

UNIVERZITET U BEOGRADU
FAKULTET ZA FIZIČKU HEMIJU

Sandra V. Kurko

**UTICAJ MODIFIKACIJE STRUKTURE
MgH₂ BOROM NA PROCES
DEHIDRIRANJA**

doktorska disertacija

Beograd, 2015

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

Sandra V. Kurko

**INFLUENCE OF BORON INDUCED
MODIFICATION IN MgH₂ STRUCTURE
ON DEHYDROGENATION PROCESS**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2015

Mentori:

Dr Slavko Mentus, redovni profesor, dopisni član SANU

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, dopisni član SANU

Univerzitet u Beogradu - Fakultet za fizičku hemiju

Dr Jasmina Grbović Novaković, naučni savetnik

Univerzitet u Beogradu - Institut za nuklearne nauke „Vinča“

Dr Nikola Cvjetičanin, redovni profesor

Univerzitet u Beogradu - Fakultet za fizičku hemiju

Dr Igor Pašti, docent

Univerzitet u Beogradu - Fakultet za fizičku hemiju

Dr Nikola Novaković, naučni saradnik

Univerzitet u Beogradu - Institut za nuklearne nauke „Vinča“

Datum odbrane

Naslov disertacije:

Uticaj modifikacije strukture MgH₂ borom na proces dehidriranja

Rezime:

Cilj ove doktorske disertacije je ispitati kakav uticaj ima modifikacija strukture MgH₂ borom na proces dehidriranja. U prvom delu teze rađeni su proračuni na bazi teorije funkcionala gustine naelektrisanja (DFT od *Density Functional Theory*) u kojima su simulirane strukture MgH₂ sa različitim procentom dodatog bora, kao i proračuni u kojima je simulirana (110) površina MgH₂ bez i sa dodatkom bora. Praćen je uticaj koncentracije bora na stabilnost dopiranog jedinjenja i njegove elektronske osobine. Ispitane su interakcije atoma u dopiranom sistemu u odnosu na nedopiran hidrid i kako one utiču na difuziju vodonika odnosno vakancija u njemu. Ispitana je i zavisnost desorpcionih energija vodonika u funkciji zasićenosti i konfiguracije površine i dubine desorbovanih atoma u odnosu na površinu hidrida. Pronalaženjem putanje minimalne energije metodom napregnute elastične trake (NEB od *Nudged Elastic Band*) su određene aktivacione energije za proces desorpcije molekula vodonika iz dve različite konfiguracije sa dopirane i nedopirane (110) površine MgH₂ i difuziju vakancija u zapremini hidrida. U drugom delu teze uticaj koji bor ima na dehidriranje MgH₂ ispitivan je eksperimentalno, na uzorcima hidrida koji su bombardovani jonima B³⁺ energije 45 keV i fluenci 10¹², 10¹⁵ i 10¹⁶ jona/cm². Metodama rendgenostrukturne analize (XRD), laserske metode za određivanje raspodele veličine čestica (PSD) i skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM) određene su morfologija i mikrostruktura početnog i bombardovanih uzoraka. Proces dehidriranja praćen je temperaturno programiranom desorpcijom (TPD).

Iz rezultata DFT proračuna je dobijeno da je moguće stabilno jedinjenje sa najmanjom ispitivanom koncentracijom bora, hemijske formule Mg₁₅BH₃₂ u kome je 6,25 % atoma Mg supstituisano atomima bora. Sa porastom koncentracije bora menjaju se elektroprovodne osobine MgH₂ koji iz izolatora, preko poluprovodnika postaje provodnik. Energija potrebna za formiranje vakancije je manja u dopiranom sistemu kao i energija aktivacije za njenu difuziju i raste sa približavanjem boru. Energija potrebna za desorpciju vodonika sa površine zavisi kako od njene zasićenosti tako i od konfiguracije desorbovanih atoma. U nedopiranom hidridu je najveća energija od 3,84 eV potrebna za desorpciju prvog atoma, odnosno pri potpunoj pokrivenosti površine vodonikom, dok je

kod dopiranog hidrida ova energija niža za 0,67 eV. U oba ispitivana sistema energija potrebna za desorpciju pri manjim pokrivenostima površine zavisi od konfiguracije desorbovanih atoma. Energije aktivacije za desorpciju molekula vodonika sa (110) površi MgH₂ zavisi od konfiguracije desorbovanih atoma i u dopiranom sistemu je nešto niža ukoliko su desorbovani atomi dalji od bora.

Prilikom bombardovanja MgH₂ jonima B³⁺ energije 45 keV dolazi do deponovanja atoma bora u površinskom sloju hidrida i do stvaranja 288 vakancija po jednom upadnom jonu. Usled velike koncentracije defekata u bombardovanim uzorcima u kontaktu sa vlagom iz vazduha dolazi do brzog nastajanja Mg(OH)₂. Jonsko bombardovanje dovodi do značajnog smanjenja veličine čestica i aglomerata, dok je veličina kristalita neznatno smanjena. Takođe dolazi do delimične amorfizacije hidrida. Temperatura desorpcije vodonika je u netretiranom MgH₂ 706 K, dok u bombardovanim uzorcima ima vrednost od oko 680 K i ne pokazuje zavisnost od primenjene fluence. Međutim prividna energija aktivacije pokazuje zavisnost od primenjene fluence jona, pa se sa vrednosti od 372 kJ/mol H₂ u netretiranom MgH₂ smanjuje na 283 kJ/mol H₂ pri fluenci od 10¹² jona/cm² i 172 kJ/mol H₂ pri fluenci od 10¹⁵ jona/cm². Međutim, pri najvećoj primenjenoj fluenci jona od 10¹⁶ jona/cm², dolazi do ponovne pasivacije hidrida, pa su prividna energija aktivacije za desorpciju vodonika od 373 kJ/mol H₂ i reakcioni mehanizam slični netretiranom hidridu. Proces desorpcije je kako u nebombardovanom tako i u bombardovanim uzorcima najbolje opisan kinetičkim modelom Avrami-Erofejeva (*Avrami-Erofeev*). Međutim u nebombardovanom i MgH₂ bombardovanom jonima fluence 10¹⁶ jona/cm² Avramijev parametar n iznosi 3, dok je u hidridu bombardovanom jonima fluence 10¹² i 10¹⁵ jona/cm² njegova vrednost 4.

Ključne reči: skladištnje vodonika, DFT, bor, jonsko bombardovanje, temperatura desorpcije, mehanizam desorpcije, magnezijum hidrid

Naučna oblast: Fizička hemija

Uža naučna oblast: Fizička hemija materijala

UDK:

Title:

Influence of boron induced modification in MgH₂ structure on dehydrogenation process

Abstract:

The goal of doctoral dissertation was to investigate the influence of MgH₂ structure modification with boron on its dehydrogenation process. In the first part of the thesis were done density functional theory (DFT) simulations of bulk MgH₂ structures with different amounts of boron and slab calculations of clean and boron doped (110) MgH₂ surface. The influence of boron concentration on structure stability and its electronic properties was investigated. Atomic interactions in doped and undoped system and its influence on hydrogen and vacancy diffusion were also investigated. Hydrogen desorption energies from (110) surface and its dependence on the surface configuration and saturation were calculated. It was also calculated dependence of hydrogen desorption energy on its distance from the surface. Nudged elastic band (NEB) method was used to obtain hydrogen molecule desorption activation energies from boron doped and undoped (110) MgH₂ surface in two different hydrogen atoms arrangements. Activation energies for vacancy diffusion in doped and undoped MgH₂ bulk were also determined with this method.

In the second part of the thesis, the influence of boron on MgH₂ dehydrogenation process was investigated experimentally on MgH₂ sample irradiated with 45 keV B³⁺ ions, with ions fluencies of 10¹², 10¹⁵ i 10¹⁶ ion/cm². Hydrides morphology and microstructure were obtained using x-ray diffraction analysis (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and laser diffraction method for particle size distribution (PSD). Dehydrogenation process was followed by temperature programmed desorption (TPD).

From the results of DFT calculations was concluded that if the lowest boron concentration was added (6,25 at.% of Mg substituted with B), a stable compound with chemical formula Mg₁₅BH₃₂ was possible. Electrical conductivity of doped systems depends on boron concentration, changing from insulating through semiconducting to conducting with the increase of boron quantity. Vacancy formation energy and the activation energy for diffusion are lower in doped system and both decline with increasing distance from boron. Surface hydrogen desorption energy depends on its saturation but also on arrangement of desorbed atoms. In undoped hydride this energy is the largest for

fully occupied surface, while in doped system it is 0,67 eV smaller. In both systems, desorption energy for incompletely occupied surface strongly depends on desorbed atoms configuration and have irregular trend. Activation energy for hydrogen molecule desorption from (110) MgH₂ surface depends also on desorbed atom configuration and in doped system is slightly smaller than in undoped if desorbed atoms are farther from introduced boron.

Ion irradiation introduces boron in the subsurface layer of MgH₂ and also produces 288 vacancies per boron ion. In contact with air moisture due to high defect concentration in irradiated samples, Mg(OH)₂ produces very fast. Ion irradiation leads to single and agglomerated particle size decrease, but small reduction of MgH₂ crystallite size. It also causes partial hydride amorphisation. Hydrogen desorption temperature decreases from 706 K for unmodified MgH₂ to 676 K for boron doped system. It has been shown that quantity of added defects has no effect on desorption temperature. On the other hand, the apparent activation energy for hydrogen desorption noticeable decrease with increase of ion fluence and has values of 372 kJ/mol H₂ in untreated MgH₂, and 283 and 172 kJ/mol H₂ in MgH₂ irradiated with ion fluence 10¹² and 10¹⁵ ion/cm², respectively. However, if the ion fluence is too high (10¹⁶ ion/cm²) the apparent activation energy and the reaction mechanism are similar to untreated hydride due to easy passivation of highly defect structure. For all samples hydrogen desorption process is best described with Avrami-Erofeev reaction model with Avrami parameter $n = 3$ in untreated and MgH₂ irradiated with 10¹⁶ ion/cm² fluence of boron ions and $n = 4$ for lower ions fluencies.

Key words: hydrogen storage, DFT, boron, ion irradiation, desorption temperature, desorption mechanism, magnesium hydride

Scientific field: Physical chemistry

Field of research: Physical chemistry of materials

UDC:

Sadržaj:

1. Uvod	1
1.1. Vodonik i konverzija energije	1
1.1.1. Skladištenje vodonika	4
1.2. Skladištenje vodonika u magnezijum hidridu	8
1.2.1. Mehanizam formiranja MgH ₂	8
1.2.2. Kristalna struktura i priroda hemijske veze u magnezijum hidridu	12
1.3. Pregled literature o strukturnoj destabilizaciji MgH ₂ kroz eksperiment i teoriju	16
1.3.1. Ab initio proračuni i destabilizacija MgH ₂	19
1.3.2. Strukturna destabilizacija kristalne rešetke MgH ₂ mehaničkim mlevenjem	24
1.3.3. Destabilizacija kristalne rešetke MgH ₂ jonskim bombardovanjem	31
2. Cilj rada	35
3. Teorijsko - eksperimentalni deo	37
3.1. Teorijske osnove i detalji DFT proračuna	37
3.1.1. Born-Openhajmerova (<i>Born-Oppenheimer</i>) aproksimacija	38
3.1.2. Hartree-Fokova (<i>Hartree-Fock</i>) aproksimacija	39
3.1.3. Teorija funkcionala gustine (<i>Density Functional Theory</i>)	40
3.1.3.1. Kon-Šamove (<i>Kohn-Sham</i>) jednačine	41
3.1.3.2. Izmensko-korelacioni funkcional	43
3.1.3.3. Bazisi, ravanski talasi i pseudopotencijali	45
3.1.4. Teorijske osnove topološke analize gustine naelektrisanja	46
3.1.5. NEB (<i>Nudged Elastic Band</i>) metod	48
3.1.6. Detalji proračuna	51
3.1.6.1. Zapreminski proračuni	52
3.1.6.2. Proračuni površina	53
3.1.6.3. Baderova (<i>Bader</i>) analiza	54
3.1.6.4. NEB proračuni	54

3.2. Eksperimentalne metode	55
3.2.1. Jonski izvor FAMA u Institutu za nuklearne nauke „Vinča”	55
3.2.2. SRIM proračuni	57
3.2.3. Rendgenostrukturna analiza (XRD)	58
3.2.4. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)	62
3.2.5. Metoda laserske difrakcije za određivanje raspodele veličine čestica (PSD)	63
3.2.6. Temperaturno programirana desorpcija (TPD)	65
4. Rezultati i diskusija	69
4.1. DFT proračuni	69
4.1.1. Zapreminski proračuni	69
4.1.1.1. Računanje elektronske strukture	69
4.1.1.2. Formiranje i difuzija vodoničnih vakancija	77
4.1.2. Proračuni površina	83
4.1.2.1. Desorpcija vodonika sa (110) površi MgH_2 i MgH_2 dopiranog borom	88
4.1.2.1.1. NEB proračuni desorpcije vodonika sa (110) površi MgH_2 i MgH_2 dopiranog borom	95
4.2. Promene u desorpcionim osobinama MgH_2 nastale bombardovanjem jona bora	100
4.2.1. Interakcija jona bora sa kristalnom rešetkom MgH_2	100
4.2.2. Uticaj jona bora na strukturu i morfologiju MgH_2	102
4.2.3. Uticaj jona bora na proces desorpcije vodonika iz MgH_2	107
5. Zaključak	117
5.1. DFT proračuni	117
5.1.1. Uticaj bora na elektronsku strukturu i stabilnost MgH_2 u zavisnosti od koncentracije	117
5.1.2. Formiranje i difuzija vodoničnih vakancija	118
5.1.3. Desorpcija vodonika sa površine MgH_2	118
5.2. Jonsko bombardovanje	120

6. Literatura	123
7. Prilog	i
8. Biografija autora	iv

PREDGOVOR

Vodonik je jedan od najobilnijih elemenata na Zemlji i zbog sposobnosti da u reakciji sa kiseonikom oslobađa energiju, bilo direktnim sagorevanjem u toplotnim mašinama ili u elektrohemijskoj reakciji u gorivnim ćelijama, smatra se razumnom zamenom za fosilna goriva. Upotreba vodonika kao energijskog vektora je ekološki prihvatljiva što je danas svetski prioritet. On se međutim u prirodi nalazi u vezanom stanju, bilo u vodi ili organskim jedinjenjima, pa je neophodno razviti hemijski i ekonomski efikasan način dobijanja, odnosno proizvodnje vodonika. Da bi vodonik ušao u širu primenu kao gorivo, takođe je potrebno razviti i siguran i efikasan način za njegovo skladištenje i transport.

Skladištenje vodonika u njegovom elementarnom stanju bilo u gasnom ili tečnom obliku je nebezbedno, skupo, a gustina energije od 4,4 MJ/l za gas pod pritiskom od 700 bara i 8 MJ/l za tečnost na temperaturi od 21 K je manja nego kod fosilnih goriva. Veća gustina energije se može postići ako se vodonik skladišti u čvstim materijalima. Vodonik se tako može čuvati adsorbovan na površini nekog poroznog materijala velike specifične površine, apsorbovan unutar metala ili intermetalika, ili hemijski vezan u raznim metalnim ili kompleksnim hidridima. Da bi gustina energije kod ovakvog načina čuvanja bila što veća, najpogodniji su materijali koji se sastoje iz lakih elemenata, pa su se tako izdvojili hidridi lakih metala kao što je MgH_2 i kompleksni hidridi kao što su borati, alanati, amidi i imidi kalijuma, natrijuma, litijuma i magnezijuma. Ova jedinjenja imaju jako veliki kapacitet skladištenja vodonika, koji kod $LiBH_4$ iznosi 18 mas.%. Mana ovih jedinjenja je relativno jaka hemijska veza sa vodonikom, što dovodi do spore kinetike i visoke temperature dehidriranja. Međutim, veliki broj destabilizacionih metoda koje se razvijaju i druge povoljne karakteristike ovih materijala, kao što je već pomenut visok kapacitet skladištenja, ali i cena razlog su što se oni smatraju jako povoljnim kandidatima za skladištenje vodonika i što se i dalje intenzivno proučavaju i usavršavaju.

Najjednostavniji laki hidrid je MgH_2 sa gravimetrijskim kapacitetom skladištenja vodonika od 7,6 mas.%, reverzibilnim procesom hidriranja i dehidriranja i niskom cenom. Parametri hidrida koji imaju uticaj na njegovo dehidriranje su pre svega strukturne i morfološke prirode: stanje površine, veličina čestica i kristalita uzorka, parametri kristalne rešetke, fazni sastav, nesavršenosti kristalne rešetke izražene kroz prisustvo

nečistoća i defekata. Samim tim njihova promena dovodi i do promena u reakciji dehidriranja MgH_2 .

Sistematsko ispitivanje uticaja određene promene uključuje kako eksperimentalne metode modifikacije i analize uzoraka, tako i njihove teorijske simulacije. Jedna od najčešće korišćenih teorijskih metoda za ispitivanje materijala jesu kvantno-mehanički proračuni, a posebno teorija funkcionala gustine (DFT). Na ovaj način se mogu dobiti podaci vezani za prirodu i jačinu interakcije među komponentama sistema, njegova elektronska stanja, entalpije formiranja, energije potrebne za određene transformacije, a mogu se simulirati i realni i imaginarni sistemi i odrediti njihova stabilnost.

S druge strane, kao efikasne metode modifikacije MgH_2 kojima uglavnom dolazi i do njegove strukturne destabilizacije, a koje su dovele do poboljšanja kinetike i sniženja temperature desorpcije vodonika su uvođenje nečistoća, katalizatora, defekata, naprezanje kristalne rešetke itd. mehaničkim mlevenjem i jonskim bombardovanjem. Jonsko bombardovanje se pokazalo kao dobra metoda lokalizovane implantacije nečistoća odnosno dopanata i posredno stvaranja velike koncentracije defekata (vakancija, dislokacija i mikro-promena). Dubina na kojoj dolazi do modifikacije materijala definisana je vrstom upadnog jona i njegovom energijom, a najčešće se indukuju promene u površinskom sloju.

