

UNIVERZITET U BEOGRADU
FAKULTET ZA FIZIČKU HEMIJU

Igor V. Milanović

**SINTEZA I KARAKTERIZACIJA
KOMPLEKSNIH I METALNIH HIDRIDA
ZA PRIMENU U VODONIČNOJ
ENERGETICI**

doktorska disertacija

Beograd, 2015

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

Igor V. Milanović

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION
OF COMPLEX AND METAL HYDRIDES
FOR HYDROGEN ENERGY
APPLICATIONS**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2015

Mentori

Dr Igor Pašti, docent

Univerzitet u Beogradu – Fakultet za fizičku hemiju

Dr Jasmina Grbović Novaković, naučni savetnik

Univerzitet u Beogradu – Institut za nuklearne nauke „Vinča“

Članovi komisije

Dr Slavko Mentus, redovni profesor

Univerzitet u Beogradu – Fakultet za fizičku hemiju

Dr Igor Pašti, docent

Univerzitet u Beogradu – Fakultet za fizičku hemiju

Dr Jasmina Grbović Novaković, naučni savetnik

Univerzitet u Beogradu – Institut za nuklearne nauke „Vinča“

Datum odbrane

Naslov disertacije

Sinteza i karakterizacija kompleksnih i metalnih hidrida za primenu u vodoničnoj energetici

Rezime

Cilj ove doktorske disertacije jeste ispitivanje desorpcionih osobina kompozitnih materijala na bazi magnezijum hidrida (MgH_2) kao pogodnih materijala za skladištenje vodonika. Ispitvani su kompoziti MgH_2 -neoksidna keramika (titan-diborid (TiB_2) i silicijum-karbid (SiC)) i MgH_2 -kompleksni hidridi (litijum-alanat ($LiAlH_4$) i natrijum-amid ($NaNH_2$)). Praćeno je ponašanje materijala u zavisnosti od koncentracije aditiva i vremena mlevenja. Pomoću rendgenostrukturne analize (RSA), skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM) i laserske metode za određivanje raspodele veličine čestica, ispitivan je uticaj mikrostrukture i morfologije na desorpcione osobine koje su praćene pomoću temperaturski programirane desorpcije (TPD) i diferencijalne skenirajuće kalorimetrije.

Ustanovljeno je da se u kompozitnim sistemima $MgH_2 - TiB_2 - SiC$ javljaju tri desorpciona maksimuma od kojih je visokotemperaturni maksimum blago pomeren ka većim temperaturama u odnosu na komercijalni MgH_2 . Postojanje više desorpcionih maksimuma ukazuje na činjenicu da se vodonik u ovom sistemima nalazi u nekoliko oblika (vezan u vodi, hidroksidu ili kao molekul vodonika). Pokazano je da TiB_2 dovodi do značajnog smanjenja energije aktivacije za reakciju desorpcije vodonika ($E_a=173$ kJ/mol), dok SiC utiče na sniženje temperature početka desorpcije kod srednjetemperaturnog pika, tj. potpomaže međufaznu reakciju između magnezijumovog hidrida i hidroksida.

U slučaju kompozita $MgH_2-LiAlH_4$ ustanovljeno je da najnižu temperaturu desorpcije i najmanju energiju aktivacije za reakciju desorpcije vodonika ($E_a=94$ kJ/mol) poseduje kompozit mleven 15 minuta. Ovakvo ponašanje je posledica kratkog vremena mlevenja usled čega dobar deo litijum-alanata ostaje neizmenjen, dok kod većih vremena mlevenja dolazi do dekompozicije ovog jedinjenja i formiranja produkata koji imaju negativan uticaj na reakciju desorpcije.

Slično ponašanje je primećeno i kod $NaNH_2-MgH_2$ kompozita. I kod ovog kompozita je pokazano da se energija aktivacije drastično smanjuje ($E_a=168$ kJ/mol) u odnosu na čist hidrid ako se koristi kratko vremena mlevenja (15 minuta). Povećanje vremena mlevenja rezultuje sporijom kinetikom, što se može pripisati direktnom uticaju dekompozicije $NaNH_2$, dok veće količine ovog jedinjenja dovode do sprežanja ovog efekta sa povećanjem količine $Mg(OH)_2$.

Utvrđeno je da smanjenje veličine kristalita i čestica kod svih kompozita utiču kako na temperaturu tako i na kinetiku desorpcije. Takođe je pokazano da promena morfologije čestica sa ljustasog oblika (čisti nemleveni MgH_2) na sunderasti oblik, koji je karakterističan za kompozite, utiče na desorpciju vodonika.

Pokazano je da se proces desorpcije kod svih sintetisanih nanokompozita, kao i kod čistog MgH_2 , najbolje opisuje kinetičkim mehanizmom Avrami-Erofejeva (*Avrami-Erofeev*) koji se zasniva na principu dekompozicije MgH_2 mehanizmima nukleacije i rasta. Utvrđeno je da se katalizovani

uzorci ponašaju po spomenutom kinetičkom modelu sa vrednošću parametra $n=4$, dok je vrednost ovog parametra $n=3$ za čist MgH_2 .

Ključne reči: skladištenje vodonika, mehaničko mlevenje, temperatura desorpcije i kinetika desorpcije, magnezijum hidrid, litijum-alanat, natrijum-amid, titan-diborid, silicijum-karbid

Naučna oblast: Fizička hemija

Uža naučna oblast: Fizička hemija materijala

UDK:

Title

Synthesis and characterization of complex and metal hydrides for hydrogen energy applications

Abstract

The goal of this doctoral dissertation was investigation of desorption characteristics of composites based on magnesium hydride (MgH_2). This type of hydrides are capable for hydrogen storage. Two kinds of composites are investigated: MgH_2 -non-oxide ceramics (titanium-diboride (TiB_2) and silicon-carbide (SiC)) and MgH_2 -complex hydrides (lithium-alanate (LiAlH_4) and sodium-amide (NaNH_2)). It was studied behavior of mentioned nano-materials in dependence of additive concentration and milling time. Influence of microstructure and morphology on desorption properties was investigated by X-ray Diffraction Analysis (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Laser diffraction method for particle size distribution (LD-PSD). Desorption features are analysed by temperature programmed desorption device (TPD) and differential scanning calorimetry (DSC).

It is found that MgH_2 - TiB_2 - SiC composite system has three desorption maxima. High-temperature maximum is slightly shifted toward higher temperatures in comparison to commercial MgH_2 . Existence of several desorption maxima in composites indicate presence of hydrogen in several forms (bonded in water, hydroxide and in molecular form of hydrogen). In composite with TiB_2 , activation energy for hydrogen desorption reaction is significantly decreased ($E_a=173$ kJ/mol), while SiC affect on lowering of desorption temperature onset (intermediate-temperature peak), i.e. helps interface reaction between magnesium hydride and magnesium hydroxide.

In the case of MgH_2 - LiAlH_4 composite it is concluded that the lowest desorption temperature and the lowest activation energy ($E_a=94$ kJ/mol) for hydrogen desorption reaction possess composite milled for 15 minutes. Such behavior is a consequence of short milling time, which makes that large quantities of lithium-alanate remain unchanged. Longer milling time cause decomposition of this compound and generate products with negative influence on hydrogen desorption process.

Similar behavior was noticed for NaNH_2 - MgH_2 composites. It has been shown that activation energy for hydrogen desorption drastically decrease ($E_a=168$ kJ/mol) in comparison to pure magnesium hydride, if milling time is very short (15 minutes). Longer milling time cause slower kinetics, which is a consequence of NaNH_2 decomposition. Higher quantities of this compound leads to the combination of this effect and cause enhancement of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ quantity.

It is concluded that decrease of grain size and particle size affects on desorption temperature and kinetics in all composites. Also, the change of particle's morphology from flake-like particles (pure unmilled MgH_2) to particles with sponge-like shape (characteristic for all catalysed composites), affect hydrogen desorption.

It is shown for all synthesized composites (and for pure MgH_2) that Avrami-Erofeev kinetic mechanism describes whole desorption process very well. This desorption mechanism is based on

two processes: nucleation and growth. Obtained values for Avrami-Erofeev kinetic parameter, n , are: 4 for all catalysed composites and 3 for pure MgH_2 .

Keywords: hydrogen storage, mechanical milling, desorption temperature and kinetics, magnesium hydride, lithium-alanate, sodium-amide, titanium-diboride, silicon-carbide

Scientific field: Physical Chemistry

Field of research: Physical Chemistry of Materials

UDC:

Sadržaj

VODONIK KAO GORIVO BUDUĆNOSTI	1
1. HIDRIDI.....	4
1.1. Termodinamičke i kinetičke osobine hidrida	7
2. MAGNEZIJUM HIDRID I NJEGOVE OSOBINE	12
2.1. Skladištenje vodonika	16
2.1. Destabilizacija strukture MgH_2	17
2.1.1. Mehaničko mlevenje MgH_2	17
2.1.2. MgH_2 -katalitički aditivi	20
2.1.2.1. MgH_2 -oksidna keramika i MgH_2 -metalni oksidi	21
2.1.2.2. Kompoziti MgH_2 -neoksidna keramika	23
2.2. Kompoziti MgH_2 -kompleksni hidridi	24
2.2.1. Pregled literature o MgH_2 - $LiAlH_4$ kompozitnom sistemu.....	26
2.2.2. Pregled literature o MgH_2 - $NaNH_2$ kompozitnom sistemu.....	29
3. CILJ RADA	34
4. EKSPERIMENTALNI DEO	35
4.1. Korišćene hemikalije.....	35
4.2. Metode i mehanizmi sinteze nanomaterijala	35
4.3. Priprema uzoraka	38
4.4. Mikrostrukturalna karakterizacija.....	39
4.4.1. Rendgenostrukturalna analiza (XRD).....	39
4.4.2. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM).....	42
4.4.3. Raspodela čestica na osnovu njihove veličine (PSD).....	44
4.5. Termičke metode analize.....	49
4.5.1. Temperaturski programirana desorpcija (TPD)	49
4.6. Određivanje kinetičkih modela	51
4.6.1. Kinetika desorpcije vodonika.....	51
4.6.2. Izrazi za brzinu hemijske reakcije – opšti deo.....	55
4.6.3. Izrazi za brzinu hemijske reakcije koji se zasnivaju na nukleaciji.....	56
4.6.4. Primena izraza za brzinu reakcije.....	59
4.6.5. Analiza kinetike metodom Koatsa i Redferna (<i>Coats and Redfern</i>).....	61

4.6.6.	Neizotermiski modeli fitovanja kinetičkih podataka	64
4.6.7.	Računanje energije aktivacije	65
5.	REZULTATI I DISKUSIJA	69
5.1.	Mikrostrukturna i morfološka karakterizacija	69
5.1.1.	Karakterizacija komercijalnog i mehanički mlevenog praha MgH_2	69
5.1.2.	Kompoziti MgH_2 - TiB_2 - SiC i MgH_2 - SiC	72
5.1.3.	Kompoziti MgH_2 -kompleksni hidridi	81
5.2.	Desorpcione osobine	87
5.2.1.	Kompozit MgH_2 - TiB_2 - SiC	87
5.2.2.	Kompozit MgH_2 - $LiAlH_4$	95
5.2.3.	Kompozit MgH_2 - $NaNH_2$	103
6.	ZAKLJUČAK.....	116
5.3.	Kompoziti MgH_2 - SiC - TiB_2	116
5.4.	Kompoziti MgH_2 - $LiAlH_4$	117
5.5.	Kompoziti MgH_2 - $NaNH_2$	118
7.	LITERATURA	119
8.	PRILOG.....	i
9.	BIOGRAFIJA AUTORA	iv

PREDGOVOR

Generalno gledano, savremene tendencije u svetu se kreću u smeru zamene fosilnih goriva alternativnim izvorima energije. Stoga je veliki broj istraživanja usmeren u tom pravcu, a kao jedno od rešenja nameće se koncept vodonične energetike.

Centralni deo, tj. srž celog sistema činio bi vodonik. Osim ekonomskih aspekata (cena), potrebno je zadovoljiti određene bezbedonosne kriterijume za ovu vrstu energenta. Takođe, uz ova dva navedena uslova, gustina uskladištenog vodonika je od presudnog značaja za mobilnu i stacionarnu primenu. Postoji više načina za skladištenje vodonika: u obliku tečnosti, gasa ili formi hemijskog jedinjenja. Prva dva načina su nepraktična zbog primene visokih pritisaka (tečnost) i usled zauzimanja ogromnog prostora u vozilu (gas). Za razliku od ova dva vida skladištenja vodonika, skladištenje vodonika hemijskim putem, pomoću čvrstih hidrida metala, deluje mnogo primamljivije. Nisu potrebni veliki tankovi za skladištenje niti visoki pritisci. Gravimetrijski kapacitet nekih vrsta hidrida je veoma veliki i prelazi 10 masenih procenata. Međutim, ispostavilo se da je većina hidrida ili previše stabilna ili previše nestabilna za bezbedno i efikasno hidriranje tj. dehidriranje. Zato je ove materijale potrebno detaljnije ispitivati u cilju dobijanja pogodnog medijuma za skladištenje vodonika.

Razumevanje celokupne interakcije vodonika i materijala sa kojim gradi hidrid zahteva multidisciplinarnan pristup problemu. Usavršavanje ovakvih materijala zahteva velike naučne i tehnološke resurse koji bi pomoglu u pronalaženju optimalnog rešenja. Binarni dihidrid magnezijuma, čiji je gravimetrijski sadržaj vodonika 7,6%, predstavlja jednog od najozbiljnijih kandidata za materijal koji bi se mogao primenjivati u skladištenju vodonika. Međutim, glavni problem ovog jedinjenja jeste njegova prevelika stabilnost. Posledica stabilnosti ovog jedinjenja jeste veoma velika temperatura dehidriranja (oko 450°C) i veoma spora apsorpciono-desorpciona kinetika.

U rešavanju navedene problematike ustanovljen je veliki broj metoda destabilizacije strukture MgH_2 : mehaničko mlevenje, jonsko bombardovanje, upotreba aditiva i legura na osnovi magnezijuma. Unošenje defekata u kristalnu strukturu hidrida u cilju smanjenja entalpije formiranja MgH_2 kompozita i poboljšanja njegove kinetike još uvek nije dao zadovoljavajuće rezultate u cilju primene novonastalih nanomaterijala.

Predmet ove teze je ispitivanje uticaja aditiva (neoksidnih keramika i i kompleksnih hidrida) i mehaničkog mlevenja na temperaturu dehidriranja i kinetiku desorpcije vodonika kod modifikovanog MgH_2 .

Uvodno poglavlje ove teze sadrži osnovna načela celokupnog koncepta skladištenja vodonika u metalnim hidridima. Navedene su i opisane fizičko-hemijske osobine magnezijum hidrida (struktura kristalne rešetke, termodinamičke i kinetičke osobine) navedene u literaturi. Prikazan je i literaturni pregled svih do sada postignutih rezultata u ispitivanju sistema za skladištenje vodonika na osnovi MgH_2 , pre svega destabilizacijom kristalne strukture mehaničkim mlevenjem i upotrebom različitih vrsti aditiva.

U *eksperimentalnom delu* je opisana metoda strukturne destabilizacije uzoraka (mekaničko mlevenje u mlinu sa kuglama), odnosno sinteze nanokompozita mlevenjem MgH_2 u prisustvu nekoliko vrsti aditiva: TiB_2 i SiC (ponaosob i zajedno), $LiAlH_4$ i $NaNH_2$. Za karakterizaciju je korišćena rendgenostrukturalna analiza (RSA), skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) i laserska metoda za određivanje raspodele veličine čestica. Ovim metodama su praćene promene u strukturi sistema na mikrostrukturnom i morfološkom planu. Desorpcione osobine kompozita ispitivane su pomoću temperaturski programirane desorpcije (TPD). Dobijeni termodesorpcioni spektri su analizirani pomoću softvera. Na osnovu dobijenih izlaznih podataka je utvrđen kinetički model procesa desorpcije.

Rezultati i diskusija su podeljeni u dva dela. U prvom delu se govori o mikrostrukturnoj i morfološkoj karakterizaciji sintetisanih nanomaterijala na

osnovi MgH_2 . Analiziran je fazni sastav kompozita, kao i raspodela veličine čestica. U drugom delu je opisano desorpciono ponašanje ovih materijala. Prikazane su zavisnosti promene temperature desorpcije vodonika u zavisnosti od vremena mlevenja. Poseban odeljak u ovom poglavlju je posvećen kinetičkoj analizi neizotermkih termodesorpcionih krivih. Određen je kinetički model na osnovu koga je moguće opisati kinetiku procesa desorpcije vodonika iz sintetisanih nanokompozita.

Imajući u vidu da je do sada u velikom broju publikacija ispitan uticaj kompleksnih hidrida u većim koncentracijama, cilj ove teze je bio da se ispita njihov uticaj na temperaturu desorpcije i kinetiku desorpcije kompozita zasnovanih na MgH_2 u koncentracijama do 5 masenih procenata aditiva, u zavisnosti od vremena mlevenja. Takođe, osim kompleksnih hidrida u ulozi aditiva, korišćeni su i aditivi iz grupe neorganske neoksidne keramike. Osim spomenutog, ispitivani su i kinetički modeli po kojima dolazi do desorpcije vodonika iz nanokompozita.

Tema doktorske disertacije je prihvaćena 06.03.2014. godine od strane Naučno-nastavnog veća Fakulteta za fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu. Za mentore su određeni dr Igor Pašti, docent na Fakultetu za fizičku hemiju, i dr Jasmina Grbović Novaković, naučni savetnik u Institutu za nuklearne nauke „Vinča“ kojima se ovom prilikom zahvaljujem. Eksperimentalni deo teze urađen je u Laboratoriji za materijale Instituta za nuklearne nauke „Vinča“ i Univerzitetu u Trentu (Italija), odsek za fiziku, pod rukovodstvom dr Rikarda Keketa (Riccardo Checchetto) kome se ovom prilikom zahvaljujem.

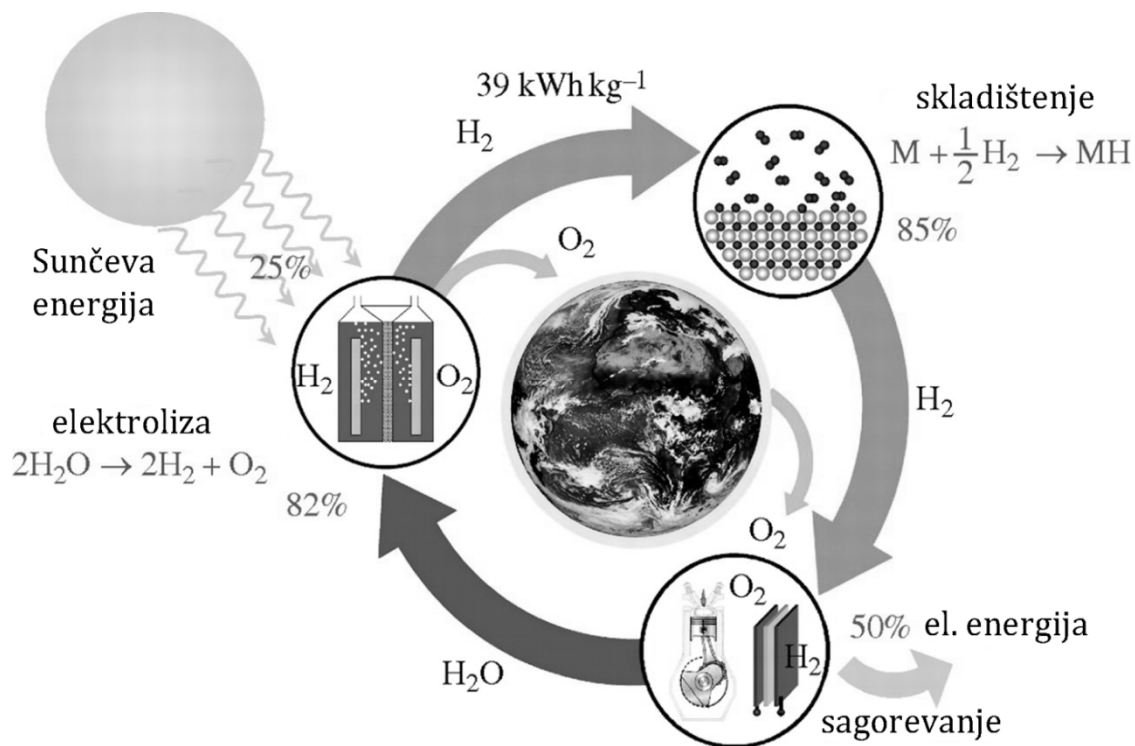
Pored mentora, značajan doprinos konačnoj formi teksta dao je i treći član komisije za ocenu i odbranu, prof. dr Slavko Mentus, dopisni član SANU.

VODONIK KAO GORIVO BUDUĆNOSTI

Usled sve veće potrošnje fosilnih goriva, postaje jasno da će u budućnosti potreba za obnovljivim izvorima energije biti sve veća, kako se zalihe fosilnih goriva budu smanjivale. Ova činjenica je pre svega važna iz ugla korišćenja nafte i njenih derivata koji su danas neprikosnoveni u primeni kod motornih vozila sa unutrašnjim sagorevanjem. Zbog ograničene količine fosilnih resursa, kao i sa aspekta zagađenja životne sredine produktima sagorevanja ovih goriva, potrebno je naći alternativno rešenje koje će osim ova dva spomenuta uslova zadovoljiti i ekonomsku opravdanost celog projekta. Stoga je potrebno naći efikasno gorivo koje se može proizvoditi i koristiti u zatvorenom proizvodnom ciklusu.

Jedno od ponuđenih rešenja predstavlja energetika zasnovana na vodoniku kao njenom nosiocu, tj. koncept vodonične energetike. Prednost vodonika u odnosu na druge izvore energije jeste velika dostupnost sirovine za njegovo dobijanje, tj. vode. Ako bi se vodonik dobijao elektrolizom iz vode, količina ovog resursa bi na Zemlji bi bila praktično neograničena. Sa druge strane, elektroliza vode se može vršiti električnom energijom dobijenom iz obnovljivih izvora energije (vetroelektrane i solarne elektrane). Ovako dobijen vodonik u reakciji sa kiseonikom ponovo daje vodu kao produkt uz dobijenu električnu energiju (gorivne ćelije). Time je ceo ciklus vodonične energetike zatvoren (slika 1.) [1].

Jedno od najvažnijih pitanja vezanih za vodoničnu energetiku jeste njegova primena u automobilskoj industriji. Budućnost velikih proizvođača električnih automobila zasniva se na tri koncepta, a to su: (i) vozila koja se pokreću pomoću gorivnih ćelija, (ii) električna vozila produženog dometa, (iii) električna vozila koja se pokreću na baterije. Odabir jedne od ove tri opcije zavisi od primene datog vozila i gustine energije spomenutih energenata. Na primer, za prelazak razdaljine od 500 km pomoću vozila sa dizel motorom u proseku je potrebno 43 kg dizel goriva, zapremine 46 litara. Za vozilo čiji motor čine gorivne ćelije, a kao gorivo se koristi vodonik, potreban je rezervoar od 125 kg i 260 l na pritisku od 700 bara.



Slika 1. Šematski prikaz ciklusa vodonične energetike [2].

Za električno vozilo sa pogonom na baterije (obuhvata baterijske ćelije, sistem za hlađenje i prpratnu elektroniku) koje koristi litijum-jonske baterije (gustina energije iznosi 120 Wh·kg⁻¹), ukupna masa goriva će iznositi oko 1000 kg i 670 l. Punjenje ovakve baterije zahteva nekoliko sati na visokom naponu i oko jedan dan na konvencionalnom priključku od 220 V i 16 A. Investiranje u brze stanice za punjenje, snage 50 kW sa brzinom punjenja od 30 do 90 minuta, zahteva velike infrastrukturne i finansijske izdatke (nekoliko milijardi evra za države veličine Nemačke ili Francuske) [3].

Za punjenje rezervoara vodonika pod velikim pritiskom potrebno je oko 3 minuta, što je uporedivo sa dizel gorivom. Takođe, ovakav sistem za skladištenje vodonika bi koštao oko 3000 američkih dolara. Sistem baterija sličnih karakteristika (za 500 km pređenog puta do narednog punjenja) danas košta oko 50 000 američkih dolara.

Usled ovakvih ograničenja, baterije mogu biti prvi izbor kod lakih vozila kod kojih se želi da ona ne prelaze razdaljinu od 150 km. Električna vozila produženog

dometa mogu biti rešenje za korisnike koji zahtevaju duže putne distance od 500 km. Najzad, za velike putne distance i transport velike količine tereta, vozila sa pogonom na gorive ćelije poseduju jasne prednosti u odnosu na prethodne kandidate.

Tabela 1. Tehničke karakteristike koje vodonična goriva moraju da ispunjavaju na osnovu analize US DOE (United States Department of Energy)¹[4].

Karakteristika energenta	2007. god	2010. god	2015. god
Specifična energija (MJ·kg ⁻¹)	-	7,2	10,8
Gravimetrijski kapacitet (%)	4,5	6	9
Volumetrijski kapacitet (kgH ₂ ·m ⁻³)	36	45	81
Gustina energije (MJ·L ⁻¹)	-	5,4	9,72
Cena sistema za skladištenje (\$ po kg H ₂)	200	133	67
Radna temperatura (°C)	-20/50	-30/50	-40/60
Min/Max isporučena temperatura (°C)	-30/85	-40/85	-40/85
Broj radnih ciklusa (Aps./Des. ciklusi)	500	1000	1500
Protok H ₂ pri punom gasu (g·s ⁻¹)	3	4	5
Isporučeni pritisak sa rezervoara na gorivne ćelije (bar)	2,5	2,5	2,5
Brzina punjenja (kgH ₂ ·min ⁻¹)	0,5	1,5	2,0

¹ Ministarstvo Energetike Sjedinjenih Američkih Država

Današnje metode skladištenja vodonika, kao što su komprimovanje gasa ili likvefakcija vodonika, imaju dosta nedostataka (pre svega zbog zauzimanja ogromnog prostora i sigurnosnih zahteva) u odnosu na fosilna goriva. Stoga se kao jedno od rešenja nameće skladištenje vodonika hemijskim putem, pre svega u obliku hidrida lakih metala. Jedan od najispitivanijih hidrida jeste magnezijum hidrid i on predstavlja jedinjenje od koga se u budućnosti mnogo očekuje. Veoma važnu činjenicu predstavlja podatak da je teorijski maseni udeo vodonika 7,6%, čime se svrstava među kandidate za primenu u komercijalne svrhe. Na ovaj način bi se glomazni vodonični rezervoari, koji se danas primenjuju, mogli zameniti rezervoarima sa MgH_2 čija bi veličina bila mnogo manja. Najvažnije karakteristike materijala za skladištenje vodonika prikazane su u tabeli 1. [4]. Osim magnezijum hidrida, u tabeli 2. su prikazani i ostali hidridi sa najvećim gravimetrijskim sadržajem vodonika [5].

1. HIDRIDI

Metalni hidridi predstavljaju grupu jedinjenja koji su najveći kandidati za skladištenje vodonika, kako u stacionarnim tako i u mobilnim aplikacijama. Trenutno, najširu primenu imaju metalni hidridi koji čine anodni materijal u komercijalnim nikal-metal hidridnim baterijama (Ni-MH), čime su zamenile konvencionalne nikal-kadmijum baterije. Danas se u prodaji nalazi veliki izbor Ni-MH baterija kapaciteta od 30 mAh do 250 Ah. Neke od primena hidrida jesu: komprimovanje vodonika, detektori plamena u avionima, izotopska separacija, itd. Formiranje hidrida je takođe korišćeno u HDDR procesima (hidriranje-disproporcionisanje-desorpcija-rekombinacija) za sintezu magnetnih materijala kao što je $Nd_2Fe_{14}B$. Još jedna od primena jeste u proizvodnji specijalnih ogledala sa promenom radnog režima: od transparentnog do reflektujućeg režima (*switchable mirrors*).

Osim današnje upotrebe metalnih hidrida u navedenim oblastima, ova jedinjenja se najviše ispituju zbog potencijalne primene u dve svrhe: kao baterije i materijala za skladištenje vodonika (tab. 2.). Iako su godinama ispitivani, još uvek postoje mnogi problemi koje treba rešiti da bi došlo do primene. Glavna prednost kod skladištenje vodonika u metalnim hidridima jeste velika volumetrijska gustina

vodonika (ponekad veća od one u tečnom vodoniku) i mogućnost apsorpcije i desorpcije vodonika sa malim promenama u pritisku vodonika.

Tabela 2. Osobine hidrida sa najvećim gravimetrijskim kapacitetom vodonika [5].

Sistem metal-vodonik	Hidrid	Maksimalan teorijski grav. kapacitet H ₂ /%	Teorijski reverzibilni grav. kapacitet H ₂ /%	Aproksimativna temperatura desorpcije vodonika /°C
Li-B-H	LiBH ₄	18,4	~13,8	~470
Mg-B-H	Mg(BH ₄) ₂	14,9	~11,2	~300
Fe-B-H	Fe(BH ₄) ₃	12,1	Nepoznat	Nepoznat
Ca-B-H	Ca(BH ₄) ₂	11,6	Nepoznat	~320(?)
Na-B-H	NaBH ₄	10,6	10,6	400-600
Li-Al-H	LiAlH ₄	10,6	~7,9	110-260
Al-H	AlH ₃	10,0	10,0	~150
Mg-Al-H	Mg(AlH ₄) ₂	9,3	~7,0	110-160
Li-N-H	LiNH ₂ (+LiH+ TiCl ₃)	8,8	~6,0	150-280
Zn-B-H	Zn(BH ₄) ₂	8,5	8,5(?)	85-140
Ca-Al-H	Ca(AlH ₄) ₂	7,9	~5,9	80-180
Mg-H	MgH ₂	7,6	7,6	300-400
Na-Al-H	NaAlH ₄	7,5	5,6	229-247
Mg-N-H	Mg(NH ₂) ₂ (+LiH)	7,2	~7,0	140-250
Mg-Fe-H	Mg ₂ FeH ₆	5,5	5,5	300-400
Na-N-H	NaNH ₂	5,3	Nepoznat	<200(?)

Iako je prvi metalni hidrid otkriven pre više od 100 godina, intenzivna istraživanja ove klase materijala su započeta tek proteklih godina. Ispitivanje vodonik-metal interakcija je veoma interesantno i iz ugla fundamentalnih istraživanja i iz ugla primene. U narednim poglavljima biće navedeni materijali koji

su proteklih godina najviše ispitivani sa posebnim osvrtom na magnezijum hidrid i njegove osobine.

Osnovna podela hidrida

Hidridi se mogu definisati kao monofazna jedinjenja između metala i vodonika. Prvi hidrid otkrio je Graham (*Graham*) koji je primetio da paladijum ima sposobnost da apsorbuje velike količine vodonika. Samo nekoliko jednostavnih hidrida bilo je poznato do početka dvadesetog veka. Hemija hidrida je postala aktivna tek početkom Drugog svetskog rata. Jednostavni binarni metalni hidridi se mogu svrstati u tri tipa hidrida na osnovu prirode veze metal-vodonik: *jonski*, *kovalentni* i *hidridi sa metalnom vezom*.

Jonski hidridi spadaju u grupu binarnih hidrida alkalnih i zemnoalkalnih metala (od kalcijuma do barijuma). U ovim jedinjenjima, vodonik postoji kao negativno naelektrisan jon (H^-) i može biti razmatran kao član VII A grupe Periodnog sistema elemenata, tj. kao halogen. Stoga, mnoge fizičke osobine kao što su čvrstoća, krtost, optičke osobine i kristalna struktura imaju sličnosti sa halidima. Alkalni metalni hidridi imaju strukturu natrijum-hlorida, dok hidridi zemnoalkalnih metala imaju strukturu barijum-hlorida. Tipični binarni jonski hidridi su natrijum hidrid (NaH) i kalcijum hidrid (CaH_2). Hidridi soli imaju visoke vrednosti električne provodljivosti nešto ispod ili na tački topljenja. Kompleksni jonski hidridi kao što je litijum-aluminijum hidrid ($LiAlH_4$) i natrijum-borhidrid ($NaBH_4$) se komercijalno koriste kao redukciona sredstva. Generalno gledano, binarne jonske hidride karakteriše previše velika stabilnost za primenu u skladištenju vodonika. Izuzetak predstavlja magnezijum. Magnezijum hidrid nije čist jonski hidrid, tj. interakcija između atoma vodonika i magnezijuma je delimično jonska i delimično kovalentna. Stoga se magnezijum hidrid može svrstati u prelazne hidride, između jonskih i kovalentnih hidrida.

Kovalentni metalni hidridi su jedinjenja načinjena od vodonika i nemetala. U njima, atomi sličnih elektronegativnosti dele svoje elektronske parove. Uopšteno gledano, kovalentne hidride karakteriše niska temperatura topljenja i niska temperatura ključanja. Usled slabih Van der Valsovih sila među molekulima, većina kovalentnih hidrida se na sobnoj temperaturi nalazi u tečnom ili gasovitom stanju.

Mali broj hidrida, koji se na ovoj temperaturi nalazi u čvrstom stanju je termalno nestabilan. Primeri kovalentnih hidrida su voda (H_2O), vodonik-sulfid (H_2S), silan (SiH_4), aluminijum-borhidrid ($Al(BH_4)_3$), metan (CH_4) i drugi ugljovodonici. Kovalentni hidridi ne mogu nastati direktnom reakcijom vodonika sa nemetalima, već se oni dobijaju složenim hemijskim sintezama. Zbog teškoća tokom njihove sinteze, ovi hidridi ne predstavljaju pogodne materijale za skladištenje vodonika.

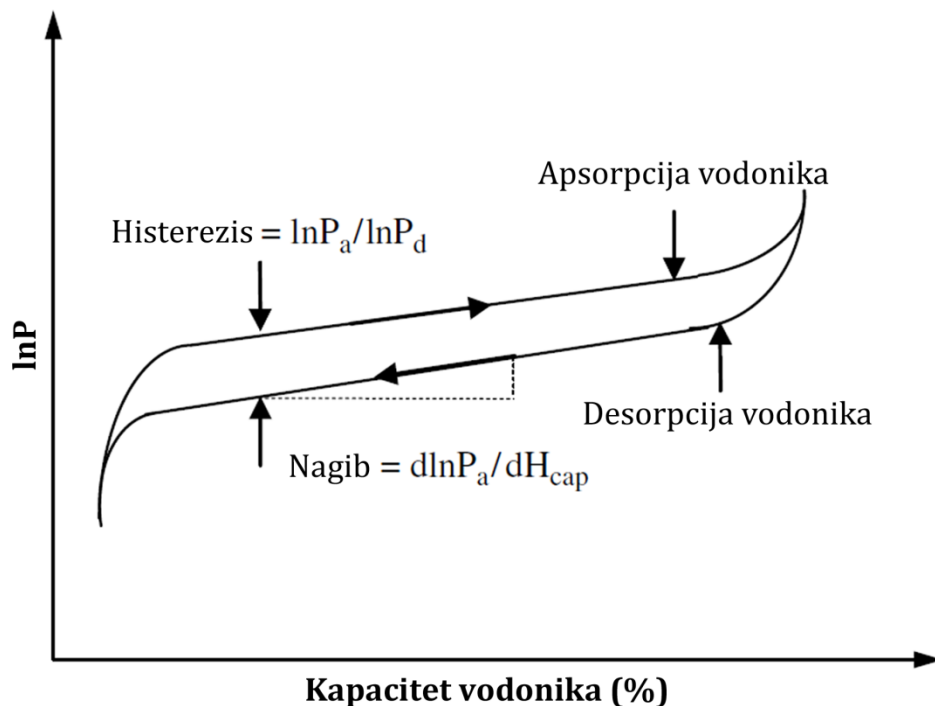
Hidridi koji se mogu koristiti kao materijali za skladištenje vodonika su većinom metalne prirode. Ovu vrstu hidrida čine prelazni metali retkih zemalja (lantanoidi) i aktinoidi. Vodonik u njima formira metalnu vezu i ima ulogu metala. Hidride sa metalnom vezom karakteriše i visoka toplotna i električna provodljivost. Međutim, za razliku od metala, ovi hidridi su veoma kruti. Metalni hidridi formiraju veliki broj stehiometrijskih i nestehiometrijskih jedinjenja nastalih direktnom reakcijom vodonika sa metalom ili elektrohemijomskom reakcijom. Tipični predstavnici ovih hidrida su TiH_2 i ThH_2 .

Međutim, činjenice iznete u prethodnim pasusima nisu tako čvrsto definisane za određenu vrstu hidrida. U stvari, većinu metalnih hidrida karakteriše postojanje više različitih tipova hemijskih veza. Na primer, hemijske veze u LiH su pretežno jonskog karaktera, ali imaju značajnu kovalentnu komponentu.

1.1. Termodinamičke i kinetičke osobine hidrida

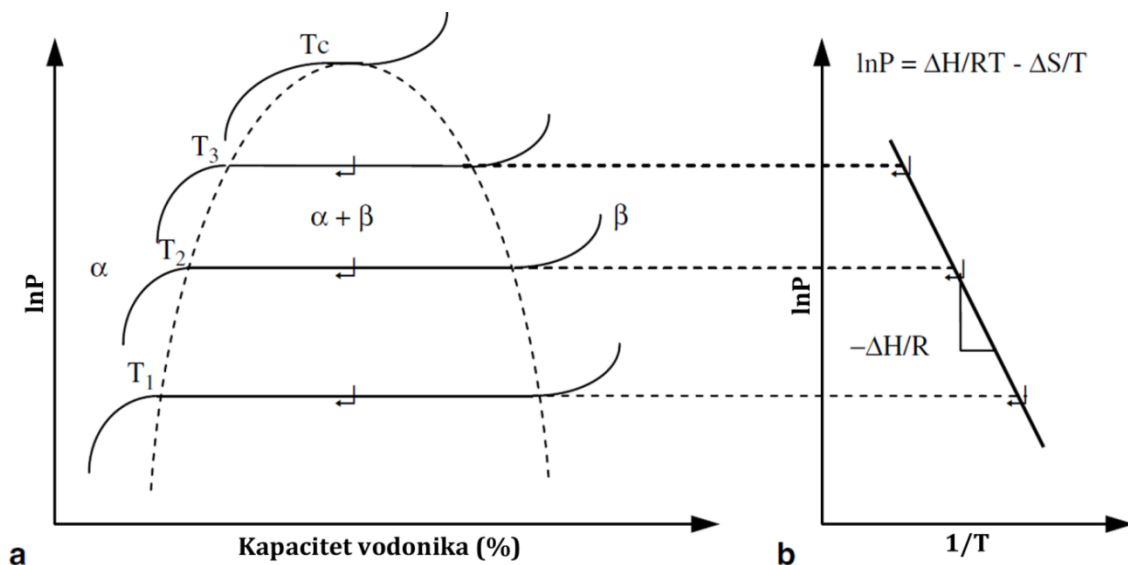
Krive zavisnosti pritiska od sastava pri konstantnoj temperaturi (*Pressure-Composition-Temperature-PCT*), tj. izoterme zavisnosti pritiska od sastava (*Pressure-Composition-Isotherm-PCI*), jesu izvor veoma važnih fundamentalnih informacija povezanih sa termodinamičkim osobinama čvrstih hidrida. Postoji više metoda za određivanje PCT osobina, počevši od gravimetrijskih, pa sve do preciznih volumetrijskih merenja, koristeći pri tome klasičnu Sivertovu (*Sievert*) aparaturu. Termogravimetrijske metode su nažalost veoma ograničene sa strane radnih pritisaka na maksimum 2MPa, što je obično oko ravnotežnog pritiska hidrida veoma malog kapaciteta. Pritisak platoa na temperaturi dekompozicije hidrida velikog kapaciteta je mnogo veći i kreće se od 2,5 do 15MPa.

Tipičan izgled izoterme reverzibilnog hidrida prikazan je na slici 2. Merenje promene pritiska vodonika odgovara promeni koncentracije vodonika u metalu na datoj temperaturi, tj. PCT krive se mogu konstruisati sa ravnim platoom na očekivanom mestu. Mnogi, u praksi korišćeni hidridi, ne pokazuju savršeno ravan plato ili nulti histerezis. Nagib platoa koji je prisutan predstavlja posledicu različitih ravnotežnih pritisaka koji se javljaju usled lokalizovanih defekata i površinskih nehomogenosti [6].



Slika 2. Šematski prikaz histerezisne petlje za izotermiski prikaz pritiska u funkciji kapaciteta vodonika (PCI) [5].

Uticaj temperature na PCT krivu prikazan je na slici 3a. Metal prvobitno rastvara samo male količine vodonika ($<0,3\%$), stvarajući pri tome čvrst rastvor vodonika u metalu (α -faza). Sa povećanjem pritiska vodonika i koncentracija vodonika u metalu postaje veća. Interakcije između atoma vodonika i metala postaju intenzivnije i javlja se nukleacija uz rast nove hidridne β -faze. U oblasti platoa, egzistira smeša α -faze i β -faze metalnog hidrida. Dužina platoa definiše količinu vodonika koju je moguće reverzibilno skladištiti sa malim promenama pritiska. Lako je uočiti (slika 3a.) da se sa povećanjem temperature povećava i pritisak platoa. Iznad kritične temperature T_c , oblast platoa prestaje da postoji (iščezava) i α -faza prelazi kontinualno u β -fazu.



Slika 3. (a) Grafik zavisnosti pritiska od kapaciteta vodonika pri konstantnoj temperaturi (PCT); (b) Van't Hofov grafik [5].

Veza između srednjeg pritiska platoa p i temperature T , data je Van't Hofovom (Van't Hoff) jednačinom:

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad (1.1)$$

gde je p_0 atmosferski pritisak, ΔH i ΔS su promene entalpije i entropije reakcije hidriranja ili dehidriranja², T je apsolutna temperatura, dok je R relativna gasna konstanta ($R = 8,314472 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$). Za gotovo sve hidride (izuzev nekoliko njih) vrednosti entalpije i entropije hidriranja su negativne, to jest reakcija hidriranja je egzotermna, dok je reakcija dehidriranja endotermna. Da bi se izbegla konfuzija, ΔH i ΔS će uvek biti izraženi po 1 mol H₂. Poznavanje vrednosti ΔH je od posebne važnosti za potrebe toplotnog inženjerstva u primeni kod praktičnih uređaja i od fundamentalnog značaja za merenje jačine M-H veze. Entalpija apsorpcionog i desorpcionog procesa, ΔH , može se odrediti iz nagiba ($-\Delta H/R$) koristeći Van't Hofovu jednačinu tj. prikazivanjem zavisnosti logaritma srednjeg pritiska platoa u funkciji recipročne vrednosti temperature ($\ln p = f(1/T)$). Veoma često se na apscisi

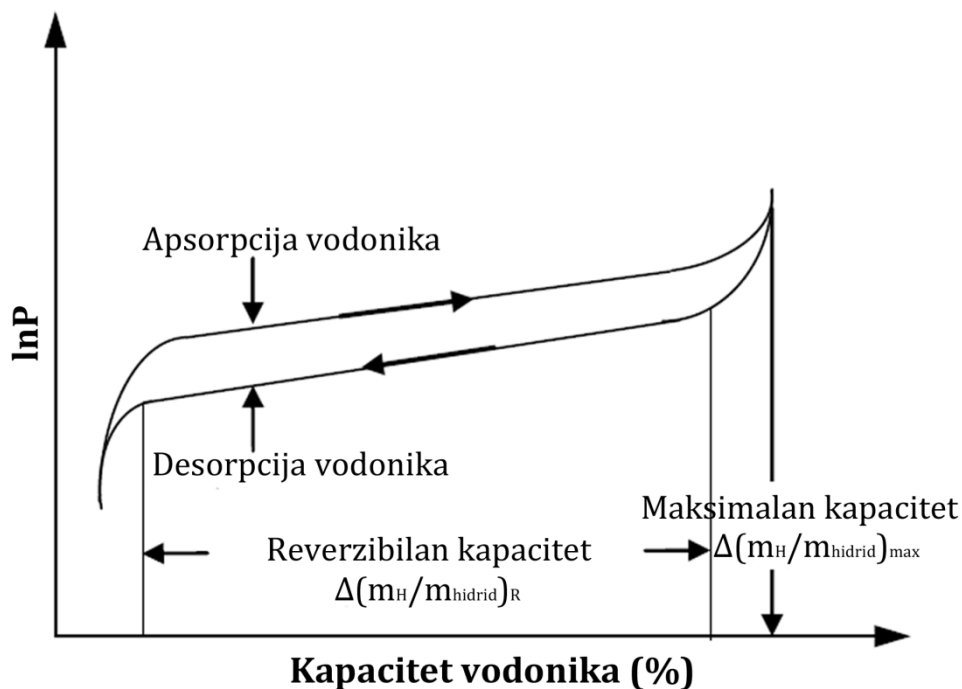
² Pojmovi *hidriranje* i *dehidriranje* mogu dovesti do konfuzije ako se protumače pogrešno. Oni se pre svega odnose na hidrogenaciju i dehidrogenaciju, to jest „odavanje“ i „uklanjanje“ vodonika. Konfuzija može nastati stoga što se u našem jeziku koristi pogrešan izraz za opisivanje procesa kod kojih se uklanja voda („dehidriranje“). Tačan izraz za proces uklanjanje vode jeste *dehidratacija*.

nalazi $1000/T$ i tada je pritisak izražen u atmosferama. Entalpijski član karakteriše stabilnost veze metal-vodonik, a radna temperatura metalnog hidrida je fiksirana pritiskom platoa sa termodinamičke strane, dok su sa druge strane kinetičke osobine reakcije. Entropijski član reprezentuje promenu molekularnog vodonika (kao gasa) u rastvoreni atomski vodonik i manje-više je isti za sve hidride.

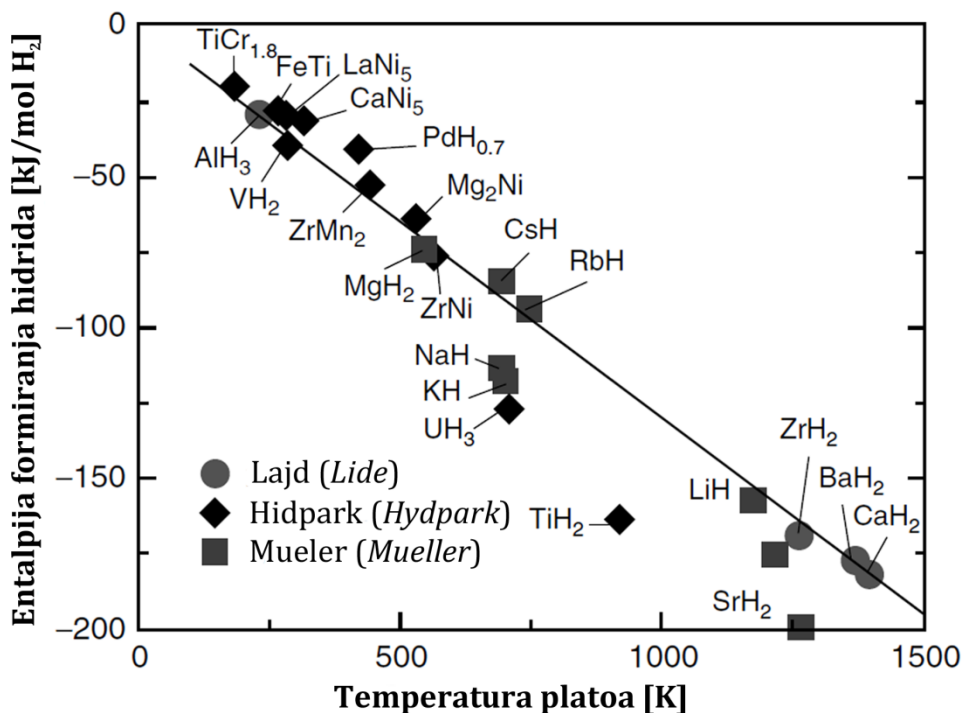
Kapacitet vodonika H_c (slika 4.) može biti izražen ili u atomskom H/M odnosu (H-broj atoma vodonika, M-broj atoma metala) ili u masenim procentima (maseni udeo, %). Oba načina prikaza kapaciteta su danas u upotrebi [7]. Važno je spomenuti da pri računanju masenog udela i masa vodonika (m_H) i masa metala (m_M) moraju biti u imeniocu:

$$H_c = \frac{m_H}{m_{hidrid}} [\%] \quad (1.2)$$

gde je $m_{hidrid} = m_M + m_H$.



Slika 4. Prikaz zavisnosti logaritma pritiska od koncentracije (kapaciteta) vodonika [5].



Slika 5. Entalpija formiranja hidrida po molu vodonika u funkciji temperature platoa na pritisku od 1 bara [8].

