

LJILJANA LJ. MATOVIĆ
SNEŽANA S. MILOVANOVIĆ
MILICA M. DRVENDŽIJA
JASMINA D. GRBOVIĆ
NOVAKOVIĆ

Laboratorija za materijale,
Institut za nuklearne nauke
"Vinča", Beograd

NAUČNI RAD

546.73+541.44+546.46:66.094.258:
:537.872

KATALITIČKI UTICAJ KOBALTA NA KINETIKU DEHIDRIRANJA MAGNEZIJUM HIDRIDA*

Magnezijum hidrid se može koristiti za skladištenje vodonika, ali je kinetika procesa hidriranje/dehidriranje na sobnoj temperaturi spora. Mehaničko legiranje sa 3d prelaznim metalima predstavlja najčešće korišćen metod ubrzanja reakcije dehidriranja. Mehaničkim mlevenjem sintetisani su kompoziti MgH_2-Co . Izotermalnom Džonson-Mel-Avranijevom (JMA) metodom određeni su parametri reakcije dehidriranja: Avramijev eksponent, n , konstanta brzine reakcije, k , i energija aktivacije za desorpciju. Neizotermalnim metodama Kisindžera i Ozave određena je energija aktivacije. Dobijene vrednosti energije aktivacije za desorpciju su reda veličine 100 kJ/mol , dok su vrednosti konstanti brzina reakcije dehidriranja reda veličine 10^{-4} , a vrednosti Avramijevog eksponenta se nalaze u graničnoj oblasti ($n \approx 1$). Rezultati ukazuju na činjenicu da proces difuzije i proces nukleacije i rasta nove faze istovremeno kontrolišu proces dehidriranja kompozita MgH_2-Co .

O vodoniku se u poslednje dve decenije s razlogom govori kao o gorivu budućnosti kako za stacionarnu tako i za mobilnu primenu. Sačuvana termohemijska 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 vodena para, šira praktična primena vodonika je ograničena načinom njegovog 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, relativno je jeftin, a Mg se može naći u prirodi u obliku oksida. Međutim, praktična primena magnezijuma, njegovih legura i kompozita limitirana je sporom kinetikom sorpcije vodonika i visokom temperaturom disocijacije MgH_2 [1–3]. Praktično magnezijum treba aktivirati na temperaturama višim od 300 °C nekoliko sati da bi došlo do sorpcije [4,5]. U poslednjih nekoliko godina kinetika sistema na bazi magnezijum hidrida se intenzivno ispituje koristeći Džonson-Mel-Avranijev metod (JMA) [6–11]:

$$\alpha(t) = 1 - \exp(-kt)^n \quad (1)$$

gde je: $\alpha(t)$ – frakcija izreagovanog hidrida, k – konstanta brzine, a n – Avramijev eksponent.

Vrednosti Avramijevog eksponenta, n ($0.5 < n < 4$) govore o prirodi transformacije tj. o brzini nukleacije i rasta nove faze [10]. Kisindžerov i Ozava

metod se često koriste za određivanje energije aktivacije i definisanja stupnja koji limitira brzinu reakcije kod neizotermalnih procesa [12,13]. Osnova oba metoda je činjenica da promena linearne brzine zagrevanja, (β) izaziva pomeranje temperaturskog maksimuma $T_{\max}(\beta)$.

Koristeći jednačinu:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_{\max}^2}\right) = \ln\frac{AR}{E_a} - \frac{E_a}{RT_{\max}} \quad (2)$$

i predstavljajući $\ln\left(\frac{\beta}{T_{\max}^2}\right) = f\left(\frac{1}{T_{\max}}\right)$ iz nagiba krive se dobija vrednost za energiju aktivacije za desorpciju po Kisindžerovom metodu. Ukoliko se predstavi $\ln(\beta) = f\left(\frac{1}{T_{\max}}\right)$ dobija se vrednost za energiju aktivacije za desorpciju po Ozava metodu.

