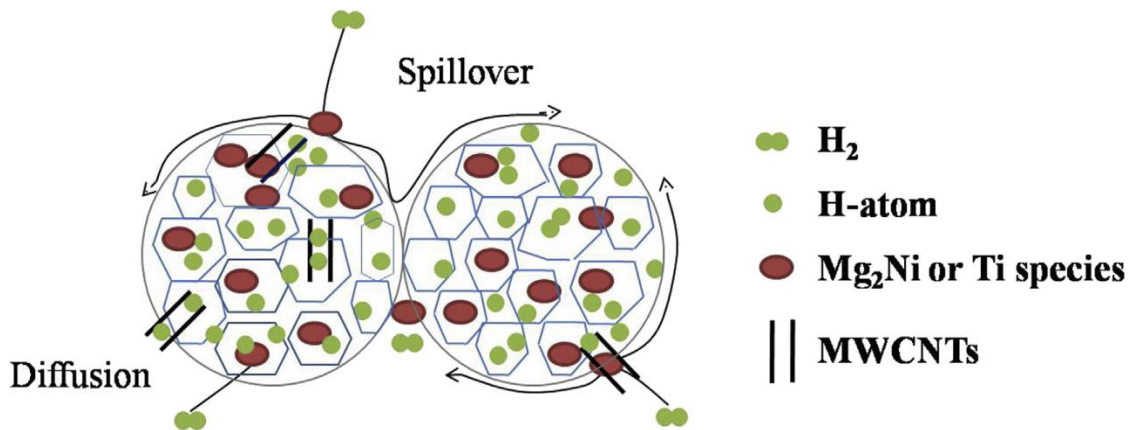
Az átmenetifém-oxidok legfontosabb szerepe a hidrogénmolekulák disszociációjának, illetve rekombinációjának elősegítésében rejlik, hasonló módon, mint az egyszerű átmenetifémek esetén [Barkhordarian 2006b]. Több kutatócsoport is rávilágított arra, hogy a fém-oxid katalizátorok emellett más funkcióval is rendelkeznek: legtöbb esetben a katalizátorszemcsék diszpergálása golyósórléssel történik, e folyamat során a magnéziumnál lényegesen keményebb oxidszemcsék elősegítik a Mg porszemcséinek további aprózódását, így hatékonyabbá téve az őrlési eljárást [Friedrichs 2006b, Simchi, Fátay]. Átmenetifémek, illetve azok oxidjai közül általában az utóbbiak hatékonyabbnak bizonyulnak a hidrogéntárolási tulajdonságok javításában, így például mind a kinetika, mind a deszorpció hőmérséklet tekintetében jobb eredményeket lehet elérni Fe helyett  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , illetve Nb helyett  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  alkalmazásával [Floriano]. Ennek oka egyrészt az imént említett hatékonyabb őrlési folyamatban keresendő, másrészt pedig a bizonyos körülmények között a fém-oxid és magnézium között fellépő reakció eredményeként megváltozott elektronszerkezet következménye is lehet [Friedrichs 2006b, Pukazhselvan 2016, Pukazhselvan 2017].

Az oxidok mellett érdemes említést tenni a fluoridokról is, ahogy többen rámutattak, a fém-oxidokkal összemérhető, esetenként pedig jobb, katalitikus tulajdonsággal rendelkeznek [Floriano, Park]. A  $\text{FeF}_3$  [Floriano], a  $\text{NbF}_3$  [Floriano, Park] és a  $\text{TiF}_3$  [Shahi, Su] a leggyakrabban használt átmenetifém-alapú fluorid katalizátorok.

Az utóbbi 10-15 évben egyre több publikáció jelent meg különböző szén adalékok alkalmazásáról magnézium-alapú hidrogéntároló rendszerekben. M. Lototsky és kollégái golyósórléssel előállított magnézium-grafit kompozitok hidrogén szorpciós tulajdonságait vizsgálták [Lototsky 2013]. A tanulmányban szereplő szénalapú adalékok csak kismértékben voltak hatással a hidrogén abszorpció sebességére, valamint a deszorpciós hőmérsékletre. Ugyanakkor az abszorpciós-deszorpciós ciklusok alatti stabilitás nagymértékben javult: 10 ciklust követően sem változott érdemben az elért reverzibilis kapacitás, illetve a szorpció sebessége, ellentétben a referencia Mg mintával. A szerzők ezt leginkább azzal magyarázták, hogy a szén adalék akadályozza a porszemcsék nagymértékű agglomerációját, valamint a rekristallizációs folyamatokat a magas hőmérsékletű H-felvétel/leadás alatt. Ezt támasztja alá M.A. Lilló-Ródenas és munkatársai munkája, akik megmutatták, hogy szénalapú katalizátorok alkalmazása akadályozza a  $\text{MgH}_2$  porszemcsék növekedését [Lilló-Ródenas]. M. Lototsky és társai eredményeivel ellentétben azonban több tanulmány is rávilágított, hogy szénalapú katalizátorok a szorpció kinetikájára is hatással lehetnek: grafit [Fuster], aktivált szén [Wu C.Z.], szén-nanoszálak [Lilló-Ródenas], illetve szén-nanocsövek [Wu C.Z., Lilló-Ródenas] alkalmazásával jelentős javulás érhető el a Mg H-szorpciós sebességében.

Különleges szerkezetének köszönhetően, a szénalapú katalizátorok között speciális helyet foglal el a szén-nanocső. A Mg-alapú hidrogéntároló rendszerek abszorpciójának jelentős gyorsítása mellett [Aminorroaya, Chen] a deszorpció aktivációs energiája is csökkenthető szén-nanocső adalék használatával [Hou 2014]. A kinetikára gyakorolt hatást legtöbb esetben a csőszerű szerkezethez kötik, eszerint az abszorpciós-deszorpciós folyamatok során a szén-nanocsövek diffúziós csatornaként viselkedve utat biztosítanak a felületi passzivációs rétegen át az anyag belsejébe (ld.: 2.20. ábra) [Lima, Su]. A diffúziós tulajdonságok javítása révén a nanocsövek a hidrogén felvétel során kialakuló és növekvő hidridréteg szorpciót akadályozó hatását is csökkenthetik. W. Cai és társai azonban vizsgálataik során arra a következtetésre jutottak, hogy deszorpció során a fentitől eltérő szerepe lehet a szén-nanocsöveknek, a hidrogénatomok mozgékonyságának növelése helyett inkább nukleációs helyekként szolgálnak a Mg fázis számára [Cai]. Hasonlóan a többi szénalapú katalizátorhoz a szén-nanocsövek is jelentősen képesek megnövelni az anyag élettartamát, a kinetika lassulása számottevően kisebb mértékű, mint tiszta  $\text{MgH}_2$  esetén, akár

100 abszorpciós-deszorpciós ciklust követően is [Amirkhiz 2010]. Érdeemes megjegyezni, hogy szén-nanocsövek és egyéb katalizátorok, például Co [Verón 2011],  $\text{TiF}_3$  [Shahi, Su], vagy V-Ti [Yao 2007] együttes alkalmazásával sok esetben a hidrogéntárolási tulajdonságok további javulása érhető el.



2.20. ábra: Hidrogén szorpció lehetséges mechanizmusának sematikus ábrája [Su].



## 3. Kísérleti háttér

### 3.1. Képlékenyalakítási eljárások

#### 3.1.1. Nagyenergiás golyósörlés

Porminták előállítására, illetve azok megmunkálására alkalmas technika a nagyenergiás golyósörlés (high energy ball milling (HEBM)). A golyósörlő malomban a pormintát egy leggyakrabban acélból készült golyókat tartalmazó tégelybe helyezzük el. A tégely forgó- (bolygómalom), illetve rezgőmozgást (rázómalom) végez, ennek hatására a golyók nagy energiával ütköznek egymáshoz, illetve a tégely falához. Az ütközések során a golyók közé, illetve a golyók és a fal közé szorult porszemcsék képlékeny deformációt szenvednek el. Az őrlés korai szakaszában tipikusan az egyes porszemcsék összeforradása figyelhető meg, a szemcsék átlagos mérete növekszik [E3]. Az őrlés előrehaladtával azonban az ütközések eredményezte képlékeny deformáció folytán az anyag felkeményedik (alakítási keményedés), ridegebbé válik. Ennek hatására a porszemcsék felaprózódnak, mely folyamat addig tart, amíg be nem áll egy dinamikus egyensúly a részecskék összeforrása és felaprózódása között. A nagyenergiájú ütközések jelentős hőfejlődéssel járnak, ami korlátozza az elérhető legkisebb szemcseméretet. Ez a hatás az őrlés bizonyos időközönkénti megszakításával csökkenthető.



3.1. ábra: SPEX 8000M típusú rázómalom.

A fentebb leírt mechanikai őrlés mellett fontos említést tenni annak válfajáról, az úgynevezett mechanikai ötvözésről is. Míg az előbbi esetben a szemcsefinomítás az elsődleges cél, addig a mechanikai ötvözés során egy mechanokémiai reakció is lejátszódik.

Megfelelően hosszú őrlést követően a kristályhibák, illetve a szemcsehatárok megnövekedett térfogati arányának, valamint a nagyenergiájú ütközések során fellépő megnövekedett atomi mobilitásnak köszönhetően már alacsonyabb hőmérséklet mellett beindulhat egy szilárdfázisú reakció. Ennek eredményeként a kiinduló, adott összetételű porkeverékből egyensúlyi, illetve nemegyensúlyi ötvözet, vagy szilárdoldat keletkezik. A reakció végterméke függ a kiinduló összetételtől, valamint az őrlés paramétereitől is. A golyósőrlés során több paraméter is változtatható, úgy mint az őrlés ideje, az őrlési intenzitása, a por és a golyók tömegaránya, a golyók átmérője és anyaga, valamint az őrlés atmoszférája. Ezek a paraméterek nagymértékben befolyásolják az őrlés során kialakult anyagi tulajdonságokat.

Jelen munka során a minták előállításához egy SPEX 8000M típusú rázóalmot használtam (3.1. ábra), mely 1425 1/perc fordulatszámom működött. Az őrlést minden esetben rozsdamentes acél tégelyek (térfogat: 65 ml) és 10 db 6,35 mm átmérőjű szintén rozsdamentes acélból készült golyó segítségével végeztem. Minden minta esetén 1 g tömegű port töltöttem a tégelybe, így a golyó-por tömegarány 10:1 volt. A magnézium oxidációját elkerülendő a por tégelybe való betöltése, valamint kiürítése egy zárt manipulációs kamrában (glove box – ld.: 3.2. ábra), argon atmoszféra alatt történt.



**3.2. ábra:** A kísérletek során használt manipulációs kamra.

### 3.1.2. Nagynyomású csavarás

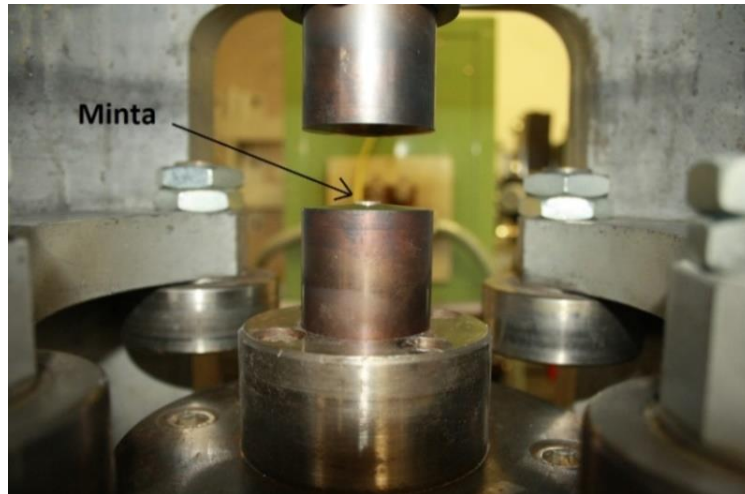
A nagynyomású csavarás (high-pressure torsion (HPT)) olyan nagyképlékeny deformációs technika, mely használatával extrém nagy deformációk érhetők el az anyagban. A berendezés – mely a 3.3. ábrán látható – két üllőből áll, ezek közé kerül a korong alakú minta. A módszer alkalmazása során az alsó üllő forog, míg a felső üllő áll, adott függőleges

irányú terhelés (néhány GPa) mellett. Az érintkező felületeken fellépő tapadási súrlódás következtében a korong alsó és felső síkja az üllőkkel együtt mozog, így a minta a csavarás során nagymértékű nyírási deformációt szenved el. Ez a nyírási deformáció az alábbi összefüggés segítségével írható le [Valiev]:

$$\gamma = \frac{2\pi Nr}{h}, \quad (3.1)$$

ahol  $N$  a fordulatok száma,  $r$  a korong közepétől mért távolság,  $h$  pedig a korong vastagsága. Ez alapján látható, hogy a nyírási deformáció nem homogén a mintában, a forgástengelynél nulla és lineárisan növekszik a korong pereme felé haladva. Itt meg kell említeni, hogy a minta vastagságát állandónak vettük, azonban ez a nagy nyomás hatására kissé csökken, így a (3.1) egyenlet alulbecsüli a tényleges deformációt.

Az üllők kialakítása alapján alapvetően kétféle HPT berendezést különböztethetünk meg. Amennyiben az üllők lapjai teljesen síkfelületűek, akkor a mintát csak az alkalmazott nyomás tartja a helyén (nyitott geometria). Ekkor a minta oldalirányú folyását nem akadályozza semmi a képlékeny alakítás során. A másik típus az úgynevezett zárt geometriájú elrendezés, amikor az üllők rendelkeznek egy mélyedéssel, valamint peremmel, amely megakadályozza a minta nagymértékű oldalirányú folyását.



**3.3. ábra:** Nagynyomású csavaró berendezés.

A nagynyomású csavarás hatására az anyag mikroszerkezetében jelentős változások lépnek fel, nagymennyiségű szemcsehatár, illetve kristályhiba keletkezik a nagy nyírási deformáció következtében. Ebből kifolyólag a HPT módszerét sok esetben alkalmazzák tömbi, ultrafinom szemcsés anyagok előállítására. Az eljárás sajátosságából kifolyólag azonban a keletkező mikroszerkezetet erős inhomogenitás jellemezheti. A forgástengelytől

távolodva egyre intenzívebb szemcsefinomodás figyelhető meg [Zhilyaev]. Ez a jelenség azonban a csavarásszám növelésével egyre kevésbé lesz jelentős, ahogy a korong közepének mikroszerkezete a pereméhez hasonlóvá válik, a szemcsefinomodás és rekrisztallizáció közti dinamikus egyensúly beállításának következtében.

Más nagyképlékeny deformációs technikákkal összehasonlítva a nagynyomású csavarás vitathatatlan előnye az óriási nyírási deformáció, akár  $\gamma = 300$  is elérhető a minta törése nélkül. Hátránya azonban, hogy nagyobb anyagmennyiség előállítására alkalmatlan, ugyanis a legtöbb HPT berendezésben előállítható minták mérete meglehetősen kicsi (~1 cm átmérő és ~1 mm vastagság). További hátrány a már említett inhomogén mikroszerkezet problémája, melyre ugyan van megoldás gyűrű alakú minták használata által [Zhilyaev], azonban ez tovább csökkenti az előállítható anyagmennyiséget.

A nagynyomású csavarást minden esetben a bécsi egyetem berendezésének segítségével (ld.: 3.3. ábra), levegőn, szobahőmérsékleten végeztem. Az alkalmazott nyomás  $p = 4$  GPa, a fordulatszám pedig  $n = 0,2$  fordulat/perc volt. Az eszköz zárt geometriával rendelkezett. Mivel golyósőrölt pormintákból indultam ki, ezért a HPT előtt ezek előzetes kompaktálására is szükség volt, melyet az MTA Wigner Fizikai Kutatóközpont - Szilárdtestfizikai és Optikai Intézetben végeztem el. A golyósőréléssel készült port ~200 MPa hidraulikus nyomás alatt 8 mm átmérőjű és 0,8 mm magasságú korongokká préseltem.

### 3.2. Röntgendiffrakció

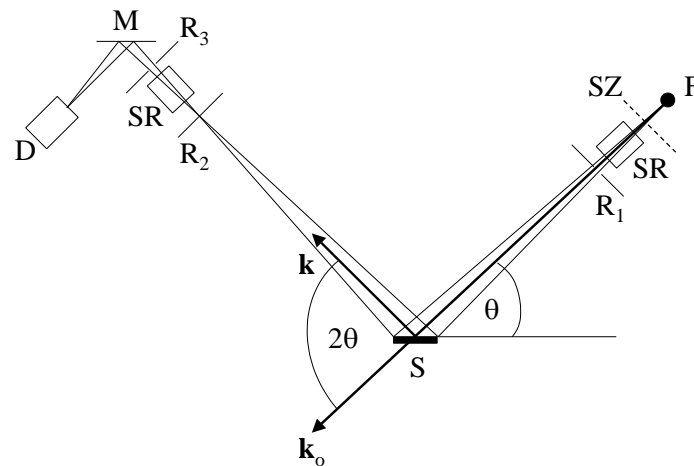
A röntgendiffrakció az egyik legelterjedtebb vizsgálati módszer az anyagtudományban. Többek közt fázisazonosításra, különböző mikroszerkezeti paraméterek (mint kristallitméret, diszlokációt jellemző paraméterek) meghatározására, valamint textúra feltérképezésére használatos. A röntgendiffrakció azon a megfigyelésen alapszik, hogy egy kristályrácsra eső röntgennyaláb elhajlik, diffrakciót szenved el. A jelenséget a Bragg-egyenlet írja le, mely megadja, hogy egy adott síkseregről milyen szögekben diffraktálódik a nyaláb:

$$2d\sin(\theta) = n\lambda, \quad (3.2)$$

ahol  $d$  az egyes rácssíkok távolsága a valódi rácsban,  $\theta$  a beeső nyaláb és a rácssíkerek által bezárt szög,  $n$  egész szám,  $\lambda$  pedig a röntgensugárzás hullámhossza. A diffraktált nyalábok interferenciájának eredményeként kapott intenzitásmaximumok pozíciója, relatív erőssége, szélessége, illetve alakja kapcsolatba hozható a vizsgált anyag kristályszerkezetével, valamint mikroszerkezetével.



Ha a besugárzott térfogatban nagyszámú, véletlen orientációjú kristályszemcse található, akkor pordiffrakcióról beszélhetünk. Ekkor a minta forgatásának hatására a diffrakció eredményeként kialakult intenzitáseloszlás nem változik. Az általam használt pordiffraktométerek  $\theta$ - $2\theta$  elrendezésben működtek, melynek vázlatos rajza a 3.4. ábrán látható. A minta  $\theta$  szögű elfordulása esetén a detektor  $2\theta$  szöggel fordul el, így mindig a minta felültével párhuzamos síkról érkezik a diffraktált nyaláb a detektorba.



**3.4. ábra:** A pordiffraktométer felépítése. *F* – röntgen sugárforrás, *SZ* – szűrő, *SR* – Soller-rés, *S* – minta, *R1*, *R2*, *R3* – rések, *M* – monokromátor, *D* – detektor.

A 4. fejezetben bemutatott mintákon való méréseket egy Philips X'pert típusú pordiffraktométerrel végeztem, míg a többi mintát egy Rigaku Smartlab típusú berendezés segítségével vizsgáltam. A röntgenforrás mindkét esetben  $\lambda = 0,154$  nm hullámhosszú  $\text{CuK}\alpha$  röntgensugárzást szolgáltatott.

Annak érdekében, hogy lokális szerkezeti információhoz jussak és így fel lehessen térképezni az esetleges mikroszerkezeti inhomogenitásokat (például HPT-korongok esetén), egy Rigaku forgóanódos röntgendiffraktométert is alkalmaztam, mely szintén  $\text{CuK}\alpha$  röntgensugárzást használt. A forgóanód hatékonyabb hűtésének köszönhetően, ezzel a berendezéssel nagyobb intenzitást lehet elérni (az alkalmazott feszültség, illetve áram 40 kV, illetve 80 mA volt), mint a hagyományos röntgensövek esetén. Így a nyalábot le lehet szűkíteni  $\sim 1$  mm x 0,1 mm keresztmetszetűre, mely már alkalmas a HPT-korongok különböző tartományainak vizsgálatára. A diffraktált nyalábok detektálásához image plate-et használtam, mely a mintától 200 mm-re helyezkedett el.

### 3.2.1. Röntgendiffrakciós kiértékelési eljárások

A röntgendiffrakciós profilok kiértékeléséhez több különböző módszert használtam attól függően, hogy az adott esetben releváns mikroszerkezeti paraméterek meghatározásához melyik technika volt a legalkalmasabb.

- A Rietveld módszeren alapuló Maud szoftvert [Lutterotti, Lutterotti 1998] több esetben is alkalmaztam. A program a kristályrácsot leíró modell paramétereit illeszti a teljes mért diffrakciós görbére. Ezen módszer segítségével több mikroszerkezeti paraméter, például az átlagos krisztallitméret, az egyes fázisok rácsparaméterei, illetve azok relatív térfogati hányada is meghatározható.
- A Williamson-Hall módszer szerint az átlagos krisztallitméret (D), valamint az átlagos négyzetes disztorzió gyöke ( $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ ) meghatározható a diffrakciós csúcsok pozíciója, illetve szélessége alapján [Williamson]:

$$\Delta K = \frac{0,9}{D} + A \langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2} K, \quad (3.3)$$

ahol  $K = 2\sin\theta/\lambda$  és  $\Delta K = 2\cos\theta(\Delta\theta)/\lambda$ . Itt  $\theta$  a Bragg szög,  $\Delta\theta$  a csúcsok félértékszélességének fele,  $A \approx 1$  pedig egy geometriai konstans.

- A CMWP (Convolutional Multiple Whole Profile) teljes profil illesztő módszer a diffrakciós csúcsok szélesedését a diffrakciós rendtől való függésük alapján szétválasztható méret, illetve rácsdeformációs hatások okozta szélesedés konvolúciójaként írja le [Ribárik 2004, Ribárik 2019]. A modell feltételezi, hogy a krisztallitok lognormális méreteloszlást követnek:

$$G(x) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2}\sigma x} \exp\left[\frac{-\left(\ln\left(\frac{x}{m}\right)\right)^2}{2\sigma^2}\right], \quad (3.4)$$

ahol  $\sigma$  és  $m$  az eloszlásfüggvény szórása, illetve mediánja. Ezen paraméterek alapján a térfogattal súlyozott átlagos krisztallitméret a következőképp számolható:

$$D_{CMWP} = m \cdot \exp(3,5\sigma^2). \quad (3.5)$$

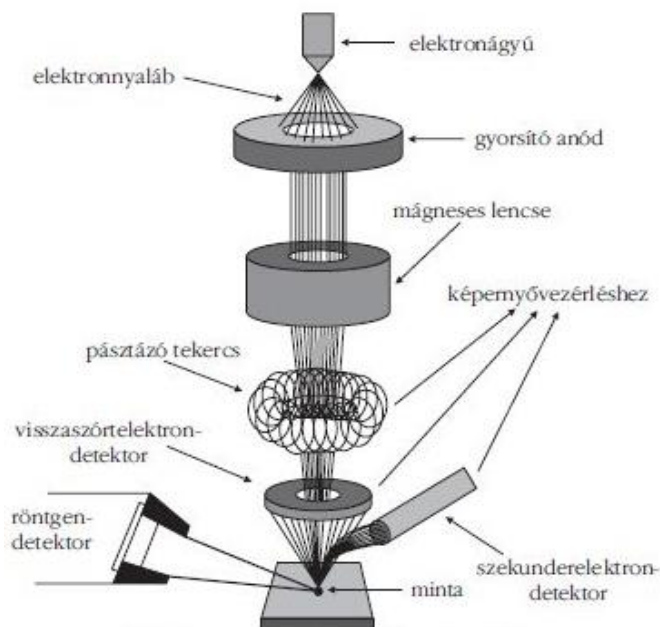
A program segítségével a krisztallitméret eloszlásának paraméterei mellett az olyan rácsdeformációt leíró paraméterek, mint például az átlagos diszlokáció sűrűség is meghatározható.

### 3.3. Pásztázó elektronmikroszkópia

A minták mikrométer nagyságrendbe eső részleteinek vizsgálatához kevés az optikai mikroszkópok felbontóképessége, ilyen helyzetekben kitűnően használható az

elektronmikroszkóp. A morfológia komplex vizsgálatára az egyik leggyakrabban használt kísérleti technika a pásztázó elektronmikroszkópia (scanning electronmicroscopy (SEM)).

A pásztázó elektronmikroszkóp sematikus rajza a 3.5. ábrán látható. A vizsgált minta felszínét egy néhány 10 kV-os feszültséggel felgyorsított elektronnyalábbal pásztázza végig. Az elektronnyaláb eltérítését, illetve fókuszálását mágneses lencsékkel (elektromágnesekkel) lehet elérni. A felgyorsított elektronok a vizsgált mintáról visszaverődnek (visszaszórt elektronok), illetve a minta anyagával kölcsönhatnak. Az elektron és az anyag kölcsönhatásának következményeként különböző termékek (pl.: másodlagos elektronok, röntgen fotonok) keletkeznek. Ezeket detektálva, számítógép segítségével lehet megalkotni a mikroszkópi képet.

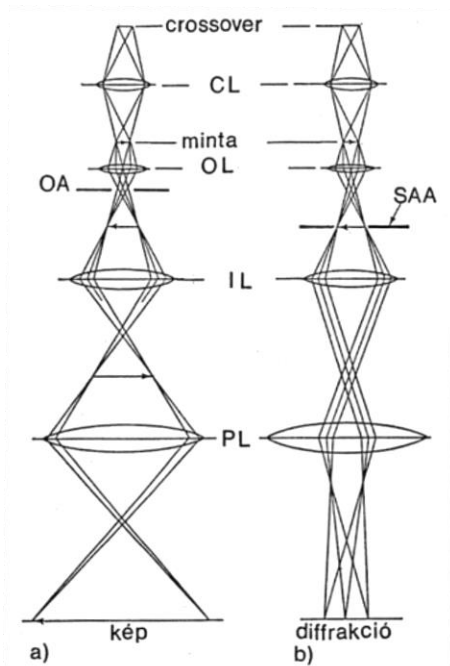


**3.5. ábra:** Pásztázó elektronmikroszkóp elvi felépítése.

A pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatokat az ELTE Természettudományi Karán üzemelő FEI Quanta 3D kétsugaras pásztázó elektronmikroszkóppal végeztem, mely Ga ionforrással is fel van szerelve. Annak érdekében, hogy a korong alakú mintákról keresztmetszeti képeket lehessen készíteni, a mintákból azok átmérője mentén kivágtam egy-egy vékony szeletet, melyeket – a könnyebb kezelés érdekében – kétkomponensű epoxi gyantával öntöttem körül. Az epoxi megkötése után a minták felőli részt csiszoltam és políroztam, ezzel előkészítve a vizsgálandó felületet.

### 3.4. Transzmissziós elektronmikroszkópia

A transzmissziós elektronmikroszkópban (transmission electron microscope (TEM)), ahogy a neve is sugallja, a mintán átmenő elektronok segítségével történik a képalkotás. Hasonlóan a pásztázó elektronmikroszkóphoz itt is elektromágneses lencsék fókuszálják az elektronágyú által szolgáltatott elektronokat, azonban a gyorsítófeszültség ebben az esetben lényegesen nagyobb, 200-300 kV.



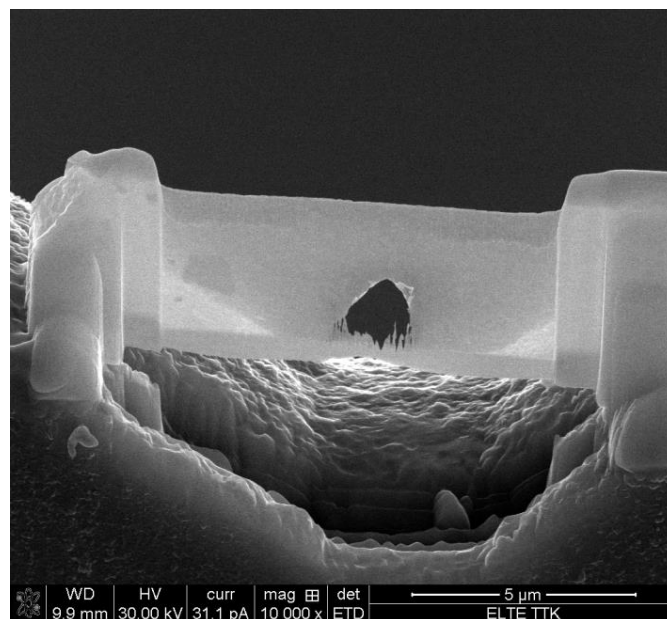
**3.6. ábra:** Transzmissziós elektronmikroszkóp leképezése. CL – kondenzorlencse, OL – objektívlencse, OA – objektív apertúra, SAA – térhatároló blende, IL – közbülső lencse, PL – vetítő lencse [Radnóczy].