Izražavanje kapaciteta u masenim procentima je veoma važno sa tehnološkog aspekta, zato što je na taj način dostupna direktna informacija koliko vodonika je skladišteno u materijalu. Bez obzira na jedinice, postoji nekoliko načina za prikazivanje kapaciteta vodonika. Reverzibilni kapacitet $\Delta(m_H/m_{hidrid})_R$ je definisan kao širina platoa i može biti mnogo manji od maksimalnog kapaciteta $\Delta(m_H/m_{hidrid})_{max}$ (slika 4.). U praksi, zavisno od raspoloživih pritisaka i opsega temperatura, inženjerski kapacitet je često između maksimalnog i reverzibilnog kapaciteta. Zamenom $p=1$ atm u jednačini 1.1 nalazi se jednostavna veza između ravnotežne temperature (T_{platoa}) potrebne za srednji pritisak platoa od 1 atm H_2 . Veza između entalpije i entropije se sada može prikazati preko jednačine:

$$\Delta H = \Delta S T_{platoa} \quad (1.3)$$

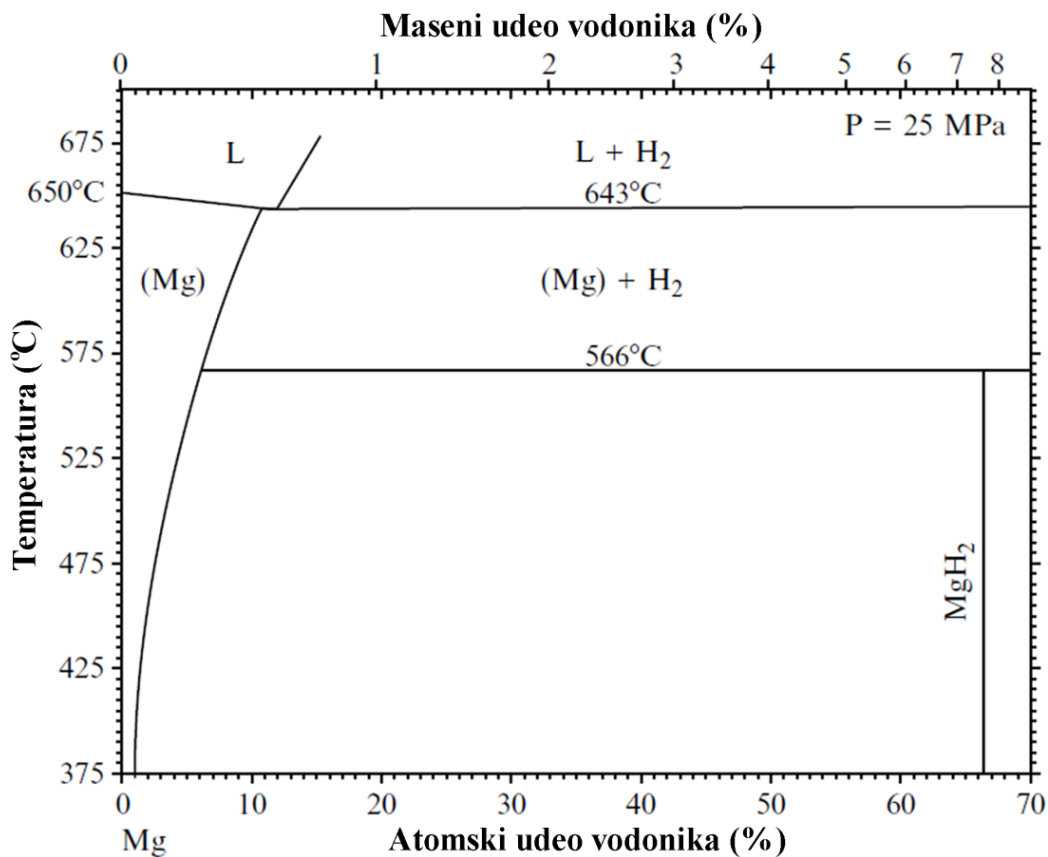
Zavisnost koja prati jednačinu 1.3 je na slici 5. prikazana za veliki broj hidrida. Kao što se može videti, veliki broj hidrida se pokorava ovoj jednačini, tj. jednostavnoj pravoj sa nagibom jednakim $\Delta S \approx -130 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ [9]. Jasno se uočava da je entropijski član praktično konstantne vrednosti za sve vodonične sisteme u čvrstom stanju. Slika 5. takođe pokazuje da se niska temperatura desorpcije na

pritisku od 1 atm (radni pritisak PEM gorivih ćelija) jedino može dostići hidridima koji imaju entalpiju formiranja ili dekompozicije manju ili jednaku $50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Na primer, hidridi koji desorbuju na sobnoj temperaturi kao što su LaNi_5 i TiFe imaju $\Delta H \approx 30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [10]. Sa druge strane, previše mali entalpijski član može zahtevati da T_{platoa} na 1 atm bude mnogo manja od 0°C . Sada je sasvim jasno da entalpijski član predstavlja jedan od najvažnijih faktora koji karakterišu hidride.

2. MAGNEZIJUM HIDRID I NJEGOVE OSOBINE

Reakcija vodonika sa elementarnim magnezijumom je jedna od najispitivanijih reakcija iz oblasti skladištenja vodonika. Sistem Mg-H je veoma jednostavan, kao što i pokazuje fazni dijagram na slici 6. Pri umerenim pritiscima vodonika jedino hidridna faza egzistira u ravnoteži sa magnezijumom u magnezijum dihidridu, MgH_2 , koji se najčešće naziva „magnezijum hidrid“. U tabeli 3. su prikazani podaci za kristalnu strukturu faza koje sadrže Mg-H vezu [11]. Čist magnezijum ima heksagonalnu kristalnu strukturu, a njegov hidrid tetragonalnu rešetku jedinične ćelije (rutilna struktura). Magnezijum hidrid dobijen pri niskim pritiscima se često obeležava sa $\beta\text{-MgH}_2$ da bi se napravila razlika između ovog i polimorfnog magnezijum hidrida dobijenog na visokim pritiscima. Na slici 7. je prikazana kristalna struktura $\beta\text{-MgH}_2$ gde se jasno razlikuju atomi magnezijuma i vodonika. Precizno određivanje parametara rešetke za $\beta\text{-MgH}_2$ postignuto je sinhrotronskom rendgenostrukturnom analizom i dobijene vrednosti parametara su: $a = 0,45180(6) \text{ nm}$ i $c = 0,30211(4) \text{ nm}$, dok gustina MgH_2 iznosi $1,45 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Noritake (*Noritake*) i saradnici [12,13] su ispitivali prirodu hemijske veze za MgH_2 primenjujući metod maksimuma entropije i na osnovu podataka sinhrotronskog ozračivanja njegovog praha. Utvrdili su da je priroda hemijske veze ovog hidrida veoma kompleksna, te da se sastoji od kombinacije jonske i kovalentne veze. Kao što su naveli, prisutna je slaba, ali primetna veza kovalentnog karaktera između Mg i H kao i između H i H atoma. Slaba kovalentnost Mg-H veze može biti prednost za hidrirajuće i dehidrirajuće performanse ovog hidrida. Modelovanjem je ustanovljena raspodela gustine naelektrisanja, te je na osnovu nje određena šarža parcijalnog naelektrisanja za atome Mg i H. Dobijene su vrednosti: $\text{Mg}^{1,91+}$ i $\text{H}^{0,26-}$. Ove vrednosti ukazuju da je atom magnezijuma jonizovan gotovo do Mg^{2+} jona, dok

za atom vodonika to ne važi. Takođe je uočeno da postoji slaba veza između Mg i H kao i između H i H atoma.



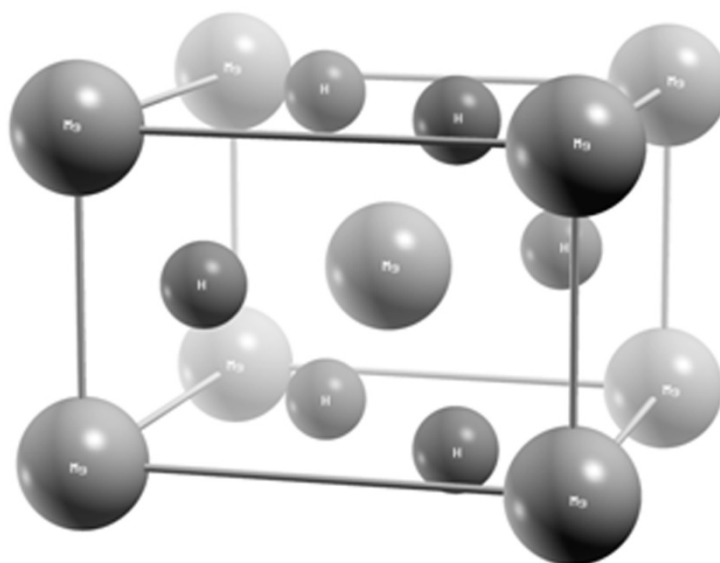
Slika 6. Fazni dijagram za binarni sistem (Mg-H) [11].

Tabela 3. Kristalografski podaci faza u Mg-H sistemu [11].

Faza	Sastav/ at.% H	Prostorna grupa	Strukturberihetova (Strukturbericht) Oznaka	Prototip
Mg	0-11	P6 ₃ /mmc	A3	Mg
MgH ₂	66,7	P4 ₂ /mnm	C4	TiO ₂ (rutil)

Sa povećanjem pritiska vodonika dolazi do suštinskih promena u Mg-H sistemu. Bastajd i saradnici (*Bastide*) [14] su ispitivali ponašanje faze MgH₂ na visokim pritiscima do 80 kilobara i zaključili da na sobnoj temperaturi (20°C) i pritisku od 80 kilobara dolazi do delimične transformacije faze β-MgH₂ u drugu polimorfnu fazu γ-MgH₂ (γ + β). Na osnovu rendgenostrukturnih difraktograma

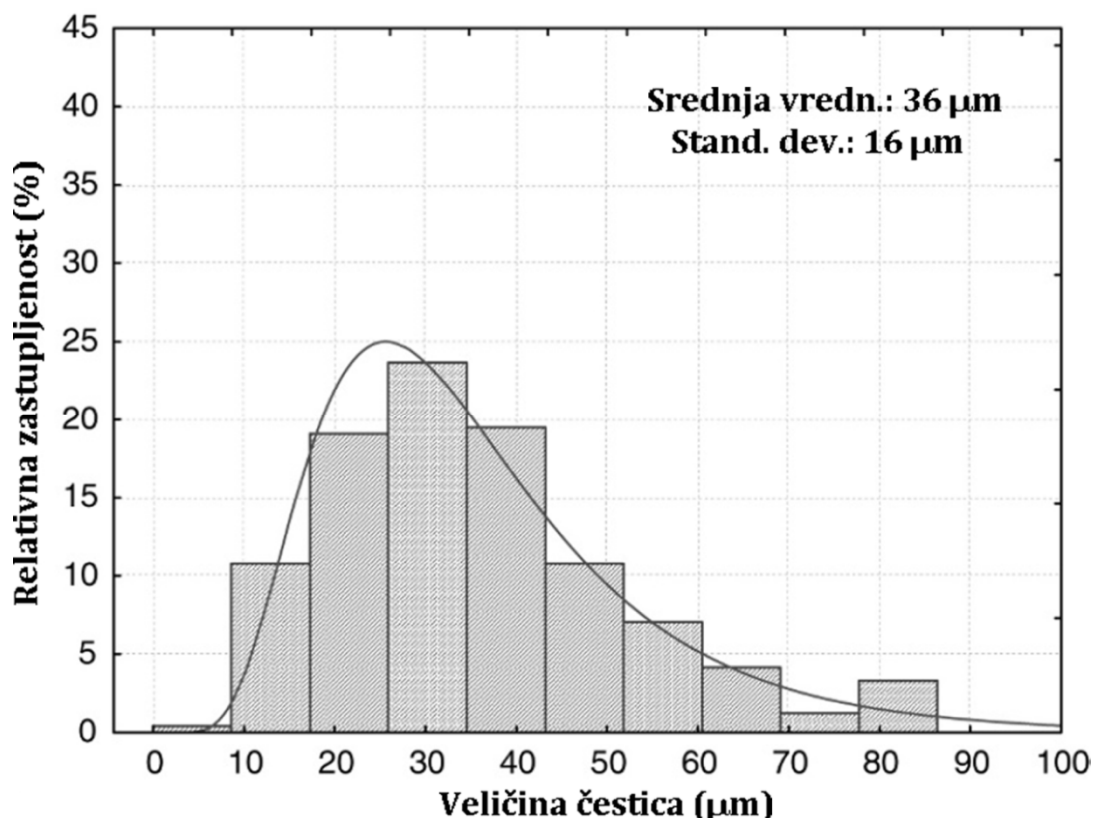
jasno se uočava prisustvo jedinične ćelije ortorombične strukture (PbO_2 tip sa parametrima rešetke: $a = 0,453 \text{ nm}$, $b = 0,544 \text{ nm}$ i $c = 0,493 \text{ nm}$). Takođe je uočena i metastabilna faza $\delta\text{-MgH}_2$ koja se pod sniženim pritiskom transformiše u $\gamma\text{-MgH}_2$. Na temperaturi iznad 350°C , $\gamma\text{-MgH}_2$ faza se transformiše u ravnotežnu $\beta\text{-MgH}_2$ fazu. Ipak, kao što će biti pokazano kasnije, dekompozicija γ -faze se odvija iznad 300°C .



Slika 7. Jedinična ćelija magnezijum hidrida ($\beta\text{-MgH}_2$).

Apsorpciono-desorpcione karakteristike vodonika za dva različita komercijalno dostupna praha MgH_2 („Tego Mangan“ i ABCR) su laboratorijski ispitivana od strane Varina i saradnika [5]. Kod oba uzorka je primećena identična raspodela veličine čestica. Veličina čestica je izračunata na osnovu ekvivalentnog kružnog prečnika (**E**kvivalentan **C**irkularni **D**ijametar). Od 260 do 650 nezavisnih čestica je uzeto za analizu. Njihova raspodela je prikazana na slici 8. Jasno se uočava da je ECD raspodela fitovana lognormalnom krivom (označena punom linijom), što potvrđuje i kvantitativna statistička analiza. Mora se reći da je lognormalna ECD raspodela karakteristična za sve MgH_2 prahove (kako komercijalne tako i one sintetisane iz elementarnog Mg) koji su do sada ispitivani. Na osnovu statističke analize lognormalne raspodele veličine čestica, vidi se da postoje dve populacije različitih veličina čestica. Jedna manja populacija (5%

čestica) sa maksimumom pika na 80 μm i druga veća populacija sa maksimumom



Slika 8. Raspodela veličine čestica za prah komercijalnog MgH_2 [15].

na 25 μm (90% čestica), dok se preostalih 5% čestica nalati između ova dva pika (slika 8.). Obe raspodele su oblikom veoma slične normalnim raspodelama koje se delimično preklapaju i stvaraju krivu lognormalne raspodele. Stoga, izračunata srednja veličina čestica (ECD) i njena standardna devijacija (SD) moraju biti razmatrane kao „procenjena vrednost“ jer ona važi jedino kod normalne (Gausove) raspodele. Ipak, srednja vrednost raspodele veličine čestica je svakako korisna u proceni i poređenju prahova dobijenih različitim metodama. Za komercijalni prah MgH_2 (Tego Mangan) njena vrednost iznosi $36 \pm 16 \mu\text{m}$. Za isti prah su Varin i saradnici [15] izračunali vrednost veličine kristalita na osnovu širenja rendgenostrukturnih pikova koristeći Koši-Gausijanovu (*Cauchy-Gaussian*) aproksimaciju i dobili da je njena vrednost $\sim 67 \text{ nm}$. Njihov rezultat je u saglasnosti sa podacima Koždime (*Kojima*) i saradnika [16] koji su dobili vrednost od 78 nm.

2.1. Skladištenje vodonika

Osobina magnezijuma da hemijski reaguje sa vodonikom i pri tome stvara novu fazu, magnezijum hidrid, predstavlja mogućnost za novi način skladištenja vodonika. U odnosu na skladištenje vodonika u tečnom stanju, ovaj način skladištenja vodonika je sigurniji, imajući u vidu činjenicu da je magnezijum hidrid stabilno jedinjenje koje ne dopušta izdvajanje vodonika na sobnim temperaturama. Sa strane sigurnosti ova činjenica predstavlja veliku pogodnost, ali i nedostatak kada je u pitanju desorpcija na temperaturama od oko 70-90°C na kojima se odvija rad gorivnih ćelija sa polimernim elektrolitom (PEM gorivnih ćelija), koje su najpogodnije za primenu u mobilnim aplikacijama [1,3,5].

Osim stabilnosti, magnezijum hidrid karakteriše veliki gravimetrijski udeo vodonika (7,6%) i svrstava ga među najznačajnije kandidate za praktično skladištenje vodonika [7]. Da bi se to ostvarilo, treba otkloniti najveće nedostatke ovog jedinjenja, a to su visoka temperatura desorpcije vodonika i spora sorpciona kinetika [1].

Početak desorpcije vodonika iz magnezijum hidrida odigrava se na temperaturama od oko 350°C što je za oko 270°C više od temperature rada PEM gorivnih ćelija, dok se kompletna desorpcija završava na 447°C. Ova razlika u temperaturi predstavlja rasipanje energije potrebne za dodatno zagrevanje magnezijum hidrida u cilju desorpcije vodonika, te je poželjno da se snizi na vrednost blisku radu gorivnih ćelija sa kojima je u spregu. Snižavanje temperature desorpcije magnezijum hidrida je moguće postići različitim metodama:

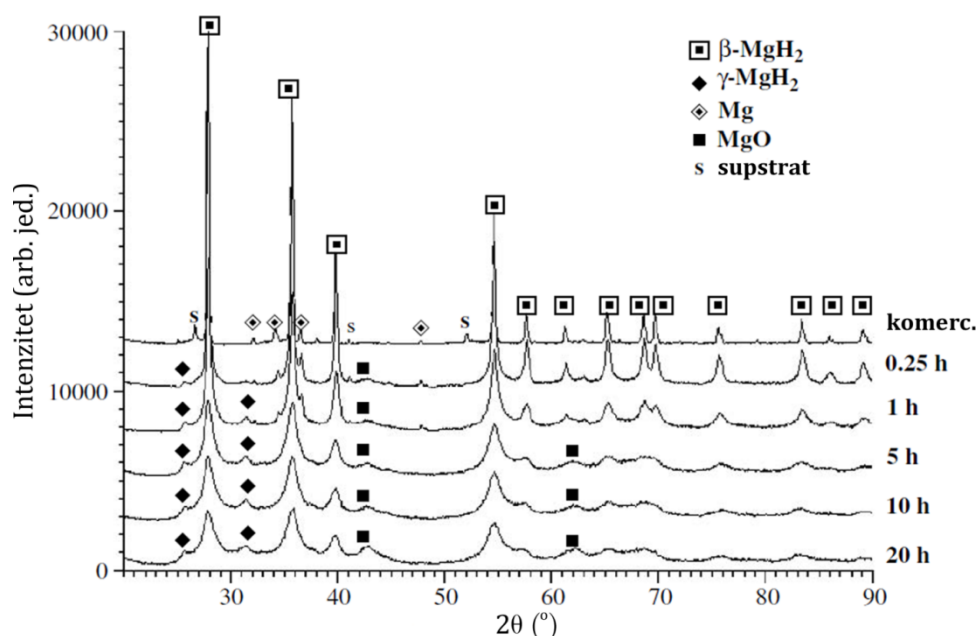
- a) mehaničkim mlevenjem čistog magnezijum hidrida [15,17–19] (najniža temperatura desorpcije za MgH_2 mleven 10h iznosi 345°C [15]),
- b) mehaničkim mlevenjem magnezijum hidrida sa oksidima metala (najniža temperatura početka desorpcije iznosi 274°C za $MgH_2+17\% Nb_2O_5$ kompozit [20]),
- c) mehaničkim mlevenjem MgH_2 uz dodatak metala, intermetalika i neoksidnih keramika [20–26] (najniža temperatura početka desorpcije je 197°C za $MgH_2+30\% LaNi_5$ kompozit [26]) i

d) jonskim bombardovanjem [27–33] (početak desorpcije vodonika na oko 300°C za uzorak MgH_2 bombardovan Ar^{8+} jonima [30]).

Mehaničko mlevenje, kao i jonsko bombardovanje, utiču na destabilizaciju kristalne rešetke hidrida i osim na promene temperature desorpcije, ovim metodama se utiče i na promenu reakcionog mehanizma. O ovim načinima destabilizacije strukture biće više reči u sledećem odeljku.

2.1. Destabilizacija strukture MgH_2

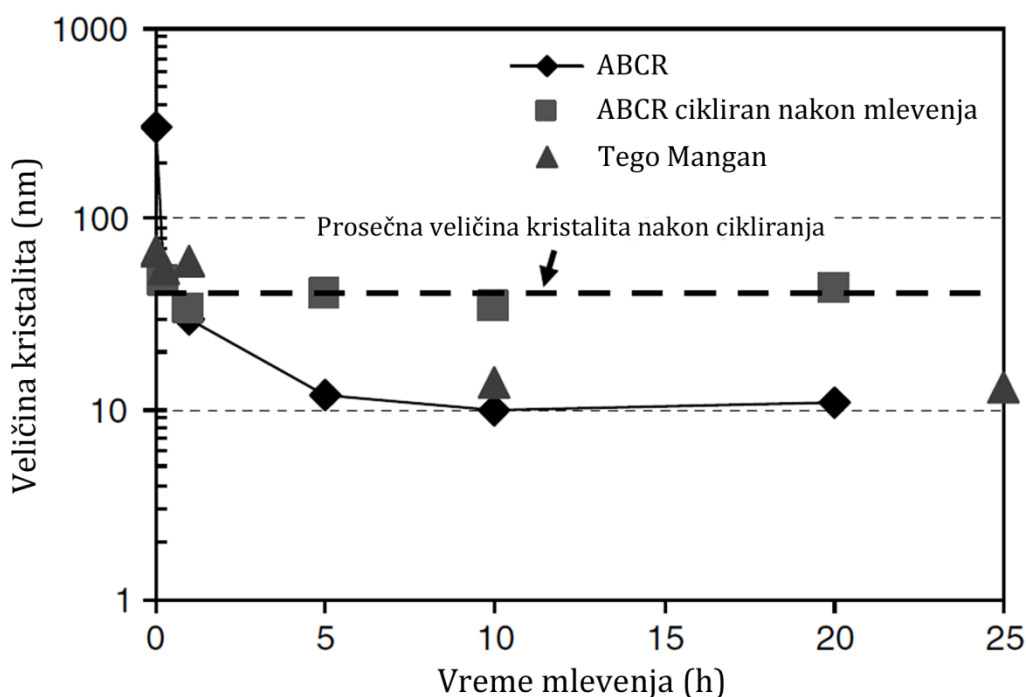
2.1.1. Mehaničko mlevenje MgH_2



Slika 9. Difraktogrami u funkciji vremena mlevenja za ABCR prah u HES57 režimu rada Uni-Ball-Mill 5 mlina (pritisak vodonika u posudi mlina je iznosio ~600 kPa) [34].

Ovaj vid sinteze nanokompozita predstavlja jedan od glavnih vidova destabilizacije i modifikacije strukture MgH_2 u cilju poboljšanja njegovih karakteristika za skladištenje vodonika. Prvi pokušaj kugličnog mlevenja komercijalnog, nedopiranog praha MgH_2 sproveden je od strana grupe u Istraživačkom Institutu u Kvebeku (*Hydro-Quebec Research Institute*) u Kanadi [35–37]. Ova grupa je primetila da osim nastanka kristalita nanometarske veličine, tokom procesa mlevenja takođe dolazi do smanjenja veličine čestica i povećanja

njihove specifične površine. Ipak, tada nije bilo pokušaja da se povežu strukturne promene izazvane mehaničkim mlevenjem sa dobijenim sorpcionim osobinama vodonika. Mikrostrukturne promene komercijalnih prahova MgH_2 (*Tego Mangan* i *ABCR*) koje su izazvane mehaničkim mlevenjem nadalje su ispitivali vrlo detaljno Varin i saradnici [5,15,34]. Pokazali su da postoji širenje difrakcionih maksimuma kod β - MgH_2 koje se povećava sa povećanjem vremena mlevenja. A ovaj fenomen su povezan sa smanjenjem veličine kristalita, što može biti praćeno pojavom mikronaprezanja rešetke (slika 9).



Slika 10. Veličina kristalita za dva komercijalna praha MgH_2 (*Tego Mangan* i *ABCR*) u funkciji vremena mlevenja u magnetnom mlinu *Uni-Ball-Mill 5* pod dva režima rada (**HES**, **High-Energy Shearing** i **IMP**, **Impact**). Poređenja radi, prikazan je i nivo veličine kristalita meren nakon aktivacije kratkim cikliranjem prahova koji imaju isto vreme mlevenja [5,34].

Situacija može biti malo drugačija korišćenjem drugih tipova mlinova, npr. *SPEX* ili *Fritsch* modela (*SPEX* su takozvani „šejker“ mlinovi, dok su *Fritsch* planetarni mlinovi). Međutim, sistematska studija saturacionog ponašanja nije sprovedena kod ovih modela mlinova. Slika 10. pokazuje zavisnost veličine kristalita u funkciji vremena mlevenja za dva spomenuta komercijalna praha, koji su mleveni pod različitim režimima rada (udar i smicanje) u magnetnom mlinu

Uni-Ball-Mill 5. Jasno je da saturacioni nivo veličine kristalita ne zavisi od tipa komercijalnog MgH₂ praha i režima rada mlina. Mikronaprezanja β-faze MgH₂ su minimalna (<0,5%) i nisu u saglasnosti sa vrednošću od 1% koju je dobio Huo (*Huo*) sa saradnicima [37]. Imajući u vidu da je β-faza MgH₂ tetragonalna i da je ovo jedinjenje izrazito jonsko sa malim kovalentnim karakterom [12,13], tj. ima slične osobine kao i svi keramički materijali, teško da se mogu predvideti značajne aktivnosti dislokacija koje mogu dovesti do njihove akumulacije u rešeci, čime zauzvrat dolazi do velikih naprezanja (>1%). Šulc (*Schulz*) i saradnici [35,36] su ukazali da dolazi do povećanja pritiska usled mehaničkog dejstva kugli za mlevenje na strukturnu transformaciju tetragonalne β-MgH₂ faze u ortorombičnu γ-MgH₂ fazu koja se obično javlja pod enormnim statičkim pritiscima od oko 8GPa. Interesantno, intenziteti difrakcionih pikova γ-MgH₂ faze se ne povećavaju merljivo sa povećanjem vremena mlevenja posle 1h, što sugeriše da je njihov zapreminski udeo verovatno saturisan nakon relativno kratkog vremena mlevenja. Huo i saradnici [37] procenili da je zastupljenost γ-MgH₂ faze oko 18% i da se njen sadržaj ne povećava sa povećanjem vremena mlevenja. Oni su objasnili ovaj fenomen pomoću dva mehanizma. Prvi mehanizam se oslanja na postojanje dva kompetitivna procesa, jednog koji potpomaže nastanak γ-MgH₂ faze usled mehanohemijski izazvane transformacije i drugog koji potpomaže nastanak β-MgH₂ faze usled termičke γ-β transformacije. Alternativni mehanizam je zasnovan na pretpostavci da se sa povećanjem naprezanja γ-MgH₂ faze iznad izvesnog nivoa inicira transformacija iz γ u β fazu. Međutim, veoma je teško nedvosmisleno utvrditi koji je mehanizam pravi. Na osnovu rezultata koje je dobio Varin sa saradnicima [5,15,34] vidi se da zapreminski udeo γ-MgH₂ faze postaje veći nakon 100h mlevenja, nego u slučaju kada je mlevenje trajalo 20h. Dalje, paralelno sa smanjenjem veličine kristalita dolazi i do smanjenja veličine čestica mlevenog praha. Smanjenje veličine čestica se javlja unutar istog vremenskog intervala kao i kod smanjenja veličine kristalita [5,15,18].

U radu Hanade (*Hanada*) i saradnika [38] razjašnjena je povezanost između desorpcionih temperatura i kristalografskih osobina kod nanokristalnog MgH₂ mlevenog u mehaničkom mlinu pri različitim vremenima mlevenja u atmosferi

vodonika. Kod uzoraka mlevenih do 2h, količina desorbovanog vodonika je smanjena za 16% (sa 7,3 na 6,1%) i temperatura početka desorpcije je snižena za 70K (sa početne od 670K), dok se obe vrednosti, i veličine čestica i veličine kristalita, smanjuju sa povećanjem vremena mlevenja do 1 μm (za čestice) i 15 nm (za kristalit). Takođe je primećeno i mikronaprezanje rešetke u vrednosti od 0,3%. Za srednja vremena mlevenja od 2 do 5h, dolazi do male promene veličine kristalita, dok je mikronaprezanje rešetke u ovom intervalu vremena mlevenja konstantno i povećava se sa vremenom mlevenja većim od 5h. Količina desorbovanog vodonika se naglo povećava sa 2 do 5h, da bi se kasnije smanjivala sa blagim povećanjem mikronaprezanja rešetke u intervalu od 5-80h mlevenja. U poslednjem intervalu dolazi do saturacije kapaciteta vodonika i desorpcione temperature (6,5% i 600K) dok veličina kristalita i mikrostrukturno naprezanje rešetke takođe dostižu saturaciju (~ 7 i 0,2%). Dobijeni rezultati govore da smanjenje veličine kristalita, kao i mikronaprezanje rešetke MgH_2 tokom mlevenja dovodi do smanjenja kapaciteta za skladištenje vodonika. Ćenari (*Gennari*) je sa saradnicima [39] ispitivao desorpciono ponašanje $\beta\text{-MgH}_2$ i $\gamma\text{-MgH}_2$ faza sintetisanih pomoću reaktivnog mehaničkog legiranja na sobnoj temperaturi u atmosferi vodonika. Reaktivno mehaničko mlevenje magnezijuma u atmosferi vodonika dovelo je do nastanka 50 mas.% MgH_2 (β i γ faze) nakon 50h mlevenja. Pokazano je da pri kraćim vremenima mlevenja postoji jedan desorpcioni maksimum dok za duža vremena mlevenja, primećuju se dva endotermna pika koja potiču od smeše $\beta\text{-MgH}_2$ i $\gamma\text{-MgH}_2$ faze, i od $\beta\text{-MgH}_2$ faze. Prisustvo $\gamma\text{-MgH}_2$ dovodi do destabilizacije $\beta\text{-MgH}_2$ faze, dovodeći do smanjenja njene temperature desorpcije.

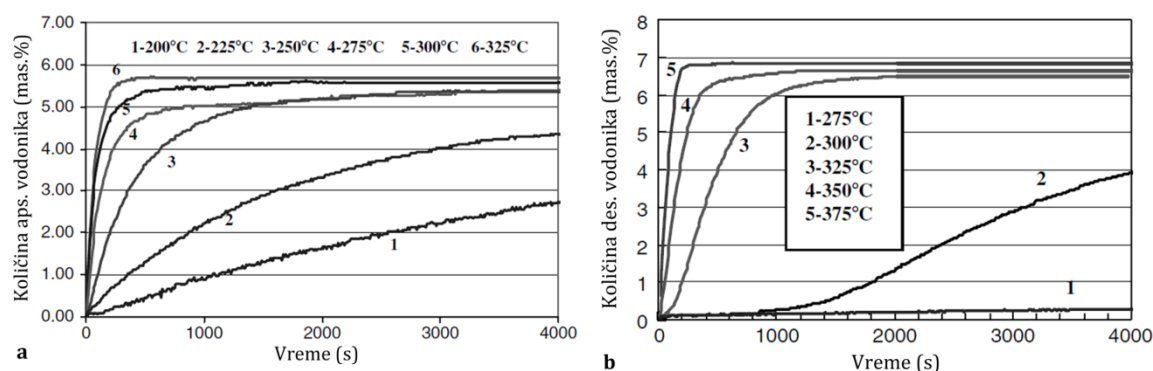
2.1.2. MgH_2 -katalitički aditivi

Smanjenjem veličine čestica magnezijum hidrida do nanometarskih dimenzija, bilo mehaničkim mlevenjem ili nekim drugim procesnim tehnikama, nije moguće sniziti temperaturu desorpcije znatno ispod 300°C. Zato su se istraživači širom sveta okrenuli u drugom pravcu – u traženju katalitičkih aditiva za MgH_2 , koji u kombinaciji sa nanoproceniranjem može dodatno da usavrši osobine materijala za skladištenje vodonika, posebno ovu vrstu hidrida.

Katalitički aditivi koji su ispitivani u kombinaciji sa MgH_2 se mogu grubo podeliti u četiri važne grupe: (i) metali/intermetalici; (ii) oksidna keramika; (iii) neoksidna keramika i (iv) jedinjenja hidridnog sastava.

2.1.2.1. MgH_2 -oksidna keramika i MgH_2 -metalni oksidi

Veliki broj autora je ispitivao apsorpcioni proces kod MgH_2 katalizovanog metalnim oksidima bez detaljnog uvida u desorpcioni proces. Očigledno je da dolazi do poboljšanja apsorpcione kinetike u poređenju sa čistim MgH_2 . Ipak, kao što pokazuje slika 11., brzina apsorpcije vodonika za MgH_2 je mnogo veća nego brzina njegove desorpcije.



Slika 11. Brzina apsorpcije (a) i desorpcije (b) kod uzorka MgH_2 mlevenog 5 sati [5].

Jung i saradnici (Jung) [22] i Oelerich i saradnici (Oelerich) [23,24] su ispitivali uticaj V_2O_5 na desorpcione osobine. Pod dejstvom primarnog vakuuma (0,1 kPa) dopirani MgH_2 može da desorbuje od 2 do 3 % H_2 na 250°C, dok na temperaturi od 300°C desorbuje oko 6 % H_2 u opsegu od 120 do 360 sekundi. Dodatak Cr_2O_3 u MgH_2 je ispitivan od strane nekoliko autora [22,40–43]. Primećena je desorpcija od 4 do 7 % H_2 u opsegu od 300 do 1000 sekundi na 300°C, dok su neki kompoziti desorbivali u opsegu od 250 do 280°C u vakuumu. U nekim studijama su ispitivani uticaji oksida kao što su Fe_2O_3 i Fe_3O_4 [23,40], Mn_2O_3 [23], MgO [43], Al_2O_3 [22,44] i La_2O_3 [45], gde nije došlo do primetnih poboljšanja desorpcionih osobina MgH_2 u vakuumu. Značajno poboljšanje desorpcionih osobina MgH_2 pokazuju V_2O_5 , Cr_2O_3 i nano-Ni. Najtemeljnije je ispitivan oksid niobijuma, Nb_2O_5 , koga je detaljno izučavala grupa iz Nemačke (GKSS Geesthacht),

vođena Klasenom i Bormanom (*Klassen and Bormann*) [20,40,44,46–50]. U vakuumu ovaj oksid pozitivno utiče na desorpciju MgH_2 , koja je veoma brza na 300°C . Ovakve rezultate dobili su Barkordarijan (*Barkhordarian*) sa saradnicima, Fridriks (*Friedrichs*) sa saradnicima i Oži-Zinsu (*Aguey-Zinsou*) [20,40,44,47], koji su dobili da je 5-7 % H_2 desorbovano za 90-250 sekundi iz katalizovanog MgH_2 mlevenog 20-200h. Ovi autori su takođe zapazili [40] da dolazi do desorpcije oko 6,6 % H_2 na 250°C u vremenu od 600 sekundi. Ipak, u poslednjem objavljenom radu ove grupe [20], javilo se pitanje da li je aditiv u obliku Nb_2O_5 tipični katalizator ili do kinetičkih poboljšanja reakcije desorpcije dolazi usled njegovog dejstva na smanjenje veličine čestica. Otkrili su da je desorpciona kinetika u vakuumu za čisti MgH_2 (700h mleven) ista kao i u slučaju kompozita $\text{MgH}_2+17\% \text{Nb}_2\text{O}_5$ mlevenog 200h, gde je ranije pretpostavljeno da sadrži čestice nanometarske veličine. Željenu veličinu čestica čistog MgH_2 (mlevenog 700h) od par nanometara je nemoguće postići. Jasno je da je ovakva interpretacija pogrešna, zato što se veličina kristalita smanjuje do određene mere, posle koje dolazi do saturacije i sa daljim povećanjem vremena mlevenja ne dolazi do smanjenja njegove veličine. Ipak, najnižu desorpcionu temperaturu u vakuumu dobili su Hanada i saradnici [49] i Bat (*Batt*) i saradnici [50]. Oni su visokoenergetskim mlevenjem $\text{MgH}_2+\text{Nb}_2\text{O}_5$ kompozita dobili da je temperatura desorpcije vodonika 163 i 200°C . Hanada je objavio u svome radu i da je 5% H_2 desorbovano za 6000 s. Takođe je navedeno da energija aktivacije za proces desorpcije vodonika u smeši $\text{MgH}_2+1\text{mol}\% \text{Nb}_2\text{O}_5$ (mleven 20h) iznosi približno $71 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Ova vrednost je gotovo identična energiji aktivacije dobijenoj u slučaju MgH_2 mlevenog sa Inko nano-Ni, koji je dobijen na osnovu desorpcionih eksperimenata u Sivertovoj aparaturi pod atmosferskim pritiskom vodonika (0,1 MPa). Očigledno da Nb_2O_5 nije efikasniji katalizator od nano-Ni.

Song i saradnici [51,52] su, vršeći desorpciju kompozita na konstantnoj temperaturi i pri konstantnom pritisku (atmosfera) vodonika, pokazali da postoji očigledna povezanost desorpcione kinetike kompozita sa pritiskom vodonika na kome se ispituje. U Sivertovoj aparaturi na 300°C , mleveni kompozit $\text{MgH}_2+10\%\text{Cr}_2\text{O}_3$ desorbuje oko 4, 2,5 i 1,5 % H_2 na pritisku vodonika od 1, 1,2 i 1,4

bara. Ovi rezultati u suprotnosti sa količinom od 4-7% H₂ desorbovanog na 300°C i na 250-280°C, objavljenih u [22,40–42] za kompozit MgH₂+Cr₂O₃, kada je proces desorpcije praćen u vakuumu. Song i saradnici su takođe ispitivali desorpcioni proces kompozita Mg-10% (Fe₂O₃, MnO, Ni), te su došli do zaključka da na 320°C ovi uzorci desorbuju 2,2, 1,2, 0,9, 0,2, i 0%H₂ na pritiscima nižim od 1, 1,2, 1,4, 1,6 i 1,8 bara.

Leardini je sa saradnicima [53] ispitivao sistem MgH₂/Mg(OH)₂. Pokazao je da na kinetiku celokupnog sorpcionog procesa uticaj ima formiranje oksida i hidroksida magnezijuma (usled prisustva vlage u atmosferi). Stvaranje ovih čestica utiče na proces nukleacije i njihovo prisustvo je od ključne važnosti za primenu magnezijum hidrida. Andreasen [54] je primetio da prisustvo magnezijum-oksida utiče na povećanje energije aktivacije, pri čemu MgO ima inhibirajuće dejstvo na proces difuzije vodonika. Stoga će se u toku izrade ove doktorske disertacije voditi računa da se izbegne formiranje sloja oksid-hidroksid.

2.1.2.2. Kompoziti MgH₂-neoksidna keramika

Osim smanjenja veličine čestica mehaničkim mlevenjem čistog magnezijum hidrida [17], poboljšanje desorpcionih osobina ovog jedinjenja može se sprovesti sintezom kompozita MgH₂ sa metalnim aditivima kao što su V [24], Ni [25], Ti [55], LaLi₅ [26,56], oksidne keramike [20–24,57] ili halogenida prelaznih metala [58]. Neoksidne keramike [59–63] kao što su VN i VC [24], TiB₂ [63,64], TiC [59,60] i SiC [65,66] takođe predstavljaju posebnu grupu hemijskih jedinjenja kojima je moguće destabilisati strukturu MgH₂. Pokazano je da mehaničko mlevenje recimo MgH₂ sa Ti dovodi do nastanka TiH₂ koji štiti titan od oksidacije. Na ovaj način je sačuvan katalitički uticaj titana. Pokazano je takođe da 3d prelazni metali predstavljaju veoma dobre katalizatore za proces hemisorpcije vodonika jer snižavaju nukleacionu barijeru za nastanak hidrida [24,25,55,67,68]. Sa druge strane, osim samog titana kod koga je nedvosmisleno ustanovljena katalitička aktivnost u MgH₂-Ti sistemu, veoma važnu ulogu može imati anjon aditiva u slučaju da se umesto elementarnog titana, kao aditiv koristi neko titanovo jedinjenje. U radu Maa (*Ma*) i saradnika [69] ispitivan je uticaj anjona različitih jedinjenja titana na

sorpcione osobine MgH_2 . Od korišćenih aditiva, a to su TiF_3 , $TiCl_3$, TiO_2 , TiN i TiH_2 , najbolje sorpcione osobine pokazao je TiF_3 . Sistem $Mg-TiF_3$ je za svega 30s postigao 10 puta veću apsorpciju vodonika (3,8%) u odnosu na čist Mg pri temperaturi od $150^\circ C$. Što se tiče same desorpcije MgH_2-TiF_3 sistema, za 10 minuta ona je iznosila 3% vodonika, što je znatno bolji učinak u odnosu na čist MgH_2 na temperaturi od $280^\circ C$. Dobrovoljski i saradnici su osim ispitivanja MgH_2-TiB_2 sistema detaljno ispitivali i desorpcione osobine $TiH_{1,9}$ kompozita [63] čija je destabilizacija vršena pomoću elementarnog bora, titana i titan-diborida. Kao što je već spomenuto, $TiH_{1,9}$ predstavlja jedinjenje koje nastaje cikliranjem MgH_2+Ti sistema i njegovo prisustvo se ne može zaobići. Usled njegove velike stabilnosti, koju potvrđuje i visoka temperatura desorpcije vodonika od oko $500^\circ C$, potrebno je indukovati destabilizaciju strukture ovog hidrida, čime bi se ovo jedinjenje uvrstilo u grupu ozbiljnih kandidata za skladištenje vodonika. Istraživačka grupa iz Kijeva [63] uspeła je da snizi temperaturu desorpcije vodonika iz $TiH_{1,9}$ kompozita na $250^\circ C$, što je za $250^\circ C$ niža temperatura u odnosu na čisti $TiH_{1,9}$. Kompozit je sintetisan mehaničkim mlevenjem u trajanju od 50h, a sačinjavala su ga tri konstituenta: $78\%TiH_{1,9} + 9\%B + 13\%Ti$. Ustanovljeno je da usled prisustva bora dolazi do slabljenja Ti-H veze, što dovodi do sniženja temperature desorpcije $TiH_{1,9}$. Pretpostavlja se da atomi bora uzrokuju smanjenje pozitivne šarže naelektrisanja kod atoma titana u slučaju kada se nalaze unutar kristalne rešetke $TiH_{1,9}$. Primera radi, za razliku od titan-dihidrida, titan-borhidrid $Ti(BH_4)_3$ je nestabilno jedinjenje čija se dekompozicija odvija na sobnoj temperaturi.

2.2. Kompoziti MgH_2 -kompleksni hidridi

Nedavno [34,70] je formulisana hipoteza da se mešanjem dva hidrida, od kojih jedan ima visoku, a drugi nisku temperaturu desorpcije, može doći do sniženja desorpcione temperature konstituenta sa visokom temperaturom desorpcije tzv. sinergetski efekti. Visoka desorpciona temperatura se može linearno sniziti sa povećanjem zapreminskog udela konstituenta koji desorbuje na niskoj temperaturi na osnovu „pravila mešanja“ (*Rule of Mixtures*). Prema ovoj hipotezi, mešanjem hidrida sa visokom temperaturom dekompozicije (T_h) sa hidridom (kompleksni hidrid) čija se dekompozicija odvija na niskoj temperaturi

(T_l) može se sniziti temperatura dekompozicije visokotemperaturnog hidrida prema spomenutom pravilu mešanja (ROM):

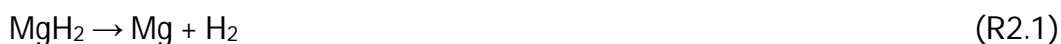
$$T_{des} = T_h V_h + T_l V_l \quad (2.1)$$

da bi se posle sređivanja dobio izraz:

$$T_{des} = T_h^0 - bV_l \quad (2.2)$$

gde su V_h i V_l zapreminski udeli visoko i niskotemperaturnog hidrida, T_h^0 je početna temperatura na $V_l = 0$. Pošto je zapreminski udeo (V u %) direktno proporcionalan masenom udelu (W u %) jednačina 2.2 pokazuje linearnu zavisnost temperature dekompozicije sa negativnim nagibom b u funkciji ili zapreminskog ili masenog udela (V_l ili W) hidrida koji ima nižu temperaturu desorpcije. Stoga mehaničkim mlevenjem hidrida sa visokom i niskom temperaturom desorpcije ima za posledicu nastanak nanokompozitnih hidrida koji se ponašaju u saglasnosti sa jednačinom 2.2. Ova pretpostavka je eksperimentalno dokazana na kompozitnim sistemima MgH_2 - $LiAlH_4$, MgH_2 - $NaAlH_4$ i MgH_2 - $NaBH_4$ gde drugi hidrid u svakom navedenom paru ima mnogo nižu temperaturu desorpcije nego prvi.

Čist ili uz dodatak aditiva, magnezijum hidrid generalno gledano ima isti polazni i krajnji stupanj desorpcije. Uvek se polazi od magnezijum hidrida pa se zagrevanjem dovodi do transformacije u elementarni magnezijum i vodonik, koji se izdvaja (desorpcija):

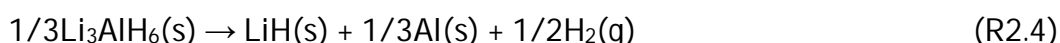
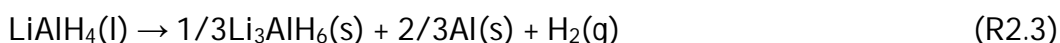


Iako predstavljen jednostavnom zbirnom reakcijom (R2.1) treba imati u vidu da je celokupan proces desorpcije vodonika kompleksan, pri čemu na kinetiku utiču i procesi u dubini kristala MgH_2 i na površini kristala. Za otpuštanje vodonika potrebno je zadovoljiti više sukcesivnih koraka, a to su:

- (i) kretanje vodonika iz unutrašnjosti faze do površine;
- (ii) njegova difuzija kroz granicu čvrste i gasne faze;
- (iii) disocijacija;
- (iv) hemisorpcija i

(v) fizisorpcija molekula vodonika.

Najsporiji stupanj diktira ukupnu brzinu desorpcije. U slučaju kompleksnih hidrida, situacija je komplikovanija. Polazno jedinjenje je određena supstanca koja zadovoljava najvažniju osobinu – visoki gravimetrijski kapacitet za skladištenje vodonika. Zagrevanjem ovakvog jedinjenja dolazi do desorpcije vodonika koji u zavisnosti od temperature i brzine zagrevanja oslobađa različitu količinu vodonika. Ovaj desorpcioni proces se kod kompleksnih hidrida odvija u više stupnjeva i njegov mehanizam je složeniji nego kod čistog magnezijum hidrida. Na primer, litijum-aluminijum hidrid pri zagrevanju do 450°C ima četiri transformaciona stupnja, od kojih jedan predstavlja njegovo topljenje (reakcija R2.2), dok su preostala tri stupnja desorpcionog karaktera (reakcije R2.3-2.5):



A upravo zbog velike postojanosti i visokog gravimetrijskog kapaciteta (10,6%) litijum-aluminijum hidrid se izdvojio kao jedan od kandidata za primenu u skladištenju vodonika. Osim u čistom stanju [71,72], njegove desorpcione osobine su ispitivane u prisustvu mnogobrojnih aditiva kao što je titan [73], titan-dioksid [74], vanadijum [75], aluminijum [76], cirkonijum i nikl [77]. Takođe je korišćen pristup termalne i mehaničke aktivacije ovog jedinjenja [78,79].

Mehaničkim mlevenjem magnezijum hidrida i litijum-aluminijum hidrida prevazilazi se jedan od najvećih nedostataka LiAlH_4 , a to je ireverzibilnost desorpcije vodonika [80] kao i jedan od najvećih nedostataka MgH_2 , a to je visoka temperatura desorpcije.

2.2.1. Pregled literature o MgH_2 - LiAlH_4 kompozitnom sistemu

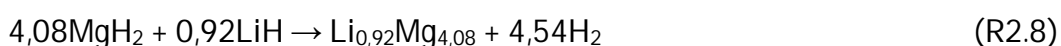
Značajan doprinos na ispitivanju desorpcionih osobina kompleksnih jedinjenja na bazi magnezijuma i aluminijuma imao je Andreasen [81], ali i još neki autori [82,83]. Zang (*Zhang*) i saradnici [82] su zaključili da prisustvo LiAlH_4

dovodi do destabilizacije MgH₂ i kao posledicu toga naveli da se temperatura desorpcije magnezijum hidrida smanjuje sa 300°C na 250°C. Kao još jedan parametar destabilizacije MgH₂ ovi autori navode da se entalpija formiranja, koja za čist MgH₂ iznosi 76 kJ·mol⁻¹, umanjila za 15 kJ·mol⁻¹. Liu (*Liu*) i saradnici [83] su pokazali da se dodatan napredak u poboljšanju kinetike MgH₂-LiAlH₄ kompozita postiže dodatkom TiF₃. Kao posledica korišćenja ovog aditiva navodi se da je prvi proces dehidriranja kompozita sa 8000 sekundi za nedopiran kompozit, smanjen na 3600 sekundi za dopirani uzorak. Ovakvo ponašanje dopiranog kompozita je posledica katalitičke aktivnosti novonastale faze Al₃Ti. Najveći deo dekompozicije LiAlH₄ javlja u opsegu temperatura od 150 do 250°C, što je jedan od razloga zašto su kompleksni hidridi izvanredni konstituenti kompozitnih sistema sa MgH₂. Ustanovljeno je da u zavisnosti od koncentracije kompleksog hidrida kompozit pokazuje višestruke desorpcione maksimume i to počev od udela 30% LiAlH₄ u sistemu.

Ustanovljeno je [80,82–86] da se zagrevanjem kompozita MgH₂-LiAlH₄ odvijaju mnogobrojne hemijske transformacije u zavisnosti od primenjene temperature. Na početku procesa zagrevanja (temperatura između 100 i 250°C) dolazi do desorpcije vodonika karakteristične za litijum-alanat:



Litijum-alanat u kompozitu veoma malo menja desorpcione osobine u odnosu na čisto stanje. Reakcije (R2.6) i (R2.7) se odigravaju na svega 5°C nižoj temperaturi nego kod čistog LiAlH₄. Za razliku od ovog jedinjenja, njegovo dejstvo na drugi konstituent kompozita (tj. MgH₂) je mnogo izraženije. Bez obzira na molski odnos ova dva jedinjenja, desorpcija vodonika iz MgH₂ počinje na oko 300°C. Na osnovu rendgenostrukturnih merenja došlo se do zaključka da postoje karakteristične reakcije dekompozicije MgH₂. Tačnije, na temperaturama od 250 do 500°C dolazi do reakcije između produkata dekompozicije LiAlH₄ i samog MgH₂:

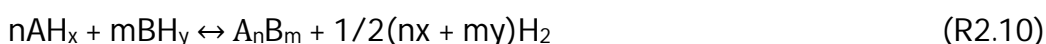




što je dokazano prisustvom novonastalih faza.

Na osnovu rezultata koje su dobili Zang i saradnici [82], kod ispitivanih nanokompozita je došlo do promene entalpije formiranja. Dobijene su vrednosti od 45, 48,6 i 61 kJ·mol⁻¹ za kompozite LiAlH₄-MgH₂ molskih odnosa 1:1, 1:2 i 1:4. Jasno se uočava da je kod svih kompozita došlo do znatnog smanjenja entalpije desorpcije vodonika, što nedvosmisleno govori da prisustvo faza Al i LiH dovodi do destabilizacije strukture MgH₂.