Predmet ove teze je ispitivanje promena u strukturi kristalne rešetke MgH_2 uvođenjem jona bora, karakterizacija nastalih promena i ispitivanje uticaja koji one imaju na proces desorpcije vodonika iz MgH_2 . Uticaj bora je teorijski ispitivan kvantno-mehaničkim proračunima DFT metodom. Modifikacija materijala je izvršena jonskim snopom B^{3+} jona energije 45 keV, različitih fluenci. Tako uvedene promene praćene su sa nekoliko eksperimentalnih tehnika (videti dalje u tekstu).

U uvodnom poglavlju teze predstavljene su osnove vodonične energetike kao i različiti načini skladištenja vodonika i njihove karakteristike. Prezentovana su različita fizičko-hemijska svojstva MgH_2 važna za njegovu primenu kao materijala za skladištenje vodonika kao što su kristalna struktura, priroda veze, mehanizam njegovog građenja i razgradnje, termodinamičke i kinetičke osobine navedene u literaturi. Dat je i pregled literature vezan za DFT proračune MgH_2 i MgH_2 dopiranog različitim elementima. Takođe su predstavljeni do sada postignuti eksperimentalni rezultati modifikacije MgH_2

destabilizacijom kristalne strukture mehaničkim mlevenjem bez i sa aditivima i jonskim bombardovanjem.

Teorijsko-eksperimentalni deo je podeljen na dve celine. U prvom delu su opisane osnovne DFT metode, topološke analize gustine naelektrisanja i NEB metode i dati detalji proračuna. Drugi deo se odnosi na opis eksperimentalnih metoda korišćenih za modifikaciju i analizu materijala u ovom radu i uslove merenja. Modifikacija materijala urađena je pomoću jonskog bombardovanja, a interakcija upadnog jona sa materijom procenjena SRIM proračunima. Strukturna karakterizacija urađena je pomoću rendgenostrukturne analize (XRD), skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM) i laserske metode za određivanje raspodele veličine čestica (PSD), dok je za praćenje procesa dehidriranja korišćena temperaturno programirana desorpcija (TPD).

Rezultati i diskusija su takođe podeljeni u dva dela. U prvom delu su obrađeni rezultati DFT proračuna MgH_2 i MgH_2 modifikovanog uvođenjem bora u njegovu strukturu. Urađeni su proračuni elektronske strukture zapremine hidrida, odnosno proračuni kojima je simulirana unutrašnjost faze MgH_2 dok je bor uveden supstitucijom Mg u različitim koncentracijama. Zasebno su izvedeni proračuni elektronske strukture površine u kojima je simulirana (110) ravan MgH_2 , a bor uveden u drugom atomskom sloju (prvom koji sadrži atome Mg). U zapreminskim proračunima ispitivana je termodinamička stabilnost MgH_2 dopiranog različitim koncentracijama bora i difuzija vodonika u nedopiranom i dopiranom sistemu. U površinskim proračunima su praćene zavisnosti energije desorpcije, energijska barijera i najverovatniji reakcioni put za desorpciju vodonika u zavisnosti od zasićenosti i konfiguracije površine i njegove udaljenosti od površine za nekoliko potpovršinskih slojeva, kako nedopiranog tako i MgH_2 površinski dopiranog jonima bora male koncentracije.

U drugom delu dati su rezultati modifikacije MgH_2 jonima B^{3+} energije 45 keV i različitih fluenci. Način na koji ovi joni interaguju sa MgH_2 procenjeni su SRIM proračunima. Analiziran je fazni sastav bombardovanog materijala, njegova morfologija i raspodela veličine čestica i rezultati upoređeni sa polaznim nemodifikovanim MgH_2 . Prikazane su zavisnosti temperature desorpcije vodonika od primenjene fluence upadnih jona i urađena kinetička analiza neizotermkih termodesorpcionih krivih.

S obzirom da je do sada od nemetalnih aditiva u elementarnom stanju ispitivan samo uticaj različitih oblika ugljenika na proces dehidriranja MgH_2 cilj ove teze je bilo

sistematsko, teorijsko i eksperimentalno ispitivanje efekta koji na ovaj proces ima dodatak bora.

Tema doktorske disertacije je prihvaćena 10. 04. 2014. godine od strane Nastavno-naučnog veća Fakulteta za fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu. Za mentore su određeni prof. dr Slavko Mentus, dopisni član SANU i dr Jasmina Grbović Novaković, naučni savetnik u Institutu za nuklearne nauke „Vinča“ kojima se ovom prilikom zahvaljujem. Proračuni zasnovani na teoriji funkcionala gustine (DFT) urađeni su u Laboratoriji za nuklearnu i plazma fiziku Instituta za nuklearne nauke „Vinča“ u saradnji sa ENEA, Cassacia institutom (ENEAGRID instalacija). Eksperimentalni deo rada, sinteza i karakterizacija materijala urađeni su u Laboratoriji za materijale i Laboratoriji za fiziku Instituta za nuklearne nauke „Vinča“, u Centru za mikroskopiju Univerziteta u Novom Sadu (skenirajuća elektronska mikroskopija) i Institutu tehničkih nauka SANU (određivanje veličine čestica).

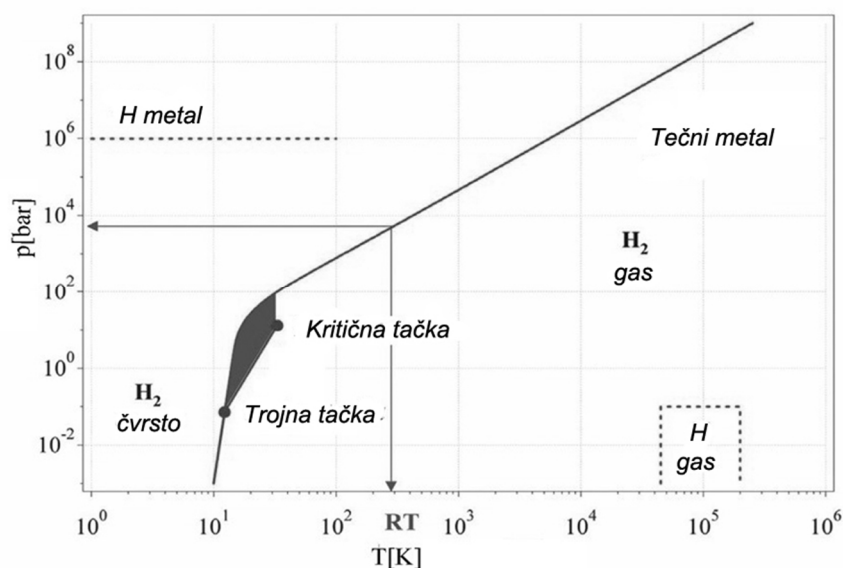
Ogromnu pomoć u izradi teze, posebno u izvođenju i diskusiji DFT proračuna pružio je dr Nikola Novaković, naučni saradnik u Insitutu za nuklearne nauke „Vinča“ kome se takođe svesrdno zahvaljujem.

Značajan doprinos konačnoj formi teksta dali su članovi komisije za ocenu i odbranu, dr Nikola Cvjetićanin, redovni profesor i dr Igor Pašti, docent Fakulteta za fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu.

1. Uvod

1.1. Vodonik i konverzija energije

Vodonik je najjednostavniji i najlakši element u periodnom sistemu. Sastoji se od jednog protona i jednog elektrona sa elektronskom strukturom koja uslovljava jedinstvene hemijske i fizičke osobine elementa. Vrednost njegove elektronegativnosti je 2,2 na Paulingovoj (*Pauling*) skali (koja ima vrednosti od 0,7 do 4,1), pa može graditi različite tipove veze sa različitim elementima i imati valentno stanje +1 i -1. Atomski radijus vodonika iznosi 0,0529 nm (Borov (*Bohr*) radijus), dok jonski radijus zavisi od tipa jona. Za H^- jon on iznosi 0,208 nm [1], što je uporedivo sa veličinama dosta težih halogenih jona (za Br^- on iznosi 0,195 nm, a za I^- 0,216 nm), dok za pozitivno naelektrisan jon H^+ on iznosi između -0,018 i -0,038 nm u zavisnosti od vrste i rasporeda anjona koji ga okružuju [2]. Negativna vrednost jonskog radijusa ogoljenog protona vodonika znači da dolazi do skraćanja veza ka susednim jonima tj. do efektivnog smanjenja njihovog jonskog radijusa.



Slika 1. Fazni dijagram vodonika. Trojna tačka je na 21,2 K a kritična na 32 K. Preuzeto iz Springer i Naturwissenschaften, vol. 91, 2004, pp. 157–172, A. Züttel, slika 1 uz dozvolu izdavača (copyright) „Springer Science and Business Media” [3].

Atomski vodonik je vrlo nestabilan u kontaktu sa drugim atomima i molekulima, pa se na Zemlji uvek nalazi u molekulskom obliku, čiji je fazni dijagram prikazan na slici 1. U tečnom stanju je u osenčenoj oblasti na slici koja započinje trojnom tačkom i završava sa kritičnom tačkom.

Tabela 1. Fizičkohemijska svojstva vodonika. Adaptirano uz dozvolu izdavača „Macmillan Publishers Ltd.“: [Nature], copyright (2001), [4].

Svojstvo	Vrednost
Relativna molekulska masa	2,01594
Gustina gasa na T=273 K i p=101325 Pa (kg/m ³)	0,08987
Gustina u čvrstom stanju na T=14 K (kg/m ³)	858
Gustina u tečnom stanju na T=-20 K (kg/m ³)	708
Temperatura topljenja (K)	14
Temperatura ključanja na p=101325 Pa (K)	20
Kritična temperatura (K)	33
Kritični pritisak (Pa)	1,30
Kritična gustina (kg/m ³)	31.2
Toplotna provodljivost na T=298 K (kJ/(msK))	0.019
Toplotni kapacitet gasa (Cp) na T=298 K kJ/(kgK)	14.3
Toplotni kapacitet tečnosti (Cp) na T=17 K kJ/(kgK)	8.1
Toplotni kapacitet u čvrstom stanju na (Cp) na T= 13,2 K (kJ/(kgK))	2.63
Toplota sagorevanja [kWhkg ⁻¹]	33,33
Temperatura samozapaljenja [°C]	585
Temperatura plamena [°C]	2045
Granica paljenja u vazduhu [zap.%]	4-75
Razvoj plamena u vazduhu [ms ⁻¹]	2,65
Difuzioni koeficijent u vazduhu [cm ² s ⁻¹]	0,61

Vodonik predstavlja pogodnu zamenu za fosilna goriva s obzirom da ima gustinu hemijske energije od 142 MJ/kg, koja je oko tri puta veća od vrednosti hemijske energije fosilnih goriva, a takođe je i vrlo zastupljen u prirodi [5]. Istorijski gledano, upotreba goriva se uvek kretala u pravcu čistijeg: drvo, ugalj, nafta, propan, metan, a molekul

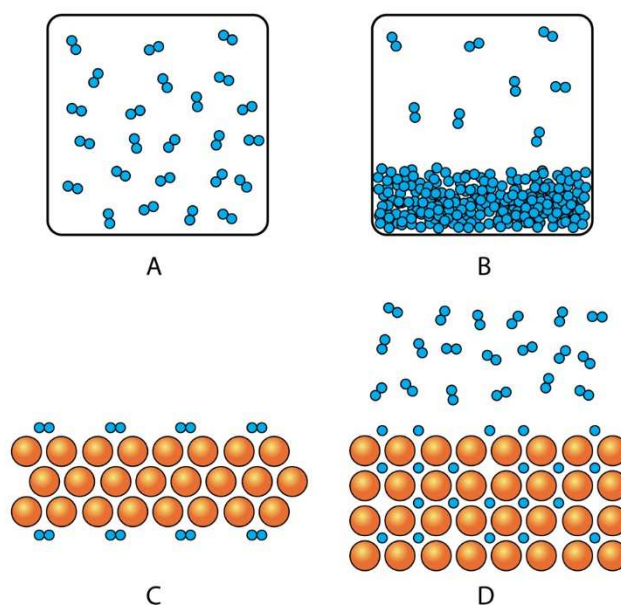
goriva postajao je manji sa sve manjim udelom ugljenika, a većim udelom vodonika. Sledeći logičan korak je čist vodonik, čijom se upotrebom značajno smanjuju problemi zagađenja vazduha i klimatskih promena jer predstavlja čisto gorivo pošto se u reakciji sagorevanja sa kiseonikom u gorivnim ćelijama oslobađa samo vodena para. Može se koristiti bilo kao gorivo za motore sa unutrašnjim sagorevanjem, bilo kao gorivo za gorivne ćelije, koje imaju veliku prednost prvenstveno zbog efikasnosti konverzije energije koja nije ograničena Karnoovim (*Carnot*) ciklusom i može dostići vrednosti od 60%.

Vodonik je najobilniji element u univerzumu, ali se na Zemlji nalazi u jedinjenjima sa drugim elementima kao što je to kiseonik u vodi ili ugljenik u fosilnim gorivima. Zbog toga se vodonik mora dobiti preradom ovih njegovih jedinjenja pre nego što se iskoristi. Danas se gotovo 95% vodonika dobija iz prirodnog gasa (CH_4). Takođe se može dobiti i elektrolizom vode, a energija neophodna za proces se može obezbediti sagorevanjem nekog fosilnog goriva ili iz obnovljivih izvora kao što su hidroenergija, energija vetra ili Sunca. Solarni paneli se danas sve više koriste i to upakovani zajedno sa gorivnom ćelijom, gde se voda stvorena u gorivnoj ćeliji odmah razlaže i vodonik obnavlja (regenerativna gorivna ćelija). Još jedan izvor vodonika je biomasa (ugalj, zeljaste biljke, drvo itd.), iz koje se vodonik dobija na visokoj temperaturi i pritisku. U tabeli 1 su data svojstva vodonika koje su od značaja za njegovu energetska primenu. Pokazano je da se vodonik može koristiti za transport, grejanje i proizvodnju struje tj. može zameniti aktuelne energente u svim njihovim primenama [4-8].

Svetska potreba za vodonikom je u stalnom porastu i da bi se zadovoljila neophodno je godišnje proizvesti više od 3×10^{12} kg [9]. Međutim da bi ušao u širu primenu kao energent potrebno je između ostalog, obezbediti jeftino i bezbedno snabdevanje, a što uključuje i njegovo skladištenje. Gustina uskladištenog vodonika je posebno značajna za njegovu primenu kao goriva za gorivne ćelije u prevoznim sredstvima. On se može čuvati u gasnom ili tečnom stanju u svom elementarnom obliku, ali se zbog neophodnog visokog pritiska u prvom i niske temperature u drugom slučaju, razvijaju materijali za skladištenje u tzv. čvrstom stanju, tj. preko interakcije vodonika sa nekim čvrstim medijumom.

1.1.1. Skladištenje vodonika

Vodonik se u gasnom stanju čuva u specijalizovanim bocama koje ne propuštaju male molekule vodonika pod pritiskom od 70-80 MPa. Zapreminski kapacitet skladištenja vodonika na ovaj način iznosi oko $40 \text{ kgH}_2/\text{m}^3$. Mane ovakvog skladištenja su problem bezbedne upotrebe s obzirom da se radi o visokom pritisku gasa, zatim veliki pad u pritisku prilikom trošenja vodonika kao i visoka cena komprimovanja i samih boca [3, 10]. Intenzivno se razvijaju boce od kompozitnih materijala, koje mogu da izdrže veoma velike pritiske, kod kojih upotrebom ne dolazi do stvaranja krtosti materijala karakteristične za metalne boce, a i dosta su lakše od njih.



Slika 2. Šematski prikaz različitih načina skladištenja vodonika: (a) komprimovan gas, (b) tečni vodonik, (c) površinski adsorbovan, (d) u intersticijalnim pozicijama metala.

U tečnom stanju vodonik se čuva u kriogenim bocama na temperaturi od 21 K i ima volumetrijsku gustinu od $70,8 \text{ kgH}_2/\text{m}^3$. Da bi se vodonik preveo u tečno stanje neophodno je temperaturu neprestano održavati ispod kritične ($T_c=32 \text{ K}$), i utrošiti energiju od 90 kJ/mol što predstavlja 30-40 % ukupne energije vodonika [11]. Takođe, proizvodnja kriogenih boca je skupa i rukovanje tečnim vodonikom nije bezbedno, a

veliki problem predstavlja i isparavanje vodonika. Potreba za toplotnom izolacijom sistema smanjuje volumetrijski i gravimetrijski kapacitet skladištenja.

Oba ova načina skladištenja su neefikasna u pogledu količine gasa po ukupnoj masi sistema u koji ulaze i mase boce i dodatnih komponenti neophodnih za pravilan rad kao što su npr. ventili ili u slučaju tečnog vodonika izmenjivač toplote.

Najbezbedniji i najefikasniji način čuvanja vodonika je u čvrstom stanju, koje se ne odnosi na čvrsto stanje samog vodonika već na sistem koji on gradi sa različitim materijalima. U okviru ovih materijala vodonik ima najveću volumetrijsku gustinu koja se razlikuje u zavisnosti od prirode materijala i načina njegove interakcije sa vodonikom. Na primer 100 g Pd koji zauzima zapreminu od $8,3 \text{ cm}^3$, sadrži 7 dm^3 vodonika na atmosferskom pritisku.

U ove materijale ubrajaju se materijali sa velikom specifičnom površinom na kojoj je vodonik adsorbovan bilo kao molekul ili kao atom (zeoliti, ugljenična vlakna i nanotube i metalo-organski kompleksi), metali i intermetalna jedinjenja sa intersticijalnim pozicijama u kojima je vodonik adsorbovan, reaktivni metali (Li, Mg, Na, Al, Zn) koji u kontaktu sa vodom oslobađaju vodonik i kovalentna i jonska jedinjenja u kojima je vodonik hemijski vezan.