A TEM esetén alapvetően két különböző leképezési mód áll rendelkezésre (ld.: 3.6. ábra). Amennyiben a vetítőrendszer az objektívlencse képsíkját képezi le az ernyőre, akkor mikroszkópi képről beszélünk. Ha pedig az objektívlencse hátsó fókusz síkjára van leképezve az ernyőre, akkor diffrakciós képet kapunk. A mikroszkópi kép kialakításához használható a központi nyaláb, illetve egy szórt nyaláb is. Az első esetben világos látóterű képről beszélünk, ekkor az erősen szóró tárgyrészek sötétek lesznek. A szórt nyaláb felhasználásával készített kép az úgynevezett sötét látóterű kép, ekkor az egy adott irányba szóró objektumok lesznek világosak a sötét háttéren. Diffrakciós üzemmódban a minta által szórt elektronokat, melyeket az objektívlencse a hátsó fókusz síkjába fókuszált, használjuk a diffrakciós kép előállítására. Párhuzamos megvilágítás esetén területhatároló apertúra segítségével kiválasztható, hogy a diffrakciós kép kialakításában résztvevő sugarak a minta

mely területéről érkezzenek, ezt nevezzük határolt területű diffrakciónak (selected area electron diffraction (SAED)).

A transzmissziós elektronmikroszkópos vizsgálatokat az MTA-MFA JEOL 3010 berendezésén végeztem, 300 kV gyorsítófeszültség mellett. Porminták vizsgálatához a por etanolos szuszpenzióját készítettük el, majd ennek a szuszpenzióknak a TEM mintatartóra való csöppentése útján készült a vizsgálható preparátum. Tömbi minta esetén a pásztázó elektronmikroszkóp fókuszált ionnyalábjával (focused ion beam (FIB)) preparáltam a mintát. Első lépésként ki kellett vágni egy vékony lamellát a tömbi mintából, majd ezt egy nanomanipulátor segítségével felragasztani egy TEM mintatartóra. Ezt követően gallium ionnyaláb segítségével tovább vékonyítottuk a lamellát folyamatosan csökkentve a feszültséget, végső lépésként, kis feszültség (2 kV) használata mellett, eltávolítottuk az ionnyaláb által roncsolt felületi réteget. Egy elvékonyított lamella a végső állapotában a 3.7. ábrán látható.

A nagyfeloldású TEM képek esetén, azok gyors Fourier transzformálásával, majd a megfelelő Fourier maximumok szűrése utáni inverz gyors Fourier transzformálásával (IFFT) készült képek a Digital Micrograph (Gatan) program segítségével készültek.



**3.7. ábra:** Fókuszált ionnyalábjal vékonyított TEM lamella.

### 3.5. Kalorimetria és termogravimetria

Az anyagokban lejátszódó, hőeffektussal járó folyamatok vizsgálatára alkalmas eszköz az úgynevezett differenciális pásztázó kaloriméter (differential scanning calorimeter (DSC)). A mérés során a minta, valamint a referenciaminta hőmérséklete lineárisan növekszik az idő

függvényében. Ha a vizsgált mintában hőelnyeléssel, vagy hőleadással járó folyamat játszódik le, akkor az egy különbségi jelet eredményez a referenciamintához képest, ennek hatására a berendezés úgy változtatja meg a fűtőteljesítményt, hogy minta hőmérséklete továbbra is lineárisan növekedjen. Amennyiben a különbségi jel a minta és a referencia hőmérsékletkülönbségével lesz arányos, úgy DTA-ról (differential thermal analyzer) beszélünk. A mért jelben a hőátadással járó folyamatokat jellemző csúcsok pozíciójából és alakjából az átalakulásra jellemző információk nyerhetőek ki, mint például az átalakulási hőmérséklet. A csúcs alatti terület alapján pedig az átalakulással járó, tömegegységre eső entalpiaváltozás számolható. Különböző fűtési sebességeket alkalmazva, a csúcsok eltolódásából a folyamatra jellemző aktivációs energia is meghatározható a Kissinger módszer segítségével [Kissinger]. Az  $\ln(\beta/T_{csúcs}^2)$  kifejezést az  $1/T_{csúcs}$  függvényében ábrázolva egy egyenesre illeszkedő pontokat kapunk az alábbi összefüggés értelmében:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_{csúcs}^2}\right) = -\frac{E_{akt}}{RT_{csúcs}} + konst, \quad (3.6)$$

ahol  $\beta$  a fűtési sebesség,  $T_{csúcs}$  az átalakulásra jellemző csúcs hőmérséklete,  $E_{akt}$  pedig a folyamatra jellemző aktivációs energia.

A dinamikus kaloriméter egy speciális változata a nagynyomású kaloriméter (high-pressure differential scanning calorimeter (HP-DSC)). A hagyományos DSC-vel szemben, itt nagyobb nyomások (több MPa) alatt is lehet kísérleteket végezni. Ez kifejezetten előnyös olyan átalakulások vizsgálatára esetén, amikor a külső nyomásnak jelentős szerepe van a folyamat lefolyásában, mint például hidrogén abszorpció/deszorpció.

A nagynyomású kaloriméteres kísérleteket egy TA Instruments Q10 DSC típusú berendezéssel végeztem a bolognai egyetemen. A mérést megelőzően egy felfűtést csináltam 420 °C hőmérsékletig 20 bar hidrogénnyomás alatt, ezzel abszorbeált állapotot létrehozva. Ezt követően különböző hidrogénnyomások (3 bar; 4,5 bar; 5,5 bar; 6,5 bar) mellett folytattam fűtő-hűtő ciklusokat szobahőmérséklet és 420 °C között,  $\beta = 5$  K/min fűtési/hűtési sebességgel.

A termogravimetria az anyagokban lejátszódó, tömegváltozással járó folyamatok (pl.: deszorpció) vizsgálatára alkalmas eszköz. Hasonlóan a DSC/DTA-hoz, itt is lineárisan változik a minta hőmérséklete, így sok esetben ezekkel az eszközökkel egybekötve használják. A mért jel a minta súlyának megváltozásából adódik, melyet egy érzékeny mérleg segítségével lehet mérni.

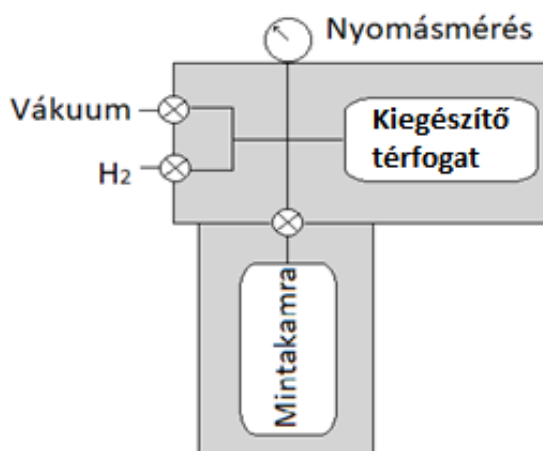
A méréseket egy Setaram 92-16.18 típusú DTA/termograviméter segítségével végeztük, dinamikus argon atmoszféra alatt. A termogravimetriával összekapcsolt kaloriméteres

mérések során több különböző fűtési sebességet használtunk:  $\beta = 2 \text{ K/min}$ ,  $4 \text{ K/min}$ ,  $8 \text{ K/min}$ . Minden mérést egy újabb felfűtés követett az alapvonal meghatározása céljából.

### 3.6. Hidrogén szorpció vizsgálata

A hidrogén abszorpció/deszorpció folyamatának vizsgálatára szolgál az úgynevezett Sieverts' típusú berendezés, melynek vázlatos rajza a 3.8. ábrán látható. A fontosabb elemei: fűthető mintakamra, kiegészítő térfogat, manométer, valamint rendszerhez csatlakoztatott hidrogéntartály és vákuumpumpa. Abszorpció esetén a mintakamrát feltöltjük hidrogénnel, hidrogén felvétel hatására az előre beállított hidrogénnyomás csökken a mintatérben. Deszorpció kezdetén a vákuumszivattyú segítségével vákuumot (alacsony hidrogénnyomást) állítunk be, a folyamat során a mintakamrában a hidrogénnyomás nő. Az abszorpció során felvett, illetve a deszorpció alatt leadott hidrogén mennyiségét nyomásméréseken keresztül lehet meghatározni az ismert (kalibrált) térfogatok segítségével. Izoterm méréseket végeztünk, a mintakamra hőmérsékletét a kísérletek előtt állítottuk be. A 3.8. ábrán feltüntetett kiegészítő térfogat a mintakamra térfogatának megnagyobbítására szolgál olyan esetekben, amikor a hidrogén felvétel, vagy leadás következtében fellépő nyomásváltozás túl nagy lenne a mintakamrában és így számottevően megváltoztatná a folyamat hajtóerejét.

A 4. fejezetben bemutatott minták hidrogén szorpciójának vizsgálatát a bolognai egyetem házi készítésű berendezésén végeztem  $T = 573 \text{ K}$  hőmérsékleten. A kezdeti hidrogénnyomás abszorpció esetén  $p_{\text{abs}} = 1 \text{ MPa}$ , deszorpció során pedig  $p_{\text{des}} = 10 \text{ kPa}$  volt. A többi mintát a szófiai egyetem szintén házi készítésű eszközén végeztük. A hőmérséklet itt is  $T = 573 \text{ K}$  volt, a nyomások pedig  $p_{\text{abs}} = 1 \text{ MPa}$ ,  $p_{\text{des}} = 1 \text{ kPa}$ .



3.8. ábra: Sieverts' típusú berendezés vázlatos rajza.





## **4. Nagynyomású csavarással előállított Mg-Ni ötvözet vizsgálata abszorpció/deszorpció során [S1, S2]**

Korábbi vizsgálataink alapján megállapítható, hogy golyósírlés és különböző nagyképlékeny deformációs technikák (könyöksajtolás, hideghengerlés) kombinált alkalmazásával előállított Mg-Ni ötvözetek hidrogéntárolási tulajdonságai számottevően függenek a deformációs módszertől [E2, E4]. A H-szorpció jobb megértéséhez szükséges a mikroszerkezet ismerete, azonban az a hidrogén felvétel/leadás során változhat [Révész 2010b]. Ebben a fejezetben egy golyósírlés és nagynyomású csavarás kombinációjával előállított Mg-Ni ötvözet abszorpciós és deszorpciós folyamata során bekövetkező mikroszerkezeti és fázisösszetételi változásait vizsgálom. Emellett bemutatom a H-szorpció termodinamikai analízisét, valamint kitekerek a H-leadáshoz tartozó aktivációs energia deszorpció során tapasztalható megváltozására is.

### **4.1. Minta-előállítás**

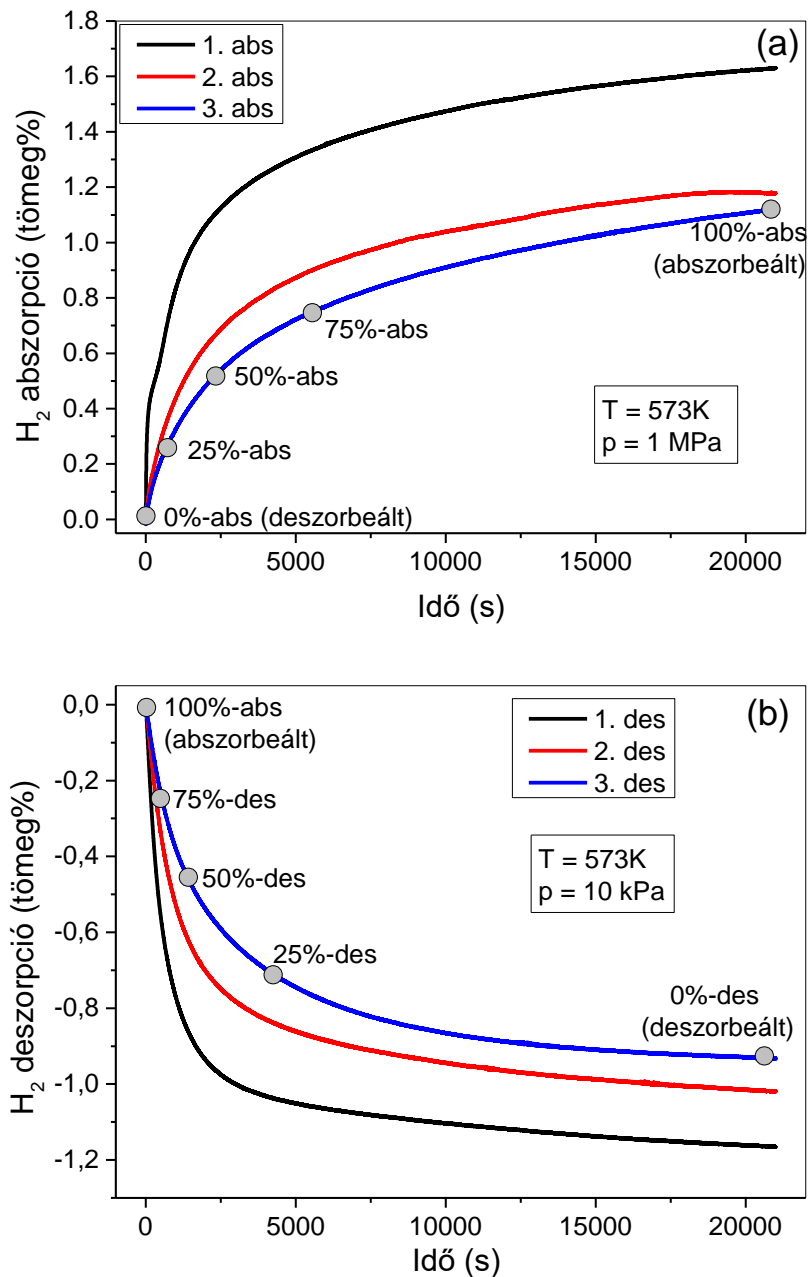
A Mg-Ni ötvözet előállításához Mg és Ni (Sigma-Aldrich, 99,9 % tisztaság) porok keverékéből indultam ki, Mg<sub>75</sub>Ni<sub>25</sub> összetétel mellett. A két anyagot mechanikai úton, nagyenergiás golyósírlés módszerével ötvöztem (ld.: 3.1.1. fejezet). Az írlési idő 10 óra volt, ezzel biztosítva az ötvözetfázis kialakulását [E3].

A minta további deformációjának céljából nagynyomású csavarás technikáját alkalmaztam (ld.: 3.1.2. fejezet), a csavarásszám  $N = 5$  teljes fordulat volt.

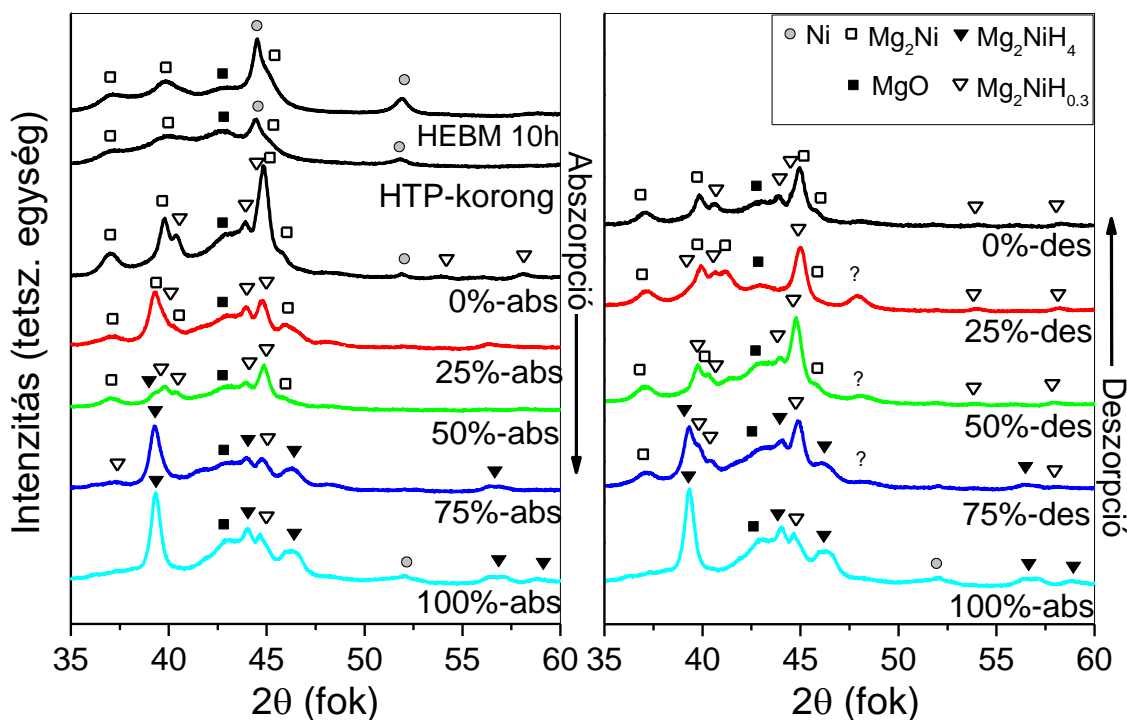
### **4.2. Mikroszerkezeti vizsgálatok**

A 4.1. ábra nagynyomású csavarással előállított Mg-Ni minta abszorpciós és deszorpciós görbéit mutatja az első három hidrogéntárolási ciklus esetén. Annak érdekében, hogy a hidrogén felvétel és leadás során vizsgálni tudjuk a minta mikroszerkezetét, ezen folyamatokat adott hidrogéntartalmak elérésekor (25 %, 50 %, 75 %) megszakítottam a mintakamra szobahőmérsékletre való hűtésével. Ezzel részlegesen abszorbeált, illetve deszorbeált állapotokat hoztam létre, melyeket ezentúl 25%-abs, 50%-abs, 75%-abs, illetve 75%-des, 50%-des, 25%-des feliratokkal fogok jelölni (ld. 4.1. ábra). Meg kell azonban jegyezni, hogy a tényleges hidrogéntartalom kissé eltérhet ezektől a nominális értékektől (főleg a szorpció folyamatok első felében), ugyanis a szorpció megszakítása nem

pillanatszerű, azaz a mintakamra véges hűlési sebessége miatt az abszorpció, illetve deszorpció rövid ideig még folytatódhatott. Ahogy az sok esetben előfordul, az első néhány hidrogéntárolási ciklus során a felvett hidrogén mennyisége változik, a tényleges reverzibilis kapacitás csak ezt követően határozható meg, ezért jelen esetben a vizsgált állapotok minden esetben két aktiváló ciklust követően, a harmadik ciklus során készültek, minden állapothoz új HPT-korongot felhasználva. Ezek mellett teljesen abszorbeált (100%-abs), illetve teljesen deszorbeált (0%-abs, 0%-des) mintákat is vizsgáltam.



**4.1. ábra:** Mg-Ni HPT-korong abszorpció (a) és deszorpció (b) kinetika görbéi. A szürke pontok a részlegesen abszorbeált, illetve deszorbeált állapotokat jelölik.

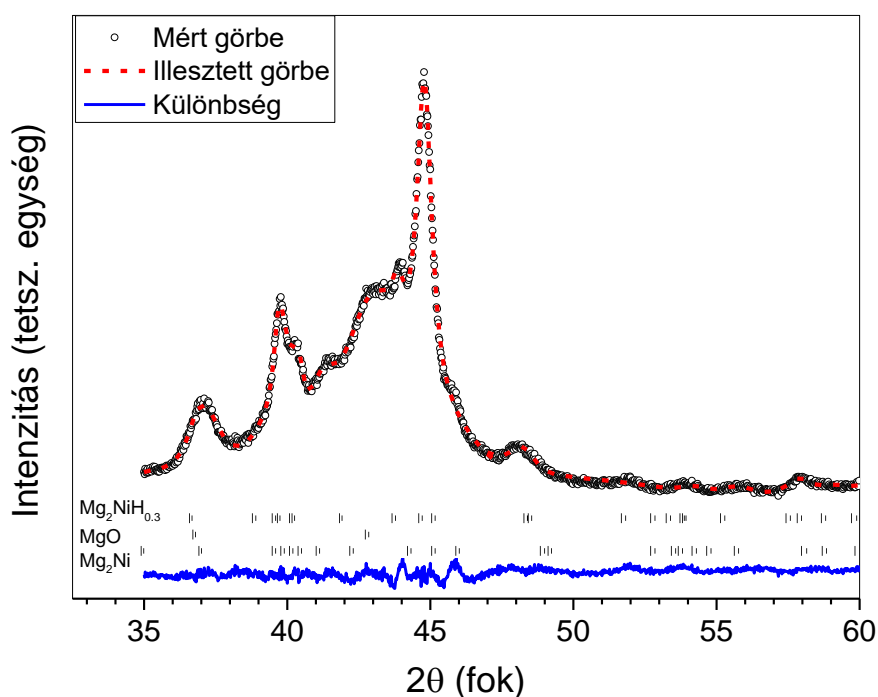


4.2. ábra: Röntgendiffrakciós profilok a golyósőrölt, csavart és részlegesen abszorbeált/deszorbeált állapotokról.

A 4.2. ábrán a Mg-Ni minta röntgendiffraktogramjai láthatók a golyósörítés (HEBM 10h) és az azt követő nagynyomású csavarás után (HPT-korong), valamint a különböző abszorbeált/deszorbeált állapotokban. A golyósőrölt por diffrakciós profilján a hexagonális  $Mg_2Ni$  intermetallikus fázis (JCPDS: 35-1225;  $a = 5,21 \text{ \AA}$ ;  $c = 13,323 \text{ \AA}$ ) mellett a Ni néhány Bragg-reflexiója is felfedezhető. A  $Mg_2Ni$  jelenléte mutatja, hogy 10 óra golyósörítés során a kiinduló Mg és Ni porok között egy szilárd fázisú reakció játszódott le. Habár a Mg a  $Mg_2Ni$  által kijelölt sztöchiometriai összetételtől nagyobb arányban volt jelen kezdetben, a diffrakció mégsem mutat Mg csúcsokat, visszamaradó Ni azonban jelen van. Valószínűsíthetően a többlet Mg egy része amorf formában van jelen az anyagban, egy széles, kis intenzitású hátteret adva a diffraktogramokon [Guzmán]. Magyarozatot adhat még az is, hogy a Mg mechanikai tulajdonságainál fogva hajlamos az őrléshez használt tégely falához, valamint a golyókhoz tapadni. A 4.2. ábra alapján az említett két fázis mellett némi MgO is megtalálható a golyósőrölt mintában. A nagynyomású csavarást követően a diffrakciós profil meglehetősen hasonló, továbbra is a  $Mg_2Ni$  a domináns fázis, azonban a diffrakciós csúcsok láthatóan kiszélesedtek az extra deformáció következtében. A két aktiváló ciklust követő deszorbeált állapot (0%-abs) nagyrészt  $Mg_2Ni$  fázist tartalmaz, azonban hexagonális

Mg<sub>2</sub>NiH<sub>0.3</sub> fázishoz (JCPDS: 43-0988; a = 5,232 Å; c = 13,404 Å) tartozó reflexiók is megfigyelhetők. Ezen két fázis azonos rácsszerkezete, valamint hasonló rácsparaméterei jelzik, hogy a Mg<sub>2</sub>NiH<sub>0.3</sub> esetén egy szilárdoldatról van szó, ahol a hidrogénatomok rácsközi helyeken ülnek. A hidrogéntartalom növekedésével egy újabb hidridfázis is megfigyelhető, a monoklin szerkezetű Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> (JCPDS: 35-1235; a = 6,594 Å; b = 6,412 Å; c = 6,49 Å). Eközben a Mg<sub>2</sub>Ni intenzitáscsúcsai csökkennek, az abszorpció végére pedig el is tűnnek. Deszorpció során ennek fordítottja látható, azaz a hidridfázisok Bragg-csúcsainak intenzitása fokozatosan csökken, a Mg<sub>2</sub>Ni reflexióinak intenzitása pedig nő. A hidridfázisok közül a Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> 50 % hidrogéntartalom alatt teljesen eltűnik, a szilárdoldat ellenben a teljes ciklus során megfigyelhető. A MgO diffrakciós csúcsa szintén jelen van a hidrogénezett mintákhoz tartozó görbéken, azonban intenzitása nem változik érdemben az abszorpció-deszorpció folyamatok során.

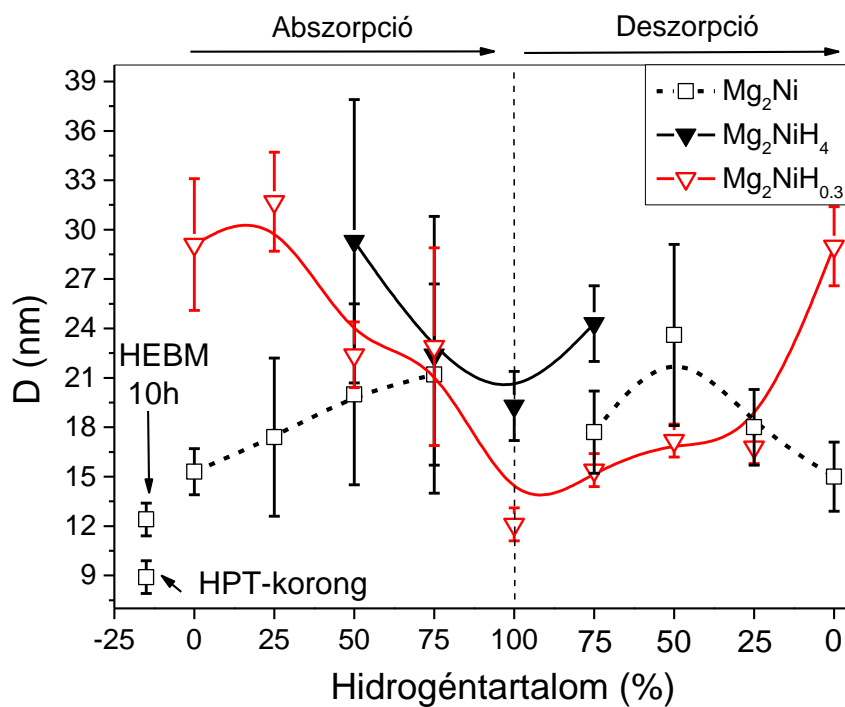
A röntgendiffraktogramok kiértékelését a Rietveld módszeren alapuló Maud szoftverrel végeztem (ld.: 3.2.1. fejezet), a 4.3. ábra egy tipikus illesztés eredményét mutatja.



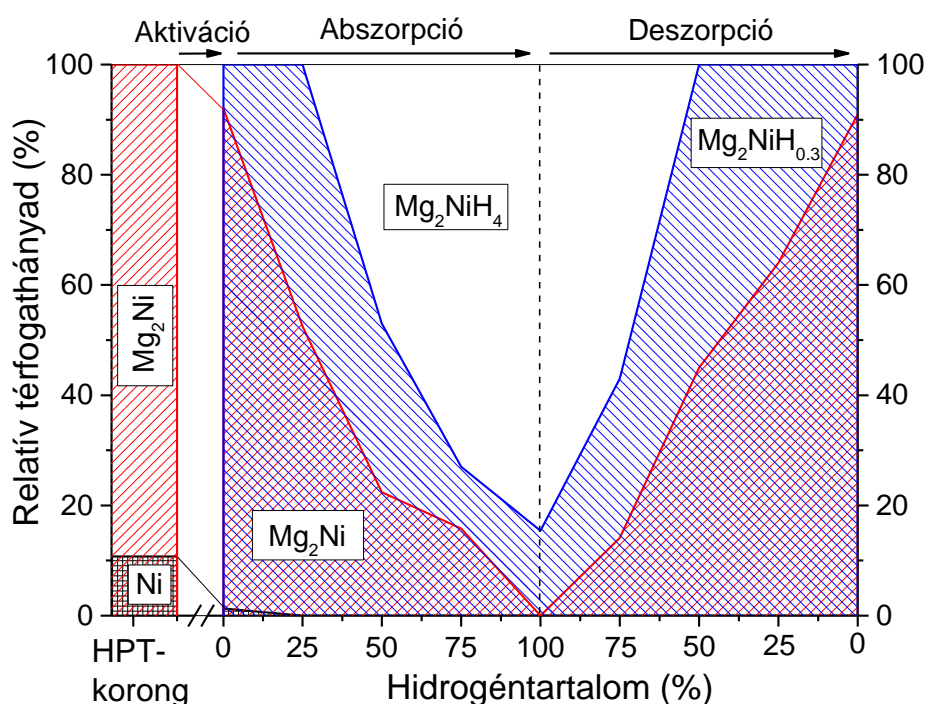
**4.3. ábra:** 50%-os állapot mért, valamint illesztett röntgendiffrakciós profilja.