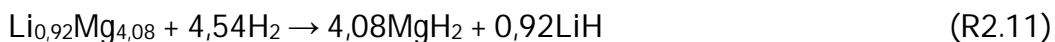
Unutar kompozita, odigrava se reakcija između MgH₂ i LiH, koju je predložio Vajo sa saradnicima [87]:

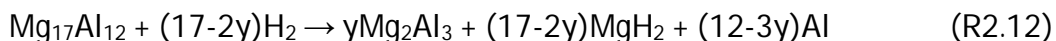


gde su AH_x i BH_y binarni ili složeniji hidridi, dok su *n* i *m* određeni na osnovu stehiometrije jedinjenja AB. Zajednička destabilizacija oba hidrida u kompozitu nije zabeležena kod ovih autora. U radu Zanga [82] je zabeležen nastanak intermetalne faze Li_{0,92}Mg_{4,08} koja dovodi do efikasne dekompozicije jakih veza Mg-H i Li-H, što dovodi do destabilizacije oba hidrida. Ovakvo ponašanje je karakteristično za destabilizaciju stabilnih hidrida kao što su metalni hidridi IA i IIA grupe periodnog sistema elemenata.

Sa druge strane, Zaluska je pokazala da prisustvo aluminijuma može dovesti do destabilizacije magnezijum hidrida formiranjem legure Mg-Al [88], odnosno formiranjem novonastale γ-Mg₁₇Al₁₂ faze.

Za razliku od LiAlH₄ i Li₃AlH₆ čiji su platoi pritisaka za reakciju hidriranja veoma visoki, ostali produkti desompozicije ovih jedinjenja pokazuju drugačije osobine. Na pritisku od 4MPa i temperaturi od 400°C dolazi do rehidriranja produkata dekompozicije LiAlH₄-MgH₂ kompozita. Dakle, reakcije (R2.8) i (R2.9) su moguće i u drugom smeru:





Primećeno je da hidriranje $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ dovodi do nastanka faza Mg_2Al_3 , MgH_2 i Al . Ovaj fenomen su prvi приметили Kudži i Jabe (*Kuji and Yabe*) [89], kao i Zang i Vu (*Zhang and Wu*) [90]. Pri navedenim fizičkim uslovima, veoma teško dolazi do reakcije između Mg_2Al_3 i H_2 , pri čemu nastaju MgH_2 i Al :



Zbog ove činjenice može doći do smanjenja reverzibilnog kapaciteta vodonika.

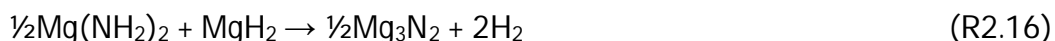
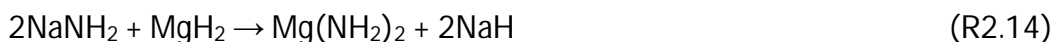
2.2.2. Pregled literature o MgH_2 - NaNH_2 kompozitnom sistemu

Ispitivanje litijum-amida kao kandidata za skladištenje vodonika zaokupljalo je pažnju mnogih istraživačkih grupa [91–95]. Osim ovog jedinjenja ponaosob, ispitivani su i kompozitni sistemi na bazi magnezijum hidrida i litijum-amida [96–101]. Sa druge strane, kompozitni materijali MgH_2 - NaNH_2 ispitivani su u manjem obimu [102–106] zbog činjenice da natrijum-amid nije hemijski postojan pri malom povećanju temperature. Šepard (*Sheppard*) i saradnici [104] su pratili desorpciono ponašanje kompozita MgH_2 - NaNH_2 u molskom odnosu 1:1. Na osnovu rendgenostrukturne analize i infracrvene spektroskopije sa Furijeovom transformacijom zaključili su da dolazi do nastanka nove faze čiji identitet nije utvrđen. Ovi autori su naglasili da je u daljim istraživanjima potrebno ispitati kompozite sa drugačijim početnim masenim odnosima njihovih konstituenata. Analizom kinetike desorpcije ovog kompozita došlo se do zaključka da i posle 100h desorpcije na 200°C nije dostignut ravnotežni pritisak vodonika. Takođe je uočeno da i dodatak katalizatora, kao što je TiCl_3 , ima negativan uticaj na kinetiku kompozita. Dolotko i saradnici [102] su ispitivali MgH_2 - NaNH_2 kompozitni sistem molskog odnosa 2:3 i zaključili da desorpcija 5,1% vodonika otpočinje na 130°C . Kao još jedna konstatacija, navodi se da pri zagrevanju ceo sistem prolazi kroz seriju transformacija pri čemu dolazi do nastanka $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$, NaMgH_3 i MgNH faza. Sinh (*Singh*) i saradnici [105] su ispitivali proces transformacije kompozitnog sistema MgH_2 - NaNH_2 istih molskih odnosa (2:3 i 2:1) tokom mehaničkog mlevenja. Zaključili su da se u prvom slučaju (molski odnos 2:3) tokom mehanosinteze

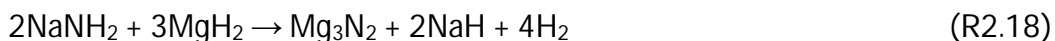
izdvaja izvesna količina vodonika (5%), dok u drugom slučaju (molski odnos 2:1) mehanosinteza nije praćena izdvajanjem vodonika.

Za razliku od LiNH_2 i $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ koji su intenzivno ispitivani [91,99–101,107–109], natrijum-amid (NaNH_2 , 5,1% H_2) je veoma malo zastupljen u ispitivanjima za potencijalnog kandidata u skladištenju vodonika. Ovo jedinjenje nije proučavano jer razliku od litijumovog i magnezijumovog imida, natrijum-imid nije detektovan. Ovaj podatak implicira da do dekompozicije NaNH_2 dolazi drugačijim mehanizmom nego što je slučaj za Li i Mg amid i da je natrijum-amid je veoma nestabilno jedinjenje.

Svega nekoliko autora je objavilo radove koji se zasnivaju na ispitivanju Na-Mg-N-H sistema [102,110]. Ksiong (*Xiong*) i saradnici [110] su ispitivali $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ i NaH sistem u molarnim odnosima 1:1, 1:1,5 i 1:2. Pokazano je da dolazi do značajnog izdvajanja vodonika između 150 i 200°C dok se izdvajanje N_2 i NH_3 se javlja između 200 i 300°C. Sa povećanjem sadržaja NaH smanjuje se količina N_2 i NH_3 , ali se smanjuje i kapacitet vodonika. Nakon desorpcije je identifikovana nepoznata faza (kao i mala količina NaNH_2) koja se ne može pripisati bilo kojoj poznatoj Mg-N-H, Na-N-H ili Na-Mg-N-H fazi. Dolotko i saradnici [102] su ispitivali MgH_2 - NaNH_2 sistem molskog odnosa 3:2. Uočeno da ovaj uzorak sadrži 5% vodonika. Pokazano je da desorpcija počinje na oko 130°C i da se sastoji se od dva različita desorpciona procesa. Na osnovu rendgenostrukturalne analize pokazali su da postoji kompetencija između reakcija koje uključuju formiranje i dekompoziciju $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ i NaMgH_3 kao intermedijernih faza:



što u ukupnoj reakciji dekompozicije daje:



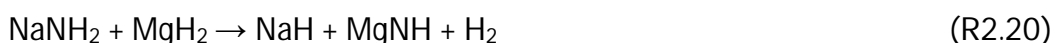
Kod prve dve reakcije (R2.14 i R2.15) se jasno vidi da ne dolazi do izdvajanja vodonika, odnosno, u ovim stupnjevima dolazi do formiranja intermedijera. Iznad 130°C, dolazi do izdvajanja vodonika na račun reakcije intermedijera sa MgH₂ (R2.16) i međusobne reakcije nastalih intermedijera (R2.17). Maksimalna brzina reakcije (R2.16) je na temperaturama između 210 i 260°C. Smanjenje koncentracije MgH₂ nakon 270°C dovodi do smanjenja brzine izdvajanja vodonika i sporije kinetike. Povećanje temperature preko 330°C prikazano je reakcijom (R2.17), u kojoj preostali Mg(NH₂)₂ reaguje sa NaMgH₃ stvarajući pri tome Mg₃N₂, NaH i dva molekula vodonika. Sumiranjem svih reagenasa i produkata reakcija od (R2.14) do (R2.17), dobija se ukupna reakcija za smešu 2NaNH₂ + 3MgH₂, koja je prikazana reakcijom (R2.18).

Šepard (*Sheppard*) i saradnici [104] su ispitivali sistem NaNH₂-MgH₂ u molskom odnosu 1:1, vršeći mehanosintezu 3 sata. Prisustvo NaH nakon mlevenja sugerise da je došlo do sporedne reakcije u kojoj dolazi do izmene NH₂ i H sa Na i Mg. Ova činjenica je u saglasnosti sa ranijim ispitivanjima LiNH₂-MgH₂ sistema koji je sintetisan u visokoenergetskom mlinu [111]. Dolotko i saradnici su takođe pokazali da kompozit NaNH₂-MgH₂ podleže reakciji na 147°C uz neznatno izdvajanje vodonika. Ukupna reakcija se može prikazati sledećom jednačinom:

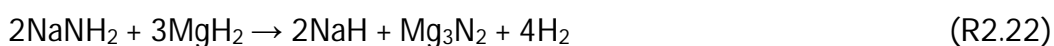


Nakon zagrevanja uzorka natrijum-amida do 370°C primećeno je prisustvo dve novoformirane faze (magnezijumovog imida i nitride), ali i da su novoformirane faze strukturno drugačije u odnosu na MgNH i Mg₃N₂. Što se tiče desorpcionih osobina, kompozit desorbuje 3,3% vodonika u opsegu od 24 do 335°C. Tokom desorpcije nastaje velika količina NaH pa do oslobađanja vodonika dolazi tek kada temperatura pređe 335°C. Nastali NaH je suvišan i ograničava maseni procenat desorbovanog vodonika. Ipak, optimizacija početnih molskih odnosa reagenasa može dati odgovor na ovo pitanje. Desorpcija vodonika kod uzorka NaNH₂-MgH₂ pokazuje nekoliko kinetičkih ograničenja, čak i posle dodavanja TiCl₃ kao katalizatora.

Mehanohemijske transformacije $\text{NaNH}_2\text{-MgH}_2$ sistema u molarnim odnosima konstituenta drugačijim od 1:1, ispitivali su Sing (*Singh*) i saradnici [105]. Oni su pratili proces mehanohemijske transformacije kompozita $\text{NaNH}_2\text{-MgH}_2$ sa molarnim odnosima 2:3 i 2:1. Došli su do zaključka da se kod 2:3 molskog odnosa proces odvija u dva koraka. U prvom koraku, identičnom kao i kod $\text{LiNH}_2\text{-MgH}_2$ sistema [112], reakcijom između NaNH_2 i MgH_2 nastaje MgNH pri čemu se oslobađa vodonik (reakcija R2.20). U drugom stupnju MgNH reaguje sa preostalim MgH_2 , te dolazi do nastanka Mg_3N_2 (reakcija R2.21):



U prikazanom reakcionom mehanizmu jedino MgNH predstavlja intermedijernu vrstu. Pošto sistem sadrži NaH i MgH_2 posle prve reakcije, može se očekivati nastanak NaMgH_3 tokom mehaničkog mlevenja [113]. Ipak, ova mogućnost je odbačena poređenjem ^{23}Na NMR spektra konačnih produkata sa posebno pripremljenim NaMgH_3 u ulozi referentnog uzorka. Stoga se ukupna reakcija mehanohemijske transformacije za $2\text{NaNH}_2\text{-3MgH}_2$ sistem može zapisati na sledeći način:



Primećeno je da mehanohemijska transformacija $2\text{NaNH}_2\text{-3MgH}_2$ sistema dovodi do drugačije transformacije kompozita nego što je to slučaj kod termohemijskog procesa [102], osim što su konačni proizvodi isti. Tokom termalne dekompozicije $2\text{NaNH}_2\text{-3MgH}_2$ kompozita, ulogu intermedijera preuzimaju $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ i NaMgH_3 , dok je MgNH detektovan kao intermedijer tokom mehanohemijske reakcije. Date činjenice navode na zaključak koji je u suprotnosti sa termohemijskim transformacijama. Termohemijske transformacije se odigravaju u uslovima termodinamičke ravnoteže. Međutim, iako su indukovane mehaničkom energijom, reakcije tokom mehanosinteze mogu dovesti do reakcija u neravnotežnim uslovima. Ovim procesom mogu nastati brojne intermedijerne vrste [114].

Na osnovu rendgenostrukturnih i NMR podataka, kao i činjenice da nije došlo do izdvajanja vodonika tokom mlevenja, mehanohemijaska transformacija $2\text{NaNH}_2\text{-MgH}_2$ smeše može se predstaviti jednačinom:



Identična reakcija (metateza) se odvija kod mehanohemijske dekompozicije $2\text{LiNH}_2\text{-MgH}_2$ sistema [100,115]. Ipak, NMR spektar uzorka $2\text{NaNH}_2\text{-MgH}_2$ (3h) sistema govori da ova reakcija može uključivati i intermedijerni, još uvek neidentifikovani stupanj.

3. CILJ RADA

Kao što smo već rekli u uvodnom delu ove teze mehaničko mlevenje dovodi do destabilizacije strukture i samo po sebi igra veoma važnu ulogu u sintezi nanokompozita [15,17–19]. Osim ovog uticaja, smanjenje veličine čestica dovodi do smanjenja difuzionog puta vodonika [1,5], čime se ubrzavaju procesi desorpcije i apsorpcije. Dalje, katalitičko dejstvo aditiva može sniziti temperaturu desorpcije na taj način što će prisustvo čestica TiB_2 ili SiC dovesti do smanjenja pozitivnog naelektrisanja atoma magnezijuma, čime dolazi do slabljenja Mg-H veze. Time se postiže pozitivan uticaj na ceo mehanizam otpuštanja vodonika iz magnezijum hidrida. Stoga je cilj ove teze ispitati uticaja neoksidnih keramika TiB_2 i SiC na desorpcione osobine hidrida magnezijuma i predložiti mehanizam po kome se reakcija desorpcije odvija.

Već smo istakli da su sva dosadašnja istraživanja kompleksnih hidrida na bazi $LiAlH_4$ bila usmerena u pravcu ispitivanja istih kada je molski odnos magnezijum hidrida i litijum-alanata bio 1:1, 1:2, 1:3, [80,82,85,116] itd. Na ovaj način ispituje se hemijska aktivacija, tj. dolazi do različitih reakcionih mehanizama u zavisnosti od molskog odnosa reaktanata, čime se utiče na kinetiku. Cilj disertacije je, sa druge strane, da se ispita katalitičko dejstvo alanata dodavanjem male količine aditiva (do 5%) na proces desorpcije kod MgH_2 . Kao i u prethodnom istraživanju cilj je dakle da se postigne destabilizacija strukture MgH_2 i da se predloži mehanizam po kome se reakcija desorpcije odvija.

U pregledu literature smo istakli da su osobine MgH_2-NaNH_2 kompozita nedovoljno ispitane [102,104,105,117]. Potrebno je izvršiti njegovo detaljnije ispitivanje u cilju opravdanosti njegove primene. Cilj ove teze je da se ispita uticaj vremena mlevenja i koncentracije aditiva na desorpcione i kinetičke osobine MgH_2 , kao i da se predloži kinetički model reakcije.

4. EKSPERIMENTALNI DEO

4.1. Korišćene hemikalije

Sva korišćena jedinjenja sa njihovim relevantnim podacima o čistoći koja su korišćena u eksperimentalnom delu tokom izrade doktorske teze, navedena su u tabeli 4.

Tabela 4. Korišćeni prahovi i gasovi.

Jedinjenje	Molekulska formula	Čistoća	Proizvođač
Magnezijum hidrid	MgH ₂	98%	Alfa Aesar
Natrijum-amid	NaNH ₂	95%	Sigma-Aldrich
Litijum-alanat	LiAlH ₄	97%	Alfa Aesar
Silicijum-karbid	SiC	95%	Hermann C. Starck
Titan-diborid	TiB ₂	97%	Hermann C. Starck
Argon	Ar	99,999%	Messer

4.2. Metode i mehanizmi sinteze nanomaterijala

Mehaničko mlevenje u visokoenergetskom mlinu sa kuglama je jedna od metoda za sintezu nanočestica. U procesu mehaničkog mlevenja (*MM*) dati materijal trpi velike sile, bez obzira da li je on metal, intermetalno jedinjenje ili čvrsto (stehiometrijsko) jedinjenje. Sila koja deluje na uzorak je dovoljna za disperziju materijala u fine nanometarske čestice ili aglomerate tog materijala. Pošto je jedini cilj smanjenje veličine čestica, tj. ne želi da se postigne promena osnovnog atomskog uređenja, vreme mlevanja je kratko. Mada čak i kratka vremena mlevenja mogu dovesti do pucanja tankog, hemijski pasivnog površinskog sloja (na primer površinski oksidi) i dovesti do stvaranja sveže i čiste hemijski aktivne metalne površine. Ovakvo mlevenje može takođe da uvede defekte u strukturu čvrstog jedinjenja. Kao rezultat toga, javlja se povećana hemijska aktivnost mlevenog uzorka. Ovaj proces se često naziva *mehanohemijском aktivacionom sintezom*. Dužim mlevenjem intermetalnih

jedinjenja dolazi do promene uređenosti dugog dometa u ovim jedinjenjima. Ovakav proces, koji se naziva *mehaničkom neuređenošću*, dovodi do nastajanja neuređenih intermetalnih jedinjenja, legura i jedinjenja. Proces u kome se smeša metalnih prahova u elementnom stanju ili prahova metala i nemetala melje dovoljno dugo da dovodi do aktivacije i legiranja prahova u čvrstom stanju, naziva se *mehaničko legiranje*. Pošto dolazi do znatne promene uređenja hemijske strukture vrsta, ovakav proces zahteva mnogo duže vreme mlevenja u odnosu na mehaničko mlevenje (dva ili više puta duže vreme mlevenja). Još duže vreme mlevenja dovodi do nastanka *mehaničke amorfizacije* kristalne faze. Amorfne legure nastale na ovaj način su analogne amorfnim metalnim fazama (staklasti metali-*metallic glasses*) koje se formiraju brzim očvršćavanjem stopljenih metala. Kada proces mlevenja inicira reakciju u čvrstom stanju, čime dolazi do nastanka novog stehiometrijskog ili kvazi-stehiometrijskog možemo reći da je došlo do *reaktivnog mehaničkog legiranja* ili *reaktivnog mehaničkog mlevenja*. Kontrolom režima mehaničkog mlevenja (smicanje, udar) dobija se režim rada koji se naziva *kontrolisano reaktivno mehaničko legiranje* ili *kontrolisano reaktivno mehaničko mlevenje*. Reaktivno mehaničko mlevenje se može realizovati pomoću dva reaktivna hemijska jedinjenja A i B u čvrstoj fazi, koja kao produkt daju novo hemijsko jedinjenje C. Ova metoda sinteze naziva se *mehanička sinteza* ili *mehanosinteza*. Reaktivno mlevenje se takođe može sprovesti mlevenjem metalnih prahova u kugličnim mlinovima napunjenim reaktivnim gasom, kao što je H₂. Vodonik se može legirati sa metalima formirajući rastvore metala i vodonika ili hidride. Reaktivno mehaničko mlevenje u kugličnim mlinovima sa vodonikom može se nazvati *vodoničnim legiranjem* i predstavlja novi i efikasan način za ispitivanje novih materijala za skladištenje vodonika.

U nekoliko narednih pasusa, detaljnije će biti opisan proces kugličnog mlevenja prahova u mlinovima sa kuglama velike energije.

Kuglični ili cevni mlinovi imaju cilindričan ili konusni oblik posude, čija se rotacija vrši ili po vertikalnoj ili horizontalnoj osi. Kuglični mlin od cevnog razlikuje dužina posude (kod kugličnog je manja), dok je prečnik gotovo identičan. Tipični

kuglični mlin, koji uglavnom ima primenu u industriji, je ustvari rotirajući³ kuglični mlin (u laboratorijskoj praksi poznatiji kao mlin sa posudom, a u industriji kao doboš-mlin). Kuglice za mlevenje, koje se obično nalaze u velikom broju, udaraju u prah uzorka kada je cilindrična posuda postavljena na nosač koji rotira duž horizontalne ose. Na ovaj način dolazi do usitnjavanja praha udarom kugli svojom težinom. Osim ovog načina, kugle se pri udaru u zid posude mogu zarotirati i na taj način usitniti prah koji je u posudi mlina prisutan. Pri ovom načinu usitnjavanja dolazi do usitnjavanja smicanjem, koje nastaje kada se prah nađe između zida posude mlina i kugle za mlevenje. Međutim, većina kugli u mlinu pada slobodnim padom, tj. gravitacionim ubrzanjem, i svojom težinom udara prah i usitnjava ga. Za povećanje sile udarca kuglice na prah, primenjuje se kriterijum kritične brzine, gde N_c predstavlja broj obrtaja u minutu (RPM) pri kome je centrifugalna sila kuglice jednaka njenoj gravitacionoj sili:

$$N_c = \frac{42,3}{D^{1/2}}$$

gde D predstavlja unutrašnji prečnik posude mlina u metrima, dok je prečnik kuglica mnogo manji u poređenju sa prečnikom posude mlina.

Mlevenje uzoraka u kugličnom mlinu može se opisati i kao kinetički proces, na taj način što kuglica pri udaru prenosi kinetičku energiju na prah. Dobro poznata jednakost opisuje vezu između kinetičke energije, mase i brzine:

$$E_{kin} = \frac{mv^2}{2}$$

Brzina kuglice v pri slobodnom padu gt , gde je g ubrzanje Zemljine teže i iznosi $9,81 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$, dok t predstavlja vreme za koje kuglica pređe put sa vrha posude mlina do njenog konačnog pada na prah u dnu posude. Otuda je:

$$E_{kin} = \frac{m(gt)^2}{2} [\text{kgm}^2\text{s}^{-2}] \text{ ili } 48,02 \text{ mt}^2 [\text{Nm}]$$

³ Prevod originalnog izraza nije adekvatan na našem jeziku. Na engleskom jeziku ovaj tip mlina se naziva *tumbler ball mill* (od engl. reči *tumbler* – prevrtač *prim. prev.*). Izraz *tumbler* se pre svega odnosi na to da se rotacija i revolucija, odnosno prevrtanje posude mlina, vrši u sve tri prostorne ose. U direktnom prevodu ovaj tip mlina se može nazvati - prevrćući kuglični mlin.

gde N u zagradi predstavlja silu izraženu u njutnima. Iz ove i prethodnih jednačina se vidi da je vreme slobodnog pada kugle strogo ograničeno prečnikom posude mlina D . Stoga je opseg energija, koji je preko kvadratnog korena povezan sa vremenom pada kugle u kugličnom mlinu (kinetička energija), veoma ograničen. Kontaktna površina između kugli za mlevenje i praha je takođe ograničena. Stoga su ovakvi laboratorijski mlinovi malih energija, iako se kod njih energija mlevenja može poboljšati povećavanjem prečnika posude za mlevenje na red veličine metra, kao i primenom velikog broja kugli koje bi se kretale brzinom malo manjom od kritične brzine.

4.3. Priprema uzoraka

Prahovi su sintetisani u posudi mehaničkog mlina čija košuljica je napravljena od nerđajućeg čelika. Korišćene su gvozdene kuglice prečnika 6 mm. Mehanohemijska sinteza je vršena na mlinu Turbula Type 2TC Mixer. Odmeravanje mase uzoraka, kao i proces mehaničkog mlevenja, obavljani su u atmosferi argona. Odnos masa kugli i mase praha bio je BPR (**B**all to **P**owder **R**atio) 10:1.

Kompoziti MgH_2 sa SiC i TiB_2 su sintetisani tako što je 95 mas.% komercijalnog MgH_2 pomešano sa 5 mas.% aditiva (SiC i TiB_2) i mleveno u mehaničkom mlinu 10 časova. Napravljeni su kompoziti u kojima je maseni sastav MgH_2 bio konstantan (95%) dok se odnos koncentracija aditiva menjala (videti tabelu 5.).

Tabela 5. Sastav sintetisanih kompozita na bazi MgH_2 sa TiB_2 i SiC u ulozi aditiva.

Kompozit (oznaka)	Sastav (mas.%)
MgH_2 (AA)	100 mas.% MgH_2
MgH_2 10h mleven (M-AA)	100 mas.% MgH_2
MgH_2 - αSiC	5 mas.% α - SiC + 95 mas.% MgH_2
MgH_2 - βSiC	5 mas.% β - SiC + 95 mas.% MgH_2
MgH_2 - TiB_2 (TiB5)	5 mas.% TiB_2 + 95 mas.% MgH_2
MgH_2 - TiB_2 - SiC (TiB045)	4,5 mas.% TiB_2 + 0,5 mas.% β - SiC + 95 mas.% MgH_2
MgH_2 - TiB_2 - SiC (TiB005)	0,5 mas.% TiB_2 + 4,5 mas.% β - SiC + 95 mas.% MgH_2

LiAlH₄-MgH₂ kompozit je sintetisan na sledeći način. Prvo je komercijalni prah MgH₂ mleven, 10h u atmosferi argona, pri BPR odnosu 10:1. Potom je odmerena količina od 5% LiAlH₄ i 95% mlevenog MgH₂. Ova smeša je prenetu u posudu mehaničkog mlina i mlevena u atmosferi argona 15 min, 30 min i 60 min. Na ovaj način su dobijeni svi uzorci koji su korišćeni u ispitivanjima LiAlH₄-MgH₂ kompozita (tabela 6.).

Tabela 6. Sastav sintetisanih kompozita na bazi MgH₂ sa LiAlH₄ u ulozi aditiva.

Kompozit (oznaka)	Sastav (mas.%)
LiAlH ₄ -MgH ₂ 15 minuta mleven (Li15)	5 mas.% LiAlH ₄ + 95 mas.% MgH ₂
LiAlH ₄ -MgH ₂ 30 minuta mleven (Li30)	5 mas.% LiAlH ₄ + 95 mas.% MgH ₂
LiAlH ₄ -MgH ₂ 60 minuta mleven (Li60)	5 mas.% LiAlH ₄ + 95 mas.% MgH ₂

Potpuno ista procedura, kao za sintezu LiAlH₄-MgH₂ kompozita, primenjena je za sintetisanje NaNH₂-MgH₂ kompozita, osim što je uz uzorak koji sadrži 5% NaNH₂ sintetisan i uzorak sa 2% NaNH₂ (tabela 7.).

Tabela 7. Sastav sintetisanih kompozita na bazi MgH₂ sa NaNH₂ u ulozi aditiva.

Kompozit (oznaka)	Sastav (mas.%)
NaNH ₂ -MgH ₂ 15 minuta mleven (2Na15)	2 mas.% NaNH ₂ + 98 mas.% MgH ₂
NaNH ₂ -MgH ₂ 30 minuta mleven (2Na30)	2 mas.% NaNH ₂ + 98 mas.% MgH ₂
NaNH ₂ -MgH ₂ 60 minuta mleven (2Na60)	2 mas.% NaNH ₂ + 98 mas.% MgH ₂
NaNH ₂ -MgH ₂ 15 minuta mleven (5Na15)	5 mas.% NaNH ₂ + 95 mas.% MgH ₂
NaNH ₂ -MgH ₂ 30 minuta mleven (5Na30)	5 mas.% NaNH ₂ + 95 mas.% MgH ₂
NaNH ₂ -MgH ₂ 60 minuta mleven (5Na60)	5 mas.% NaNH ₂ + 95 mas.% MgH ₂

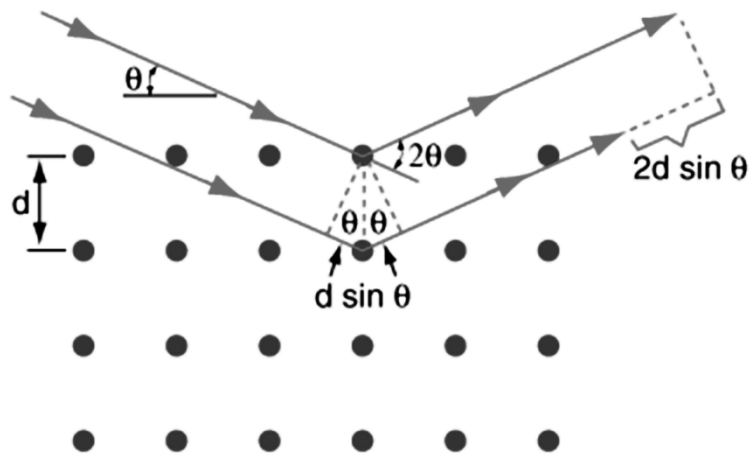
4.4. Mikrostruktorna karakterizacija

4.4.1. Rendgenostruktorna analiza (XRD)

Rendgenostruktorna analiza predstavlja nedestruktivnu analitičku metodu koja se zasniva na jedinstvenom „otisku prsta“ rendgenskog zraka sa Bragovih (*Bragg*) ravni kristalne strukture. Ovom metodom se, između ostalog, može odrediti priroda prahova odnosno da li se radi o kristalnim ili amorfnim materijalima. Prah kristalne strukture je materijal sa unutrašnjom strukturom u

kojoj su atomi uređeni u trodimenzionalnoj konfiguraciji. Amorfni prah nema kristalnu strukturu. X-zraci ili rendgenski zraci, slične talasne dužine kao što je udaljenost između kristalnih ravni, mogu se reflektovati od ravni pod uglom koji je jednak njihovom upadnom uglu (slika 12.). Ovaj fenomen se naziva difrakcija, i opisuje se Bragovim zakonom:

$$2d \cdot \sin\theta = n\lambda$$



Slika 12. Refleksije rendgenskog zračenja sa zamišljenih Bragovih ravni u kristalu [118].

gde d predstavlja međuravansko rastojanje kristala, θ je Bragov ugao, n je red refleksije, a λ je talasna dužina rendgenskog zračenja. Kada je zadovoljen Bragov zakon, dolazi do pojave konstruktivne interferencije i „Bragova refleksija“ će se detektovati skeniranjem detektora za dati ugao 2θ . Pozicije ovih refleksija su direktno povezane sa međuravanskim rastojanjima atoma u kristalnoj rešeci. Za na primer tetragonalni sistem ($a = b \neq c$) kod koga je poznat parametar d , mogu se odrediti dimenzije i geometrija jedinične ćelije na osnovu sledeće jednakosti:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} = \frac{(h^2 + k^2) \cdot c^2 + (l^2) \cdot a^2}{(ac)^2}$$

odnosno:

$$d_{hkl} = \frac{ac}{\sqrt{(h^2 + k^2) \cdot c^2 + (l^2) \cdot a^2}}$$

Kada se rendgenski zrak odbije sa uzorka, njegov ugao se locira korišćenjem poziciono osetljivog detektora koji beleži intenzitet signala na osnovu jonizacije gasa unutar detektora. Ovaj metod nam daje informaciju za θ i λ odakle se mogu dobiti vrednosti parametara jedinične ćelije i na osnovu dobijenih pikova izračunati Milerovi indeksi iz gore navedenih jednačina. Ovaj postupak je u obradi podataka tokom izrade disertacije izvršen pomoću programa *Powder cell* koji koristi nelinearnu korekciju najmanjih kvadrata:

$$F = \sum_{hkl} w(\sin^2 \theta_{obs} - \sin^2 \theta_{calc})^2$$

gde w predstavlja težinski faktor u kome se maseni udeo ćelije koristi za svaku refleksiju, θ_{obs} je ugao na kome eksperimentalno dolazi do refleksije i θ_{cal} je u početku idealna ili poznata pozicija za datu refleksiju, dobijena na osnovu analize prostornih grupa i parametara jedinične ćelije.

Takođe je moguće izraziti veličinu kristalita pomoću dobijenih difraktograma, na osnovu veze između širine posmatranog pika na polovini visine pika (**Full Width Half Maxima**) sa veličinom kristalita:

$$L \propto \frac{1}{FWHM}$$

Brojne vrednosti veličine kristalita se mogu odrediti Šererovom (*Scherrer*) jednačinom:

$$B_{hkl} = \frac{K\lambda}{L_{hkl} \cos \theta_{hkl}}$$

gde B predstavlja širinu pika na njegovoj poluvisini (*FWHM*) u radijanima i određuje se oduzimanjem donje granice pika od gornje granice pika na polovini visine pika. K je konstanta ($0,89 < K < 1$) koja zavisi od metode kojom se dobija *FWHM*, dok je L dužina kristalita. Tokom određivanja se uzimaju vrednosti parametra K od: 0,90 za čestice koje imaju nedefinisani oblik, 0,89 za kompletno sferne čestice i 0,94 za kubne čestice.

U slučaju kada je širenje difrakcionih pikova istovremeno funkcija veličine kristalita i mikronaprezanja kristalne rešetke, potrebno je izvršiti razdvajanje ovih efekata. Razdvajanje pomoću metode integralnih širina pikova može se zasnivati na eksplicitnoj pretpostavci da svaki od ova dva efekta ima svoj profil širenja. Profili su najčešće matematičke funkcije zvonastog oblika i stoga se najčešće aproksimiraju Košijevim (*Cauchy*) i Gausovim (*Gauss*) funkcijama. Na osnovu eksperimentalnih rezultata zasnovanih na teoriji rendgenostrukturalne analize Klug i Aleksander (*Klug and Alexander*) [119] su predložili da širenje uzrokovano mikrostrukturnim naprežanjem može biti aproksimirano gausovskom funkcijom, a da se efekat male veličine kristalita najbolje opisuje košijevskim profilom širenja. Veza između ove dve funkcije se upravo koristi za određivanje veličine kristalita i mikronaprezanja rešetke. Prikazana je sledećom jednačinom:

$$\frac{(\delta 2\theta)^2}{\tan^2 \theta} = \frac{K\lambda}{L} \left(\frac{\delta 2\theta}{\tan \theta \sin \theta} \right) + 16e^2$$

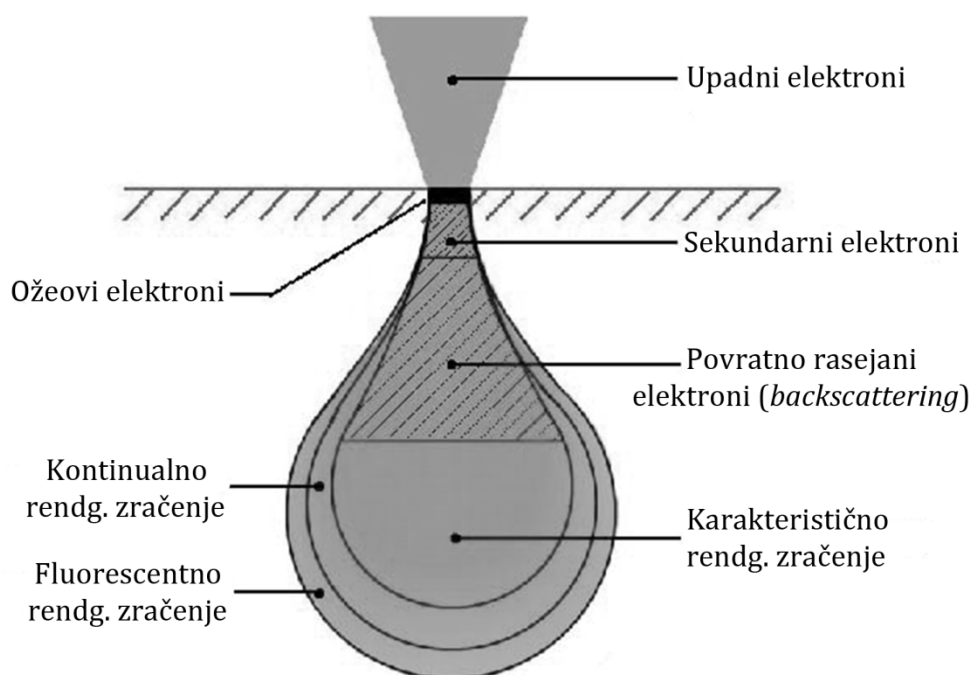
gde izraz $K\lambda/L$ predstavlja nagib prave, parametar L predstavlja srednju vrednost veličine kristalita u čestici praha, K je konstanta (čija je vrednost ~ 1), e je takozvani „maksimum“ mikronaprezanja (izračunat iz odsečka), λ je talasna dužina zračenja i θ je pozicija maksimuma analiziranog pika. Na 2θ skali, $\delta 2\theta$ je u radijanima.

Za identifikaciju nepoznate kristalne faze, korišćeni su: Rigaku-Dmax III C difraktometar, za analizu $\text{NaNH}_2\text{-MgH}_2$ kompozita; i Siemens Kristalloflex D-500 difraktometar, za analizu $\text{LiAlH}_4\text{-MgH}_2$ i $\text{MgH}_2\text{-TiB}_2\text{-SiC}$ kompozita. Oba uređaja koriste Bragg-Bretano (*Bragg-Brentano*) $\theta - 2\theta$ geometriju sa $\text{Cu-K}\alpha$ izvorom zračenja ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$) i Ni filterom. Difraktovani rendgenski zraci su snimani od $10\text{-}70^\circ$ u 2θ opsegu. Korak je iznosio $0,02^\circ$, dok je vreme snimanja svakog koraka bilo 0,5 s.

4.4.2. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)

Skenirajuća elektronska mikroskopija [118] predstavlja metodu analize kojom se ispituje površina materijala na nanometarskom i mikrometarskom nivou, interpretirajući električni signal koji nastaje od elektrona emitovanih sa uzorka.

Elektroni se generišu zagrevanjem LaB₆ ili volframovog vlakna u vakuumu. Oni se potom ubrzavaju magnetnim poljem i usmeravaju na uzorak, sa kojim interaguju te stvaraju rendgensko zračenje i zračenje iz vidljivog dela spektra sa sekundarnim (emitovanim) elektronima kao nusproizvodom. Međutim, ne reaguju svi elektroni na ovaj način, tako da će se zaostali elektroni rasejati ili apsorbovati u uzorku (slika 13.).

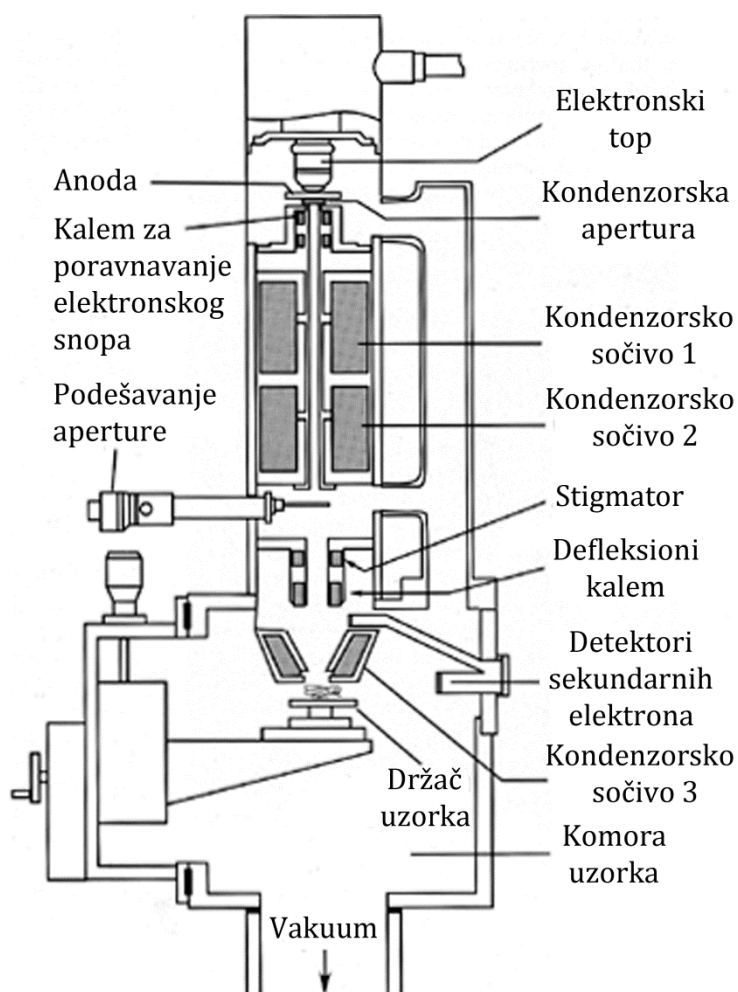


Slika 13. Vrste zračenja koje nastaju u interakciji upadnih elektrona sa ispitivanim uzorkom [118].

Emitovani elektroni se sakupljaju pomoću detektora, gde svaki emitovani elektron obezbeđuje informaciju jedne individualne tačke na površini uzorka. Da bi se stvorila slika, cela površina uzorka se skenira rasterskom metodom (*raster graphics*) koja se postiže tačnim menjanjem putanje elektrona pomoću skenirajućeg kalema. Ove informacije je sada moguće prikazati na zapisu u realnom vremenu, dopuštajući da se ispitivanje površine vrši na mestima od interesa.

U eksperimentalnom delu disertacije korišćena su dva mikroskopa: JOEL JSM 6460LV za MgH₂-LiAlH₄ i MgH₂-NaNH₂ kompozite i VEGA TS 5130MM Tescan Brno za MgH₂-SiC-TiB₂ kompozit. Svi uzorci su bili fiksirani ugljeničnim trakama da

bi se obezbedila provodnost i tako su uneti u evakuisanu komoru. Šema jednog ovakvog uređaja prikazana je na slici 14.



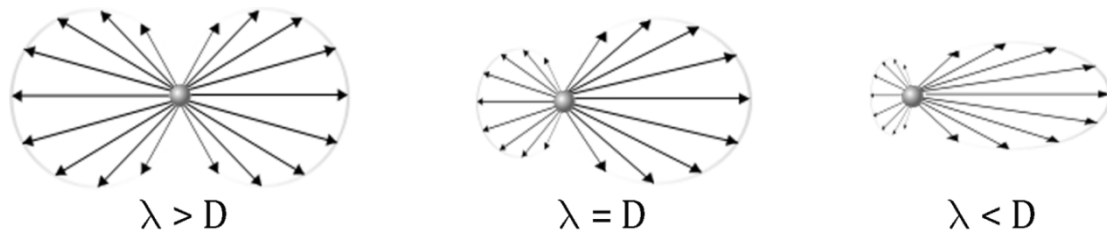
Slika 14. Presek uređaja za skenirajuću elektronsku mikroskopiju (SEM) [118].

4.4.3. Raspodela čestica na osnovu njihove veličine (PSD)

Ova metoda se zasniva na činjenici da je prostorni raspored difraktovane svetlosti funkcija veličine čestica uzorka koji se analizira. Kada se čestica osvetli (slika 15.) dolazi do difrakcije svetlosti. Što su čestice manje to su difrakcione slike difuznije. U suštini, laserska difrakcija (LD) meri intenzitete i rastojanja difrakcionih prstenova (prostorne uglove i pravac upadne svetlosti). Ova metoda bi bila veoma jednostavna da nije dodatnih pojava koje se javljaju prilikom osvetljavanja čestice. Pored difrakcije dešavaju se još i fenomeni kao što su [120]:

- odbijanje svetlosti (refleksija),

- prelamanje svetlosti (refrakcija),
- apsorpcija i
- re-radijacijacija.



Slika 15. Karakteristično rasejanje na česticama u zavisnosti od njihove veličine [120].

Svi navedeni fenomeni se dešavaju na osvetljenim česticama i predstavljaju rasejanje svetlosti. Stoga se i govori o rasejanoj svetlosti, a ne difraktovanoj, mada se sama metoda naziva laserska difrakcija ili difraktometrija. U poređenju sa difraktovanom svetlošću (koja se prostire pod malim uglovima u odnosu na pravac prostiranja upadne svetlosti) fenomen rasejanja je kompleksniji stoga što se svetlost prostire u svim pravcima. Prostorni raspored rasejane svetlosti sa čestice naziva se *mapa rasejanja* i zavisi od odnosa veličine čestice (D) i talasne dužine upadne svetlosti (λ). Prostorni raspored rasejane svetlosti menjaće se ne samo sa promenom veličine čestice već i sa promenom talasne dužine upadne svetlosti. U zavisnosti od odnosa D/λ razlikuju se:

- Fraunhoferovo (*Fraunhofer*),
- Miovo (*Mie*) i
- Rejljevo (*Rayleigh*) rasejanje.

Rasejanje koje se dešava kada su čestice najmanje 5 do 6 puta veće od λ naziva se Fraunhoferovo rasejanje. Rejljevo rasejanje nastupa kad je veličina čestice mnogo manja od λ (npr. 10 puta), dok se Miovo rasejanje javlja kada je odnos D/λ približno jednak 1. Odnos rasejane svetlosti ispred i iza čestice je mnogo manji kod Miovog rasejanja nego kod Fraunhoferovog, dok se kod Rejljevog svetlost rasejava skoro isto iza i ispred čestice. Pošto detektori ne mogu da razlikuju poreklo svetlosti, tj. da li je difraktovana ili potiče od druge fizičke pojave, potrebno je

uračunati ih sve u analizu. Rešenje ovog problema daje Miov izraz (1908. god.) [121]:

$$I(w) = E \left\{ k^2 D^4 [J_1]^2 W^{-1} [K_1 W]^1 + [K_2 W]^3 + [K_3 W]^5 + k^4 D^6 (m-1) W^6 / 8\pi \right\}$$

gde je I – intenzitet rasejane svetlosti, E – fluks po jedinici površine upadne svetlosti, k i K su konstante, D – prečnik čestice, J_1 – Beselova (*Bessel*) funkcija prvog reda prve vrste, W – ugao rasejanja i m – kompleksni indeks prelamanja.

U prethodnom izrazu postoje tri ključna fizička parametra za izračunavanje intenziteta zračenja, a to su:

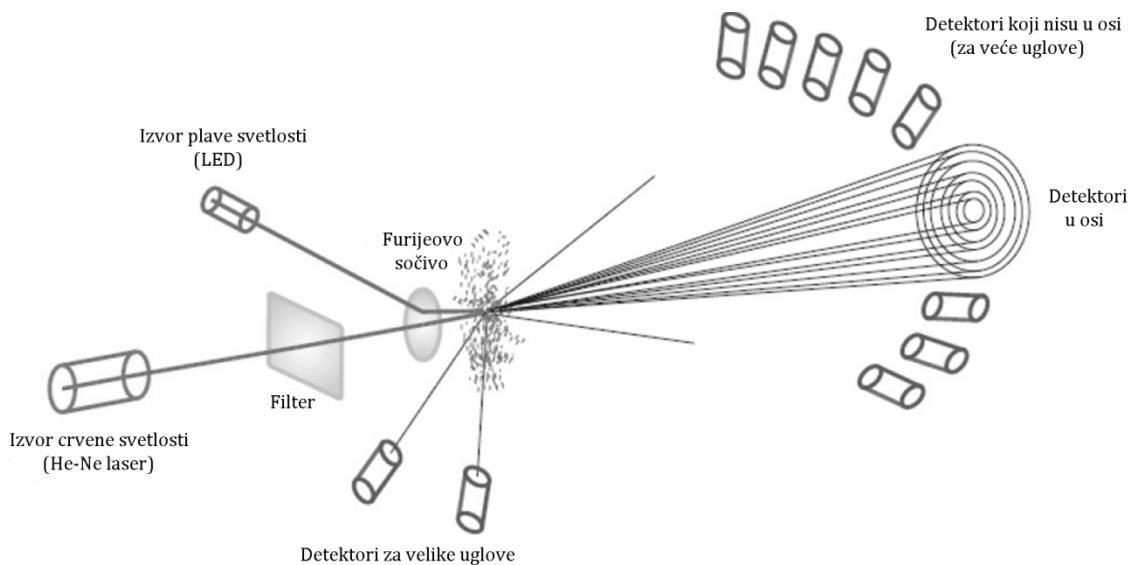
- *prečnik čestice* D čija se veličina određuje,
- *ugao rasejanja* W koji se određuje na nizu detektora,
- *optički parametar* m , odnosno kompleksni indeks prelamanja koji sadrži realni i imaginarni deo.

Iz navedenog je jasno da se moraju poznavati optički parametri da bi se dobili tačni rezultati na osnovu teorije. U Miovom rešenju samo u jednom članu figurišu optički parametri i to u Rejljevom. Ukoliko je ovaj član jednačine veoma male vrednosti, on se može isključiti iz proračuna, pa se tako optički parametri ne koriste za analizu. To je slučaj kod veoma velikih čestica gde uglovi rasejanja postaju mali. Ovakva analiza je poznata kao Fraunhoferova analiza i može se primeniti kod čestica gde je odnos D/λ veći od 6. Manje čestice se moraju analizirati korišćenjem kompletne Miove jednačine, gde je neophodno poznavanje optičkih parametara. U praksi se talasne dužine izvora svetlosti u uređajima kreću od 633 do 900 nm. Ovaj podatak implicira da se samo čestice veće od 4,5 μm mogu analizirati Fraunhoferovom aproksimacijom, a manje čestice od njih Miovom teorijom. Za Malvernov (*Malvern Instruments*) uređaj Mastersizer 2000 koji je korišćen u merenjima, kritična veličina je oko 3 μm .

Optički parametar m je izražen u vidu dva člana, realnog i imaginarnog. Realni indeks prelamanja se često obeležava sa n , a imaginarni sa n_i . Oba indeksa prelamanja zavise od talasne dužine λ i temperature. Realni indeks prelamanja (RI) neke supstance predstavlja odnos brzine svetlosti u referentnoj sredini (najčešće vakuum) i u ispitivanoj supstanci (čestici). Kod merenja laserske difrakcije, čestice

moraju biti dispergovane u nekom fluidu (voda, alkohol, itd.) ili u gasu (najčešće vazduh). U ovom slučaju referentna sredina je medijum u kojem su čestice dispergovane. Na granici promene sredine, dolazi do promene pravca kretanja svetlosti u odnosu na početni pravac kretanja upadne svetlosti. Manje čestice rasejavaju svetlost koja je slabijeg intenziteta ka većim uglovima, dok veće čestice rasejavaju svetlost koja je relativno jačeg intenziteta ka manjim uglovima. Pošto se intenzitet rasejane svetlosti ka napred smanjuje sa smanjenjem veličine čestica, samim tim dolazi i do smanjenja osetljivosti uređaja, tako da postoji određena granica detekcije za čestice ispod neke veličine, na primer za $\lambda=750$ nm ona iznosi 400 nm.

Dodavanjem detektora za svetlost rasejanu bočno i unazad dobijaju se informacije o odnosu intenziteta rasejane svetlosti ka napred i u drugim pravcima. Odavde se može izmeriti do kog rasejanja čestice dovode: Rejljevog ili Fraunhoferovog. Ako je slabije rasejanje ka napred, a intenzivno u nazad onda je u pitanju Rejljevo rasejanje. Međutim, za konačnu analizu potrebno je još informacija, pa se uvode dodatni izvori svetlosti da bi se dobio spektar rasejanja svetlosti za druge talasne dužine. Potom se ovaj spektar upoređuje i analizira. Međutim, različiti spektri se dobijaju od svetlosti iste talasne dužine koja je različito polarizovana, tako da se uvode filteri koji razdvajaju svetlost koja je polarizovana horizontalno i vertikalno. U slučaju da su čestice veličine 450 nm i osvetljene izvorom svetlosti talasne dužine od 633 nm nastaje Rejljevo rasejanje. Ako se, potom, osvetle izvorom svetlosti talasne dužine od 450 nm proizvođiće Miovo rasejanje.