Kod materijala sa velikom specifičnom površinom molekuli vodonika su za površinu materijala vezani slabim, molekularnim Van der Waalovim (*Van der Waals*) silama. Pošto se adsorpcija odigrava samo na površini materijala, samo porozni materijali sa velikom specifičnom površinom su pogodni za molekularnu adsorpciju vodonika i njihov kapacitet adsorpcije se opisuje preko adsorpcionih izoterma i izražava se kao maseni ili zapreminski procenat adsorbovanog vodonika. Adsorpcija je egzoterman proces i dovodi do malih vrednosti entalpija adsorpcije reda 1-10 kJ/mol [3]. Fizijsorpcija je potpuno reverzibilan proces što znači da se vodonik lako i bez gubitaka adsorbuje i desorbuje prilikom cikliranja. Takođe, proces molekulske adsorpcije ne zahteva energiju aktivacije, tako da je brzina procesa adsorpcije i desorpcije velika. Međutim, zbog slabe interakcije vodonika sa površinom materijala količina adsorbovanog vodonika jako opada sa porastom temperature (najveći kapacitet adsorpcije vodonika od 7,5 mas.% na 77 K ima metalo-organski kompleks MOF-177 [12]). Zbog toga je količina adsorbovanog vodonika na sobnoj temperaturi mala, što predstavlja ograničavajući faktor za širu primenu ovih materijala.

Mnogi metali i intermetalici apsorbuju vodonik u odgovarajuće intersticije njihove kristalne rešetke, dok struktura rešetke ostaje očuvana. Intermetalna jedinjenja kod kojih je vodonik apsorbovan u intersticijalnim pozicijama se mogu svrstati u četiri tipa: AB, A₂B, AB₂ (Laves faze) i AB₅. Element A je onaj koji gradi stabilan hidrid, odnosno čija je energija formiranja hidrida velika (vodonik-vezujući element) i to može biti alkalni metal, prelazni metal treće ili četvrte grupe periodnog sistema elemenata ili metal iz grupe retkih zemalja. Element B je prelazni metal iz grupa 5-10 koji gradi nestabilne hidride, tj. čija je energija formiranja hidrida mala (vodonik-nevezujući element). Dodatkom ovog konstituenta se postiže reverzibilnost procesa sorpcije. Element B takođe ima i funkciju katalizatora u procesima apsorpcije i desorpcije i povećava stabilnost intermetalika, sprečavajući rastvaranje i formiranje kompaktnog oksidnog sloja [13-15]. Međutim zbog velike molarne mase ovih jedinjenja, ona imaju mali gravimetrijski kapacitet skladištenja (tabela 2).

Tabela 2. Kapacitet skladištenja vodonika nekih intermetalika. Adaptirano uz dozvolu izdavača „Macmillan Publishers Ltd.“: [Nature], copyright (2001), [4].

Tip intermetalika	Jedinjenje	Maseni % vodonika
A ₂ B	Mg ₂ Ni	3,6
AB	FeTi	1,86
AB	ZrNi	1,85
AB ₂	ZrMn ₂	1,77
AB ₂	TiV ₂	2,15
AB ₅	LaNi ₅	1,49

Hidridi metala i legura su stehiometrijska jedinjenja u kojima je vodonik hemijski vezan. Istorijski prvi otkriveni hidrid je hidrid paladijuma, Pd₂H. Od 80-tih godina prošlog veka, hidridi legura koji na sobnoj temperaturi imaju parcijalni pritisak vodonika blizak atmosferskom postali su značajni u fundamentalnom i tehnološkom smislu kao anodni materijali metal-hidridnih baterija (kao što su na primer strukturni analozi hidrida LaNi₅H₆) i kao potencijalni rezervoari vodonika. U ovom drugom slučaju, poželjno je da je molekulska masa hidrida što niža, jer to znači veći maseni udeo vodonika u hidridu [16].

Elementi prve, druge i treće grupe Periodnog sistema (Li, Mg, B, Al) grade veliki broj metal hidridnih kompleksa odnosno kompleksnih hidrida. Kompleksni hidridi imaju veliki gravimetrijski kapacitet skladištenja. Vodonik je u kompleksnom hidridu deo anjona npr. $[\text{BH}_4]^-$ ili $[\text{AlH}_4]^-$ i nalazi se u rogljevima tetraedra sa centralnim jonom B ili Al u centru. Katjoni su najčešće Li^+ , Na^+ , Ca^{2+} i Mg^{2+} . Ovakvi sistemi imaju, zbog svoje specifične hemijske stukture jedinstvenu prirodu i vrlo često visoku temperaturu dekompozicije, pa je potrebno pronaći odgovarajuće katalizatore [3].

BaReH_9 ima najveći do sada poznat atomski odnos vodonik-metal (4,5), Mg_2FeH_6 ima najveću poznatu zapreminsku gustinu (150 kg/m^3), a LiBH_4 ima najveću gravimetrijsku gustinu (18 mas.%) [17].

Materijal koji bi mogao da uđe u komercijalnu upotrebu za mobilnu primenu vodonika, morao bi da zadovolji sledeće zahteve:

1. da ima visok kapacitet čuvanja: minimum 5,5 masenih procenata (1.8 kWh/kg) zastupljenosti vodonika i najmanje 40g/l (1,3 kWh/l) dostupnosti iz materijala (računajući ukupnu masu sistema za skladištenje),
2. da ima brzu kinetiku apsorpcije i desorpcije vodonika u intervalu temperatura 60-120 °C,
3. da je apsorpciono/desorpcioni ciklus reverzibilan (oko 1500 ciklusa), sa niskom temperaturom desorpcije i pritiskom apsorpcije,
4. da je jeftin, netoksičan, bezbedan i inertan u vodenoj sredini i na vazduhu.

Da bi materijal sadržao više od 5,5 mas.% vodonika, neophodno je da se sastoji iz lakih elemenata. Zato je veliki broj istraživanja usmeren ka razvoju hidrida lakih metala i kopleksnih hidrida. Vodonik je u ovim jedinjenjima vezan jakim jonskom ili kovalentnom vezom što uzrokuje veliku termodinamičku stabilnost i sporu kinetiku sorpcionih procesa. S druge strane procesi apsorpcije i desorpcije vodonika su za prelazne metale kao što su Nb i V i intermetalike dovoljno brzi na sobnoj temperaturi, ali su oni nepogodni zbog niskog kapaciteta skladištenja. To je razlog što se teži elementi (3d, 4d) periodnog sistema dodaju u maloj količini lakim elementima radi poboljšanja karakteristika. Iako su ispitivani i brojni drugi metalni i kompleksni hidridi, zbog svoje jednostavnosti i cene MgH_2 se i dalje intenzivno proučava. Razvijaju se različite metode destabilizacije kako bi se prevazišle mane hidrida lakih metala kao što su: strukturalna

destabilizacija mehaničkim mlevenjem sa ili bez dodatka katalizatora, sinteza nanočestica i mešanje različitih hidrida, destabilizacija upotrebom jonskog zračenja itd.

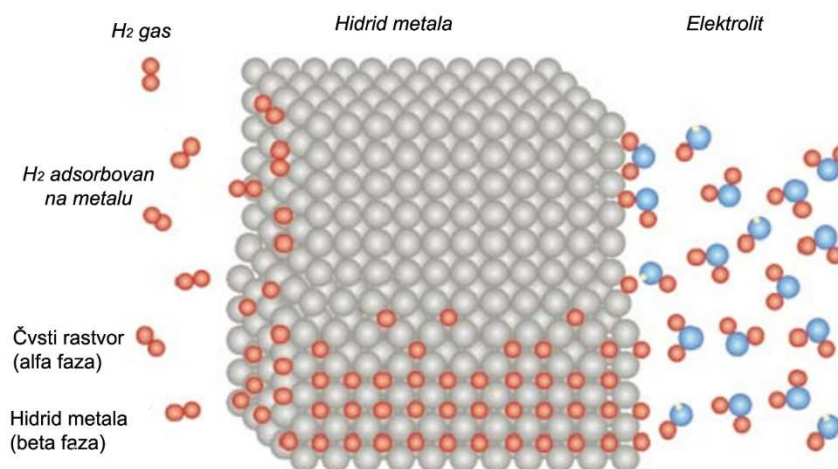
1.2. Skladištenje vodonika u magnezijum hidridu

Magnezijum hidrid (MgH_2) je jedan od najispitivanijih materijala za skladištenje vodonika, a glavni razlozi su njegov visok gravimetrijski (7,66 mas.%) i volumetrijski (130 kg/m^3) kapacitet, netoksičnost, velika zastupljenost i niska cena. Međutim, problem koji ograničava njegovu praktičnu primenu je spora kinetika apsorpciono/desorpcionog procesa, kao i visoka temperatura na kojoj se ovi procesi odvijaju (kompletna desorpcija MgH_2 se odigrava na temperaturi od na $447 \text{ }^\circ\text{C}$) [18]. Zato se traži efikasan način da se poboljšaju sorpcione karakteristike MgH_2 , odnosno da se postigne brža sorpcija vodonika na nižim temperaturama bez značajnijeg smanjenja kapaciteta i usložnjavanja reakcije [17-19]. Takođe, MgH_2 se intenzivno proučava i sa aspekta fundamentalnih istraživanja, jer da bi se materijal uspešno modifikovao potrebno je poznavati njegove karakteristike kao što su priroda veze metal-vodonik, struktura materijala uključujući pozicije elemenata u rešetki i njene parametre, sve interakcije koje postoje u materijalu kao i mehanizam sorpcionih procesa [19].

1.2.1. Mehanizam formiranja MgH_2

Formiranje MgH_2 (jednačina 1.1) se može podeliti na pet elementarnih stupnjeva: fizisorpciju molekula vodonika (1), disocijaciju molekula na atome vodonika i hemisorpciju (2), površinsko prodiranje atoma vodonika u metalnu fazu (3), difuziju (4) i formiranje hidrida (5).

Za svaki korak apsorpcije vodonika postoji reverzibilan korak prilikom desorpcije: razgradnja hidridne i formiranje metalne faze na granici faza metal/hidrid (1), difuzija atoma vodonika ka površini (2), prodiranje vodonika iz unutrašnjosti metalne faze na njenu površinu (3), rekombinacija hemisorbovanih atoma u molekul vodonika (4) i desorpcija fizisorbovanih molekula u gasnu fazu (5). Svaki od ovih stupnjeva može biti spor i samim tim predstavljati limitirajući stupanj reakcije:



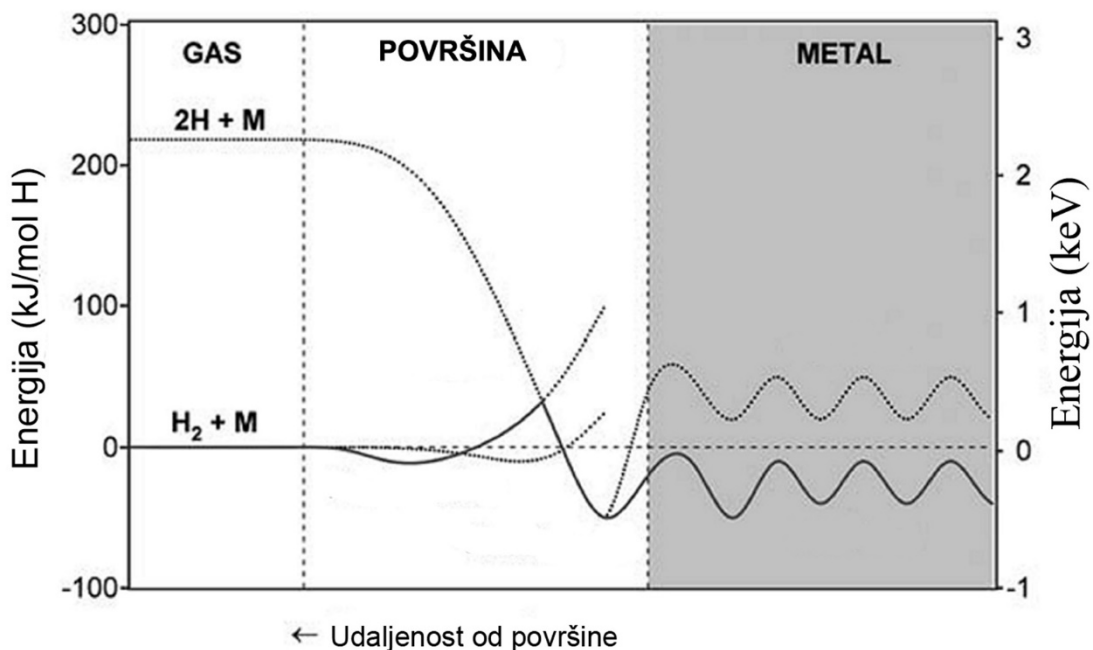
Slika 3. Šematski prikaz formiranja hidrida metala. Preuzeto uz dozvolu izdavača „Macmillan Publishers Ltd.“: [Nature], copyright (2001), [4].

Interakcija između H_2 gasa i metala se može opisati jednodimenzionalnim Lenard-Džonsonim (*Lenard-Jones*) potencijalom (slika 4), gde je potencijal atomskog vodonika prikazan isprekidanom, a molekula punom linijom [20]. Daleko od površine magnezijuma, potencijal molekula i atoma vodonika se razlikuju za energiju disocijacije H_2 , a koja iznosi 436 kJ/mol H_2 . Molekul vodonika će prilikom približavanja površini metala početi da oseća slabu privlačnu Van der Valsovu silu, usled čega dolazi do njegove fizisorpcije ($E_{fizis} \approx 5$ kJ/mol H_2), na rastojanju od površine magnezijuma koje je približno jednako radijusu molekula vodonika ($\approx 0,2$ nm) [20]. Ako se molekul dalje približava površini doći će do porasta potencijalne energije usled odbijanja. Kada se ova energija izjednači sa energijom atomskog vodonika, doći će do hemisorpcije i disocijacije molekula, jer je energetski povoljnije da dva H atoma budu razdvojena i vezana za metalnu površinu, nego da budu međusobno vezani.

Ova energija predstavlja energiju aktivacije za proces disocijacije molekula vodonika. Hemisorpciju i disocijaciju prati prodiranje atoma vodonika u površinski sloj Mg i ovaj proces takođe zahteva određenu energiju aktivacije. Zatim atomi difunduju kroz unutrašnje slojeve magnezijuma do intersticijalnih pozicija i dolazi do formiranja čvrstog rastvora vodonika u magnezijumu, tzv. α faze MgH_2 [19]. Sa povećanjem koncentracije atoma vodonika u metalu dolazi do širenja njegove kristalne rešetke i

jačanja veze magnezijuma i vodonika. Kada se postigne zasićenost čvrstog rastvora dolazi do nukleacije i rasta hidridne β -MgH₂ faze.

MgH₂ je prvi put dobijen 1951. godine direktnom sintezom iz elemenata tj. hidriranjem Mg pri pritisku vodonika od 20 MPa na temperaturi od 780 K. Kao katalizator je korišćen MgI₂, a prinos reakcije je iznosio 68 % [21]. U visokoenergetskim mlinovima, moguće je sintetisati MgH₂ pri umerenijim uslovima, sobnoj temperaturi i pritisku vodonika od 0,5 MPa, a reakcioni prinos zavisi od vremena mlevenja [19, 22].

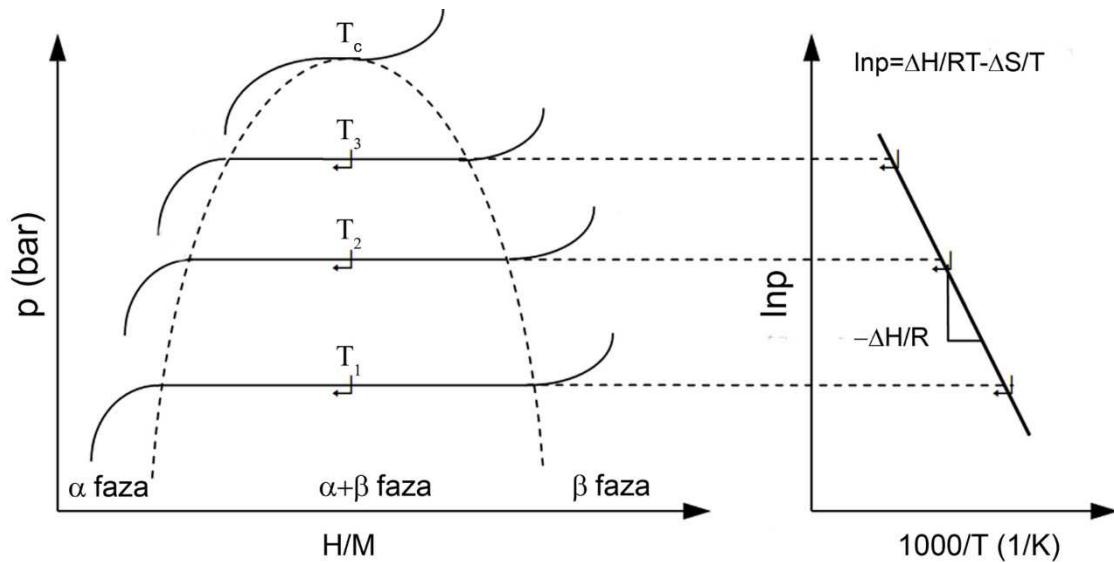


Slika 4. Šematski prikaz dijagrama Lenard-Džonsovog potencijala. A. Züttel, A. Borgschulte, L. Schlapbach: *Hydrogen as a Future Energy Carrier*. p.96. 2008. Copyright Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008. p. 96. Preuzeto uz dozvolu izdavača [20].

Formiranje i dekompozicija MgH₂ se mogu pratiti preko izoterme $p=f(c_H)$ (slika 5). Kada pri izotermalnim uslovima pritisak vodonika počne da raste, količina apsorbovanog vodonika je mala i odgovara formiranju čvrstog rastvora vodonika u magnezijumu tzv. α faze. Sa daljim porastom pritiska vodonika u jednom momentu se dostiže njegova maksimalna rastvorljivost i dolazi do faznog prelaza čvrstog rastvora u hidridnu β fazu MgH₂. Tokom reakcije hidriranja, pritisak vodonika u sistemu je konstantan i izoterme pokazuju plato, a α i β faza koegzistiraju. Ako je temperatura jednaka ili viša od kritične temperature (T_c) prelaz metala u hidrid je kontinualan bez

pojave platoa. Kada se reakcija hidriranja završi, odnosno kada α faza stehiometrijski izreaguje sa vodonikom, dalji porast koncentracije vodonika u sistemu dovodi do njegovog rastvaranja u hidridu. Širinom platoa određena je količina vodonika koju je moguće reverzibilno sačuvati, odnosno reverzibilni kapacitet za skladištenje vodonika, a njegov položaj je povezan sa stabilnošću hidrida.