Međutim, vrednosti E_a često se razlikuju čak i kod jako sličnih sistema. Zbog toga je kod sistema koji za osnovu imaju magnezijum hidrid vrlo teško govoriti o stupanju koji određuje brzinu reakcije.

Pojednostavljeno, brzinu reakcije, r možemo izraziti kao proizvod konstante brzine, k i funkcionala, f koji zavisi od temperature, T i koncentracije, θ kada se sistem približava stanju ravnoteže φ :

$$r = kf(T, \theta) \varphi \quad (3)$$

Zavisno od prirode reakcije, f može da bude funkcional pritiska gasne faze i pokrivenosti površine (heterogena kataliza) ili koncentracije absorbovanih atoma (reakcije gas-čvrsto). Vrednost φ igra ulogu kada brzina opada, jer se sistem približava ravnoteži i garantuje da je sistem uvek u blizini ravnoteže. Konstanta brzine se za većinu termalno aktiviranih procesa može opisati Arenijusovom jednačinom:

$$k = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (4)$$

*Rad saopšten na skupu "Šesti seminar mladih istraživača", Beograd, 24.–26. decembar 2007.

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

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

Rad primljen: Decembar 24, 2007.

Rad prihvaćen: Februar 5, 2008.

gde je: A – predeksponencijalni faktor, a E_a – energija aktivacije. Predeksponencijalni faktor je praktično brzina reakcije ako je temperatura dovoljno visoka. Logaritmovanjem predhodne jednačine dobija se:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (5)$$

Ukoliko se prestavi $\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$ iz nagiba se može odrediti energija aktivacije, dok odsečak $\ln A$ daje vrednost predeksponencijalnog faktora.

Cilj ovog rada je da se ispita kinetika reakcije dehidriranja kod sistema $\text{MgH}_2\text{-Co}$ koristeći kako izotermalne tako i ne izotermalne metode i da se na osnovu dobijenih parametara predloži stupanj koji odlučuje reakciju.

EKSPERIMENTALNI DEO

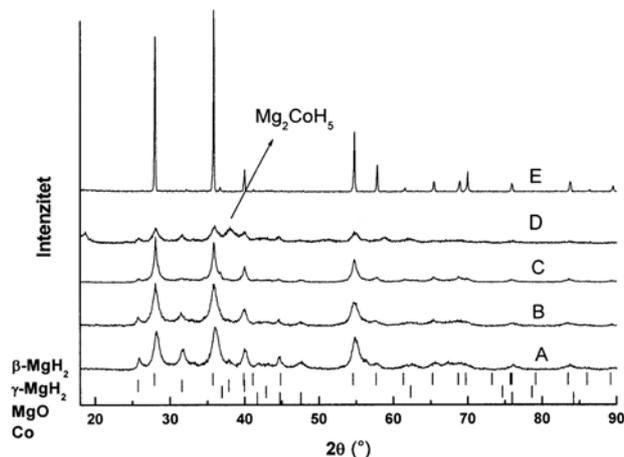
Polazni materijali tretirani u okviru ovog rada su bili komercijalni MgH_2 (Th. Goldschmit), čistoće 95% sa sadržajem slobodnog Mg 5%, i veličine čestica 60 μm , i Co (Aldrich Chemical Company, 99,9%, 70 μm). Mehaničko mlevenje vršeno je u Turbula Type T2C Mixer tokom 10 sati u atmosferi argona. Odnos mase kugli i mase uzorka (BPR) bio je 10:1, a brzina rotacije mlina bila je 863 obrt/s. S obzirom da je magnezijum duktilan korišćenje su sfere od tvrdog čelika prečnika 8 mm i mase 13,5 g da bi se izbegla adhezija praha na zidove suda i sfera. Ukupna masa uzorka bila je 1,6 g.

Mikrostruktura uzoraka karakterisana je rendgenskom difrakcijom na Siemens KRISTALOFLEKX D-500, sa $\text{Cu-K}\alpha$ Ni filtrovanim zračenjem.

