

TANJA P. BRDARIĆ¹LJILJANA LJ.
STAMENKOVIĆ²NIKOLA B. NOVAKOVIĆ³JASMINA D. GRBOVIĆ
NOVAKOVIĆ¹¹Laboratorija za materijale,
Institut za nuklearne nauke
"Vinča", Beograd²Laboratorija za radioizotope,
Institut za nuklearne nauke
"Vinča", Beograd³Laboratorija za nuklearnu i
plazma fiziku, Institut za
nuklearne nauke "Vinča",
Beograd

NAUČNI RAD

66.017:620.1:544.723.3+546.11 +
+544.4:536.6

DESORPCIJA VODONIKA SA NANOSTRUKTURNIH KOMPOZITA NA OSNOVI MAGNEZIJUM HIDRIDA*

Nanostrukturalni kompoziti MgH_2 -Me (Me = Fe, Co i Ni) sintetisani su mehaničkim mlevenjem u mlinu sa kuglama u atmosferi argona. Ispitivan je katalitički uticaj prirode aditiva (Me) na brzinu desorpcije vodonika. Mikrostruktura i morfologija kompozita su ispitivani rendgenostrukturalnom i SEM analizom, dok je desorpcija vodonika praćena diferencijalnom skenirajućom kalorimetrijom. Primećeno je da najbolje osobine za čuvanje vodonika ima kompozit MgH_2 -Fe kod koga je temperatura desorpcije snižena za 120 stepeni u odnosu na referentni MgH_2 . Izračunate aktivacione energije za disocijaciju brojčano odgovaraju difuzijom kontrolisanom procesu dehidriranja.

O vodoniku se u poslednje dve decenije s razlogom govori kao o gorivu budućnosti kako za stacionarnu tako i za mobilnu primenu. Sačuvana toplotna energija po masi vodonika je oko tri puta veća od energije sačuvane u gorivima koja se danas koriste i iznosi 142 MJ/kg. Međutim, iako je čist izvor energije, jer je produkt njegovog sagorevanja sa kiseonikom samo vodena para, šira praktična primena vodonika je ograničena načinom skladištenja. Sa stanovišta skladištenja vodonične energije magnezijum i legure na bazi magnezijuma u poslednjih nekoliko godina privlače sve veću pažnju, jer magnezijum hidrid (MgH_2) ima visok volumetrijski ($130 \text{ kgH}_2/\text{m}^3$) i gravimetrijski (7.6 mas.%) kapacitet, i relativno je jeftin. Međutim, praktična primena magnezijuma, njegovih legura i kompozita limitirana je sporom kinetikom sorpcije vodonika i visokom temperaturom razlaganja MgH_2 [1–3]. U praksi, magnezijum treba aktivirati na temperaturama višim od 300 °C nekoliko sati da bi došlo do sorpcije [4,5]. U poslednjih nekoliko godina mehaničko mlevenje magnezijum hidrida sa prelaznim metalima jedan je od načina da se ubrza kinetika procesa hidriranja [6–9].

Cilj ovog rada je da se ispita katalitički uticaj dodatka 3d metala Fe, Co i Ni, na temperaturu desorpcije vodonika, kao i da se ispita kinetika reakcije dehidriranja.

*Rad saopšten na skupu "Peti seminar mladih istraživača", Beograd, Decembar 25–26, 2006.

Adresa autora: J.D. Grbović Novaković, Laboratorija za materijale
Institut za nuklearne nauke "Vinča", P. Fah 522, 11000 Beograd

E-mail: jasnag@vin.bg.ac.yu

Rad primljen: Decembar 25, 2007.

Rad prihvaćen: Januar 31, 2007.

EKSPERIMENTALNI DEO

Polazni materijali tretirani u okviru ovog rada bili su komercijalni MgH_2 (Th. Goldschmit), čistoće 95% sa sadržajem slobodnog Mg od 5%, i veličine čestica 60 μm , prah Fe čistoće 98% (NewMet KOCH, 60 μm), Co (Aldrich Chemical Company, 99,9%, 70 μm) Ni (NOAH Chemical, 99,999%, 60 μm) i Ar čistoće 99,9995%.