Slika 16. Šematski prikaz uređaja za lasersko određivanje veličine čestica [120].

Na slici 16. je prikazana konstrukciona šema optičkog instrumenta Mastersizer 2000, koji je korišćen za analizu. Da bi se izbegla aglomeracija čestica, uzorak je prvo proveo 5 minuta u ultrazvučnom kupatilu i potom je postavljen u instrument. Kroz čestice dispergovane u datom medijumu (2-propanolu) prolazi fokusirani snop svetlosti i rasejava svetlost pod karakterističnim prostornim uglovima. Ovaj uređaj koristi dva izvora svetlosti: helijum-neonski (HeNe) laser je izvor crvene svetlosti talasne dužine 633 nm, i smešten je u osi instrumenta, prečnik zraka je 0,63 mm, divergencija je 1,5 mrad, a maksimalna optička snaga lasera iznosi 4 mW; drugi izvor svetlosti, koji nije u osi je LED koji emituje plavu svetlost talasne dužine 455 nm.

Pored konvencionalnih detektora za male uglove u obliku koncentričnih prstenova koji su smešteni ispred merne zone u osi uređaja, postoje i dodatni bočni detektori za svetlost rasejanu pod uglovima manjim od 90° i detektori za svetlost rasejanu pod uglovima većim od 90° . Time se pokriva opseg merenja od $0,01$ do 135° . Furijeovo sočivo je postavljeno iza merne zone, za razliku od klasične geometrije ovakvih uređaja gde je sočivo ispred merne zone. Time je proširen opseg detekcije na veće uglove, što je neophodno za tačna merenja rasejanja na submikronskim česticama. Opseg veličine čestica koje se mogu izmeriti instrumentom je od $0,02$ do $2000 \mu\text{m}$. Vertikalno i horizontalno polarizovana svetlost se razdvaja filterom prikazanim na slici 16.

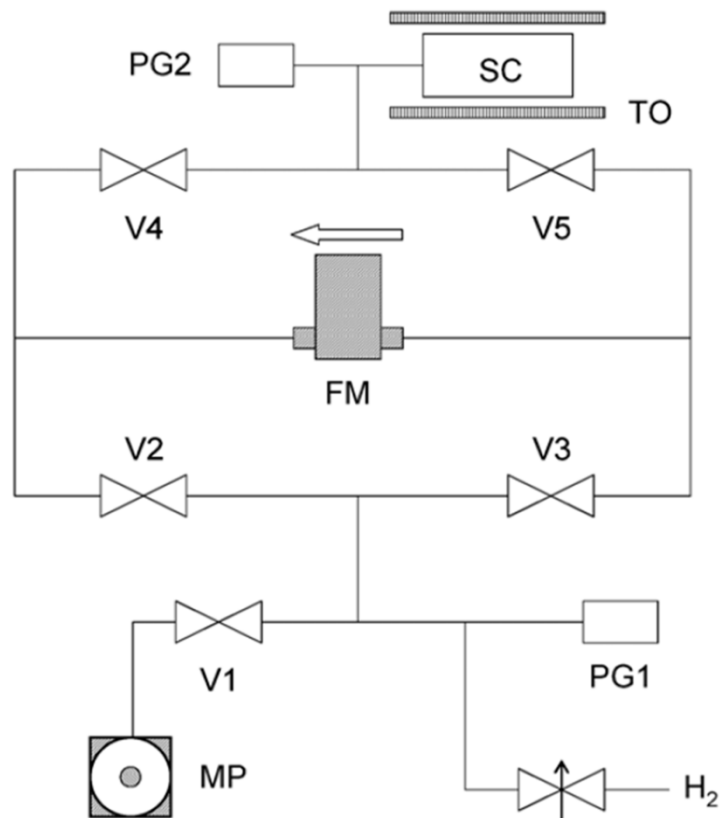
4.5. Termičke metode analize

4.5.1. Temperaturski programirana desorpcija (TPD)

Analiza kapaciteta skladištenja i proučavanje kinetike apsorpcije i desorpcije vodonika se obično sprovodi na dva načina: gravimetrijskom ili volumetrijskom tehnikom. Komora u kojoj se nalazi uzorak pri konstantnoj temperaturi i datom pritisku omogućava merenje količine apsorbovanog ili desorbovanog vodonika ili na osnovu promene mase uzorka (gravimetrijski) ili merenjem promene pritiska vodonika u komori (volumetrijski) [122]. U daljem tekstu će biti opisana originalna eksperimentalna postavka uređaja za analizu metodom temperaturski programirane desorpcije (TPD). Ovaj uređaj se nalazi na Univerzitetu u Trentu (Italija), pri odseku za fiziku. Aparatura se zasniva na praćenju kinetike desorpcije vodonika, pomoću merenja protoka mase desorbovanog vodonika (F) iz uzorka u funkciji vremena. Pri tome se koriste kalibrisani merači masenog protoka.

Šematski dijagram cele aparature prikazan je na slici 17. Uređaj se sastoji od Cu-cevi prečnika 6 mm (na šemi označene punom linijom), priključenih na cilindričnu komoru za uzorak (SC), koja je takođe izrađna od bakra. Zaptivke su napravljene od AISI 304L nerđajućeg čelika, dok su ventili i propratna oprema proizvod firme Swagelock ®. Pritisak gasa se meri pomoću dva manometra, od kojih je jedan (grubi) postavljen na gasnoj cevi sa podeokom od 100 mbara, a drugi se nalazi u komori sa uzorkom i podeokom od 1 mbara. Oznake ovih barometara su PG1 i PG2. Komora sa uzorkom se postavlja u cevnu peć (TO). Temperatura uzorka se prati pomoću termopara K-tipa i kontroliše pomoću PID sistema⁴. Merenje fluksa desorpcije vodonika sprovodi se pomoću merača masenog protoka (FM) oznake MKS tipa 179A kalibrisanog za merenje protoka vodonika. Aparatura se može evakuisati do pritiska od 10^{-2} mbara, pomoću mehaničke pumpe (MP) sa filterom od zeolita. Tokom eksperimenta akvizicija vrednosti protoka, u funkciji vremena, sprovodi se na personalnom računaru pomoću Labview ® softvera.

⁴ Proporcionalno-Integralno-Derivativni kontroler predstavlja mehanizam povratne sprege koji ima široku primenu u kontroli industrijskih sistema. Ovi uređaji izračunavaju vrednost greške na osnovu razlike između merene procesne promenljive i njene željene vrednosti. Njihova uloga je da umanje grešku procesa podešavajući ga pomoću odabrane promenljive.



Slika 17. Šema uređaja za temperaturski programiranu desorpciju (TPD) [56].

Pri konstantoj temperaturi uzorka T_s , komora sa uzorkom je napunjena vodonikom i analiza kinetike desorpcije vodonika se vrši nakon dostizanja ravnotežnog stanja uzorka i vodonika. Ovaj uslov je obezbeđen kada je vrednost pritiska vodonika P_{EQ} u komori stabilna, što se prati pomoću manometra PG2. Pod ovim uslovima ventili V4 i V5 su zatvoreni i gas struji kroz ventile V1, V2 i V3 pod dejstvom pumpe. Procedura merenja desorpcije vodonika počinje otvaranjem ventila V4 i V5, čime dolazi do trenutne evakuacije komore sa uzorkom, što se detektuje promenom pritiska na manometru PG2. Kada pritisak vodonika unutar komore dostigne vrednost blisku nuli, merenje se započinje zatvaranjem ventila V4 i V3. U ovakvoj konfiguraciji, desorbovani vodonik iz uzorka prolazi kroz merač masenog protoka i potom biva upumpnan u filter mehaničke pumpe (strelica na slici 17. pokazuje pravac protoka vodonika tokom desorpcionog eksperimenta). Dokle god signal protoka mase u funkciji vremena predstavlja direktnu meru fluksa desorpcije vodonika, integral vremena masenog protoka će predstavljati meru količine desorbovanog vodonika u uzorku za proteklo vreme t od početka merenja:

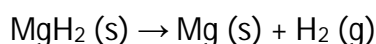
$$m(t) = \int_0^t F(\tau) d\tau$$

Granica detekcije date aparature se računa na sledeći način. Prazna komora (bez uzorka) se napuni vodonikom, nakon čega se ventili V4 i V5 otvore da bi se ceo sistem evakuisao. Kada pritisak u komori dostigne pozadinski nivo (manometar PG2 pokazuje vrednost blisku nuli), ventili V4 i V3 se zatvore i prati se protok vodonika (F). Protok gasa koji se detektuje u ovom slučaju je direktno povezan sa nekompletnom evakuacijom komore za uzorak, s obzirom na ograničen protok cevi za gas. Integralna vrednost masenog protoka daje količinu vodonika koja je prošla kroz merač masenog protoka i uzima se kao granica detekcije za datu konfiguraciju. Na pritiscima vodonika nižim od ~10 atm, granica detekcije je ~1·10⁻⁵ g vodonika, što odgovara količini vodonika koju je apsorbovalo, na primer, ~1·10⁻³ g LaNi₅.

4.6. Određivanje kinetičkih modela

4.6.1. Kinetika desorpcije vodonika

Reakcije materijala u čvrstom stanju zavise od velikog broja promenljivih i razmatranje svakog parametra ponaosob zahteva detaljan tretman. Jedan faktor koji postaje očigledan pri samom početku razmatranja čvrstog stanja jeste činjenica da se brzina reakcije ne može izraziti u zavisnosti od koncentracije. Dekompozicija (dehidriranje) metalnih-hidrida pri njihovom zagrevanju, dovodi do gubitka vodonika i formiranja metala. U slučaju MgH₂ proces se može prikazati reakcijom:



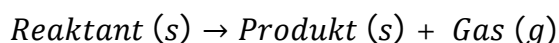
Gustina MgH₂ je ρ=1,45 g/cm³. Na osnovu toga njegova „koncentracija“ u 1cm³ se može izračunati kao C = ρ/M = 1,45 g/cm³ / 26,3 g/mol, što daje 0,05513 mol/cm³. U opštem obliku, koncentracija supstance u čvrstom stanju (u molovima po litru, C) jeste:

$$C = \frac{1000 \cdot \rho}{M}$$

gde je „ ρ “ gustina u g/cm^3 a „ M “ predstavlja molarnu masu u g/mol . Za čvrstu fazu koja se sastoji od više čestica, koncentracija se ne menja čak i ako čestice reaguju. Faza u kojoj se nalazi proizvod reakcije predstavlja granicu nove faze unutar faze reaktanta. „Koncentracija“ faze reaktanta ostaje konstantna. Dobro je poznato da reaktivnost čestica čvrstog stanja u nekim slučajevima izrazito zavisi od konfiguracije čestica. Sada je jasno da je, osim koncentracije, potrebno uvrstiti i druge faktore u izraz za brzinu reakcije.

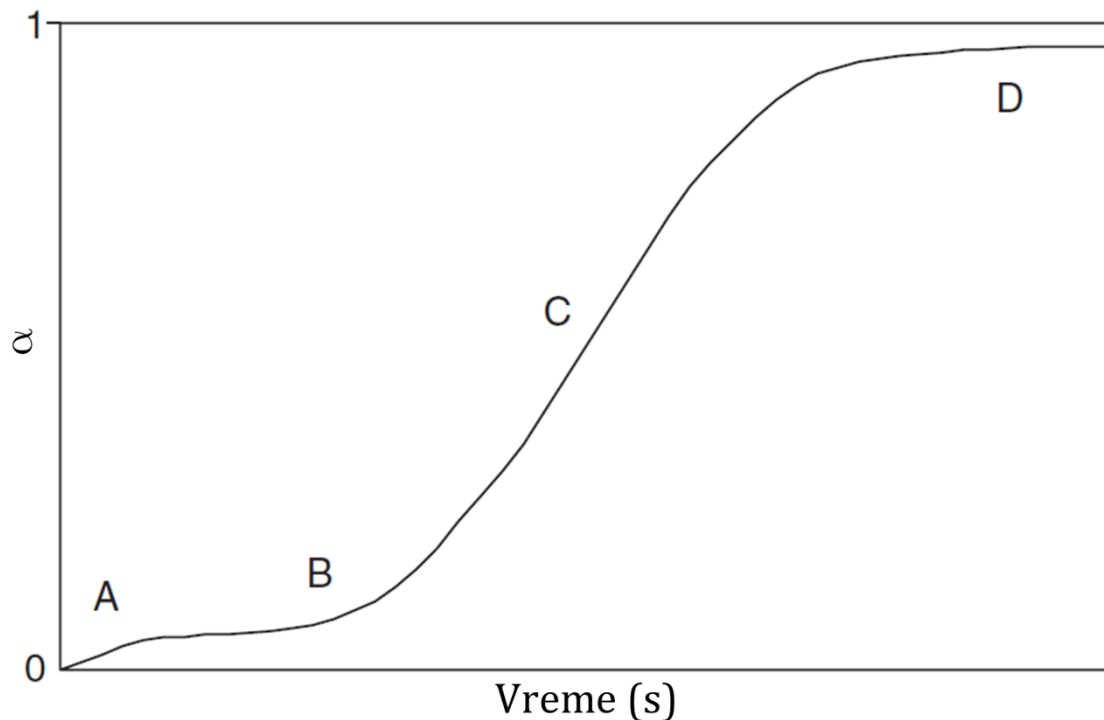
Pošto se brzina reakcije ne može izraziti u zavisnosti od koncentracije, mora se koristiti drugi pristup. Za reakcije u čvrstom stanju, udeo uzorka koji je izreagovao se često uzima kao reakciona promenljiva. Ostale mogućnosti uključuju debljinu sloja nastalog proizvoda reakcije, težinu proizvoda ili molove proizvoda. Potpuno je očigledno da ako α predstavlja udeo supstance koji je izreagovao, $(1-\alpha)$ predstavlja udeo supstance koji nije izreagovao. Brzina reakcije se najčešće prikazuje u formi $-d[A]/dt$ gde je $[A]$ koncentracija jedinjenja A koje preostaje nakon perioda reakcije, t . Na analogan način, mnogi izrazi za brzinu reakcije u čvrstom stanju se prikazuju u obliku $(1-\alpha)$, koji predstavlja udeo preostalog uzorka. Brzina reakcije je jednaka izrazu $d\alpha/dt$. Završetak reakcije se uočava kada vrednost parametra α iznosi 1. Pri ispitivanju ponašanja parametra α u funkciji vremena, najčešće se dobija zavisnost kao na slici 18.

Na krivoj prikazanoj na slici 18. uočavaju se četiri različita opsega, koja će u daljem tekstu biti opisana. Mnoge reakcije se mogu prikazati u opštem obliku:



Najpogodniji način za određivanje stepena reakcije jeste gubitak mase. Mora se imati na umu da se mnoge reakcije (njihova velika većina) u čvrstom stanju moraju započeti primenom nekog oblika energije. Kao rezultat, ovi procesi se često sprovode na povišenim temperaturama ili apsorpcijom elektromagnetnog zračenja.

Pretpostavimo da smo tehnikom gubitka mase pratili tok ove reakcije. Deo krive obeležen slovom A, predstavlja brzo izdvajanje apsorbovanih gasova iz uzorka, što uzrokuje malo smanjenje mase.



Slika 18. Promena parametra α u zavisnosti od proteklog vremena [123].

Mnoge čvrste supstance karakteriše različit afinitet prema vrsti gasa. Region B jeste inducioni period u kome se brzina reakcije povećava. Naredni deo krive (deo C) predstavlja deo reakcije gde je njena brzina dostigla svoj maksimum. Za većinu reakcija u gasnoj fazi ili rastvoru, početna brzina reakcije predstavlja i maksimalnu brzinu reakcije, zato što je tada koncentracija reaktanta najveća. Međutim, mnoge reakcije u čvrstom stanju ne započinju svojom najvećom brzinom. Reakcija može započeti na posebnim mestima (obično aktivna mesta ili nukleaciona jezgra) koja zahtevaju vreme da bi se potpuno razvila. Oblast D se naziva „region raspada“ i predstavlja segment gde se brzina reakcije značajno smanjuje, te se nakon toga reakcija završava.

Iako kriva prikazana na slici 18. ilustruje nekoliko različitih faza reakcije u čvrstom stanju, mnoge reakcije ne moraju ispoljavati ovakve osobine. U stvari, u mnogim reakcijama koje se odigravaju u čvrstom stanju ne dolazi do desorpcije gasa. Iako su inducioni periodi sasvim slični ne znači da su i univerzalni. Kao posledica, često se javlja da reakcija započinje maksimalnom brzinom. Nakon toga brzina reakcije opada, istovetno kao i u slučaju reakcija u gasnoj fazi ili rastvorima.

Reakcije u čvrstom stanju često nikad ne dostignu stanje u kome je vrednost parametra α jednaka 1. Nekoliko razloga je odgovorno za ovu tvrdnju. Prvo, može doći do zadržavanja gasnih produkata na reaktantima ili stvaranja čvrstih produkata. Retencija (zadržavanje) predstavlja adsorpciju (ili hemisorpciju) isparljivih produkata od strane čestica u čvrstom stanju. Zbog prirode sila između čestica u čvrstoj fazi (u zavisnosti od materijala, one mogu biti atomi, molekuli ili joni) postoji tendencija da se data količina materijala uredi tako da zauzima minimalnu površinu. Pri zagrevanju, čvrste čestice postaju pokretljivije i mogu se preurediti tako da zauzmu manju površinu (stvaranjem zaobljenih uglova i ivica). Ovaj proces, poznatiji kao sinterovanje, teži da poveća verovatnoću retencije isparljivih produkata iz razloga što površina postaje manja, čime se onemogućava odlazak isparljivih produkata. Takođe, pukotine, pore i druge nesavršenosti u kristalu teže da stvore nekompaktnu i nepravilnu strukturu, koja sprečava odlazak gasa. Srastanje čestica usled sinterovanja nije faktor koji je prisutan u svim reakcijama čvrste faze, ali može biti važan faktor u izvestnom broju slučajeva.

Sa svim odlikama koje mogu biti prisutne u reakcijama u čvrstom stanju, nije iznenađujuće da se često dešava da nijedan zakon brzine reakcije nije u mogućnosti da opiše ceo tok reakcije. Takođe, ne treba da iznenađuje činjenica da postoje zakoni brzine reakcije koji imaju matematičke forme u potpuno različitom obliku od onih koje uspešno opisuju gasnu fazu i reakcije u rastvorima.

Iako postoji mnogo informacija i dobro ustanovljenih principa, proučavanje reakcija u čvrstom stanju je još uvek većim delom zasnovano na empirijskom pristupu. Istovetne karakteristike među reakcijama se često uočavaju, ali je većina reakcija u čvrstom stanju posebna.

4.6.2. Izrazi za brzinu hemijske reakcije – opšti deo

Brzina reakcije u čvrstom stanju se može zapisati u sledećem obliku:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A e^{-(E_a/RT)} f(\alpha) \quad (3.1)$$

gde su: A – predeksponencijalni faktor, E_a – energija aktivacije, T – apsolutna temperatura, R – relativna gasna konstanta, $f(\alpha)$ – reakcioni model, dok je α – konverzionna frakcija. Za gravimetrijske uslove merenja, α je definisano kao:

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_\infty}$$

gde je: m_0 – početna masa, m_t – masa posle vremena t , dok je m_∞ krajnja masa.

Kinetički parametri (model, A i E_a) se mogu dobiti na osnovu izotermских kinetičkih podataka primenjujući jednačinu 3.1. Alternativno, ova jednačina se može transformisati u izraz za opisivanje neizotemske brzine reakcije kao funkcija temperature pri konstantnoj brzini zagrevanja, korišćenjem sledeće jednačine:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{d\alpha}{dt} \cdot \frac{dt}{dT} \quad (3.2)$$

gde je: $d\alpha/dT$ – brzina reakcije u neizotermским uslovima, $d\alpha/dt$ - brzina reakcije u izotermским uslovima, dok je dT/dt brzina zagrevanja (β). Uvrštavanjem jednačine 3.1 u 3.2 dobija se diferencijalna forma neizotemskog izraza za brzinu reakcije:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{-(E_a/RT)} f(\alpha) \quad (3.3)$$

Odvajanjem promenljivih i integracijom jednačina 3.1 i 3.3 dobijamo integralne oblike za izotemske i neizotemske izraze za brzinu reakcije:

$$g(\alpha) = A e^{-(E_a/RT)} t \quad (3.4)$$

i

$$g(\alpha) = \frac{A}{\beta} \int_0^T e^{-(E_a/RT)} dT \quad (3.5)$$

gde je $g(\alpha)$ integralni oblik reakcionog modela definisan kao:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} \quad (3.6)$$

Pošto još uvek nije postignut dogovor oko oznaka za korišćene oblike kinetičkih modela, definisanje $f(\alpha)$ i $g(\alpha)$ u nekim publikacijama može biti zamenjeno. Korišćeni reakcioni modeli su prikazani u tabeli 8.

4.6.3. Izrazi za brzinu hemijske reakcije koji se zasnivaju na nukleaciji

Kod mnogobrojnih hemijskih reakcija u čvrstom stanju izrazi za brzinu reakcije se zasnivaju na procesu nukleacije. Aktivna mesta su mikroskopski analizirana u mnogim slučajevima, te je fenomen nukleacije dobro opisan. Kristalni rast čistog magnezijuma se uspešno opisuje ovim izrazom za brzinu reakcije dekompozicije magnezijum hidrida.

Opšta forma izraza za brzinu nukleacije, poznatija je kao zakon nukleacije Avramija i Erofejeva (*Avrami-Erofeev*):

$$\alpha = 1 - e^{-kt^n} \quad (3.7)$$

što se može zapisati u logaritamskoj formi:

$$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/n} = kt \quad (3.8)$$

U izrazu 3.8, n predstavlja red reakcije i obično ima vrednosti 1-4. U skraćenom obliku oznaka za ovaj izraz se zapisuje sa A1,5, A2, itd. Poseban slučaj je A1,5 izraz (kada je $n=1,5$; $1/n$ je $2/3$, pa je i ovo jedan od načina zapisivanja) koji se koristi za opisivanje kristalizacionog procesa u čvrstom stanju. Izrazi reda reakcije 2 i 3, predstavljaju dvo- i tro-dimenzionalni rast jezgra nukleacije. Vidi se da su parametri koji opisuju kinetiku reakcije, kao što su nukleacija i brzina rasta, sadržani su u kinetičkom parametru, k , dok eksponent, n , (Avramijev eksponent ili red reakcije) obezbeđuje informacije u vezi sa dimenzionalnošću transformacije, tj. da li je transformacija jedno-, dvo- ili tro-dimenzionalna i da li je ograničena međufaznom granicom ili difuzijom.

Tabela 8. Reakcioni modeli za brzinu hemijske reakcije u čvrstom stanju.

Reakcioni model		Diferencijalni oblik $f(\alpha) = 1/k \cdot d\alpha / dt$	Integralni oblik $g(\alpha) = kt$
Nukleacioni	Avrami-Erofejev	$4(1-\theta)[- \ln(1-\theta)]^{3/4}$	$[- \ln(1-\theta)]^{3/4}$
		$3(1-\theta)[- \ln(1-\theta)]^{2/3}$	$[- \ln(1-\theta)]^{2/3}$
		$2(1-\theta)[- \ln(1-\theta)]^{1/2}$	$[- \ln(1-\theta)]^{1/2}$
Eksponecijalni		$4\theta^{3/4}$	$\theta^{1/4}$
		$3\theta^{2/3}$	$\theta^{1/3}$
		$2\theta^{1/2}$	$\theta^{1/2}$
Difuzioni	Jednodimenzionalna difuzija	$(1/2)\theta^{-1}$	θ^2
	Difuziono kontrolisani (Janders)	$2(1-\theta)^{2/3} [1 - (1-\theta)^{1/3}] - 1$	$[1 - (1-\theta)^{1/3}]^2$
	Difuziono kontrolisani (Krank)	$(3/2) [(1-\theta)^{-1/3} - 1]^{-1}$	$1 - 2/3\theta - (1-\theta)^{2/3}$
Red reakcije i kontrakcioni geometrijski modeli	Prvog reda (Mampel)	$(1-\theta)$	$-\ln(1-\theta)$
	Drugog reda	$(1-\theta)^2$	$(1-\theta)^{-1} - 1$
	Kontrakcioni valjak	$2(1-\theta)^{1/2}$	$1 - (1-\theta)^{1/2}$
	Kontrakciona sfera	$3(1-\theta)^{2/3}$	$1 - (1-\theta)^{1/3}$

Nukleaciona jezgra mogu biti prisutna na početku procesa ili se mogu stvarati na određenim mestima procesom koji se najčešće opisuje reakcijom prvog reda. U procesu dekompozicije magnezijum hidrida postoje izvesna ograničenja u procesu nukleacionog rasta. Zapažene su dve vrste takvih ograničenja. Prva vrsta ograničenja jeste *ingestija* – eliminacija potencijalnih nukleacionih mesta uzrokovana rastom postojećih jezgara nukleacije (jezgra nukleacije zahvaćena ovim procesom više nisu aktivna zbog njihove inkluzije) i nazivaju se „fantomskim“ jezgrima. Druga vrsta ograničenja jeste *srastanje* ili *koalescencija* – gubitak tj. smanjenje međufazne granice u reakcionoj površini između dva nukleaciona jezgra i njihovo slepljivanje.

Izvođenje Avramijevog izraza može se postići na nekoliko načina i svaki od njih je manje-više komplikovan. Stoga neće biti izloženo detaljno izvođenje, niti je ono potrebno za primenu ove jednačine. Uopšteno gledano, pretpostavke su zasnovane na brzini promene broja jezgara i smanjenju njihove zapremine u toku reakcije. Smatrajući da se zapremina svih nukleacionih jezgara menja kako jezgra reaguju, moguće je izvesti jednačinu:

$$-\ln(1-\alpha) = C \left(e^{-kt} - 1 + kt - \frac{(kt)^2}{2!} + \frac{(kt)^3}{3!} \right) \quad (3.9)$$

gde je C konstanta koja predstavlja skup konstanti koje uključuju, između ostalog i N_0 . Ova jednačina je najopštija forma izraza za brzinu spontane nukleacije. Kako vreme odmiče (po zakonu raspada α se menja sa vremenom), izraz $(kt)^3/3!$ postaje dominantan, tako da se sada dobija:

$$-\ln(1-\alpha) = C' k' t^3 \quad (3.10)$$

Stepenovanjem ove jednačine na $1/3$ i smenom $k'' = (C'k')^{1/3}$ dobija se:

$$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3} = k'' t \quad (3.11)$$

što predstavlja Avramijev izraz za brzinu reakcije trećeg reda (A3 slučaj). Funkcija $[-\log(1-\alpha)]^{1/3} = f(t)$ predstavlja linearnu zavisnost.

Zapisivanjem prethodne jednačine (3.11) u eksponencijalnoj formi, dobija se:

$$\alpha = 1 - e^{-C'k't^3} \quad (3.12)$$

Može se pokazati da u ranijim stupnjevima, reakcije ponekad slede zakon u kome se α menja sa t^4 . U opštem obliku:

$$\alpha = 1 - e^{-kt^n} \quad (3.13)$$

Ovakva jednačina se takođe može izvesti na osnovu geometrijskih modela koji se primenjuju za opisivanje reakcije dekompozicije hidrida.

Brzina reakcije koja se opisuje Avrami-Erofejevom kinetikom predstavljena je sigmoidalnom funkcijom $\alpha = f(t)$ (slika 18.). Kod homogenih reakcija sigmoidalna zavisnost predstavlja uvid da je reakcija autokatalizovana, dok je kod reakcija u čvrstom stanju sigmoidalni oblik čest indikator da se radi o reakciji koja je kontrolisana nukleacionim procesom.

Izrazi koji sadrže zavisnost forme $[-\ln(1-\alpha)]^{1/n} = kt$, najčešće se koriste za izračunavanje konstanti n i k , logaritmovanjem obe strane jednačine:

$$\ln[-\ln(1-\alpha)] = (n \ln k) + n \ln t \quad (3.14)$$

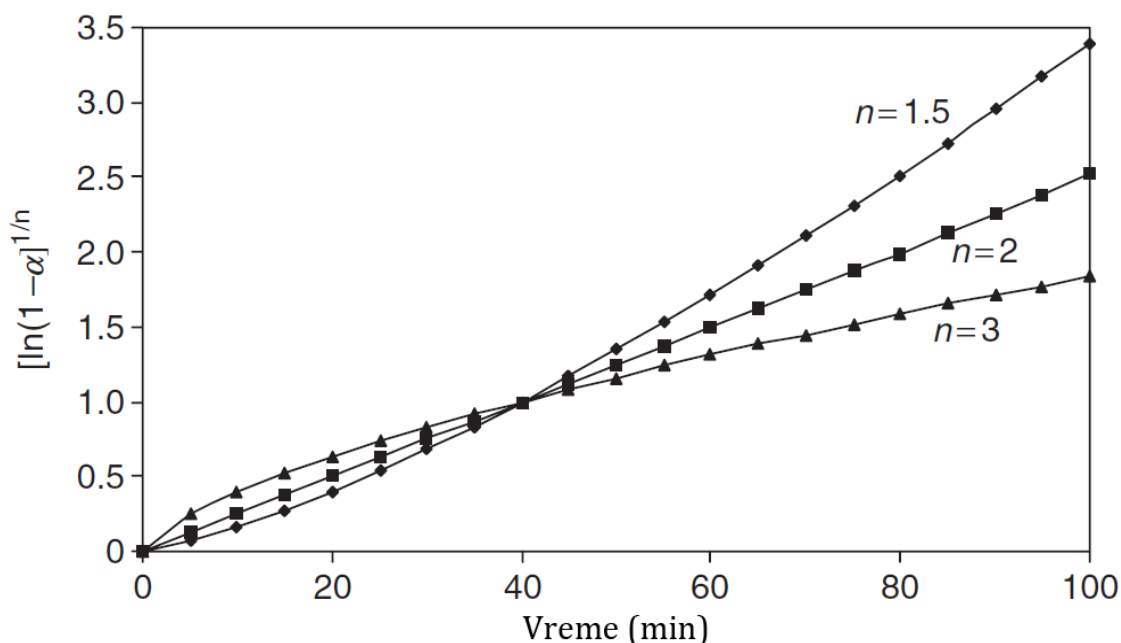
iz koje se vrednosti reda reakcije n i potom konstante brzine k mogu interpolisati pomoću zavisnosti $\ln[-\ln(1-\alpha)] = f(t)$. Ovakav prikaz za svaku konstantnu temperaturu može dati pravu liniju sa nagibom n i odsečkom $n \ln(k)$. Potom se konstanta brzine reakcije k lako može izračunati znajući vrednost n . Važno je spomenuti da se samo gotovo linearni delovi izotermske krive $\alpha = f(t)$ mogu uvrstiti u ovaj proračun. Sa druge strane, uobičajeno je da se vrednosti parametra n mogu razlikovati u zavisnosti od temperature za koju su izračunate. Različite vrednosti za n nam govore da različiti mehanizmi kontrolišu brzinu apsorpcije i desorpcije, u različitim temperaturnim opsezima. Stoga se predlaže upotreba slobodnih vrednosti za n , dobijenih pomoću procedure dvostrukog logaritmovanja (iz razloga što je forma $\ln(\ln)$ funkcije intenzivna za male vrednosti), čime se dobijaju tačnije vrednosti za n nego kada je ova vrednost konstantna [124].

4.6.4. Primena izraza za brzinu reakcije

Izrazi za brzinu hemijske reakcije o kojima je diskutovano u predhodnom poglavlju, uključuju veliki broj matematičkih formi funkcija tipa $(1-\alpha)$. Najčešće korišćeni izrazi su prikazani u tabeli 8. Lako je uočiti da nekoliko izraza ima veoma sličnu matematičku formu. Primenjujući ove jednačine na eksperimentalne podatke, može se desiti da više jednačina pokaže zadovoljavajući oblik krive. Često nije moguće sa sigurnošću odrediti koji zakon je pravi ako su svi prikazani podaci u funkciji α od vremena dobijeni iz ograničenog broja kinetičkih modela. Zbog prirode reakcija u čvrstom stanju, isto tako je često je nemoguće pratiti reakciju

preko nekoliko vremena polu-života, kao što je to čest slučaj u reakcijama u rastvoru. U ovom slučaju je korisno neretko se uzimaju podaci sa nekoliko različitih eksperimenata, tako da greške u kinetičkim podacima (generalno vrednosti parametra α , pošto je teško sa tačnošću odrediti udeo uzorka koji je reagovao) omogućavaju identifikaciju prvog zakona za brzinu reakcije. Karakteristike koje su upravo spomenute, mogu biti ilustrovane sledećim primerom.

Uzeto je da je tačna vrednost, parametra n iznosi 2 (vrednost koja je korišćena za izračunavanje). Podaci su takođe fitovani i za druge vrednosti parametra n , tj. za $n=1,5$ i $n=3$. Rezultujuće krive prikazane su na slici 19. Lako je uočiti da je jedino linija koja odgovara vrednosti $n=2$ prava linija. Linija dobijena za vrednost $n=3$ je konkavna na dole, dok je za $n=1,5$ linija konkavna na gore. Ovo je opšta karakteristika krive za brzinu reakcije po modelu Avrami-Erofejeva. Ako je parametar n veći od tačne vrednosti, kriva je konkavna na dole. Suprotno, ako je n manje od tačne vrednosti, kriva će biti konkavna na gore.



Slika 19. Krive kinetičkog modela Avrami-Erofejeva dobijene za vrednosti $n = 1,5; 2$ i 3 [125].

Može se izvesti još jedan zaključak. Ako je samo nekoliko tačaka dostupno merenju i ako su one bile predmet suštinskih grešaka, što je česta pojava za reakcije u čvrstom stanju, veoma je teško (ako ne i nemoguće) odrediti tačan red

reakcije (n). Takođe, može se desiti da neka druga funkcija (tabela 8.) fituje podatke jednako dobro. U tom slučaju podaci se računaju pretpostavljajući da je $k=0,025 \text{ min}^{-1}$, te se koristi celokupan opseg α vrednosti. Ako je dostupan još manji opseg eksperimentalnih α vrednosti za računanje, odabir pravog zakona brzine reakcije nije trivijalan problem, pogotovo ako su prisutne greške u kinetičkim podacima koje su izazvane eksperimentalnim uslovima i merenjima.

Greške kinetičkih podataka mogu dovesti do toga da je veoma teško razlikovati pravi zakon od drugih, posebno kada je reakcija 50-60% dovršena. Za reakcije u čvrstom stanju, može praktično biti nemoguće da se dodeli jedinstven izraz za brzinu reakcije pod ovim uslovima. Razlog jeste matematička sličnost izraza za brzinu reakcije. Opšte pravilo za određivanje zakona brzine reakcije u kinetičkim studijama jeste praćenje reakcije na osnovu vremena polu-života. Ovo gotovo nikada nije moguće sprovesti kod reakcija u čvrstom stanju, čak i u slučaju „tačnog“ izraza za brzinu reakcije, pošto se „tačan“ izraz za brzinu može razlikovati u različitim stanjima reakcije. Uzimaju se podaci iz oblasti od $0,1 < \alpha < 0,9$ da bi se izbegao indukcion period i period raspada, sem ako se baš oni detaljno ne ispituju. Kao zaključak, može se konstatovati da je potrebno sprovesti veliki broj kinetičkih eksperimenata kako bi se došlo do izraza koji verodostojno opisuje datu reakciju.

4.6.5. Analiza kinetike metodom Koatsa i Redferna (*Coats and Redfern*)

Proučavanje hemijske kinetike posmatrane reakcije može se sprovesti metodom Koatsa i Redferna (*Coats and Redfern*) [126]. Analiza kinetike pomoću ove metode se postiže polazeći od relacije:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha)^n \quad (3.15)$$

gde α predstavlja stepen odigravanja reakcije, t je vreme, n je red reakcije, dok je k konstanta brzine reakcije. Kao što je napomenuto u opisu kinetike čvrstog stanja, konstanta brzine hemijske reakcije u čvrstom stanju ne može uvek biti nedvosmisleno interpretirana.

Konstanta brzine mnogih hemijskih reakcija se može prikazati Arenijusovom jednačinom:

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (3.16)$$

gde E_a predstavlja energiju aktivacije, A je frekvencioni faktor (pod pretpostavkom da je nezavisan sa promenom temperature), a R je gasna konstanta. Kao što je rečeno u odeljku o kinetičkim modelima, potrebno je opisati stepen reakcije, α , pomoću nekog kinetičkog zakona za brzinu reakcije. U neizotermским studijama, vrednost temperature se menja sa vremenom. Veza između ove dve veličine naziva se brzina zagrevanja i obično se označava grčkim slovom β . Ako je brzina zagrevanja konstantna (u stepenima po minutu), β predstavlja promenu temperature sa vremenom, dT/dt (gde je T izraženo u Kelvinima).

Smenom dt i k u jednačinu (3.15) kinetičkog izraza, uz preuređenje izraza dobija se:

$$\frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{A}{\beta} e^{-E_a/RT} dt \quad (3.17)$$

ili u integralnoj formi:

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \int_0^T \frac{A}{\beta} e^{-E_a/RT} dt \quad (3.18)$$

Izraz na desnoj strani ove jednačine se ne može direktno integraliti, zato što se ne može naći njegova tačna vrednost. Mnoge kinetičke metode koje se zasnivaju na neizotermским merenjima na različite načine aproksimiraju temperaturski integral:

$$I = \int_0^T e^{-E_a/RT} dt \quad (3.19)$$

Leva strana jednačine (3.18) se može integraliti za različite vrednosti parametra n , čime se opisuje više kinetičkih izraza i modela.

Jedan od najčešćih načina za zaobilazanje problema temperaturnog integrala jeste aproksimacije istog pomoću niza sa malim brojem članova. Kada se to uradi, za vrednost $n \neq 1$, prikazano u logaritamskoj formi dobija se:

$$\ln \frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{(1-n)T^2} = \ln \frac{AR}{\beta E_a} \left(1 - \frac{2RT}{E_a}\right) - \frac{E_a}{RT} \quad (3.20)$$

U slučaju da je vrednost $n = 1$, jednačina dobija oblik:

$$\ln \ln \frac{1}{1 - \alpha} - 2 \ln T = \ln \frac{AR}{\beta E_a} \left(1 - \frac{2RT}{E_a}\right) - \frac{E_a}{RT} \quad (3.21)$$

Na sobnoj temperaturi, $2RT$ iznosi otprilike $5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, tako da je za većinu reakcija $E_a \gg RT$. Kao rezultat ove aproksimacije, možemo zanemariti vrednost drugog člana u zagradi, tako da se izraz:

$$\ln \frac{AR}{\beta E_a} \left(1 - \frac{2RT}{E_a}\right) \quad (3.22)$$

može smatrati konstantom kada se fituju rezultati izraza za brzinu reakcije. Zbog toga, izraze za brzinu reakcije koji su predstavljeni jednačinama (3.20) i (3.21) možemo prikazati u linearnoj formi kada se leva strana ovih jednačina izrazi u funkciji od $1/T$. Odsečak predstavlja izraz $\ln[(AR/\beta E_a)(1-(2RT/E_a))]$ a nagib je $-E_a/R$. Frekvencioni faktor, A , se može izračunati iz vrednosti nagiba.

Dobijanje „optimalne“ vrednosti parametra n postiže se na osnovu linearnosti $f(\alpha, T)$ u zavisnosti od $1/T$. Takozvani „red reakcije“ koji se na ovaj način određuje, može imati drugačije značenje koje nije povezano sa molekularnošću prelaznog stanja u opštem kinetičkom smislu. Vrednost parametra n se obično naziva indeksom reakcije (reakcioni broj). U većini slučajeva, rezultati dobijeni ovim tipom analize su slični onim kinetičkim parametrima dobijenim konvencijalnim izotermalnim metodama i u mnogim slučajevima međusobna

saglasnost rezultata je izvanredna. Podsetimo se da je za početni izraz za brzinu reakcije pretpostavljeno da ima oblik:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha)^n \quad (3.23)$$

kao što je navedeno u jednačini 3.15. U delu o kinetičkim modelima, navedeno je 13 izraza za brzinu reakcije koji se najčešće primenjuju u kinetici čvrstog stanja (tabela 8.). Dobra saglasnost rezultata, koja je reflektovana visokom vrednošću korelacionog koeficijenta, potvrđuje da se radi o pravom izrazu za brzinu reakcije.

Neizotermiski kinetički metod koji je sada opisan, od ranije je poznatiji kao Koats-Redfernov metod (1964. godina). To je samo jedan od mnogih analitičkih metoda koji su razvijeni za analizu podataka iz neizotermiskih kinetičkih studija. Ovaj metod je jedan od najšire primenjivanih metoda, čiji postupak je jedan od najjasnijih. Veoma važna činjenica jeste da se celokupna kinetička analiza može isprogramirati korišćenjem računara.

4.6.6. Neizotermiski modeli fitovanja kinetičkih podataka

Postoji mnogo metoda pomoću kojih je moguće fitovati kinetičke rezultate, tj. tri kinetička parametra koji se nazivaju kinetički triplet (A , E_a i model) na osnovu neizotermiskih podataka. Njihova nezavisna upotreba se ne preporučuje zbog sledećih nedostataka:

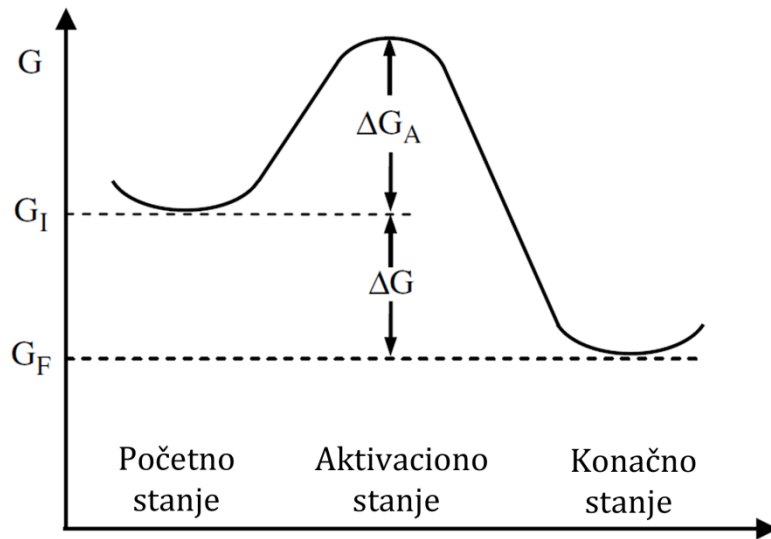
1. U njima je pretpostavljeno da je kinetički triplet konstanta (A , E_a i model),
2. Oni uključuju fitovanje tri parametra (A , E_a i model) koji su određeni na osnovu jednog merenja (na primer, pri datoj brzini zagrevanja),
3. Oni uključuju jednu brzinu zagrevanja koja nije uvek dovoljna za određivanje reakcione kinetike.

Ipak, samo se nekoliko metoda intenzivno koristi. U prethodnom tekstu je bilo više reči o samoj Koats-Redfernovoj metodi koja je korišćena kao osnova za određivanje kinetičkih parametara. Sam postupak određivanja opisan je u narednom pasusu.

Nakon izvršenih merenja pomoću temperaturski programirane desorpcije ($\beta=5\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$) vrši se selekcija dobijenih pikova na niskotemperaturne, srednjetemperaturne i visokotemperaturne. Svaki od pikova se analizira istim postupkom. Prvo se izvrši integracija površine ispod celog pika, a potom se integralne vrednosti normiraju u opsegu od 0 do 1. Na ovaj način se dobija zavisnost reakcione frakcije α od temperature desorpcije. Vrednosti $\alpha=f(T)$ se sada unose u softver za računanje kinetičkih podataka koji je napravljen u našoj istraživačkoj grupi u INN Vinča koji sadrži sve kinetičke modele koji se ispituju (tabela 8.). Kao izlazni podatak, dobija se fajl sa vrednostima energije aktivacije i koeficijenta korelacije za svaki model ponaosob. Na osnovu koeficijenta korelacije, odnosno njegove vrednosti, vrši se odabir kinetičkog modela koji se pokazao kao najverodostojniji. Celokupna platforma se pokreće pomoću Scilab 5.3.3 softvera.

4.6.7. Računanje energije aktivacije

Termodinamika nam može koristiti za računanje pokretačke snage transformacije, ali nam ne može reći kojom će se brzinom transformacija obavljati. Ovakva ispitivanja sprovode metode hemijske kinetike. Osim ranije spomenutih kinetičkih parametara (k i n), u kinetičkim određivanjima je važno poznavati i vrednost energije aktivacije. Na slici 20. je prikazana kriva slobodne energije atoma, koji se transformiše iz početnog, metastabilnog stanja, u stanje niže slobodne energije. Ako su G_i i G_f slobodne energije početnog i krajnjeg stanja, pokretačka snaga ove transformacije će biti jednaka $\Delta G = G_f - G_i$. Međutim, pre nego što se slobodna energija atoma snizi sa G_i na G_f , atom mora proći kroz takozvano aktivirano stanje sa slobodnom energijom ΔG_A koje je iznad G_i . Energije prikazane na slici 20. su prosečne energije velikog broja atoma. Kao rezultat slučajnog termalnog kretanja atoma, energija nekog zasebnog atoma će se menjati sa vremenom i ponekad će biti dovoljna za dostizanje aktiviranog stanja. Ovaj proces je poznat kao termalna aktivacija [127].



Slika 20. Prelazak iz početnog u krajnje stanje preko aktivacionog stanja više slobodne energije [5].

Dve metode računanja energije aktivacije su najpopularnije. Prva, Kisindžerova metoda (*Kissinger*, [128]), bazirana je na diferencijalnoj skenirajućoj kalorimetriji (DSC), tj. analizom dekompozicionog ili procesa formiranja. Ovi procesi su prikazani endotermnim ili egzotermnim pikovima čije su pozicije povezane sa brzinom zagrevanja. Druga metoda se zasniva na Arenijusovoj jednačini i određivanje brzine formiranja ili dekompozicije se vrši iz podataka dobijenih na više različitih temperatura. Krična tačka ove metode jeste odabir pravog modela za brzinu reakcije.

Kisindžerova (*Kissinger*) analiza [128] predstavlja metodu analize osetljivosti pozicije pika u zavisnosti od temperature maksimuma pika T_{max} . Promenom brzine zagrevanja, β , dolazi do pomeranja temperature maksimuma pika, što se može iskoristiti za određivanje stvarne energije aktivacije (E_a) pomoću sledeće jednakosti:

$$\frac{d \ln \left(\frac{\beta}{T_{max}^2} \right)}{d \left(\frac{1}{T_{max}} \right)} = - \frac{E_a}{R}$$

Energija aktivacije (E_a) se može izračunati iz nagiba zavisnosti $\ln(\beta/T_{max}^2) = f(1000/T_{max})$.

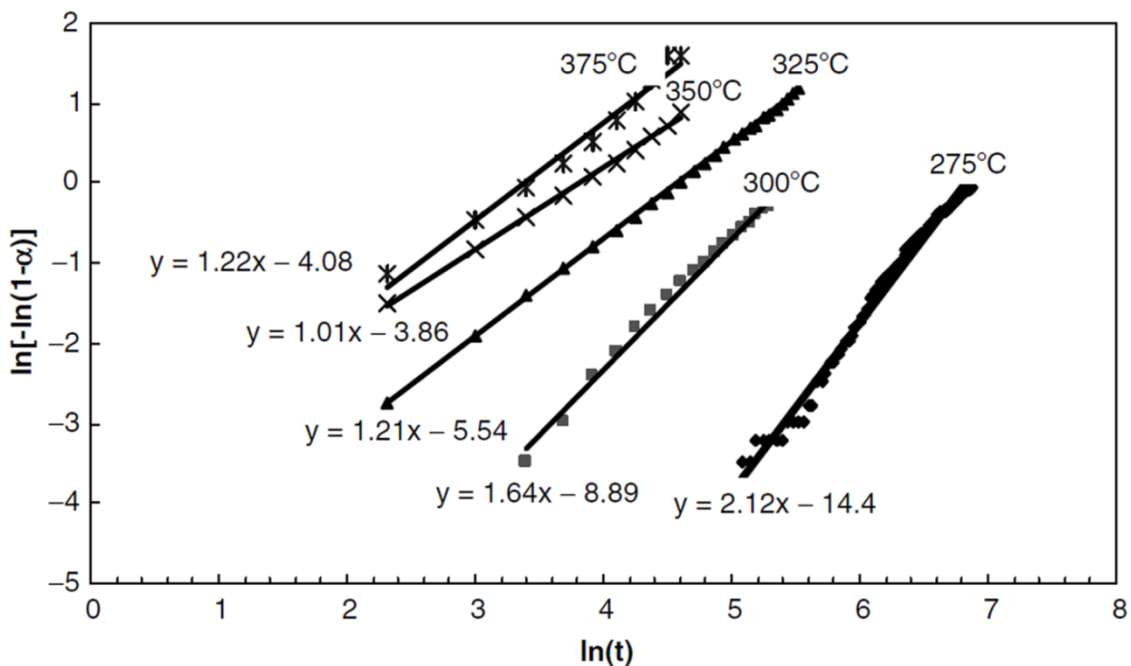
Prividna (*apparent*) energija aktivacije za procese apsorpcije ili desorpcije se obično izračunavaju na drugi način, tj. u Arenijsuovoj formi: konstanta brzine k i temperatura se prikazuju u zavisnosti $\ln k = f(1/RT)$:

$$k = k_0 e^{-E_a/RT}$$

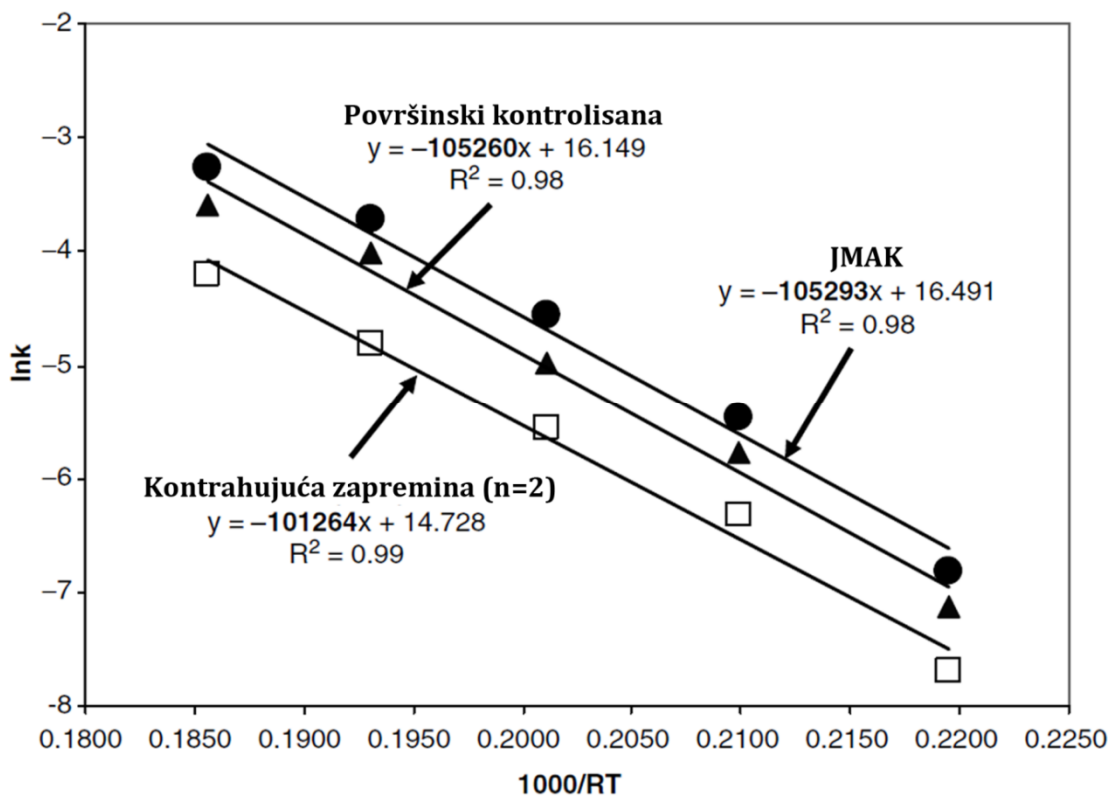
gde je E_a očigledna energija aktivacije, R je gasna konstanta ($8,314472 \text{ mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), a T je apsolutna temperatura u K.