A kiértékelés segítségével kapott átlagos kristallitméret (D) értékének változása a hidrogén abszorpció-deszorpció során a 4.4. ábrán követhető nyomon. Tíz óra golyósórlés során egy nanokristályos anyag alakul ki, ahogy azt a Mg<sub>2</sub>Ni kristallitmérete (~13 nm) jelzi, mely az ezt követő nagynyomású csavarás hatására némileg tovább csökken (~9 nm). Ehhez

képest két aktiváló ciklust követően (0%-abs állapot) a  $Mg_2Ni$  enyhén nagyobb  $D$  értékkel rendelkezik, azonban még mindig a nanoszemcsés tartományban van. A 0%-abs állapotban szintén fellelhető szilárdoldat krisztallitmérete ugyanakkor észrevehetően nagyobb, 30 nm körüli. A hidrogén abszorpció előrehaladtával a  $Mg_2NiH_{0.3}$   $D$  értéke csökkenő tendenciát mutat, ezzel párhuzamosan a  $Mg_2Ni$  krisztallitmérete növekszik, habár ez utóbbi változás kevésbé markáns. Ezek a trendek azt jelzik, hogy a hidrogén felvétel során először a kisebb  $Mg_2Ni$  szemcsék átalakulása megy végbe, ami a  $Mg_2NiH_{0.3}$  fázis átlagos krisztallitméretének csökkenéséhez vezet. Az 50 % hidrogéntartalomnál megjelenő  $Mg_2NiH_4$  fázis a szilárdoldathoz hasonló átlagos krisztallitmérettel rendelkezik, további hidrogén abszorpció hatására itt is a  $D$  érték csökkenése figyelhető meg. A két hidridfázis közti krisztallitméretbeli hasonlóság azt sejteti, hogy egy  $Mg_2NiH_{0.3} + 1.85H_2 \rightarrow Mg_2NiH_4$  reakció lép fel a folyamat során. A hidridfázisok krisztallitméretei a teljes mértékben abszorbeált állapotban (100%-abs) érik el a minimális értéket, deszorpció során pedig újbóli növekedésnek indulnak. Ezzel párhuzamosan a 75 % hidrogéntartalomnál megjelenő  $Mg_2Ni$  fázis átlagos krisztallitmérete többnyire csökkenő tendenciát mutat. A hidrogén deszorpció végére mind a  $Mg_2Ni$ , mind a szilárdoldat  $D$  értékei visszaállnak a ciklus elején tapasztalt értékekre, azaz az anyag az eredeti nanokristályos szerkezetét megőrzi a viszonylag magas hőmérsékleten zajló folyamat ellenére is.



**4.4. ábra:**  $Mg_2Ni$ ,  $Mg_2NiH_4$ ,  $Mg_2NiH_{0.3}$  fázisok átlagos krisztallitméreteinek változása egy teljes abszorpciós-deszorpciós ciklus során.

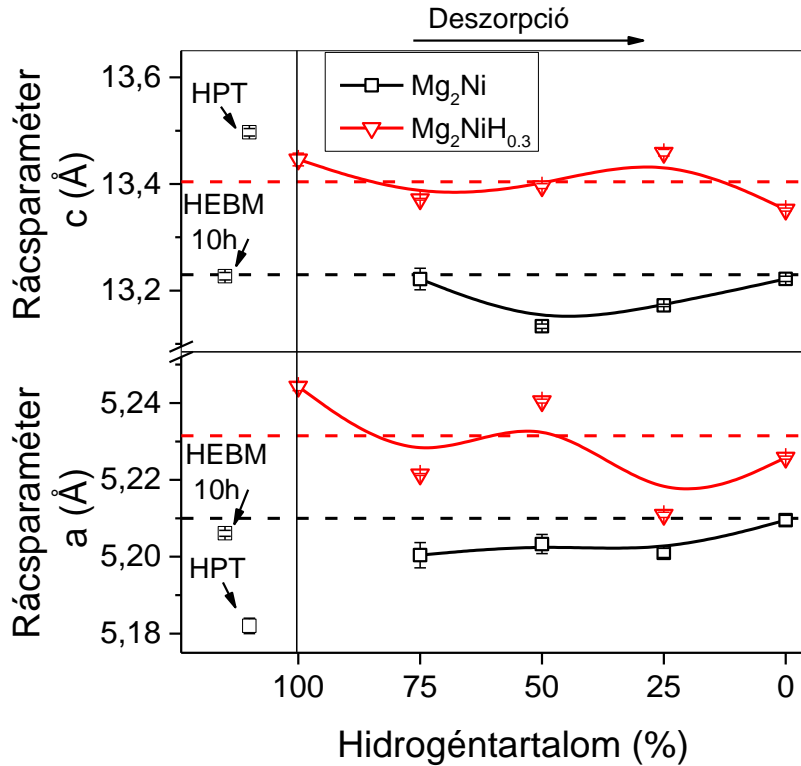


4.5. ábra: Fázisösszetétel változása egy teljes abszorpciós-deszorpciós ciklus során.

A 4.2. ábrán látható diffraktogramok egyértelműen azt mutatják, hogy hidrogén abszorpció és deszorpció folyamata során több fázisátalakulás is lejátszódik, a különböző fázisok relatív térfogati hányadának változása révén ezek az átalakulások nyomon követhetők (4.5. ábra). A HPT-korong legfontosabb összetevője a Mg<sub>2</sub>Ni intermetallikus fázis (89 %), emellett kis mennyiségben Ni is felfedezhető (11 %). A két aktiváló ciklust követően elemi Ni szinte nem található a mintában, ugyanakkor Mg<sub>2</sub>NiH<sub>0.3</sub> szilárdoldat jelen van. A hidrogén abszorpció elején a Mg<sub>2</sub>Ni relatív térfogati hányada értelemszerűen csökken, miközben a szilárdoldaté nő egészen 47 %-ig (25%-abs állapot). A 25 és 50 % hidrogéntartalom között megjelenő a Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> fázis azt jelzi, hogy az anyag nem tud több hidrogént oldott formában tárolni. Ebben a tartományban a Mg<sub>2</sub>NiH<sub>0.3</sub> hányada kissé csökken, míg a Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> fázis hányada jelentősen nő, ami megerősíti azt a feltevést, hogy a két hidridfázis között reakció megy végbe. Ez összhangban van X.Q. Tran és társai munkájával, akik szintén arról számoltak be, hogy a Mg<sub>2</sub>NiH<sub>0.3</sub> megelőzi a Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> kialakulását [Tran]. Az abszorpció második felében a Mg<sub>2</sub>Ni átalakulása lelassul, ugyanakkor még mindig jelentős mennyiségű monoklin hidrid képződik. Ez arra enged következtetni, hogy a Mg<sub>2</sub>NiH<sub>0.3</sub> + 1.85H<sub>2</sub> → Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> átalakulás a meghatározó folyamat, ennek eredményeként a szilárdoldat térfogati hányada 15 %-ra csökken. Az abszorpció végére (100%-abs) a Mg<sub>2</sub>Ni fázis teljesen eltűnik és

a  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  lesz a domináns fázis. A deszorpció során már 75 % hidrogéntartalom mellett elkezdődik a  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  nukleációja, ahogy azt a 4.5. ábra mutatja. További hidrogénleadás hatására a  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  térfogati hányada folyamatosan nő, a folyamat végére több mint 90 %-os értéket ér el. A deszorpció végén (0%-des) visszamaradó kis mennyiségű szilárdoldat azt jelzi, hogy a folyamat nem fejeződött be teljes egészében. Fontos megjegyezni, hogy a hidridfázisok térfogati hányada jelentősen eltérő változást mutat: a monoklin fázis hányada a deszorpció során folyamatosan csökken, 50 % hidrogéntartalmat elérve pedig teljesen el is tűnik. Ugyanakkor látható, hogy a szilárdoldat hányada a deszorpció elején növekszik, egészen 55 %-os értékig (50%-des állapot). Ez alapján kimondható, hogy a deszorpció során  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4 \rightarrow \text{Mg}_2\text{NiH}_{0,3} + 1.85\text{H}_2$  reakció bizonyosan lejátsszódik. A  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  teljes eltűnését követően kezdődik el a  $\text{Mg}_2\text{NiH}_{0,3}$  fázis hányadának csökkenése, azaz a  $\text{Mg}_2\text{NiH}_{0,3} \rightarrow \text{Mg}_2\text{Ni} + 0.3\text{H}_2$  átalakulás. Tehát hasonlóan az abszorpcióhoz, a hidrogén leadás is egy kétlépcsős folyamat formájában megy végbe.

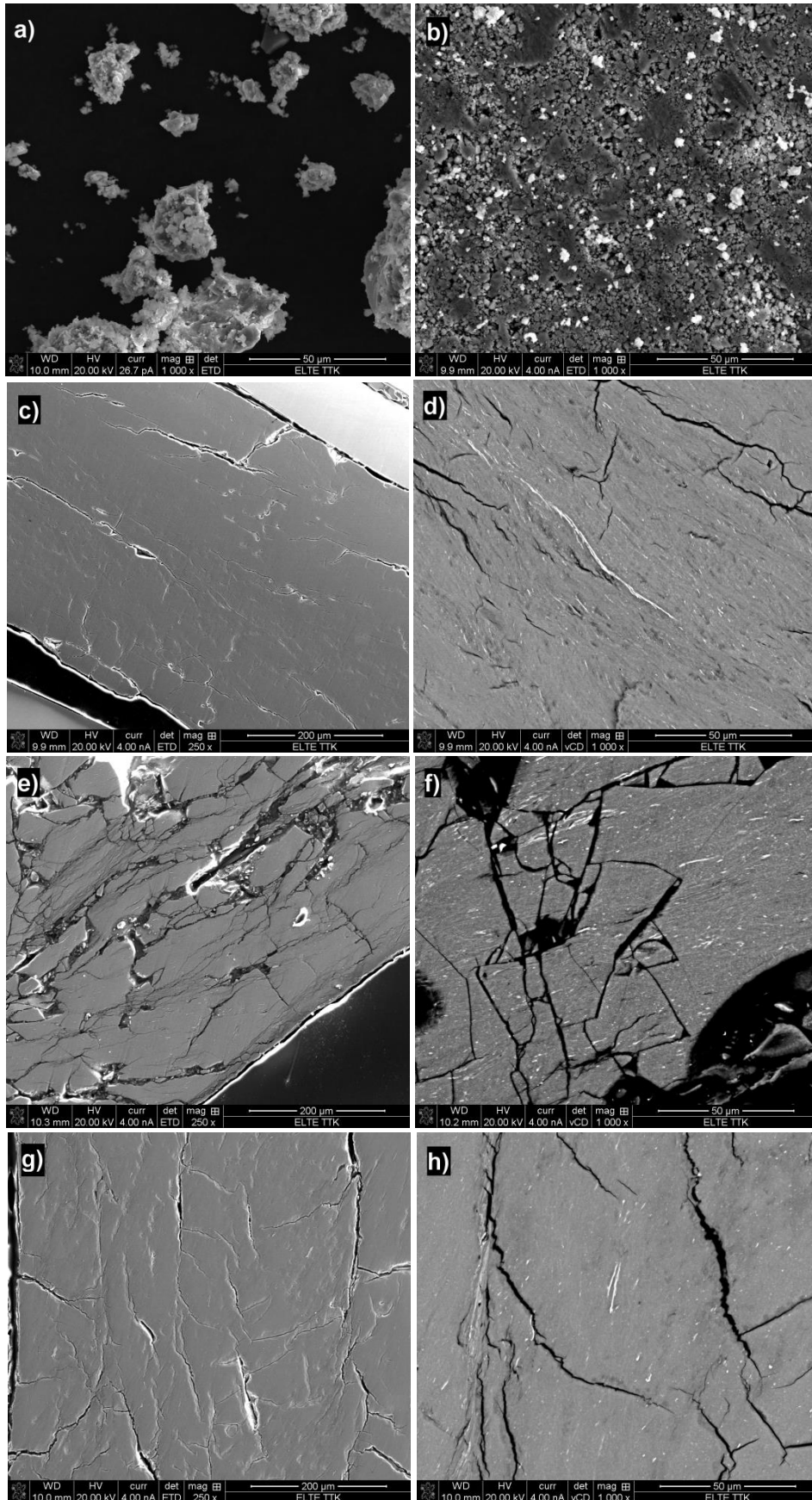
A 4.6. ábrán a  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  és  $\text{Mg}_2\text{NiH}_{0,3}$  hexagonális fázisok rácsparamétereinek változása követhető nyomon a harmadik deszorpció során. A kiinduló, golyósörölt állapotot (HEBM 10h) jellemző  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  mindkét rácsparamétere a vízszintes vonalakkal jelölt irodalmi értékekhez közel esik. Az ezt követő csavarás azonban jelentősen megváltoztatja mind az  $a$ , mind a  $c$  paramétert: az  $a$  esetén 0,5 %-os csökkenés, míg a  $c$  esetén 2 %-os növekedés tapasztalható a nagymértékű képlékeny deformáció hatására. A hidrogén deszorpció során a kialakuló  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  rácsparamétereinek némileg az irodalmi értékek alatt találhatók, mely a rács összenyomódását jelzi. A hidrogéntartalom csökkenésével azonban a paraméterek egyre inkább megközelítik az irodalmi értékeket, amely egyfajta megújulási folyamatnak tekinthető. A szilárdoldat esetén a teljesen abszorbeált állapotban az irodalmi értékeknél kissé nagyobb rácsparamétereket láthatunk. Ennek oka egyrészt a fázisátalakulás hatására megjelenő belső feszültségekben, másrészt az egyensúlyinál több oldott hidrogén jelenlétében keresendő. A rácsparaméter különbség a  $\text{Mg}_2\text{Ni} - \text{Mg}_2\text{NiH}_{0,3}$  határfelületen kedvez a feszültség indukálta rácshibák megjelenésének, melyek a hidrogén diffúzióját is elősegíthetik a fázishatáron [Révész 2010b]. A hidrogéntartalom csökkenésével a szilárdoldat  $c$  rácsparamétere az irodalmi érték körül fluktuál. Az  $a$  paraméter esetén azonban ettől eltérő viselkedés tapasztalható: a deszorpció előrehaladtával enyhe csökkenő tendencia figyelhető meg. A hidrogén leadás végén mindkét paraméter az irodalmi érték alá kerül. A rácsparaméterek és ezzel együtt a cella térfogat csökkenő trendje megerősíti azt a feltételezést, hogy a 100%-abs állapotban az egyensúlyi értéket meghaladó mennyiségű hidrogén található a  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  rácsban.



**4.6. ábra:**  $Mg_2Ni$  és  $Mg_2NiH_{0.3}$  rácsparamétereinek változása a hidrogéntartalom függvényében. A vízszintes vonalak az irodalmi értékeket jelölik.

A Mg-Ni minta morfológiájának változása a 4.7. ábrán látható pásztázó elektronmikroszkópos felvételeken követhető nyomon. A golyósörölt por szemcséit éles töréshatárok jellemzik, a nagyobb porszemcsék felületét pedig apróbb szemcsék borítják (4.7.a ábra), az ilyen jellegű morfológia a golyósörlési eljárás tipikus eredménye [E3]. Emellett a szemcsék felületén repedések is találhatóak, melyek a hidrogén szorpció során diffúziós csatornákként szolgálhatnak. Az előkompaktált por esetén még mindig felfedezhető az egyes szemcsék, a felület meglehetősen porózus morfológiát mutat (4.7.b ábra). Ezzel ellentétben a nagynyomású csavarást követően az eredeti porszemek már nem elkülöníthetőek, ahogy azt a 4.7.c ábrán látható keresztmetszeti kép mutatja. A HPT-korongot a keresztmetszet mentén végig a felülettel párhuzamos repedések tarkítják. Nagyobb nagyítású felvételen pedig megfigyelhető, hogy ezekből a nagyobb repedésekből számos kisebb repedés ágazik ki, egy komplexebb szerkezetet alkotva (4.7.d ábra). Ugyanezen a képen látható egy hosszúkás, világosabb tartomány, melynek összetétele az elemanalízis alapján gyakorlatilag tiszta Ni, összhangban a röntgendiffrakció esetén megfigyeltekkel.



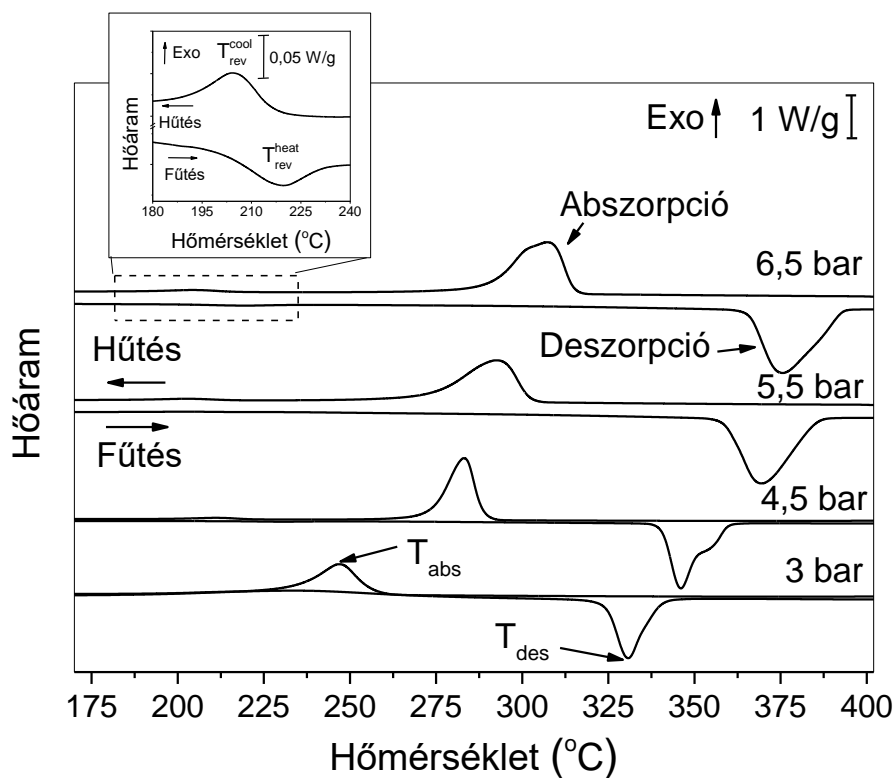


**4.7. ábra:** Pásztázó elektronmikroszkópos felvételek a golyósőrölt porról (a), kompaktált porról (b), HPT-korongról (c,d), 100%-abs állapotról (e,f) és az 50%-des állapotról (g,h).

Hidrogén abszorpció hatására jelentős mennyiségű új repedés jelent meg a mintában (4.7.e ábra), nagyobb nagyításnál pedig megfigyelhető, hogy az anyag egyes részei ~10-20  $\mu\text{m}$  átmérőjű darabokra töredezték fel (4.7.f ábra). Ennek oka a hidrogén abszorpció során fellépő hexagonális  $\rightarrow$  monoklin átalakulás által indukált belső feszültségekben keresendő. Az abszorpciót követő deszorpció során (50%-os állapot) ugyanakkor az figyelhető meg, hogy bár repedések továbbra is nagy mennyiségben jelen vannak, azonban sűrűségük a 100%-os állapothoz képest csökkent (4.7.g,h ábra). Ez a megfigyelés arra enged következtetni, hogy a minta nemcsak a nanoskálán őrzi meg az eredeti szerkezetét az abszorpció-deszorpció ciklus alatt (ld.: 4.4 ábra), hanem a mikroskálájú szerkezet esetén is láthatunk egyfajta visszaalakulást a deszorpció során. A nagyított képen továbbra is észrevehető a világosabb kontrasztot adó, nem reagált Ni részecskék (4.7.h ábra).

### 4.3. Termodinamikai vizsgálatok

Annak érdekében, hogy a nagynyomással csavart Mg-Ni ötvözet hidrogéntárolásának termodinamikai tulajdonságairól is információt kapjunk, nagynyomású kalorimetria segítségével vizsgáltam a mintát. A különböző alkalmazott hidrogénnyomások mellett mért fűtő-hűtő ciklusok termogramjai a 4.8. ábrán láthatók. A felfűtés során egy markáns endoterm csúcs figyelhető meg mindegyik termogramon, mely a hidrogén deszorpcióhoz köthető. Ahogy az várható, az alkalmazott nyomás növelésével a csúcspozíció ( $T_{\text{des}}$ ) magasabb értékek felé tolódik el (ld.: 4.1. táblázat). Az endoterm csúcsokon felfedezhető egy kisebb váll a csúcsok magasabb hőmérsékletű oldalán, mely egy kétlépcsős reakcióra utal. A röntgendiffrakciós analízissel összevetve a fő csúcs a  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$ , míg a kisebb váll a szilárdoldat deszorpcióját reprezentálja. A hűtés során megjelenő exoterm csúcs ( $T_{\text{abs}}$ ) – mely a hidrogén abszorpcióját jelzi – minden alkalmazott nyomás esetén alacsonyabb hőmérsékleten jelenik meg, mint a deszorpció csúcs (ld.: 4.1. táblázat). Hasonlóan a fűtésnél tapasztaltakhoz, itt is megfigyelhető a kétlépcsős reakcióra utaló kettőscsúcs, ugyanakkor a kisebb csúcs (melyhez a  $\text{Mg}_2\text{NiH}_{0.3}$  nukleációját kötjük) alacsonyabb hőmérsékletnél található meg. A termogramokon a fentiekén kívül még észrevehető egy jóval kisebb csúcspár ( $T_{\text{rev}}^{\text{cool}}$ ,  $T_{\text{rev}}^{\text{heat}}$ ), mely alacsonyabb hőmérsékleteken (200-220  $^{\circ}\text{C}$ ) jelenik meg. Ezek egy reverzibilis allotróp átalakuláshoz köthetők a  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  alacsony hőmérsékletű monoklin és a magas hőmérsékletű köbös változata között [Gavra, Polanski 2013].

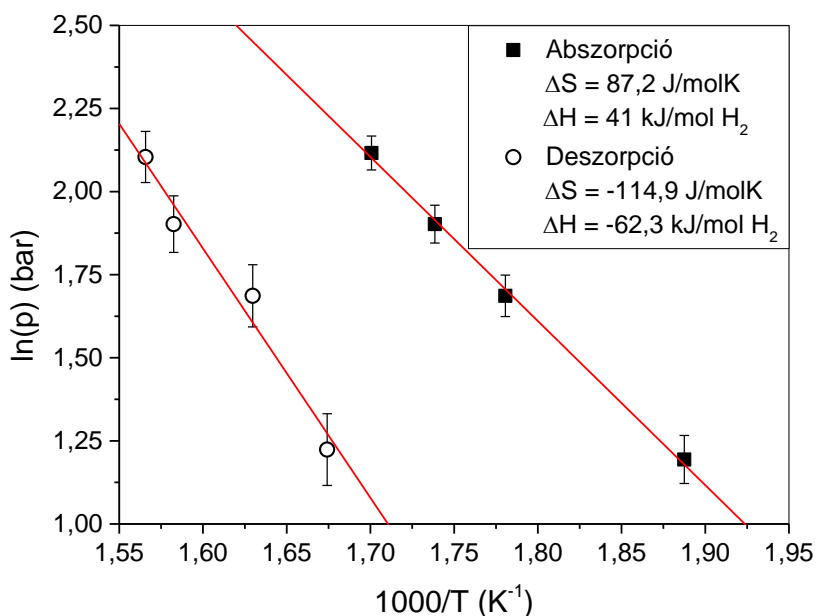


**4.8. ábra:** HP-DSC segítségével készült fűtő-hűtő ciklusok különböző hidrogénnyomások mellett. A mellékábra az alacsony és magas hőmérsékletű  $Mg_2NiH_4$  közti fázisátalakulást mutatja.

Alkalmazott nyomás (bar)	Fűtés				Hűtés			
	$\Delta H_{rev}^{heat}$ (kJ/molH <sub>2</sub> )	$T_{rev}^{heat}$ (°C)	$\Delta H_{des}$ (kJ/molH <sub>2</sub> )	$T_{des}$ (°C)	$\Delta H_{rev}^{cool}$ (kJ/molH <sub>2</sub> )	$T_{rev}^{cool}$ (°C)	$\Delta H_{abs}$ (kJ/molH <sub>2</sub> )	$T_{abs}$ (°C)
3			-36	331			36	247
4,5	-1	231	-40	346	1	211	38	283
5,5	-1	219	-67	370	2	203	51	293
6,5	-3	220	-66	376	3	205	58	307

**4.1. táblázat:** HP-DSC méréseket jellemző termodinamikai paraméterek.  $T_{abs}$  és  $T_{des}$  az abszorpció, illetve deszorpció csúcshőmérséklete,  $\Delta H_{abs}$  és  $\Delta H_{des}$  pedig az ezen átalakulásokhoz tartozó entalpiaváltozások.  $T_{rev}^{heat}$ ,  $T_{rev}^{cool}$ ,  $\Delta H_{rev}^{heat}$ ,  $\Delta H_{rev}^{cool}$  a  $Mg_2NiH_4$  reverzibilis monoklin  $\leftrightarrow$  köbös átalakulás csúcshőmérsékletei, illetve az átalakuláshoz tartozó entalpiaváltozások.

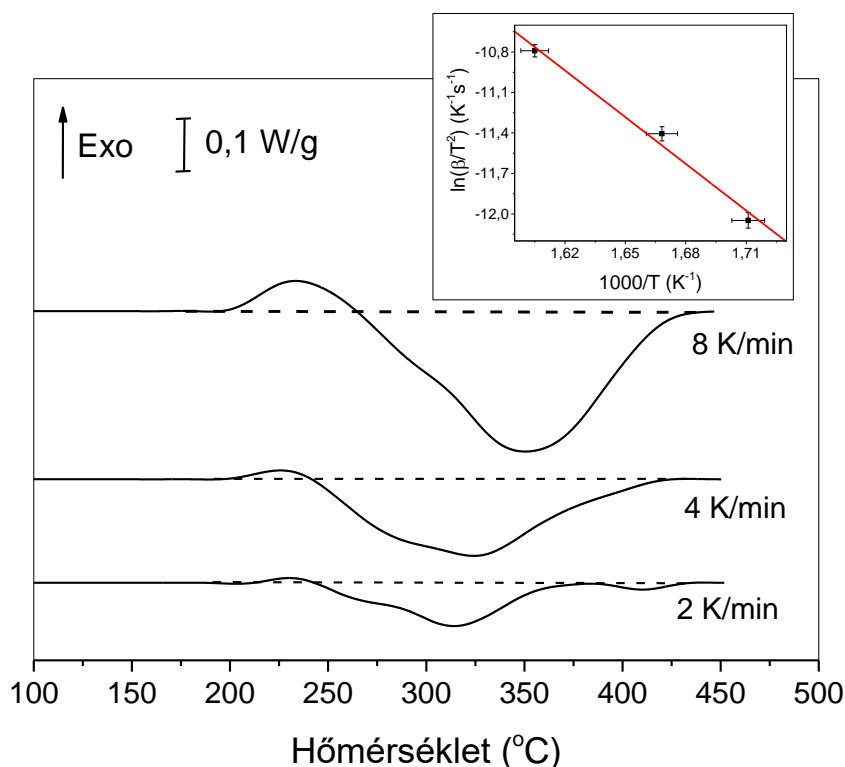
A két átalakuláshoz (allotróp, illetve hidrogén szorpció) tartozó entalpiaváltozások ( $\Delta H_{\text{rev}}^{\text{heat}}$ ,  $\Delta H_{\text{rev}}^{\text{cool}}$ ,  $\Delta H_{\text{des}}$ ,  $\Delta H_{\text{abs}}$  – csúcsok alatti terület alapján), illetve a csúcshőmérsékletek a 4.1. táblázatban láthatók. A hidrogén szorpció entalpiájára kapott értékek 5,5, illetve 6,5 bar esetén jó egyezést mutatnak K. Zeng és kollégái által közölt entalpiaértékekkel [Zeng]. L-T. Wei és társai első elvekből történő számolással kapott  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  deszorpció entalpiája ( $-65 \text{ kJ/molH}_2$ ) szintén közel esik a 4.1. táblázatban található értékekhez [Wei]. Az alacsonyabb nyomások mellett (3, illetve 4,5 bar) mért kisebb  $\Delta H$  értékek valószínűsíthetően abból adódtak, hogy a reakciók ezen esetekben nem játszódtak le teljes egészében. Ugyanis az ezeknél a nyomásoknál jellemző alacsonyabb egyensúlyi hőmérséklet következtében kinetikai akadály léphet fel. A  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  allotróp átalakulásának 3 bar nyomás melletti detektálása pedig az eszköz korlátai miatt nem lehetséges.



**4.9. ábra:** van't Hoff ábra az abszorpció és deszorpció folyamatáról, a nagynyomású kalorimetria alapján.

A HP-DSC görbék alapján fel lehet rajzolni az  $\ln(p) - 1/T$  összefüggést, ahol  $p$  a mért nyomás,  $T$  pedig az abszorpció, illetve deszorpció csúcsok kezdőhőmérséklete (4.9. ábra). A van't Hoff egyenlet (2.2) értelmében az ezekre a pontokra illesztett egyenes meredekségéből, illetve tengelymetszetéből az átalakulásra jellemző entalpia- ( $\Delta H$ ), illetve entrópiaváltozás ( $\Delta S$ ) határozható meg. Itt meg kell jegyezni, hogy az abszorpció esetén előjelhelyes, azaz pozitív  $\Delta H$  és  $\Delta S$  értékekhez a (2.2) egyenlet jobb oldalára egy negatív előjel írandó. A 4.9. ábra alapján a nagynyomással csavart Mg-Ni minta deszorpció entalpiája alacsonyabb, mint H. Shao és társai munkája alapján ( $-66,3 \text{ kJ/molH}_2$ ) [Shao], illetve ívkisülés segítségével

előállított Mg-Ni porok esetén (-81,5 kJ/molH<sub>2</sub>) [Zou]. Az irodalmi adatoktól való eltérést okozhatja az a tény, hogy a HP-DSC egy nemegyensúlyi mérési technika, valamint azt is láttuk, hogy a teljesen abszorbeált állapot is tartalmazott kis mennyiségű szilárdoldatot. Azonban azt ki kell emelni, hogy a HPT okozta nyírési deformáció hatására a minta erősen nemegyensúlyi állapotba kerül (rácshibák, rácstorzulások), mely okozhatja a hidrogén-fém kötések kismértékű destabilizációját.