Morfološka i mikroanalitička ispitivanja izvršena su korišćenjem SEM tehnike na Cambridge 250 MKIII sa EDS microanalizom. Da bi se ispitala homogenost uzorka i disperzija katalizatora korišćena je BSE tehnika 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 veličine 0,25 μm . Nakon poliranja na uzorke je radi provodnosti nanosen sloj grafita. Da bi se pratile desorpcione osobine sistema korišćen je kalorimetar SDT 2090 (TA Instruments) sa brzinom zagrevanja od 15 K/min pod argonom. Kinetika sistema ispitivana je Kisindzerovom metodom, Ozava metodom kao i izotermalnom JMA metodom.

REZULTATI I DISKUSIJA

Na slici 1 predstavljen je difraktogram kompozita $\text{MgH}_2\text{-Co}$. Uočava se postojanje obe nanokristalne faze MgH_2 (γ i β). Pikovi koji potiču od $\beta\text{-MgH}_2$ na 2θ 27.97°, 35.77°, 40° i 55° su široki što znači da je



Slika 1. Rendgenostrukturni dijagrami sistema $\text{MgH}_2\text{-10 mas\% Co}$ sintetisanih u inertnoj atmosferi sa različitim odnosom mase kugli i mase uzorka (BPR): A – 10:1, B – 3:1, C – 1:1, D – 20:1, E – početni prah. Sa difraktograma se vidi da se pri određenim uslovima gradi trenarni hidrid.

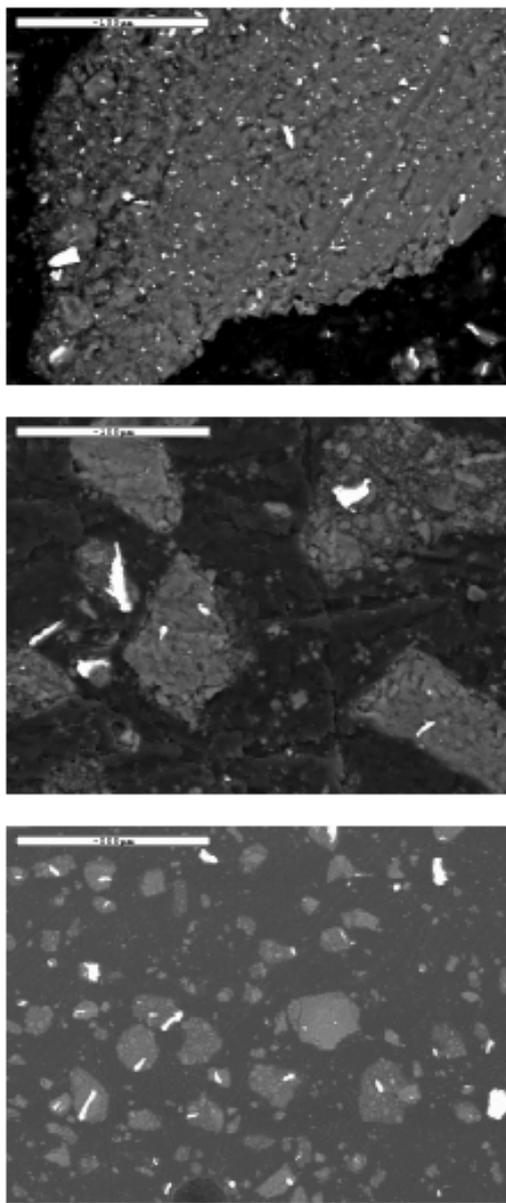
Figure 1. XRD spectra of $\text{MgH}_2\text{-10 wt\% Co}$ composites milled under different ball to powder mass ratio, (A) 10:1, (B) 3:1, (C) 1:1, (D) 20:1, (E) starting powder, under argon atmosphere.