Najpopularniji i najuniverzalniji model opisivanja procesa apsorpcije i desorpcije u hidridima je preko JMAK (Džonson-Mel-Avrani-Kolmogorov – *Johnson-Mehl-Avrani-Kolmogorov*) teorije faznih transformacija koja se zasniva na pojavi nukleacije i rasta [129–131]. Ipak, mora se primetiti da se u nekim posebnim slučajevima drugih mehanizama formiranja i dekompozicije hidrida mogu takođe primeniti. Na primer, Barkordarijan (*Barkordarian*) i saradnici [46,47] i Lijang (*Liang*) i saradnici [132] su primenili model kontrahujuće zapremine na analizu kinetike sorpcionog procesa MgH_2 katalizovanog pomoću Nb_2O_5 i V. Slični kompoziti ($\text{Mg} + \text{Nb}$, $\text{MgH}_2 + \text{V}$) [37,131] i njihova sorpciona kinetika su analizirani pomoću JMAK modela. Možemo uporediti tri modela sa slike 21:

- (i) JMAK model;
- (ii) model kontrahujuće zapremine $1-(1-\alpha)^{1/2} = kt$ (dvodimenzionalni rast sa konstantnom brzinom međufazne granice);
- (iii) (model površinske reakcije $\alpha = kt$, za MgH_2 dopiran sa 5% mikrometarskog metalnog nikla kao katalizatora. Rezultati ovih proračuna su prikazani na slikama 20. i 21. Dobijene vrednosti za energiju aktivacije su 105, 101 i 105 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Ovo pokazuje da praktično svaki od data tri modela daje gotovo identičnu energiju aktivacije.



Slika 21. Zavisnost $\ln[-\ln(1-\alpha)] = f(t)$ za reakciju dehidriranja MgH_2 (20h mleven i katalizovan sa 5 mas.% Ni). Ispitivanja su izvršena u opsegu temperatura od 275 do 375°C [5].



Slika 22. Arenijusova zavisnost za reakciju dehidriranja MgH_2 (20h mleven i katalizovan sa 5 mas.% Ni). Ispitivanja su izvršena u opsegu temperatura od 275 do 375°C. Zavisnosti prikazane na slici su dobijene pomoću različitih kinetičkih modela [5].

5. REZULTATI I DISKUSIJA

5.1. Mikrostruktorna i morfološka karakterizacija

U ovom odeljku biće prikazani rezultati morfološke i mikrostrukturne karakterizacije dobijene rendgenostrukturnom analizom (RSA), skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM) i laserskom difrakcijom za analizu veličine čestica (PSD), kako sintetisanih prahova na bazi MgH_2 tako i komercijalnog uzorka MgH_2 .

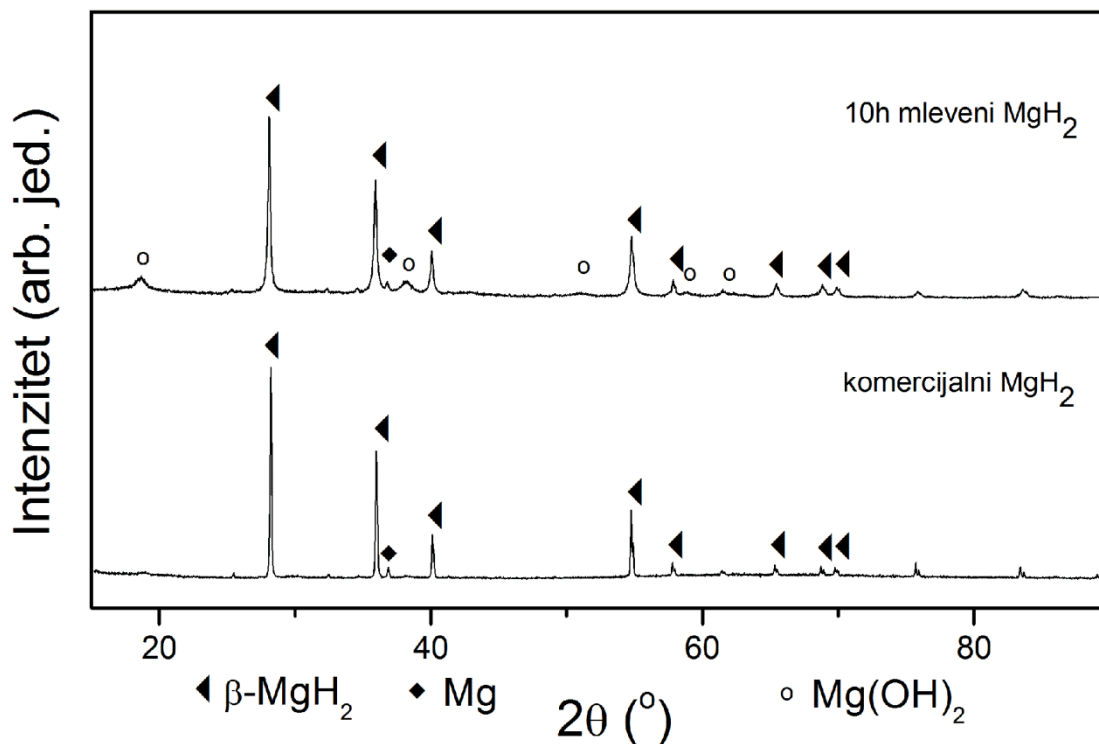
5.1.1. Karakterizacija komercijalnog i mehanički mlevenog praha MgH_2

Na difraktogramu komercijalnog uzorka MgH_2 (AA) (slika 23.) vidljivi su oštri difrakcioni maksimumi na pozicijama $2\theta=27,63^\circ$ (110), $35,62^\circ$ (101), $39,48^\circ$ (200), $54,21^\circ$ (211), karakteristični za β - MgH_2 (tetragonalna struktura, $P4_2/mnm$, br. prostorne grupe 136) sa parametrima rešetke $a = 0,45168$ nm i $c = 0,30205$ nm (tabela 9.), nešto većim od tabelarnih [15,18,19,133,134]. Takođe se mogu uočiti pikovi koji potiču od metalnog Mg na uglovima $2\theta = 32,18^\circ$ (100) i $36,63^\circ$ (101) koji su slabijeg inteziteta. Prisutvo čistog Mg je i očekivano s obzirom na početni sastav uzorka (98% čistoće). Nema pikova koji odgovaraju fazama $Mg(OH)_2$ i MgO.

Tabela 9. Veličine kristalita i mikronaprezanja za komercijalni MgH_2 (AA) i mehanički mleven MgH_2 (M-AA) dobijene obradom difraktograma pomoću PowderCell 2.3 softvera.

Uzorak	Veličina kristalita (nm)	Mikronaprezanje rešetke $\cdot 10^{-3}$ (%)	Parametri kristalne rešetke MgH_2		
			a (Å)	c (Å)	V (Å ³)
AA	83	1,4	4,5168	3,0205	61,62
M-AA	70	2,5	4,5209	3,0206	61,73

Sa druge strane, kod mehanički mlevenog hidrida došlo je do širenja karakterističnih difrakcionih maksimuma za β - MgH_2 , što ukazuje da je došlo do smanjenja veličine kristalita (tabela 9.). Usled kontakta uzorka sa vlagom iz vazduha tokom odmeravanja uzorka pre mlevenja, kao i tokom stajanja samlevenog uzorka do same rendgenostrukturne analize, došlo je do nastanka



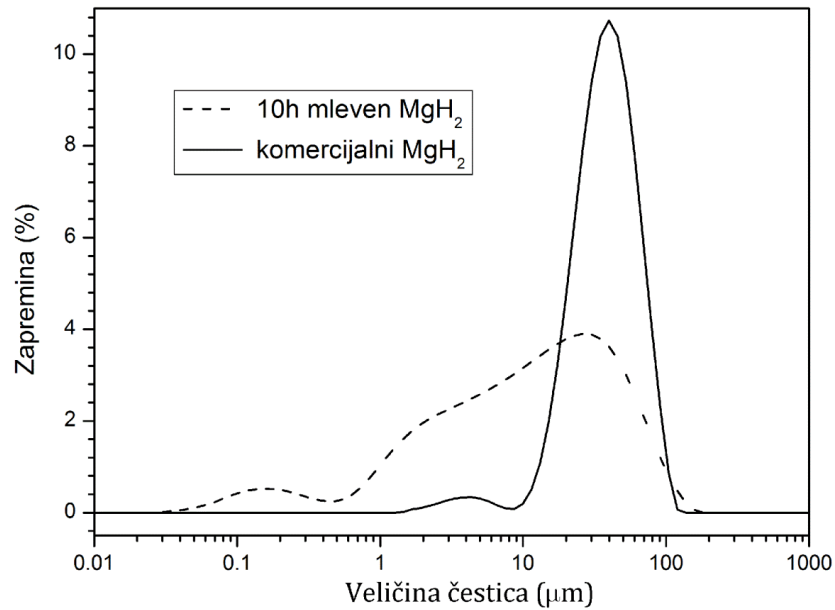
Slika 23. Rendgenostrukturni difraktogram (XRD) komercijalnog MgH_2 i 10h mlevenog MgH_2 .

$Mg(OH)_2$ što se vidi na osnovu difrakcionih maksimuma na pozicijama $2\theta=18,62^\circ$, $38,08^\circ$, $50,94^\circ$, $58,76^\circ$ i $62,22^\circ$ koji odgovaraju magnezijumovom hidroksidu (slika 23).

Netretiran uzorak pokazuje monomodalnu lognormalnu raspodelu veličine čestica sa prosečnom veličinom od oko $38 \mu m$, dok 10h mleveni MgH_2 pokazuje bimodalnu raspodelu čestica (slika 24, tabela 10.).

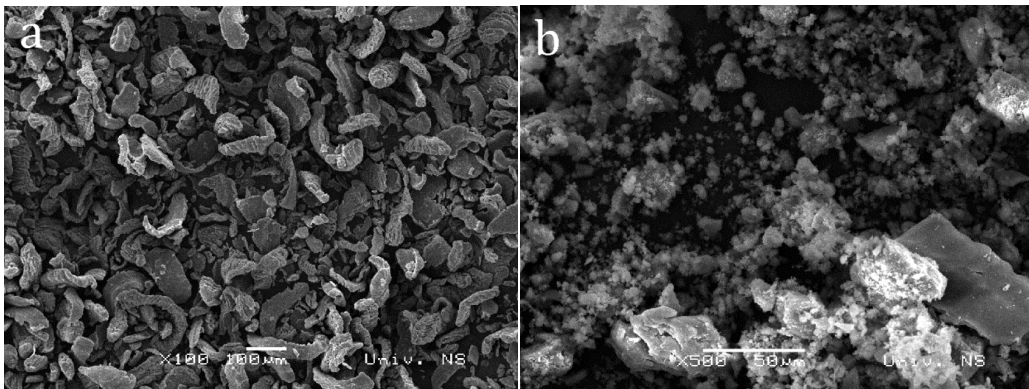
Tabela 10. Prosečna veličina čestica dobijena na osnovu PSD analize.

Uzorak	Prosečna veličina čestica		
	LV (μm)*	IV (μm)*	HV (μm)*
AA	-	-	38
M-AA	0,5	2	20



Slika 24. Raspodela veličine čestica za komercijalni MgH_2 i 10h mleveni MgH_2 .

Kao što se vidi sa slike 24 u uzorku komercijalnog MgH_2 (AA) skoro 99% zapremine uzorka se sastoji od čestica veličine između 10 i $100\mu m$ (prosečna veličina čestica iznosi $38\mu m$). Sa druge strane uzorak mleven 10h pokazuje polimodalnu raspodelu veličine čestica: 5% zapremine M-AA uzorka čine čestice prosečne veličine od $0,5\mu m$, 55% čestica su veličine između 1 i $10\mu m$, dok je 40% čestica veličine od 10 do $110\mu m$ što se u potpunosti slaže sa SEM analizom datom na slici 25. Čestice početnog praha MgH_2 (slika 25a) su hrapave, slojevite strukture i nepravilnog oblika, dok se kod mehanički mlevenog MgH_2 mogu videti čestice različitih veličina, nepravilnog oblika i sunderaste strukture (slici 25b).



Slika 25. SEM mikrografije uzoraka: a) nemlevenog MgH_2 (AA) i b) 10h mlevenog MgH_2 (M-AA).

5.1.2. Kompoziti MgH₂-TiB₂-SiC i MgH₂-SiC

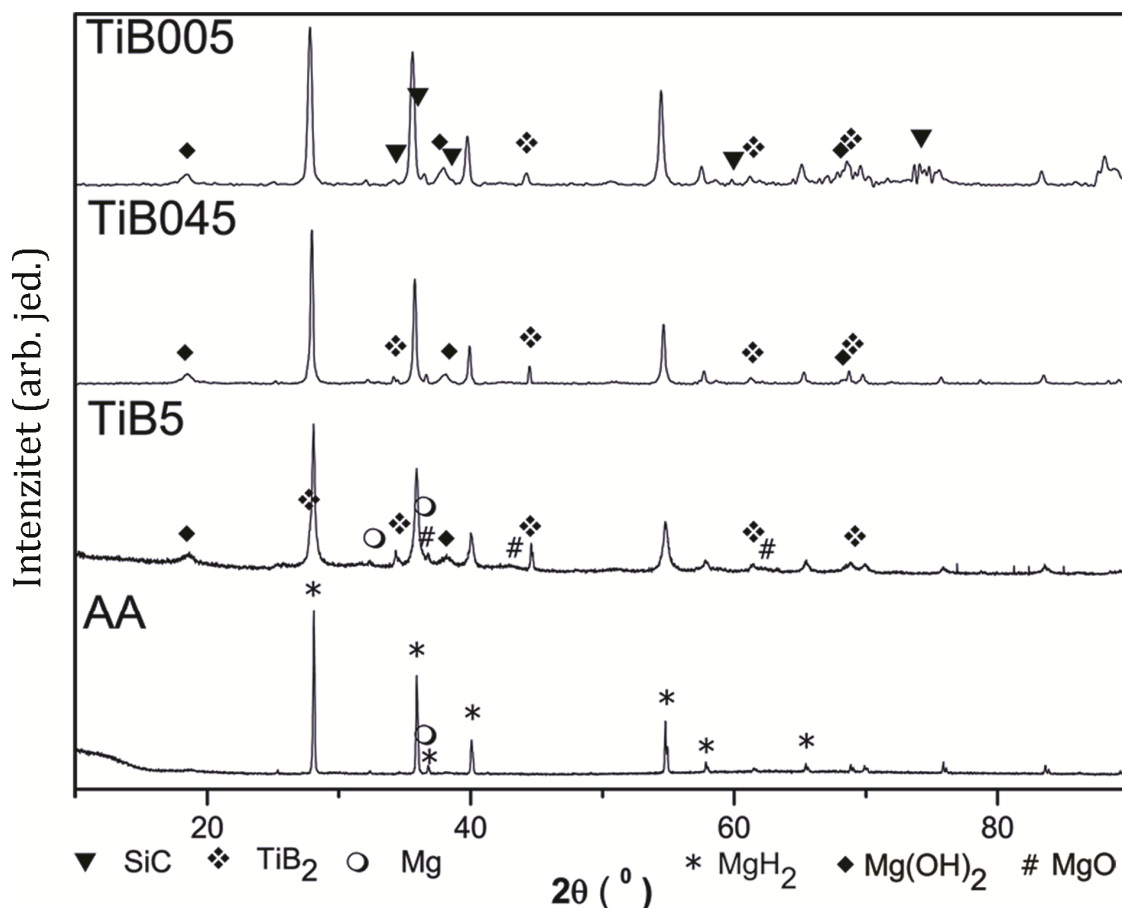
U mehaničkom mlinu sa kuglama, sintetisani su kompoziti na bazi MgH₂ čiji je hemijski sastav prikazan u tabeli 11.

Tabela 11. Sastav sintetisanih kompozita.

Uzorak	MgH ₂ (%)	TiB ₂ (%)	SiC (%)
AA	100	0	0
TiB5	95	5	0
TiB045	95	4,5	0,5
TiB005	95	0,5	4,5

Na difraktogramu mehanički mlevenog uzorka sa TiB₂ i SiC mogu se uočiti pikovi koji odgovaraju β-MgH₂, Mg(OH)₂, Mg i TiB₂ i SiC (slika 26). Karakteristični difrakcioni maksimumi koji odgovaraju strukturi β-SiC nalaze se na 2θ=35,66°, 42,02°, 60,02° i 71,76°. Na difraktogramu kompozita koji sadrži SiC uočava se pik na 60,02 °, dok je najintenzivniji pik ove faze (pik 111 ravni na 2θ=35,66°) zaklonjen veoma intenzivnim pikom 101 ravni β-faze MgH₂. Karakteristični difrakcioni maksimumi koji odgovaraju strukturi TiB₂ nalaze se na 2θ=27,59°, 34,14°, 44,45°, 61,12° i 68,12°. Na difraktogramu kompozita sa TiB₂ jasno se uočavaju pikovi na pozicijama 2θ od 34,14°, 44,45°, 61,12° i 68,12°, dok je pik na uglu od 27,59° (001 ravan) zaklonjen veoma intenzivnim pikom 110 ravni β-faze MgH₂. Pikovi koji se nalaze na 2θ=18,44°, kao i na 2θ=38,10° potiču od Mg(OH)₂, dok ni kod jednog uzorka nisu nađeni difrakcioni maksimumi koji potiču od γ-faze MgH₂, iako je u većini literaturnih podataka ta faza primećena nakon desetočasovnog mehanohemijskog tretmana [37].

Poređenjem difraktograma dobijenog za čist uzorak MgH₂ (predhodni paragraf) sa difraktogramima kompozita, lako se može uočiti da je došlo do širenja pikova β-MgH₂ faze, što je posledica smanjenja veličine kristalita. Širenje pikova direktno je iskorišćeno za izračunavanje veličine kristalita i mikronapreznja rešetke (videti eksperimentalni deo.). Prilikom mlevenja uzorka dolazi do nastanka defekata (najčešće vakancija i dislokacija) koji povećavaju slobodnu energiju



Slika 26. Rendgenostrukturni difraktogrami za komercijalni MgH_2 (AA) i mehanički mlevene kompozite: 95% MgH_2 -5% TiB_2 (TiB5), 95% MgH_2 -4,5% TiB_2 -0,5%SiC (TiB045) i 95% MgH_2 -0,5% TiB_2 -4,5%SiC (TiB005).

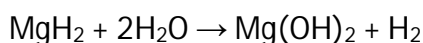
sistema, čineći ga podložnim za formiranje termodinamički metastabilne faze smanjujući aktivacionu energiju za desorpciju (videti odeljak o desorpciji 5.2). Na početku mlevenja unutrašnji napon raste sa porastom gustine dislokacija. Kada gustina diskolacija (ili bolje rečeno ukupnih defekata) dostigne neku kritičnu vrednost, čestice se fragmentišu i dalje dodatnim deformacijama, smanjujući tako još više svoju veličinu [5,15]. U završnoj fazi prelaze u kristalite. Sa druge strane, mehaničko mlevenje dovodi do blagog porasta parametara rešetke, tj. dovodi do širenja jedinične ćelije [29,135].

Rezultati utajnjavanja strukture prikazani su u tabeli 12. Jasno se vidi da veličina kristalita opada sa dodatkom SiC, slično kao i kod veličine čestica (videti dalje u tekstu).

Tabela 12. Veličine kristalita i mikronaprezanja za komercijalni MgH₂ (AA), mehanički mlevene kompozite TiB₅, TiB₀₄₅ i TiB₀₀₅ dobijene obradom difraktograma pomoću Powder Cell 2.3 softvera.

Kompozit	Veličina kristalita (nm)	Mikronaprezanje rešetke · 10 ⁻³ (%)	Parametri kristalne rešetke MgH ₂		
			a (Å)	c (Å)	V (Å ³)
AA	83	1,4	4,5168	3,0205	61,62
TiB ₅	41	2,5	4,5209	3,0206	61,73
TiB ₀₄₅	48	1,4	4,5179	3,0215	61,67
TiB ₀₀₅	29	0,6	4,5212	3,0266	61,86

Posmatrane pozicije difrakcionih maksimuma koji potiču od MgH₂ blago su pomerene u odnosu na originalne pozicije, što govori da je došlo do distorzije jedinične ćelije MgH₂, pa je time povećana verovatnoća nastanka nestehiometrijske MgH₂ faze [29,135] koja utiče na kinetiku desorpcije ovog hidrida (videti odeljak o desorpcionim osobinama 5.2.). Kao što je već rečeno u uvodnom delu [53,54] MgH₂ je vrlo osetljiv na vlagu iz vazduha, tako da porastom specifične površine taj efekat još više dolazi do izražaja. U reakciji MgH₂ sa H₂O dolazi do nastanka Mg(OH)₂ koji je primećen u sintetisanim kompozitima (tabela 13.):



Promena entalpije za ovu reakciju iznosi -138,5 kJ·mol⁻¹.

Iako se proces mlevenja obavljao u atmosferi argona, izvesna količina oksida je ostala prisutna na površini kugli za mlevenje, kao i u samoj košuljici mlina. Pri ovakvim uslovima lako dolazi do reakcije između elementarnog magnezijuma (prisutnog u komercijalnom MgH₂) sa kiseonikom i vodom, tj. do njegove oksidacije u MgO i Mg(OH)₂ [28,29]:



Obe reakcije (R5.1 i R5.2) su egzotermnog karaktera sa promenom entalpije od -601,2 kJ·mol⁻¹Mg (R5.1) i -98,4 kJ·mol⁻¹H₂O (R5.2). Na osnovu prikazanih reakcija

Tabela 13. Sastav faza komercijalnog MgH₂ (AA) i mehanički mlevenih nanokompozita TiB₅, TiB₀₄₅ i TiB₀₀₅, dobijen na osnovu rendgenostrukturnih difraktograma pomoću softvera PowderCell 2.3.

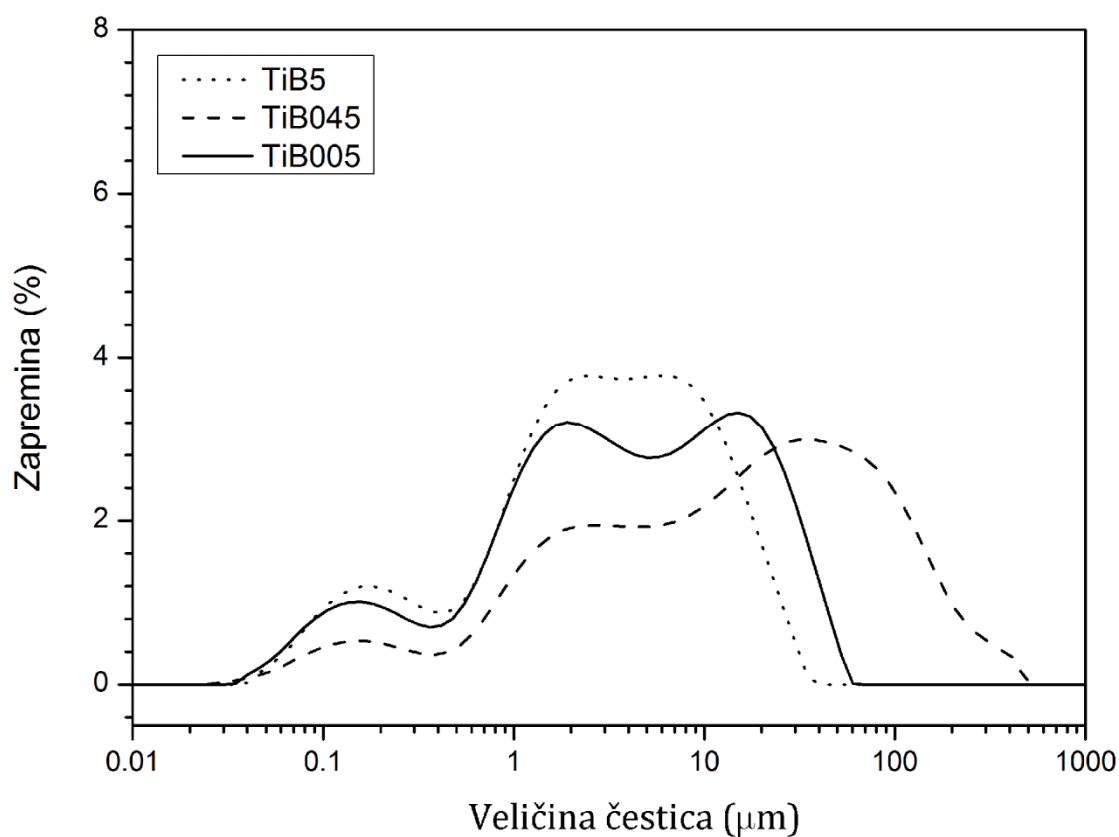
Faza (%)	AA	TiB ₅	TiB ₀₄₅	TiB ₀₀₅
MgH ₂	96	86,70	82,04	81,45
Mg(OH) ₂	0,6	7,85	12,58	12,86
Mg	3,4	1,54	1,85	1,25
MgO	-	1,11	1,20	0,48
TiB ₂	-	2,81	2,33	1,43
SiC	-	-	2,52	< 1

postaje jasno da nastanak Mg(OH)₂ potiče iz oba konstituenta komercijalnog MgH₂ kada je uzorak izložen vazduhu (pre svega O₂ iz vazduha) a samim time i vlazi iz vazduha (to jest H₂O).

Sastav faza nakon utaćnjavanja strukture kako komercijalnog praha (AA) tako i kompozitnih materijala prikazan je u tabeli 13. Primećeno je da dodatak SiC dovodi do povećanja količine hidroksida na račun smanjenja količine oksidne faze istim reakcionim mehanizmom koji je gore naveden (reakcije R5.1 i R5.2), osim što prisustvo SiC dovodi do dodatnog drobljenja čestica Mg, MgO i MgH₂, čime dolazi do povećanja brzine celokupne reakcije.

Kompoziti pokazuju polimodalnu raspodelu veličine čestica (slika 27.), za razliku od čistog MgH₂ (slika 24.). Kod kompozita TiB₅ (tačkasta linija) više od 70% čestica je veličine od 1 do 10µm, dok 30% čestica ima dimenzije manje od 1µm (tabela 14.) . Međutim, imajući u vidu SEM snimke (slika 28.) jasno se vidi da postoje aglomerati od oko 100µm. Ako se u kompozit doda SiC dolazi do znatnog smanjenja veličine čestica, tako da u kompozitu TiB₀₀₅ (puna linija) 12% čestica ima dimenzije manje od 1µm, dok kod TiB₀₄₅ kompozita (isprekidana linija) 6% čestica ima dimenzije manje od 1 µm. Postoji i osetno povećanje broja čestica u opsegu od 1 do 10µm (52% za kompozit TiB₀₀₅-puna linija i 32% za kompozit TiB₀₄₅-isprekidana linija). Ovakvo smanjenje veličine čestica je povezano sa

dotatkom SiC [61], iako i SiC i TiB₂ imaju slične vrednosti tvrdoće na Mosovoj skali (9-9,5)



Slika 27. Raspodela veličine čestica (PSD) za mehanički mlevene kompozite: TiB5 (tačkasta linija), TiB045 (isprekidana linija) i TiB005 (puna linija).

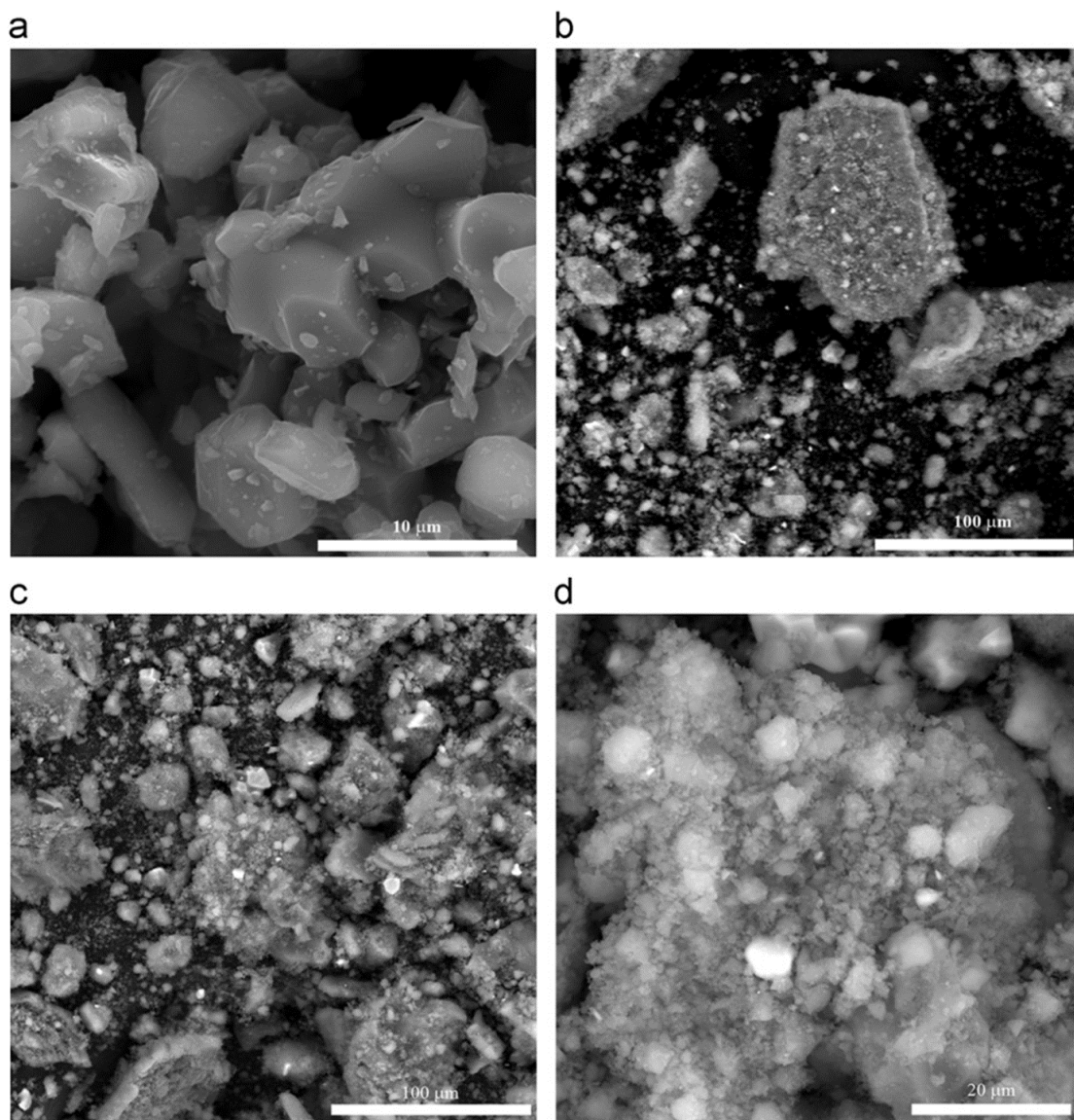
Tabela 14. Prosečna veličina čestica dobijena na osnovu PSD analize.

Uzorak	Prosečna veličina čestica		
	LV (μm)*	IV (μm)*	HV (μm)*
AA	-	-	38
TiB5	0,181	4	10
TiB045	0,120	0,166	17
TiB005	0,120	0,166	36

*LV - mala veličina čestica, IV - srednja veličina čestica, HV - velike čestice

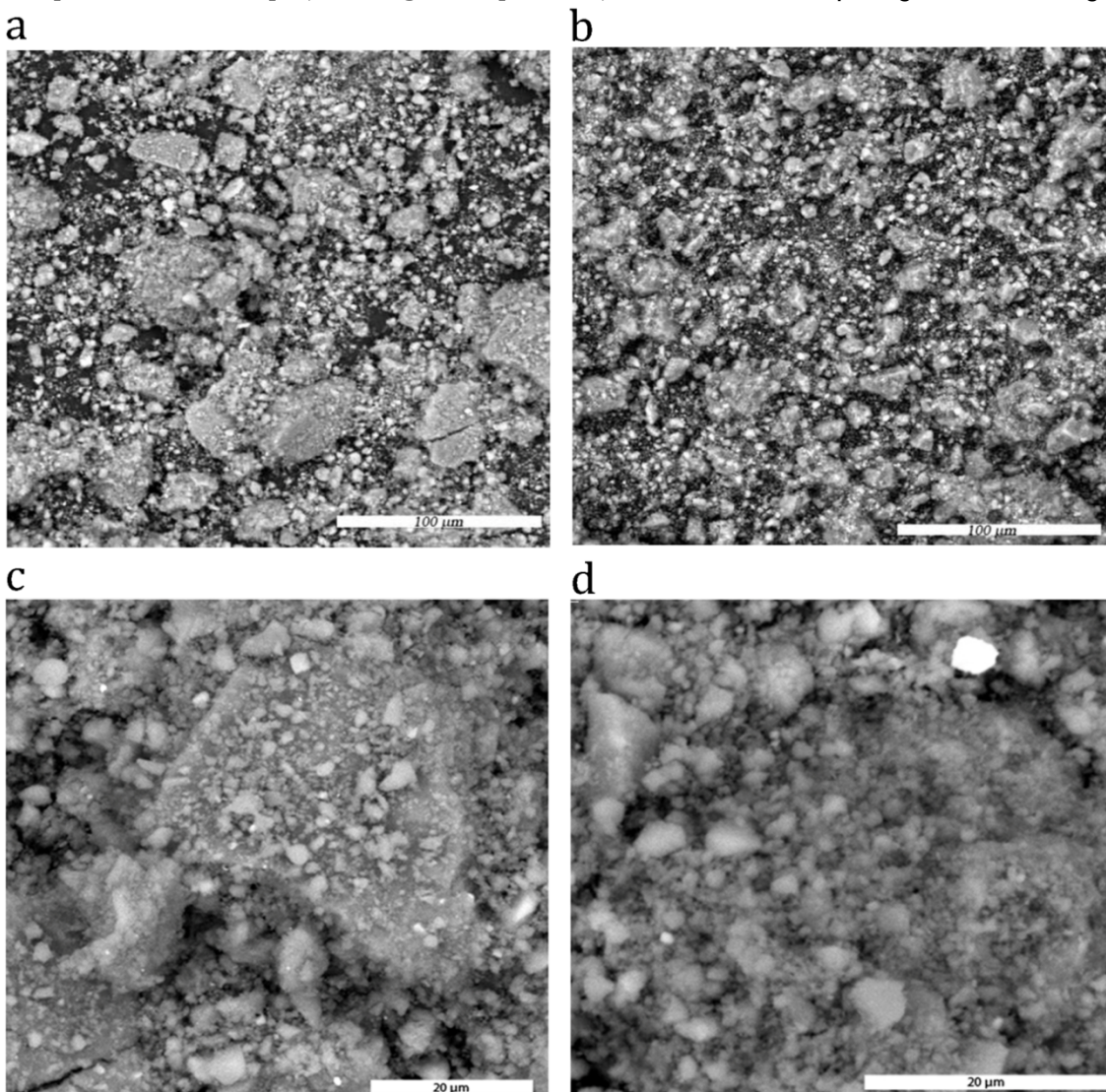
Varin je sa saradnicima pokazao da smanjenje veličine čestica MgH₂ ima veliki uticaj na temperaturu dehidriranja vodonika. Drugim rečima, manje čestice

imaju veću specifičnu površinu pa samim tim i veću površinu za rekombinaciju vodoničnih molekula [15]. Pošto je došlo do smanjenja veličine čestica u slučaju prahova sintetisanih u ovom radu, očekivano je da će desorpcione osobine biti poboljšane (videti odeljak 5.2).



Slika 28. Mikrografije dobijene skenirajućom elektronskom mikroskopijom čistog TiB_2 (a) i mehanički mlevenih kompozita: TiB_5 (b), TiB_{005} (c) i TiB_{045} (d). Hemijski sastav nanokompozita je prikazan u Tabeli 13.

Međutim, iako je prosečna veličina čestica najmanja za uzorak katalizovan sa TiB_2 , temperatura desorpcije ovog kompozita je veća (videti paragraf 5.2.) nego



Slika 29. SEM fotografije kompozita $\text{MgH}_2\text{-SiC}$: a) $\text{MgH}_2/\alpha\text{-SiC}$ marker 100 μm , b) $\text{MgH}_2/\beta\text{-SiC}$ marker 100 μm , c) $\text{MgH}_2/\alpha\text{-SiC}$ marker 20 μm i d) $\text{MgH}_2/\beta\text{-SiC}$ marker 20 μm .

kod nekatalizovanih kompozita MgH_2 , kao i onih sintetisanih sa SiC . Očigledno je da pored veličine čestica postoje još neki faktori koji utiču na temperaturu desorpcije.

Mikrografije dobijene pomoću skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM) prikazane su na slici 28. Na slici 28a, vidi se da TiB_2 aglomerati imaju glatku površinu i nepravilan oblik čestica čija je veličina od 1 do 10 μm (potvrđena laserskim određivanjem veličine čestica). Uočljiva je slojevita struktura čestica. Sa druge strane, ljuhpaste MgH_2 čestice [136] bivaju podvrgnute znatnim promenama tokom intenzivnog mlevenja sa TiB_2 (slika 28b). Formirana je znatna količina

čestica nanometarske veličine sa sunderastom strukturom, ali su veliki aglomerati još uvek vidljivi. Mehaničko mlevenje MgH_2 sa dodatkom SiC dodatno menja mikrostrukturu, otuda što se velike količine sunderastih čestica javljaju u oba posmatrana uzorka (slika 28 c i d) [61]. Ovo potiče od prisutva veće količine $Mg(OH)_2$ u sistemu. Navedeni rezultati se naizgled ne slažu sa rezultatima dobijenim analizom veličine čestica dobijene laserskom metodom, međutim, treba imati u vidu činjenicu da se kod laserske metode uzorak priprema u ultrazvučnom kupatilu pa ne dolazi do aglomerizacije.

Osim ispitivanja TiB_2 kao aditiva i TiB_2 u kombinaciji sa SiC, ispitivan je i uticaj čistog SiC na MgH_2 [61]. Spravljeni su kompoziti sastava 95% MgH_2 -5%SiC pri čemu su korišćene dve različite faze silicijum-karbida, α i β . Nakon 10 sati mehaničkog mlevenja, veličina kristalita nanokompozita je iznosila 37 nm, pri dodavanju 5 mas.% α -SiC (uzorak označen sa (A)), odnosno 31 nm pri dodavanju 5 mas.% β -SiC (B)). Očigledno je da mehaničko mlevenje hidrida sa β -SiC doprinosi većem smanjenju veličine čestica nego α -SiC.

Parametar a kod uzorka (A) je značajno veći (videti tabelu 15.) nego kod uzorka magnezijum hidrida tretitanog β -SiC (B), što može biti pripisano amorfizaciji koja se manifestuje otklonom na većim uglovima 2θ .

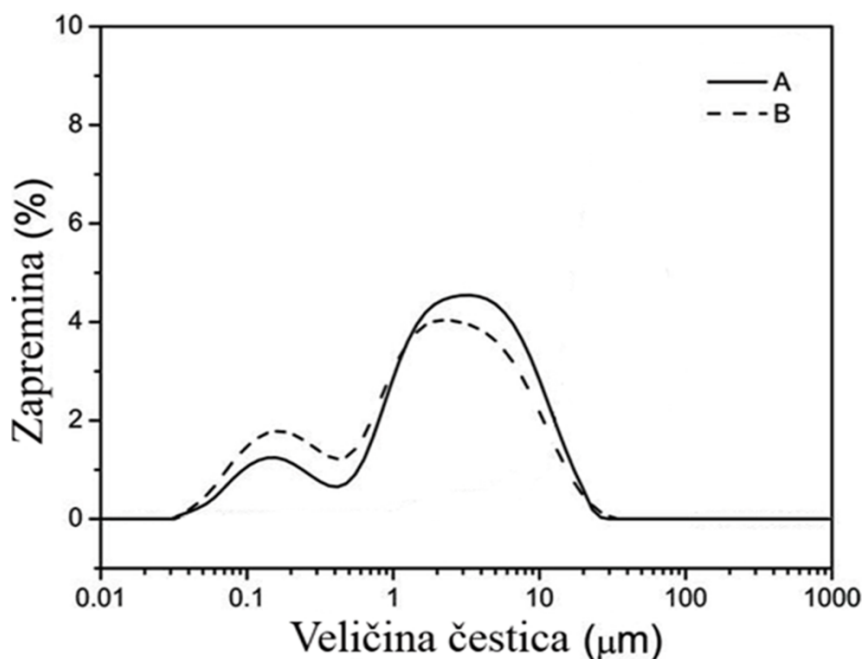
Na slici 29. date su SEM mikrografije uzoraka MgH_2 sintetisanih sa SiC različitih kristalografskih faza: a) α -heksagonalna i b) β -kubna. Na slici 29a uočava se da je pored čestica čija je veličina ispod 1 μm prisutan i veliki broj aglomerata nepravilnog oblika, dimenzija do 70 μm . Može se zaključiti da heksagonalna faza SiC ne doprinosi deaglomerizaciji. Sa druge strane, kubna stuktura SiC doprinosi stvaranju sunderastih čestica skoro sfernog oblika dimenzija daleko ispod 500 nm (slika 29d), vrlo dobro dispergovanih u matrici MgH_2 .

Iako je za sitnezu u oba slučaja upotrebljen visokoenergetski mlin sa kuglama, u slučaju sinteze sa heksagonalnim SiC javljaju se i aglomerati pločastog oblika (slika 29c).

Tabela 15. Strukturni parametri i srednja veličina čestica MgH_2 praha mlevenog sa 5 mas.% SiC različitih faza: α -SiC (A) i β -SiC (B).

Uzorak	Veličina kristalita / nm	Mikronaprezanje / %	Pros. vel. čestice / μm	Parametri rešetke β - MgH_2		
				a(Å)	c(Å)	V(Å ³)
A	37	$3,7 \cdot 10^{-3}$	2,65	4,5164	3,0223	61,650
B	31	$2,9 \cdot 10^{-3}$	1,97	4,5143	3,0207	61,558

Kvantitativna raspodela čestica po veličini za sve uzorke dobijena je iz merenja rasejanja laserskog zračenja. Kao što se vidi na slici 30., oba tretirana uzorka imaju bimodalnu raspodelu čestica po veličini. Oko 70 % čestica ima veličinu od 2-3 μm , što je oko 15 puta manje od polazne veličine. Takođe, prisutna je i značajna količina (oko 30 %) čestica koje imaju veoma mali dijametar od oko 150 nm.



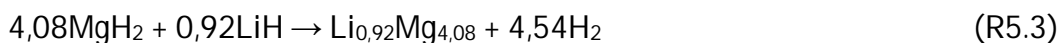
Slika 30. Raspodela veličine čestica za uzorke MgH_2 mlevene sa 5 mas.% SiC različitih faza: α -SiC (A) i β -SiC (B).

Uzorak kod koga je kao aditiv korišćen β -SiC sadrži veći broj čestica koje imaju veličinu manju od 0,5 μm . Kao što je pokazano u tabeli 15. prosečna veličina čestica opada po istom principu kao i veličina kristalita.

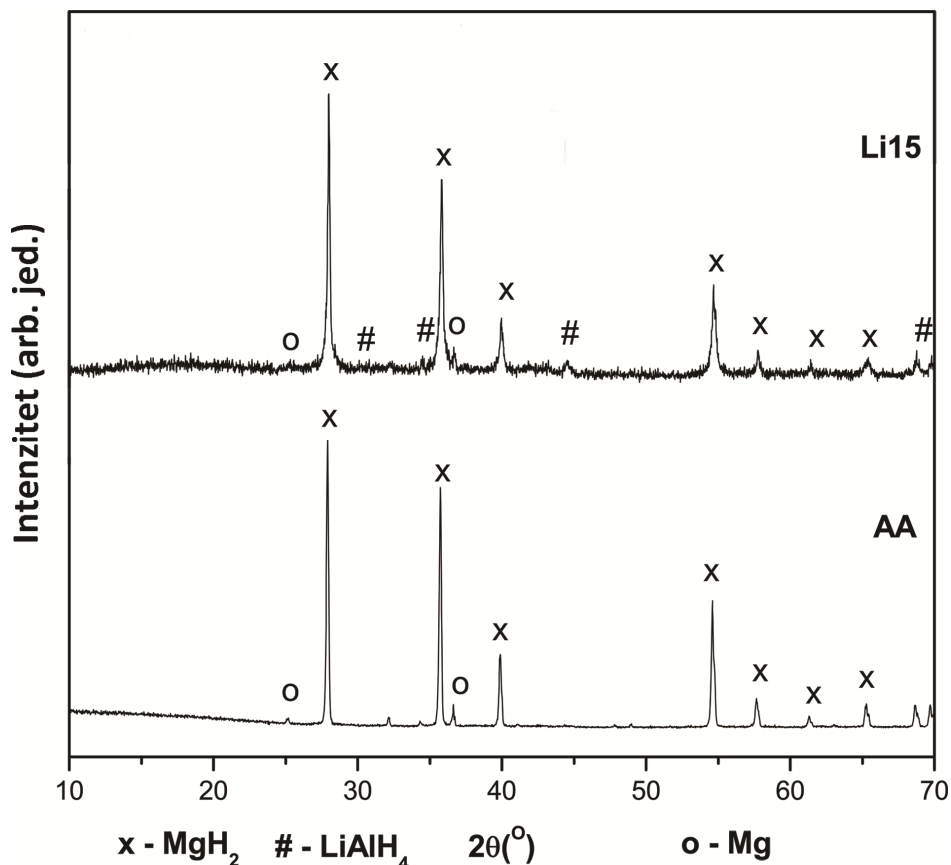
Zbog formiranja većeg broja susedastih čestica za dalji rad izabrana je kubna struktura SiC i ona je upotrebljena pri sintetisanju MgH_2 - TiB_2 -SiC kompozita.

5.1.3. Kompoziti MgH_2 -kompleksni hidridi

Rendgenostrukturni difraktogram 15 minuta mlevenog kompozita sastava 95% MgH_2 i 5% LiAlH_4 (Li15) dat je na slici 31. Očigledno je da mehaničko mlevenje uzrokuje širenje tipičnih β - MgH_2 pikova (videti paragraf 5.1.1.). Debaj-Šererova analiza pikova dominantnih rendgenostrukturnih pikova, pokazuje da tokom procesa mlevenja dolazi do neznatnog smanjenja veličine kristalita, jer dodati agens (LiAlH_4) nema dovoljnu tvrdoću da bi mogao da bitnije utiče na smanjenje veličine čestica. Veličina kristalita MgH_2 se u stvari smanjuje sa 83 nm (komercijalni MgH_2) na 70 nm (mleveni MgH_2 i kompoziti). Ovde treba imati u vidu i činjenicu da je kompozit dodatno mleven samo 15 minuta. Veoma slabi difrakcioni maksimumi (na uglovima $2\theta=19,84^\circ, 22,74^\circ, 22,92^\circ, 26,85^\circ, 27,33^\circ$ i na $44,02^\circ$) koji potiču od LiAlH_4 , gotovo i da nisu vidljivi na difraktogramu MgH_2 - LiAlH_4 kompozita (slika 31.). Na difraktogramima kompozita posle desorpcije vodonika ne može se jasno uočiti prisustvo faza $\text{Li}_{0,92}\text{Mg}_{4,08}$ i $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ koje su produkti reakcije desorpcije vodonika iz MgH_2 - LiAlH_4 kompozita i njegove dekompozicije. Faze $\text{Li}_{0,92}\text{Mg}_{4,08}$ i $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ nastaju u sledećim reakcijama:



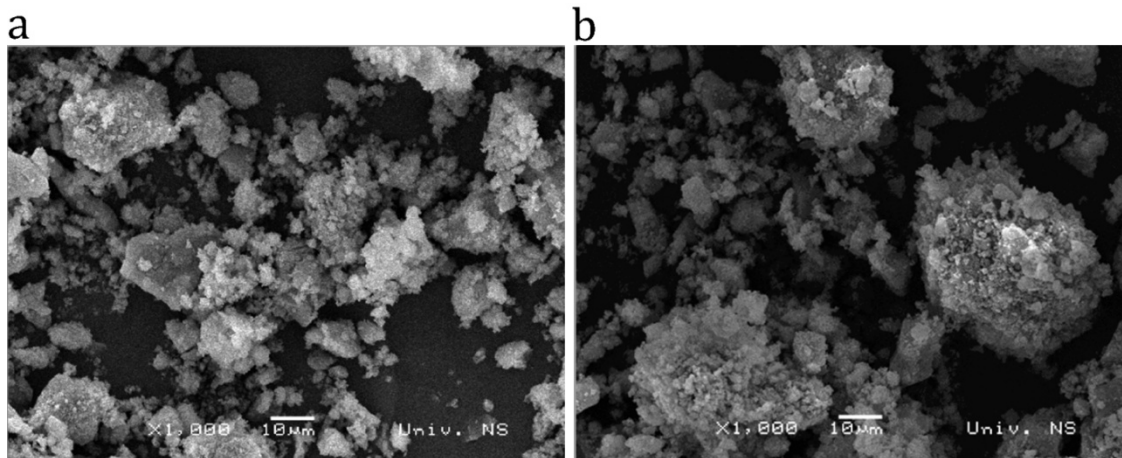
i njihovo prisustvo je uočeno od strane nekoliko autora [82,85,116]. U ispitivanim kompozitima nije primećeno prisustvo MgO i $\text{Mg}(\text{OH})_2$ faza, što govori da je došlo do veoma male kontaminacije uzorka tokom i nakon procesa mlevenja.