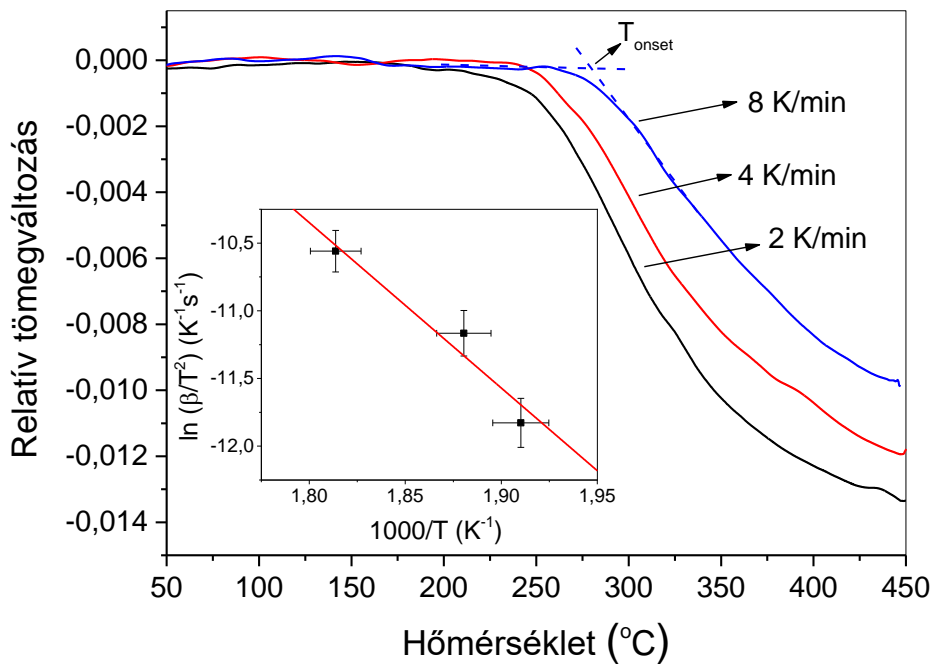


**4.10. ábra:** A 100%-abs állapot DTA görbái különböző fűtési sebességek mellett. A mellékábra a Kissinger egyenest mutatja.

A 4.10. ábrán a teljesen abszorbeált állapot (100%-abs) esetén készült DTA görbék láthatók különböző fűtési sebességek mellett, normál légköri nyomású Ar gázban mérve. Minden esetben egy széles endoterm csúcs dominálja a termogramot, mely most is a hidrogén deszorpció jele. Habár a fűtési sebesség hasonló, mint HP-DSC esetén, a csúcs szélessége jelentősen nagyobb (100-150 K, fűtési sebességtől függően). A két hidridfázis deszorpcióját jellemző kettős csúcs jelen esetben is megfigyelhető. Ugyanakkor a deszorpciós csúcst megelőzően egy exoterm jellegű folyamatra utaló jelet is láthatunk. Ez a kis intenzitású csúcs feltehetően a HPT során keletkezett nagymennyiségű rácshiba részleges eliminációjából adódik. A deszorpciós csúcsok fűtési sebesség okozta eltolódását felhasználva, a folyamat aktivációs energiája meghatározható a Kissinger módszer segítségével (3.6. egyenlet). A

4.10. mellékábrán az  $\ln(\beta/T_{\text{csúcs}}^2)$  kifejezés az  $1/T_{\text{csúcs}}$  függvényében ábrázolva látható, a Kissinger egyenessel együtt. Ez alapján a teljesen abszorbeált állapot deszorpciójához tartozó aktivációs energia (97 kJ/mol) valamelyest nagyobb, mint golyósórléssel előállított  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  esetén [Hou 2014].

A különböző fűtési sebességek mellett, a 100%-os mintán mért termogravimetria görbék a 4.11. ábrán láthatók. A 250 °C felett megjelenő tömegcsökkenés a hidrogén deszorpció eredménye. A maximális tömegvesztés 450 °C hőmérséklet mellett eléri az 1,4 tömeg%-ot. A görbék különböző fűtési sebességek okozta eltolódását felhasználva itt is elvégezhető a Kissinger analízis (ld.: 4.11. mellékábra) csakúgy, mint a kalorimetria esetén, azzal a különbséggel, hogy jelen esetben a deszorpció kezdőhőmérséklete ( $T_{\text{onset}}$ ) alapján végezzük el az illesztést. A kezdőhőmérsékletet a görbék horizontális és csökkenő szakaszaira illesztett egyenesek metszéspontjaként definiáljuk, ahogy a 4.11. ábrán látható.

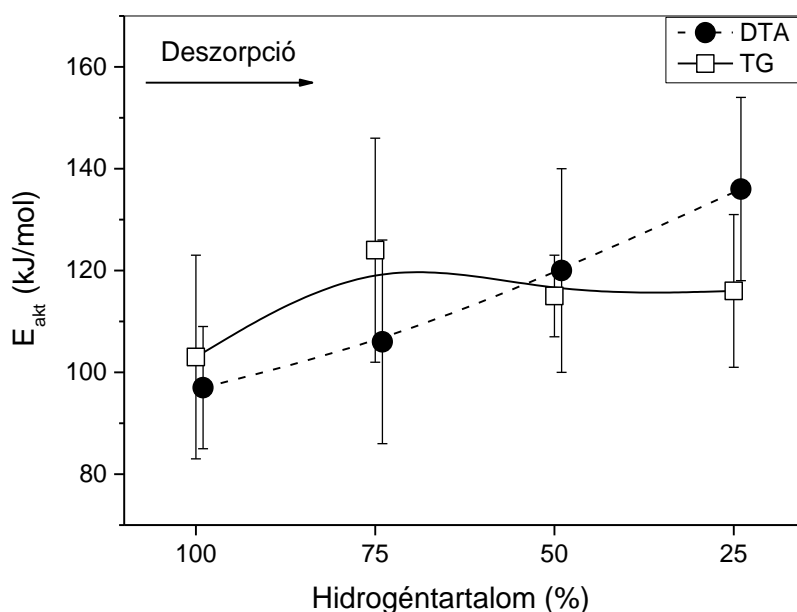


**4.11. ábra:** A 100%-os állapot TG görbék különböző fűtési sebességek mellett. A mellékábra a Kissinger egyenest mutatja.

A részlegesen deszorbeált állapotokon (75%-os, 50%-os, 25%-os) elvégzett DTA és TG mérésekből, Kissinger analízis segítségével meghatározott aktivációs energiák a 4.12. ábrán követhetők nyomon a hidrogéntartalom függvényében. A DTA esetén egy enyhe monoton növekedést figyelhetünk meg az aktivációs energiában a hidrogéntartalom csökkenésével. Mivel a folyamat elején a  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  átalakulása a domináns folyamat (ld.: 4.5. ábra), ezért a 4.12. ábra alapján azt feltételezhetjük, hogy a deszorpció során ennek a

fázisnak a dekompozíciója valósul meg a legalacsonyabb aktivációs energia mellett. A folyamat előrehaladtával egyre inkább a  $\text{Mg}_2\text{NiH}_{0.3}$  fázis deszorpciója jut szerephez, ezért az  $E_{\text{akt}}$  növekvő trendje arra enged következtetni, hogy a  $\text{Mg}_2\text{NiH}_{0.3} \rightarrow \text{Mg}_2\text{Ni} + 0.3\text{H}_2$  átalakuláshoz nagyobb aktivációs energia tartozik, mint a  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  dekompozíciójához.

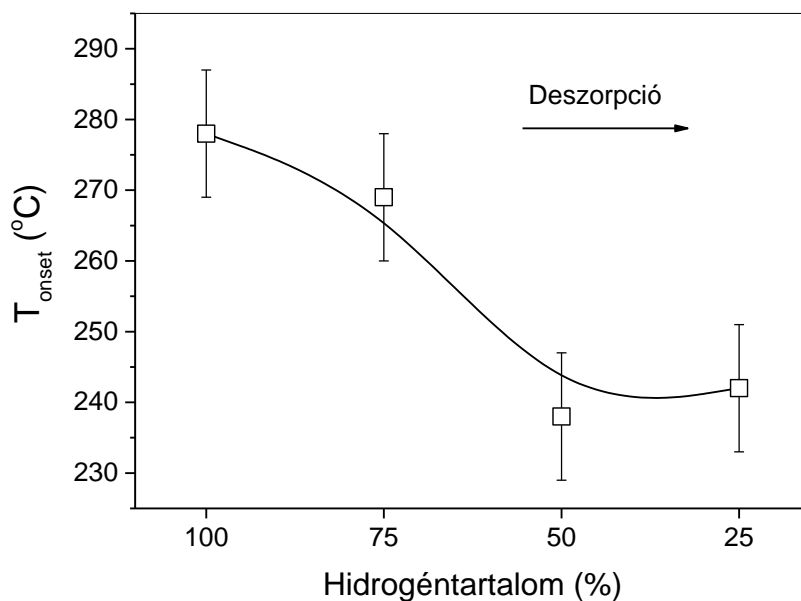
A termogravimetria alapján számolt aktivációs energia némileg eltérő viselkedést mutat, nem látható olyan monoton trend az  $E_{\text{akt}}$  értékében a deszorpció során, mint DTA esetén. Azt azonban nem szabad elfelejteni, hogy a két aktivációs energia eltérő információt hordoz, hiszen a TG esetén nem csak a fázisátalakulás, hanem a hidrogénatomok diffúziója, valamint a rekombináció is befolyásolja az  $E_{\text{akt}}$  értékét. A görbék eltérő viselkedéséből arra következtethetünk, hogy a hidrogén leadás során a folyamatot meghatározó részfolyamat megváltozik, a deszorpció második szakaszában már nem a fázisátalakulás, hanem feltehetően a diffúzió lesz a domináns.



**4.12. ábra:** Deszorpciók aktivációs energia a hidrogén leadás során, DTA és TG mérések alapján.

Az aktivációs energiákkal szemben a deszorpció kezdőhőmérséklete ( $T_{\text{onset}}$ ) jelentős változást mutat a hidrogén leadás során (4.13. ábra). A folyamat elején  $T_{\text{onset}} \approx 280$  °C, majd a deszorpció hatására számottevő csökkenést figyelhetünk meg. A leggyorsabb csökkenés tartománya (75 % és 50 % között) egybe esik a deszorpciónak azon szakaszával ahol a  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  gyors ütemű átalakulása miatt megfordul a két hidridfázis aránya (ld.: 4.5. ábra). Megállapítható tehát, hogy a folyamat második felében jelen levő szilárdoldat deszorpciójának kezdőhőmérséklete alacsonyabb, mint a folyamat elején domináló  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$

fázis, amit azzal magyarázhatunk, hogy a hidrogén diffúziós állandója a két hidridfázis közül a  $\text{Mg}_2\text{NiH}_{0.3}$ -ban a nagyobb [Cui].



**4.13. ábra:** Hidrogén deszorpció kezdőhőmérséklete a hidrogéntartalom függvényében termogravimetria alapján.

#### 4.4. Összefoglalás

Golyósórlés és nagynyomású csavarás kombinációjával előállított Mg-Ni ötvözet hidrogén abszorpciója során két hidridfázis alakul ki: hexagonális  $\text{Mg}_2\text{NiH}_{0.3}$  szilárdoldat, valamint monoklin  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$ . A deszorbeált állapotot a hexagonális  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  intermetallikus fázis mellett kis mennyiségű szilárdoldat jellemzi. Mind az abszorpció, mind a deszorpció egy kétlépcsős folyamat, melyek során a két hidridfázis közötti  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4 \leftrightarrow \text{Mg}_2\text{NiH}_{0.3} + 1.85\text{H}_2$  fázisátalakulás is megfigyelhető. A teljes hidrogéntárolási ciklust tekintve az anyag megőrzi a nanoszerkezetét (krisztalliméret), valamint mikronskálájú szerkezetét is, mely az anyag élettartama és felhasználhatósága szempontjából kiemelt jelentőségű.

A termodinamikai analízis alapján a hidrogén szorpció entalpiája némileg kisebb, mint az irodalmi érték, mely többek között a HPT során kialakult nemegyensúlyi állapothoz köthető. A deszorpció aktivációs energiája a hidrogén leadás során kis mértékben változik, ami a mintában lejátszódó fázisátalakulásokkal hozható kapcsolatba. Az eredmények alapján arra lehet következtetni, hogy a  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  átalakulása nagyobb  $E_{\text{akt}}$  mellett megy végbe, mint a szilárdoldaté. A deszorpció második szakaszában a diffúzió is egyre nagyobb szerephez jut, ahogy azt a hidrogén leadás kezdőhőmérsékletének megváltozása is mutatja.



## **5. Nagynyomású csavarással előállított Mg-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CNT nanokompozitok mikroszerkezeti és hidrogéntárolási vizsgálata [S3, S4]**

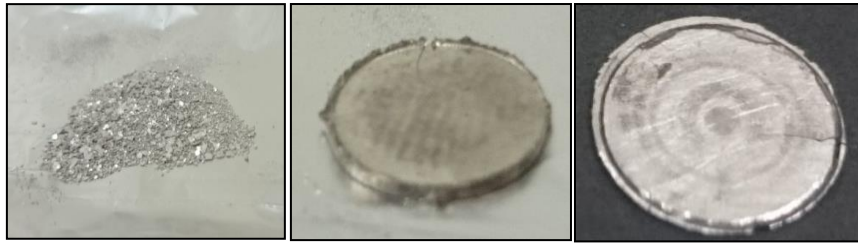
Ahogy a 2.4.2. fejezetben láttuk, a Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> és szén nanocső katalizátorok kedvező hatással vannak a Mg hidrogéntárolási tulajdonságaira, azonban pontos viselkedésük nagyképlékeny deformáció segítségével előállított rendszerekben kevésbé ismert.

Ebben a fejezetben golyósörlés és nagynyomású csavarás kombinált alkalmazásával előállított, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> és szén nanocső (CNT) katalizátorokkal adalékolt Mg minta vizsgálatát mutatom be. A nagynyomású csavarás hidrogéntárolásra gyakorolt hatása mellett a különböző adalékok hatását vizsgálom, különös tekintettel a szén nanocsövekre. A különböző deformációs eljárások során a mikroszerkezetben, illetve a nanocsövek morfológiájában bekövetkező változásokat, is bemutatom.

### **5.1. Minta-előállítás**

A Mg-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CNT kompozit előállításához Mg port (Sigma-Aldrich, 99,9 % tisztaság), 5 tömeg% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> port (Sigma-Aldrich, 99,8 % tisztaság), valamint 5 tömeg% többfalú szén nanocsövet (Sigma-Aldrich, 98 % tisztaság, külső átmérő: 6-13 nm, hossz: 2,5-20 μm) használtam (jelölés: Mg-NbO-CNT\_por). Az adalékok megfelelő keveredésének biztosításához nagyenergiás golyósörlés technikáját alkalmaztam (ld.: 3.1.1. fejezet). Az őrlési idő 3 óra volt a szén nanocsövek sérülékenysége miatt (ld.: 5.1. táblázat). A különböző katalizátorok hatásának különválasztásához csak egyfajta adalékot (5 tömeg% mennyiségben) tartalmazó mintákat is készítettem (jelölések: Mg-NbO\_por és Mg-CNT\_por). További deformáció céljából nagynyomású csavarást alkalmaztam, a csavarásszám N = 3 volt (jelölések: Mg-NbO\_HPT, Mg-CNT\_HPT, Mg-NbO-CNT\_HPT). Az 5.1. ábrán a minta-előállítás egyes lépései láthatók.

A golyósörlési eljárás szerepének vizsgálata céljából egy másik Mg-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CNT mintát is készítettem (jelölés: Mg-NbO-CNT\_HPT#2): ebben az esetben az adalékokat csak az őrlés utolsó szakaszában (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> esetén az utolsó 1 óra, CNT esetén az utolsó ¼ óra) kevertem a magnéziumhoz, azonban a teljes őrlési idő megkétszereződött (ld.: 5.1. táblázat, utolsó sor). Az egyéb őrlési paraméterek és mintaelőállítási eljárások (kompaktálás, nagynyomású csavarás) megegyeztek a Mg-NbO-CNT\_HPT minta esetén alkalmazottal.

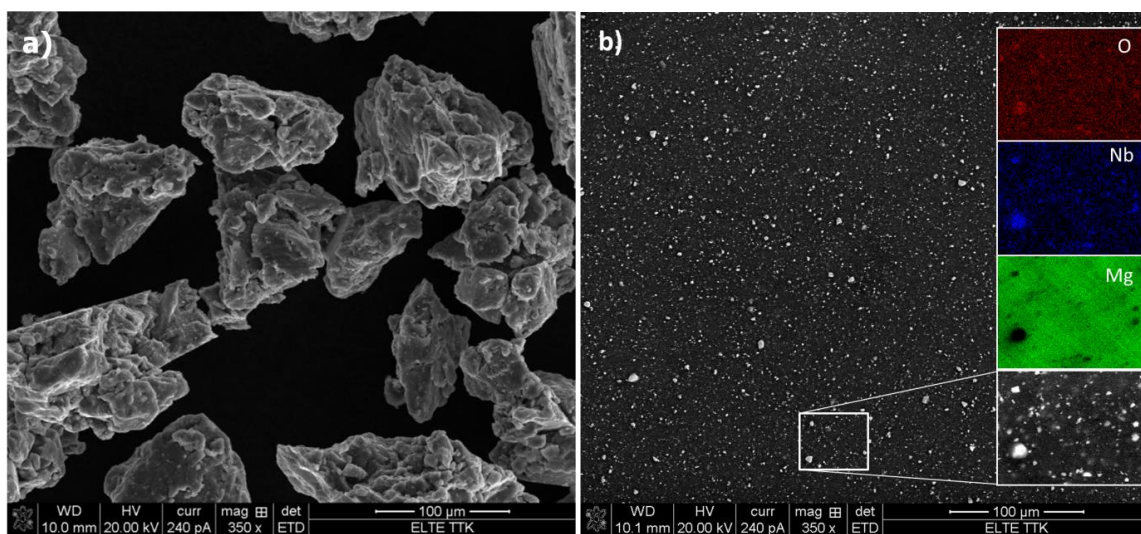


5.1. ábra: Mg-NbO-CNT\_por minta (balra), kompaktálás után (középen), Mg-NbO-CNT\_HPT (jobbra).

Minta	Adalék		Golyósórlés			
	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CNT	Mg	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CNT	Összesen
Mg-NbO_por	5 tömeg%	-	3 h			3 h
Mg-CNT_por	-	5 tömeg%	3 h			3 h
Mg-NbO-CNT_por	5 tömeg%	5 tömeg%	3 h			3 h
Mg-NbO_HPT	5 tömeg%	-	3 h			3 h
Mg-CNT_HPT	-	5 tömeg%	3 h			3 h
Mg-NbO-CNT_HPT	5 tömeg%	5 tömeg%	3 h			3 h
Mg-NbO_CNT_HPT#2	5 tömeg%	5 tömeg%	5 h	+ ¾ h	+ ¼ h	6 h

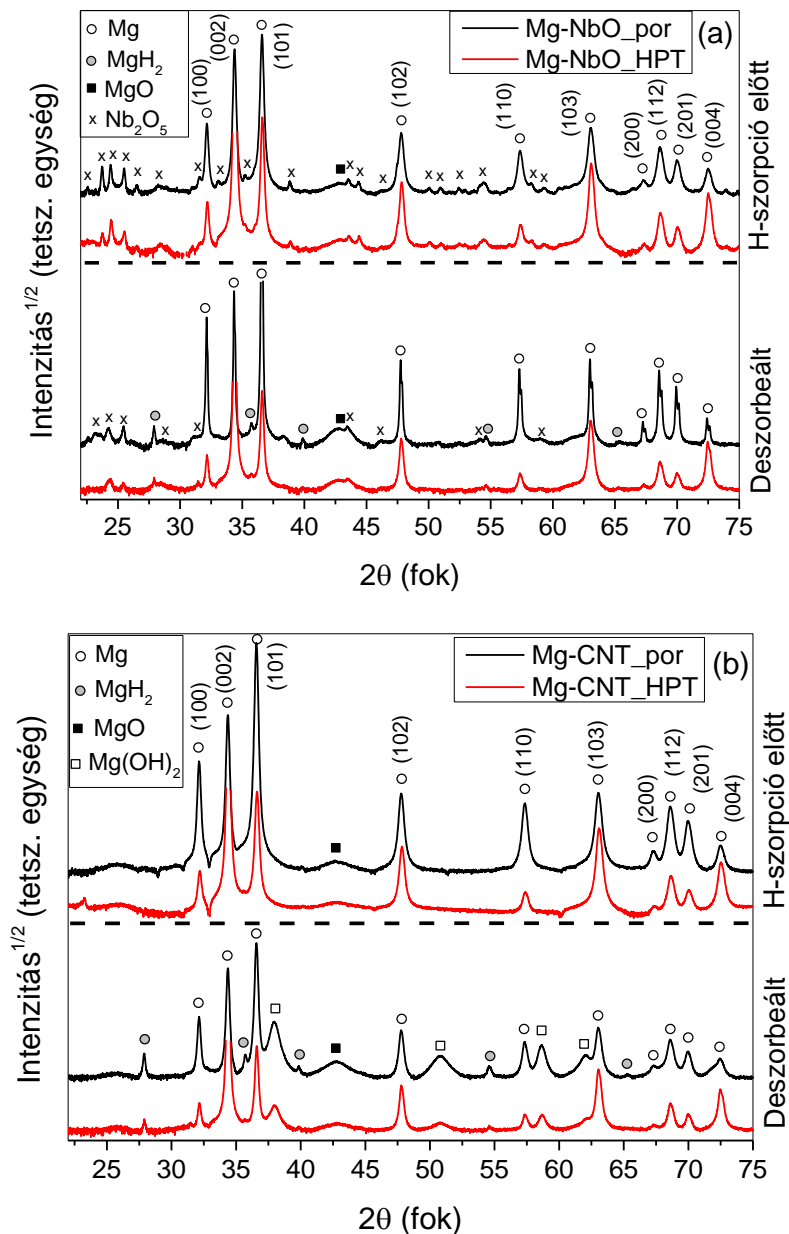
5.1. táblázat: A különböző minták előállítása során alkalmazott adalékok mennyisége, valamint az őrlési idők.

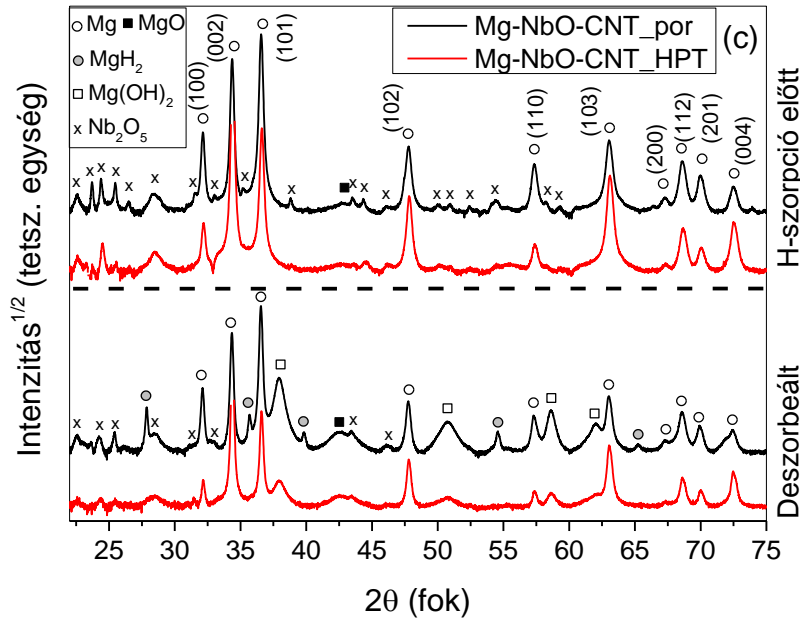
## 5.2. Kiinduló állapotok vizsgálata



5.2. ábra: Pásztázó elektronmikroszkópos felvételek Mg-NbO-CNT\_por (a) és Mg-NbO-CNT\_HPT (korong felületéről) (b) mintákról. A mellékábrán Mg, Nb és O elem térképek láthatók.

Az 5.2. ábrán Mg-NbO-CNT\_por és Mg-NbO-CNT\_HPT minták pásztázó elektronmikroszkóppal készült felvételei láthatók. A nagyenergiás golyósírlés eredményeként a pormintát alkotó szemcséken éles töréshatárok és repedések fedezhetők fel, méretük pedig  $\sim 20 \mu\text{m}$  és néhány száz  $\mu\text{m}$  között változik (5.2.a ábra). A HPT hatására jelentős változást figyelhetünk meg a minta morfológiájában: az eredeti szemcséket már nem lehet megkülönböztetni egymástól, viszont repedések sem találhatók a felületen (5.2.b ábra). A mellékábrán a Mg, Nb és O elem térképei láthatók, a Nb és O eloszlása korrelál, azaz feltehetően a  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  a deformációs eljárás során nem bomlott fémes nióbbiumra és oxigénre (ahogy azt a röntgendiffrakciós mérések esetén is látni fogjuk majd). Ez alapján megállapítható, hogy a minta felületét számos  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  részecske borítja.





**5.3. ábra:** Röntgendiffraktogramok a H-szorpció előtt és 3 abszorpció-deszorpció ciklust követően (a) Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, (b) CNT és (c) Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+CNT adalékokkal.

A Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-dal, szén nanocsővel, illetve a kettő keverékével adalékolt minták röntgendiffraktogramjai az 5.3. ábrán láthatók a golyósörlést követően, illetve HPT után. Minden minta esetén megfigyelhető, hogy a hexagonális Mg a fő alkotó fázis. Emellett 2θ ≈ 43°-nál egy kis intenzitású, széles csúcs látható, mely MgO fázishoz társítható, ennek intenzitása nem változik érdemben a levegőn történő csavarás során. A Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> reflexiói szintén felismerhetők, a 3 óra golyósörlést, illetve a HPT-t követően is a Mg-NbO és Mg-NbO-CNT típusú mintákban (ld.: 5.3.a és 5.3.c ábrák). Ugyanakkor érdemes megjegyezni, hogy csavarás hatására ezen csúcsok intenzitása csökken, némely csúcs pedig gyakorlatilag el is tűnik, különösen a Mg-NbO-CNT\_HPT minta esetén. Több tanulmány is megmutatta, hogy hosszabb idejű golyósörlés hatására a Mg és Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> között reakció játszódhat le, melynek eredménye egy Mg<sub>x</sub>Nb<sub>1-x</sub>O típusú oxid [Pukazhselvan 2016, Nielsen]. A gyengülő Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> reflexiók akár arra is utalhatnak, hogy egy hasonló reakció jelen esetben is beindul, azonban Mg<sub>x</sub>Nb<sub>1-x</sub>O oxid fázis nem jelenik meg a diffraktogramon. Ennek az oka feltételezhetően a viszonylag rövid őrlési idő, ami miatt az átalakulás nem tud végbemenni. A diffraktogramokon nem fedezhetők fel szén nanocsőre utaló reflexiók egyik CNT-t tartalmazó minta esetén sem (ld.: 5.3.b és 5.3.c ábrák). Ez egyrészt a nanocsövek kis mennyiségével magyarázható, másrészt az őrlési eljárás során a szén nanocsövek részleges amorfizációja is bekövetkezhet.

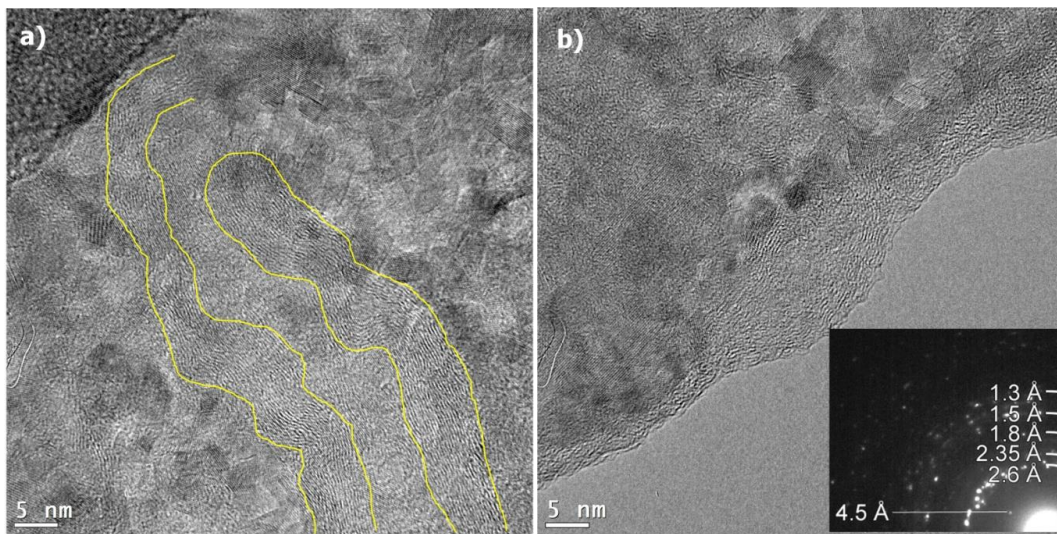
Az 5.2. táblázatban a különböző minták néhány mikroszerkezeti paramétere, mint a Mg fázis átlagos krisztallitmérete (Maud szoftver segítségével), illetve az (101) és (002) Miller indexű csúcsok intenzitásaránya követhető nyomon. A krisztallitméreteket tekintve csak kismértékű eltérések láthatók a különböző katalizátorokat tartalmazó deformált minták között, a D értékek jellemzően a 37 nm és 48 nm közti mérettartományba esnek. Ezzel szemben az intenzitásarányok tekintetében jelentős eltérések tapasztalhatók, nevezetesen a golyósórlést követően alacsonyabb I(101)/I(002) arányt láthatunk az irodalmi értékhez képest ( $I(101)/I(002)_{\text{irodalmi}} = 2,78$ ; JCPDS: 35-0821), különösen a Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> tartalmú minták esetén. A HPT hatására ugyanakkor egy markáns (002) textúra alakul ki mindegyik alkalmazott katalizátor mellett.