veličina kristalita jako mala što je i potvrđeno Ritveldovom analizom. Pikovi odgovaraju difrakcijama sa ravni (110), (101), (200) i (211). Kako su obe faze hidrida jako slične $\gamma\text{-MgH}_2$ se može smatrati distorzijom $\beta\text{-MgH}_2$, tako da je vrlo verovatno da u sistemu postoji kompeticija dva procesa $\gamma \rightarrow \beta$ i $\beta \leftarrow \gamma$ transformacije [14]. Sa difraktograma se mogu uočiti da je došlo do stvaranja novih faza između magnezijum hidrida i kobalta, ali samo u slučaju kada je odnos mase kugli i mase uzorka 20:1.

SEM fotografije kompozita, dobijene tehnikom povratno rasutih elektrona sa uzorka $\text{MgH}_2\text{-Co}$ mlevenih 10 sati sa različitim odnosom mase kugli prema masi uzorka, predstavljene su na slici 2. Uočava se da je disperzija i veličina katalizatora na površini materijala različita, što se odražava na desorpciju vodonika [15]. Kinetika sistema ispitivana je na uzorku kompozita koji je imao najnižu temperature desorpcije.

Na slici 3 prikazan je grafik zavisnosti stepena dehidriranja (kompletnosti reakcije) u funkciji vremena za uzorke nanokompozita $\text{MgH}_2\text{-Co}$ sa 10 mas% Co nastalog mlevenjem pri BPR = 10:1 na temperaturama od 638 do 663 K. Teorijska Džonson-Mel-Avrarijeva jednačina koja je izvedena za procese fazne transformacije pri izotermalnim uslovima, korišćena je za opisivanje eksperimentalno dobijenih krivih prikazanih na slici 3, pošto je reč o procesu dehidriranja, u kojem dolazi do izdvajanja vodonika, nukleacije i rasta nove faze magnezijuma.

Koristeći jednačinu (1) fitovanjem krivih na slici 3 određene su vrednosti parametra n i k (tabela 1). Iz nagiba Arenijusove krive dobijena je teorijska vre-



Slika 2. SEM fotografije dobijene BSE tehnikom kompozita MgH_2-Co (a) MgH_2-Co 10:1 10%, (b) MgH_2-Co 3:1 10%, (c) MgH_2-Co 1:1 10%.

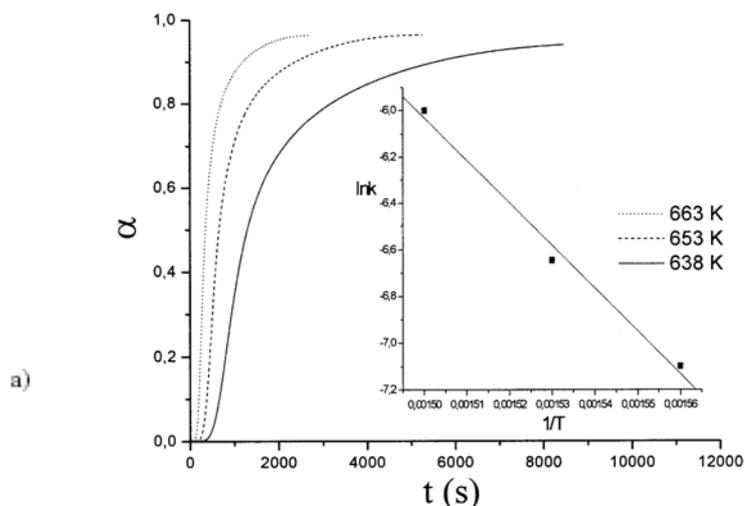
Figure 2. SEM micrographs obtained on MgH_2-Co composites by BSE technique (a) MgH_2-Co 10:1 10%, (b) MgH_2-Co 3:1 10%, (c) MgH_2-Co 1:1 10%.

dnost za energiju aktivacije za dehidriranje, $E_a = 137$ KJ/mol.