U realnim sistemima, izoterme pokazuju histerezis, odnosno pritisak na kome dolazi do faznog prelaza je nešto niži prilikom desorpcije. Osim histerezisa, efikasnost sistema je smanjena i postojanjem nagiba platoa što dovodi do snižavanja kapaciteta skladištenja vodonika (slika 6).



Slika 5. Izoterme $p=f(c_H)$ za apsorpciju vodonika u metalu (idealno ponašanje). Sa desne strane je prikazana Vant Hofova (Van't Hoff) kriva. Springer, *Nanomaterials for hydrogen storage*, 2009, p. 57, Introduction, R. Varin, T. Czujko, Z. S. Wronski, slika 1.23, preuzeto uz dozvolu izdavača (copyright) „Springer Science and Business Media” [19].

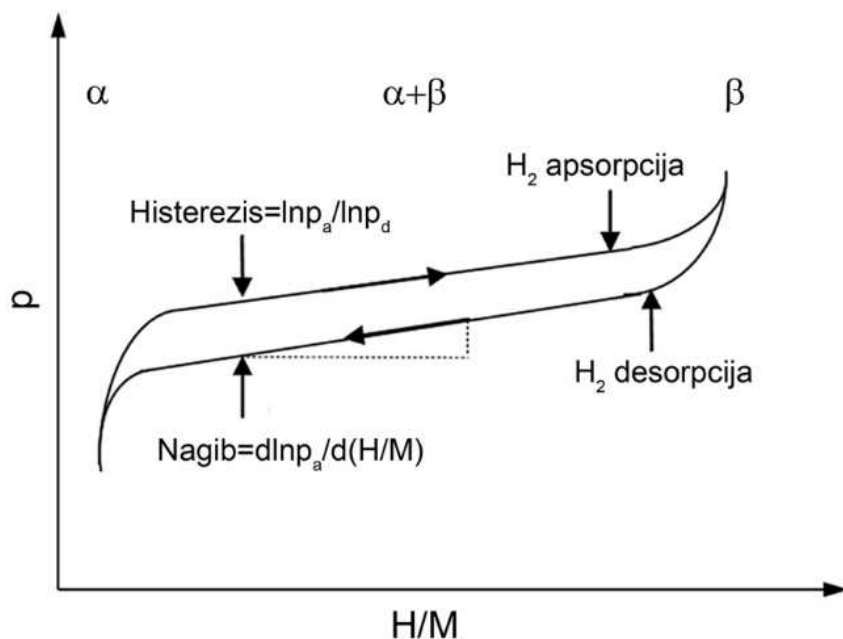
Ravnotežni pritisak vodonika p_{eq} (pritisak na kome se nalazi plato) zavisi od temperature i može se opisati Vant Hofovom jednačinom:

$$\ln\left(\frac{p_{eq}}{p_0}\right) = \frac{\Delta H^0}{RT} - \frac{\Delta S^0}{R} \quad 1.2$$

gde je ΔH^0 -standardna promena entalpije, R-gasna konstanta, ΔS^0 -standardna promena entropije, p_0 -atmosferski pritisak, T je apsolutna temperatura, pa se iz izoterme $p=f(c_H)$

moгу odrediti standardna entalpija formiranja hidrida (ΔH°) i standardna entropija formiranja hidrida (ΔS°). ΔH° se mođe odrediti iz nagiba dijagrama $\ln p = f(1/T)$ (Vant Hofov dijagram), a ΔS° iz vrednosti odsečka. Standardna entalpija formiranja hidrida određuje stabilnost hidrida i za MgH_2 iznosi $-74,7 \text{ kJ/mol}$, a promena entropije, koja potiče od transformacije vodonika iz molekularnog gasovitog u vodonik rastvoren u čvrstom rastvoru $\Delta S^0 = -132,3 \text{ J/molK}$ [22]. Reakcija hidriranja je egzotermna, a dehidriranja endotermna tj. $\Delta H^\circ_{\text{des}} = -\Delta H^\circ_{\text{f}}$.

Temperatura na kojoj dolazi do formiranja hidrida i do njegove disocijacije odnosno desorpcije vodonika u idealnom slučaju je jednaka i za dati pritisak se mođe izračunati iz jednačine 1.2. Teorijska vrednost temperature desorpcije (T_{des}), pri atmosferskom pritisku za MgH_2 iznosi 565 K .

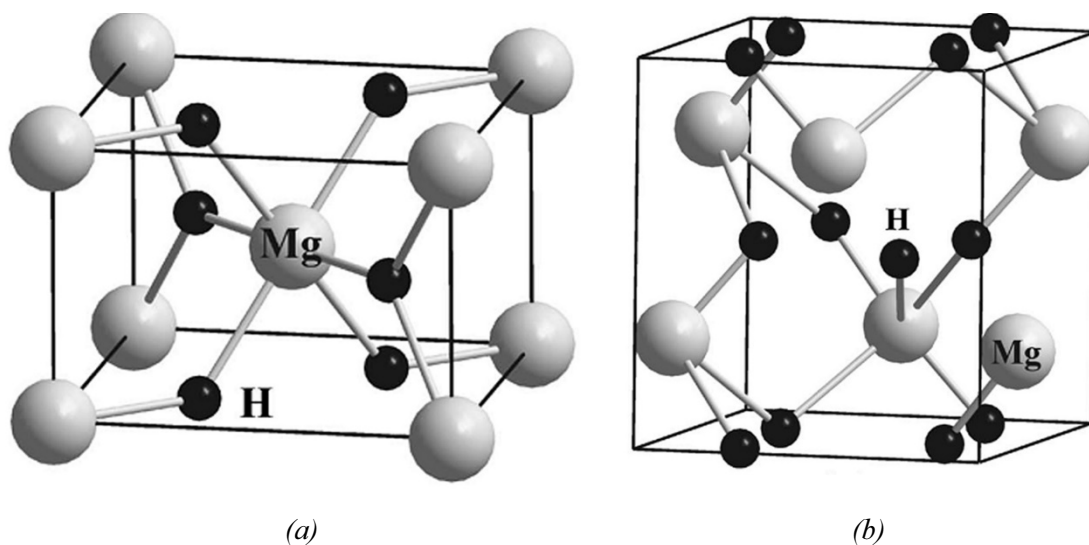


Slika 6. Šematski prikaz histereza prilikom apsorpciono/desorpcionog ciklusa. Springer, *Nanomaterials for hydrogen storage*, 2009, p. 57, Introduction, R. Varin, T. Czujko, Z. S. Wronski, slika 1.22, preuzeto uz dozvolu izdavača (copyright) „Springer Science and Business Media” [19].

1.2.2. Kristalna struktura i priroda hemijske veze u magnezijum hidridu

MgH_2 ima tri faze β , γ i δ , a jedina stabilna struktura pri atmosferskom pritisku je $\beta\text{-MgH}_2$. $\beta\text{-MgH}_2$ ima tetragonalnu, rutilnu strukturu i poseduje simetriju opisanu

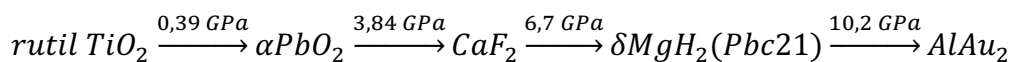
$P4_2/mnm$ prostornom grupom (slika 7a). Elementarna ćelija sadrži 2 atoma Mg smeštena u 2a Vikofove (*Wyckoff*) pozicije: $0,0,0$ i $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ i 4 atoma vodonika u pozicijama 4f: $(x,x,0)$, $(1-x,1-x,0)$, $(\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2})$ i $(\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2})$, gde je eksperimentalno određeno da je $x=0,306$ [23]. Atomi Mg su u oktaedarskim pozicijama, koordinisani sa šest atoma H, dok su atomi vodonika u tetraedarskim pozicijama, koordinisani sa tri atoma Mg. Parametri kristalne rešetke β -MgH₂ su: $a=0,45168$ nm, $c=0,30205$, a gustina $\rho=1,419$ g/cm³ [24]. Na pritisku od 2,5 GPa dolazi do delimične polimorfne transformacije β u γ fazu i ove dve faze pri sobnoj temperaturi koegzistiraju do pritiska od 8 GPa [25]. γ -MgH₂ ima ortorombičnu strukturu (Pbcn prostorna grupa), sa parametrima kristalne rešetke $a = 0.45213$, $b = 0.54382$, $c = 0.49337$ nm (slika 7b). Ovaj fazni prelaz karakteriše povećanje translacionog rastojanja duž c-ose i ekspanzije duž b-ose, dok a-osa ostaje nepromenjena. Dolazi takođe do porasta gustine za 1,6 %. Pri pritisku od 1 bara, γ -MgH₂ prelazi u β -MgH₂ na temperaturi od 570 K [26].



Slika 7. Jedinične ćelije (a) β -MgH₂, (b) γ -MgH₂. Slika je uz dozvolu preuzeta iz [P. Vajeeston, P. Ravindran, B. Hauback, H. Fjellvåg, A. Kjekshus, S. Furuseth, and M. Hanfland, *Phys. Rev. B*, vol. 73, pp. 1–8, 2006] Copyright (2006) American Physical Society [27].

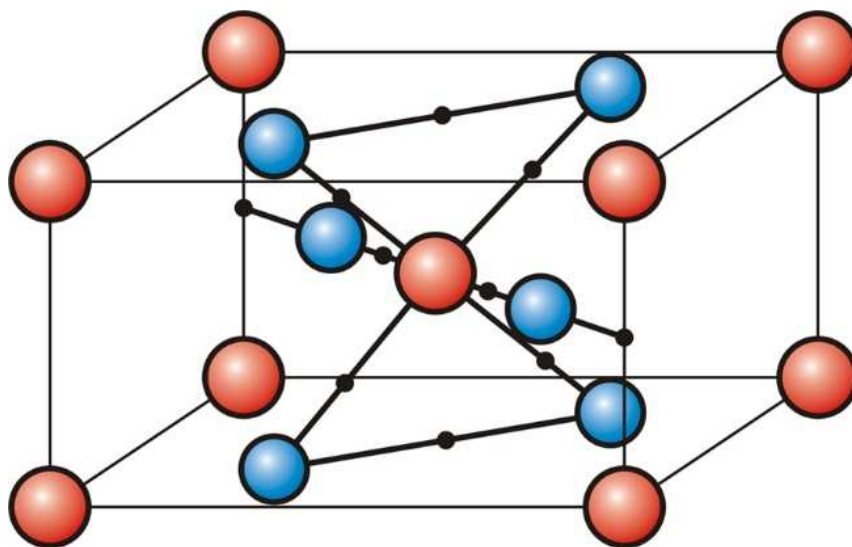
Pokazano je da je u β -MgH₂ najnižu energijsku barijeru za rekombinativnu desorpciju vodonika ima ravan (110), koja je najstabilnija u odnosu na ostale

kristalografske ravni. [28]. Samousaglašenim proračunima je pokazano da se do pritiska od 10,2 GPa mogu očekivati čak četiri fazna prelaza MgH_2 strukture [29]:



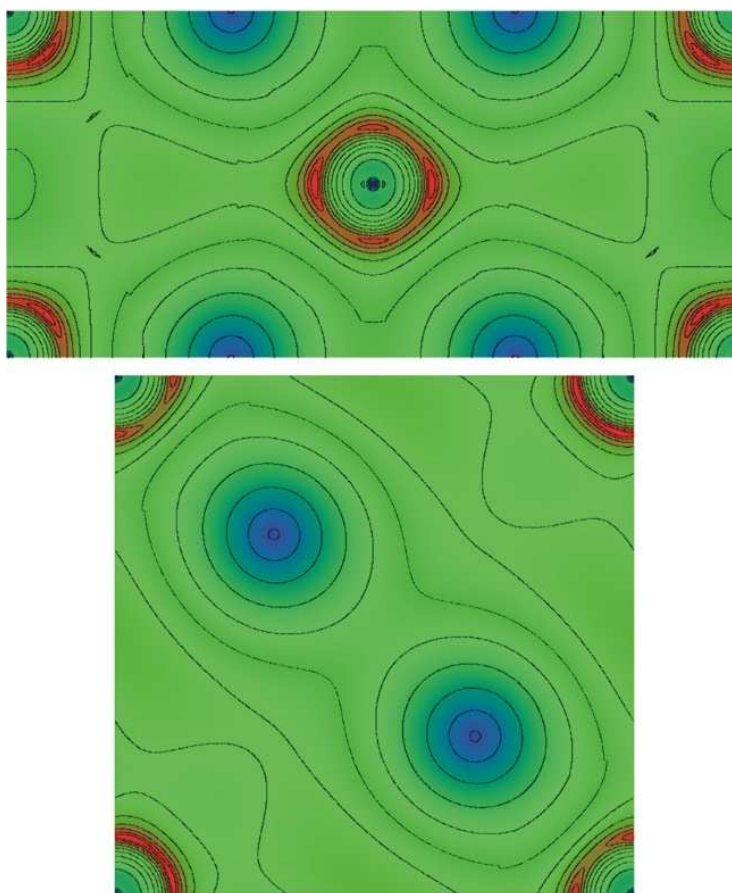
Poznavanje prirode i jačine hemijske veze među jonima u MgH_2 jako je važno kako za ispitivanje njegovih apsorpciono/desorpcionih osobina, tako i za mogućnost modifikacije i destabilizacije materijala u cilju poboljšanja njegovih svojstava. Među zemnoalkalnim hidridima, veza u BeH_2 je kovalentna, a u CaH_2 , SrH_2 i BaH_2 jonska. Međutim u slučaju MgH_2 , priroda veze je kompleksna. MgH_2 je tipičan izolator, sa širinom zabranjene zone od 5,6 eV [30].

Ju (Yu) i saradnici su koristeći metod pseudopotencijala i aproksimaciju lokalne gustine naelektrisanja (LDA) računali strukturne i elektronske osobine MgH_2 [23]. Vrednosti koje su dobili za jonske radijuse, pod pretpostavkom da su prvi susedi u neposrednom kontaktu, iznose 0,126 nm za jon vodonika i 0,069 nm za jon magnezijuma. Zaključili su da jedinjenje ima jonski karakter, bez kovalentnog udela, ali da se deo naelektrisanja nalazi u intersticijskom prostoru.



Slika 8. Položaj vezivnih kritičnih tačaka MgH_2 na osnovu Baderove (Bader) analize. Preuzeto iz [31] uz dozvolu autora.

Magnezijumov jon je skoro u potpunosti lišen svojih s elektrona, tj. nalazi se u stanju Mg^{2+} , dok je je valentno stanje vodonikovog jona približno $H^{0,6-}$. Gustine naelektrisanja u određenim kristalografskim ravnima ukazuje na odsustvo kovalentnog vezivanja prvih suseda, dok malo rastojanje između vodonikovih atoma (tipično u baznoj ravni) ima za posledicu nezanemarljivo preklapanje njihovih orbitala.



Slika 9. Gustina valentnog naelektrisanja u (110)(gore) i (100) (dole) ravni MgH_2 . Plava boja odgovara maksimalnoj gustini naelektrisanja od $1,37 e/\text{Å}^3$, crvena odgovara nuli. Skala je logaritamska. Preuzeto iz [31] uz dozvolu autora.

Noritake (*Noritake*) sa saradnicima je obradom podataka dobijenih iz sinhrotronske difrakcije x zraka pokazao da je kohezija u MgH_2 kompleksna mešavina kovalentnog i jonskog doprinosa i da postoji kovalentna veza kako među atomima Mg i H tako i među vodonikovim atomima [32]. Maksimalna gustina naelektrisanja za vodonik u MgH_2 nalazi ce na udaljenosti od 1,0 od Mg, što je između vrednosti za neutralni atomski (Borov) radijus 0,53 Å i vrednosti za jonski H^- radijus koja iznosi 2,08 Å. Takođe su

dobili da jon Mg ima valencu +1,91, a jon H -0,26 što znači da su Mg i H atomi neekvivalentno jonizovani tj. da je Mg jonizovan skoro do Mg^{2+} dok je vodonik dosta slabije jonizovan.

Baderovom analizom je pokazano (slika 8) da osim kritičnih tačaka na pravicima koji povezuju centralni Mg jon sa šest susednih H jona, one postoje i na pravicima koji spajaju susedne vodonikove jone, što pokazuje da postoji nezanemarljiv nejonski udeo u koheziji MgH_2 [31]. Hipotetička struktura u kojoj su u elementarnoj ćeliji MgH_2 prisutni samo vodonikovi atomi, ima jako sličnu zonsku strukturu kao MgH_2 . To znači da je uloga Mg jona da stabilise vodoničnu subrešetku, u kojoj se vodonikovi atomi nalaze na većim rastojanjima nego što je tipično za H-H interakciju [23]. Raspodela valentnog naelektrisanja u (110) ravni između jona Mg i H je i pored izobličenja oko atoma tipična za jonsku vezu. Kovalentni udeo se međutim jasno vidi u (001) ravni, gde vodonikovi atomi kao drugi susedi dele zajedničko naelektrisanje (slika 9). Ovaj efekat se vidi i u ravni (110), ali je manje izražen. Ovakav rezultat odgovara slici jedinjenja MgH_2 u kojoj su joni Mg uronjeni u matricu interagujućih H jona [31].