Slika 31. Rendgenostrukturni difraktogram komercijalnog MgH_2 i 10h+15 minuta mlevenog MgH_2 - LiAlH_4 kompozita (Li15).

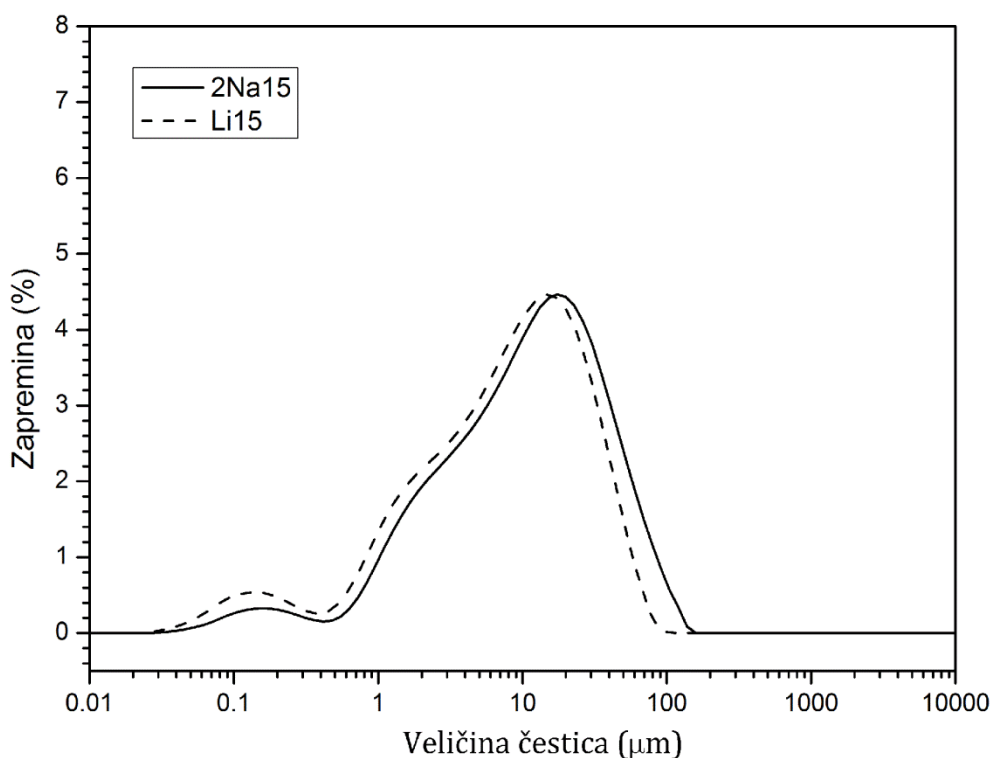
Poredeći SEM mikrografije uzoraka čistog MgH_2 (AA, odeljak 5.1.1.) i 10h mehanički mlevenog MgH_2 (M-AA, odeljak 5.1.1.) sa mikrografijama kompozita Li15 (slika 32.) lako se uočava da je litijum-alanat homogeno raspoređen po matrici hidrida. Takođe je jasno da i pored kratkog vremena mlevenja (mešanja MgH_2 sa litijum-alanatom) dolazi do formiranja aglomerata sunderaste strukture. Stoga je analiza veličine čestica izvršena pomoću laserske metode za određivanje raspodele veličine čestica. Rezultati prikazani na slici 33. potvrđuju rezultate dobijene SEM analizom.

Mehaničko mlevenje dovodi do polimodalne distribucije čestica po veličini (ili zapremini). Iako je oblik krive oba mlevena materijala sličan (slika 33.), jasno je da čak i kratko vreme mlevenja od 15 minuta sa dodatim aditivom pomera distribuciju čestica ka nižim vrednostima (6% čestica ima prosečnu veličinu od 0,5 μm , 49% čestica ima veličinu između 10-100 μm , dok 45% čestica ima veličinu

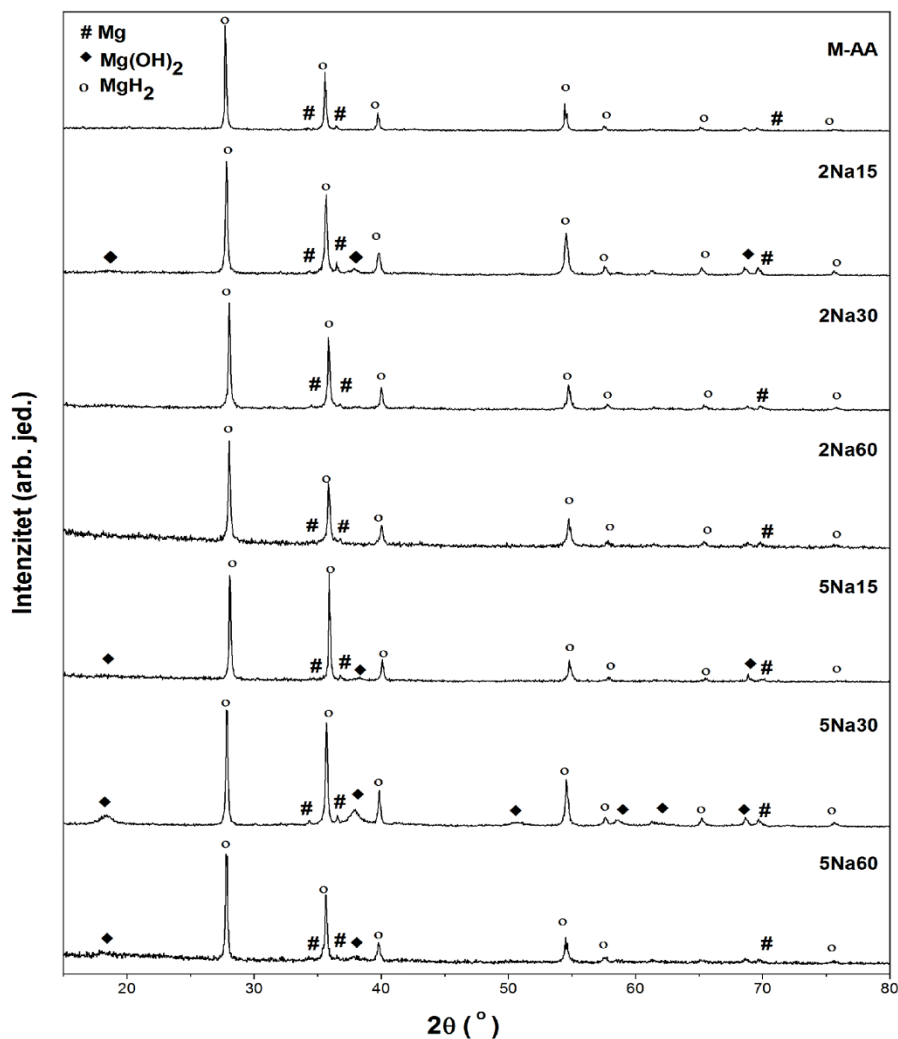


Slika 32 a) SEM mikrografija (Li15) 95%MgH₂-5%LiAlH₄ kompozita mlevenog 15 minuta u mlinu sa kuglama; b) SEM mikrografija kompozita 98%MgH₂+2%NaNH₂ mlevenog 15 minuta (2Na15).

manju od 100 μm što je jedan od uzroka boljih kinetičkih osobina od čistog ili mehanički mlevenog MgH₂ (videti odeljak 5.1.1) (tabela 16.).



Slika 33. Raspodela veličine čestica (PSD) za kompozit Li15 (95%MgH₂-5%LiAlH₄ mleven 15 min) i 2Na15 (2%NaNH₂-98% MgH₂ mleven 15 min).



Slika 34. Rendgenostrukturni difraktogrami 10 sati mlevenog MgH_2 (M-AA), kompozita sastava 2% NaNH_2 -98% MgH_2 mlevenih 15 (2Na15), 30 (2Na30) i 60 (2Na60) minuta, kao i kompozita sastava 5% NaNH_2 -95% MgH_2 mlevenih 15 (5Na15), 30 (5Na30) i 60 (5Na60) minuta.

Rendgenski difraktogrami kompozita NaNH_2 - MgH_2 sa 2 i 5 mas. % NaNH_2 , prikazani su na slici 34. Svi uzorci pokazuju difrakcione maksimume na uglovima karakterističnim za tetragonalnu fazu β - MgH_2 i heksagonalnu strukturu metalnog Mg (videti odeljak 5.1.1). U poređenju sa 10h mlevenim MgH_2 , karakteristični pikovi za β -fazu MgH_2 kod sintetisanih NaNH_2 - MgH_2 kompozita nisu pomereni, što govori da nije došlo do značajnije izmene parametara ćelije magnezijum hidrida. Tačnije, veoma kratko naknadno vreme mlevenja od 15, 30 i 60 minuta, kao i veoma mala stabilnost natrijum-amida, imali su minimalan uticaj na mikronaprezanje ćelije MgH_2 . Ipak, uočeno je širenje pikova karakterističnih za β -

Tabela 16. Raspodela veličine čestica po zapremini kompozita 2Na15 i Li15.

Uzorak	Prosečna veličina čestica (μm)			Zapreminski udeo čestica (%)		
	Male	Srednje	Velike	Male	Srednje	Velike
2Na15	0,5	2	17	4	30	66
Li15	0,5	2	16	6	49	45

MgH₂ što predstavlja posledicu promene, tj. smanjenja veličine kristalita MgH₂ i potiče od prvobitnih 10h mlevenja čistog hidrida. Takođe je vidljivo prisustvo faze Mg(OH)₂ (za uglove $2\theta=18,44^\circ$, $38,10^\circ$ i na $68,38^\circ$) i može se povezati sa reakcijom oksidacije MgH₂ u posudi za mlevenje, kao i veoma brzom reakcijom MgH₂ sa vlagom iz vazduha [5]. Karakteristični difrakcioni pikovi za NaNH₂ nalaze se na uglovima od $2\theta=17,01^\circ$, $27,88^\circ$, $29,63^\circ$ i $45,98^\circ$. Pik β -faze MgH₂ na $27,63^\circ$ preklapa se sa pikom na $27,88^\circ$ od NaNH₂. Međutim, difrakcioni maksimumi faze NaNH₂ nisu

Tabela 17. Sastav faza analiziranih nanokompozita dobijen Ritfeldovom metodom.

Uzorak	MgH ₂ (%)	Mg (%)	Mg(OH) ₂ (%)
M-AA	98	2	-
2Na15	93	3	4
2Na30	98	2	-
2Na60	98	2	-
5Na15	94	2	4
5Na30	71	2	27
5Na60	92	2	6

vidljivi. Ovo je najverovatnije posledica narušavanja kristalne strukture natrijum-amida usled mehaničkog mlevenja. Ipak, prisustvo NaNH₂ je u svim uzorcima indirektno potvrđeno energetski disperzivnom spektroskopijom (EDS) pomoću koje je dokazano da je prosečan udeo atoma natrijuma 0,5%. Sastav faza dobijen rendgenostrukturnom analizom svih uzoraka prikazan je u tabeli 17. Može se videti da postoje male promene faznog sastava uzoraka čak i kada se količina dodatog amida poveća na 5%. Stoga je jasno da količina dodatog amida ne utiče na

kristalnu strukturu MgH_2 . Sve strukturne promene predstavljaju posledice mehanosinteze kompozita, tj. mehaničkog mlevenja.

Raspedela veličine čestica po zapremini za uzorak kompozitnog materijala 2Na15 data je u tabeli 16. i na slici 33. Vidi se da je došlo do smanjenja veličine čestica za 50%, ali da najveći zapreminski udeo imaju čestice veličine preko $17\ \mu m$. U uzorku 2Na15, velike čestice su nešto manjih dimenzija nego kod uzorka M-AA (videti odeljak 5.1.1.), što predstavlja posledicu dodatnog mlevenja u trajanju od 15 minuta. Slično ponašanje pokazuju i ostali kompoziti. Ovi rezultati su u saglasnosti sa SEM mikrografijama prikazanim na slici 32. Kao što smo već napomenuli u odeljku 5.1.1. komercijalni uzorak (slika 25a) pokazuje nepravilan ljuspasti oblik čestica čija je struktura slojevita dok mleveni (slika 25b) i katalizovani uzorak (slika 32.) pokazuju promenjenu morfologiju, tj. čestice su suđerastog oblika, veličine od 1 do $100\ \mu m$, ali se pojavljuju u aglomeratima veličine preko $300\ \mu m$. Ovakva suđerasta morfologija čestica je ođekivana i utiče na desorpcione osobine kompozita.

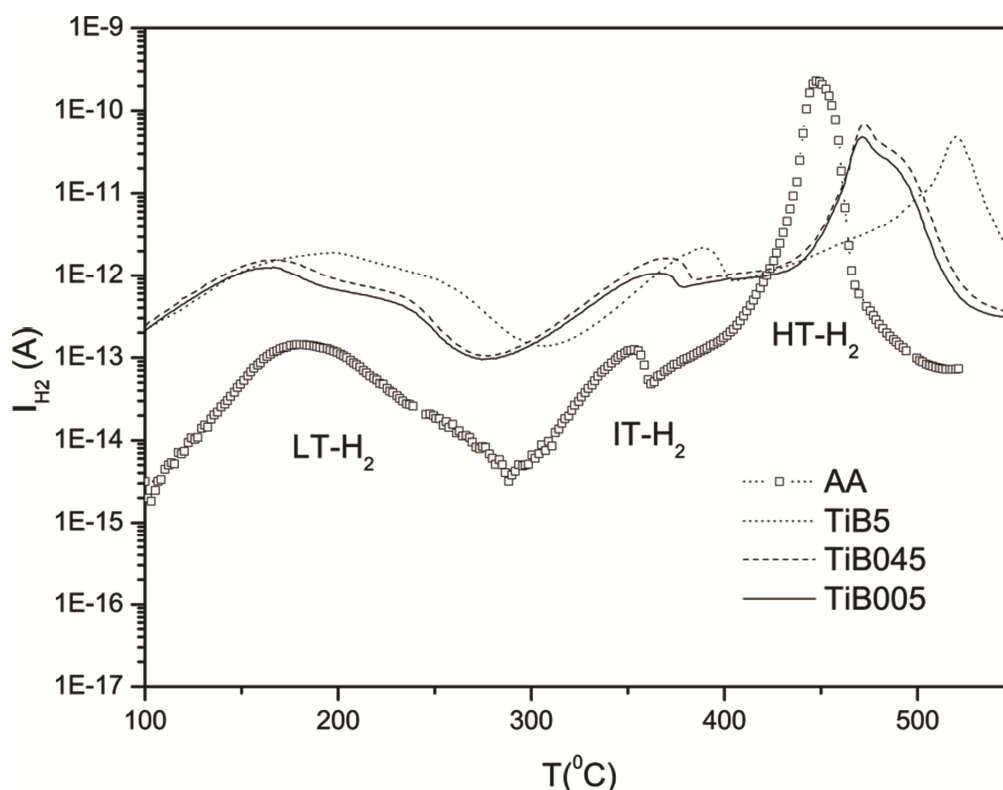
Promene uzrokovane mehaničkim mlevenjem uzoraka prahova dovode do smanjenja veličine kristalita i čestica, mehaničkih deformacija, površinskih deformacija i nastanka metastabilnih faza. Većina prenosa energije u vibracionim mlinovima („šejker“ mlinovi) se sprovodi u režimu mehaničkog udara, iako je prisutno i smicanje čestica praha tokom rotacije kugli u posudi mlina (zarobljavanjem čestica između košuljice mlina i kugli, pri čemu dolazi do promene njihove morfologije) [5].

5.2. Desorpcione osobine

U ovom odeljku biće prikazani rezultati dobijeni pomoću temperaturski programirane desorpcije (TPD), tj. termodesorpcione spektroskopije (TDS). Analizirani su kompoziti na bazi MgH_2 , kao i čist MgH_2 .

5.2.1. Kompozit MgH_2 - TiB_2 - SiC

Desorpciono ponašanje komercijalnog MgH_2 (AA) i mehanički mlevenih kompozitnih materijala sa TiB_2 i SiC ispitivano je pomoću termodesorpcione spektroskopije (TDS). Dobijeni rezultati su prikazani na slici 35. Svi ispitivani materijali pokazuju tri desorpciona maksimuma koji su slični onima navedenim u literaturi [30,53,61]. To ukazuje da se vodonik u ovim sistemima nalazi vezan u nekoliko stanja. Izdvajanje vodonika iz uzorka AA se jasno uočava na temperaturama od: $450^\circ C$ (visokotemperaturni pik, HT- H_2); $350^\circ C$ (intermedijerni pik, IT- H_2) i na $180^\circ C$ (niskotemperaturni pik, LT- H_2).



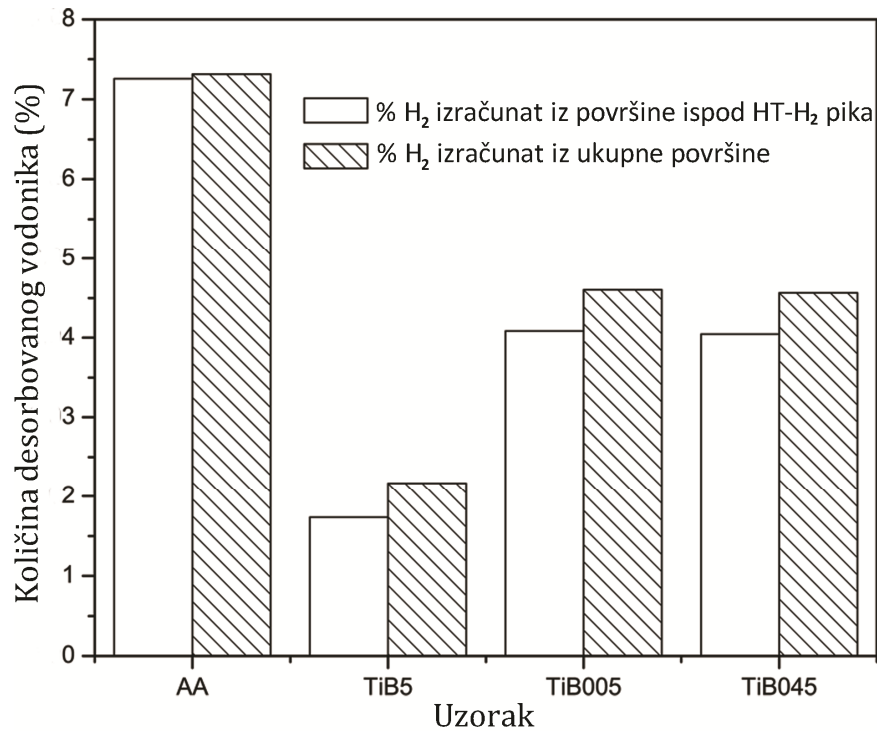
Slika 35. Termodesorpcioni spektar komercijalnog MgH_2 (AA) i mehanički mlevenih kompozita: TiB_5 (tačkasta linija), TiB_{045} (isprekidana linija) i TiB_{005} (puna linija). Hemijski sastav kompozita dat je u tabeli 13.

Imajući u vidu činjenicu da se 7-12% $\text{Mg}(\text{OH})_2$, zavisno od sastava kompozita, izdvaja tokom sinteze (tabela 18.), može se reći da je kao konačan proizvod mlevenja dobijen $\text{MgH}_2/\text{Mg}(\text{OH})_2$ kompozit. Pomeranje maksimuma temperature desorpcije ka većim vrednostima za HT- H_2 maksimum u svim kompozitima može se pripisati upravo nastanku velike količine hidroksida i to na površini materijala (videti SEM slike u predhodnom odeljku). Osim desorpcije H_2O i H_2 tokom procesa dehidratacije $\text{Mg}(\text{OH})_2$ i dekompozicije (dehidriranja) MgH_2 , reakcija između MgH_2 i $\text{Mg}(\text{OH})_2$ dovodi do desorpcije vodonika kroz druga dva mehanizma [53]. Niskotemperaturni H_2 pik (LT- H_2 , $T=180^\circ\text{C}$) je posledica reakcije između atoma vodonika koji difunduju kroz MgH_2 i površinskih OH grupa, dok intermedijerni H_2 pik (IT- H_2 , $T=350^\circ\text{C}$) predstavlja reakciju na granici međufaza hidrida i hidroksida [33,53].

Kod kompozitnih materijala niskotemperaturni maksimum se javlja na temperaturama od 100 do 300°C , srednjotemperaturni od 300 do 400°C i visokotemperaturni od 400 do 550°C .

Niskotemperaturni, LT- H_2 pikovi svih kompozita pokazuju zavisnost od koncentracije TiB_2 . Iako je kod svih kompozita temperatura početka desorpcije gotovo ista, intenzitet desorpcije vodonika opada na različitim temperaturama. Sa slike 35. se može uočiti da kompozit bez SiC (TiB5) karakteriše najveća površina pika, koja je proporcionalna količini desorbovanog H_2 . Sa povećanjem količine SiC dolazi do smanjenja količine desorbovanog vodonika i pikovi postaju uži (kompoziti TiB005 i TiB045).

Veoma je interesantan podatak da kod oba kompozita (TiB005 i TiB045) sa SiC, desorpcija IT- H_2 počinje na nižoj temperaturi u odnosu na čist MgH_2 (slika 35.). Srednjotemperaturna desorpcija H_2 iz komercijalnog MgH_2 počinje na oko 290°C , dok kod uzoraka TiB005 i TiB045 počinje na oko 270°C . Imajući ovo u vidu, očigledno je da SiC katališe reakciju na granici međufaza hidrida i hidroksida. Na slici 36. se može videti da je količina desorbovanog vodonika u uzorcima koji sadrže SiC iznosi oko 4,5%, što je skoro 2 puta više nego kod kompozita koji sadrži samo TiB_2 . Verovatno da količina dodatog TiB_2 u TiB5 kompozitu nije dovoljno



Slika 36. Količina izdvojenog vodonika iz uzoraka, izračunata na osnovu površine ispod termodesorpcionih pikova.

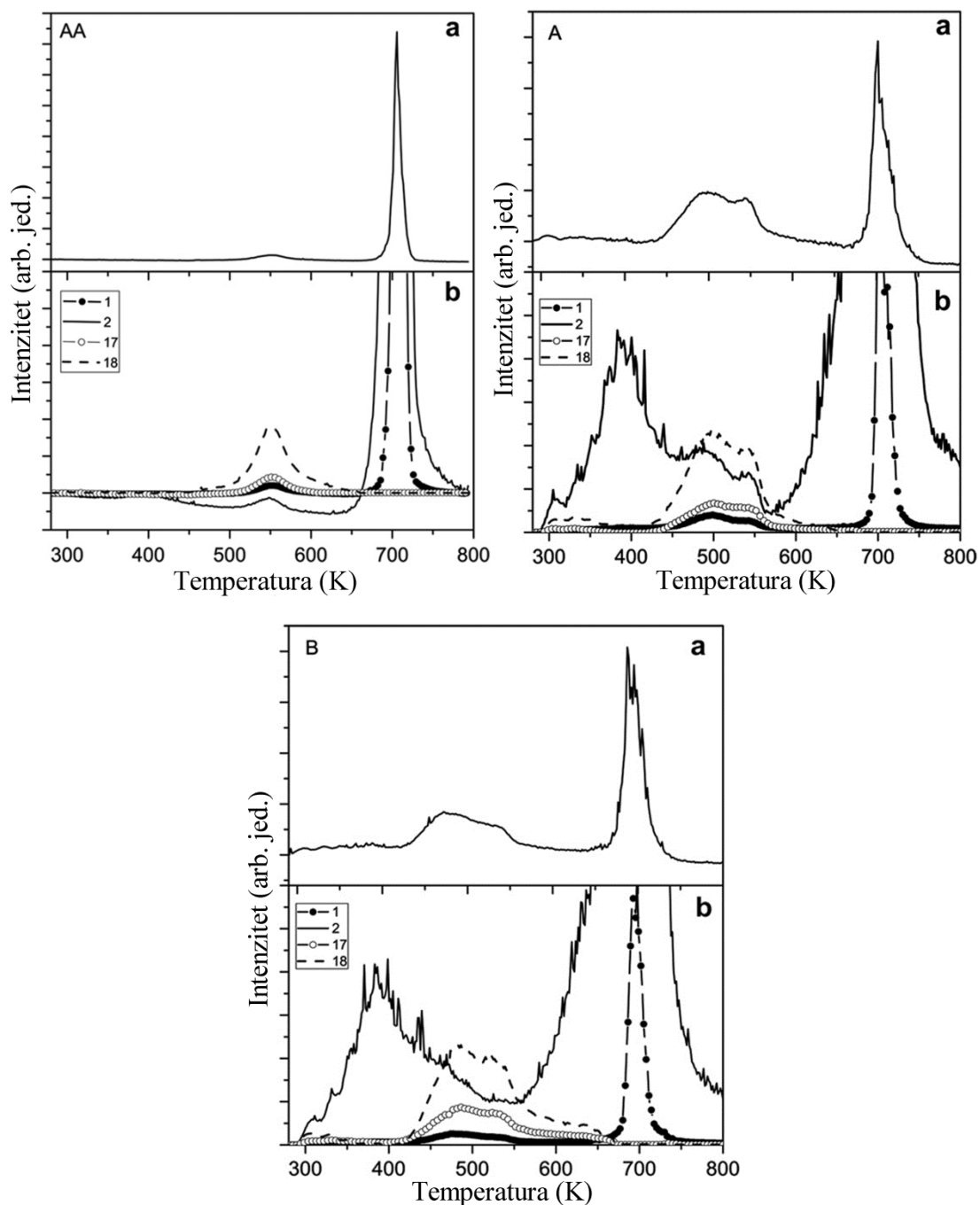
velika da izazove negativne efekte na desorpcioni kapacitet, blokirajući puteve difuzije vodonika čak i kada je veličina čestica u uzorku veoma mala [65,66].

Visokotemperaturski HT-H₂ pik se kod svih kompozita javlja u opsegu od 400 do 550°C. Ovaj desorpcioni pik je sa strane primene materijala za skladištenje vodonika najvažniji. Razlog za to jeste činjenica da je njegov intenzitet za tri reda veličine veći u odnosu na ostale pikove (LT-H₂ i IT-H₂). Vidi se na slici 35. da svi sintetisani nanokompoziti imaju veću temperaturu desorpcije vodonika u poređenju sa komercijalnim MgH₂ [5,53]. Početak desorpcije ovih kompozita se kreće u opsegu od 370 do 400°C, dok se pikovi nalaze na temperaturama od: 450°C (AA), 460°C (TiB005), 465°C (TiB045) i 520°C (TiB5). Na osnovu prikazanih vrednosti, postaje očigledno da je prisutan trend u kome se sa povećanjem količine SiC pozicija HT-H₂ pika pomera ka nižim temperaturama, dok se sa povećanjem količine TiB₂ pozicija HT-H₂ pika pomera ka višim temperaturama. Očito da SiC svojom velikom tvrdoćom (9,5 po Mosovoj skali) pozitivno utiče na smanjenje veličine čestica MgH₂, čime dolazi do redukcije difuzionog puta vodonika. U

kombinaciji sa SiC ili samostalno, TiB₂ ispoljava svoje inhibitorno dejstvo i dovodi do negativnih posledica na celokupan proces desorpcije vodonika.

Objašnjenje ponašanja materijala na srednjim temperaturama može se prikazati posmatranjem kompozita MgH₂-SiC. Rezultati dobijeni pomoću temperaturski programirane desorpcije uzoraka MgH₂ sa dodatkom α i β SiC u ulozi aditiva [61] prikazani su na slici 37. Na osnovu ovih termodesorpcionih spektara uočava se više desorpcionih pikova, što implicira da je vodonik u ovim kompozitima vezan različitim hemijskim vezama slično kao i kod MgH₂-TiB₂-SiC kompozita. Izdvajanje vodonika iz uzorka MgH₂ sa α -SiC (A) se odvija na 700K (visokotemperaturni pik, HT) i 385K (niskotemperaturni pik, LT), sa početkom izdvajanja vodonika na 300K za LT pik i 580K za HT pik (slika 37A). Intermedijerni pikovi, IT), primarno potiču od H₂ i H₂O, čiji je temperaturni opseg između vrednosti temperature od 400 do 550K. Na slici 37B se može videti da se HT pik uzorka mlevenog sa β -SiC nalazi na nekoliko stepeni nižoj temperaturi (690K) u poređenju sa odgovarajućim pikom za A uzorak. Niskotemperaturni pik uzorka B, nalazi se na temperaturi od 385K. Široki pik koji se nalazi u opsegu od 400 do 550K potiče od izdvajanja H₂O (slika 37B), slično kao i kod uzorka AA.

Može se pretpostaviti da u svim slučajevima sniženje temperature desorpcije vodonika predstavlja posledicu smanjenja veličine čestica. Selvam (*Selvam*) i saradnici [137] su istakli da tokom dehidriranja većih čestica dolazi do formiranja sloja elementarnog Mg na površini koji predstavlja difuzionu barijeru za izdvajanje vodonika. Sa druge strane, kod čestica manjih dimenzija, faza magnezijuma nastaje tokom procesa desorpcije vodonika koji je vođen pre brzom difuzijom vodonika nego sporim kretanjem granice faza Mg-MgH₂. Prisustvo više pikova u TPD spektrima može se takođe povezati sa postojanjem čestica različitih dimenzija što je u saglasnosti sa literaturnim podacima [15,138]. Kao što je navedeno u [66], SiC poboljšava osobine praha MgH₂ za skladištenje vodonika smanjujući veličinu kristalita, povećavajući koncentraciju defekata u MgH₂ i sprečavajući njihovu aglomeraciju. Ipak, dodatni efekti postaju prisutni kod intermedijernih TPD pikova uzorka A, koji potiču od H₂ (slika 37A). U stvari, izgleda da kristalografska faza aditiva takođe utiče na desorpciju vodonika [139].



Slika 37. Termodesorpcijski spektri dobijeni pri brzini zagrevanja od $5\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ u temperaturnom opsegu od 293 do 800K. Gore levo: komercijalni MgH_2 (AA); Gore desno: kompozit $\text{MgH}_2/\alpha\text{-SiC}$ (A); Dole: kompozit $\text{MgH}_2/\beta\text{-SiC}$ (B). Simboli na slikama predstavljaju termodesorpcijske spektre za: **a)** ukupan signal svih produkata desorpcije; **b)** odvojene signale desorpcionih produkata 1 (H^+), 2 (H_2), 17 (OH) i 18 (H_2O).

U uzorku mlevenom sa heksagonalnim SiC (α -SiC) prisutna je veća količina Mg(OH)₂ faze, tako da se pretpostavlja da dodatni srednjetermperaturski pik desorpcije vodonika na 500K potiče od reakcije između vodonika iz MgH₂ i vodonika iz Mg(OH)₂ [53]. Ovakav zaključak je u saglasnosti sa radom Leardinija i saradnika [53]. Njihovi rezultati ističu da reakcije na međufaznoj granici MgH₂/Mg(OH)₂ podstiču dodatnu desorpciju vodonika pomoću dva različita desorpciona mehanizma. Prva reakcija jeste između atoma vodonika iz MgH₂ i površinske OH grupe iz Mg(OH)₂. Drugi reakcioni mehanizam predstavlja reakciju između atoma vodonika iz MgH₂ i drugog atoma vodonika koji potiče od Mg(OH)₂ faze.

Da bi se detaljno ispitaio mehanizam dekompozicije svih kompozita na bazi MgH₂, oblici HT-H₂ desorpcionih krivih su analizirani pomoću kinetičkih modela datih u tabeli 8. [30]. Neizotermiski model Avrami-Erofejeva (A-E) najbolje odslikava eksprimantalne rezultate. Ovaj model opisuje kinetiku dekompozicije MgH₂ pretpostavljajući pri tome celokupan proces nukleacije. Kao što smo opisali u eksperimentalnom delu prema ovom modelu [30], reakciona frakcija θ je povezana sa temperaturom (T) jednačinom:

$$\ln \left[\frac{[-\ln(1-\theta)^{(1/n)}]}{T^2} \right] = f \left(\frac{1000}{T} \right)$$

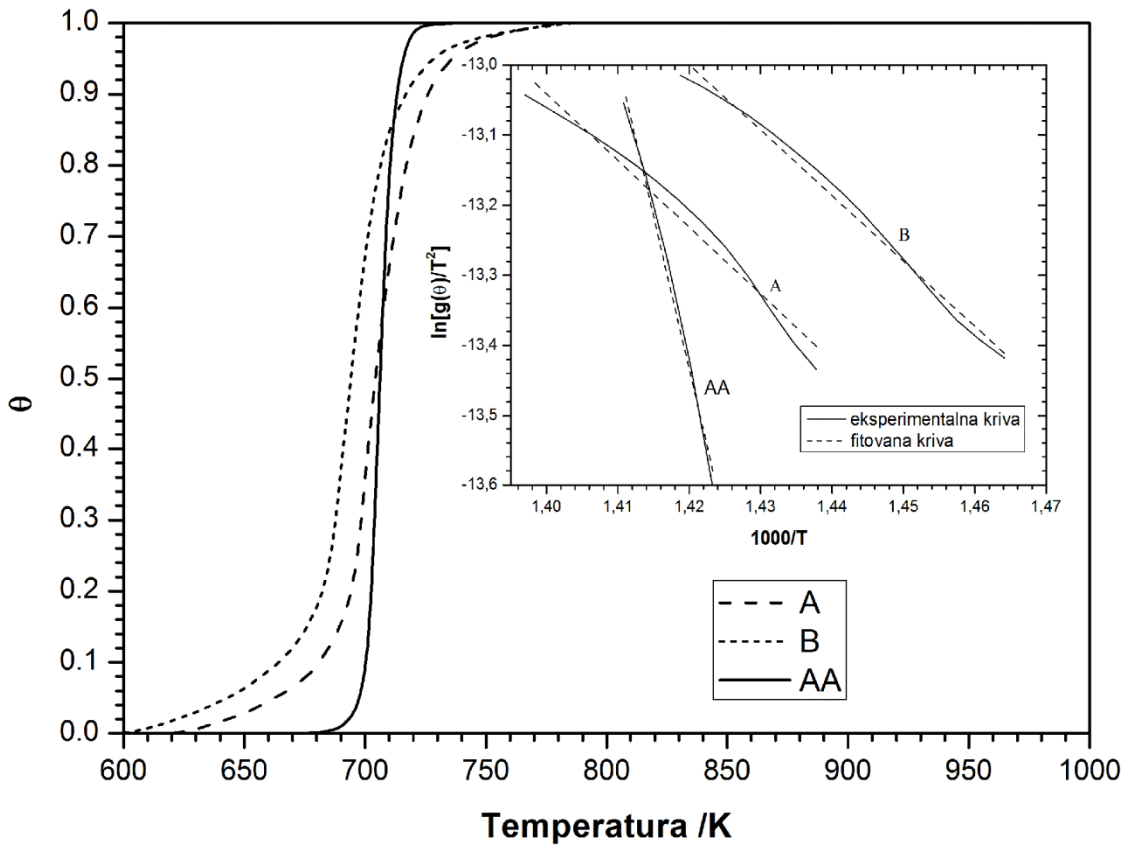
Krive zavisnosti reakcione frakcije od temperature ($\theta=f(T)$) za reakciju dekompozicije MgH₂-kompozita, kao i krive dobijene fitovanjem kinetičkih rezultata na osnovu A-E modela, prikazane su na slikama 38. i 39. Iz tabele 18. se vidi da vrednost parametra n za AA uzorak iznosi 3 (trodimenzionalni rast, 3D), dok je vrednost ovog parametra 4 za sve katalizovane uzorke. Ovako velike vrednosti parametra n isključuju difuzionu kontrolu procesa desorpcije i odnose se na promenu procesa nukleacije ili promenu dimenzionalnosti rasta nukleusa. Dobijene vrednosti energije aktivacije (tabela 18.) za HT-H₂ pik kod dekompozicije MgH₂, bliske su vrednostima koje se pominju u literaturi [124,140–143]. Uzorci izloženi vazduhu pokazuju veoma velike vrednosti parametra n , od 4 do 7 i energijom aktivacije u opsegu od 230 do 300 kJ·mol⁻¹ [124].

Tabela 18. Energija aktivacije i Avramijev parametar za reakciju desorpcije vodonika dobijene analizom HT-H₂ pikova pomoću neizoternskog kinetičkog pristupa.

Uzorak	θ	E _a (kJ/mol)	R ^{2*}	$g(\theta) = [-\ln(1-\theta)]^{\frac{1}{n}}$ (Avrami-Erofejev)
MgH ₂ (AA) (SiC i TiB ₂)	0.3 - 0.8	276	0,996	$[-\ln(1-\theta)]^{1/3}$
MgH ₂ (AA) (α i β SiC)	0,3 - 0,8	363	0,988	$[-\ln(1-\theta)]^{1/3}$
A	0,2 - 0,8	79	0,987	$[-\ln(1-\theta)]^{1/4}$
B	0,2 - 0,8	77	0,995	$[-\ln(1-\theta)]^{1/4}$
TiB ₅	0,3 - 0,8	173	0,998	$[-\ln(1-\theta)]^{1/4}$
TiB ₀₄₅	0,3 - 0,8	318	0,997	$[-\ln(1-\theta)]^{1/4}$
TiB ₀₀₅	0,3 - 0,8	289	0,997	$[-\ln(1-\theta)]^{1/4}$

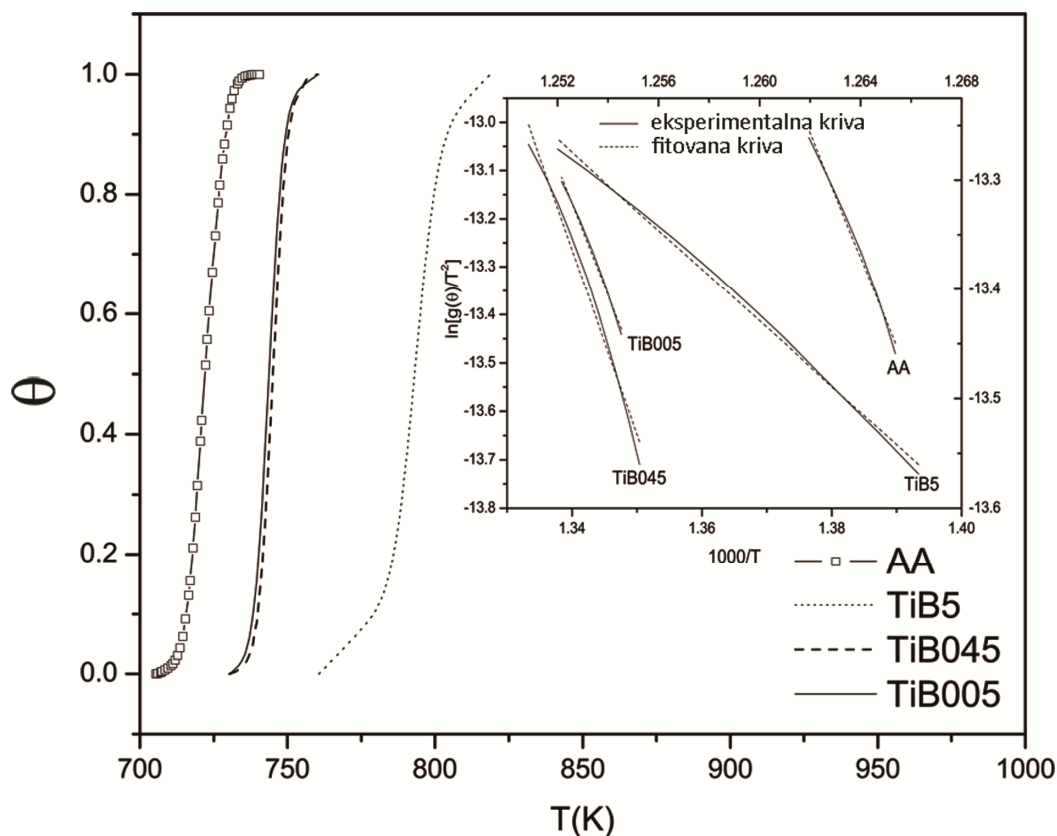
R^{2*}- korelacioni koeficijent

Prema Varinu i saradnicima [140], energija aktivacije za nemleveni hidrolizovani MgH₂ iznosi 217 kJ·mol⁻¹, što se pripisuje uticaju sloja Mg(OH)₂. Ova grupa je takođe primetila da i nakon mehaničkog mlevenja u atmosferi argona, vrednost energije aktivacije ostaje velika i još zavisi od vremena mlevenja. Du (*Du*) i saradnici [142] su na osnovu *ab initio* DFT proračuna dobili slične vrednosti za energiju aktivacije pri reakciji desorpcije (2,86 eV – 280 kJ·mol⁻¹). Osim ovih autora, Hanada (*Hanada*) i saradnici [143] su dobili veće vrednosti za energiju aktivacije kod reakcije desorpcije MgH₂ (323 kJ·mol⁻¹). U svakom slučaju, ove vrednosti i vrednosti dobijene u navedenim eksperimentima sa kompozitima na bazi MgH₂ uz dodatak TiB₂ i SiC, su znatno veće od onih vrednosti koje je dobio Fernandez (*Fernandez*) sa saradnicima (160 kJ·mol⁻¹ za čisti MgH₂, procesi nukleacije i rasta [144]). Ovakva razlika u vrednostima energije aktivacije može biti posledica korišćenja različitih kinetičkih modela za fitovanje eksperimentalnih kinetičkih podataka ili jednostavno posledica prisustva Mg(OH)₂ [124,140]. Može se primetiti (tabela 18.) da je došlo do znatnog smanjenja vrednosti energije aktivacije kod svih vrsti kompozita, u poređenju sa čistim, nemlevenim MgH₂.



Slika 38. Zavosnost reakcione frakcije (θ) od temperature (T) za reakciju dekompozicije MgH_2 . Grafik je dobijen integracijom HT- H_2 pikova za komercijalni MgH_2 (AA) i katalizovane uzorke (A i B). Inset: prikaz zavisnosti $\ln[g(\theta)/T^2] = f(1/T)$, gde je $g(\theta) = [-\ln(1-\theta)]^{(1/n)}$

Stoga je jasno da površinska aktivacija kompozita dovodi do smanjenja energije aktivacije za reakciju desorpcije vodonika. Potrebno je naglasiti da su date dve vrednosti energije aktivacije za čisti MgH_2 . Razlog za razliku u vrednosti E_a predstavlja vreme stajanja uzorka između njihovog sintetizovanja i karakterizacije. Uzorak čistog MgH_2 (AA) koji je sniman istovremeno sa α i β -SiC ima veću vrednost E_a u odnosu na uzorak koji je sniman u setu sa TiB_2 -SiC kompozitima.



Slika 39. Zavosnost reakcione frakcije (θ) od temperature (T) za reakciju dekompozicije MgH_2 . Grafik je dobijen integracijom HT- H_2 pikova za komercijalni MgH_2 (AA) i katalizovane uzorke TiB5, TiB045 i TiB005. Insert: prikaz zavisnosti $\ln[g(\theta)/T^2] = f(1/T)$, gde je $g(\theta) = [-\ln(1-\theta)]^{(1/n)}$.

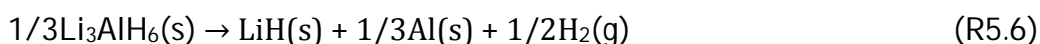
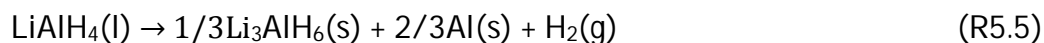
5.2.2. Kompozit $MgH_2-LiAlH_4$

Normalizovani termodesorpcioni spektar (TDS) za čisti MgH_2 (AA), MgH_2 mleven 10h (M-AA), kao i za kompozite $MgH_2-LiAlH_4$, prikazan je na slici 40. Uzorak komercijalnog MgH_2 (AA) pokazuje visokotemperaturni desorpcioni pik (HT pik) sa temperaturom početka desorpcije većom od $450^\circ C$ (tačkasta linija) i temperaturom desorpcije od $475^\circ C$ dok se kod mehanički modifikovanog uzoraka desorpcija dešava na temperaturi od oko $450^\circ C$. Ovde se jasno uočava problem starenja uzorka [32]. Dakle iako su i početni materijal kao i sintetisani kompoziti čuvani u zaštitnoj atmosferi argona došlo je do formiranja sloja hidroksia zbog čega se desorpcija dešava na nešto višim temperaturama.

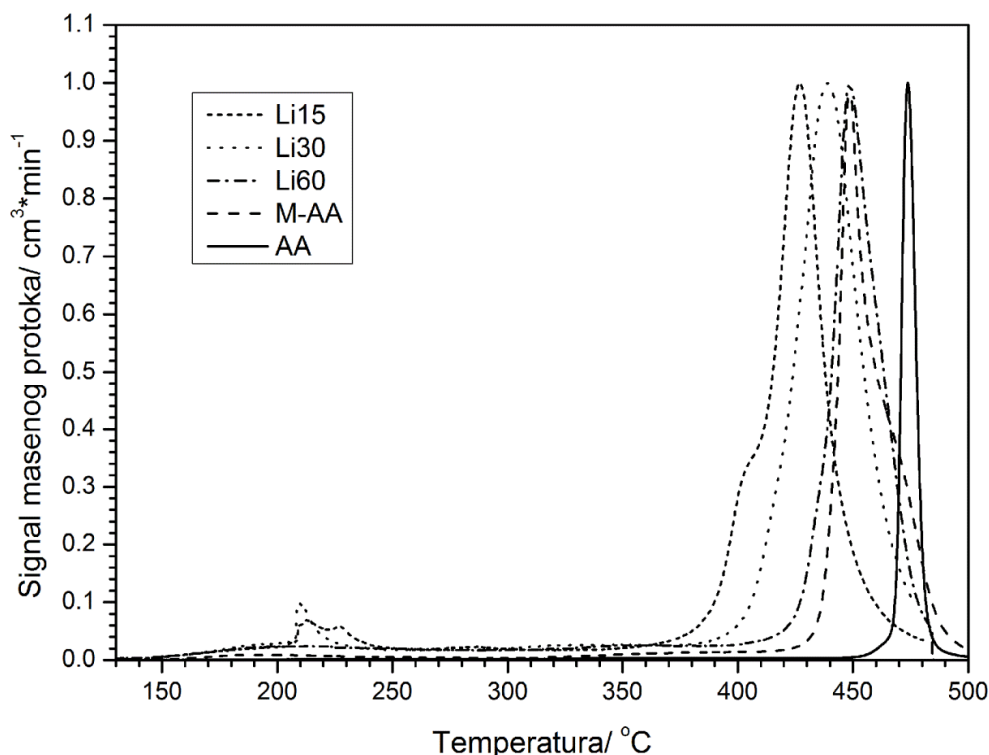
Tabela 19. Desorpcione temperature ispitivanih uzoraka $\text{LiAlH}_4\text{-MgH}_2$ kompozita i čistog MgH_2 .

Uzorak	Temperatura (°C)			
	T_{onset}	HT	IT	LT
AA	450	475	-	-
M-AA	425	450	-	-
L15	364	427	400	223/212
L30	386	440	-	212
L60	411	450	-	-

Za kompozitne materijale je karakteristično postojanje više desorpcionih maksimuma, u zavisnosti od vremena mlevenja. U temperaturskom intervalu 212 - 223°C kod uzoraka kompozita Li15 i Li30 dolazi do desorpcije (niskotemperaturni pikovi, LT na slici 40). Ova desorpcija je posledica transformacije LiAlH_4 i može se prikazati reakcijama (R5.5) i (R5.6):

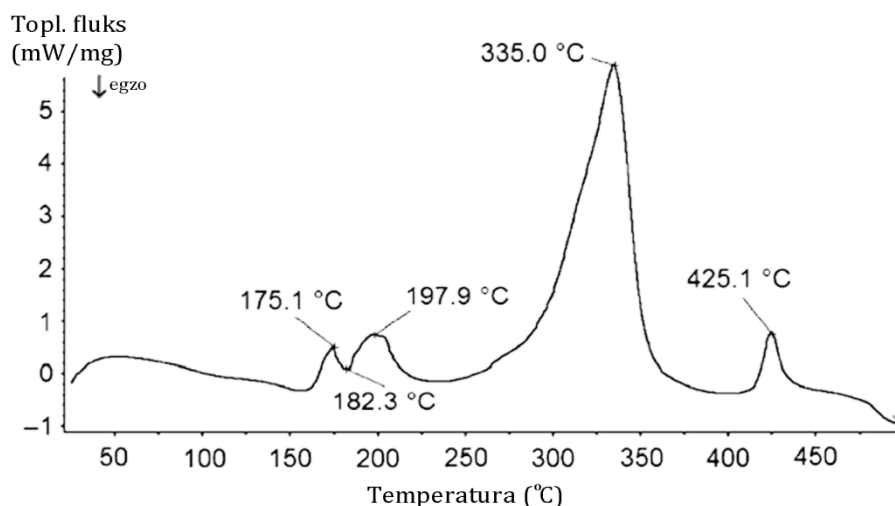


Kao što smo već istakli u uvodnom delu navedene reakcije predstavljaju stupnjeve u kojima dolazi do desorpcije vodonika, ali je zbog masenog sastava kompozita (5% LiAlH_4) ova količina vodonika veoma mala [81–84,86]. Stoga najveći udeo u količini desorbovanog vodonika čini vodonik oslobođen dekompozicijom MgH_2 (95% MgH_2 u kompozitima sa LiAlH_4). Desorpcija vodonika iz MgH_2 reprezentovana je visokotemperaturnim pikovima (HT pikovi) i početak desorpcije vodonika je funkcija vremena mlevenja kompozita. Temperatura početka desorpcije vodonika (T_{onset}) za Li15 kompozit iznosi 354°C što je za oko 100°C niže nego kod komercijalnog MgH_2 (AA), za Li30 je 386°C, dok za Li60 kompozit iznosi 411°C (videti tabelu 19). Kod termodesorpcionog spektra za Li15 kompozit jasno se uočava prisustvo intermedijernog (IT).