Mehaničko mlevenje vršeno je u kugličnom mlinu SPEX8000 tokom 10 sati u atmosferi argona. Odnos mase kugli i mase uzorka bio je 10:1, a brzina rotacije mlina bila je 863 rps. S obzirom da je magnezijum duktilan korišćenje su kugle od tvrdog čelika prečnika 8 mm i mase 13.5 g da bi se izbegla adhezija praha na zidove suda i kugli. Ukupna masa uzoraka bila je 1,6 g.

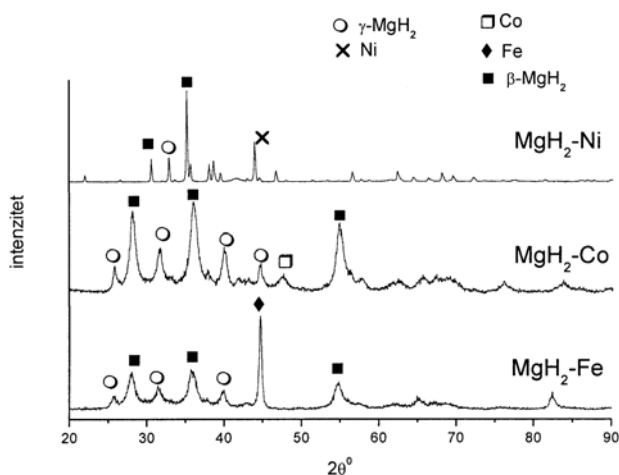
Mikrostruktura uzoraka karakterisana je rendgenskom difrakcijom na Rigaku DMAX III C Bragg-Brentano difraktometru za prah sa $\text{Cu-K}\alpha$ zračenjem i grafitnim monohromatorom.

Morfološka i mikroanalitička ispitivanja izvršena su korišćenjem SEM tehnike na mikroskopu Cambridge 250 MKIII sa energijskom disperzionom spektroskopskom (EDS) mikroanalizom. Da bi se ispitala homogenost uzorka i disperzija katalizatora korišćena je tehnika povratno rasutih elektrona (BSE) SEM analize na ispoliranim ravnim uzorcima. Uzorci za ovu analizu dobijeni su klasičnim metalografskim postupkom: zatapanjem polaznih prahova u epoksidnu smolu, pa naknadnim poliranjem. Poliranje uzorka završeno je dijamantskom pastom granulacije 0,25 μm . Nakon poliranja na uzorke je radi provodnosti nanosen sloj grafita. Veličina čestica metalnog aditiva određivana je sa SEM fotografija korišćenjem modifikovanog programa ImageJ (rsb.info.nih.gov/ij/). Da bi se pratile desorpcione osobine sistema korišćen je kalorimetar DSC2010

(TA Instruments) sa brzinom zagrevanja od 20 K/min u atmosferi argona.

REZULTATI I DISKUSIJA

Na slici 1 predstavljeni su difraktogrami kompozita MgH_2 -Me. Na svim difraktogramima uočava se postojanje obe faze MgH_2 (γ i β). Pikovi koji potiču od β - MgH_2 na 2θ 27.97°, 35.77°, 40° i 55° su široki što znači da je veličina kristalita mala što je potvrđeno Ritveldovom analizom. Pikovi odgovaraju difrakcijama sa ravnima (110), (101), (200) i (211). Obe faze hidrida su jako slične; γ - MgH_2 se može smatrati distorzijom β - MgH_2 , tako da je vrlo verovatno da u sistemu postoje dva konkurentna procesa: $\gamma \rightarrow \beta$ i $\beta \rightarrow \gamma$ transformacija [10]. Takođe se mogu uočiti pikovi koji potiču od Fe, Co i Ni.