1.3. Pregled literature o strukturalnoj destabilizaciji MgH_2 kroz eksperiment i teoriju

Desorpcione osobine MgH_2 zavise od više faktora. Kao što je istaknuto u poglavlju 1.2.1. temperatura desorpcije je sa ravnotežnim pritiskom povezana Vant Hofovom jednačinom (jednačina 1.2). Pokazano je da ukoliko je pritisak vodonika pri kom se vrši desorpcija dosta manji od ravnotežnog pritiska na datoj temperaturi, dolazi do trenutnog formiranja nukleusa Mg na česticama MgH_2 i brzina desorpcije je kontrolisana brzinom pomeranja granice faza Mg i MgH_2 i data je jednačinom [33]:

$$1-(1-\alpha)^{0,5}=k_1t \quad 1.3$$

Međutim ukoliko je pritisak desorpcije blizak ravnotežnom pritisku, reakcioni mehanizam je određen brzinom nukleacije i rasta zrna metalne faze i opisan je jednačinom:

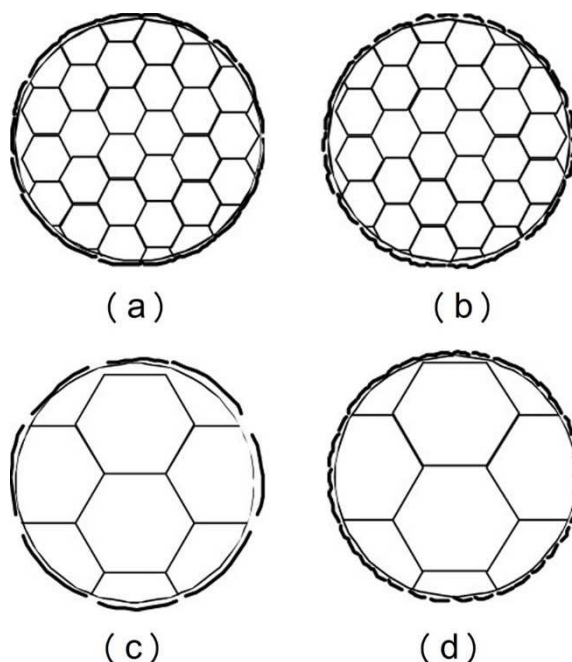
$$(-\ln(1-\alpha))^{0,5}=k_2t$$

1.4

Dobijene vrednosti prividne (energija aktivacije dostupna merenju, koja se sastoji iz različitih doprinosa svih stupnjeva koji učestvuju u procesu desorpcije) energije aktivacije za desorpciju vodonika iz MgH_2 prethodno dobijenog u reakciji Mg sa vodonikom su ipak jako slične bez obzira na mehanizam i iznose 120 kJ/mol H_2 za slučaj kada je $p \ll p_{eq}$ i 126 kJ/mol H_2 u slučaju da je $p \approx p_{eq}$, dok brzina reakcije jako opada sa porastom pritiska [34, 35]. Da bi došlo do stehiometrijske desorpcije vodonika za manje od 10 minuta potrebno je da temperatura reakcije bude viša od 390 °C, a pritisak manji od 100 kPa [36]. Međutim za različite uzorke MgH_2 postoji razlika u dobijenoj prividnoj energiji aktivacije. Varin (*Varin*) i saradnici su ispitivali kinetiku desorpcije vodonika iz dva različita komercijalna praha MgH_2 [19]. Za prah proizvođača Tego Magnan (TM) dobili su prividnu aktivacionu energiju od 120 kJ/mol, dok su za prah proizvođača ABCR dobili 168 kJ/mol. Da bi se pronašao uzrok ovalike razlike u aktivacionim energijama uzorci su podvrgnuti procesu aktivacije koja se sastoji iz sukcesivnih desorpcija, odgrevanja u vakuumu i apsorpcija vodonika. Rezultat aktivacije uzoraka je pucanje pasivirajućeg sloja u vidu oksida i hidroksida koji je uvek prisutan na površini materijala. Kod ispitivanih aktiviranih uzoraka došlo je do promene u prividnoj energiji aktivacije tako što je za TM prah dobijena prividna aktivaciona energija od 118 kJ/mol, a za ABCR prah 126 kJ/mol, a takođe je došlo i do snižavanja temperature na kojoj dolazi do značajne desorpcije. Ove dve vrednosti su jako bliske kao i vrednost za neaktivirani TM prah. Ovakvo ponašanje je objašnjeno kombinovanim efektom pasivirajućeg oksidno/hidroksidnog sloja na površini čestica i uticaju veličine kristalita koja za TM prah iznosi 67 nm, a za ABCR 300 nm.

Naime, logično je pretpostaviti da je pasivirajući sloj isprekidan na mestima gde granice zrna (kristalita) seku površinu čestica i da ta mesta predstavljaju odlične pozicije za penetraciju vodonikovih jona. Pošto su kristaliti TM praha mali, ovakvih prekida na oksidno/hidroksidnom sloju ima dosta, pa je on potpuno diskontinualan (slika 10a). Aktivacijom ovog uzorka ne dolazi do njegovog daljeg značajnijeg pucanja (slika 10b), pa otud i slične energije aktivacije aktiviranog i neaktiviranog TM praha. S druge strane kod ABCR praha koji ima dosta veće kristalite, pasivirajući sloj nije toliko isprekidan, pa se aktivacijom postiže veći efekat (slika 10d). Ovo govori o uticaju kako stanja površine

tako i posredno veličine kristalita na desorpcione osobine MgH_2 . Međutim uticaj veličine kristalita bitan je samo za uzorke kod kojih postoji značajan pasivirajući sloj. Osim veličine kristalita i stanja površine pokazano je da važnu ulogu ima i veličina čestica MgH_2 , prisustvo strukturnih defekata, kao i prisustvo nestehiometrijskih i gama faze [34]. Prilikom desorpcije vodonika, dolazi do formiranja sloja Mg na površini čestica, koji se može ponašati kao difuziona barijera za jone vodonika. Međutim što su čestice hidrida manje, kraći je difuzioni put vodonika, a i nastali Mg je raspoređen kroz celu česticu, a ne samo na njenoj površini, pa pomeranje granice faza Mg/ MgH_2 više nije limitirajući stupanj reakcije [35].



Slika 10. (a) čestica TM praha sa veličinom kristalita od 67 nm pre i (b) posle aktivacije, (c) čestica ABCR praha sa veličinom kristalita od 300 nm pre i (d) posle aktivacije; Isprekidana kružnica oko čestica predstavlja $Mg(OH)_2/MgO$ sloj. Springer, *Nanomaterials for hydrogen storage*, 2009, p. 101, *Simple Metal and Intermetallic Hydrides*, R. Varin, T. Czujko, Z. S. Wronski, slika 2.10, preuzeto uz dozvolu izdavača (copyright) „Springer Science and Business Media” [19].

Takođe, kod manjih čestica postoji i veća površina na kojoj dolazi do rekombinacije molekula vodonika koja takođe može biti limitirajući stupanj [37]. Nestehiometrijska faza hidrida magnezijuma $MgH_{2-\delta}$ ima bolje difuzione karakteristike nego stehiometrijski hidrid od koga je i manje stabilan ($\Delta H_{des}^0 = -64$ kJ/mol H_2), pa su desorpcione osobine

ove faze bolje [4, 6]. Da bi se MgH_2 modifikovao u cilju poboljšanja njegovih desorpcionih osobina, potrebno je optimizovati sve parametre koji igraju ulogu. Metode koje su se pokazale efikasnim su mehaničko mlevenje, reaktivno mehaničko mlevenje, dodavanje katalizatora, sinteza multifaznih sistema, kao i jonsko bombardovanje [18, 35-38]. Karakteristično za sve metode je da dolazi do strukturne destabilizacije MgH_2 smanjenjem parametara kristalne rešetke, smanjenjem veličine kristalita i čestica, ali i unošenjem vakancija i katalizatora.

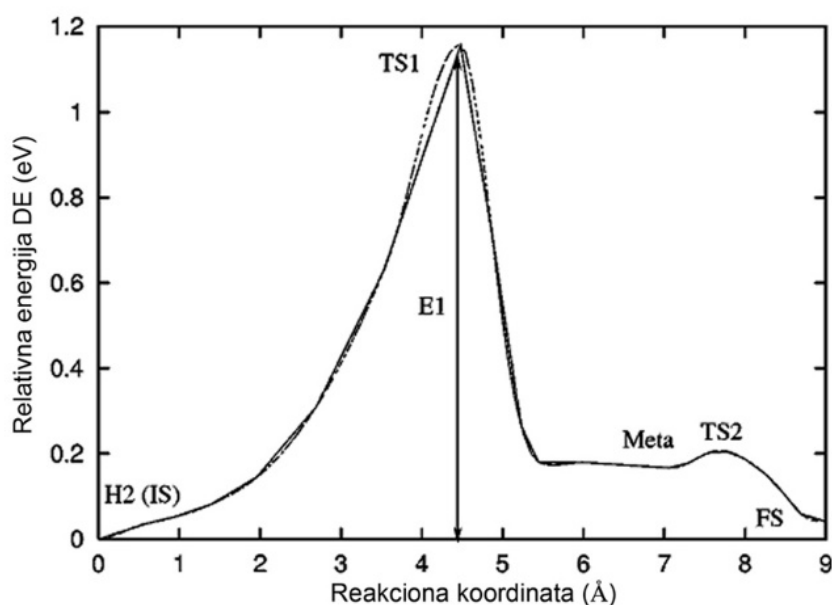
1.3.1. *Ab initio* proračuni i destabilizacija MgH_2

Pri hidriranju heksagonalnog (hcp) magnezijuma sa povećanjem koncentracije vodonika do transformacije u tetragonalnu rutilnu strukturu magnezijum hidrida najverovatnije se dolazi preko vurtitne heksagonalne strukture MgH [39, 40]. Alternativni reakcioni put može početi faznom transformacijom heksagonalnog u kubni (bcc) Mg, koji onda hidriranjem prelazi u tetragonalni MgH_2 [39]. Vodonik difunduje kroz metalnu fazu magnezijuma preskačući između oktaedarskih i tetraedarskih intersticija [41].

Reakcija između vodonika i magnezijuma je spora. *Ab initio* DFT proračuni mogu pomoći pri određivanju limitirajućeg stupnja ove reakcije i određivanju mehanizma upotrebom NEB (*nudged elastic band*) metode. Ako se posmatra reakcija između molekula vodonika i (0001) ravni magnezijuma, pomoću NEB metode, mogu se dobiti aktivacione energije za svaki od procesa koji se tom prilikom odigravaju [42].

Prvo se posmatra proces disocijacije molekula vodonika. Kao početno stanje (IS od Initial State) uzimaju se molekul vodonika i (0001) površ magnezijuma. NEB metoda određuje prelazno stanje (TS od *Transition State*) između početnog (IS) i krajnjeg stanja (FS od *Final State*), tj. reaktanata i produkta reakcije. Krajnje stanje je disosovan molekul vodonika na površini magnezijuma sa atomima vodonika smeštenim u oktaedarskim pozicijama. Putanja između početnog i krajnjeg stanja se relaksira u tzv. putanju minimalne energije (MEP od *Minimal Energy Path*) i prevojna tačka na njoj je i tačka maksimalne energije tj. prelazno stanje (slika 11). TS1 je prelazno stanje za disocijaciju molekula vodonika u atome i izračunata energija aktivacije za ovaj proces iznosi 1,07 eV.

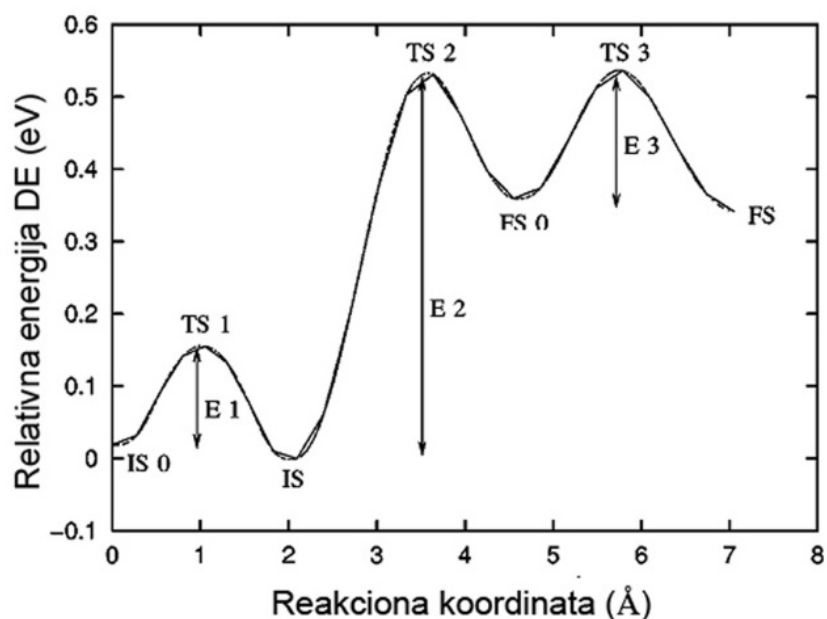
Zatim sledi lokalni minimum nazvan “meta” stanje, gde je jedan atom vodonika smešten u tetraedarsku, a drugi u susednu oktaedarsku poziciju. TS2 predstavlja prelazno stanje za difuziju atoma vodonika iz tetraedarske u oktaedasku poziciju i energija aktivacije za ovaj proces iznosi 0,039 eV, tako da je ova difuzija brza. Kada se ova reakcija posmatra u suprotnom smeru, tj. smeru rekombinacije atoma vodonika u molekul dobija se energija aktivacije za rekombinaciju i ona iznosi 1,05 eV.



Slika 11. Energijski dijagram za disocijaciju molekula H_2 na (0001) ravni Mg. Slika je uz dozvolu preuzeta iz [T. Vegge, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 70, pp. 1–7, 2004] Copyright (2004) American Physical Society [42].

Posle disocijacije molekula vodonika, sledi difuzija atoma od površine ka unutrašnjosti magnezijuma. Difuzija se simulira tako što se posmatra samo jedan atom vodonika, koji se u početnom stanju nalazi u tetraedarskoj poziciji (IS_0) (slika 12). Iz ove pozicije on difunduje u površinsku oktaedarsku poziciju (IS) preko prelaznog stanja TS1. Energija aktivacije za ovaj proces $E_1=0,14$ eV. Zatim sledi dalja difuzija u potpovršinski sloj takođe u oktaedarski položaj(FS_0) preko prelaznog stanja TS2. Energija aktivacije ovog stupnja je $E_2=0,53$ eV. Poslednji stupanj je difuzija u krajnji položaj (FS) u oktaedarsku poziciju u unutrašnjosti magnezijuma. U ovaj položaj atom dospeva preko prelaznog stanja TS3, sa energijom aktivacije $E_3=0,18$ eV.

Iz dobijenih podataka mogu se izračunati brzine disocijacije, rekombinacije i difuzije vodonika. Dobijeni rezultati pokazali su da je brzina difuzije ($\sim 10^7 \text{ s}^{-1}$ pri sobnoj T) za više redova veličine veća od brzine disocijacije ($\sim 10^{-14} \text{ s}^{-1}$ pri sobnoj T) i rekombinacije ($\sim 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ pri sobnoj T), pa se zaključuje da je limitirajući stupanj za apsorpciju vodonika disocijacija molekula u atome, a za desorpciju rekombinacija atoma u molekul vodonika.



Slika 12. Energijski dijagram za difuziju atoma vodonika sa (0001) ravni Mg u njegovu unutrašnjost preko oktaedarskih pozicija. Slika je uz dozvolu preuzeta iz [T. Vegge, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 70, pp. 1–7, 2004] Copyright (2004) American Physical Society [42].

Reakciju desorpcije je realnije simulirati pomoću rešetke MgH_2 i molekula vodonika [43-45]. Energijaska barijera zavisi od posmatrane ravni hidrida i od kristalografskih pozicija atoma vodonika koji se desorbuju. Du (*Du*) i saradnici [45] su pokazali da najmanju aktivacionu barijeru od $1,78 \text{ eV/H}_2$ (172 kJ/mol) ima desorpcija sa (110) ravni i to jednog površinskog vodonika dok se drugi nalazi u prvoj sledećoj ravni u kojoj se nalaze i atomi Mg, a za desorpciju različitih vodonika sa (001) ravni energija aktivacije je viša za oko 1 eV.

Eksperimentalne vrednosti energije aktivacije su za aktivirane uzorke oko 120 kJ/mol , međutim one predstavljaju doprinose različitih uticaja kao što su difuzija H atoma

ili vakancije, nukleacija i rast faze, površinska desorpcija itd., tako da se ne mogu direktno uporediti sa teorijskim vrednostima dobijenim za jedan izolovan proces [34, 35]. Takođe, kod eksperimentalnih vrednosti uticaj imaju i različite nepravilnosti kristalne rešetke, kao što su prisutne nečistoće, vakancije i površinski defekti.

Na desorpcione osobine MgH_2 veliki uticaj ima difuzija atoma vodonika iz dubine uzorka ka njegovoj površini i ona je u sprezi sa energijom formiranja vakancija i njihovom difuzijom i interakcijom [28]. Energija formiranja vakancija manja je na površini MgH_2 u odnosu na dubinu uzorka i zavisi od njihovog položaja u kristalnoj rešetki. Energija aktivacije za difuziju vakancija između različitih pozicija na površini je jako mala (0,15 eV), pa je ovakva difuzija brza na sobnoj temperaturi. Difuzija vakancija iz površinskog u dublje slojeve ima veću energiju aktivacije (0,7 eV), ali je ona i dalje dosta manja od energijske barijere za rekombinaciju vodonikovih atoma (1,78-2,80 eV/ H_2 zavisno od ravni), što ide u prilog zaključku da difuzija nije limitirajući stupanj desorpcije vodonika [28].

U uslovima niske koncentracije vodonika u dubini faze MgH_2 , u kome ne postoje drugi defekti ili nečistoće, dominantni defekti su pozitivno i negativno naelektrisane vodonične vakancije V_H^+ i V_H^- kojih ima u približno istom broju da bi se održala električna neutralnost sistema [43]. Neutralni kompleks $2V_H^0$ koji nastaje vezivanjem susednih bliskih pozitivnih i negativnih vakancija vodonika je najstabilniji kada vakancije leže u istoj osnovnoj ravni, duž pravca (110) [43].