Adalék	D (nm)		I(101)/I(002)	
	HEBM	HEBM+HPT	HEBM	HEBM+HPT
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	46 ± 5	48 ± 5	1,2	0,25
CNT	43 ± 4	39 ± 4	2,07	0,32
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +CNT	37 ± 4	41 ± 4	1,33	0,47

**5.2. táblázat:** A Mg fázis átlagos krisztallitmérete (D), illetve az (101) és (002) Miller indexű csúcsainak intenzitásaránya golyósórlott porminták, illetve HPT-korongok esetén.

A mikroszerkezet lokális vizsgálata, valamint a szén nanocsövek morfológiájának feltérképezése céljából nagyfeloldású transzmissziós elektronmikroszkópiát használtunk. Az 5.4. ábrán a Mg-NbO-CNT<sub>por</sub> mintáról készült felvételek láthatók. A porszemcse belső részén viszonylag hosszabb nanocső szakaszok találhatóak (hosszúságuk több 10 nm), melyeken számos deformált tartományt lehet felfedezni (5.4.a ábra). Ehhez képest a szemcsék szélén hangsúlyosabban jelenik meg a golyósórlés hatása: a deformált nanocső szakaszok mellett amorf szénszerkezetek is megjelennek (5.4.b ábra). A Mg porszemcsék felületét ezek a deformált, illetve amorfizált szén nanocsövek borítják. Az 5.4.b ábra mellékábráján látható határolt területű diffrakción Mg (2,6 Å, 1,3 Å), illetve Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (4,5 Å, 2,35 Å, 1,8 Å) fázisok reflexiói, valamint MgO (1,5 Å) fázishoz tartozó diffrakciós gyűrű jelenik meg. Több tanulmány is megmutatta, hogy a golyósórlés során végbemenő nagyenergiájú ütközések képesek szétrombolni a szén nanocsövek szerkezetét, hosszabb őrlési idők mellett pedig amorf szén is kialakulhat [Kadri, Amirkhiz 2009]. Ugyanakkor többen rámutattak arra is, hogy a sérült nanocső szakaszok kedvezőek lehetnek a hidrogéntárolás szempontjából,

ugyanis a hidrogénnel való kölcsönhatás könnyebben megy végbe a hibahelyeken [Amirkhiz 2009, Skripnyuk].

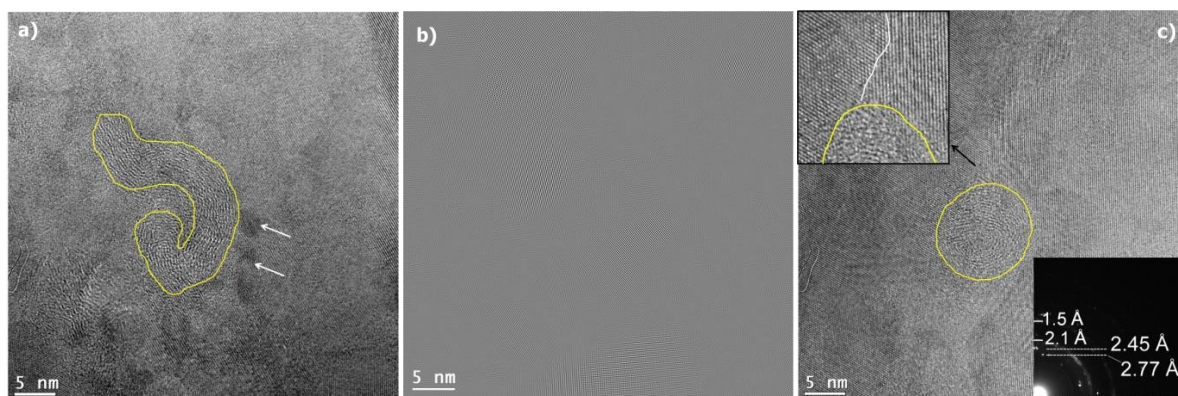


**5.4. ábra:** Nagyfeloldású TEM felvételek Mg-NbO-CNT<sub>por</sub> minta egy szemcséjének belső részéről (a), illetve széléről (b). A mellékábra egy tipikus határolt területű diffrakciós ábrát mutat.

A HPT hatására a nanocsövek morfológiájában bekövetkező változások az 5.5. ábrán követhetők nyomon. A Mg-NbO-CNT<sub>HPT</sub> korongban jelentősen deformált nanocsövek fedezhetők fel, azonban ezek cső szerkezete a nagyképlékeny deformációs eljárás ellenére is megmarad (ld.: 5.5.a ábra). A nanocsövek átlagos hosszában ugyanakkor jelentős csökkenés figyelhető meg az 5.4. ábrán látható pormintához képest. Az irodalomban található könyöksajtolás segítségével előállított Mg-CNT kompozittal összehasonlítva azt állapíthatjuk meg, hogy az ECAP deformáció hatására az 5.4.a, illetve az 5.5.a ábrán láthatóhoz hasonló éles törések alakulnak ki nanocsöveken [Skripnyuk], azonban lényeges különbség, hogy ezek a hibahelyek a HPT hatására sűrűbben fordulnak elő. A nanocsövek átlagos hossza pedig a csavarás során alkalmazott nagyobb deformációnak köszönhetően kisebb (5.5.a ábra).

A nanocsövek közelében Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> szemcsék is felfedezhetők, ahogy az az 5.5.b ábrán látható, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Fourier maximumai alapján készült IFFT kép is jelzi. Az 5.5.c ábrán egy réteges szén szerkezet figyelhető meg, mely egy a kép síkjára merőlegesen álló szén nanocsövet reprezentál. A nagyított képen az is látható, hogy ez a nanocső egy szemcsehatár mellett fekszik. Ez számos esetben megfigyelhető a korongban, melyből arra lehet következtetni, hogy a megrövidült, illetve deformált nanocsövek képesek a szemcsék közti tartományokba behatolni a deformációs eljárás során. A határolt területű diffrakciós ábrán a

Mg fázis reflexióin (2,77 Å, 2,45 Å) kívül a MgO fázis diffrakciós gyűrűi (2,1 Å, 1,5 Å) jelennek meg, azonban Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-hoz tartozó reflexiók nem, mely megfigyelés összhangban van az 5.3.c ábrával, ahol a Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Bragg csúcsok csak meglehetősen kis intenzitással vannak jelen.

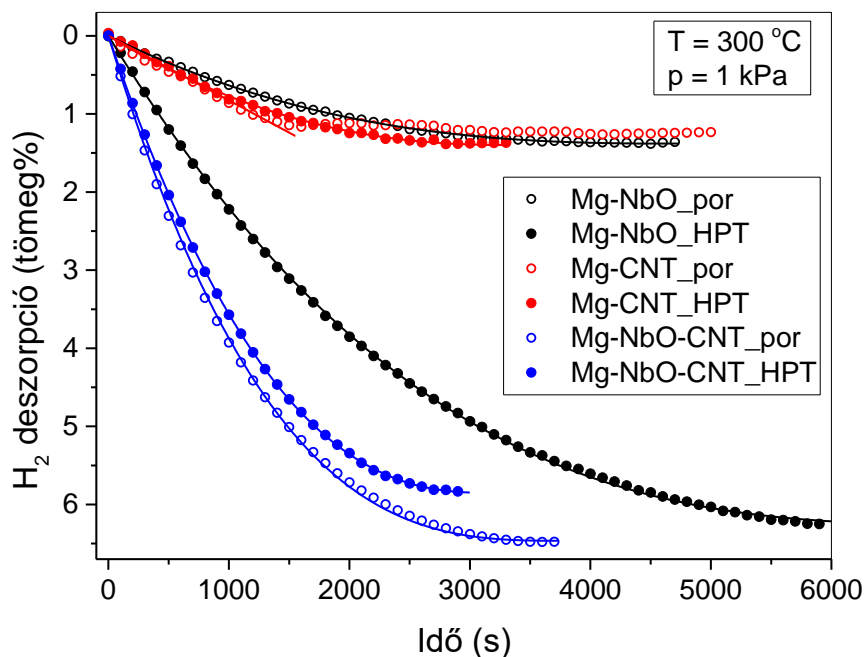


**5.5. ábra:** Nagyfeloldású TEM felvétel egy rövid szén nanocső szakaszról a Mg-NbO-CNT\_HPT korongban (a), az ehhez tartozó IFFT kép a Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Fourier maximumait felhasználva (b). Egy a megfigyelési iránnyal párhuzamosan fekvő nanocső egy szemcsehatár közelében (a bal felső sarokban kinagyítva) (c). A mellékábra a jobb alsó sarokban egy tipikus határolt területű diffrakciós ábrát mutat.

### 5.3. Kinetikai vizsgálatok

Az 5.6. ábrán a porminták és HPT-korongok harmadik ciklus során mért deszorpciós görbéi láthatók a különböző katalizátorok használata mellett, a deszorpciót jellemző legfontosabb paramétereket pedig az 5.3. táblázat mutatja. A Mg-NbO\_por minta esetén 1,38 tömeg% leadott hidrogénmennyiséget figyelhetünk meg, ami az elméleti kapacitáshoz képest meglehetősen csekély. Ennek oka a relatíve rövid őrlési idővel magyarázható, mely jelentősen alacsonyabb, mint az irodalomban általában Mg-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> rendszerek esetén használt őrlési idők [Barkhordarian 2003, Aguey-Zinsou 2007]. Ehhez képest a Mg-CNT\_por minta némileg jobb kezdeti deszorpciós sebességgel bír, azonban a két golyósőrölt por által leadott hidrogén mennyisége gyakorlatilag azonos. A két katalizátor (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> és CNT) együttes alkalmazása esetén ellenben már jelentős javulást láthatunk a hidrogéntárolási tulajdonságokban: a Mg-NbO-CNT\_por minta 6,5 tömeg% hidrogén leadására képes 1 óra alatt, mely közel van az elméletileg elérhető kapacitáshoz, figyelembe véve az adalékok tömegét is. Nagynyomású csavarást alkalmazva számottevő növekedést figyelhetünk meg a leadott hidrogén mennyiségében a Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-dal adalékolt minta esetén: a Mg-NbO\_HPT korong

több mint négyszer akkora reverzibilis kapacitással rendelkezik, mint a Mg-NbO\_por. Ezzel párhuzamosan a kezdeti deszorpciós sebesség tekintetében is növekedést tapasztalhatunk, ami  $6,9 \cdot 10^{-4}$  tömeg%·s<sup>-1</sup>-ről  $24,7 \cdot 10^{-4}$  tömeg%·s<sup>-1</sup>-ra változott a HPT hatására (ld.: 5.3. táblázat). Ezzel szemben a csak szén nanocsövet tartalmazó minta esetén nem fedezhető fel hasonló javulás a deszorpciós tulajdonságokban a csavarást követően. A Mg-NbO-CNT\_HPT minta pedig még valamivel alacsonyabb deszorpciós sebességet ( $40,7 \cdot 10^{-4}$  tömeg%·s<sup>-1</sup>), valamint kapacitást (5,85 tömeg%) is mutat a Mg-NbO-CNT\_por mintához képest.



**5.6. ábra:** Különböző golyósőrölt porok és HPT-korongok deszorpciós görbéi az illesztett elméleti függvényekkel.

A fentiek alapján levonhatunk néhány következtetést a különböző katalizátorok, illetve deformációs technikák hidrogén deszorpcióra gyakorolt hatására vonatkozóan.

- A Mg-NbO\_por és Mg-NbO\_HPT minták deszorpciója közti jelentős különbség azt mutatja, hogy a HPT a hidrogéntárolás szempontjából kedvezően befolyásolja a minta tulajdonságait. Mivel a por és a HPT-korong közti lényeges mikroszerkezeti eltérés csak a textúrában jelentkezik (ld.: 5.2. táblázat), így feltételezhetjük, hogy az erős (002) textúra a felelős a deszorpciós tulajdonságok javulásáért. Ez összhangban van korábbi tanulmányokkal, melyekben a szerzők szintén a (002) textúra hatását emelték ki, mint a Mg H-szorpcióját jelentősen elősegítő tényezőt [Jorge 2013, Jorge 2014].
- A katalizátorok tekintetében fontos kiemelni a szén nanocső és Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> együttes használatát (Mg-NbO-CNT\_por és Mg-NbO-CNT\_HPT), mely esetén jelentős javulás



érhető el a deszorpcióban a csak Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-dal adalékolt koronghoz (Mg-NbO\_HPT) képest. Mivel az említett minták által leadott hidrogén mennyisége meglehetősen hasonló, ezért feltételezhetjük, hogy a szén nanocsövek elsődlegesen a deszorpciós folyamat gyorsításában játszanak szerepet. Ugyanakkor látható az is, hogy a jelen mintaelőállítási eljárás mellett, a nanocsövek önmagukban nem elegendőek a megfelelően gyors kinetika eléréséhez (ld.: Mg-CNT\_por, Mg-CNT\_HPT). Ez a megfigyelés némileg meglepő, hiszen többen is megmutatták, hogy CNT adalék képes a Mg H-szorpcióját gyorsítani új diffúziós csatornák létrehozásával [Aminorroaya, Su].

Adalék	Maximális leadott hidrogénmennyiség (tömeg%)		Kezdeti deszorpciós sebesség (10 <sup>-4</sup> tömeg%·s <sup>-1</sup> )		CV reakció konstans [k] (10 <sup>-4</sup> s <sup>-1</sup> )		CV exponens [n]	
	HEBM	HEBM +HPT	HEBM	HEBM +HPT	HEBM	HEBM +HPT	HEBM	HEBM +HPT
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,38	6,27	6,9	24,7	2,1	1,4	2,6	3
CNT	1,26	1,41	8	8,4	-	3	-	2,2
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +CNT	6,48	5,85	45,2	40,7	2,6	3,2	3	2,5

**5.3. táblázat:** Maximálisan leadott hidrogénmennyiség, kezdeti deszorpciós sebesség, valamint a CV (contracting volume) modell illesztési paraméterei.

Annak érdekében, hogy meghatározhassuk a deszorpciót szabályozó mechanizmust, a mért adatpontokra kinetikát leíró elméleti függvényeket illesztettünk (ld.: 5.6. ábra). A Mg-CNT\_por minta kinetika görbéje a felület kontrollált modell (2.3. egyenlet) segítségével, míg az összes többi görbe a zsugorodó térfogat (CV – contracting volume) modell (2.4. egyenlet) segítségével illeszhető. A felület kontrollált deszorpció arra utal, hogy a szén nanocsövek nem tudnak elegendő, a rekombináció szempontjából kedvező helyet biztosítani a felületen. A HPT hatására, illetve Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> hozzáadása után azonban megváltozik a deszorpciót kontrolláló mechanizmus, hiszen a zsugorodó térfogat modell azt jelzi, hogy a leglassabb részfolyamat immár a fázishatár mozgása lesz. A Mg-NbO\_HPT esetén, illetve a Mg-NbO-CNT típusú mintáknál tapasztalható jobb kinetika alapján arra következtethetünk, hogy a (002) textúra, illetve a CNT adalék a fázishatár mozgását segíti elő. A CV modell esetén illesztett paraméterek, azaz a reakció konstans (*k*), illetve az exponens (*n*) az 5.3. táblázatban láthatók. Az *n* exponens 2 és 3 között változik, ami arra utal, hogy a fázishatár mozgása kissé eltér az izotróp esettől.

A megfigyelések alapján azt feltételezzük, hogy jelen H-tároló rendszerekben a Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> katalizátor részecskék lényeges szerepe a rekombináció, valamint az új fázis nukleációjának elősegítése, addig a szén nanocsövek többnyire a hidrogénatomok transzportjáért felelnek.

#### 5.4. Deszorbeált állapotok vizsgálata

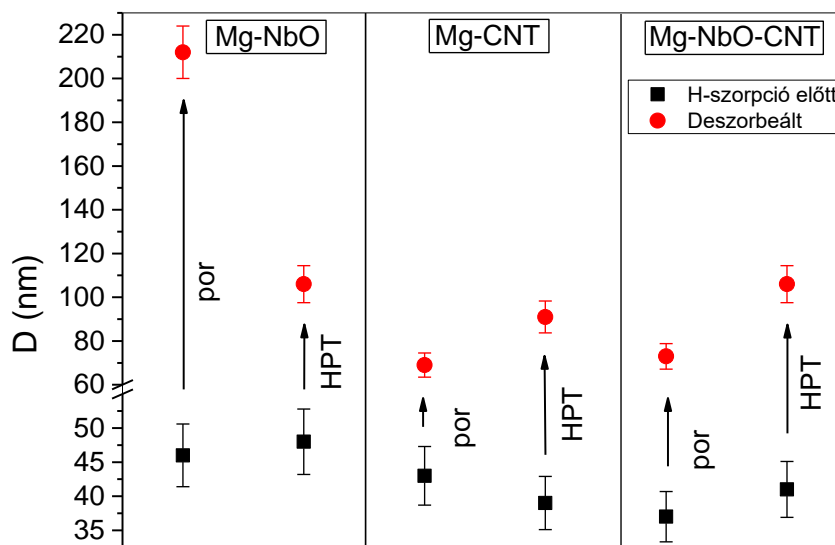
A hidrogén abszorpciós-deszorpciós ciklusok során bekövetkező mikroszerkezeti változásokat a deszorbeált mintákon történő röntgendiffrakciós analízis segítségével térképeztük fel (5.3. ábra). Látható, hogy minden esetben a Mg a domináns fázis, emellett pedig néhány, viszonylag kis intenzitású MgH<sub>2</sub> csúcs is felismerhető a vonalprofilokon. A MgH<sub>2</sub> reflexiók főképp a porminták esetén jelennek meg, HPT-korongok esetén nem, vagy csak jelentősen alacsonyabb intenzitással. A CNT tartalmú minták diffraktogramjai Mg(OH)<sub>2</sub> csúcsokat is tartalmaznak, ez a fázis bizonyosan nem a mintapreparálás, vagy a diffrakciós mérés során keletkezett, hiszen a hidrogén szorpció előtt nem volt jelen. Az sem valószínű, hogy az abszorpció/deszorpció során alakult ki, mivel a Mg(OH)<sub>2</sub> nem stabil 300 °C-on [Mel'gunov], így feltehetően nem is befolyásolta a deszorpciós folyamatokat. Feltételezésünk szerint az utolsó deszorpciót követően, a mintakamra belevegőzése során alakult ki, érdekes módon csak a szén nanocsöveket is tartalmazó minták esetén. A Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Bragg reflexiói továbbra is megfigyelhetők, azonban intenzitásuk számottevően csökkent, néhány csúcs pedig el is tűnt (ld.: 5.3.a és 5.3.c ábra). Korábbi tanulmányok megmutatták, hogy hidrogén abszorpció/deszorpció során Mg-Nb-O oxid alakulhat ki a Mg-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> rendszerben [Nielsen, Friedrichs 2006c]. Az említett munkák szerint az átalakulás 300 °C-on, az első néhány ciklus során elindul. Jelen esetben a csökkent intenzitású Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> csúcsok erre a folyamatra utalhatnak, azonban a Mg<sub>x</sub>Nb<sub>1-x</sub>O oxid fázis jelenlétéről a MgO széles Bragg reflexiója miatt nem lehet megbizonyosodni. A Mg csúcsokat tekintve látható, hogy azok keskenyebbek lettek a H-szorpciót megelőző állapothoz képest, mely az átlagos kristallitméret növekedésére utal.

Adalék	D (nm)		I(101)/I(002)	
	HEBM	HEBM+HPT	HEBM	HEBM+HPT
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	212 ± 12	106 ± 8	2,74	0,2
CNT	69 ± 6	91 ± 7	1,48	0,21
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +CNT	73 ± 6	106 ± 8	1,46	0,38

**5.4. táblázat:** A Mg fázis átlagos kristallitmérete (D), illetve az (101) és (002) Miller indexű csúcsainak intenzitásaránya deszorpciót követően.

A deszorbeált állapotok D értékei az 5.4. táblázatban találhatóak meg, az abszorpciós-deszorpciós ciklusok hatására az átlagos krisztallitméretben bekövetkező változások pedig az 5.7. ábrán követhetők nyomon. A deformációs módszertől, illetve adalék típusától függetlenül a H-szorpciós ciklusokat követően, minden esetben a D értékek növekedését tapasztaljuk, a legnagyobb változást (46 nm-ről 212 nm-re) a Mg-NbO\_por mintánál figyelhetjük meg. Azonban érdemes megjegyezni, hogy a csavart minta esetén (Mg-NbO\_HPT) a krisztallitméret csak 106 nm-re növekszik, azaz a HPT bizonyos mértékig stabilizálja a mikroszerkezetet. A szén nanocsöveket tartalmazó minták esetén szintén kisebb mértékű növekedést tapasztalhatunk (Mg-CNT\_por, Mg-NbO-CNT\_por), ugyanakkor a HPT-nek ez esetben már nincs további pozitív hatása. A TEM felvételeken láthattuk, hogy a nanocsövek sok esetben szemcsehatárok mentén helyezkednek el (ld.: 5.5.c ábra), ez a megfigyelés magyarázatot adhat a szén nanocsövek szemcsenövekedést akadályozó hatására, melyre az irodalomban több példát is találhatunk [Shahi, Amirkhiz 2010].

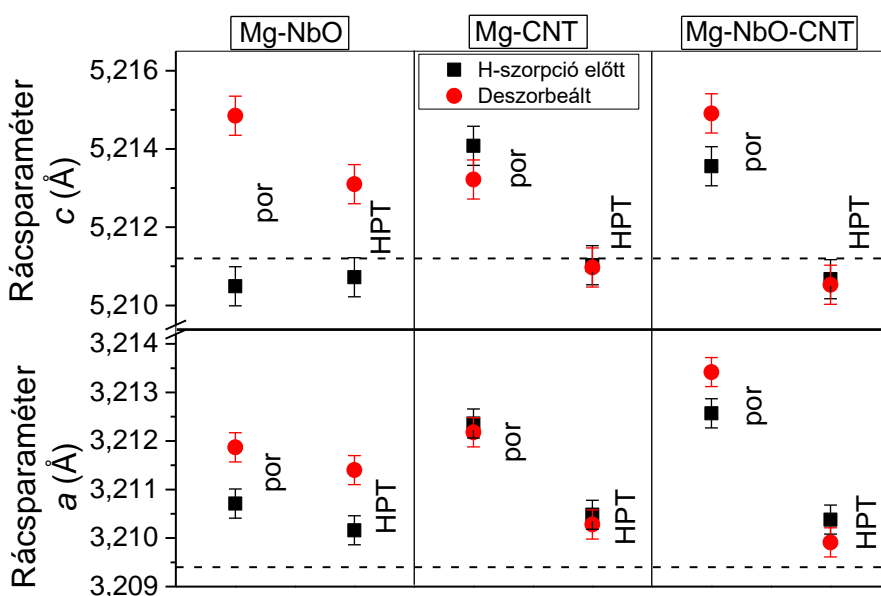
Az 5.4. táblázat az (101) és (002) Miller indexű Mg reflexiók intenzitásarányait is tartalmazza az összes deszorbeált állapotra. A H-szorpciót megelőző állapothoz képest a Mg-NbO\_por esetén változás megy végbe, az I(101)/I(002) arány gyakorlatilag eléri az irodalmi értéket (2,78). Ezzel szemben a CNT adalék láthatóan megakadályozza ezt a folyamatot, a Mg-CNT\_por esetén az intenzitásarány még csökkenésnek is indul az abszorpciós-deszorpciós ciklusok hatására. A HPT-korongokat tekintve nem látható lényeges változás a szorpciót követően, továbbra is a domináns (002) textúra jellemző.



5.7. ábra: Átlagos krisztallitméret változása hidrogén abszorpciós-deszorpciós ciklusok hatására.

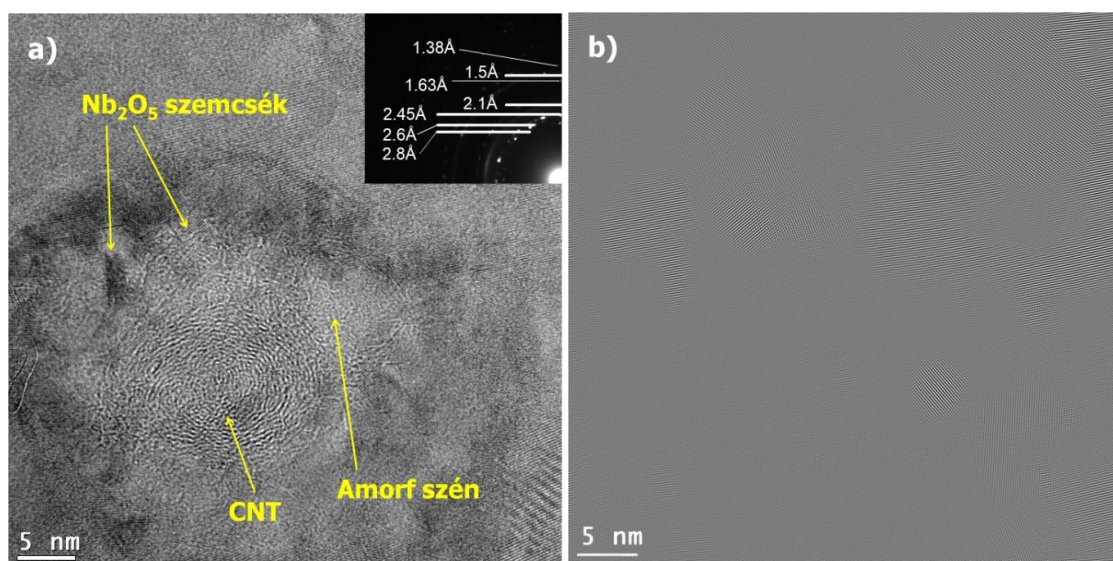
Az 5.8. ábra a Mg fázis rácsparamétereit mutatja a hidrogén szorpció előtti és utáni állapotokban. A H-szorpció előtt mind az  $a$ , mind a  $c$  paramétert tekintve hasonlóságokat fedezhetünk fel a minták között (a Mg-CNT\_por és Mg-NbO-CNT\_por kivételével). Az  $a$  paraméter esetén az irodalmi adatnál szisztematikusan nagyobb értéket figyelhetünk meg (~0,03 %-os növekedés), míg a  $c$  paraméter az irodalmi értékhez közel található. Ezt a jelenséget valószínűsíthetően a képlékeny deformáció során keletkezett  $\langle a \rangle$ -típusú diszlokációk okozhatják, ugyanis a Mg hexagonális szoros pakolású rácsszerkezete esetén legkönnyebben a bazális síkon való csúszás valósul meg  $\langle a \rangle$  diszlokációk segítségével, amik hatással lehetnek az  $a$  rácsparaméterre, a  $c$ -re azonban nem [Hull]. Ezzel szemben a CNT adalékot tartalmazó porok jelentősen más képet mutatnak, ugyanis mindkét rácsparaméter számottevően nagyobb az irodalmi adatokhoz képest. Érdeemes megjegyezni, hogy a CNT tartalmú HPT-korongok esetén ilyen növekedést nem tapasztalhatunk.

A deszorpció utáni állapotokat tekintve növekedés látható a Mg-NbO\_por, illetve Mg-NbO\_HPT minták rácsparamétereiben a H-szorpciót megelőző állapothoz képest. Ez a jelenség feltehetően a mintában maradt hidrogéntől származik, mely a Mg rác tetraédres intersticiális helyeit foglalhatja el. Ezzel szemben a szén nanocsöveket tartalmazó minták esetén nem figyelhető meg ehhez hasonló viselkedés, a rácsparaméterek közel maradtak a H-szorpció előtti értékekhez, kivéve a Mg-NbO-CNT\_por mintát, ahol kismértékű növekedés vehető észre.



5.8. ábra: Mg fázis rácsparamétereit hidrogén szorpció előtt és után. A vízszintes szaggatott vonalak az irodalmi értékeket jelölik.