Tabela 1. Vrednosti Avramijevoj eksponenta n , i konstante brzine k , izračunate iz JMA jednačine

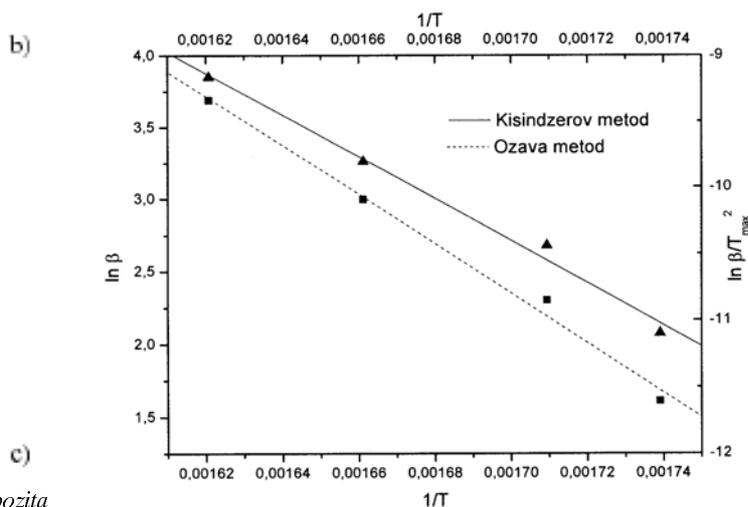
Table 1. Avrami exponent n , and rate constant k , calculated from JMA equation

T (K)	k	n
638	$8,3 \cdot 10^{-4}$	1,22
653	$2,5 \cdot 10^{-3}$	0,86
663	$1,3 \cdot 10^{-3}$	1,20



Slika 3. Stepen dehidriranja (kompletnosti reakcije) u funkciji vremena za nanokompozit MgH_2 nastao mlevenjem 90% MgH_2 sa 10 mas% Co pri BPR = 10:1. Umetak: Arenijusova kriva.

Figure 3. Fraction of hydride decomposition in MgH_2-10 wt% Co composites milled under argon atmosphere with BPR 10:1. Inset: Arrhenius plot.



Slika 4. Uporedni prikaz Kisindzerovog i Ozave modela na osnovu kojih je dobijena energija aktivacije za desorpciju.

Figure 4. The activation energy calculated from the Kissinger and Ozawa methods.

S druge strane urađena je serija merenja u kojima je menjana linearna brzina zagrevanja (β) sa ciljem da se dobije temperatura maksimuma pika T_{max} (β) (tabela 2) i na taj način odredi energija aktivacije. Na slici 4 dat je uporedni prikaz oba korišćena metoda za određivanje energije za desorpciju sa kompozita MgH_2-Co , dok su vrednosti dobijene energije aktivacije za date u tabeli 3. Radi poređenja data je i energija aktivacije za referentni prah (nemleveni) MgH_2 .

Tabela 2. Temperatura maksimuma pika t_{\max} u zavisnosti od brzine zagrevanja β

Table 2. Peak temperature maximum t_{\max} as a function of heating rate β

β	$T_{\max}(\text{K})$
5	575
10	584
20	602
40	617

Tabela 3. Dobijene vrednosti energije aktivacije za desorpciju na osnovu JMA, Kissingerove i Ozava metode

Table 3. Activation energy obtained by JMA, Kissinger and Ozawa methods

Uzorak	E_a (kJ mol^{-1})
MgH ₂	160
MgH ₂ -Co po Kissingeru	135
MgH ₂ -Co JMA	137
MgH ₂ -Co po Ozava metodu	132

Vidi se da je energija aktivacije kompozita niža od energije aktivacije za čist referentni prah MgH₂, što se može pripisati efektu mlevenju (koje utiče na smanjenje veličine čestica) i efektu katalizatora.

Takođe se može uočiti da se vrednosti energija aktivacije dobijene neizotermalnim i izotermalnim metodama međusobno slažu i slične su onima dobijenim u literaturi [6].