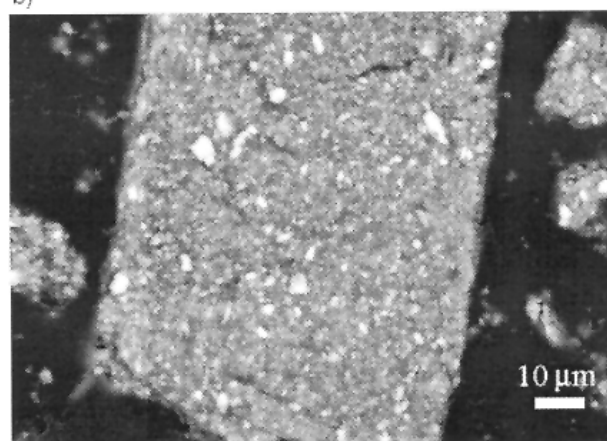
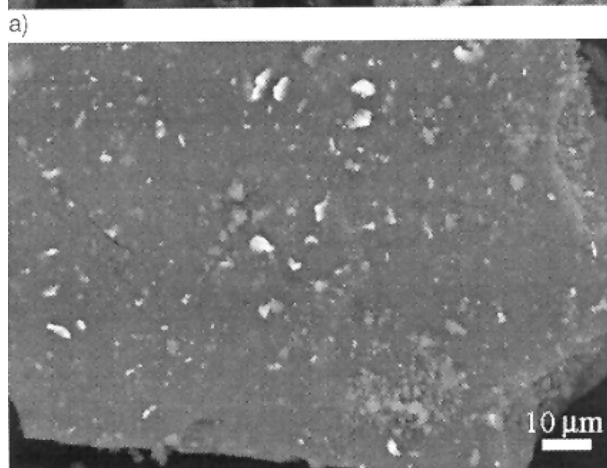
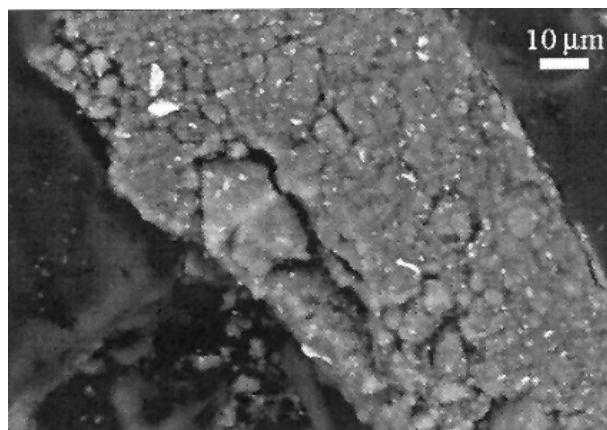


Slika 1. Rendgenostrukturni dijagrami kompozita MgH_2 -Me (Me = Fe, Co i Ni). Sa difraktograma se vidi da pri ovim uslovima nije došlo do građenja trenarnih hidrida
Figure 1. XRD diagrams of MgH_2 -Me (Me = Fe, Co i Ni) composites. As one can see, there is no formation of ternary hydrides under these conditions

Sa difraktograma se uočava da nije došlo do stvaranja novih faza između magnezijum hidrida i metalnih katalizatora, tj. pikovi koji potiču od nove hidridne faze nisu detektovani. Na slici 2a-c date su SEM fotografije dobije tehnikom povratno rasutih elektrona sa uzoraka MgH_2 -X (X = Fe, Co, Ni).

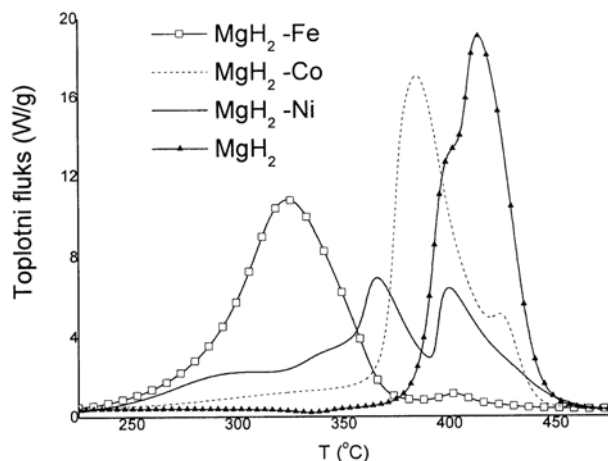
Sa fotografija se može uočiti da je disperzija i veličina katalizatora na površini materijala različita, što se odražava na desorpciju vodonika datu na slici 3. Koristeći program Image J određena je veličina čestica, d (tabela 1).