Slika 40. Termodesorpciona kriva za komercijalni magnezijum hidrid (AA), 10 sati mleveni MgH_2 (M-AA) i kompozite 95% MgH_2 -5% $LiAlH_4$ mlevene 15 (Li15), 30 (Li30) i 60 (Li60) minuta. Insert: razdvajanje visokotemperaturnih pikova u uzorku mlevenom 15 minuta (Li15). Oznaka IT predstavlja intermedijerni pik, dok oznaka HT predstavlja visokotemperaturni pik.

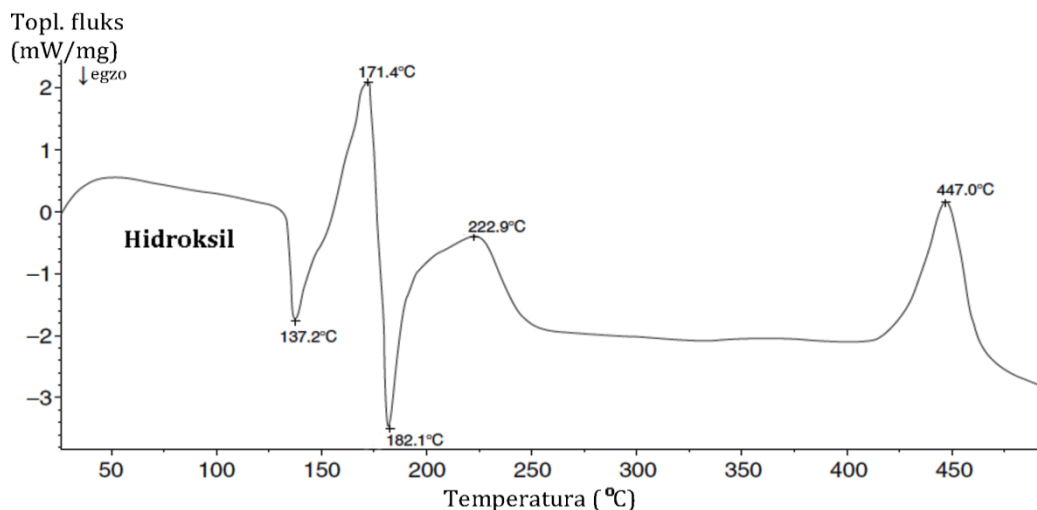
Važno je primetiti da je kapacitet vodonika u kompozitima sa $LiAlH_4$ neznatno manji u odnosu na čist MgH_2 . Varin i saradnici [5] su ispitivali kompozitni sistem $MgH_2 + 20, 30, 50$ i $70\% LiAlH_4$ dobijen mehaničkim mlevanjem tokom 20 sati. Pokazali su da kompozit $MgH_2 + 20\% LiAlH_4$ ima samo jedan endotermni pik, na približno $350^\circ C$ koji predstavlja dekompoziciju MgH_2 . Takođe je pokazano da prvi niskotemperaturni egzotermni efekat za čisti $LiAlH_4$ koji se obično pripisuje interakciji $LiAlH_4$ sa hidroksidnim nečistoćama [73], nije prisutan kod $MgH_2 + 20, 30$ i $50\% LiAlH_4$ kompozita, ali se pojavljuje kod $MgH_2 + 70\% LiAlH_4$ kompozita. Četiri endotermne promene se javljaju kod $MgH_2 + 30, 50$ i $70\% LiAlH_4$ kompozita (slika 41). Prvi endotermni pik na $171,4^\circ C$ (slika 42.) predstavlja transformaciju prelaska čvrstog $LiAlH_4$ u tečni oblik, tj. njegovo topljenje. Ova reakcija karakteristična je za čisti $LiAlH_4$.



Slika 41. Ponašanje uzorka čistog $\text{LiAlH}_4\text{-30\%MgH}_2$ pri zagrevanju od 50 do 500°C (DSC) [3].

Dodavanjem 30% MgH_2 sprečava se topljenje LiAlH_4 , pa se njegova prva reakcija dekompozicije na Li_3AlH_6 i Al odigrava iz čvrstog stanja LiAlH_4 i predstavlja endoterman proces (izostaje pik na 171,4°C, tj. topljenje litijum-alanata). Ovaj zaključak je potpomognut i činjenicom da dolazi do parcijalne dekompozicije LiAlH_4 u Li_3AlH_6 i Al tokom procesa mlevenja. Drugi endotermni pik kod kompozita $\text{MgH}_2 + 30, 50$ i 70% LiAlH_4 na 198, 193 i 223°C odgovara dekompoziciji Li_3AlH_6 u LiH i Al (pik na 222,9°C, slika 42.). Treći pik kod kompozita $\text{MgH}_2 + 20, 30, 50$ i 70% LiAlH_4 na 353, 335, 313 i 325°C odgovara dekompoziciji MgH_2 u kompozitu. Pri zagrevanju čistog LiAlH_4 ovaj pik izostaje (slika 41). Konačno, četvrti endotermni pik u opsegu od 435 do 450°C (pik na 447,0°C, slika 41.) najverovatnije predstavlja dekompoziciju LiH, iako na istoj temperaturi dolazi do topljenja eutektičke smeše Mg-Al [145,146].

Što se tiče kompozita ispitivanih u ovoj disertaciji jasno je da proces mlevenja od 10 sati ima pozitivan uticaj na desorpcione osobine kompozita MgH_2 i da se dodavanjem i dispergovanjem LiAlH_4 početak desorpcije pomera ka nižim temperaturama. Međutim katalitički efekat se umanjuje sa povećanjem vremena mlevenja, što se može pripisati aglomerizaciji čestica MgH_2 .



Slika 42. Ponašanje uzorka čistog LiAlH_4 pri zagrevanju od 50 do 500°C (DSC) [3].

Na osnovu dosadašnjih istraživanja je poznato da LiAlH_4 aditiv utiče na osobine skladištenja vodonika iz MgH_2 na osnovu mehanizma hemijske aktivacije. Ovaj mehanizam je detaljno ispitivan u kompozitima koji sadrže velike količine LiAlH_4 (molski odnos $\text{MgH}_2:\text{LiAlH}_4 = 1:1$, pa do 1:4) [81–84,86]. Pokazano je da dolazi do smanjenja entalpije kod reakcije dekompozicije MgH_2 . Sa druge strane znatno manja količina LiAlH_4 (5%) u sastavu kompozita $\text{MgH}_2\text{-LiAlH}_4$, dovodi do katalitičkog efekta aditiva na celokupan proces desorpcije vodonika.

Važno je primetiti da je slična veličina kristalita kod mlevenog MgH_2 i kod 15 minuta dodatno mlevenog $\text{MgH}_2\text{-LiAlH}_4$ kompozita i da isti trend prati i raspodela veličine čestica (videti odeljak 5.1) tako da se poboljšanje desorpcionih osobina kompozita može pripisati katalitičkoj aktivnosti čestica LiAlH_4 koje su dobro dispergovane unutar visokoporoznog matriksa MgH_2 .

Proces desorpcije vodonika iz $\text{MgH}_2\text{-LiAlH}_4$ kompozita analiziran je fitovanjem eksperimentalnih podataka, korišćenjem različitih kinetičkih modela [30,123]. Rezultati su prikazani u tabeli 20. S obzirom da kinetika prati neizotermni model Avrami-Erofejeva (slike 43. i 44.), to govori da nukleacija i rast nove faze određuju kinetiku desorpcije u svim ispitivanim uzorcima.

Tabela 20. Energija aktivacije i Avramijev parametar kod mlevenog MgH₂ i MgH₂-LiAlH₄ kompozita.

Uzorak	Pik	θ	E _a (kJ/mol)	R ^{2*}	$g(\theta) = [-\ln(1-\theta)]^{\frac{1}{n}}$ (Avrami-Erofejev)
MgH ₂	HT	0.3 - 0.8	388	0.980	$[-\ln(1-\theta)]^{\frac{1}{3}}$
Li15	LT 1	0.3 - 0.8	86	0.997	$[-\ln(1-\theta)]^{\frac{1}{4}}$
	LT 2	0.3 - 0.8	37	0.997	
	HT 1	0.2 - 0.8	127	0.996	
	HT 2	0.2 - 0.8	94	0.997	
Li30	LT	0.3 - 0.8	45	0.986	$[-\ln(1-\theta)]^{\frac{1}{4}}$
	HT	0.2 - 0.8	72	0.997	
Li60	HT	0.2 - 0.8	99	0.990	$[-\ln(1-\theta)]^{\frac{1}{4}}$

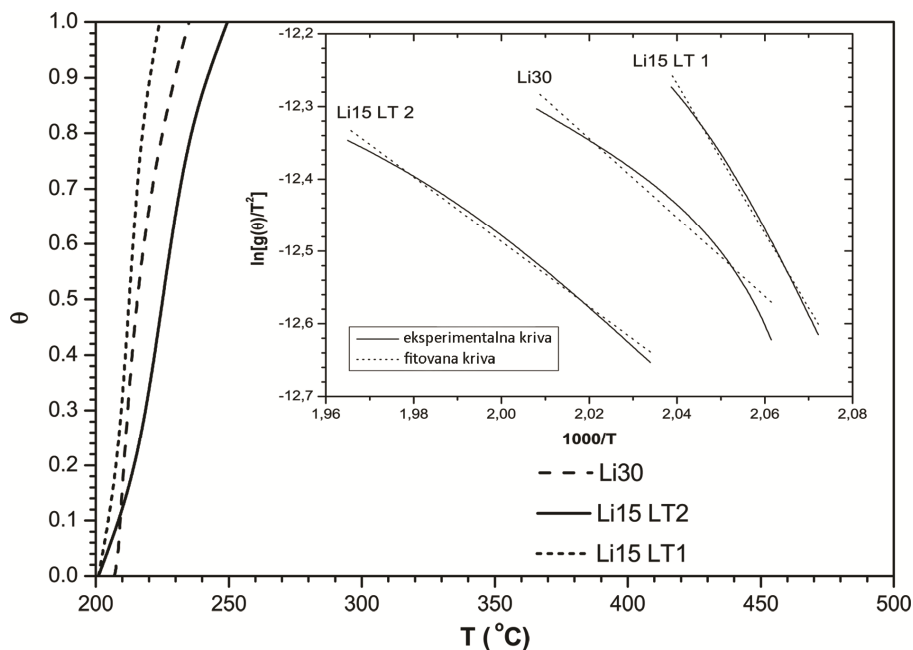
R^{2*} - korelacioni koeficijent

Na osnovu:

$$\ln \left[\frac{g(\theta)}{T^2} \right] = f \left(\frac{1000}{T} \right)$$

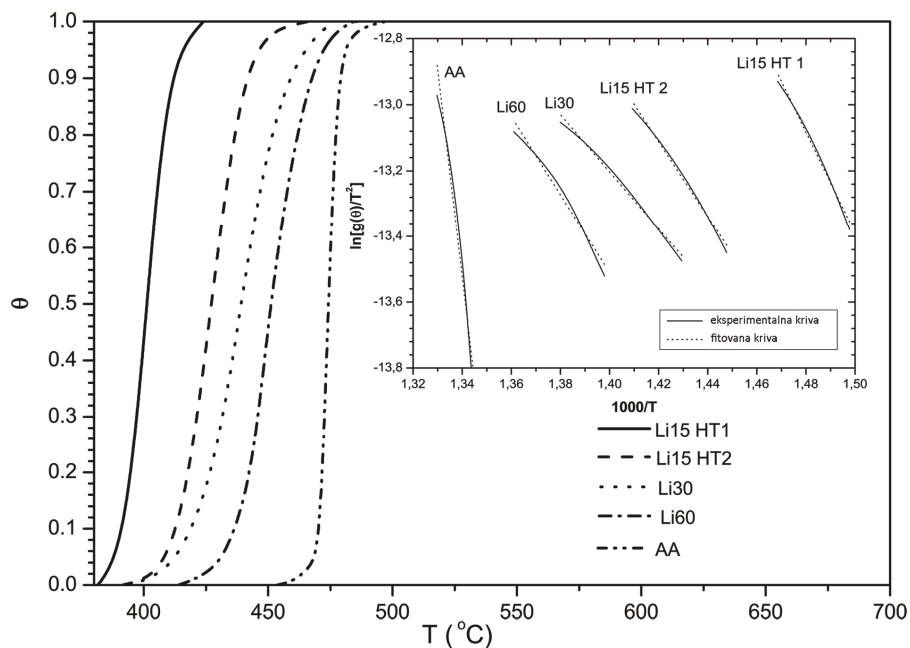
gde je $g(\theta) = [-\ln(1-\theta)]^{(1/n)}$, parametar θ predstavlja reakcionu frakciju, dok parametar n predstavlja red reakcije (slike 43. i 44.) Iako je zaključiti da za AA uzorak red reakcije iznosi $n=3$, dok je za M-AA i sve kompozite vrednost ovog parametra $n=4$ (tabela 20.). U Tabeli 20. takođe su prikazane vrednosti prividne (*apparent*) energije aktivacije za reakciju desorpcije vodonika, dobijene iz kinetičkih podataka za posmatrane termodesorpcione pikove. Vrednosti prividne E_a dobijene iz LT pikova odgovaraju dekompoziciji LiAlH₄, dok vrednosti dobijene na osnovu IT i HT pikova odgovaraju procesu desorpcije vodonika iz MgH₂ i jasno je da MgH₂-LiAlH₄ kompozit pokazuje bolje kinetičke osobine.

Varin i saradnici [84] su ispitivali desorpcione osobine MgH₂ pri dodatku LiAlH₄ u masenim procentima od 10, 30 i 50%.



Slika 43. Zavosnost reakcione frakcije (θ) od temperature (T). Grafik je dobijen integracijom LT pikova za Li15 i Li30 kompozite. Pik Li15 kompozita je podeljen na Li15 LT1 i Li15 LT2 pikove. Insert: prikaz zavisnosti $\ln[g(\theta)/T^2] = f(1/T)$, gde se najbolje fitovanje postiže jednačinom oblika $g(\theta) = [-\ln(1-\theta)]^{(1/n)}$.

Na osnovu krivih dobijenih pomoću diferencijalne skenirajuće kalorimetrije dobili su sledeće vrednosti energije aktivacije za desorpciju vodonika: 180 kJ/mol za čisti MgH_2 i ~ 140 kJ/mol za kompozite MgH_2 sa 10, 30 i 50 mas.% LiAlH_4 . Ove vrednosti energije aktivacije su nešto veće od vrednosti prikazanih u tabeli 20. Važno je spomenuti i činjenicu da se sa povećanjem koncentracije LiAlH_4 od 0 do 20 masenih procenata, linearno povećavala zapremina jedinične ćelije Mg, koji je nastao desorpcijom MgH_2 . Ovo ukazuje da je došlo do nastanka čvrstog rastvora aluminijuma u kristalnoj rešeci magnezijuma. Ismail i saradnici [85] su takođe ispitivali MgH_2 - LiAlH_4 sistem (molski odnos MgH_2 i LiAlH_4 je bio 4:1, što je odnos od 75%:25% masenih procenata) i dobili slične rezultate: $E_a=162$ kJ/mol za čisti MgH_2 i $E_a=126$ kJ/mol za MgH_2 - LiAlH_4 kompozit. Najvišu vrednost energije aktivacije dobili su Zang i saradnici [82] ispitujući 4MgH_2 - LiAlH_4 sistem: 191 kJ/mol. Poredeći ovu vrednost sa rezultatima Hanade i saradnika [143] za čisti MgH_2 ($E_a=323$ kJ/mol), konstatovali su da je energija aktivacije kod LiAlH_4 - MgH_2 kompozita drastično snižena (za oko 130 kJ/mol).



Slika 44. Zavosnost reakcione frakcije (θ) od temperature (T) za reakciju dekompozicije MgH_2 . Grafik je dobijen integracijom HT pikova za AA, Li60, Li30 i Li15 kompozite. Pik Li15 kompozita je podeljen na Li15 IT i Li15 HT pikove. Insert: prikaz zavisnosti $\ln[g(\theta)/T^2] = f(1/T)$, gde se najbolje fitovanje postiže jednačinom nukleacionog modela $g(\theta) = [-\ln(1-\theta)]^{(1/n)}$.

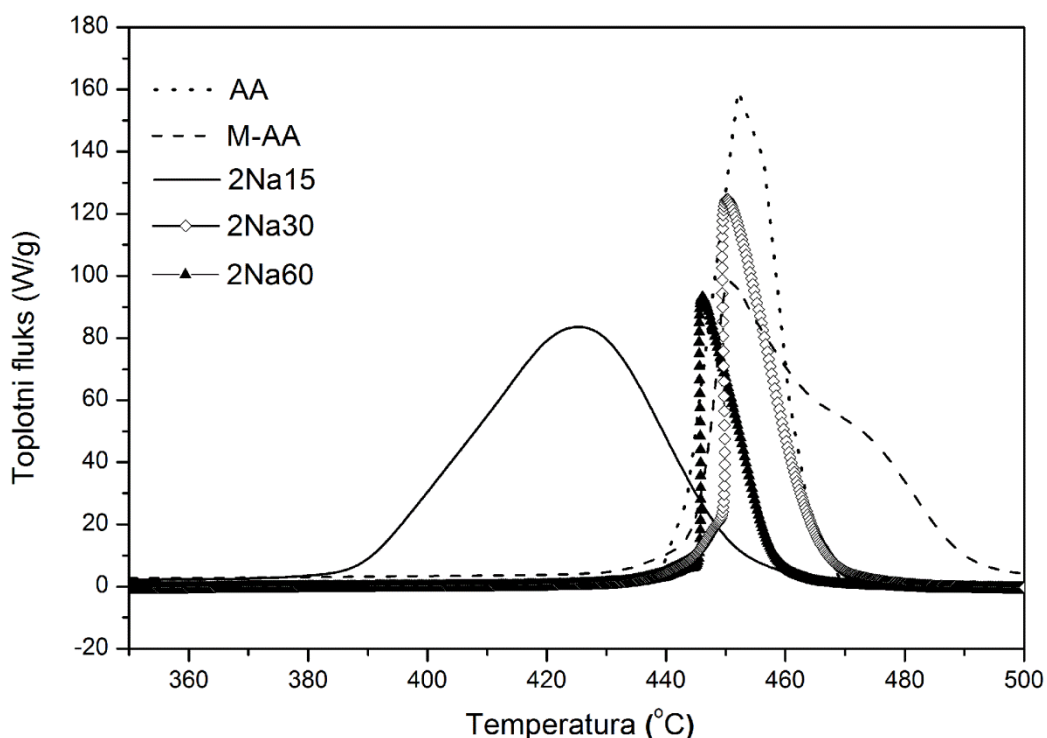
Poredeći navedene literaturne vrednosti za energiju aktivacije (E_a) sa dobijenim vrednostima u ovoj disertaciji (tabela 20.) lako se uočava da su vrednosti sintetisanih nanokompozita $LiAlH_4$ - MgH_2 mlevenih 15, 30 i 60 minuta (HT-pikovi) niže za 30-70 kJ/mol od literaturnih i njihove vrednosti su ispod 100 kJ/mol.

Kako je objašnjeno u eksperimentalnom delu red reakcije, n , predstavlja sumu geometrijskog člana (λ) koji opisuje dimenzionalnost rasta jezgra ($\lambda=3, 2$ i 1 za jezgra koja podležu 3D, 2D ili 1D rastu) i člana β koji opisuje karakter nukleacionog procesa ($\beta=0$ za transformaciju koja uključuje fiksni broj jezgara i $\beta=1$ za transformaciju koja uključuje konstantnu brzinu nastanka jezgara). Na osnovu dobijene vrednosti parametra n se ne može zaključiti pojedinačna vrednost parametara λ i β ponaosob. Stoga proizilazi da razlika između čistog MgH_2 (AA i M-AA uzorci $n=3$) i MgH_2 - $LiAlH_4$ kompozita (Li15, Li30 i Li60 $n=4$) potiče zbog promene nukleacionog karaktera ili usled promene u dimenzionalnosti nukleacionog rasta. Osim navedenog, pretpostavka da je ova promena povezana sa

postojanjem površinskih defekata na česticama MgH_2 zbog: (i) prisustva čestica $LiAlH_4$ koje predstavljaju heterogene nukleacione centre ili; (ii) činjenice da dispergovane čestice litijum-alanata potpomažu transfer vodonika iz dubine faze do površine MgH_2 .

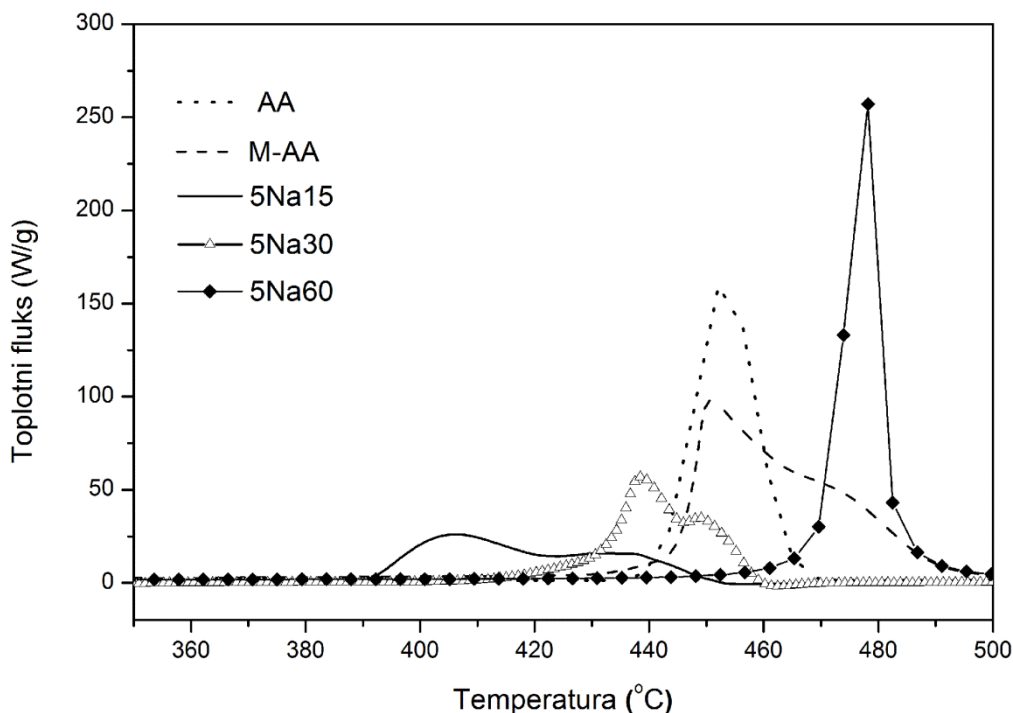
Za razliku od kompozita Li15 i Li30, na termodesorpcionom spektru Li60 kompozita nije prisutan niskotemperaturni pik (LT pik). Očigledno da se sa povećanjem vremena mlevenja kompozita ubrzava dekompozicija litijum-alanata [71,79,81] i nastanak čvrstog rastvora (legure) između Mg i Al [147,148], što dovodi do slabljenja katalitičkog efekta aditiva.

5.2.3. Kompozit MgH_2-NaNH_2



Slika 45. DSC krive dobijene pri brzini zagrevanja od $10^\circ C/min$ za: komercijalni MgH_2 (AA), 10 sati mleveni MgH_2 (M-AA) i $98\%MgH_2-2\%NaNH_2$ kompozite mlevene 15 (2Na15), 30 (2Na30) i 60 (2Na60) minuta.

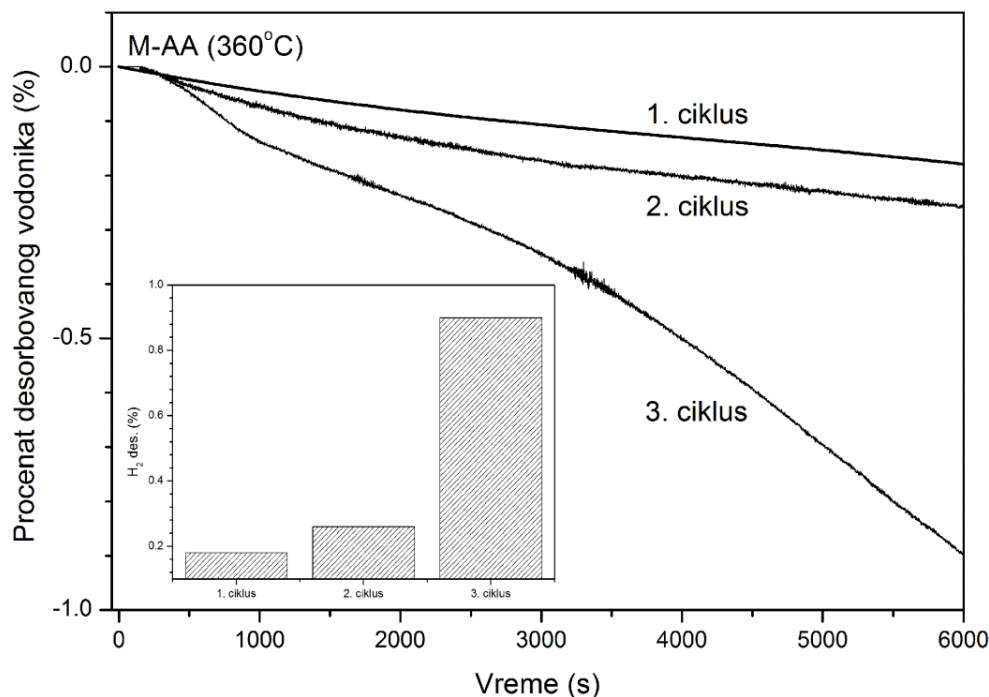
Na slikama 45. i 46. date su DSC krive kompozitnih materijala $MgH_2-2\%NaNH_2$ i $MgH_2-2\%NaNH_2$ zajedno sa krivama koje odgovaraju čistom MgH_2 (AA) i mehanički mlevenom hidridu tokom 10 sati (M-AA). Kompozitni materijali



Slika 46. DSC krive dobijene pri brzini zagrevanja od $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ za: komercijalni MgH_2 (AA), 10 sati mleveni MgH_2 (M-AA) i $95\%\text{MgH}_2$ - $5\%\text{NaNH}_2$ kompozite mlevene 15 (5Na15), 30 (5Na30) i 60 (5Na60) minuta.

dobijeni su dodatnim mlevenjem u trajanju od 15 (2Na15 i 5Na15), 30 (2Na30 i 5Na30) i 60 (2Na60 i 5Na60) minuta. Krive pokazuju da je temperatura desorpcije vodonika pomerena prema nižim vrednostima zbog dodatka NaNH_2 osim u slučaju uzorka 5Na60 (5% NaNH_2 60 minuta mleven). Visokotemperaturni pik endotermne desorpcije vodonika, u mlevenom nekatalizovanom uzorku, može se povezati sa nastankom površinskog sloja magnezijum-hidroksida tokom procesa mehaničkog mlevenja [53] (desorpcioni pik na 450°C). Svi uzorci mleveni sa 2% NaNH_2 pokazuju desorpcioni maksimum pomena prema nižim temperaturama: 15 minuta mleveni uzorak (2Na15) na 425°C , 30 minuta mleveni uzorak (2Na30) na 449°C i 60 minuta mleveni uzorak (2Na60) na 445°C . Ovde se uočava uticaj vremena mlevenja na temperaturu desorpcije vodonika. Najniža temperatura desorpcije postignuta je sa najkraćim vremenom mlevenja (uzorak 2Na15) gde temperatura početka desorpcije vodonika iznosi 380°C .

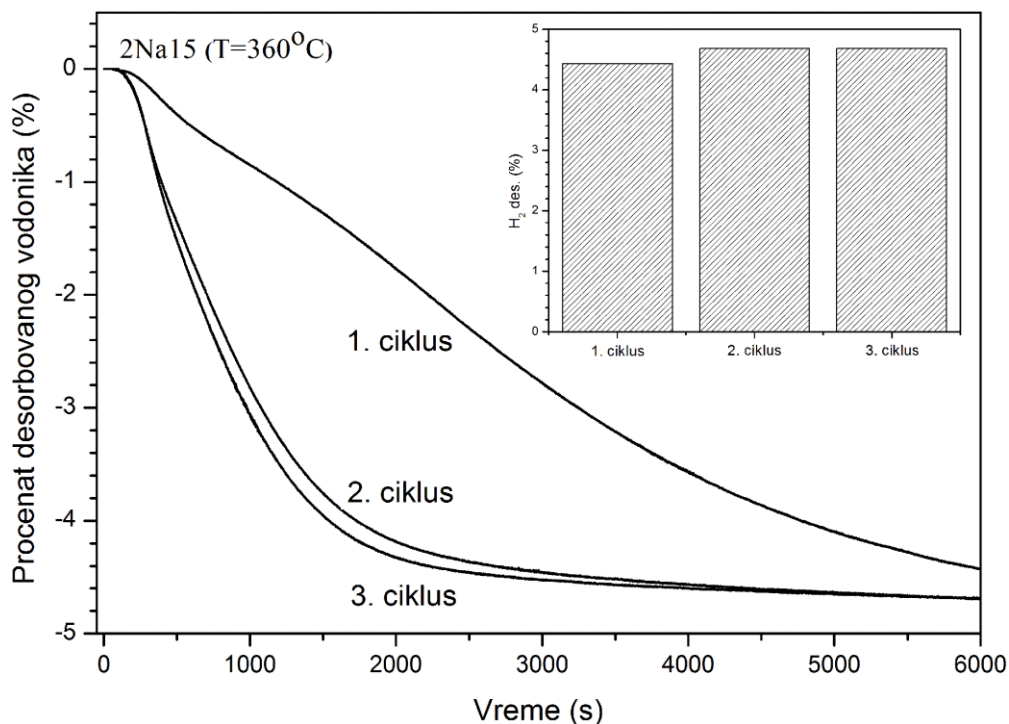
Ovo je znatno niža temperatura u odnosu na komercijalni uzorak (početak desorpcije H_2 snižen za 60°C u odnosu na AA uzorak). Desorpciono ponašanje



Slika 47. Desorpcija vodonika za 10 sati mleven MgH_2 (M-AA) merena na $360^\circ C$ u tri sukcesivna ciklusa. Insert: Procentat oslobođenog vodonika za svaki desorpcioni ciklus, izračunat za isto vreme i temperaturu (6000 s i $360^\circ C$).

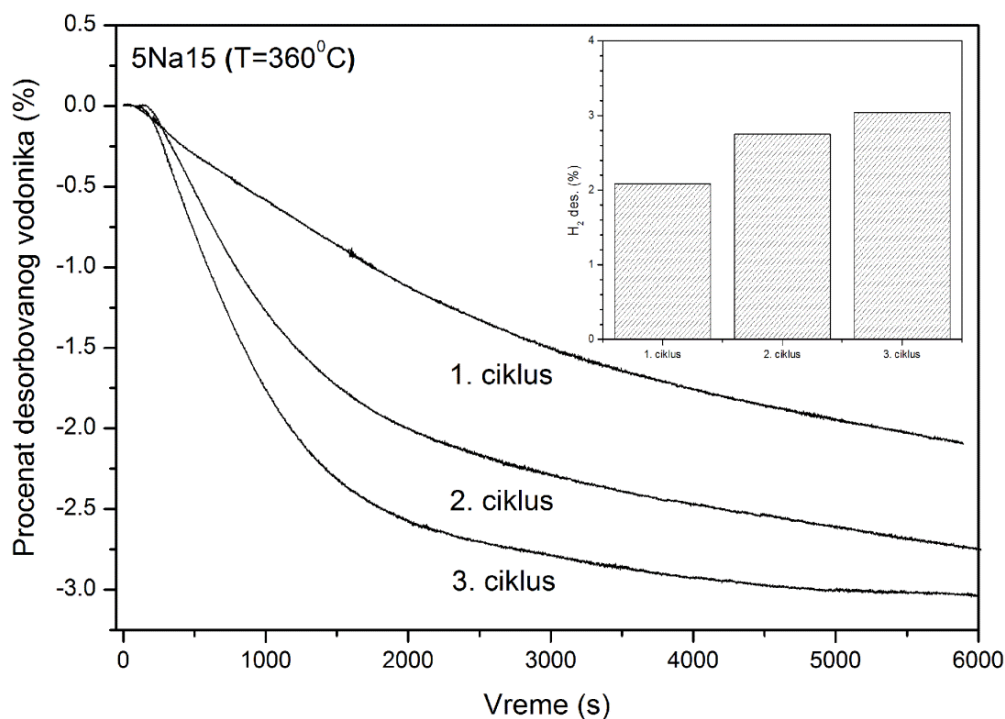
uzoraka sa 5% $NaNH_2$ je nešto drugačije. U stvari, oblik desorpcionih krivih u uzorcima 5Na15 i 5Na30 je identičan uzorku M-AA, ali je pomeren ka nižim temperaturama i sa manjom integralnom površinom. Temperature desorpcionih maksimuma su: $405^\circ C$ za 15 minuta mleven kompozit (5Na15) i $438^\circ C$ za 30 minuta mleven kompozit (5Na30). Suprotno ovome, uzorak mleven 60 minuta (5Na60) pokazuje veoma uzan pik znatno pomeren prema višim temperaturama (maksimum na $478^\circ C$). Stoga se može zaključiti da produženo vreme mlevenja dovodi do pojave neželjenih efekata na temperaturu desorpcije vodonika, verovatno zbog dekompozicije MgH_2-NaNH_2 sistema bez ikakvog oslobađanja vodonika, nastanka aglomerata i hidroksida [53].

Sorpcija vodonika kao i kinetička ispitivanja rađena su u analizatoru vodonične sorpcije (**Hydrogen Sorption Analyser**). Dobijeni rezultati su prikazani na slikama 47.-49. Mehanički mleveni uzorak M-AA, (slika 47.) pokazuje veoma malu količinu desorbovanog vodonika čak i nakon cikliranja (oko 1 mas.% desorbovanog vodonika za 10h).



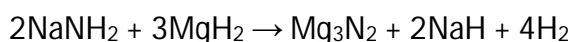
Slika 48. Desorpcija vodonika za kompozit 98%MgH₂-2%NaNH₂, 15 minuta mleven (2Na15). Mereno na temperaturi od 360°C u tri sukcesivna ciklusa. Inset: Procentat oslobođenog vodonika za svaki desorpcioni ciklus, izračunat za isto vreme i temperaturu (6000 s i 360°C).

Sa druge strane, dodatak NaNH₂ ima veoma veliki uticaj na ponašanje kompozita tokom cikliranja (slike 48. i 49.). Jasno se vidi da količina oslobođenog vodonika raste tokom ciklusa, kao i da posle drugog ciklusa kompozit karakteriše stabilno ponašanje. Dalje se može primetiti da količina dodatog NaNH₂ kao i vreme mlevenja utiču na desorpcionu kinetiku (slike 50.-52.). Najveća količina vodonika koja se oslobodi za 2000 s pri 360°C dobijena je za uzorak 2Na15 (4,4% H₂ slika 48.) i 5Na15 (2,4% H₂ slika 49.). Međutim, manji reverzibilni kapacitet skladištenja vodonika potiče od relativno velikog udela oksida (hidroksida) u uzorcima sa 5% NaNH₂. U saglasnosti sa DSC rezultatima, kratko vreme mlevenja (15 minuta) je mnogo korisnije za kinetiku desorpcije vodonika u odnosu na duže vreme mlevenja, koje dovodi do dekompozicije katalizatora tokom procesa mlevenja. Sistematska analiza uticaja vremena mlevenja na sorpciju MgH₂-NaNH₂ sistema sprovedena je od strane Singa (*Singh*) i saradnika [105]. Oni su zaključili da tokom mehaničkog mlevenja MgH₂-NaNH₂ sistema može doći do nastanka nekoliko novih faza, bez oslobađanja vodonika.

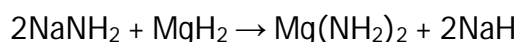


Slika 49. Desorpcija vodonika za kompozit 95%MgH₂-5%NaNH₂, 15 minuta mleven (5Na15). Mereno na temperaturi od 360°C u tri sukcesivna ciklusa. Inset: Procenat oslobođenog vodonika za svaki desorpcioni ciklus, izračunat za isto vreme i temperaturu (6000 s i 360°C).

Prema ovim autorima [105], ukupna reakcija u spomenutom sistemu može se opisati reakcijom:

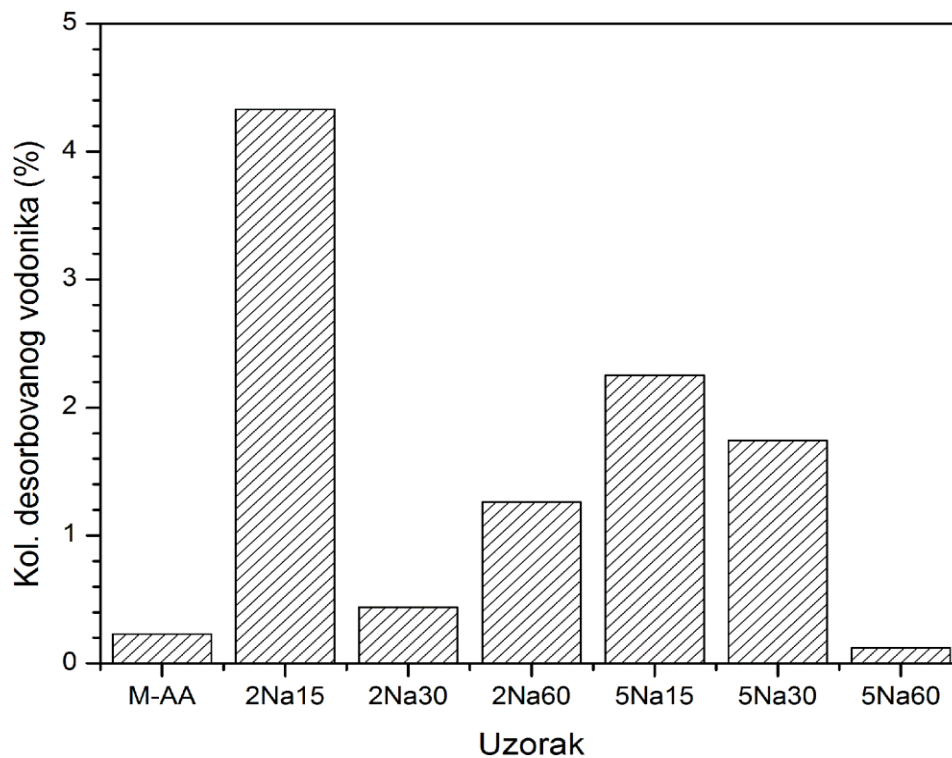


Ipak, u slučaju mehanohemijske transformacije sistema 2NaNH₂-MgH₂, reakcija izgleda ovako:

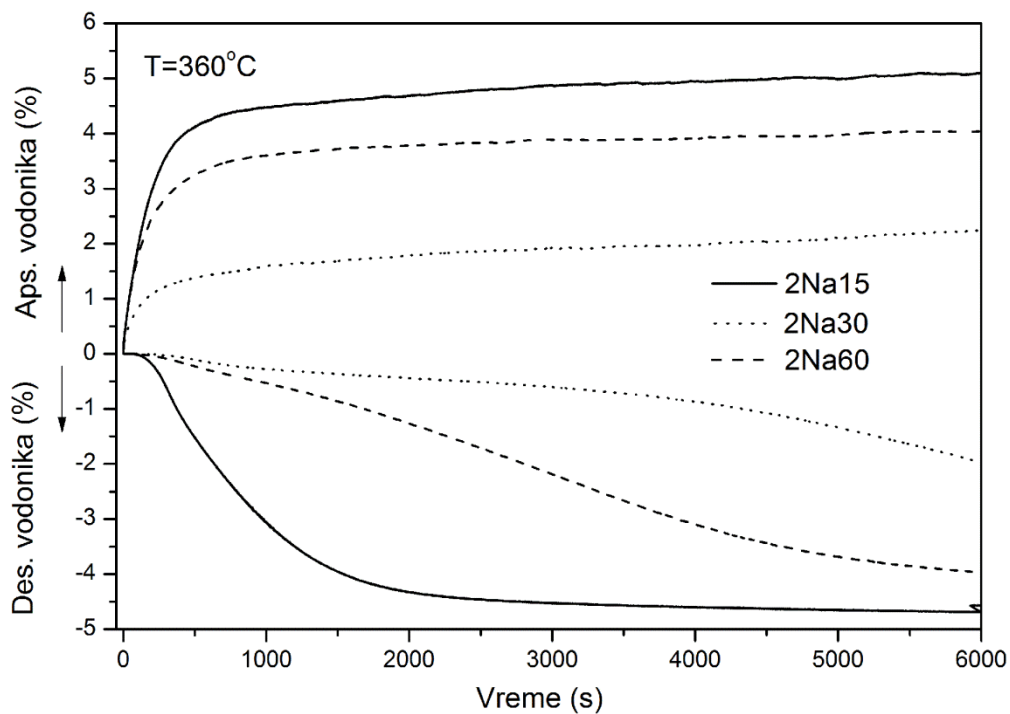


gde među produktima nema oslobođenog vodonika.

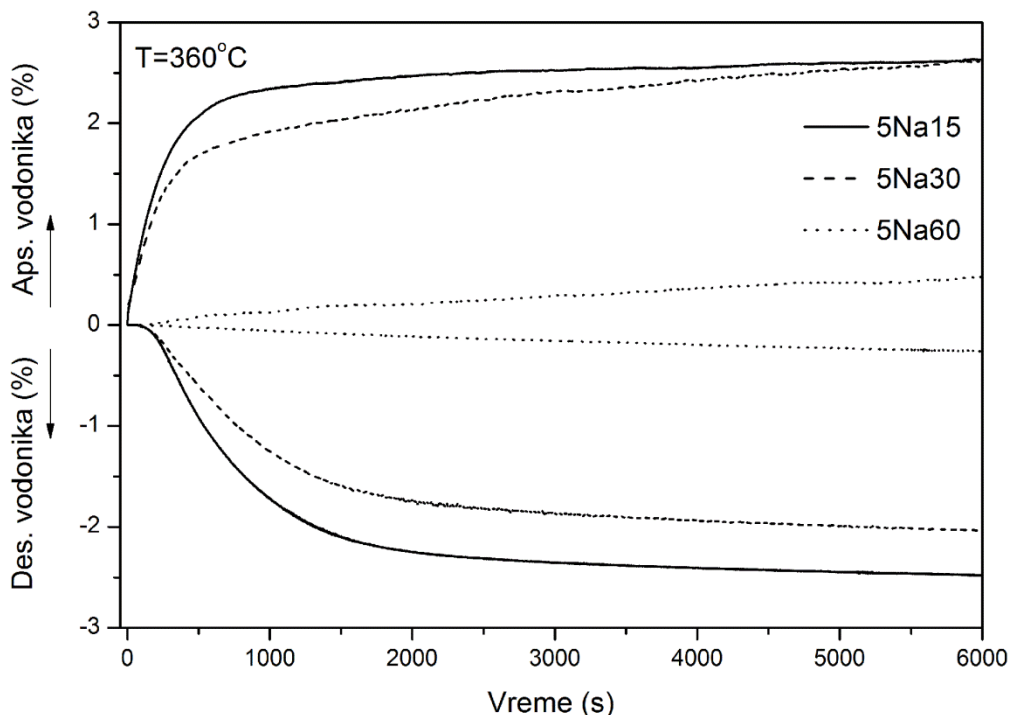
Srodni rezultati dobijeni su u grupi Šeparda (*Sheppard*) i saradnika [104]. Iako je mala količina amida u ovom ispitivanju onemogućavala detekciju navedenih transformacija, veoma je moguće da je povećano vreme mlevenja dovelo do dekompozicije NaNH₂ i smanjenja njegovog katalitičkog efekta. Sa druge strane, veliko vreme mlevenja dovodi do aglomeracije čestica MgH₂, čime se narušava efikasnost celog procesa desorpcije.



Slika 50. Procenat oslobođenog vodonika svih kompozita izračunat za isto vreme i temperaturu (2000 s i 360°C).



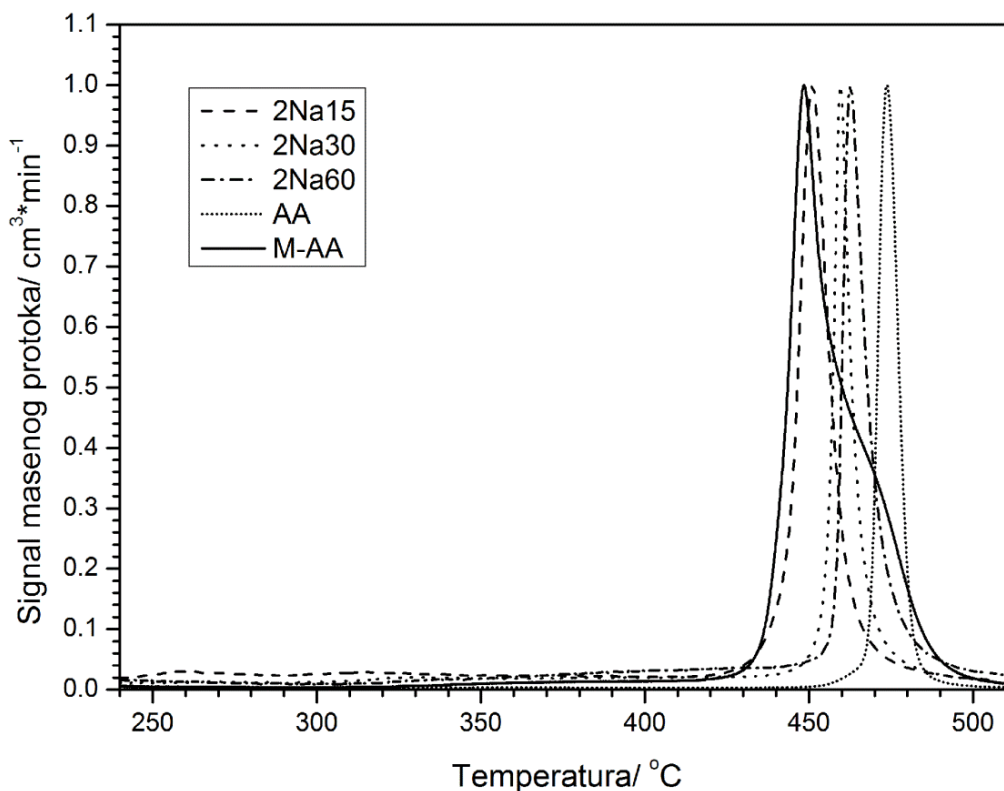
Slika 51. Sorpcija vodonika za $MgH_2-2\%NaNH_2$ kompozit na temperaturi od 360°C.



Slika 52. Sorpcija vodonika za MgH_2 -5% $NaNH_2$ kompozit na temperaturi od 360°C.

Kinetika sorpcije kod komercijalnog MgH_2 , 10h mlevenog MgH_2 , i MgH_2 - $NaNH_2$ kompozitnih materijala, ispitivana je neizotermski pomoću temperaturski programirane desorpcije (TPD). Dobijeni rezultati su prikazani na slikama 53 i 54.

Termodesorpcioni pik mlevenog uzorka (M-AA) se nalazi na 450°C (kod komercijalnog se pik nalazi na 470°C), dok uzorci kompozita pokazuju blago smanjenje desorpcione temperature. Kompozitni materijali sa 2 mas.% $NaNH_2$ poseduju desorpcione pikove vodonika u opsegu od 450 do 460°C (slika 53.), dok kompoziti sa 5 mas.% $NaNH_2$ sadrže desorpcione pikove u opsegu od 420 do 490°C (slika 54.). Pošto je natrijum-amid veoma nestabilno jedinjenje i može se destabilizovati mehaničkim mlevenjem i zagrevanjem, njegovi produkti i njihova aglomeracija tokom mlevenja najverovatnije uzrokuju povećanje temperature desorpcije vodonika sa povećanjem vremena mlevenja (SEM mikrografije na slici 32.). Stoga je pik 5Na60 uzorka pomeren prema većim temperaturama u poređenju sa komercijalnim MgH_2 , slično kao i kod DSC merenja. Ovo ponašanje je odranije poznato stoga što se sa povećanjem vremena mlevenja povećava i koncentracija $Mg(OH)_2$ [149]. Na osnovu rezultata svih sintetisanih kompozita na bazi MgH_2 sa dodatkom $NaNH_2$ u ulozu aditiva, primećen je spomenuti trend, tj.



Slika 53. Termodesorpciona kriva za 10 sati mleven MgH_2 (M-AA) i kompozite 98% MgH_2 -2% $NaNH_2$ mlevene 15 (2Na15), 30 (2Na30) i 60 (2Na60) minuta.

povećanje desorpcione temperature vodonika sa povećanjem vremena mlevenja kompozita.