Međutim, iz dobijenih rezultata, ali i na osnovu pregleda literature ne može se jednostrano tvrditi koji proces limitira brzinu reakcije dehidriranja, da li je to difuzija vodonika kroz metal, čak i ako uzmemo u obzir činjenicu da je energija aktivacije za ovaj proces nešto niža nego energija aktivacije za na primer difuziju kroz hidrid ili proces nukleacije. Fernandez i saradnici [7] tvrde da je tokom procesa dehidriranja najsporiji mehanizam difuzija vodonika kroz hidrid, iako na osnovu rada Dua i saradnika [16], tvrđenje ovih autora možemo dovesti u pitanje. Tokom mehaničkog mlevenja dolazi do nastanka velikog broja defekata u materijalu i povećanja specifične površine materijala. Veći broj defekata dovodi do povećanja gustine nukleacionih mesta, a smanjenje veličine čestica dovodi do smanjenja difuzionih rastojanja za atome vodonika, nezavisno od toga koji je stupanj ustvari limitirajući. Dispergovane čestice kobalta predstavljaju aktivna mesta za nukleaciju nove faze.

Na osnovu proračuna teorije funkcionala gustine (DFT) [17] može se pretpostaviti da se desorpcija vodonika sa MgH₂ dešava preko kobalta, jer dolazi do preraspodele elektronske gustine, što se odražava na stabilnost sistema. Iz prvih principa je moguće izračunati entalpiju formiranja koja je u našem slučaju iznosila -55 KJ/mol. Ova vrednost je niža od entalpije formiranja čistog MgH₂ (-76 KJ/mol), što

ispitivani sistem MgH₂-Co čini nestabilnijim, dakle sistemom koji lakše otpušta vodonik.

ZAKLJUČAK

Cilj ovog rada bio je da se ispita kinetika nanokompozita MgH₂-Co i da se predloži mehanizam reakcije dehidriranja. Da bi se dobili kompozit korišćena je tehnika mehaničkog mlevenja u inertnoj atmosferi polazeći od MgH₂. Predosti korišćenja ove metode su neraktivnost hidrida prema vazduhu, kao i kraće vreme sinteze, i izbegavanje hidriranja. Energija aktivacije za desorpciju je reda veličine 10² kJ/mol, a vrednosti Avramijevog eksponenta nalaze u graničnoj oblasti ($n \approx 1$) što ukazuje da procesi difuzije i nukleacije i rasta nove faze istovremeno kontrolišu proces dehidriranja kompozita MgH₂-Co.

ZAHVALNICA

Rad je finansijski pomognut od strane Ministarstva za nauku Srbije u okviru projekata 142027.

LITERATURA

- [1] A. Züttel, Materials for hydrogen storage, Mater. Today **9** (2003) 24–33.
- [2] V.A. Yartys, I.R. Harris, V.V. Panasyuk, New metal hydrides: A survey, Mater. Sci. **37** (2) (2001) 219–240.
- [3] A. Züttel, Hydrogen storage methods, Naturwissenschaften **91** (2004) 157–172.
- [4] L. Zaluski, A. Zaluska, J.O. Strom-Olsen, Nanocrystalline metal hydrides, J. Alloys Comp. **253–254** (1997) 70–79.
- [5] A. Zaluska, L. Zaluski, J.O. Ström-Olsen, Structure, catalysis and atomic reactions on the nano-scale: a systematic approach to metal hydrides for hydrogen storage, Appl. Phys. A **72** (2001) 157–165.
- [6] N. Bazzanella, R. Checchetto, A. Miotello, C. Sada, P. Mazzoldi, P. Mengucci, Hydrogen kinetics in magnesium hydride: On different catalytic effects of niobium. App. Phys. Lett. **89** (2006) 014101.
- [7] J.F. Fernandez, C.R. Sanchez, Rate determining step in the absorption and desorption of hydrogen by magnesium, J. Alloys Comp. **340** (2002) 189–198.
- [8] J.F. Fernandez, C.R. Sanchez, Simultaneous TDS-DSC measurements in magnesium hydride, J. Alloys Comp. **356–357** (2003) 348–352.
- [9] J. Huot, G. Liang, S. Boily, A. Van Neste, R. Schulz, Structural study hydrogen sorption kinetics of ball-milled magnesium hydride, J. Alloys Comp. **293–295** (1999) 495–500.
- [10] M.H. Mintz, J. Bloch, Evaluation of the Kinetics and Mechanism of Hydriding. Reactions Prog. Solid St. Chem. **16** (1985) 163–194.
- [11] S. Bouaricha, J. Huota, D. Guay, R. Schulz, Reactivity during cycling of nanocrystalline Mg-based hydrogen storage compounds, Inter. J. Hyd. Energy **27** (2002) 909–913.
- [12] N. Hanada, T. Ichikawa, H. Fujii, Catalytic effect of nanoparticle 3d-transition metals on hydrogen storage properties in magnesium hydride MgH₂ prepared