Kao što se vidi sa slike 3, DSC krive koje potiču od dehidriranja kompozita MgH_2 -Me pokazuju slično ponašanje kao i prah čistog magnezijum hidrida mlevenog tokom 10 sati [11-13].



Slika 2. SEM fotografije kompozita MgH_2 -Me (Me = Fe, Ni, Co) dobijene BSE tehnikom. Odnos MgH_2 : Me bio je 90 : 10 mas.%. (a) MgH_2 -Fe; (b) MgH_2 -Co, MgH_2 -Ni
Figure 2. SEM (BSE) micrographs of MgH_2 -Me composites (Me = Fe, Ni, Co) with the MgH_2 : Me ratio 90 : 10 mass%. (a) MgH_2 -Fe; (b) MgH_2 -Co, MgH_2 -Ni

S obzirom da je kod kompozita MgH_2 -Fe temperatura desorpcije snižena za 120 °C u odnosu na referentni prah MgH_2 , kod ovog kompozita, kao i kod referentnog hidrida praćena je kinetika procesa dehidriranja. Kinetika dehidriranja ispitivana je ko-



Slika 3. DSC kriva za kompozite MgH_2-Me ($Me = Fe, Ni, Co$)
Figure 3. DSC curve of MgH_2-Me ($Me = Fe, Ni, Co$) composites

Tabela 1. Karakteristike kompozita MgH_2-Me ($Me = Fe, Co, Ni$)
Table 1. Characteristics of MgH_2-Me composites ($Me = Fe, Co, Ni$)

Uzorak	T (°C)	Toplotni fluks (J/g)	A_n	d (μm)
MgH_2	413	2209	1	
MgH_2-Fe	324	1847	0,836	2
MgH_2-Co	384	1994	0,902	3
MgH_2-Ni	366	1746	0,798	1

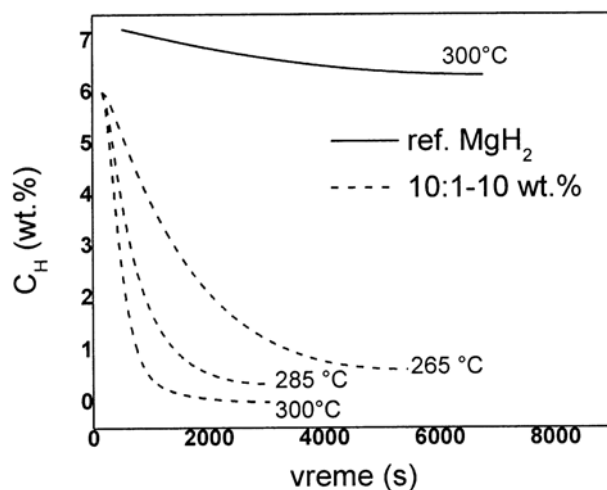
risteći DSC izoterme. Integralni signal $A_{iso}(t)$ je konvertovan u gravimetrijski kapacitet za vodonik koristeći relaciju:

$$C_H(t) = 7,6 \times (A_n - A_{iso}(t) / A_{tot})$$

gde 7,6 predstavlja teorijski kapacitet u masenim procentima.