Az abszorpciós-deszorpciós ciklusok hatására bekövetkező morfológiai változások nyomon követése céljából nagyfeloldású TEM segítségével vizsgáltuk a Mg-NbO-CNT\_HPT mintát a deszorpciót követő állapotban (5.9. ábra). Az 5.9.a ábrán egy szén nanocső figyelhető meg, mely meglehetősen hasonlít az 5.5.c ábrán láthatóra, habár annál láthatóan deformáltabb, feltehetően a térfogatváltozással járó fázisátalakulásoknak köszönhetően. A nanocső közelében amorf szén, valamint Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> szemcsék vehetők észre (ld.: 5.9.b ábra). Az 5.9. ábrán látható morfológia sok esetben megfigyelhető, így azt mondhatjuk, hogy a szén nanocsövek, amorf szén, valamint Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> szemcsék bizonyos fokú aggregációja tipikus jellemzője a HPT-korong perem tartományának. Az adalékok ehhez hasonló csoportosulása, mely az 5.5. ábrán is megfigyelhető, fontos szerepet tölthet be a hidrogén szorpciós kinetika javításában. Az 5.9.a ábra mellékábráján látható határolt területű diffrakción a Mg reflexiói (2,8 Å, 2,6 Å, 2,45 Å), a MgO fázis diffrakciós gyűrűi (2,1 Å, 1,5 Å), valamint a Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> néhány diffrakciós maximuma (1,63 Å, 1,38 Å) jelenik meg.

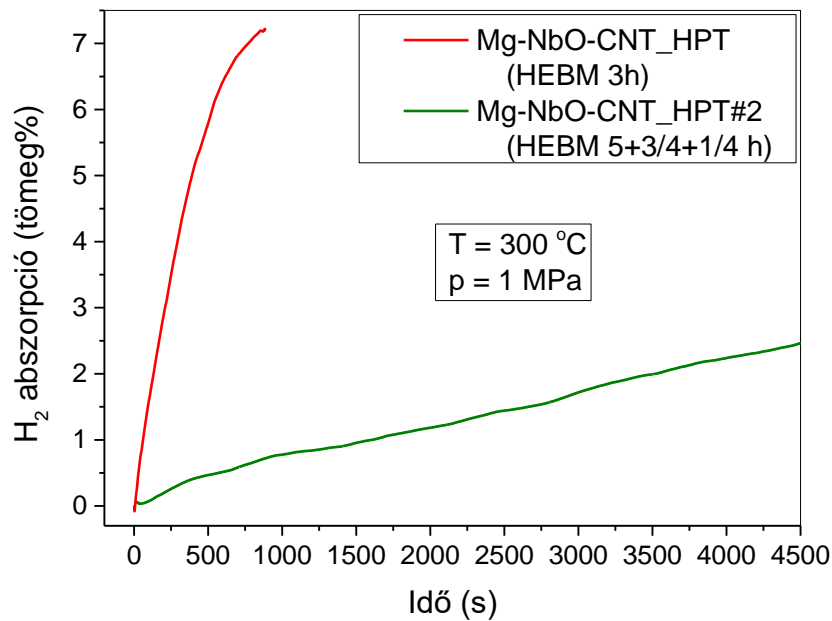


**5.9. ábra:** Nagyfeloldású TEM kép a Mg-NbO-CNT\_HPT korongról hidrogén deszorpció után, a jobb felső sarokban egy tipikus SAED ábra látható (a). Az (a) ábra alapján, a Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Fourier maximumait felhasználva készült IFFT kép (b).

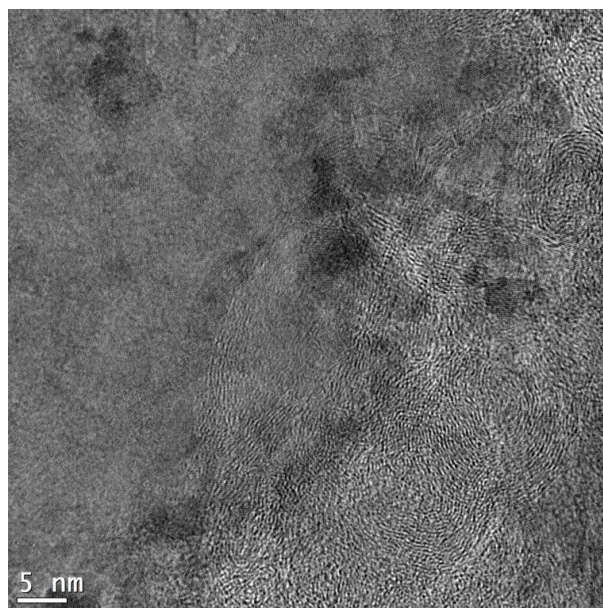
## 5.5. Golyósírlés szerepének vizsgálata

A különböző golyósírlési eljárással előkészített (5.1. fejezet), csavart Mg-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CNT korongok abszorpciós kinetika görbéi alapján (ld.: 5.10. ábra) látható, hogy a HPT-t megelőző őrési folyamatnak jelentős szerepe van. Ugyanis a Mg-NbO-CNT\_HPT#2 minta

számottevően alacsonyabb abszorpciós sebességgel rendelkeznek, mint a Mg-NbO-CNT\_HPT korong. Ezzel párhuzamosan a lokális morfológiában is markáns különbségeket fedezhetünk fel a két minta között, ha az 5.11. ábrán látható Mg-NbO-CNT\_HPT#2 mintáról készült nagyfeloldású TEM képet összehasonlítjuk az 5.5. ábrával. Jól megfigyelhető, hogy a rövidebb őrlés miatt a szén nanocsövek összegabalyodva, nagyobb csomókban vannak jelen a korongban, szemben az 5.5. ábra egyedülálló nanocsöveivel.



**5.10. ábra:** A golyósórlési eljárás hatása a hidrogén abszorpció kinetikájára.



**5.11. ábra:** Nagyfeloldású TEM kép a Mg-NbO-CNT\_HPT#2 mintáról.

Valószínűsíthetően a gyengébb kinetika hátterében a katalizátorok ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$  szemcsék és szén nanocsövek) elégtelen diszperziója áll. Ezen megfigyelések alapján megállapítható, hogy az optimális golyósórlési eljárás, illetve az adalékok megfelelő diszperziójának biztosítása kulcsfontosságú a hidrogéntárolás szempontjából (vagyis az adalékok jelenlétében zajló őrlés ideje jelen esetben nagyobb jelentőségű, mint a teljes őrlési idő).

## 5.6. Összefoglalás

Golyósórlés, illetve golyósórlés és nagynyomású csavarás egymás utáni alkalmazásával előállított  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , valamint szén nanocső katalizátorokkal adalékolt Mg minta mikroszerkezeti analíziséből kiderült, hogy a HPT hatására erős (002) textúra alakul ki, mely kedvezően befolyásolja a hidrogéntárolási tulajdonságokat. A deformációs eljárások hatására görbült szén nanocső szakaszok fedezhetők fel a mintákban. Ezek a nanocsövek sok esetben a szemcsék közti tartományokban találhatóak, feltehetően ennek is köszönhető, hogy a CNT adalék bizonyos mértékig akadályozza a H-szorpció során bekövetkező mikroszerkezeti változásokat.

A megfigyelések alapján azt mondhatjuk, hogy a jelen mintaelőállítási eljárás esetén a gyors deszorpció eléréséhez egyrészt  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  katalizátor szükséges, ugyanakkor a (002) textúra és/vagy CNT adalék szintén fontos. Valószínűsíthető, hogy a  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  részecskék lényeges szerepe a rekombináció, valamint az új fázis kialakulásának elősegítése, addig a szén nanocsövek többnyire a hidrogénatomok transzportjáért felelnek. Továbbá láthattuk, hogy a katalizátorok megfelelő diszperziója kiemelt jelentőségű a hidrogén szorpció kinetikája szempontjából.





## **6. Nagynyomású csavarással előállított, titanát nanocsövekkel adalékolt Mg-alapú hidrogéntároló kompozitok mikroszerkezeti és morfológiai vizsgálata [S5]**

A titanát nanocsövek  $\text{TiO}_2$ -alapú csőszerű képződmények, melyek használata Mg-MgH<sub>2</sub> rendszerben több szempontból is ígéretes lehet. Egyrészt a  $\text{TiO}_2$  egy ismert és hatékony katalizátor a Mg-alapú hidrogéntárolásban (ld.: 2.4.2. fejezet) [Polanski 2009, Croston]. Másrészt a néhány nanométer átmérőjű csövekből álló szerkezet szintén előnyös tulajdonság lehet, ugyanis az ilyen morfológia – hasonlóan a szén-nanocsövek esetéhez – a hidrogén diffúziót segítheti elő. Korábbi tanulmányok rámutattak (ld.: 2.4.2. fejezet), valamint az előző fejezetben is láttuk, hogy különböző katalizátorok – melyek a hidrogén szorpció eltérő részfolyamatait segítik elő – együttes használatával jelentős javulás érhető el a kinetikában. Ugyanakkor az adalékok mennyiségének növelése az elérhető kapacitást csökkenését vonja maga után. A titanát nanocső előnye abban rejlik, hogy nem csak anyagában, hanem morfológiájában is előnyös lehet a hidrogéntárolás szempontjából, így kettős szerepet tölthet be és nincs szükség többféle katalizátor együttes használatára. Az irodalomban azonban mindeddig csak igen kevés példa található titanát nanocsövek hidrogéntárolásban való használatára: P.M. Jardim és munkatársai megmutatták, hogy titanát nanocsövek használatával a MgH<sub>2</sub> hidrogén szorpció folyamatát valóban felgyorsíthatók [Jardim].

Ebben a fejezetben titanát nanocsővel adalékolt Mg-alapú HPT korongok mikroszerkezeti vizsgálatára koncentrálok, valamint bemutatom a minta-előállítási eljárás változtatásának hatását a nanocsövek morfológiájára, illetve a hidrogéntárolási tulajdonságokra. Összehasonlítás céljából egy  $\text{TiO}_2$  porral katalizált mintát is vizsgállok.

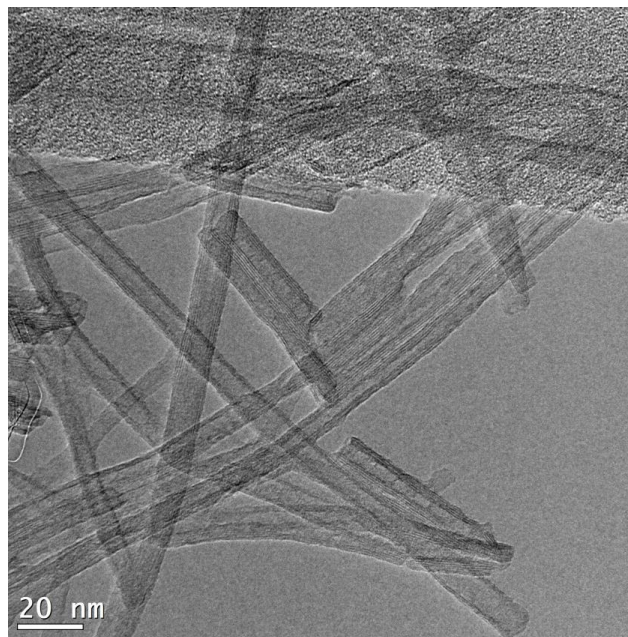
### **6.1. Minta-előállítás**

#### **6.1.1. Titanát nanocsövek**

A titanát nanocsövek (TN) előállításához az úgynevezett hidrotermális módszert alkalmaztam [Wu X., Wong], melyhez kiindulási anyagként anatáz fázisú  $\text{TiO}_2$  port (Reanal, tisztaság: 99,9 %) használtam. A részecskeméret csökkentése érdekében ezt a port desztillált víz, valamint vattaszűrő segítségével szűrtem a hidrotermális eljárás előtt. 0,35 g szűrt  $\text{TiO}_2$  por és 7 ml 10 mólos NaOH oldat keverékét készítettem el, melyet 20 perc időtartamú ultrahangos rázásnak vettem alá. Ezt követően a szuszpenziót 135 °C-ra melegítettem egy

SiC edényben egy Monowave 300 típusú mikrohullámú reaktort használva. A hőkezelés folyamatos keverés mellett 8 óra hosszan tartott. A hőkezelést követően a szuszpenziót 300 ml desztillált vízben diszpergáltam, majd 5 percre centrifugáltam, ezt a két lépést még kétszer megismételtem. A kapott anyagot 60 °C-on vákuumkamrában szárítottam.

A 6.1. ábrán a fenti eljárással készült titanát nanocsöveket mutató TEM kép látható, melyen jól megfigyelhető, hogy a nanocsövek többfalúak, hosszuk 40 nm és több 100 nm között változik, átmérőjük pedig 10 nm körüli.



*6.1. ábra: TEM kép a hidrotermális eljárással készült titanát nanocsövekről.*

### **6.1.2. Mg – titanát nanocső kompozit**

A Mg – titanát nanocső kompozitok előállításához Mg por (Sigma-Aldrich, tisztaság: 99,9 %), a fentebb leírt eljárással készített titanát nanocsövek (5 tömeg%), valamint 3 ml n-hexán keverékét használtam. A szuszpenziót golyósőrlésnek vettem alá (ld.: 3.1.1. fejezet), két őrlési utat választottam:

- az első esetben a fenti összetevőket együtt, 3 órán keresztül őrltem,
- a második esetben a Mg port 2,5 órán keresztül előőröltem n-hexánban, amit további fél óra őrlés követett, immár a titanát nanocsövek jelenlétében (ld.: 6.1. táblázat).

Ezek mellett, összehasonlításképp egy harmadik mintát is készítettem Mg, 5 tömeg% anatóz TiO<sub>2</sub> por (Reanal, tisztaság: 99,9 %), valamint 3 ml n-hexán keverékének golyósőrlésével. Itt szintén 3 óra őrlési időt használtam és az összes anyagot együtt őrltem, hasonlóan a MgTN\_3h esetéhez. A golyósőrlést követően további deformáció céljából nagynyomású

csavarást alkalmaztam minden mintán, kétféle csavarásszám (N = 3 és N = 10) mellett (ld.: 6.1. táblázat).

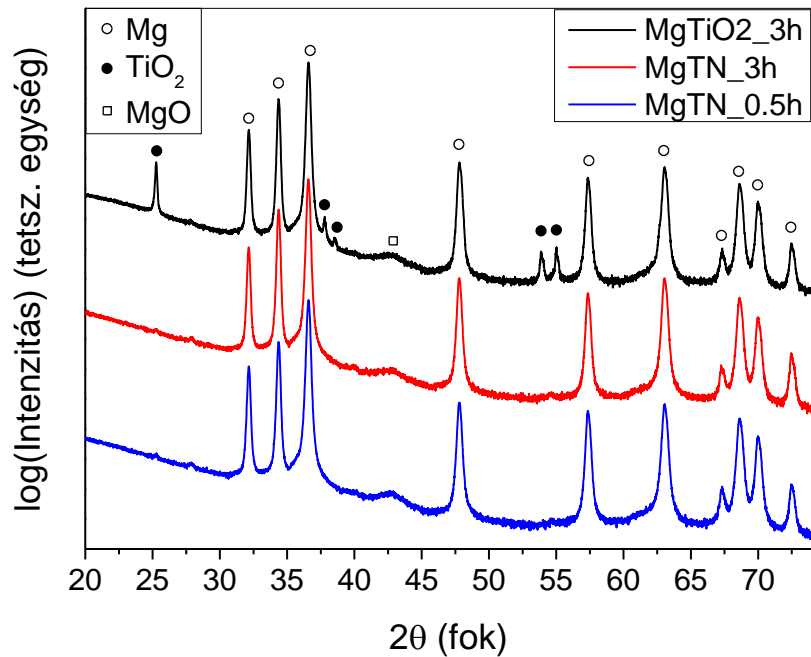
Minta	Adalék		Golyósórlés			HPT
	TiO <sub>2</sub>	Titanát nanocső	Mg	Adalék	Összesen	
MgTiO <sub>2</sub> _3h	5 tömeg%	-	3h		3h	-
MgTN_3h	-	5 tömeg%	3h		3h	-
MgTN_0.5h	-	5 tömeg%	2,5h	0,5h	3h	-
MgTiO <sub>2</sub> _3h_N3	5 tömeg%	-	3h		3h	N = 3
MgTN_3h_N3	-	5 tömeg%	3h		3h	N = 3
MgTN_0.5h_N3	-	5 tömeg%	2,5h	0,5h	3h	N = 3
MgTiO <sub>2</sub> _3h_N10	5 tömeg%	-	3h		3h	N = 10
MgTN_3h_N10	-	5 tömeg%	3h		3h	N = 10
MgTN_0.5h_N10	-	5 tömeg%	2,5h	0,5h	3h	N = 10

*6.1. táblázat: A különböző minták jelölése és előállítási paramétere.*

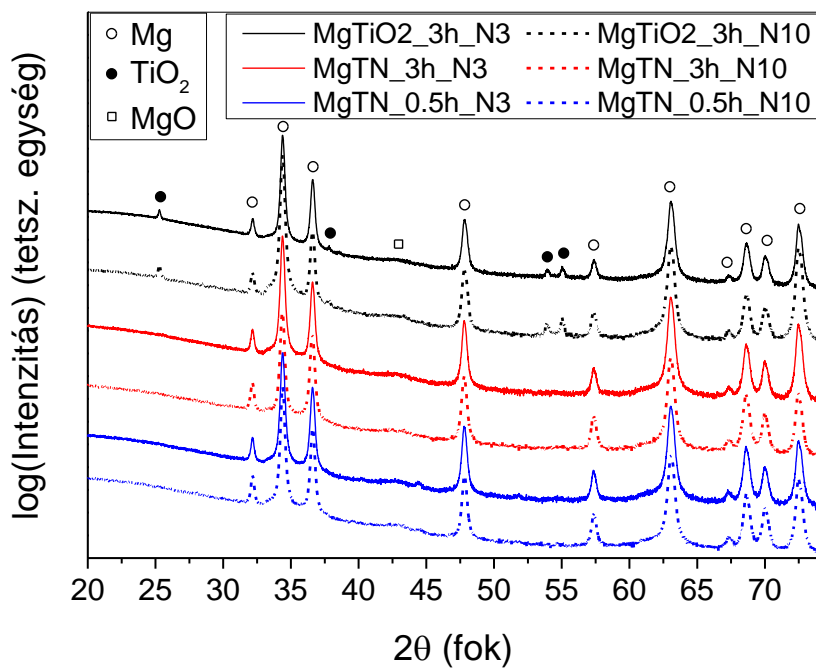
## 6.2. Mikroszerkezeti vizsgálatok

A golyósórlott Mg-alapú kompozitok röntgendiffraktogramjai a 6.2. ábrán láthatók. Minden minta esetén jól megfigyelhetők a Mg intenzitáscsúcsai, emellett a MgTiO<sub>2</sub>\_3h mintához tartozó görbén a TiO<sub>2</sub> néhány reflexiója is megjelenik. Ezzel szemben a titanát nanocsöveket tartalmazó kompozitok esetén nem látunk a nanocsövekre utaló intenzitásmaximumot, ami az adalék meglehetősen alacsony fokú kristályosságával magyarázható. Ez egyrészt a nanocsövek sajátos tulajdonsága, másrészt a nagyenergiájú golyósórlés a nanocsövek részleges amorfizációját okozhatja. A fentiek mellett minden minta esetén  $2\theta \approx 43^\circ$ -nál a MgO fázis egy kis intenzitású, széles reflexiója is megjelenik.

A golyósórlést követő nagynyomású csavarás során kétféle csavarásszámot (N = 3 és N = 10) használtunk. A csavart minták röntgendiffraktogramjai a 6.3. ábrán láthatók, melyek nagy hasonlóságot mutatnak a 6.2. ábrán látottakhoz, azaz itt is a hexagonális Mg a domináns fázis. A MgO reflexiója szintén megtalálható a diffrakciós görbéken, azonban azt érdemes megjegyezni, hogy ennek relatív intenzitása nem növekedett érdemben a levegőn folytatott deformációs eljárás ellenére sem. A TiO<sub>2</sub> intenzitáscsúcsai a HPT-t követően is megfigyelhetők a MgTiO<sub>2</sub>\_3h\_N3 és MgTiO<sub>2</sub>\_3h\_N10 minták esetén.



6.2. ábra: A golyósőrölt MgTiO<sub>2</sub>\_3h, MgTN\_3h és MgTN\_0.5h kompozitokhoz tartozó röntgendiffraktogramok.



6.3. ábra: A különböző kompozitok röntgendiffraktogramjai a HPT-t követően ( $N = 3$  és  $N = 10$  csavarás).

A Mg fázis (101) és (002) Miller indexű reflexióinak arányát megvizsgálva jelentős eltéréseket figyelhetünk meg a különböző módon előállított kompozitok között (ld.: 6.2. táblázat). A golyósörlési eljárás már önmagában előidéz némi változást az  $I(101)/I(002)$

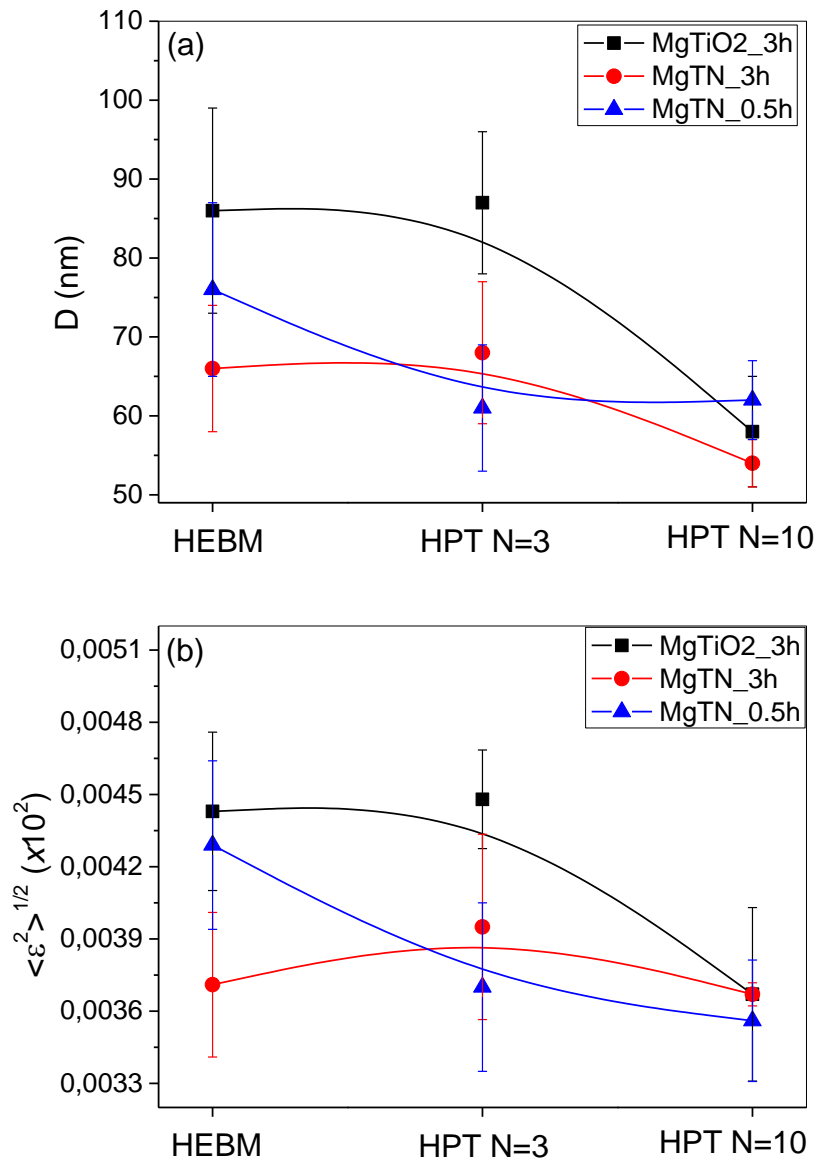
intenzitásarányban a kiinduló Mg porra jellemző értékhez képest  $(I(101)/I(002))_{kezdeti} = 3,04$ . Az ezt követő nagynyomású csavarás ugyanakkor jelentős (002) textúra megjelenését eredményezi, az  $I(101)/I(002)$  hányados 0,3-0,4 intervallumba csökken már három teljes fordulatot követően. A további nyírási deformáció ( $N = 10$ ) nagymértékben már nem befolyásolja a textúrát, az  $I(101)/I(002)$  intenzitásarány némileg csökkent, illetve növekedett a MgTiO<sub>2</sub>\_3h, illetve a MgTN\_3h típusú minták esetén.

	HEBM	HPT (N = 3)	HPT (N = 10)
MgTiO <sub>2</sub> _3h	2,11	0,28	0,12
MgTN_3h	1,86	0,28	0,54
MgTN_0.5h	2,32	0,39	0,33

**6.2. táblázat:** A Mg fázis (101) és (002) Miller indexű reflexióinak intenzitásaránya a különböző kompozitok esetén.

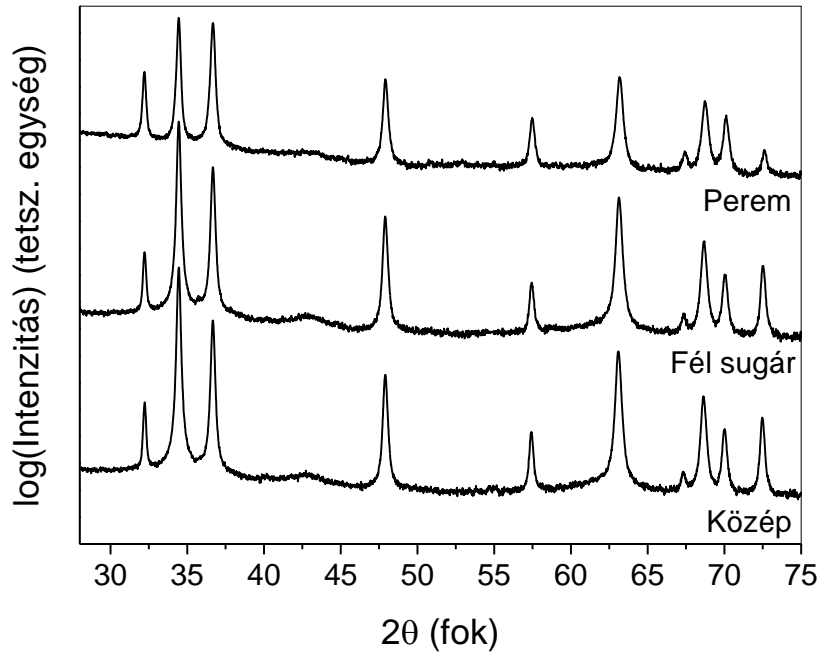
A 6.2. és 6.3. ábrákon bemutatott diffraktogramok kiértékelését a Williamson-Hall módszer segítségével végeztem el, a számolt átlagos kristallitméret, illetve az átlagos négyzetes disztorzió gyöke a 6.4.a, illetve 6.4.b ábrán látható. A golyósőrölt porokat tekintve megállapíthatjuk, hogy különböző adalékok esetén némileg eltérő a Mg fázis kristallitmérete, a  $D$  értékek 65-85 nm tartományban vannak. A nagynyomású csavarás hatására szemcsefinomodás figyelhető meg a mintákban, a MgTiO<sub>2</sub>\_3h, illetve MgTN\_3h kristallitmérete 55-60 nm közti tartományra csökken a csavarási folyamat során  $N = 3$  és  $N = 10$  fordulat között. Hasonló változáson megy keresztül a MgTN\_0.5 szemcsemérete is, ugyanakkor ebben az esetben a szemcsefinomodás már az első három fordulat során végbemegy.

A 6.4.b ábrán látható, hogy a golyósörlés során fellépő képlékeny deformáció következtében bizonyos mértékű rácsorzulás lép fel ( $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2} \sim 0,37-0,45$  %). A HPT hatására meglehetősen hasonló trendeket figyelhetünk meg, mint a kristallitméret esetén, a MgTiO<sub>2</sub>\_3h és MgTN\_0.5h minták  $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$  értéke csökkenő tendenciát mutat. Ebből arra lehet következtetni, hogy a csavarás során a minták által tárolt belső feszültség is csökken. Ez a jelenség feltehetően a csavarás során megfigyelt szemcsefinomodással van összefüggésben. A MgTN\_3h minta esetén ugyanakkor ettől kissé eltérő viselkedést tapasztalunk, az első három csavarás során a disztorzió kismértékű növekedését látjuk és csak ezt követően csökken a rácsdeformáció mértéke.