- by mechanical milling, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 7188–7194.
- [13] K.B. Gerasimov, E.Y. Ivanov, On the relation between the thermal stability of MgH_2 and hydriding kinetics, *Termochem. Acta* **92** (1985) 685–687.
- [14] S. Bouaricha, J-P. Dodelet, D. Guay, J. Huot, R. Schulz, Study of the activation process of Mg-based hydrogen storage materials modified by graphite and other carbonaceous compounds, *J. Mater. Res.* **6** (10) (2001) 2893–2905.
- [15] A. Montone, J. Grbović, Lj. Stamenković, A.L. Fiorini, L. Pasquini, E. Bonetti, M. Vittori Antisari, Desorption Behaviour in Nanostructured $\text{MgH}_2\text{-Co}$, *Mat. Sci. Forum* **518** (2006) 79–84.
- [16] A.J. Du, S.C. Smith G.Q. Lu, First-principle studies of the formation and diffusion of hydrogen vacancies in magnesium hydride, *J. Phys. Chem. C* **111** (2007) 8360–8365.
- [17] J. Grbović–Novaković, T. Brdarić, N. Novaković, Lj. Matović, A. Montone, S. Mentus, Experimental and Theoretical Investigation of Hydrogen Storage in Magnesium Based Composites, *Mat. Sci. Forum* **555** (2007) 343–348.

SUMMARY

CATALYTIC EFFECT OF Co ON HYDROGEN DESORPTION FROM NANOSTRUCTURED MAGNESIUM HYDRIDE

(Scientific paper)

Ljiljana Lj. Matović, Snežana S. Milovanović, Milica M. Drvendžija,
Jasmina D. Grbović Novaković
Laboratory for Materials, Institute for Nuclear Sciences "Vinča", Belgrade

To study the influence of 3d transition metal addition on desorption kinetics of MgH_2 ball milling of $\text{MgH}_2\text{-Co}$ blends was performed under Ar. Microstructural and morphological characterization, performed by XRD and SEM, show a huge correlation with thermal stability and hydrogen desorption properties investigated by DSC. A complex desorption behavior is correlated with the dispersion of the metal additive particles on hydride matrix. The activation energy for H_2 desorption from $\text{MgH}_2\text{-Co}$ composite was calculated from both non-isothermal and isothermal methods to be 130 kJ/mol which means that mutually diffusion and nucleation and growth of new phase control the dehydration process.

Key words: Hydrogen storage • Magnesium hydride • Johnson–Mehl–Avrami equation • Kissinger method • Ozawa method • Dehydration kinetics •

Ključne reči: Čuvanje vodonika • Magnezijum hidrid • Džonson–Mehl–Avramijeva jednačina • Kinsindžerov metod • Ozava metod • Kinetika dehidriranja •