Difuziju vodonika u blizini Mg/MgH_2 međupovršine ispitivali su Đuzeponi (Guisseponi) i Čelino (Celino) [44]. Pokazali su da difuzija vodonika počinje na 700 K, pri čemu se atomi koji se nalaze u neposrednoj blizini međupovrši kreću usmereno ka njoj. Atomi koji se nalaze dublje u uzorku samo osciluju oko ravnotežnog položaja s tim da amplituda oscilovanja opada sa porastom udaljenosti od međupovršine. Na temperaturi od 750 K se svi atomi vodonika, uključujući i one u dubini hidrida, kreću usmereno ka međupovršini Mg/MgH_2 , preskačući iz iz jedne u drugu (najbližu) kristalografsku poziciju u rešetki i difunduju u rešetku Mg [44].

Dodatkom različitih elemenata rešetka MgH_2 se može destabilizovati što dovodi do smanjenja energijske barijere za desorpciju vodonika. Dodatak B i C u 4c intersticijalne pozicije dovodi do povećanja kovalentnog udela između atoma H i Mg i destabilizacije rešetke smanjenjem kohezivne energije, a izraženiji uticaj imaju joni bora [46].

Supstitucija Mg u rešetki MgH_2 u malom procentu različitim elementima kao što Al, Si, Ni, Ti, Mn, Co, Nb, V i Fe dovodi do snižavanja entalpije formiranja hidrida i njegove destabilizacije, pa je i energija potrebna za desorpciju vodonika iz njih manja [47-53]. Uvođenje gvožđa u blizini granice faza Mg/ MgH_2 , dovodi do pojave usmerene difuzije vodonika već na 500 K. Ona je najintenzivnija ukoliko se atom gvožđa nalazi na samoj međupovršini, odnosno u prvom sloju MgH_2 i opada sa pomeranjem Fe atoma ka dubljim slojevima [50]. Prilikom teorijskih ispitivanja Mg/Nb tankih filmova, pokazano je da na njihovoj međupovršini Mg ima zapreminski centriranu kubnu (bcc) strukturu kao Nb, tj. da Nb dovodi do stabilizacije kubne strukture Mg. Brzina difuzije vodonika je veća kroz kubnu u odnosu na heksagonalnu strukturu Mg [51]. Mehanizam putem kog Ti i Co utiču na osobine MgH_2 ispitivali su Novaković i saradnici [53]. Uvođenje oba ova jona u koncentraciji od oko 10 mas.% supstituisanog jona Mg dovodi do destabilizacije rešetke MgH_2 i to veće u slučaju jona Co. Destabilizacija je izazvana specifičnom interakcijom između atoma prelaznog metala i atoma vodonika u njihovoj neposrednoj blizini, koja dovodi do formiranja čvrsto vezanih klastera od 9 atoma sa prelaznim metalom u centru i po četiri atoma vodonika u ravnima (110) i (-1-10). To dovodi do grupisanja naelektrisanja unutar klastera u blizini prelaznog metala, što za posledicu ima slabljenje veza među okolnim atomima i smanjenje stabilnosti jedinjenja. Izračunate entalpije formiranja opadaju u nizu $MgH_2 > MgH_2:Ti > MgH_2:Co$ [53].

Zbog jake interakcije d orbitale sa molekulskom orbitalom vodonika titanijum takođe snižava energiju aktivacije za disocijaciju molekula vodonika na (0001) površini magnezijuma sa ~ 1 eV za nedopirani, na 0,103 eV za sistem u kome je jedan površinski atom Mg od devet supstituisan atomom Ti [52].

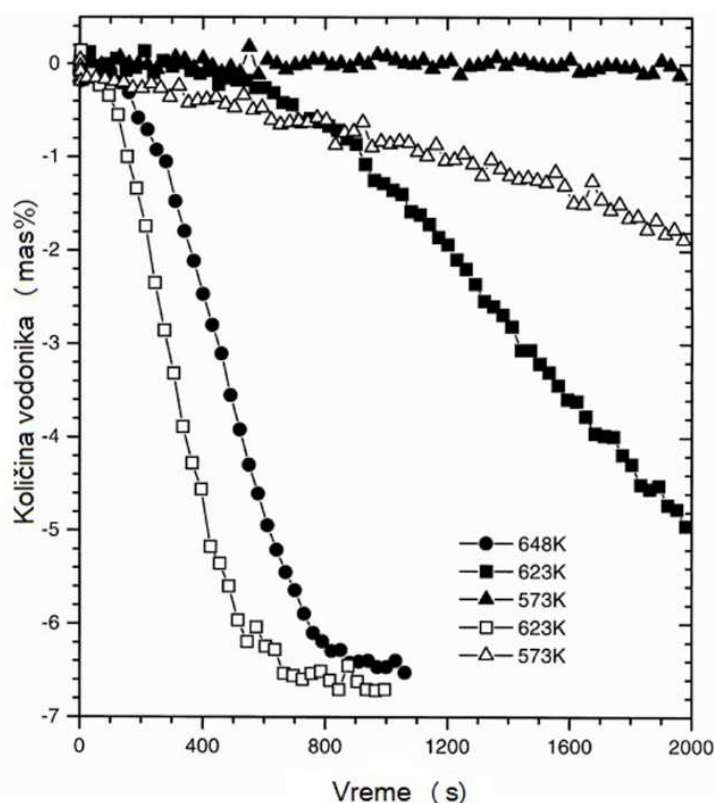
Dai i saradnici su ispitivali kako Al, Ni, Mn destabilizuju strukturu MgH_2 . Izračunali su da atomi Al supstituišu atome Mg, dok se atomi Ni i Mn preferentno smeštaju u intersticijalne pozicije [54]. Al destabilizuje strukturu tako što oslabljuje vezu između Mg i H u svom neposrednom okruženju. Desorpcione osobine sistema dopiranog manganom se poboljšavaju tako što se formiraju Mn-H klasteri slične strukture kao u Mg_3MnH_7 , ali sa slabijom interakcijom među atomima. U sistemu dopiranom niklom postoji velika verovatnoća formiranja Mg_2NiH_4 koji je manje stabilan od MgH_2 [54].

Poco (Pozzo) i Alfe (Alfè) su pokazali da prelazni metali sa manje od 5 elektrona u d ljusci snižavaju energijsku barijeru za disocijaciju vodonika na (0001) ravni Mg, ali

jaka veza koju oslobođeni atomi vodonika formiraju sa atomima dopanta usporavaju proces desorpcije i deaktiviraju katalizator. S druge strane prelazni metali sa više od 5 elektrona u d ljusci ne vezuju oslobođen vodonik, ali imaju skroman uticaj na snižavanje energijske barijere [55].

1.3.2. Strukturna destabilizacija kristalne rešetke MgH₂ mehaničkim mlevenjem

U dosadašnjim istraživanjima desorpcione karakteristike MgH₂ su značajno poboljšane strukturnom destabilizacijom hidrida - nanostrukturiranjem pomoću mehaničkog mlevenja i dodatkom različitih vrsta aditiva i katalizatora [18, 19, 37,56-58].



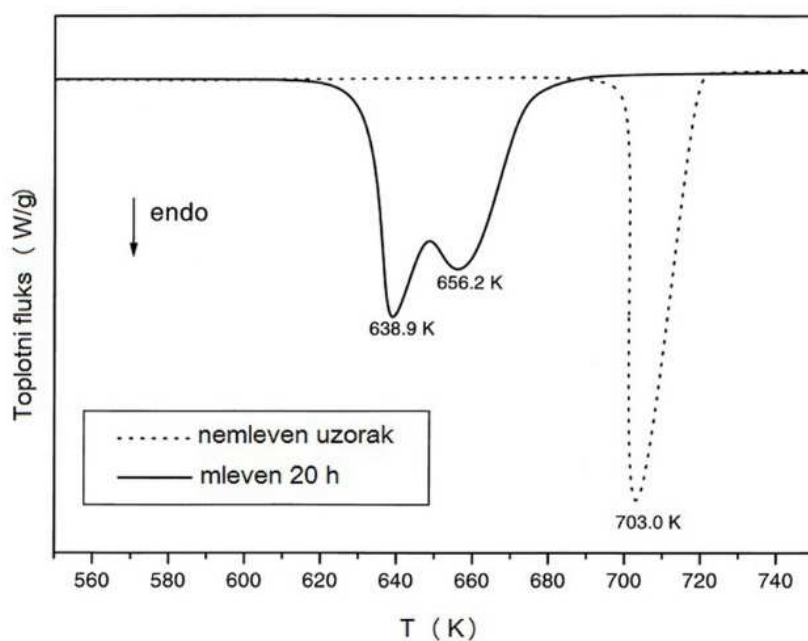
Slika 13. Kriva desorpcije vodonika sa nemlevenog (ispunjeni markeri) i MgH₂ mlevenog 20 h (prazni markeri) pri pritisku vodonika od 0,015 Mpa. Preuzeto iz [18] uz dozvolu izdavača „Elsevier”, Copyright (1999).

Mehaničkim mlevenjem se u materijal unosi velika količina defekata koji pomažu difuziju vodonika, snižavaju energijsku barijeru procesa nukleacije hidrida, što zajedno

sa dodatkom katalizatora kao što su metali, metalni oksidi, intermetalna jedinjenja i neoksidne keramike znatno poboljšava sorpcionu kinetiku MgH_2 [18, 37, 56-64].

Huo (*Huot*) i saradnici [18] su ispitivali razliku u strukturi i desorpcionim osobinama između nemlevenog i mlevenog MgH_2 . Mehaničkim mlevenjem došlo je do smanjenja veličine kristalita i čestica tako da je specifična površina hidrida povećana sa 1,2 na 9,9 m^2/g , a već posle 2h mlevenja formira se γ faza MgH_2 . Reakcija desorpcije vodonika iz nemlevenog hidrida je spora i na temperaturi od 573 K nema značajnog otpuštanja vodonika ni posle 2000s (slika 13).

Na temperaturi od 623 K za potpunu desorpciju potrebno je više od 3000 s. Međutim desorpcija iz mlevenog MgH_2 je značajno brža, tako da na $T=623$ K već posle 700 s dolazi do potpunog oslobađanja vodonika. Oba uzorka odlikuje sigmoidalna desorpciona kriva, a mehaničko mlevenje ne dovodi do smanjenja kapaciteta uskladištenog vodonika i promene termodinamičkih parametara.



Slika 14. DSC kriva nemlevenog (ispekidana linija) i MgH_2 mlevenog 20 h (puna linija).

Preuzeto iz [18] uz dozvolu izdavača „Elsevier“, Copyright(1999).

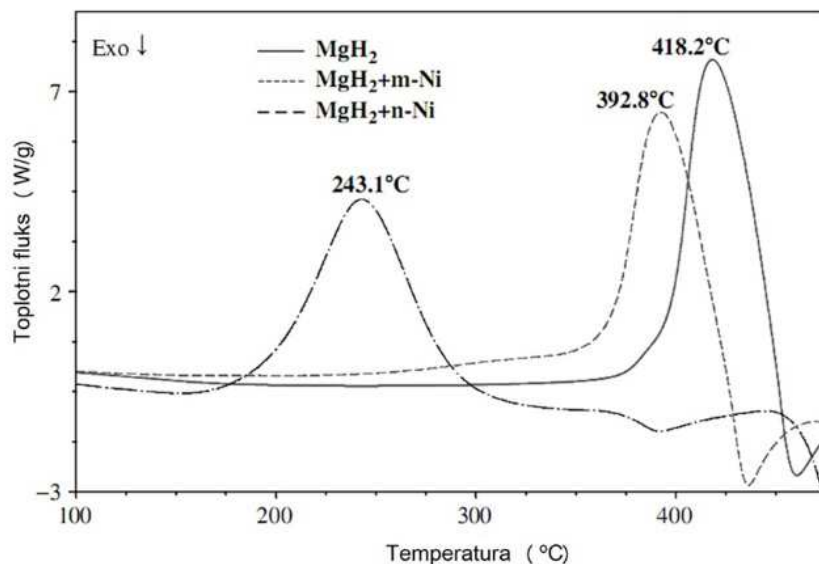
Pri neizotermalnim merenjima diferencijalnom skenirajućom kalorimetrijom (DSC) u mlevenom uzorku se uočava smanjenje temperature desorpcije za 64 K i pojava dva maksimuma (slika 14). Đenari i saradnici niskotemperaturni maksimum ili tzv. rame pripisuju desorpciji vodonika iz γ faze i delimičnu desorpciju iz β faze, dok

visokotemperaturni pik potiče isključivo od dekompozicije β faze [60]. Iako se poboljšanje desorpcionih osobina MgH_2 mehaničkim mlevenjem objašnjava smanjenjem veličine čestica i prisustvom γ faze, ono što je karakteristično je da sa cikliranjem ova faza nestaje, tj. relaksira se u β fazu, dok se brzina desorpcije vodonika ne menja, tj. ostaje velika [18].

Dalje poboljšanje desorpcionih osobina MgH_2 postiže se njegovim mehaničkim mlevenjem sa različitim aditivima, prvenstveno sa katalitičkom ulogom tj. kombinovanjem nanostrukturiranja i katalize. Među metalima, dobre katalitičke osobine pokazali su Ti, V, Nb, Mn, Fe, Al, Cu, La, Ni, Pd, Co [60-64]. Lijang (*Liang*) i saradnici ispitivali su uticaj Ti, V, Fe, Mn i Ni u količini od 5 at.% na desorpcione osobine MgH_2 [63]. Desorpciona kinetika je poboljšana u svim sistemima sa najizraženijim efektom kod $\text{MgH}_2\text{-V}$, a zatim slede $\text{MgH}_2\text{-Ti}$, $\text{MgH}_2\text{-Fe}$ $\text{MgH}_2\text{-Ni}$ $\text{MgH}_2\text{-Mn}$. U svim slučajevima dolazi do stvaranja γ faze MgH_2 . Mn ne formira hidrid dok Ti i V formiraju TiH_2 i $\text{VH}_{0,81}$. Fe i Ni formiraju ternarne hidride Mg_2FeH_6 i Mg_2NiH_4 . Posle desorpcije vodonika iz kompozita, nerazgrađeni ostaju hidrid titanijuma i legura Mg_2Ni . Kod MgH_2 koji je mehanički mleven sa 5 mol% V proces desorpcije vodonika je potpun posle 200 s na 573 K (300 °C) i 900 s na 523 K (250 °C) pri pritisku od 0,015 MPa [64]. Međutim kinetički parametri su zavisni od tzv. pokretačke sile (*driving force*), što znači da se proizvod $T[1-(p/p_{\text{eq}})^{1/2}]$ drži konstantnim tj. da bi se održala konstantna pokretačka sila, sa porastom temperature potrebno je povećati i pritisak na kome se meri desorpciona kinetika [65]. Na ovaj način dobijene su različite energije aktivacije i desorpcioni mehanizmi za različite pokretačke sile. Pri visokim temperaturama i pokretačkim silama reakcija desorpcije vodonika je kontrolisana brzinom pomeranja granice faza MgH_2/Mg i prividna energija aktivacije za MgH_2 sa 5 mol% V je 52 kJ/mol H_2 . Kada je pokretačka sila mala proces postaje kontrolisan difuzijom vodonika, a prividna energija aktivacije je 99 kJ/mol H_2 . Pri niskim temperaturama desorpcija vodonika zavisi od brzine nukleacije i rasta metalne faze, a prividna energija aktivacije je 70 kJ/mol H_2 [66]. Slične desorpcione osobine ima i kompozit $\text{MgH}_2\text{-5 mol\% Nb}$ [67]. Brzina desorpcije vodonika je bliska kompozitu sa vanadijumom, a isti oblik desorpcione krive ukazuje na isti mehanizam prethodno opisan.

Prilikom mehaničkog mlevenja MgH_2 i Nb nastaje NbH , koji tokom dehidriranja prelazi u metastabilnu fazu $\text{NbH}_{0,6}$. Ovu fazu karakteriše prisustvo vodoničnih vakancija

koje formiraju uređenu podrešetku i predstavljaju povoljnu putanju za difuziju vodonika ka površini uzorka [67].



Slika 15. DSC kriva MgH₂ mlevenog 15 min, bez aditiva i sa dodatkom m-Ni i n-Ni. Springer, *Nanomaterials for hydrogen storage*, 2009, p. 160, *Simple Metal and Intermetallic Hydrides*, R. Varin, T. Czujko, Z. S. Wronski, slika 2.52, preuzeto uz dozvolu izdavača (copyright) „Springer Science and Business Media” [19].

Varin i saradnici su ispitivali efekat veličine čestica katalizatora na primeru Ni čije su čestice veličine reda mikrometra (m-Ni), a specifična površina 0,7 m²/g i nano nikla čije su čestice veličine reda nanometara sa specifičnom površinom od 30,3 m²/g (n-Ni) [68]. Posle 15 minuta mlevenja sa 5 mas.% Ni, distribucija n-Ni kroz uzorak je uniformna, za razliku od m-Ni.

Prosečna veličina čestica dobijena iz SEM-a uzorka mlevenog sa m-Ni je 0,93 μm, a sa n-Ni 0,74 μm, dok oba uzorka pokazuju prisustvo i β i γ faze MgH₂. Na slici 15 je prikazan DSC dijagram uzorka netretiranog i MgH₂ dopiranog sa m-Ni i n-Ni mlevenih 15 minuta. Dodavanje m-Ni posle 15 minuta mehaničkog mlevenja dovodi samo do blagog sniženja temperature desorpcionog maksimuma, dok dodavanje n-Ni snižava temperaturu za oko 175 K. Produžavanje vremena mlevenja na 20 h dovodi do značajnijeg sniženja temperature za m-Ni, koja iznosi oko 576 K, ali je efekat i dalje manji nego što se postiže dodavanjem n-Ni za samo 15 minuta. Efekti su slični i kod desorpcionih izoterma pri atmosferskom pritisku vodonika. Prividna aktivaciona energija

za proces desorpcije vodonika za MgH_2 dopiranog m-Ni iznosi 92 kJ/mol, dok za n-Ni ona iznosi 78 kJ/mol, pa je očigledno da je n-Ni bolji katalizator od m-Ni.