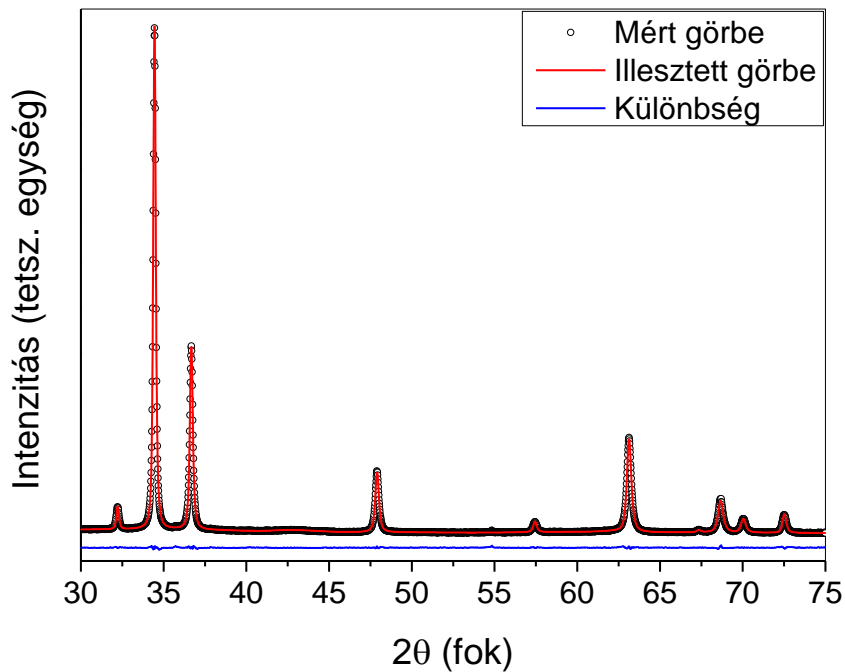


**6.4. ábra:** A Williamson-Hall módszer alapján számolt átlagos kristallitméret (a), illetve az átlagos négyzetes disztorzió gyöke (b) a különböző golyósőrölt porok és HPT korongok esetén.

A nagynyomású csavarás sajátossága, hogy a nyírási deformáció nagysága a korong sugara mentén változik (ld.: 3.1. egyenlet), így előfordulhat, hogy a csavarás a korong sugara mentén inhomogén mikroszerkezetet, valamint változó mechanikai tulajdonságokat fog eredményezni [Estrin, Zhilyaev]. Az irodalomban ugyanakkor arra is találunk példákat, hogy nagyobb csavarásszámok alkalmazásával a paraméterek sugárfüggése egyre jelentéktelenebbé válik, a mikroszerkezet homogenizálódik [Zhilyaev]. Ennek okán az N = 3 csavarással deformált mintákat választottam további vizsgálatok alanyául, az esetlegesen előforduló sugárfüggő mikroszerkezet feltérképezése céljából.



6.5. ábra: Röntgendiffraktogramok a MgTN<sub>3h</sub>N<sub>3</sub> korong különböző tartományairól (közép, fél-sugár, perem).



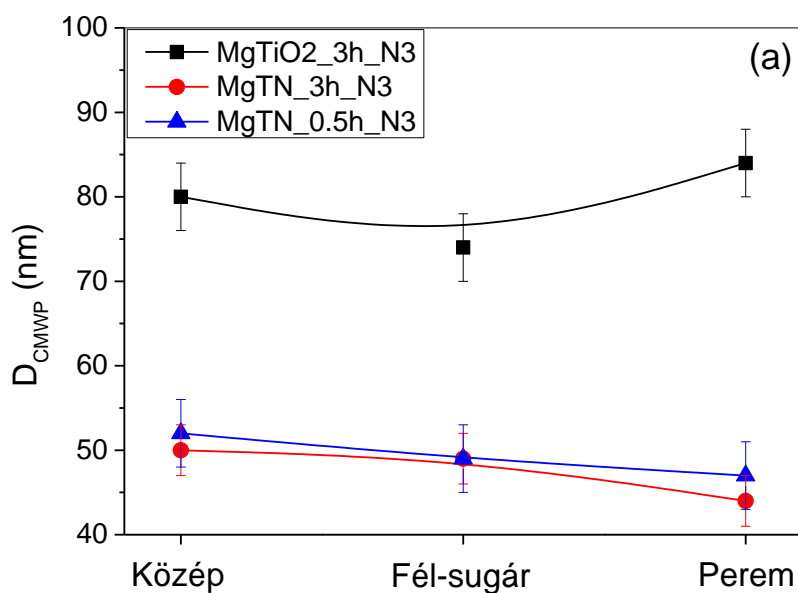
6.6. ábra: A MgTN<sub>3h</sub>N<sub>3</sub> korong sugarának felénél mért röntgendiffrakciós profil a CMWP kiértékelő program segítségével illesztve.

Röntgendiffrakciós analízishez egy megfelelően keskeny nyalábbal rendelkező forgóanódos diffraktométert használtam (ld.: 3.2. fejezet), mely lehetővé tette, hogy a HPT korongokon 3 tartományt (közép, fél-sugár, perem) külön-külön vizsgáljak. A 6.5. ábra egy

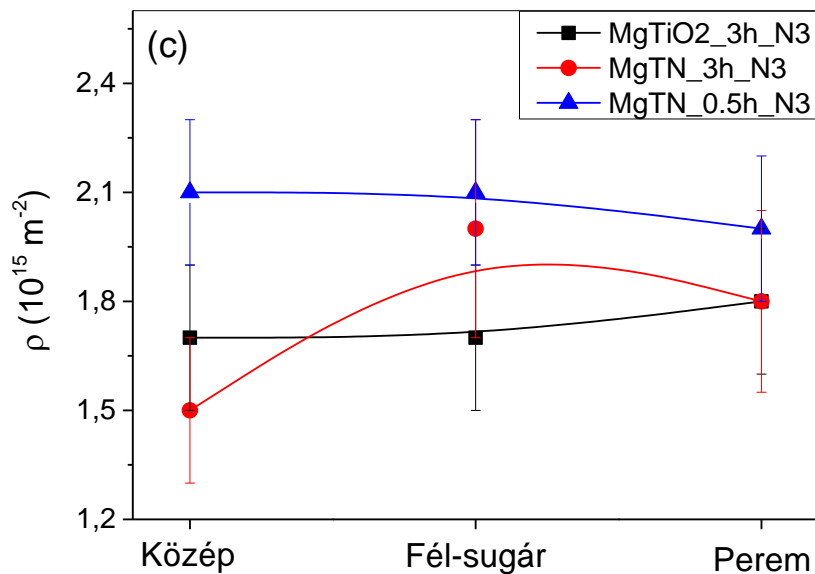
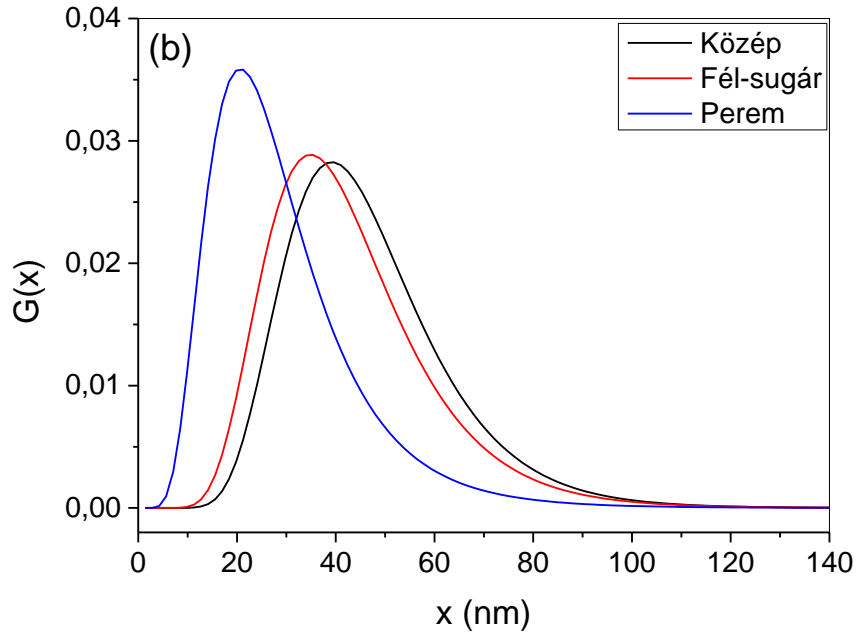
ilyen diffraktogram sorozatot mutat a MgTN\_3h\_N3 minta esetén, közép, fél-sugár és perem tartományokban. Ezen nagyfelbontású diffrakciós profilok kiértékeléséhez és különböző mikroszerkezeti paraméterek meghatározásához a CMWP illesztő programot használtam (ld.: 3.2.1. fejezet). Egy tipikus illesztés eredménye a 6.6. ábrán látható (MgTN\_3h\_N3 korong, fél-sugár), a különbségi görbe alapján megállapítható, hogy a számolt profil jól illeszkedik a mért adatsorra.

A 6.7.a ábra a Mg fázis CMWP módszerrel számolt átlagos kristallitméretét mutatja a korongok különböző tartományaiban. Mindhárom minta esetén elmondható, hogy a  $D_{CMWP}$  értékek  $N=3$  csavarást követően többnyire konstansnak tekinthetők a sugár mentén. Ugyanakkor az is látszik, hogy az adalék típusa számottevő hatással van a kristallitméretre, ugyanis titanát nanocsövek esetén (örlési időtől függetlenül) alacsonyabb  $D_{CMWP}$  értékek jellemzőek, mint a  $TiO_2$ -ot tartalmazó mintában. Ez a megfigyelés összhangban van a 6.4.a ábrán látottakkal.

Habár a kristallitméret átlagában nem jelennek meg jelentős eltérések a korongok különböző tartományai között, a kristallitméret eloszlását megvizsgálva már felfedezhetők különbségek. A CMWP módszer során illesztett méretparaméterek (azaz az eloszlás mediánja, illetve szórása) segítségével előállított, MgTN\_3h\_N3 mintához tartozó lognormális eloszlásfüggvények (ld.: 3.4. egyenlet) láthatók a 6.7.b ábrán. A korong közepéhez, illetve a fél-sugárhoz tartozó  $G(x)$  függvények meglehetősen hasonlóak, ehhez képest a minta pereme esetén már észrevehető eltérést tapasztalunk: az eloszlás ebben az utóbbi tartományban kisebb mediánnal, viszont nagyobb szórással rendelkezik, mely egy homogénebb szemcseszerkezetre utal.



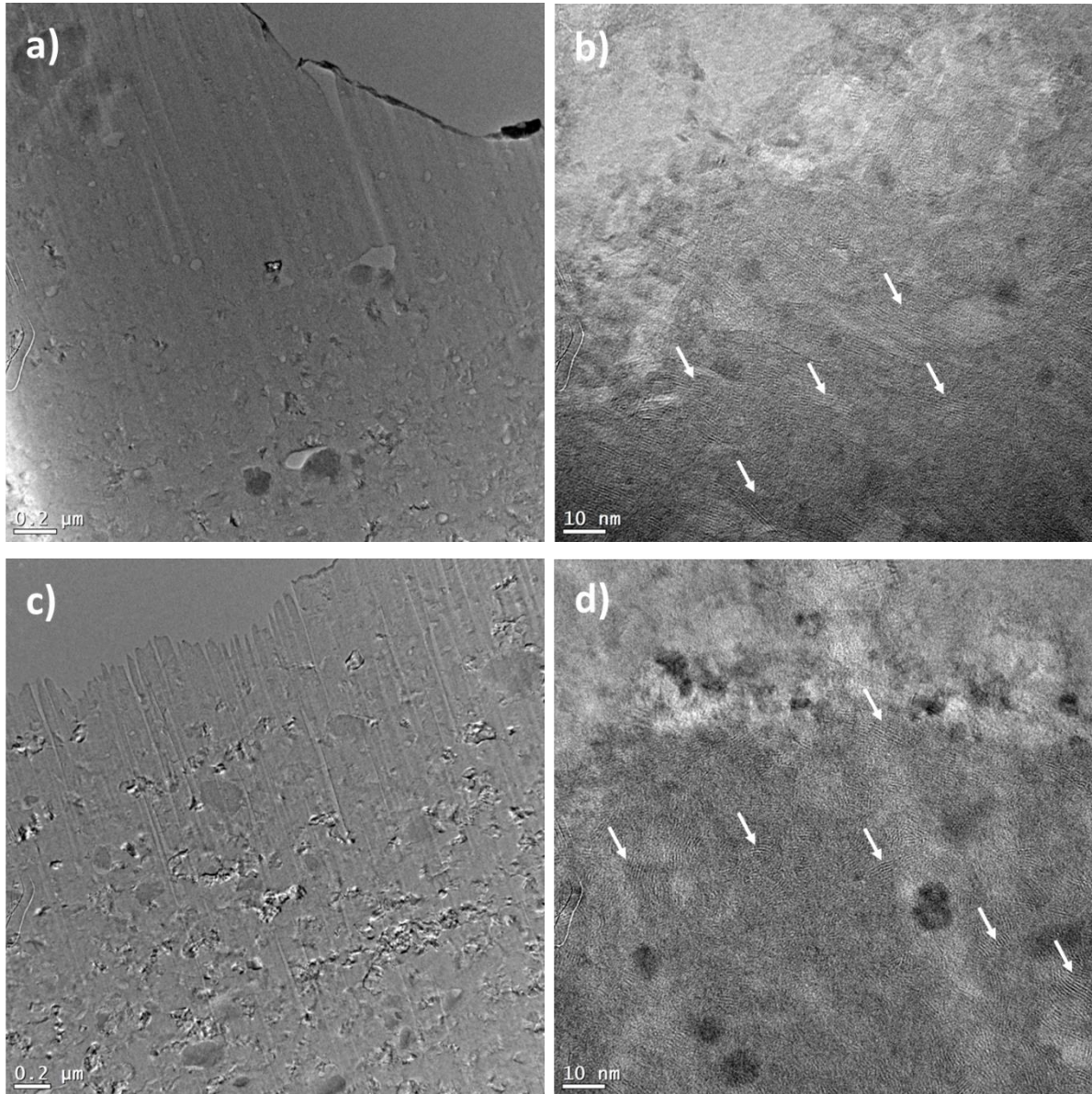




**6.7. ábra:** A CMWP módszer segítségével számolt mikroszerkezeti paraméterek  $N = 3$  csavarást követően a korongok sugara mentén. Átlagos kristallitméret (a), lognormális kristallitméret eloszlás függvények MgTN\_3h\_N3 esetén (b) és átlagos diszlokáció sűrűség (c).

A 6.7.c ábra a különböző kompozitok átlagos diszlokációsűrűségét ( $\rho$ ) mutatja  $N = 3$  csavarást követően a sugár függvényében. Látható, hogy a MgTiO<sub>2</sub>\_3h\_N<sub>3</sub>, illetve a MgTN\_0.5h\_N<sub>3</sub> minták esetén a diszlokációsűrűség gyakorlatilag konstans a korong sugara mentén ( $1,7 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-2}$ , illetve  $2,1 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-2}$ ), mely jól jelzi, hogy a képlékeny deformációval járó diszlokáció képződés, valamint diszlokáció annihiláció folyamata között már 3 fordulatot

követően beállt a dinamikus egyensúly. A MgTN\_3h\_N3 minta esetén azonban ettől némileg eltérő viselkedést látunk, a korong közepét alacsonyabb  $\rho$  érték jellemzi, mint a fél-sugar, illetve a perem tartományát.



**6.8. ábra:** TEM képek a MgTN\_0.5h\_N3 (a, b) és a MgTN\_3h\_N3 (c, d) mintákról. A fehér nyilak a titanát nanocső szakaszokat jelölik.

A nanocsövek morfológiájának vizsgálata céljából transzmissziós elektronmikroszkópiát alkalmaztam (6.8. ábra). A MgTN\_0.5h\_N3 mintáról készült, kis nagyítású képen (6.8.a ábra) inhomogenitásokat figyelhetünk meg a lamellán (sötétebb tartományok). Közelebbről megvizsgálva egy ilyen területet (6.8.b ábra) láthatóvá válik, hogy ezeket az inhomogenitásokat nagyrészt nanocsövek, nanocső kötegek, valamint feltehetően a

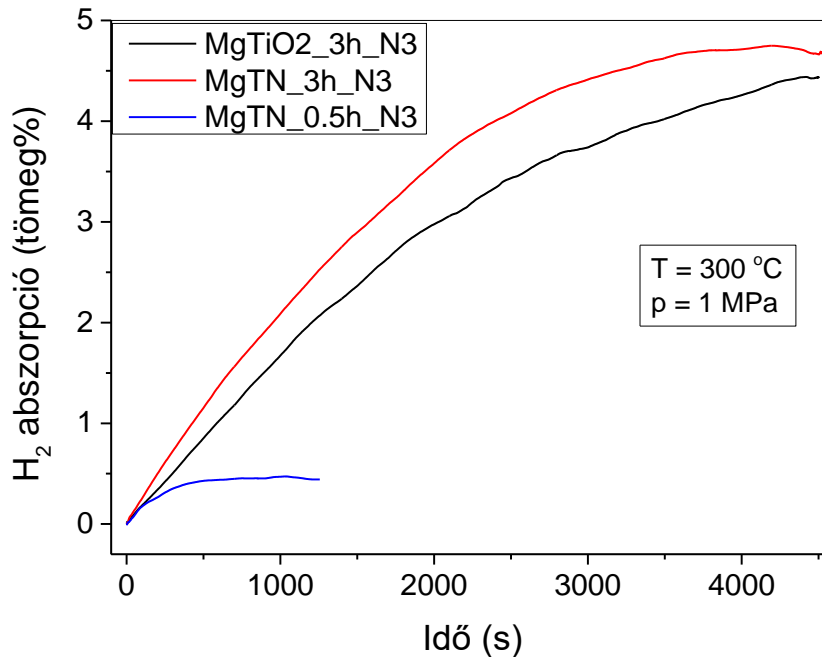
deformációs eljárások következtében kialakult amorf tartományok alkotják. Számottevően eltérő képet kapunk a MgTN\_3h\_N3 mintát megvizsgálva (6.8.c és 6.8.d ábrák). Az alacsony nagyítású képen (6.8.c ábra) hasonló inhomogenitások fedezhetők fel, mint a MgTN\_0.5h\_N3 korong esetén, azonban ezek átlagos mérete kisebb, sűrűségük pedig nagyobb, mint a 6.8.a ábrán. Ez a megfigyelés egyértelműen jelzi, hogy a hosszabb őrlési idő alkalmazásával az adalék jobb diszperziója érhető el. A nagyobb nagyítású kép alapján (6.8.d ábra) ismét megbizonyosodhatunk, hogy a sötétebb tartományok titanát nanocsöveket tartalmaznak, ugyanakkor azt is érdemes megjegyezni, hogy a hosszabb őrlés következtében az amorf tartományok hányada megnőtt. A megmaradt nanocsövek jelentősen eltérő morfológiát mutatnak a 6.8.b ábrán látottakhoz képest: rövidebb, deformált nanocsövek figyelhetők meg 3 óra őrlés után, szemben a MgTN\_0.5h\_N3 minta viszonylag ép és egyenes nanocső szakaszaival.

### 6.3. Hidrogén abszorpció vizsgálata

A 6.9. ábrán a különböző adalékokat tartalmazó korongok ( $N = 3$ ) abszorpció során mért kinetika görbéi láthatók. A  $\text{TiO}_2$ -ot tartalmazó minta által felvett hidrogénmennyiség megközelíti a 4,5 tömeg%-ot 4500 s abszorpciót követően. A titanát nanocsöveket tartalmazó minták esetén jelentősen eltérő kinetikát tapasztalunk: a MgTN\_0.5h\_N3 korong meglehetősen gyenge hidrogén abszorpciós tulajdonságokat mutat (mind kinetika, mind kapacitás tekintetében). Ugyanakkor, ha a nanocsöveket hosszabb ideig őrljük a Mg porhoz (MgTN\_3h\_N3), akkor a hidrogén felvétel sebessége, valamint a felvett hidrogén mennyisége (4,7 tömeg%) meghaladja a  $\text{TiO}_2$ -dal katalizált minta hasonló paramétereit. Ez a megfigyelés kiválóan mutatja, hogy megfelelő mintaelőállítási eljárás mellett a titanát nanocsövek képesek a Mg hidrogéntárolási tulajdonságait javítani.

A titanát nanocsöveket tartalmazó minták H-szorpciós tulajdonságai közötti jelentős eltérést a fentebb bemutatott röntgendiffrakciós vizsgálat alapján nem lehet pusztán mikroszerkezeti különbségekre visszavezetni. A CMWP analízis ugyanis megmutatta, hogy a két minta meglehetősen hasonló krisztallitmérettel, valamint diszlokációsűrűséggel rendelkezik (ld.: 6.7.a és 6.7.c ábrák). Hasonlóképpen, a textúrában megfigyelt eltérés (ld.: 6.1. táblázat) is önmagában túlságosan kismértékű ahhoz, hogy ennyire különböző abszorpciós tulajdonságokat eredményezzen. Ezzel szemben a TEM vizsgálatok már számottevő eltéréseket mutattak a titanát nanocsövek morfológiájában, illetve eloszlásában (ld.: 6.8. ábra). Ez alapján arra következtethetünk, hogy a nanocső adalék megfelelő

diszperziója, mely hosszabb idejű golyósórlás során alakul ki, kiemelt fontosságú a hidrogén abszorpció szempontjából. A MgTN\_3h\_N3 korong jobb kinetikájában az is szerepet játszhat, hogy a nanocsövek ebben a mintában jelentősen deformáltak, a hibahelyek pedig a hidrogénnel való kölcsönhatásban játszanak szerepet, ahogy arra szén-nanocsövek esetén már rámutattak [Skripnyuk].



**6.9. ábra:** Abszorpciós kinetika görbék különböző adalékok mellett,  $N = 3$  csavarást követően.

## 6.4. Összefoglalás

Golyósórlás és nagynyomású csavarás kombinált alkalmazása útján titanát nanocsővel adalékolt Mg mintákat állítottam elő. A nagynyomású csavarás hatására az átlagos krisztallitméret és az átlagos négyzetes disztorzió is csökkenő tendenciát mutat, emellett a (002) textúra kialakulása is megfigyelhető. A csavart ( $N = 3$ ) mintákon végzett röntgendiffrakciós analízis (CMWP) alapján a krisztallitméret, valamint a diszlokáció sűrűség tekintetében nem tapasztalhatók jelentős változások a korongok sugara mentén. A transzmissziós elektronmikroszkópia alapján látható, hogy hosszabb időtartamú golyósórlás használatával a nanocső katalizátor jelentősen jobb diszperziója érhető el. A hidrogén abszorpciós vizsgálatok megmutatták, hogy ennek számottevő szerepe van hidrogéntárolási tulajdonságok szempontjából, ugyanis az adalék jobb diszperziójának, valamint a deformáció során kialakult morfológiájának köszönhetően a felvett hidrogén mennyisége jelentősen nőtt.

## Irodalomjegyzék

- Abdalla A.M., Hossain S., Nisfindy O.B., Azad A.T., Dawood M., Azad A.K., *Energy Conversion and Management*, 165 (2018) 602-627.
- Abe J.O., Popoola A.P.I., Ajenifuja E., Popoola O.M., *Int. J. of Hydrogen Energy*, 44 (2019) 15072-15086.
- Aguey-Zinsou K-F., Ares-Fernandez J-R., Kalssen T., Bormann R., *Int. J. of Hydrogen Energy*, 32 (2007) 2400-2407.
- Aguey-Zinsou K-F., Ares-Fernandez J-R., *Energy and Environmental Science*, 3 (2010) 497-676.
- Alstom: <https://www.alstom.com/coradia-ilint-worlds-1st-hydrogen-powered-train>
- Aminorroaya S., Liu H.K., Cho Y., Dhale A., *Int. J. of Hydrogen Energy*, 35 (2010) 4144-4153.
- Amirkhiz B.S., Danaie M., Mitlin D., *Nanotechnology*, 20 (2009) 204016.
- Amirkhiz B.S., Danaie M., Barnes M., Simard B., Mitlin D., *J. Phys. Chem. C*, 114 (2010) 3265-3275.
- Anikina E.Y., Verbetsky V.N., *J. Alloys Compd.*, 446-447 (2007) 443-446.
- Antisari M.V., Aurora A., Gattia D.M., Montone A., *Scripta Materialia*, 61 (2009) 1064-1067.
- Avrami M., *Journal of Chemical Physics*, 8 (1940) 212-224.
- Barkhordarian G., Klassen T., Bormann R., *Scripta Materialia*, 49 (2003) 213-217.
- Barkhordarian G., Klassen T., Bormann R., *J. Alloys Compd.*, 407 (2006) 249-255.
- Barkhordarian G., Klassen T., Bormann R., *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 11020-11024.
- Borgschulte A., Gremaud R., *Physical Review B*, 094106 (2008).
- Broseghini M., Gelisio L., D’Incau L., Azanza Ricardo C.L., Pugno N.M., Scardi P., *Journal of the European Ceramic Society*, 36 (2016) 2205-2212.
- Brown T., Schell L.S., Stephens-Romeo S., Samuelsen S., *Int. J. of Hydrogen Energy*, 38 (2013) 3846-3857.
- Cai W., Zhou X., Xia L., Jiang K., Peng S., Long X., Liang J., *J. Phys. Chem. C*, 119 (2015) 25282-25290.
- Cermák J., Král L., David B., *Intermetallics*, 16 (2008) 508-517.
- Chaise A., de Rango P., Marty P., Fruchart D., *Int. J. of Hydrogen Energy*, 35 (2010) 6311-6322.

- Chen B-H., Kuo C-H., Ku J-R., Yan P-S., Huang C-J., Jeng M-S., Tsau F-H., *J. Alloys Compd.*, 568 (2013) 78-83.
- Cho Y.H., Aminorroaya S., Liu H.K., Dahle A.K., *Int. J. of Hydrogen Energy*, 36 (2011) 4984-4992.
- Chuang Y-S., Hwang S-J., *J. Alloys Compd.*, 656 (2016) 835-842.
- Cipriani G., Dio V.D., Genduso F., Cascia D.L., Liga R., Miceli R., Galluzzo G.R., *Int. J. of Hydrogen Energy*, 39 (2014) 8482-8494.
- Crivello J-C., Dam B., Denys R.V., Dornheim M., Grant D.M., Hout J., Jensen T.R., de Jongh P., Latroche M., Milanese C., Milcius D., Walker G.S., Webb C.J., Zlotea C., Yartys V.A., *Applied Physics A*, 122 (2016) 97.
- Croston D.L., Grant D.M., Walker D.S., *J. Alloys Compd.*, 492 (2010) 251-258.
- Cui N., Luo J.L., Chuang K.T., *J. Electroanal. Chem.*, 503 (2001) 92-98.
- Dhaou H., Askri F., Ben Salah M., Jemni A., Ben Nasrallah S., Lamloumi J., *Int. J. of Hydrogen Energy*, 32 (2007) 576-587.
- DOE: <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/doe-technical-targets-onboard-hydrogen-storage-light-duty-vehicles>
- Edalati K., Matsuda J., Yanagida A., Akiba E., Horita Z., *Int. J. of Hydrogen Energy*, 39 (2014) 15589-15594.
- Edalati K., Shao H., Emami H., Iwaoka H., Akiba E., Horita Z., *Int. J. of Hydrogen Energy*, 41 (2016) 8917-8924.
- Edalati K., Akiba E., Horita Z., *Sci. and Techn. of Adv. Mat.*, 19 (2018) 185-193.
- El-Eskandarany M.S., Shaban E., Al-Shemmiri A., *Int. J. of Hydrogen Energy*, 39 (2014) 21097-21106.
- El-Eskandarany M.S., Bayan M., Al-Ajmi F., *Int. J. of Hydrogen Energy*, 44 (2019) 16852-16861.
- Estrin Y., Vinogradov A., *Acta Materialia*, 61 (2013) 782-817.
- Fátay D., Révész Á., Spassov T., *J. Alloys Compd.*, 399 (2005) 237-241.
- Floriano R., Deledda S., Hauback B.C., Leiva D.R., Botta W.J., *Int. J. of Hydrogen Energy*, 42 (2017) 6810-6819.
- Friedrichs O., Sánchez-López J.C., López-Cartes C., Dornheim M., Klassen T., Bormann R., Fernández A., *Applied Surface Science*, 252 (2006) 2334-2345.
- Friedrichs O., Klassen T., Sánchez-López J.C., Bormann R., Fernández A., *Scripta Materialia*, 54 (2006) 1293-1297.

Friedrichs O., Aguey-Zinsou F., Ares Fernández J.R., Sánchez-López J.C., Justo A., Klassen T., Bormann R., Fernández A., *Acta Materialia*, 54 (2006) 105-110.

Fuster V., Castro F.J., Troiani H., Urretavizcaya G., *Int. J. of Hydrogen Energy*, 36 (2011) 9051-9061.

Garrier S., Chaise A., de Rango P., Marty P., Delhomme B., Fruchart D., Miraglia S., *Int. J. of Hydrogen Energy*, 36 (2011) 9719-9726.

Gattia D.M., Montone A., Pasquini L., *Int. J. of Hydrogen Energy*, 38 (2013) 1918-1924.

Gavra Z., Mintz H.M., Kimmel G., Hadari Z., *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 3595-3597.

Gleiter H., *Prog. Mat. Sci.*, 33 (1989) 223-315.

González Fernández I., Meyer G.O., Gennari F.C., *J. Alloys Compd.*, 464 (2008) 111-117.

Gosalawit-Utke R., Thiangviriyaya S., Javadian P., Laipple D., Pistidda C., Bergemann N., Horstmann C., Jensen T.R., Klassen T., Dornheim M., *Int. J. of Hydrogen Energy*, 39 (2014) 15614-15626.

Grill A., Horky J., Panigrahi A., Krexner G., Zehetbauer M., *Int. J. of Hydrogen Energy*, 40 (2015) 17144-17152.