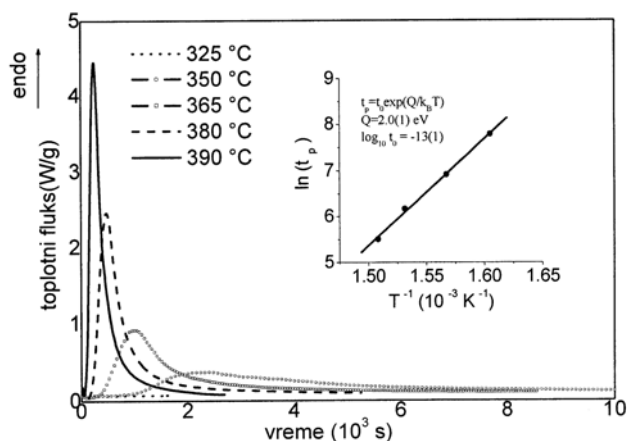
Pošto je prethodnim ispitivanjima ustanovljeno da se najbolji rezultati u smislu kinetike desorpcije postižu kada je BPR 10 : 1, i kada u sistemu ima 10% Fe, za ovaj materijal je određen i gravimetrijski kapacitet. Kao što se vidi sa slike 4, na kojoj su predstavljene krive $C_H(t) = f(t)$ za različite temperature, gravimetrijski kapacitet dostiže 6% što je blisko teoretskoj vrednosti od 7,6%. Koristeći Džonson-Mel-Avranijevu (JMA) jednačinu i Kisindžerov metod analize, fitovanjem DSC izoterme određene su vrednosti parametara k – konstanta brzine i n – Avramijev eksponent, a potom i energija aktivacije za proces dehidriranja.

Na svakoj temperaturi na kojoj je praćena reakcija, posmatrana je promena izreagovane količine materijala u funkciji vremena; sa ovih krivih određeni su parametri k i n . Parametar n iznosi 3 i dobro se slaže sa rezultatima dobijenim u literaturi [10,14], i govori o tome da je proces trenutne nukleacije praćen procesom rasta kristala u sve tri dimenzije koji je kontrolisan procesima na površini (slika 5).



Slika 4. Količina desorbovanog vodonika u funkciji vremena kod kompozita MgH_2-Fe

Figure 4. The quantity of hydrogen desorbed from the MgH_2-Fe composite as a function of time



Slika 5. Toplotni fluks u funkciji vremena na različitim temperaturama (od 325 do 390 °C) za MgH_2 . Istim postupkom određena je energija aktivacije za desorpciju kog MgH_2-Fe sistema
Figure 5. Heat flow as a function of temperature for pure MgH_2 . The same experimental set up was used to calculate the activation energy of the MgH_2-Fe composite.

Sa druge strane, vrednost ovog parametra može biti pripisana takođe procesima kontrolisanim difuzijom. Prema tome, ako se za Avramijev eksponent uzme vrednost 3 i ponovi postupak predstavljajući $\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$ (Arenijusova kriva) može se dobiti energija aktivacije za proces dehidriranja. Kod čistog praška MgH_2 mlevenog 10 sati energija aktivacije za dehidraciju iznosi 160 kJ/mol, dok za kompozit MgH_2-Fe mleven pod istim uslovima 120 kJ/mol, što govori da difuzija kontroliše proces dehidratacije.

ZAKLJUČAK

Cilj ovog rada bio je da se ispita uticaj 3d metala (Fe, Co i Ni), na temperaturu desorpcije vodonika sa nanokompozita MgH_2 -Me i da se ispita kinetika reakcije dehidriranja. Da bi se dobili pomenuti materijali korišćeno je mehaničko mlevenje u inertnoj atmosferi polazeći od MgH_2 . Prednosti korišćenja ove metode su neraktivnost hidrida prema vazduhu, kao i kraće vreme sinteze, i izbegavanje hidriranja. Kod kompozita MgH_2 -Fe temperatura desorpcije snižena je u odnosu na referentni prah MgH_2 , za 120 °C. U slučaju Fe kao katalizatora gravimetrijski kapacitet je 6%, što je blisko teoretskoj vrednosti od 7,6% za MgH_2 , a energija aktivacije za desorpciju je reda veličine 10^2 kJ/mol što ukazuje da difuzija kontroliše proces dehidriranja.