Uticaj nano katalizatora Ni, Co, Fe i Cu su ispitivali Hanada (*Hanada*) i saradnici [69]. Slično kao i kod predhodnih autora pokazana je superiornost katalizatora sa nanometarskom veličinom čestica, a među ispitivanim metalima najbolje osobine je pokazao Ni. Vreme mlevenja od 15 minuta je dovoljno da se nanometarske čestice katalizatora ravnomerno disperguju po površini uzorka ispoljavajući maksimalno dejstvo, čime se značajno smanjuje energija aktivacije za proces desorpcije vodonika usled aktivacije površine.

Među nemetalima povoljan uticaj na desorpcione osobine MgH_2 pokazao je ugljenik. Kada se mehanički melje grafit sa Mg dolazi do slepljivanja čestica, pa je neophodno dodati i lubrikant, najčešće benzen koji takođe sprečava amorfizaciju grafita [70]. Međutim ovaj efekat se ne ispoljava ako se ugljenični materijali dodaju MgH_2 . Mehaničko mlevenje ugljenika sa MgH_2 dovodi kako do snižavanja temperature desorpcije vodonika iz MgH_2 , tako i do poboljšavanja reakcione kinetike, a u kojoj meri će efekat biti izražen zavisi od prirode ugljenika koja se koristi [71, 72]. Vu (*Wu*) i saradnici ispitivali su uticaj grafita, aktivnog uglja, ugljeničnog crnog, fulerena i jednoslojnih nanotuba i dobili da nanotube imaju najveći efekat i na apsorpciju i na desorpciju [73]. Dobre katalitičke osobine pokazala su i ugljenična nanovlakna [74]. Međutim nanovlakna i posle prečišćavanja sadrže metalne nečistoće koje same po sebi mogu imati katalitičku aktivnost, a kao najbolji katalizator su se pokazala ona sa Ni kao nečistoćom [74]. Kako kombinovanje ugljenika i prelaznog metala utiče na desorpciju vodonika, ispitivano je i na primeru Co i C primenom tzv. kor-šel (*core-shell*) čestica kao katalizatora [75]. Ove čestice se sastoje iz kobalnog jezgra prečnika 11 nm i ljuske od amorfno ugljenika debljine 3 nm. Kompozit sa hidridom se sintetiše mehaničkim mlevenjem 2 h sa MgH_2 koji je prethodno mleven 5 h. Povećanjem količine dodatog katalizatora od 3-10 mas.% temperatura početka desorpcije vodonika (*onset*) opada sa 574 K za MgH_2 na 441K za kompozit koji sadrži 10 mas.% katalizatora. Prividna energija aktivacije je takođe manja i sa 157 kJ/mol H_2 kolika je za ovde ispitivan netretiran MgH_2 opada na 85 kJ/mol H_2 u kompozitu.

Loša kinetika MgH_2 se takođe može poboljšati ako se kao katalizatori koriste oksidi metala [37, 76-82]. Olrih (*Oelrich*) i saradnici [79] su ipitivali uticaj V_2O_5 , Fe_3O_4 , Sc_2O_3 ,

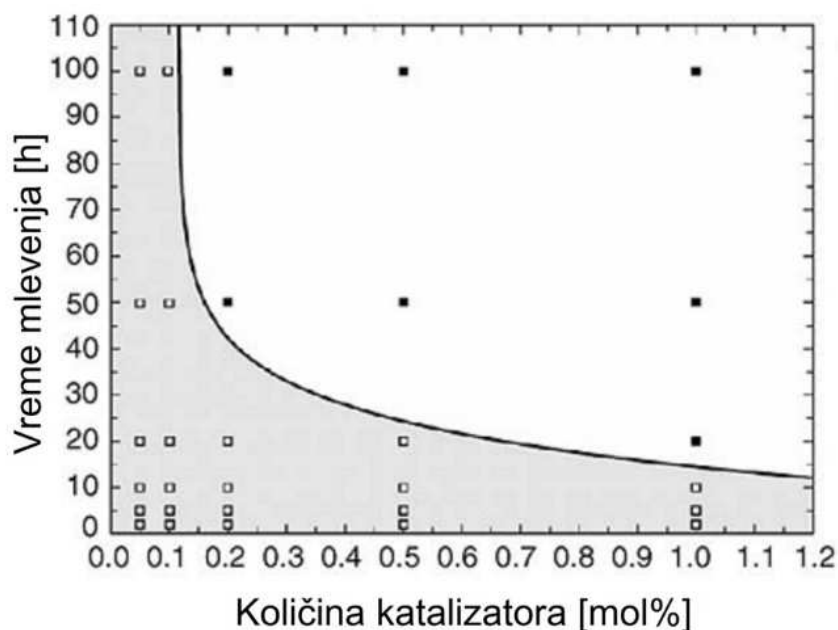
TiO₂, Mn₂O₃, Cr₂O₃, CuO, SiO₂, Al₂O₃. Svi ispitivani oksidi osim SiO₂ su doveli do povećanja brzine desorpcije vodonika iz MgH₂. Desorpcija je u vakuumu na 300 °C potpuna već posle 3-5 minuta za većinu ispitivanih kompozita. Nešto lošiju kinetiku imaju kompoziti sa CuO i Al₂O₃ kojima je potrebno 15-25 minuta za potpunu desorpciju, dok su se kao najefikasniji katalizatori pokazali Fe₃O₄ i V₂O₅. Takođe je zaključeno da je dovoljna količina katalizatora koju je potrebno dodati 0,2 mol%.

Oksid čiji je katalitički efekat na reakciju desorpcije vodonika iz MgH₂ najtemeljnije ispitan je Nb₂O₅ [37, 80-82]. Dodatak ovog oksida dovodi do toga da MgH₂ na temperaturi od 250 °C u vakuumu desorbuje 6,6 mas.% vodonika za samo 600 s. Čestice Nb₂O₅ su veoma dobar katalizator za reakciju rekombinacije atoma vodonika u molekul na površini MgH₂ [37]. Kada je koncentracija katalizatora 0,5 mol% i vreme mlevenja 50 minuta, čestice Nb₂O₅ su nanodispergovane i potpuno prekrivaju površinu MgH₂. Tada je najsporiji stupanj reakcije pomeranje granice faza između Mg i MgH₂, a model koji najbolje opisuje reakciju dvodimenzionalna kontrakcija zapremine (2D-CV). Međutim u slučaju kada je koncentracija katalizatora niža od 0,5 mol% i/ili vreme mlevenja kraće od 50 minuta, površinska rekombinacija atoma vodonika se ipak ispoljava kao najsporiji stupanj reakcije desorpcije (slika 16).

Šimel (*Schimmel*) i saradnici su primetili da prilikom hidriranja mehanički mlevenog Mg sa V i Nb dolazi do formiranja substehiometrijske faze magnezijum hidrida MgH_{2-δ}, karakteristične za nanostrukturne sisteme [38]. Usled postojanja ove faze dolazi do promene parametara kristalne rešetke, a difuzija vodonika kroz nju je dosta brža zbog postojanja velikog broja vodoničnih vakancija. Nastajanje substehiometrijske faze u nanostrukturnom MgH₂ je energijski povoljnije. Naime, prilikom hidriranja Mg i nastanka MgH₂ nastaje fazna granica između čestica metala i hidrida. Ravnotežni uslovi uslovljavaju minimizaciju granice faza da bi napon između različitih kristalnih rešetki bio što manji. Međutim kod čestica nanometarskih dimenzija, utrošak energije prilikom formiranja granice faza je dosta veliki, pa postaje energijski povoljnije formiranje prelazne faze inermedijarnog sastava, tj. substehiometrijske faze.

Borgšult (*Borgschulte*) i saradnici su takođe dokazali prisustvo substehiometrijske faze MgH_{2-δ} u uzorcima koji su mehanički mleveni uz dodatak katalizatora i pokazali da njena koncentracija zavisi od vrste katalizatora (veća za oksidne katalizatore) i stepena usitnjenosti, tj. vremena mlevenja uzorka [83]. Pokazali su da nastali substehiometrijski

hidrid $\text{MgH}_{2-\delta}$ poseduje nešto drugačije parametre rešetke ($a=0,4524(4)$ nm, $c=0,300(2)$ nm) od stehiometrijskog MgH_2 ($a=0,4529(7)$ nm, $c=0,300(3)$ nm), pretpostavljajući da poseduju istu kristalnu simetriju. Poznato je da kiseonik povećava rastvorljivost vodonika u metalu, pa na taj način favorizuje α (čvrsti rastvor vodonika u metalu) u odnosu na β hidridnu fazu [84]. Na međupovršini između MgH_2 i oksidnog katalizatora dolazi do formiranja mešovitog oksida koji zatim lokalno destabilizuje MgH_2 i favorizuje stvaranje substehiometrijske faze.



Slika 16. Zavisnost kinetičkog modela reakcije desorpcije vodonika iz MgH_2 u zavisnosti od vremena mlevenja i količine dodatog katalizatora Nb_2O_5 (prazni kvadratići- hemisorpcija, puni kvadratići- 2D-CV model). Preuzeto iz [37] uz dozvolu izdavača „Elsevier”, Copyright (2006).

Substehiometrijska faza je jako bitna za kinetiku sorpcije vodonika s obzirom da se ponaša kao rezervoar za disosovani vodonik predstavljajući „kapiju“ za prolaz vodonika prilikom njegovog ulaska (difuzije) u čestice hidrida. Ovo može biti objašnjenje za katalitičku superiornost oksida u odnosu na prelazne metale. Pokazano je da je $\text{MgH}_{2-\delta}$, koji nastaje tokom hidriranja, termodinamički manje stabilan ($\Delta H_{\text{des}}^0 = -64$ kJ/mol H_2) od stehiometrijskog MgH_2 ($\Delta H_{\text{des}}^0 = -75$ kJ/mol H_2) i kinetički povoljniji što je okarakterisano odsustvom histerezisa na DSC krivi i znatno nižim temperaturama ap(de)sorpcije.

S druge strane Song (*Song*) i Guo (*Guo*) su *Ab initio* proračunima ispitivali mogućnost postojanja metastabilnih struktura MgH_2 . Kao metastabilnu strukturu su pretpostavili strukturu anataza (TiO_2), s obzirom da je stabilna β struktura MgH_2 ekvivalentna rutilnoj strukturi TiO_2 . Dobijeni rezultati ukazuju na mogućnost postojanja ovakve strukture sa tetragonalnom simetrijom i parametrima rešetke: $a=0,3813$ nm i $c=0,9416$ nm, u kojoj atomi Mg i H zauzimaju 4a (0.5,0.75, 0.375) i 8e (0.5,0.75,0.1648) položaje. Ovakva struktura je termodinamički nestabilnija sa molarnom entalpijom formiranja od $\Delta H=-58,03$ kJ/mol H_2 , što je čini energijski povoljnijom kao materijal za skladištenje vodonika od β - MgH_2 za koji je izračunata vrednost molarne entalpije formiranja $\Delta H=-71,15$ kJ/mol H_2 . [85].

1.3.3. Destabilizacija kristalne rešetke MgH_2 jonskim bombardovanjem

Pored metode mehaničkog mlevenja, kao jako efikasan način strukturne destabilizacije materijala za skladištenje vodonika pokazala se metoda jonskog bombardovanja [58, 86-93]. Jonskim bombardovanjem se u površinski sloj materijala kontrolisano unosi određena koncentracija defekata (vakancija, dislokacija, mikropromena) i nečistoća [87, 88]. Na ovaj način dolazi do površinske modifikacije koja je važna za reaktivnost vodonika sa materijalom jer disocijacija H_2 molekula u gasnoj fazi predstavlja prvi stupanj u celokupnoj reakciji apsorpcije vodonika [89].

Abe (*Abe*) i saradnici su pokazali da je jonsko bombardovanje efikasan način da se poboljšaju apsorpcione osobine paladijuma [90, 93]. Oni su ispitivali kako bombardovanje niskoenergijskim (30-350 keV) jonima H^+ , He^+ , N^+ i Ar^+ različitih fluenci (10^{14} - 10^{17} jona/cm²) utiče na brzinu apsorpcije vodonika i do kakvih strukturnih promena dolazi u materijalu. Dobijeni rezultati pokazali su da jonsko bombardovanje dovodi do nastanka vakancija, dislokacija i mikropukotina u površinskom sloju. Brzina elektrohemijske apsorpcije vodonika je poboljšana za sve bombardovane uzorke i to tako da dolazi do porasta brzine apsorpcije sa porastom fluence i energije upadnih jona. Najveći efekat među ispitivanim jonima su izazvali joni azota [90, 93].

Suda (*Suda*) i saradnici su leguru TiFe bombardovali jonima Ar^+ energije 100 KeV i u kombinaciji sa površinskom depozicijom $LaNi_5$ dobili smanjenje pritiska hidriranja sa 7 na 1 MPa, dok je temperatura procesa smanjena sa 673 na 373 K [92].

Abe i saradnici su bombardovali mišmetal leguru $MmNi_{3.48}Co_{0.73}Mm_{0.45}Al_{0.34}$ ($Mm = La_{0.35}Ce_{0.65}$) jonima H^+ , Ar^+ i K^+ energije 350 keV sa fluencama u rasponu od 10^{14} do 10^{17} jona/cm² [91]. MM legure se primenjuju kao negativne elektrode u Ni-H baterijama i drugim sistemima za skladištenje vodonika. Dobijeni rezultati su pokazali da uzorci bombardovani jonima Ar^+ imaju veću početnu brzinu reakcije hidriranja od uzoraka bombardovanih H^+ , što je objašnjeno činjenicom da Ar^+ joni proizvode veću koncentraciju vakancija čime je povećan broj aktivnih mesta za zahvat vodonikovih atoma i samim tim dolazi do ubrzanja reakcije nukleacije i rasta hidridne faze na površini legure. Bombardovanje K^+ jonima se u istoj studiji pokazalo kao najefikasnije. Autori su ovaj fenomen objasnili pretpostavkom da dolazi do hemijske interakcije površine legure sa implantiranim jonima, a ne samo do povećanja broja vakancija u površinskom sloju. Pokazano je da do ubrzanja reakcije hidriranja dolazi sa povećanjem fluence upadnih jona.

Tabela 3. Domet najvećeg broja jona i broj proizvedenih vakancija po jonu za različite upadne jone dobijeni SRIM proračunima. Preuzeto iz [94] uz dozvolu autora.

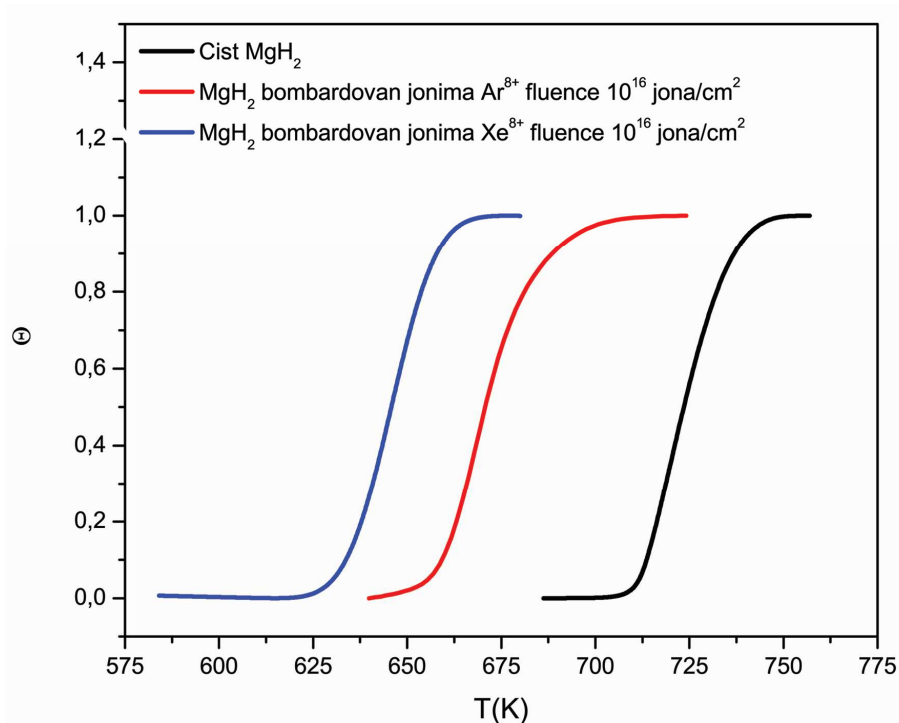
Vrsta jona	Domet najvećeg broja jona (nm)	Broj stvorenih vakancija po upadnom jonu
Ar^{8+}	175	1244
Xe^{8+}	85	1818

MgH_2 bombardovan je jonima Xe^{8+} i Ar^{8+} energije 120 keV i fluence 10^{12} - 10^{16} jona/cm². Na ovaj način proizveden je veliki broj defekata u površinskom sloju praćen razaranjem pasivirajućeg sloja $Mg(OH)_2/MgO$ [58, 86].

U tabeli 3 dat je maksimuma broja jona i broj stvorenih vakancija po upadnom jonu dobijenih SRIM proračunima. Vidi se da se teži joni ksenona deponuju bliže površini, ali da takođe proizvode i više vakancija.

Bombardovanje ovim jonima dovodi do poboljšanja desorpcionih osobina MgH_2 . Dolazi kako do smanjenja temperature desorpcije vodonika i to 80 K u slučaju jona Xe^{8+} i 60 K za jon Ar^{8+} , tako i do poboljšanja reakcione kinetike (sl. 17) [94]. Dok pri upotrebi jona ksenona temperatura dehidriranja zavisi od primenjene fluence i opada sa njenim porastom, kod jona argona temperatura dehidriranja je nezavisna od fluence. Veći efekat jona Xe objašnjen je većom koncentracijom defekata smeštenih bliže površini uzorka.

Substehiometrijska faza $\text{MgH}_{2-\delta}$ karakteristična za mehanički mlevene uzorke nastaje i kod onih bombardovanih jonima Xe^{8+} i Ar^{8+} .