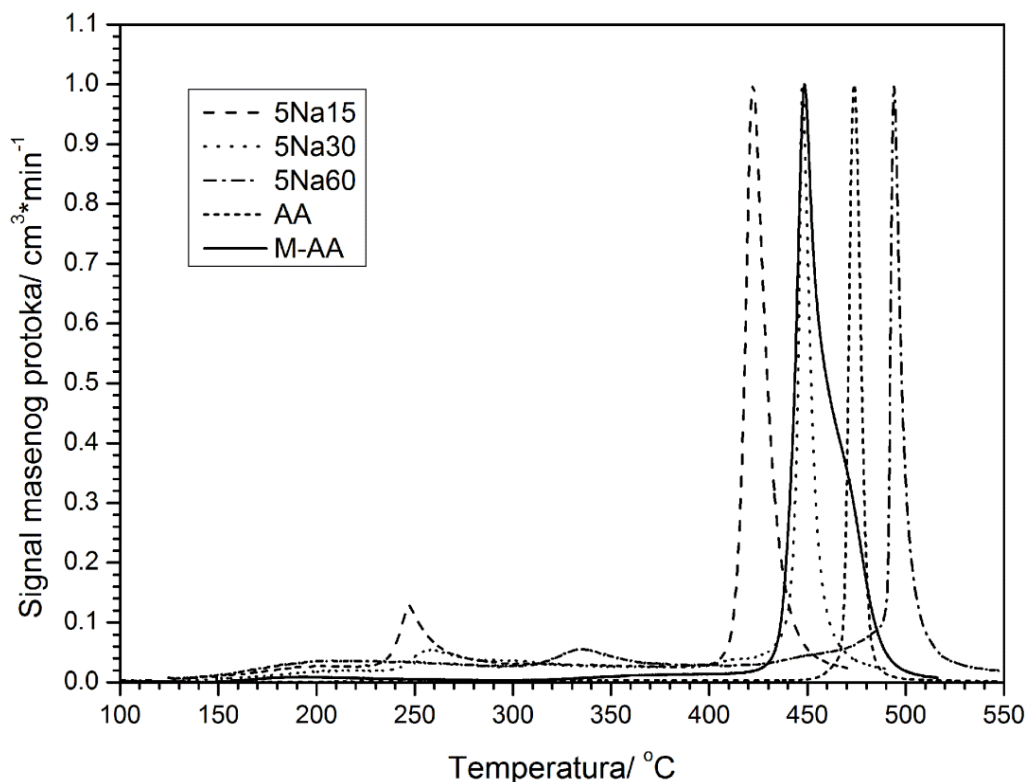
U Tabeli 21. su prikazane desorpcione temperature određene na osnovu pozicija pikova sa slika 53. i 54. Kao što je već spomenuto u prethodnom pasusu, desorpcione temperature se razlikuju u zavisnosti od vremena mlevenja i količine prisutnog natrijum-amida. Uzorci sa 2 masena procenta $NaNH_2$ imaju desorpcione temperature koje su gotovo identične kao kod čistog 10h mlevenog MgH_2 (M-AA). Tačnije, 15 minuta mleveni kompozit 2% $NaNH_2$ -98% MgH_2 (2Na15) ima za tri stepena višu desorpcionu temperaturu vodonika u poređenju sa M-AA uzorkom, dok druga dva kompozita (2Na30 i 2Na60) imaju za preko 10 stepeni veću temperaturu desorpcije vodonika. Može se reći da je u slučaju dva poslednja kompozita, uticaj $NaNH_2$ aditiva negativan. U tabeli 21. se takođe nalaze i desorpcione temperature kompozita sa 5 masenih procenata $NaNH_2$. Uzorak mleven 15 minuta (5Na15) karakteriše niža temperatura desorpcije vodonika

Tabela 21. Desorpcione temperature ispitivanih uzoraka $\text{NaNH}_2\text{-MgH}_2$ kompozita i čistog MgH_2 .

Uzorak	Temperatura (°C)			
	T_{onset}	HT	IT	LT
M-AA	415	448	-	-
2Na15	418	451	258	-
2Na30	437	459	-	-
2Na60	441	462	-	-
5Na15	397	422	247	-
5Na30	414	447	257	-
5Na60	444	494	335	-

(za 26°C) u odnosu na M-AA uzorak. Kompozit 5Na30 ima identičnu desorpcionu temperaturu kao i M-AA uzorak, dok kompozit 5Na60 ima desorpcioni pik vodonika na temperaturi od 494°C. Jasno se uočava da vreme mlevenja utiče na proces dekompozicije veoma nestabilnog NaNH_2 , čiji produkti utiču na pomeranje glavnog desorpcionog pika vodonika ka višim temperaturama (gotovo do 500°C u slučaju 5Na60 kompozita). Osim vremena mlevenja, na osnovu dobijenih rezultata se može videti da koncentracija natrujum-amida ima veoma važan doprinos u celokupnom procesu desorpcije kompozita. U slučajevima sa 2 masena procenta NaNH_2 imamo samo negativan uticaj na temperaturu desorpcije vodonika, dok je kod uzoraka sa 5 mas.% NaNH_2 temperatura desorpcije kod jednog kompozita (5Na15) snižena za 26°C.

Za određivanje kinetičkih parametara kao što je prividna (*apparent*) energija aktivacije E_{ap} i određivanje najsporijeg stupnja, korišćen je izokinetički metod kao i kod predhodno ispitivanih materijala. Na osnovu desorpcionih rezultata ispitivana je povezanost reakcione frakcije θ ($d\theta/dt$) i funkcije $g(\theta)$ u zavisnosti od reakcionog mehanizma (tabela 21., slike 55. i 56.). Odavde je najbolji linearni fit funkcije $\ln[g(\theta)/T^2]=f(1000/T)$ iskorišćen za određivanje najsporijeg stupnja, dok je nagib iskorišćen za izračunavanje stvarne energije aktivacije celokupnog procesa.



Slika 54. Termodesorpcione krive za 10 sati mleven MgH_2 (M-AA) i kompozite 95% MgH_2 -5% $NaNH_2$ mlevene 15 (5Na15), 30 (5Na30) i 60 (5Na60) minuta.

Najbolji fit (vrednost koeficijenta korelacije najbliža jediničnoj vrednosti) kod svih ispitivanih uzoraka pokazuje model Avrami-Erofejeva (Avrami-Erofeev, A-E), $g(\theta)=[-\ln(1-\theta)]^{(1/n)}$, gde je red reakcije prikazan parametrom n . Na osnovu A-E modela, desorpciona kinetika je kontrolisana procesima nukleacije i rasta. Na osnovu rezultata fitovanja (prikazani u insertu slika 55. i 56.) određene su vrednosti reda reakcije (n) i dobijene su vrednosti za E_a . Može se primetiti da se vrednost parametra n (tabela 21.) menja sa vrednosti 3 (trodimenzionalan rast, 3D) za uzorak AA i M-AA, na vrednost $n=4$ za sve katalizovane uzorke. Ove visoke vrednosti parametra n sugerišu da se difuziona kontrola procesa potpuno može isključiti, ali i da promena nukleacije i dimenzionalnosti rasta kontroliše kinetiku celokupnog procesa.

Date vrednosti prividne energije aktivacije za proces desorpcije vodonika dobijene na osnovu analize visokotemperaturnih termodesorpcionih pikova (HT pikovi) su veoma bliske vrednostima navedenim u literaturi [124,140–143].

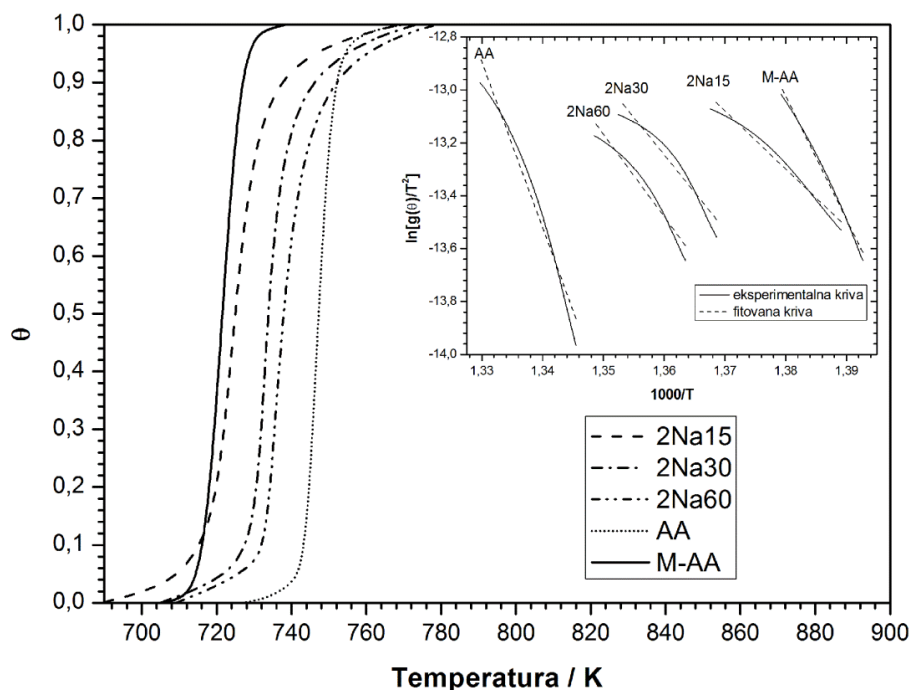
Primećeno je da uzorci izloženi vazduhu imaju veoma visoke vrednosti parametra n (od 4 do 7) i velike energije aktivacije u opesgu od 230 do 300 kJ/mol [124].

Tabela 21. Prikaz vrednosti energije aktivacije, koeficijenta korelacije i vrednosti A-E parametra za reakciju desorpcije vodonika. Svi rezultati su dobijeni analizom HT-H₂ pikova pomoću neizoternskog kinetičkog pristupa.

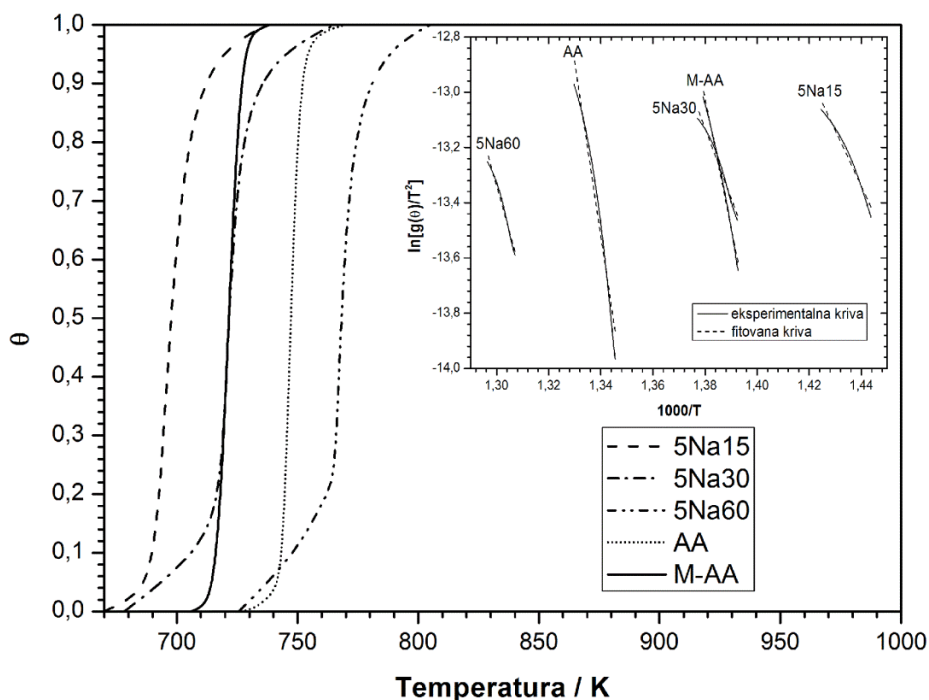
Uzorak	θ	E _a (kJ/mol)	R ^{2*}	$g(\theta) = \left[-\ln(1-\theta)\right]^{\frac{1}{n}}$ (Avrami-Erofejev)
AA	0,30 – 0,80	388	0,980	$\left[-\ln(1-\theta)\right]^{\frac{1}{3}}$
M-AA	0,10 – 0,90	288	0,994	
2Na15	0,20 – 0,80	182	0,989	
2Na30	0,20 – 0,80	235	0,967	$\left[-\ln(1-\theta)\right]^{\frac{1}{4}}$
2Na60	0,15 – 0,70	259	0,973	
5Na15	0,20 – 0,70	168	0,986	
5Na30	0,25 – 0,75	210	0,989	
5Na60	0,25 – 0,70	278	0,991	

R^{2*} - koeficijent korelacije

Na primer, energija aktivacije za proces desorpcije nemlevenog MgH₂ iznosi oko 217 kJ/mol i zavisi od vremena mlevenja. Ovo se može povezati sa nastakom sloja Mg(OH)₂ [140]. Du (*Du*) i saradnici [142] su odredili sličnu vrednost energije aktivacije za proces desorpcije (2,86 eV ~ 280 kJ/mol) koristeći *ab initio* DFT proračune. Osim toga, Hanada (*Hanada*) i saradnici [143] su dobili još veću vrednost energije aktivacije za desorpciju vodonika iz MgH₂ (323 kJ/mol). U svakom slučaju, ove vrednosti i vrednosti dobijene u našem ispitivanju sintetisanih kompozita su приметно veće nego vrednosti dobijene od strane Fernandez (*Fernández*) i saradnika (160 kJ/mol za čisti MgH₂ za proces nukleacije i rasta [144]) i mogu biti posledica korišćenja različitih kinetičkih modela za fitovanje eksperimentalnih podataka [143] ili prosto posledica prisustva Mg(OH)₂ [124,140].



Slika 55. Zavosnosti reakcione frakcije (θ) od temperature (T) za reakciju dekompozicije MgH_2 i kompozita na bazi MgH_2 . Grafik je dobijen integracijom HT- H_2 pikova za komercijalni MgH_2 (AA), mleveni MgH_2 (M-AA) i katalizovane uzorke 2Na15, 2Na30 i 2Na60. Insert: prikaz zavisnosti $\ln[g(\theta)/T^2] = f(1/T)$, gde je $g(\theta) = [-\ln(1-\theta)]^{(1/n)}$.



Slika 56. Zavosnosti reakcione frakcije (θ) od temperature (T) za reakciju dekompozicije MgH_2 i kompozita na bazi MgH_2 . Grafik je dobijen integracijom HT- H_2 pikova za komercijalni MgH_2 (AA), mleveni MgH_2 (M-AA) i katalizovane uzorke 5Na15, 5Na30 i 5Na60. Insert: prikaz zavisnosti $\ln[g(\theta)/T^2] = f(1/T)$, gde je $g(\theta) = [-\ln(1-\theta)]^{(1/n)}$.

Bez obzira na to, dobijene vrednosti „stvarne“ energije aktivacije za NaNH_2 - MgH_2 sistem su znatno niže nego vrednosti energije aktivacije za čist, komercijalni MgH_2 . Dakle, aktiviranjem površine značajno se snižava „stvarna“ energija aktivacije za reakciju desorpcije vodonika zbog činjenice da produkti termalne dekompozicije NaNH_2 imaju katalitički uticaj na proces desorpcije vodonika.

6. ZAKLJUČAK

U ovoj disertaciji praćen je uticaj neoksidne keramike SiC i TiB₂ i kompleksnih hidrida (LiAlH₄ i NaNH₂) na desorpcione i kinetičke osobine MgH₂. Morfologija i mikrostruktura su proučavani pomoću rendgenostrukturne analize, skenirajuće elektronske spektroskopije i merenja veličine čestica laserskom metodom, dok su desorpcione osobine ispitivane pomoću diferencijalne skenirajuće kalorimetrije, termodesorpcione spektroskopije i volumetrijskim merenjima (HSA). Kinetika ispitivanih materijala praćena je neizotermalnim metodama.

5.3. Kompoziti MgH₂-SiC-TiB₂

Ispitivan je katalitički efekat neoksidnih keramika TiB₂ i SiC na desorpcionu kinetiku kompozita kod kojih je kao osnova uzet MgH₂. Ovi kompoziti pokazuju tri desorpciona maksimuma od kojih je visokotemperaturni maksimum (HT-H₂) blago pomeren ka većim temperaturama u odnosu na komercijalni MgH₂ (sa 447°C na 463°C). Ovakvo ponašanje se može pripisati povećanju količine Mg(OH)₂ koji nastaje tokom mehaničkog mlevenja. Na osnovu dobijenih rezultata, jasno se uočava da dodatak TiB₂ dovodi do značajnog smanjenja energije aktivacije za reakciju desorpcije vodonika ($E_a=173$ kJ/mol), dok dodatak SiC utiče na sniženje temperature početka desorpcije (T_{onset}) kod IT-H₂ pika, tj. potpomaže međufaznu reakciju između hidrida i hidroksida. Mehanizam desorpcije vodonika kod svih kompozita pokorava se modelu Avrami-Erofejeva koji opisuje kinetiku dekompozicije MgH₂ mehanizmima nukleacije i rasta. Imajući u vidu činjenicu da je vrednost parametra $n=3$ za komercijalni MgH₂, dok je za kompozite MgH₂ vrednost ovog parametra $n=4$, rast novonastalih jezgara elementarnog magnezijuma se kod obe vrste uzoraka odvija u različitim pravcima.

Utvrđeno je da dolazi do smanjenja veličine kristalita kod sintetisanih kompozita, te da kompozit koji sadrži najveću količinu SiC ima i najmanju veličinu kristalita. Raspodela veličine čestica kod sintetisanih nanokompozita je takođe izmenjena i to od monomodalne raspodele (karakteristične za nemleveni MgH₂) do polimodalne raspodele karakteristične za sve sintetisane kompozite (MgH₂-TiB₂,

MgH₂-SiC-TiB₂ i MgH₂-SiC). Ustanovljeno je takođe da je znatno povećan broj čestica od 0,1 do 10 μm kod svih navedenih kompozita. Na osnovu SEM mikrografija je uočena promena strukture čestica sa ljuspastog oblika (čisti MgH₂) na sunderasti oblik, koji je karakterističan za kompozite MgH₂ sa TiB₂ i SiC.

5.4. Kompoziti MgH₂-LiAlH₄

Mehaničkim mlevenjem sintetisani su nanokompoziti MgH₂-LiAlH₄. Poboljšanje desorpcione kinetike vodonika primećeno kod kompozita može se pripisati katalitičkom efektu LiAlH₄ aditiva i kratkom vremenu mlevenja koje je korišćeno (15, 30 i 60 minuta). Na osnovu analize termodesorpcionih spektara zaključeno je da je desorpcija u kompozitima MgH₂-LiAlH₄ kontrolisana procesima nukleacije i rasta. Avramijev parametar je sa n=3 i energijom aktivacije E_a=388 kJ/mol za komercijalni MgH₂ promenjen na n=4 i E_a=94 kJ/mol za kompozit mleven 15 minuta. Najbolje desorpcione karakteristike pokazuje kompozit mleven 15 minuta, čija je temperatura početka desorpcije za oko 60 stepeni niža nego kod čistog MgH₂.

Slično kako i kod predhodno prikazanog materijala, razlika u procesu desorpcije vodonika između čistog MgH₂ i njegovih kompozita sa LiAlH₄ jeste u promeni kinetike nukleacije koja je uzrokovana prisustvom čestica litijum-alanata. Ove čestice formiraju heterogene nukleacione centre za Mg-fazu koja potpomaže proces transfera vodonika.

Na osnovu SEM analize ustanovljeno je da nakon 10h mehaničkog mlevenja dolazi do promene kompletne morfologije čestica MgH₂. Iz ljuspastog oblika čestica (nemleveni MgH₂), nakon 10h mlevenja čestice MgH₂ dobijaju sunderasti oblik. Daljim dodavanjem LiAlH₄ i naknadnim mlevenjem pokazano je da ne dolazi do promene morfologije. Ustanovljeno je da se raspodela veličine čestica se sa mehaničkim mlevenjem takođe menja. Sa monomodalne raspodele za nemleveni MgH₂ (99% zapremine uzorka sadrži čestice između 10 i 100 μm), do polimodalne raspodele za 10h mleveni MgH₂, kao i za 15 minuta naknadno mleveni kompozit sa LiAlH₄. Kod oba uzorka je sadržaj oko 50% zapremine čestica pomen u opsegu od 1 do 10 μm. Stoga se kao zaključak može navesti da promena morfologije sa

kompaktne na poroznu strukturu i smanjenje raspodele veličina čestica, pozitivno utiču na promenu desorpcionih osobina vodonika iz $\text{MgH}_2\text{-LiAlH}_4$ kompozita.

5.5. Kompoziti $\text{MgH}_2\text{-NaNH}_2$

Praćene su desorpcione osobine nanokompozita $\text{MgH}_2\text{-NaNH}_2$ sintetisanih mehaničkim mlevenjem sa malim udelom amida (2 i 5 mas.% NaNH_2). Svi sintetisani uzorci pokazuju poboljšane sorpcione osobine vodonika posle drugog ciklusa. Pokazano je da je najbolji katalitički efekat postignut kod uzoraka sa dodatkom amida u koncentracijama od 2% i 5%, pri najmanjem vremenu mehaničkog mlevenja (15 minuta). Povećanje vremena mlevenja rezultuje sporijom kinetikom, što se može pripisati direktnom uticaju dekompozicije NaNH_2 , dok veće količine ovog jedinjenja dovode do sprežanja ovog efekta sa povećanjem količine Mg(OH)_2 . Oba procesa su štetna, kako za reverzibilnost skladištenja vodonika, tako i za smanjenje desorpcione temperature vodonika.

Pokazano je da je došlo do promene raspodele veličine čestica od monomodalne za komercijalni MgH_2 , do polimodalne kod svih sintetisanih $\text{MgH}_2\text{-NaNH}_2$ kompozita i to sa povećanom koncentracijom čestica od 1 do 10 μm . Sličan zaključak nameće i skenirajuća elektronska mikroskopija. Na osnovu SEM mikrografija uočena je nepravilna ljuspasta struktura čestica za čist nemleveni MgH_2 , dok je kod $\text{MgH}_2\text{-NaNH}_2$ sistema primećen sunderasti oblik čestica u rasponu od 1 do 100 μm .

Na osnovu analize termodesorpcionih spektara može se zaključiti da je desorpcija u kompozitima $\text{MgH}_2\text{-NaNH}_2$ kao i kod $\text{MgH}_2\text{-LiAlH}_4$ kontrolisana procesima nukleacije i rasta. Red reakcije ovih procesa je $n=4$. Kompoziti sa koncentracijom od 2 i 5% NaNH_2 , mleveni 15 minuta, imaju najmanju vrednost energije aktivacije: $E_a=182$ kJ/mol (2% NaNH_2) i $E_a=168$ kJ/mol (5% NaNH_2). Temperatura početka desorpcije se neznatno razlikuje u odnosu na čist mleveni MgH_2 .

7. LITERATURA

1. A. Züttel, A. Borgschulte, and L. Schlapbach, *Hydrogen as a Future Energy Carrier* (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2008).
2. A. Züttel, A. Remhof, A. Borgschulte, and O. Friedrichs, *Philos. Trans. R. Soc. A* **368**, 3329 (2010).
3. M. Hirscher, *Handbook of Hydrogen Storage* (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2010).
4. M. Dresselhaus, *Basic Research Needs for the Hydrogen Economy*, Second Ed. (U.S. Department of Energy, Washington, DC, 2004, 2003).
5. R. A. Varin, T. Czujko, and Z. S. Wronski, *Nanomaterials for Hydrogen Storage* (Springer Science+Business Media, New York, 2009), p. 338.
6. D. Chandra, J. Reilly, and R. Chellappa, *Jom* **58**, 26 (2006).
7. L. Schlapbach and A. Züttel, *Nature* **414**, 353 (2001).
8. A. Andreasen, *Predicting Formation Enthalpies of Metal Hydrides* (Risø National Laboratory, Copenhagen, 2004).
9. A. Andreasen, *Hydrogen Storage Materials with Focus on Main Group I-II Elements* (Risø National Laboratory, Roskilde, 2005).
10. R. B. Schwarz, *MRS Bull.* **24**, 40 (1999).
11. H. Okamoto, *Desk Handbook - Phase Diagrams for Binary Alloys*, Second Ed. (ASM International, Ohio, 1990).
12. T. Noritake, S. Towata, M. Aoki, Y. Seno, Y. Hirose, E. Nishibori, M. Takata, and M. Sakata, *J. Alloys Compd.* **356-357**, 84 (2003).
13. T. Noritake, M. Aoki, S. Towata, Y. Seno, Y. Hirose, E. Nishibori, M. Takata, and M. Sakata, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 2008 (2002).
14. J.-P. Bastide, B. Bonnetot, J.-M. Létoffé, and P. Claudy, *Mater. Res. Bull.* **15**, 1779 (1980).
15. R. A. Varin, T. Czujko, and Z. Wronski, *Nanotechnology* **17**, 3856 (2006).
16. Y. Kojima, Y. Kawai, and T. Haga, *J. Alloys Compd.* **424**, 294 (2006).
17. C. Suryanarayana, *Prog. Mater. Sci.* **46**, 1 (2001).

18. R. A. Varin, T. Czujko, C. Chiu, and Z. Wronski, *J. Alloys Compd.* **424**, 356 (2006).
19. H. Gasan, N. Aydinbeyli, O. N. Celik, and Y. M. Yaman, *J. Alloys Compd.* **487**, 724 (2009).
20. K. Aguey-Zinsou, J. Ares Fernandez, T. Klassen, and R. Bormann, *Int. J. Hydrogen Energy* **32**, 2400 (2007).
21. M. Baricco, M. W. Rahman, S. Livraghi, a. Castellero, S. Enzo, and E. Giamello, *J. Alloys Compd.* **536**, S216 (2012).
22. K. S. Jung, E. Y. Lee, and K. S. Lee, *J. Alloys Compd.* **421**, 179 (2006).
23. W. Oelerich, T. Klassen, and R. Bormann, *J. Alloys Compd.* **315**, 237 (2001).
24. W. Oelerich, T. Klassen, and R. Bormann, *J. Alloys Compd.* **322**, L5 (2001).
25. R. A. Varin, T. Czujko, E. B. Wasmund, and Z. S. Wronski, *J. Alloys Compd.* **446-447**, 63 (2007).
26. H. Gu, Y. Zhu, and L. Li, *Int. J. Hydrogen Energy* **34**, 1405 (2009).
27. S. Kurko, L. Matović, N. Novaković, B. Matović, Z. Jovanović, B. P. Mamula, and J. Grbović Novaković, *Int. J. Hydrogen Energy* **36**, 1184 (2011).
28. J. Grbovic Novakovic, L. Matovic, M. Drvendzija, N. Novakovic, D. Rajnovic, M. Siljegovic, Z. Kacarevic Popovic, S. Milovanovic, and N. Ivanovic, *Int. J. Hydrogen Energy* **33**, 1876 (2008).
29. L. Matović, N. Novaković, S. Kurko, M. Šiljegović, B. Matović, Z. Kačarević Popović, N. Romčević, N. Ivanović, and J. Grbović Novaković, *Int. J. Hydrogen Energy* **34**, 7275 (2009).
30. L. Matović, S. Kurko, Ž. Rašković-Lovre, R. Vujasin, I. Milanović, S. Milošević, and J. Grbović Novaković, *Int. J. Hydrogen Energy* **37**, 6727 (2012).
31. J. Grbović Novaković, S. Kurko, Ž. Rašković-Lovre, S. Milošević, I. Milanović, Z. Stojanović, R. Vujasin, and L. Matović, *Mater. Sci.* **19**, 134 (2013).
32. S. Kurko, L. Matović, R. Vujasin, I. Milanović, Ž. Rašković-Lovre, N. Ivanović, and J. Grbović Novaković, *Mater. Sci.* **19**, 349 (2013).
33. S. Kurko, I. Milanović, S. Milošević, Ž. Rašković-Lovre, J. F. Fernández, J. R. Ares Fernandez, L. Matović, and J. G. Novaković, *Int. J. Hydrogen Energy* **38**, 12199 (2013).
34. R. A. Varin, T. Czujko, Z. S. Wronski, and Z. Zaranski, *Can. Metall. Q.* **48**, 11 (2009).

35. R. Schulz, J. Huot, G. Liang, S. Boily, G. Lalande, M. . Denis, and J. . Dodelet, *Mater. Sci. Eng. A* **267**, 240 (1999).
36. R. Schulz, J. Huot, G. X. Liang, S. Boily, and A. Van Neste, in *Mater. Sci. Forum* (1999), pp. 615–622.
37. J. Huot, G. Liang, S. Boily, A. Van Neste, and R. Schulz, *J. Alloys Compd.* **293-295**, 495 (1999).
38. N. Hanada, T. Ichikawa, S.-I. Orimo, and H. Fujii, *J. Alloys Compd.* **366**, 269 (2004).
39. F. C. Gennari, F. J. Castro, and G. Urretavizcaya, *J. Alloys Compd.* **321**, 46 (2001).
40. G. Barkhordarian, T. Klassen, and R. Bormann, *Scr. Mater.* **49**, 213 (2003).
41. J.-L. Bobet, F. J. Castro, and B. Chevalier, *Scr. Mater.* **52**, 33 (2005).
42. Z. Dehouche, T. Klassen, W. Oelerich, J. Goyette, T. . Bose, and R. Schulz, *J. Alloys Compd.* **347**, 319 (2002).
43. K.-F. Aguey-Zinsou, T. Nicolaisen, J. R. Ares Fernandez, T. Klassen, and R. Bormann, *J. Alloys Compd.* **434-435**, 738 (2007).
44. O. Friedrichs, T. Klassen, J. Sanchez Lopez, R. Bormann, and A. Fernandez, *Scr. Mater.* **54**, 1293 (2006).
45. R. Gupta, F. Agresti, S. Lo Russo, a. Maddalena, P. Palade, and G. Principi, *J. Alloys Compd.* **450**, 310 (2008).
46. G. Barkhordarian, T. Klassen, and R. Bormann, *J. Alloys Compd.* **364**, 242 (2004).
47. G. Barkhordarian, T. Klassen, and R. Bormann, *J. Alloys Compd.* **407**, 249 (2006).
48. N. Hanada, T. Ichikawa, and H. Fujii, *J. Alloys Compd.* **446-447**, 67 (2007).
49. N. Hanada, T. Ichikawa, S. Hino, and H. Fujii, *J. Alloys Compd.* **420**, 46 (2006).
50. V. V. Bhat, A. Rougier, L. Aymard, G. A. Nazri, and J.-M. Tarascon, *J. Alloys Compd.* **460**, 507 (2008).
51. M. Song, S. Kwon, S. Hong, D. Mumm, and J. Bae, *Int. J. Hydrogen Energy* **31**, 2284 (2006).
52. M.-Y. Song, D. R. Mumm, S.-N. Kwon, S.-H. Hong, and J.-S. Bae, *J. Alloys Compd.* **416**, 239 (2006).

53. F. Leardini, J. R. Ares, J. Bodega, J. F. Fernández, I. J. Ferrer, and C. Sánchez, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 572 (2010).
54. A. Andreasen, T. Vegge, and A. S. Pedersen, *J. Phys. Chem. B* **109**, 3340 (2005).
55. G. Liang, J. Huot, S. Boily, A. Van Neste, and R. Schulz, *J. Alloys Compd.* **292**, 247 (1999).
56. R. Checchetto, G. Carotenuto, N. Bazzanella, and A. Miotello, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40**, 4043 (2007).
57. M. Polanski, J. Bystrzycki, and T. Plocinski, *Int. J. Hydrogen Energy* **33**, 1859 (2008).
58. I. E. Malka, T. Czujko, and J. Bystrzycki, *Int. J. Hydrogen Energy* **35**, 1706 (2010).
59. M. Tian and C. Shang, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **86**, 69 (2011).
60. J. H. Shin, G.-J. Lee, Y. W. Cho, and K. S. Lee, *Catal. Today* **146**, 209 (2009).
61. S. Kurko, Ž. Rašković, N. Novaković, B. P. Mamula, Z. Jovanović, Z. Baščarević, J. G. Novaković, and L. Matović, *Int. J. Hydrogen Energy* **36**, 549 (2011).
62. H. Imamura, S. Nakatomi, Y. Hashimoto, I. Kitazawa, Y. Sakata, H. Mae, and M. Fujimoto, *J. Alloys Compd.* **488**, 265 (2009).
63. V. D. Dobrovolsky, O. G. Ershova, and Y. M. Solonin, *J. Alloys Compd.* **509**, 614 (2011).
64. V. D. Dobrovolsky, O. G. Ershova, Y. M. Solonin, O. Y. Khyzhun, and V. Paul-Boncour, *J. Alloys Compd.* **465**, 177 (2008).
65. A. Ranjbar, Z. P. Guo, X. B. Yu, D. Attard, A. Calka, and H. K. Liu, *Int. J. Hydrogen Energy* **34**, 7263 (2009).
66. A. Ranjbar, Z. P. Guo, X. B. Yu, D. Wexler, A. Calka, C. J. Kim, and H. K. Liu, *Mater. Chem. Phys.* **114**, 168 (2009).
67. O. G. Ershova, V. D. Dobrovolsky, Y. M. Solonin, O. Y. Khyzhun, and A. Y. Koval, *J. Alloys Compd.* **464**, 212 (2008).
68. H. Gasan, O. N. Celik, N. Aydinbeyli, and Y. M. Yaman, *Int. J. Hydrogen Energy* **37**, 1912 (2012).
69. L.-P. Ma, P. Wang, and H.-M. Cheng, *Int. J. Hydrogen Energy* **35**, 3046 (2010).
70. R. A. Varin, T. Czujko, C. Chiu, R. Pulz, and Z. S. Wronski, *J. Alloys Compd.* **483**, 252 (2009).

71. A. Andreasen, T. Vegge, and A. S. Pedersen, *J. Solid State Chem.* **178**, 3672 (2005).
72. J.-W. Jang, J.-H. Shim, Y. W. Cho, and B.-J. Lee, *J. Alloys Compd.* **420**, 286 (2006).
73. A. Andreasen, *J. Alloys Compd.* **419**, 40 (2006).
74. M. Ismail, Y. Zhao, X. B. Yu, I. P. Nevirkovets, and S. X. Dou, *Int. J. Hydrogen Energy* **36**, 8327 (2011).
75. D. Blanchard, H. . Brinks, B. . Hauback, and P. Norby, *Mater. Sci. Eng. B* **108**, 54 (2004).
76. M. Resan, M. D. Hampton, J. K. Lomness, and D. K. Slattery, *Int. J. Hydrogen Energy* **30**, 1417 (2005).
77. Y. Kojima, Y. Kawai, M. Matsumoto, and T. Haga, *J. Alloys Compd.* **462**, 275 (2008).
78. V. P. Balema, V. K. Pecharsky, and K. W. Dennis, *J. Alloys Compd.* **313**, 69 (2000).
79. J. R. Ares, K.-F. Aguey-Zinsou, M. Porcu, J. M. Sykes, M. Dornheim, T. Klassen, and R. Bormann, *Mater. Res. Bull.* **43**, 1263 (2008).
80. Z. Xueping, X. Guo, M. Qiuhua, L. Shenglin, L. Tao, F. Xin, and Z. Jiaojiao, *J. Power Sources* **231**, 173 (2013).
81. A. Andreasen, *Int. J. Hydrogen Energy* **33**, 7489 (2008).
82. Y. Zhang, Q.-F. Tian, S.-S. Liu, and L.-X. Sun, *J. Power Sources* **185**, 1514 (2008).
83. S.-S. Liu, L.-X. Sun, F. Xu, J. Zhang, Z. Cao, and Y.-L. Liu, *Int. J. Hydrogen Energy* **36**, 11785 (2011).
84. T. Czujko, Z. Zaranski, I. E. Malka, and Z. Wronski, *J. Alloys Compd.* **509**, S604 (2011).
85. M. Ismail, Y. Zhao, X. B. Yu, and S. X. Dou, *RSC Adv.* **1**, 408 (2011).
86. A. W. Vittetoe, M. U. Niemann, S. S. Srinivasan, K. McGrath, A. Kumar, D. Y. Goswami, E. K. Stefanakos, and S. Thomas, *Int. J. Hydrogen Energy* **34**, 2333 (2009).
87. J. J. Vajo, F. Mertens, C. C. Ahn, R. C. Bowman, and B. Fultz, *J. Phys. Chem. B* **108**, 13977 (2004).
88. A. Zaluska, L. Zaluski, and J. O. Ström-Olsen, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **72**, 157 (2001).

89. H. Yabe and T. Kuji, *J. Alloys Compd.* **433**, 241 (2007).
90. Q. a. Zhang and H. Y. Wu, *Mater. Chem. Phys.* **94**, 69 (2005).
91. T. Ichikawa, N. Hanada, S. Isobe, H. Leng, and H. Fujii, *J. Phys. Chem. B* **108**, 7887 (2004).
92. T. Ichikawa, H. Y. Leng, S. Isobe, N. Hanada, and H. Fujii, *Recent Development on Hydrogen Storage Properties in metal–N–H Systems* (2006), pp. 126–131.
93. T. Ichikawa, N. Hanada, S. Isobe, H. Y. Leng, and H. Fujii, *J. Alloys Compd.* **404**, 435 (2005).
94. P. Chen, Z. Xiong, J. Luo, J. Lin, and K. L. Tan, *J. Phys. Chem. B* **107**, 10967 (2003).
95. P. Chen, Z. Xiong, J. Luo, J. Lin, and K. L. Tan, *Nature* **420**, 302 (2002).
96. H. Leng, T. Ichikawa, and S. Hino, *J. Phys. Chem. B* **108**, 8763 (2004).
97. T. Ichikawa, K. Tokoyoda, H. Leng, and H. Fujii, *J. Alloys Compd.* **400**, 245 (2005).
98. W. Lohstroh and M. Fichtner, *J. Alloys Compd.* **446**, 332 (2007).
99. Y. Chen, C.-Z. Wu, P. Wang, and H.-M. Cheng, *Int. J. Hydrogen Energy* **31**, 1236 (2006).
100. S. Barison, F. Agresti, S. Lo Russo, A. Maddalena, P. Palade, G. Principi, and G. Torzo, *J. Alloys Compd.* **459**, 343 (2008).
101. M. Aoki, T. Noritake, G. Kitahara, Y. Nakamori, S. Towata, and S. Orimo, *J. Alloys Compd.* **428**, 307 (2007).
102. O. Dolotko, N. Paulson, and V. K. Pecharsky, *Int. J. Hydrogen Energy* **35**, 4562 (2010).
103. H. Y. Leng, T. Ichikawa, S. Hino, N. Hanada, S. Isobe, and H. Fujii, *J. Power Sources* **156**, 166 (2006).
104. D. A. Sheppard, M. Praskevicius, and C. E. Buckley, *J. Phys. Chem. C* **115**, 8407 (2011).
105. N. K. Singh, T. Kobayashi, O. Dolotko, J. W. Wiench, M. Pruski, and V. K. Pecharsky, *J. Alloys Compd.* **513**, 324 (2012).
106. H. Y. Leng, T. Ichikawa, S. Isobe, S. Hino, N. Hanada, and H. Fujii, *J. Alloys Compd.* **404**, 443 (2005).

107. M. Aoki, T. Noritake, Y. Nakamori, S. Towata, and S. Orimo, *J. Alloys Compd.* **446**, 328 (2007).
108. J. Hu, Z. Xiong, G. Wu, P. Chen, K. Murata, and K. Sakata, *Effects of Ball-Milling Conditions on Dehydrogenation of Mg(NH₂)₂-MgH₂* (2006), pp. 120–125.
109. W. Luo, *J. Alloys Compd.* **381**, 284 (2004).
110. Z. Xiong, J. Hu, G. Wu, and P. Chen, *J. Alloys Compd.* **395**, 209 (2005).
111. Y. Liu, K. Zhong, M. Gao, J. Wang, H. Pan, and Q. Wang, *Chem. Mater.* **2**, 3521 (2008).
112. C. Liang, Y. Liu, K. Luo, B. Li, M. Gao, H. Pan, and Q. Wang, *Chemistry* **16**, 693 (2010).
113. K. Ikeda, Y. Nakamori, and S. Orimo, *Acta Mater.* **53**, 3453 (2005).
114. O. Dolotko, H. Zhang, S. Li, P. Jena, and V. Pecharsky, *J. Alloys Compd.* **506**, 224 (2010).
115. R. Shahi, T. Yadav, M. Shaz, and O. Srivastava, *Int. J. Hydrogen Energy* **33**, 6188 (2008).
116. R. Chen, X. Wang, L. Xu, L. Chen, S. Li, and C. Chen, *Mater. Chem. Phys.* **124**, 83 (2010).
117. Z. Xiong, G. Wu, J. Hu, and P. Chen, *J. Alloys Compd.* **441**, 152 (2007).
118. D. Brandon and W. Kaplan, *Microstructural Characterization of Materials*, Second Ed. (John Wiley & Sons Ltd, The Atrium, West Sussex PO19 8SQ, England, Chichester, 2008), p. 554.
119. Z. Zhang, F. Zhou, E. J. Lavernia, and I. I. E. Procedures, *Metall. Mater. Trans. A* **34**, 1349 (2003).
120. Z. Stojanović and S. Marković, *Tech. Mater.* **21**, 11 (2012).
121. G. Mie, *Ann. Phys.* **330**, 378 (1908).
122. R. Checchetto, G. Trettel, and A. Miotello, *Meas. Sci. Technol.* **15**, 127 (2004).
123. M. E. Brown, D. Dollimore, and A. K. Galwey, *Reactions in the Solid State*, Comprehens (Elsevier, Amsterdam, 1980).
124. T. Jensen, A. Andreasen, T. Vegge, J. Andreasen, K. Stahl, A. Pedersen, M. Nielsen, and A. Molenbroek, *Int. J. Hydrogen Energy* **31**, 2052 (2006).

125. J. E. House, *Principles of Chemical Kinetics*, Second Ed. (Elsevier Inc., 2007).
126. A. W. Coats and J. P. Redfern, *Nature* **201**, 68 (1964).
127. D. A. Porter and K. E. Easterling, *Phase Transformations in Metals and Alloys, Third Edition (Revised Reprint)* (CRC Press, 1992), p. 528.
128. H. Kissinger, *Anal. Chem.* **29**, 1702 (1957).
129. M. H. Mintz and Y. Zeiri, *J. Alloys Compd.* **216**, 159 (1995).
130. K. F. Kelton, *Mater. Sci. Eng. A* **226-228**, 142 (1997).
131. N. Bazzanella, R. Checchetto, and A. Miotello, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 5212 (2004).
132. G. Liang, J. Huot, S. Boily, A. Van Neste, and R. Schulz, *J. Alloys Compd.* **291**, 295 (1999).
133. F. G. Ellinger, C. E. Holley, B. B. McInter, D. Pavone, R. M. Potter, E. Staritzky, and W. H. Zachariasen, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 2647 (1955).
134. W. H. Zachariasen, C. E. Holley, and J. F. Stamper, *Acta Crystallogr.* **16**, 352 (1963).
135. A. Borgschulte, U. Bösenberg, G. Barkhordarian, M. Dornheim, and R. Bormann, *Catal. Today* **120**, 262 (2007).
136. A. Montone, J. Grbović Novaković, L. Stamenković, L. Pasquini, A. L. Fiorini, E. Bonetti, and M. Vittori Antisari, in *Mater. Sci. Forum* (2006), pp. 79–84.
137. P. Selvam, B. Viswanathan, C. Swamy, and V. Srinivasan, *Int. J. Hydrogen Energy* **11**, 169 (1986).
138. A. Bassetti, E. Bonetti, L. Pasquini, A. Montone, J. Grbovic, and M. Vittori Antisari, *Eur. Phys. J. B* **43**, 19 (2005).
139. F. Tonus, V. Fuster, G. Urretavizcaya, F. J. Castro, and J.-L. Bobet, *Int. J. Hydrogen Energy* **34**, 3404 (2009).
140. R. A. Varin, M. Jang, T. Czujko, and Z. S. Wronski, *J. Alloys Compd.* **493**, L29 (2010).
141. T. Kelkar and S. Pal, *J. Mater. Chem.* **19**, 4348 (2009).
142. A. J. Du, S. C. Smith, X. D. Yao, and G. Q. Lu, *Surf. Sci.* **600**, 1854 (2006).
143. N. Hanada, T. Ichikawa, and H. Fujii, *J. Phys. Chem. B* **109**, 7188 (2005).

144. J. F. Fernández and C. R. Sánchez, *J. Alloys Compd.* **340**, 189 (2002).
145. R. A. Varin, C. Chiu, T. Czujko, and Z. Wronski, *Nanotechnology* **16**, 2261 (2005).
146. R. A. Varin, C. Chiu, T. Czujko, and Z. Wronski, *J. Alloys Compd.* **439**, 302 (2007).
147. J.-C. Crivello, T. Nobuki, and T. Kuji, *Int. J. Hydrogen Energy* **34**, 1937 (2009).
148. J.-C. Crivello, T. Nobuki, S. Kato, M. Abe, and T. Kuji, *J. Alloys Compd.* **446-447**, 157 (2007).
149. S. Milošević, I. Milanović, B. Paskaš Mamula, A. Đukić, D. Rajnović, L. Pasquini, and J. Grbović Novaković, *Int. J. Hydrogen Energy* **38**, 12223 (2013).

8. PRILOG

Objavljeni naučni radovi i saopštenja iz doktorske disertacije

Rad u vrhunskom međunarodnom časopisu M₂₁

1. **Igor Milanović**, Sanja Milošević, Ljiljana Matović, Radojka Vujasin, Nikola Novaković, Riccardo Checchetto, Jasmina Grbović Novaković, **Hydrogen desorption properties of MgH₂/LiAlH₄ composites**, *International Journal of Hydrogen Energy* 38 (2013) 12152-12158.
2. **Igor Milanović**, Sanja Milošević, Željka Rašković-Lovre, Nikola Novaković, Radojka Vujasin, Ljiljana Matović, Jose Francisco Fernández, Carlos Sánchez, Jasmina Grbović Novaković, **Microstructure and hydrogen storage properties of MgH₂-TiB₂-SiC composites**, *Ceramics International* 39 (4) (2013) 4399-4405.
3. Sanja Milošević, **Igor Milanović**, Bojana Paskaš Mamula, Anđelka Đukić, Dragan Rajnović, Luca Pasquini, Jasmina Grbović Novaković, **Hydrogen desorption properties of MgH₂ catalysed with NaNH₂**, *International Journal of Hydrogen Energy* 38 (2013) 12223-12229.

Saopštenja na međunarodnim skupovima štampana u celini M₃₃

1. S. Milošević, Ž. Rašković-Lovre, **I. Milanović**, S. Kurko, R. Vujasin, Z. Baščarević, Lj. Matović, J. Grbović Novaković, **Microstructure and hydrogen storage properties of MgH₂-TiB₂ composites**, Proceedings of 10th Multinational Cogress of Microscopy, Urbino 4-9.09.2011, Italy, pg.495.
2. Ž. Rašković-Lovre, S. Milošević, **I. Milanović**, S. Kurko, R. Vujasin, Z. Baščarević, J. Grbović Novaković, Lj. Matović, **Microstructure and hydrogen storage properties of MgH₂-TiB₂-SiC composites**, Proceedings of 10th Multinational Cogress of Microscopy, Urbino 4-9.09.2011, Italy, pg.507.

Saopštenja na međunarodnim skupovima štampana u izvodu M₃₄

1. **Igor Milanović**, Radojka Vujasin, Ljiljana Matović, Anđelka Đukić, Bojana Paskaš Mamula, Jasmina Grbović Novaković, Nikola Novaković, **Hydrogen storage of MgH₂ based hydrides doped with SiC, TiB and LiAlH₄**, 1st Workshop on Materials Science for Energy Related Applications, Belgrade, 26-27 September 2014, pg. 58-60.
2. **Igor Milanović**, Sanja Milošević, Ljiljana Matović, Radojka Vujasin, Nikola Novaković, Riccardo Checchetto, Jasmina Grbović Novaković, **Hydrogen desorption properties of MgH₂/LiAlH₄ composites**, Joint event of the 11th Young Researchers' Conference: Materials Science and Engineering and the 1st European Early Stage Researchers' Conference on Hydrogen Storage, Belgrade, Serbia, 3-5 December 2012, pg. 150.
3. Sanja Milošević, **Igor Milanović**, Bojana Paskaš Mamula, Anđelka Đukić, Ljiljana Matović, Jasmina Grbović Novaković, Luca Pasquini, **Desorption properties of MgH₂ destabilized with NaNH₂ catalyst**, Joint event of the 11th Young Researchers' Conference: Materials Science and Engineering and the 1st European Early Stage Researchers' Conference on Hydrogen Storage, Belgrade, Serbia, 3-5 December 2012, pg. 160.
4. S. Milošević, Ž. Rašković-Lovre, **I. Milanović**, A.Đukić, R. Vujasin, Lj. Matović, J. Grbović Novaković, **Kinetic investigation of hydrogen storage properties of MgH₂-TiB₂ composite**, Euro-mediterranean Hydrogen Technologies Conference 2012 (EMHyTeC 2012), Hammamet, Tunisia, 11-14 Septembar 2012, pg. 153-155.
5. **I. Milanović**, R. Vujasin, S. Milošević, Ž. Rašković-Lovre, S. Kurko, Lj. Matović, J. Grbović Novaković, **Mechanical synthesis of magnesium based nanocomposites**, Thirteenth Annual Conference YUCOMAT 2011 Herceg Novi, September 5-9, 2011, Montenegro, pg. 150.

6. **I. Milanović**, R. Vujasin, S. Milošević, Ž. Rašković-Lovre, S. Kurko, Lj. Matović, J. Grbović Novaković, **Mechanochemical synthesis of MgH₂-TiB₂ composites for hydrogen storage**, VII International Conference on Mechanochemistry and Mechanical Alloying INCOME 2011, Herceg Novi, August 31-September 3, 2011, pg. 57.
7. **I. Milanović**, R. Vujasin, S. Milošević, Ž. Rašković-Lovre, S. Kurko, Lj. Matović, J. Grbović Novaković, A. Aurora, A. Montone, **Mechanical milling of magnesium based composites for hydrogen storage**, VII International Conference on Mechanochemistry and Mechanical Alloying INCOME 2011, Herceg Novi, August 31-September 3, 2011, pg. 76.

9. BIOGRAFIJA AUTORA

Igor V. Milanović je rođen 29. septembra 1987. godine u Vršcu. Osnovnu i Srednju Hemijsku Školu završio je takođe u Vršcu.

Fakultet za fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu, upisao je 2006. godine. Diplomirao je 2010. godine sa prosečnom ocenom 9,57 (devet i 57/100). Naziv teme njegovog završnog rada bio je: „Redukcija kiseonika na anodno nanešenom filmu TiO_2 – uticaj debljine filma“. Od 2010. do 2011. godine na istom fakultetu pohađao je master studije koje je završio sa prosečnom ocenom 9,80 (devet i 80/100). Naziv teme master rada bio je: „Teorijska studija uticaja površinskih efekata na kinetiku desorpcije vodonika iz MgH_2 “.

U toku 2011. godine upisao je doktorske studije na Fakultetu za fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu. Iste godine je zaposlen u Institutu za nuklearne nauke „Vinča“ u Laboratoriji za materijale. U okviru COST projekta vezanog za vodoničnu energiju, dva puta po mesec dana je boravio u inostranstvu: na odseku za fiziku pri Univerzitetu u Trentu, (Trento, Italija) i Litvanskom institutu za energiju (Kaunas, Litvanija). Autor je više radova objavljenih u istaknutim međunarodnim časopisima i na domaćim i međunarodnim konferencijama. Organizator je međunarodne konferencije „The 1st European Early Stage Researcher’s Conference on Hydrogen Storage“.

Tokom 2011. godine je nagrađen specijalnim priznanjem Srpskog hemijskog društva za rezultate postignute tokom studiranja.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани Игор Милановић

број индекса 312/11

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Синтеза и карактеризација комплексних и металних хидрида за примену у водоничној енергетици

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, 06.04.2015.

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Игор Милановић

Број индекса 312/11

Студијски програм докторских студија физичке хемије (академских)

Наслов рада Синтеза и карактеризација комплексних и металних хидрида за примену у водоничној енергетици

Ментор доцент др Игор Пашти

Потписани Игор Милановић

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанда

У Београду, 06.04.2015.

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Синтеза и карактеризација комплексних и металних хидрида за примену у водоничној енергетици која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

Потпис докторанда

У Београду, 06.04.2015.