Grosdidier T., Fundenberger J.J., Zou J.X., Pan Y.C., Zeng X.Q., *Int. J. of Hydrogen Energy*, 40 (2015) 16985-16991.

Gurz M., Baltacioglu E., Hames Y., Kaya K., *Int. J. of Hydrogen Energy*, 42 (2017) 23334-23346.

Guzmán D., Ordonez S., Fernández J.F., Sánchez C., Serafini D., Rojas P.A., Aguilar C., *Int. J. of Hydrogen Energy*, 34 (2009) 5429-5438.

Hadjixenophontos E., Roussel M., Sato T., Weigel A., Stender P., Orimo S., Schmitz G., *Int. J. of Hydrogen Energy*, 42 (2017) 22411-22416.

Han Y-J., Park S-J., *Applied Surface Science*, 415 (2017) 85-89.

Hongo T., Edalati K., Iwaoka H., Arita M., Matsuda J., Akiba E., Horita Z., *Materials Science and Engineering A*, 618 (2014) 1-8.

Hongo T., Edalati K., Arita M., Matsuda J., Akiba E., Horita Z., *Acta Materialia*, 92 (2015) 46-54.

Hou X., Hu R., Zhang T., Kou H., Song W., Li J., *Int. J. of Hydrogen Energy*, 39 (2014) 19672-19681.

Hou X., Hu R., Zhang T., Kou H., Li J., *Journal of Power Sources*, 306 (2016) 437-447.

Huang S-J., Chiu C., Chou T-J., Rabkin E., *Int. J. of Hydrogen Energy*, 43 (2018) 4371-4380.

Hull D., Bacon D.J., *Introduction to dislocations*, 5th Edition, Butterworth-Heinemann, Elsevier, 2011.

Huot J., Ravnsbaek D.B., Zhang J., Cuevas F., Latroch M., Jensen T.R., *Progress in Materials Science*, 58 (2013) 30-75.

IEA (International Energy Agency), Key World Energy Statistics 2017.

Jain I.P., Lal C., Jain A., *Int. J. of Hydrogen Energy*, 35 (2010) 5133-5144.

Jain I.P., Jain P., Jain A., *J. Alloys Compd.*, 503 (2010) 303-339.

Jardim P.M., da Conceicao M.O.T., Brum M.C., dos Dantos D.S., *J. Alloys Compd.*, 615 (2014) S711-S714.

Jorge Jr.A.M., Porkofiev E., Lima G.F., Rauch E., Veron M., Botta W.J., Kawasaki M., Langdon T.G., *Int. J. of Hydrogen Energy*, 38 (2013) 8306-8312.

Jorge Jr.A.M., Lima G.F., Triques M.R.M., Botta W.J., Kiminami C.S., Nogueira R.P., Yavari A.R., Langdon T.G., *Int. J. of Hydrogen Energy*, 39 (2014) 3810-3821.

Jurczyk M., Okonska I., Iwasieczko W., Jankowska E., Drulis H., *J. Alloys Compd.*, 21 (2007) 316-320.

Kadri A., Jia Y., Chen Z., Yao X., *Materials*, 8 (2015) 3491-3507.

Khafidz N.Z.A.K., Yaakob Z., Lim K.L., Timmiati S.N., *Int. J. of Hydrogen Energy*, 41 (2016) 13131-13151.

Kissinger H.E., *Anal. Chem.*, 29 (1957) 1702-1706.

Krystian M., Zehetbauer M.J., Kropik H., Mingler B., Krexner G., *J. Alloys Compd.*, 509S (2011) S449-S455.

Kubas G.J., *Science*, 314 (2006) 1096-1097.

Kuklin A.V., Kuzubov A.A., Krasnov P.O., Lykhin A.O., Tikhonova L.V., *J. Alloys Compd.*, 609 (2014) 93-99.

Kumar S., Tiwari G.P., Krishnamurthy N., *J. Alloys Compd.*, 645 (2015) S252-S256.

Kumar S., Kain V., Kojima Y., *Int. J. of Hydrogen Energy*, 42 (2017) 15299-15307.

Kusadome Y., Ikeda K., Nakamori Y., Omiro S., Horita Z., *Scripta Materialia*, 57 (2007) 751-753.

Lee S-Y., Rhee K.Y., Nahm S-H., Park S-J., *Journal of Solid State Chemistry*, 210 (2014) 256-260.

Lilló-Ródenas M.A., Guo Z.X., Aguey-Zinsou K.F., Cazorla- Amorós D., Linares-Solano A., *Carbon*, 46 (2008) 126-137.

Linag G., Hout J., Boily S., Neste A.V., Schulz R., *J. Alloys Compd.*, 291 (1999) 295-299.

Lima G.F., Triques M.R.M., Kiminami C.S., Botta W.J., Roche V., Jorge Jr.A.M., *Int. J. of Hydrogen Energy*, 41 (2016) 23092-23098.



- Lototskyy M., Sibanyoni J.M., Denys R.V., Williams M., Pollet B.G., Yartys V.A., *Carbon*, 57 (2013) 146-160.
- Lototskyy M., Yartys V.A., *J. Alloys Compd.*, 645 (2015) S365-S373.
- Lu C., Zou J., Shi X., Zeng X., Ding W., *Int. J. of Hydrogen Energy*, 42 (2017) 2239-2247.
- Lutterotti L., MAUD – Materials Analysis Using Diffraction. <http://maud.radiographema.eu>.
- Lutterotti L., Gialanella S., *Acta Materialia*, 46 (1998) 101-110.
- Mel'gunov M.S., Fenelonov V.B., Mel'gunova E.A., Bedilo A.F., Klabunde A.J., *J. Phys. Chem. B*, 107 (2003) 2427-2434.
- Mellouli S., Abhilash E., Askri F., Nasrallah S.B., *Applied Thermal Eng.*, 102 (2016) 1185-1196.
- Meng L., Improved hydrogen sorption kinetics in wet ball milled Mg hydrides, Forschungszentrum Jülich GmbH, 2011.
- Mintz M.H., Zeiri Y., *J. Alloys Compd.*, 216 (1994) 159-175.
- Miwa K., Ohba N., Towata S., *Physical Review B*, 69 (2004) 245120.
- Molinari A., D'Amico F., Calizzi M., Zheng Y., Boelsma C., Mooij L., Lei Y., Hahn H., Dam B., Pasquini L., *Int. J. of Hydrogen Energy*, 41 (2016) 9841-9851.
- Musyoka N.M., Ren J., Langmi H.W., North B.C., Mathe M., Bessarabov D., *J. Alloys Compd.*, 724 (2017) 450-455.
- Nielsen T.K., Jensen T.R., *Int. J. of Hydrogen Energy*, 37 (2012) 13409-13416.
- Nishimura C., Komaki M., Amano M., *J. Alloys Compd.*, 293-295 (1999) 329-33.
- Nobuhara K., Kasai H., Dino W.A., Nakanishi H., *Surface Science*, 566-568 (2004) 703-707.
- Oelerich W., Klassen T., Bormann R., *J. Alloys Compd.*, 315 (2001) 237-242.
- O'Malley K., Ordaz G., Adams J., Randolph K., Ahn C.C., Statson N.T., *J. Alloys Compd.*, 645 (2015) S419-S422.
- Panda S., Fundenberger J-J., Zhao Y., Zou J., Toth L.S., Grosdidier T., *Int. J. of Hydrogen Energy*, 42 (2017) 22438-22448.
- Panholzer M., Obermayer M., Bergmair I., Hingerl K., *Int. J. of Hydrogen Energy*, 40 (2015) 5683-5688.
- Park M., Shim J-H., Lee Y-S., Im Y.H., Cho Y.W., *J. Alloys Compd.*, 575 (2013) 393-398.
- Pasquini L., Callini E., Piscopiello E., Montone A., Vittori Antisari M., Bonetti E., *Applied Physics Letters*, 94 (2009) 041918.
- Pasquini L., Callini E., Brighi M., Boscherini F., Montone A., Jensen T.R., Maurizio C., Antisari M.V., Bonetti E., *J. Nanopart. Res.*, 13 (2011) 5727-5737.

- Pasquini L., Sacchi M., Brighi M., Boelsma C., Bals S., Perkisas T., Dam B., *Int. J. of Hydrogen Energy*, 39 (2014) 2115-2123.
- Peighambardoust S.J., Rowshanzamir S., Amjadi M., *Int. J. of Hydrogen Energy*, 35 (2010) 9349-9384.
- Pohlmann C., Kieback B., Röntzsch L., *Int. J. of Hydrogen Energy*, 39 (2014) 8331-8339.
- Polanski M., Bystrzycki J., Plocinski T., *Int. J. of Hydrogen Energy*, 33 (2008) 1859-1867.
- Polanski M., Bystrzycki J., *J. Alloys Compd.*, 486 (2009) 697-701.
- Polanski M., Nielsen T.K., Cerenius Y., Bystrzycki J., Jensen T.R., *Int. J. of Hydrogen Energy*, 35 (2010) 3578-3582.
- Polanski M., Nielsen T.K., Kuncce I., Norek M., Plocinski T., Jaroszewicz L.R., Gundlach C., Jensen T.R., Bystrzycki J., *Int. J. of Hydrogen Energy*, 38 (2013) 4003-4010.
- Popilevsky L., Skripnyuk V.M., Beregovsky M., Sezen M., Amouyal Y., Rabkin E., *Int. J. of Hydrogen Energy*, 41 (2016) 14461-14474.
- Pozzo M., Alfé D., *Int. J. of Hydrogen Energy*, 34 (2009) 1922-1930.
- Pukazhselvan D., Bdikin I., Perez J., Carbó-Argibay E., Antunes I., Stroppa D.G., Fagg D.P., *Int. J. of Hydrogen Energy*, 41 (2016) 2677-2688.
- Pukazhselvan D., Nasani N., Sandhya K.S., Singh B., Bdikin I., Koga N., Fagg D.P., *Applied Surface Science*, 420 (2017) 740-745.
- Purewal J.J., Liu D., Yang J., Sudik A., Siegel D.J., Maurer S., Müller U., *Int. J. of Hydrogen Energy*, 37 (2012) 2723-2727.
- Pyle D.S., Gray E. MacA., Webb C.J., *Int. J. of Hydrogen Energy*, 41 (2016) 19098-19113.
- Radnóczy Gy., A transzmissziós elektronmikroszkópia és elektrondiffrakció alapjai, Egyetemi jegyzet, KLTE, Debrecen, 1994.
- Reilly J.J., Wiswall R.H., *Inorganic Chemistry*, 7 (1968) 11.
- Ren J., Musyoka N.M., Langmi H.W., Segakweng T., North B.C., Mathe M., Kang X., *Int. J. of Hydrogen Energy*, 39 (2014) 12018-12023.
- Ren J., Musyoka N.M., Langmi H.W., Mathe M., Liao S., *Int. J. of Hydrogen Energy*, 42 (2017) 289-311.
- Révész Á., Fátay D., Spassov T., *Journal of Materials Research*, 22 (2007) 3144-3151.
- Révész Á., Fátay D., Spassov T., *J. Alloys Compd.*, 434-435 (2007) 725-728.
- Révész Á., *Japanese Journal of Appl. Phys.*, 48 (2009) 076511.
- Révész Á., Kánya Zs., Verebélyi T., Szabó P.J., Zhilyaev A.P., Spassov T., *J. Alloys Compd.*, 504 (2010) 83-88.
- Révész Á., Fátay D., *Journal of Power Sources*, 195 (2010) 6997-7002.

- Ribárik G., Gubicza J., Ungár T., *Mat. Sci. Eng. A*, 387-389 (2004) 343-347.
- Rongeat C., Llamas-Jansa I., Doppiu S., Deledda S., Borgschulte A., Schultz L., Gutfleisch O., *J. Phys. Chem. B*, 111 (2007) 13301-13306.
- Rossetti I., Ramis G., Gallo A., Michele A.D., *Int. J. of Hydrogen Energy*, 29 (2015) 7609-7616.
- Rusman N.A.A., Dahari M., *Int. J. of Hydrogen Energy*, 41 (2016) 12108-12126.
- Skryabina N., Aptukov V., de Rango P., Fruchart D., *Int. J. of Hydrogen Energy*, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.11.157>.
- Schlapbach L., Züttel A., *Nature*, 414 (2001) 353-358.
- Schwarz R.B., Khachatryan A.G., *Physical Review Letters*, 74 (1995) 2523-2526.
- Shahi R.R., Bhatnagar A., Pandey S.K., Dixit V., Srivastava O.N., *Int. J. of Hydrogen Energy*, 39 (2014) 14255-14261.
- Shevlin S.A., Guo Z.X., *Journal of Physical Chemistry C*, 117 (2013) 10883-10891.
- Shao H., Xin G., Zheng J., Li X., Akiba E., *Nano Energy*, 1 (2012) 590-601.
- Simchi H., Kafrou A., Simchi A., *Int. J. of Hydrogen Energy*, 34 (2009) 7724-7730.
- Skripnyuk V.M., Rabkin E., Bendersky L.A., Margez A., Carreno-Morelli E., Estrin Y., *Int. J. of Hydrogen Energy*, 35 (2010) 5471-5478.
- Solomin E., Kirpichnikova I., Amerkhanov R., Korobotov D., Lutovats M., Martyanov A., *Int. J. of Hydrogen Energy*, 44 (2019) 3433-3449.
- Soyama J., Triques M.R.M., Leiva D.R., Jorge Jr.A.M., Silva E.P., Pinto H.C., Bolfarini C., Kiminami C.S., Botta W.J., *Int. J. of Hydrogen Energy*, 41 (2016) 4177-4184.
- Ströbel R., Garche J., Moseley P.T., Jörissen L., Wolf G., *Journal of Power Sources*, 159 (2006) 781-801.
- Su W., Zhu Y., Zhang J., Liu Y., Yang Y., Mao Q., Li L., *Journal of Alloys and Compounds*, 669 (2016) 8-18.
- Tan X., Zahiri B., Holt C.M.B., Kubis A., Mitlin D., *Acta Materialia*, 60 (2012) 5646-5661.
- Toyota: <https://www.toyota-europe.com/new-cars/mirai/>
- Tran X.Q., McDonald S.D, Gu Q., Tan X.F., Nogita K., *Int. J. of Hydrogen Energy*, 42 (2017) 6851-6861.
- Turner J.A., Williams M.C., Rajeshwar K., *The Electrochemical Society Interface*, Fall 2004.
- Uchida H.T., Wagner S., Hamm M., Kürschner J., Kirchheim R., Hjörvarsson B., Pundt A., *Acta Materialia*, 85 (2015) 279-289.
- Valiev R.Z., Isamgaliev R.K., Alexandrov I.V., *Progress in Materials Science*, 45 (2000) 103-189.

- Varin R.A., Czujko T., Wronski Z., *Nanotechnology*, 17 (2006) 3856-3865.
- Varin R.A., Czujko T., Wronski Z.S., *Nanomaterials for Solid State Hydrogen Storage*, Springer Science, New York, 2009.
- Verón M.G., Troinai H., Gennari F.C., *Carbon*, 49 (2011) 2413-2423.
- Verón M.G., Condó A.M., Gennari F.C., *Int. J. of Hydrogen Energy*, 38 (2013) 973-981.
- Vincent S.D., Huot J., *Journal of Alloys and Compounds*, 509 (2011) L175-L179.
- Vujasin R., Novakovic J.G., Novakovic N., Giusepponi S., Celino M., *J. Alloys Compd.*, 696 (2017) 548-559.
- Wan X., Markmaitree T., Osborn W., Shaw L.L., *Journal of Physical Chemistry C*, 112 (2008) 18232-18243.
- Wang L., Yang R.T., *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 52 (2010) 411-461.
- Wang L., Rawal A., Quadir M.Z., Aguey-Zinsou K-F., *Int. J. of Hydrogen Energy*, 42 (2017) 14144-14253.
- Wang L., Jiang J., Ma A., Li Y., Song D., *Metals*, 7 (2017) 324.
- Wang Y., Zhang Q., Wang Y., Jiao L., Yuan H., *J. Alloys Compd.*, 645 (2015) S509-S512.
- Wang Y.T., Wan C.B., Meng X.H., Ju X., *J. Alloys Compd.*, 645 (2015) S112-S116.
- Webb C.J., *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 84 (2015) 96-106.
- Wei L-T., Pan X-Z., Wu D-H., Wang H-C., Shao L., Zheng J., Tang B-Y., *Computational Materials Science*, 103 (2015) 45-51.
- Wong C.L., Tan Y.N., Mohamed A.R., *J. of Environ. Manage.*, 92 (2011) 1669-1680.
- Wu X., Jiang Q.-Z., Ma Z.-F., Fu M., Shangguan W.-F., *Solid State Communications*, 136 (2005) 513-517.
- Wu C.Z., Wang P., Yao X., Liu C., Chen D.M., Lu G.Q., Cheng H.M., *J. Alloys Compd.*, 414 (2006) 259-264.
- Wu G., Zhang J., Wu Y., Li Q., Chou K., Bao X., *Journal of Alloys and Compounds*, 480 (2009) 788-793.
- Xie L., Li J., Zhang T., Kou H., *Int. J. of Hydrogen Energy*, 41 (2016) 5716-5724.
- Yang J., Sudik A., Wolverton C., Siegel D.J., *Chemical Society Reviews*, 39 (2010) 656-675.
- Yao X., Wu C., Du A., Lu G.Q., Cheng H., Smith S.C., Zou J., He Y., *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 11697-11703.
- Yao X., Wu C., Du A., Zou J., Zhu Z., Wang P., Cheng H., Smith S., Lu G., *Journal of American Chemical Society*, 129 (2007) 15650-15654.
- Yao X., Zhu Z.H., Cheng H.M., Lu G.Q., *J. Mater. Res.*, 23 (2008) 336-340.
- Yu H., Bennici S., Auroux A., *Int. J. of Hydrogen Energy*, 39 (2014) 11633-11641.

- Zeng K., Klassen T., Oelerich W., Bormann R., *J. Alloys Compd.*, 283 (1999) 213-224.
- Zhang J., Fisher T.S., Ramachandran P.V., Gore J.P., Mudawar I., *Journal of Heat Transfer*, 127 (2005) 1391-1399.
- Zhang J. Y.C. Zhou, Z.S. Ma, L.Q. Sun, P. Peng, *Int. J. of Hydrogen Energy*, 38 (2013) 3661-3669.
- Zhang J., Qu H., Yan S., Wu G., Yu X.F., Peng P., *J. Alloys Compd.*, 694 (2017) 687-693.
- Zhilyaev A.P., Langdon T.G., *Progress in Materials Science*, 53 (2008) 893-979.
- Zhu J., Cheng J., Dailly A., Cai M., Beckner M., Shen P.K., *Int. J. of Hydrogen Energy*, 39 (2014) 14843-14850.
- Zou J., Long S., Chen X., Zeng X., Ding W., *Int. J. of Hydrogen Energy*, 40 (2015) 1820-1828.
- Züttel A., *Materials Today*, 6 (2003) 24-33.

#### ***Az értekezés alapjául szolgáló publikációk***

- [S1] Gajdics M., Calizzi M., Pasquini L., Schafler E., Révész Á., *Int. J. of Hydrogen Energy*, 41 (2016) 9803-9809.
- [S2] Révész Á., Gajdics M., Schafler E., Calizzi M., Pasquini L., *J. Alloys Compd.*, 702 (2017) 84-91.
- [S3] Gajdics M., Spassov T., Kovács Kis V., Schafler E., Révész Á., *Int. J. of Hydrogen Energy*, 2019, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.06.165>.
- [S4] Révész Á., Spassov T., Kovács Kis V., Schafler E., Gajdics M., *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2020, doi:10.1166/jnn.2020.17871.
- [S5] Gajdics M., Spassov T., Kovács Kis V., Béke F., Novák Z., Schafler E., Révész Á., beküldve: *Energies*, 2019.

#### **Egyéb, az értekezés témájában megjelent saját publikáció**

- [E1] Révész Á., Gajdics M., *Fizikai Szemle*, 69/3 (2019) 84-89.
- [E2] Révész Á., Gajdics M., Varga L.K., Spassov T., *Advances in Science and Technology*, 93 (2014) 112-117.
- [E3] Révész Á., Gajdics M., Spassov T., *Int. J. of Hydrogen Energy*, 38 (2013) 8342-8349.
- [E4] Révész Á., Gajdics M., Varga L.K., Krállics Gy., Péter L., Spassov T., *Int. J. of Hydrogen Energy*, 39 (2014) 9911-9917.
- [E5] Révész Á., Gajdics M., *Materials Science Forum*, 885 (2017) 67-73.



## Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretném megköszönni témavezetőmnek, Dr. Révész Ádámnak a doktori tanulmányaim, valamint az értekezés elkészítése során nyújtott tanácsait és iránymutatását.

Köszönetet mondok Prof. Tony Spassovnak a hidrogén szorpciós kísérletek elvégzésében nyújtott segítségéért.

Hálával tartozok Dr. Kovács Kis Viktóriának a transzmissziós elektronmikroszkópos, Varga Gábornak pedig a pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatok során nyújtott segítségéért.

Köszönettel tartozok Dr. Luca Pasquini-nek, illetve Marco Calizzi-nek a bolognai egyetemen végzett méréseim során nyújtott segítségükért.

Köszönetet mondok Ö. Kovács Alajosnak, hogy segítségemre volt a DSC és TG mérések elkészítésében nyújtott segítségéért.

Hálával tartozok Dr. Novák Zoltánnak, illetve Béke Ferencnek a titanát nanocsövek elkészítésében nyújtott segítségükért.

Köszönet Krannauer Tamásnak, hogy segített a glovebox megjavításában.

Köszönet Dr. Varga Lajosnak, hogy rendelkezésemre bocsájtotta a présgépet, valamint Dr. Erhard Schaffler-nek, hogy lehetővé tette a bécsi egyetem HPT berendezésének használatát.





# Hidrogéntárolás nagyképlékeny deformációval előállított nanokristályos Mg-alapú ötvözetekben és kompozitokban

Gajdics Marcell

## Összefoglaló

A hidrogén energiaszektorban való felhasználása jelentős potenciált rejt magában, azonban széleskörű elterjedésének egyik legnagyobb akadálya a hidrogén tárolásának nehézsége. Doktori értekezésemben különböző nagyképlékeny deformációs eljárással előállított Mg ötvözetek, illetve kompozitok mikroszerkezete, illetve hidrogéntárolása közti kapcsolatokat vizsgálom.

Golyósórlés és nagynyomású csavarás kombinált alkalmazásával előállított Mg-Ni ötvözet mikroszerkezeti és mikroszkópi analízise alapján láthattuk, hogy a deformációs eljárás hatására kialakult nanoszerkezet, valamint mikronsálájú szerkezet megmarad több adszorpciós-deszorpciós ciklust követően is. Megfigyeltük, hogy a hidrogén felvétel, illetve leadás kétlépcsős folyamat, továbbá meghatároztuk ezen reakciók során fellépő entalpiaváltozást. A hidrogén leadás kezdőhőmérsékletének megváltozásából arra következtethettünk, hogy a deszorpció során a diffúzió egyre nagyobb szerephez jut.

Megmutattuk, hogy a nagynyomású csavarás markáns (002) textúra megjelenését vonja maga után Mg-alapú kompozitokban, mely pozitív hatással van a hidrogén deszorpció kinetikájára. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, illetve szén nanocső katalizátorok együttes alkalmazásával a hidrogéntárolási tulajdonságok tovább javíthatók. Vizsgáltam a különböző deformációs módszerek alkalmazása során a szén nanocsövek morfológiájában bekövetkező változásokat és ezek hidrogéntárolásra gyakorolt hatását. A megfigyelések alapján azt a megállapítást tehetjük, hogy a mintaelőállítási paraméterek megfelelő megválasztása nagy hatással van a nanocsövek diszperziójára, illetve morfológiájára, ami a hidrogéntárolási tulajdonságokat is nagymértékben befolyásolja.

Golyósórlés és nagynyomású csavarás segítségével állítottam elő titanát nanocsövekkel adalékolt Mg mintákat. A mikroszkópos és hidrogéntárolási vizsgálatok alapján arra a megállapításra jutottunk, hogy a titanát nanocsövek képesek a Mg hidrogéntárolási tulajdonságainak javítására, azonban hatékonyságuk jelentősen függ az alkalmazott golyósórlési eljárástól.



# **Hydrogen storage in nanocrystalline Mg-based alloys and composites prepared by severe plastic deformation methods**

Marcell Gajdics

## **Summary**

Hydrogen is a promising energy carrier, however its widespread application is mainly hindered by the problems associated with the difficulty of the storage of hydrogen. In my dissertation I study the relationship between the microstructure and hydrogen storage of different alloys and composites prepared by severe plastic deformation methods.

Microstructural and microscopic investigation of Mg-Ni alloy prepared by the combined method of high-energy ball milling and high-pressure torsion showed that the nanostructure and the micron-scale structure of the material is preserved during several absorption-desorption cycles. It was revealed that the hydrogenation and dehydrogenation are two-step processes, the enthalpy changes corresponding to these reactions were calculated. The onset temperature of the hydrogen release showed a decreasing tendency, which indicates that the diffusion becomes increasingly dominant during desorption.

The high-pressure torsion processing of Mg-based composites resulted in the appearance of (002) texture, which has a positive influence on the hydrogen desorption kinetics. Simultaneous use of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and carbon nanotube additive can enhance the hydrogen sorption properties of the material. The effect of the deformation methods on the morphology of the carbon nanotubes and its influence on the hydrogen storage were evaluated. It was determined that the sample preparation conditions have a significant impact on the dispersion and morphology of the nanotubes and as a result on the hydrogen storage properties as well.

High-energy ball milling and high-pressure torsion were used to prepare titanate nanotube containing Mg samples. The microscopic and hydrogen storage investigations showed that the titanate nanotubes can be effective catalysts to improve the storage properties of Mg, however their efficiency greatly depend on the applied ball milling parameters.

## ADATLAP

### a doktori értekezés nyilvánosságra hozatalához\*

#### I. A doktori értekezés adatai

A szerző neve: ...Gajdics Marcell.....

MTMT-azonosító: ... 10058412.....

A doktori értekezés címe és alcíme: ... Hidrogéntárolás nagyképlékeny deformációval előállított nanokristályos Mg-alapú ötvözetekben és kompozitokban.....

DOI-azonosító: ... 10.15476/ELTE.2019.284.....

A doktori iskola neve: ...Fizika Doktori Iskola.....

A doktori iskolán belüli doktori program neve: Anyagtudomány és szilárdtestfizika program...

A témavezető neve és tudományos fokozata: ...Dr. Révész Ádám, PhD.habil. ....

A témavezető munkahelye: ...ELTE, Anyagfizikai tanszék.....

#### II. Nyilatkozatok

##### 1. A doktori értekezés szerzőjeként

a) hozzájárulok, hogy a doktori fokozat megszerzését követően a doktori értekezésem és a tézisek nyilvánosságra kerüljenek az ELTE Digitális Intézményi Tudástárban. Felhatalmazom a Természettudományi kar Dékáni Hivatali Doktori, Habilitációs és Nemzetközi Ügyek Csoportjának ügyintézőjét, hogy az értekezést és a téziseket feltöltse az ELTE Digitális Intézményi Tudástárba, és ennek során kitöltse a feltöltéshez szükséges nyilatkozatokat.

b) kérem, hogy a mellékelt kérelemben részletezett szabadalmi, illetőleg oltalmi bejelentés közzétételéig a doktori értekezést ne bocsássák nyilvánosságra az Egyetemi Könyvtárban és az ELTE Digitális Intézményi Tudástárban;

c) kérem, hogy a nemzetbiztonsági okból minősített adatot tartalmazó doktori értekezést a minősítés (dátum)-ig tartó időtartama alatt ne bocsássák nyilvánosságra az Egyetemi Könyvtárban és az ELTE Digitális Intézményi Tudástárban;

d) kérem, hogy a mű kiadására vonatkozó mellékelt kiadó szerződésre tekintettel a doktori értekezést a könyv megjelenéséig ne bocsássák nyilvánosságra az Egyetemi Könyvtárban, és az ELTE Digitális Intézményi Tudástárban csak a könyv bibliográfiai adatait tegyék közzé. Ha a könyv a fokozatszerzést követően egy évig nem jelenik meg, hozzájárulok, hogy a doktori értekezésem és a tézisek nyilvánosságra kerüljenek az Egyetemi Könyvtárban és az ELTE Digitális Intézményi Tudástárban.

##### 2. A doktori értekezés szerzőjeként kijelentem, hogy

a) az ELTE Digitális Intézményi Tudástárba feltöltendő doktori értekezés és a tézisek saját eredeti, önálló szellemi munkám és legjobb tudomásom szerint nem sértem vele senki szerzői jogait;

b) a doktori értekezés és a tézisek nyomtatott változatai és az elektronikus adathordozón benyújtott tartalmak (szöveg és ábrák) mindenben megegyeznek.

3. A doktori értekezés szerzőjeként hozzájárulok a doktori értekezés és a tézisek szövegének plágiumkereső adatbázisba helyezéséhez és plágiumellenőrző vizsgálatok lefuttatásához.

Kelt: ...2019. 12.15. ....

.....  
Gajdics Marcell.....  
a doktori értekezés szerzőjének aláírása

\*ELTE SZMSZ SZMR 12. sz. melléklet