ZAHVALNICA

Rad je finansijski pomognut od strane Ministarstva za nauku i zaštitu životne sredine Republike Srbije u okviru projekta 142027.

LITERATURA

[1] A. Züttel, *Materials Today* **9** (2003) 24–33.

- [2] V.A. Yartys, I.R. Harris, V.V. Panasyuk, *J. Mater. Sci.* **37** (2) (2001) 219–240.
- [3] A. Züttel, *Naturwissenschaften* **91** (2004) 157–172.
- [4] L. Zaluski, A. Zaluska, J.O. Strom-Olsen, *J. Alloys Comp.* **253–254** (1997) 70–79.
- [5] A. Zaluska, L. Zaluski, J.O. Ström-Olsen, *Appl. Phys. A* **72** (2001) 157–165.
- [6] S. Bouaricha, J-P. Dodelet, D. Guay, J. Huot, R. Schulz, *J. Mater. Res.* **6** (10) (2001) 2893–2905.
- [7] N. Hanada, S. Orimo, H. Fujii, *J. Alloys. Comp.* **356–357** (2003) 429–432.
- [8] T. Fukunaga, K. Itoh, S. Orimo, H. Fujii, *Physica B* **311** (2002) 95–101.
- [9] F. von Zeppelin, H. Reule, M. Hirscher, *J. Alloys. Comp.* **330–332** (2002) 723–726.
- [10] J. Huot, G. Liang, S. Boily, A. Van Neste, R. Schulz, *J. Alloys Comp.* **293–295** (1999) 495–500.
- [11] A. Bassetti, E. Bonetti, A.L. Fiorini, J. Grbovic, A. Montone, L. Pasquini, M. Vittori Antisari, *Mat. Sci Forum* **453–454** (2004) 205–212.
- [12] A. Bassetti, E. Bonetti, L. Pasquini, A. Montone, J. Grbovic, M. Vittori Antisari, *Eur. Phys. J. B* **43** (2005) 19–27.
- [13] A. Montone, J. Grbovic, Lj. Stamenkovic, A.L. Fiorini, L. Pasquini, E. Bonetti, M. Vittori Antisari, *Mat. Sci. Forum* **518** (2006) 325–330.
- [14] G. Liang, J. Huot, S. Boily, R. Schulz, *J. Alloys Comp.* **305** (2000) 239–245.

SUMMARY

HYDROGEN DESORPTION FROM NANOSTRUCTURED MAGNESIUM HYDRIDE COMPOSITES

(Scientific paper)

Tanja P. Brdarić¹, Ljiljana Lj. Stamenković², Nikola B. Novaković³, Jasmina D. Grbović Novaković¹

¹Institute of Nuclear Sciences "Vinča", Materials Science Laboratory, Belgrade

²Institute of Nuclear Sciences "Vinča", Laboratory for radioisotope, Belgrade

³Institute of Nuclear Sciences "Vinča", Laboratory for nuclear and plasma physics, Belgrade

The influence of 3d transition metal addition (Fe, Co and Ni) on the desorption properties of magnesium hydride were studied. The ball milling of MgH_2 -3d metal blends was performed under Ar. Microstructural and morphological characterization were performed by XRD and SEM analysis, while the hydrogen desorption properties were investigated by DSC. The results show a strong correlation between the morphology and thermal stability of the composites. The complex desorption behavior (the existence of more than one desorption peak) was correlated with the dispersion of the metal additive particles that appear to play the main role in the desorption. The desorption temperature can be reduced by more than 100 degrees if Fe is added as additive. The activation energy for H_2 desorption from the MgH_2 -Fe composite is 120 kJ/mol, implying that diffusion controls the dehydration process.

Key words: Hydrogen storage • Nanostructured materials • Magnesium hydride • Catalysis • Morphology •

Ključne reči: Čuvanje vodonika • Nanostrukturni materijali • Magnezijum hidrid • Kataliza • Morfologija •