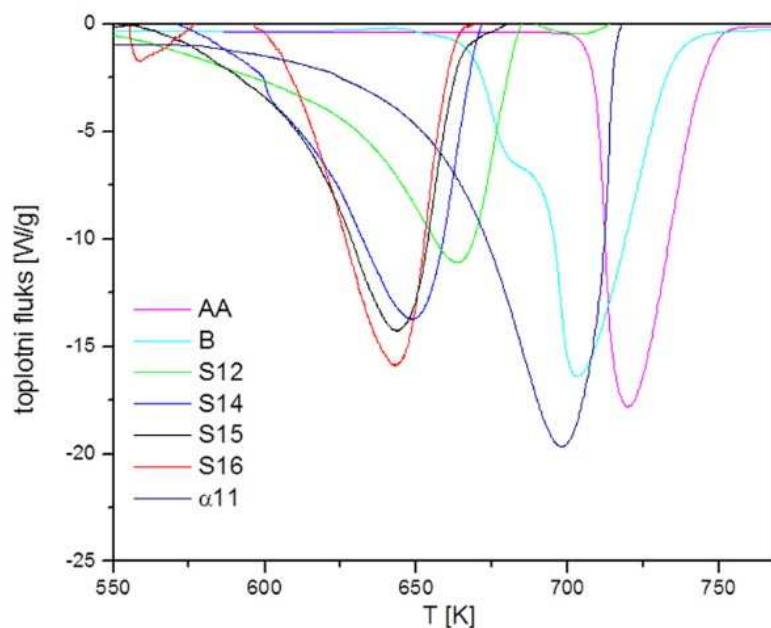


Slika 17. Integralna kriva $\Theta=f(T)$ dobijena računski sa viskotemperaturnog TPD pika kod uzoraka neozračenog MgH_2 praha i uzoraka ozračenih jonima Ar^{8+} i Xe^{8+} energije 120keV fluence 10^{16} jona/ cm^2 (A16).

Mehaničko mlevenje destabilizuje celu zapreminu uzorka, tj. promena je zapreminska, dok jonsko bombardovanje u zavisnosti od dubine prodiranja jona ima površinski efekat. Međutim, iz DSC krivih prikazanih na slici 18 se vidi da destabilizacija površinskog sloja dovodi do većeg smanjenja temperature desorpcije vodonika od zapreminske destabilizacije.

Na slici je takođe prikazana i DSC kriva MgH_2 ozračenog α česticama iz prirodnog izvora Am energije 1MeV fluence 10^{11} jona/ cm^2 , koje imaju veći domet u uzorku i stvaraju značajno manje vakancija od jona Xe, ali i dalje imaju superioran efekat u odnosu na mehaničko mlevenje bez dodatog katalizatora.

Na slici 18 se takođe vidi zavisnost položaja temperaturnog maksimuma od primenjene fluence za jone Xe^{8+} [94].



Slika 18. DSC krive neozračenog praha MgH_2 (AA), praha mehanički mlevenog 10 sati (B), MgH_2 ozračenog α česticama energije 1 MeV pri fluenci 10^{11} jona/cm² ($\alpha 11$) i MgH_2 praha ozračenog jonima Xe^{8+} energije 120 KeV fluencama 10^{12} (S12), 10^{14} (S14), 10^{15} (S15) i 10^{16} (S16) jona/cm² pri brzini grejanja od 15 K/min. Preuzeto iz [94] uz dozvolu autora.

Iako su se razni aditivi pokazali kao dobri katalizatori reakcije desorpcije vodonika iz MgH_2 ne postoji jedinstven mehanizam njihovog delovanja. Međutim pokazano je da dobar katalizator potpomaže disocijaciju molekula na površini, ali istovremeno i destabilizuje sam hidrid. Takođe je pokazano da strukturna destabilizacija uzorka ima značajniji efekat ako je pozicionirana u površinskom sloju, nego po dubini uzorka.

2. Cilj rada

Pregledom literature stiče se uvid u efikasne metode destabilizacije MgH_2 i efekte koje na dehidriranje MgH_2 imaju različite vrste aditiva, kako u elementarnom obliku tako i u obliku jedinjenja. Međutim, do sada nije ispitivan efekat bora u njegovom elementarnom stanju, a koji zbog svoje jedinstvene elektronske strukture i prirode može dovesti do značajnih efekata.

Kao što je rečeno u uvodnom delu kvantno-mehanički proračuni na bazi teorije funkcionala gustine (DFT), predstavljaju vrlo značajnu i korisnu metodu za ispitivanje materijala za skladištenje vodonika [23]. Izvođenjem ove vrste proračuna može se doći do važnih podataka o ispitivanom sistemu kao što su entalpija formiranja, ravnotežni položaji atoma i njihova međusobna rastojanja u kristalnoj rešetki, energije reakcija, najverovatniji reakcioni put, ali i kinetički parametri kao što su energija aktivacije i određivanje najsporijeg stupnja reakcije [39, 40, 42, 43, 45]. Takođe se može dobiti uvid u efekat koji dodavanje određenih elemenata, najčešće katalizatora, ima na procese i svojstva sistema koji igraju ulogu u procesu desorpcije [46, 47, 52, 53]. Stoga je cilj ove teze da se pomoću DFT proračuna detaljno ispita kakve efekte ima bor na proces dehidriranja magnezijum hidrida. Izvođenjem zapreminskih proračuna i dodavanjem bora u različitim koncentracijama supstitucijom Mg u rešetki MgH_2 , cilj je da se ispita da li postoji stabilna konfiguracija dopiranog sistema i sa kojom količinom dodatog bora. Takođe je cilj utvrđivanje međusobne interakcije atoma u dopiranom sistemu u odnosu na nedopiran hidrid i kako one utiču na difuziju vodonika odnosno vakancija u njemu. Sa druge strane, površinski proračuni (110) ravni MgH_2 , u kojima je bor u niskoj koncentraciji supstituisao Mg atom u površinskom sloju hidrida, imaju za cilj ispitivanje desorpcije atoma vodonika sa površine i nekoliko potpovršinskih slojeva i određivanje energije potrebne za njihovu desorpciju u zavisnosti od zasićenosti i konfiguracije površine. Takođe ovi proračuni imaju za cilj određivanje aktivacionih energija molekula vodonika sa različitih pozicija u nedopiranom i dopiranom sistemu pomoću NEB metode.

Drugi deo ove teze je eksperimentalan i ima za cilj ispitivanje uticaja jonskog bombardovanja jonima B^{3+} energije 45 keV različitih fluenci na strukturu i dehidriranje MgH_2 . Tehnika jonskog bombardovanja se, kao što je opisano u uvodnom delu, pokazala kao jako efikasna pri modifikaciji površinskog sloja hidrida, a koji ima jako bitnu ulogu

pri desorpciji vodonika [58, 86-94]. Na ovaj način se u materijal unosi kontrolisana količina defekata i dopanta na određenu dubinu uzorka. Cilj je da se jonskim bombardovanjem destabiliše struktura hidrida i uvede bor u njegov površinski sloj i da se kod tako modifikovanih uzoraka odredi mehanizam reakcije dehidriranja i njegova zavisnost od fluence upadnih jona.

3. Teorijsko - eksperimentalni deo

3.1. Teorijske osnove i detalji DFT proračuna

Da bi se ispitala elektronska struktura i odredile osobine višestručnog sistema, neophodno je rešiti Šredingerovu (*Schrödinger*) jednačinu, koja predstavlja vremenski zavisnu, parcijalnu diferencijalnu jednačinu:

$$\hat{H}\psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} \quad 3.1$$

Hamiltonov (*Hamilton*) operator je operator energije i sadrži sve energijske doprinose za dati sistem. Za sistem u odsustvu spoljašnjeg polja, egzaktan hamiltonijan ima oblik:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_A \frac{\nabla_{\vec{R}_A}^2}{M_A} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{A,i} \frac{e^2 Z_A}{|\vec{R}_A - \vec{r}_i|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{A \neq B} \frac{e^2 Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} \quad 3.2$$

ili u atomskim jedinicama

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_A \frac{\nabla_{\vec{R}_A}^2}{M_A} - \frac{1}{2} \sum_i \nabla_{\vec{r}_i}^2 - \sum_{A,i} \frac{Z_A}{|\vec{R}_A - \vec{r}_i|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{A \neq B} \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} \quad 3.3$$

gde su prvi i drugi član kinetičke energije jezgara i elektrona, a poslednja tri opisuju redom elektrostatičke interakcije jezgro-elektron, elektron-elektron i jezgro-jezgro. Pošto je Hamiltonijan vremenski nezavistan, moguće je razdvojiti promenljive, ako se talasna funkcija izrazi kao:

$$\psi(t) = \psi e^{-i\frac{Et}{\hbar}} \quad 3.4$$

gde ψ ne zavisi od vremena. Vremenski nezavisna Šredingerova jednačina se može onda napisati kao :

$$\hat{H} \psi = E \psi \quad 3.5$$

Analitičko rešavanje Šredingerove jednačine moguće je jedino za vodonikov atom. Već za atom helijuma neophodno je korišćenje aproksimativnih metoda baziranih na varijacionom principu ili perturbacionoj teoriji.

3.1.1. Born-Openhajmerova (*Born-Oppenheimer*) aproksimacija

Šredingerova jednačina višestručnog sistema koji se sastoji iz velikog broja interagujućih čestica je jako kompleksna i ne može se egzaktno rešiti, već je potrebno uvesti određene aproksimacije. Prva od njih je Born-Openhajmerova (*Born, Oppenheimer*) aproksimacija, koja pretpostavlja da elektroni zbog mnogo manje mase od jezgara trenutno reaguju na svaku promenu u njihovim položajima tj. da se elektroni kreću u polju nepokretnih jezgara. Tada se u jednačini 3.3 član koji potiče od kinetičke energije jezgara može zanemariti, dok član kojim se opisuje interakcija među jezgrima postaje konstantan. Uklanjanjem ova dva člana iz Hamiltonijana, dobija se elektronska Šredingerova jednačina:

$$\hat{H}_e \psi_e = E_e \psi_e \quad 3.6$$

$$\hat{H}_e = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_{\vec{r}_i}^2 - \sum_{A,i} \frac{Z_A}{|\vec{R}_A - \vec{r}_i|} + \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad 3.7$$

Totalna energija sistema dobija se sabiranjem elektronske energije i energije interakcije jezgara.

3.1.2. Hartri-Fokova (*Hartree-Fock*) aproksimacija

Sledeća aproksimacija koja se uvodi da bi višestruki problem bilo moguće rešiti je Hartrijeva aproksimacija koja elektrone posmatra kao nezavisne čestice, pa se talasna funkcija sistema koji se sastoji od N čestica svodi na proizvod N ortonormiranih jednočestičnih molekularnih orbitala elektrona koji se nezavisno kreću u usrednjenom polju svih ostalih elektrona u sistemu:

$$\psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \prod_i^N \chi_i(x_i) \quad 3.8$$

$\chi_i(x_i)$ je jednoelektronska spinska orbitala i predstavlja ortonormirani proizvod prostorne i spinske funkcije. Međutim ovako definisane talasne funkcije ne uzimaju u obzir Paulijev princip isključenja tj. nisu antisimetrične u odnosu na zamenu mesta dva elektrona. Fok je pokazao da se ovaj problem može prevazići sabiranjem i oduzimanjem svih mogućih permutacija Hartrijevog proizvoda. Slejter (*Slater*) je pokazao da je rezultujuća Hartri-Fokova (HF) talasna funkcija ustvari determinanta matrice:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(x_1) & \chi_2(x_1) & \cdots & \chi_N(x_1) \\ \chi_1(x_2) & \chi_2(x_2) & \cdots & \chi_N(x_2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \chi_1(x_N) & \chi_2(x_N) & \cdots & \chi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad 3.9$$

gde faktor ispred determinante normalizuje funkciju. U HF teoriji se optimalna talasna funkcija dobija iterativnim rešavanjem Šredingerove jednačine uz uslov da je dobijena totalna energija minimalna i da je zadovoljena Poasonova (*Poisson*) jednačina. Neophodno je da talasna funkcija kojom se počinje iterativni proces, tzv. probna talasna funkcija bude dobro izabrana, tj. da su dobijene vrednosti energije dovoljno blizu tražene minimalne vrednosti, a kao najbolji izbor se pokazala funkcija formirana kao superpozicija atomskih gustina.

Energije sistema koje se dobijaju korišćenjem HF aproksimacije su veće od predviđenih nerelativističkih vrednosti jer HF teorija ne uzima u obzir korelacije u kretanju elektrona, pa se korelaciona energija i definiše kao razlika između ove dve

energije. Da bi se interakcije među elektronima pravilno tretirale, potrebno je da se rastojanje među elektronima uvede kao parametar, što se najlakše postiže preko konfiguracione interakcije (CI). To podrazumeva da se talasna funkcija sistema predstavi kao linearna kombinacija HF determinante i determinanti koje opisuju moguće ekscitacije elektrona:

$$\psi = C_C + \sum_i \sum_v C_i^v \psi_i^v + \sum_{i>j} \sum_{v>t} C_{ij}^{vt} \psi_{ij}^{vt} + \dots \quad 3.10$$

gde je ψ_i^v HF determinanta sa jednim, ψ_{ij}^{vt} sa dva elektrona prebačena iz okupiranih u neokupirane orbitale. CI razvoj je varijacioni i ako je kompletan daje tačnu korelacionu energiju. Međutim veličina determinanti raste eksponencijalno sa veličinom sistema, pa se CI razvoj ograničava do nekog stepena.

3.1.3. Teorija funkcionala gustine (*Density Functional Theory*)

Teorija funkcionala gustine i metode kvantno-mehaničkih proračuna baziranih na njoj se danas preovlađujuće koriste za izračunavanje osobina kondenzovanih sistema. Ovaj tip proračuna naziva se *ab initio* ili proračuni „iz prvih principa“, zato što ne zahtevaju upotrebu nikakvih eksperimentalno dobijenih podataka, već je potrebno uneti samo vrste atoma koji izgrađuju ispitivani materijal i njihove geometrijske pozicije. Za razliku od prethodno opisanog HF metoda, gde je osnovna varijabla talasna funkcija koja zavisi od 4N koordinata, DFT uvodi kao osnovnu veličinu gustinu naelektisanja elektrona koja je skalarna veličina zavisna od 3 koordinate:

$$\rho(r) = N \int \dots \int |\psi(x_1, x_2, \dots, x_N)|^2 dx_1 dx_2 \dots dx_N \quad 3.11$$

$\rho(r)$ predstavlja verovatnoću nalaženja bilo kog elektrona proizvoljnog spina unutar zapremine dr i strogo govoreći predstavlja gustinu verovatnoće, ali se u praksi koristi termin elektronske gustine. To je pozitivna funkcija za koju važi:

$$\rho(r \rightarrow \infty) = 0 \quad 3.12$$

$$\int \rho(r) dr = N \quad 3.13$$

$$\lim_{r_A \rightarrow 0} \left[\frac{\partial}{\partial r} + 2Z_A \right] \bar{\rho}(\vec{r}) = 0 \quad 3.14$$

gde $\bar{\rho}(\vec{r})$ predstavlja radijalno usrednjenu vrednost gustine naelektrisanja.

Osnove DFT teorije postavili su Hohenberg (*Hohenberg*) i Kon (*Kohn*) 1964. godine kroz dve teoreme [95]. Prva od njih govori o tome da su osobine materijala u osnovnom stanju potpuno određene gustinom naelektrisanja elektrona $\rho(r)$, odnosno distribucijom elektrona oko atoma. Očekivana vrednost bilo koje opservable u osnovnom stanju, uključujući i totalnu energiju sistema, je jedinstven funkcional tačne elektronske gustine u osnovnom stanju. Ako elektronska gustina može da se odredi onda se tačno mogu predvideti skoro sve osobine materijala. Druga teorema uvodi varijacioni princip u teoriju i govori o tome da tačna vrednost elektronske gustine minimizira funkcional totalne energije. Funkcional totalne energije sistema dat je izrazom:

$$E(\rho) = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle = \hat{F}_{HK} + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad 3.15$$

\hat{T} i \hat{V} su tačni funkcionali kinetičke energije i elektron-elektron interakcije i njihov zbir predstavlja funkcional Hoenberga i Kona (\hat{F}_{HK}) i univerzalan je za bilo koji višeelektronski sistem. Specifična informacija o sistemu je u potpunosti sadržana u članu V_{ext} koji predstavlja spoljašnji potencijal. Međutim, teoreme Hoenberga i Kona ne govore o tome kako izgledaju ovi funkcionali. Rešenje ovog problema dali su Kon i Šam (*Sham*).

3.1.3.1. Kon-Šamove jednačine

U radu objavljenom 1965. godine Kon i Šam su dali jednačine pomoću kojih je postalo moguće primeniti DFT [96]. Oni su pokazali način za pronalaženje univerzalnog funkcionala Hoenberga i Kona, koji se kao što se vidi iz jednačine 3.15 sastoji iz kinetičke energije elektrona i interakcije između elektrona. Potencijalna energija odbijanja elektrona u sebi sadrži klasičnu Kulonovu (*Coulomb*) interakciju, tzv. Hartrijev doprinos (V_H) i neklasični deo koji predstavlja energiju izmene (V_x), tako da se univerzalni potencijal može napisati kao:

$$\hat{F}_{HK} = \hat{T} + \hat{V}_H + \hat{V}_x \quad 3.16$$

Sa druge strane, razlika između tačne energije sistema i one koja se dobija u HF aproksimaciji je korelaciona energija:

$$\hat{V}_c = \hat{F}_{HK} - \hat{E}_{HF} \quad 3.17$$

$$\hat{E}_{HF} = \hat{T}_0 + \hat{V}_H + \hat{V}_x \quad 3.18$$

gde je \hat{T}_0 funkcional kinetičke energije neinteragujućih elektrona. Oduzimanjem jednačine 3.18 od jednačine 3.16 dobija se da je korelaciona energija razlika između kinetičkih energija elektrona realnog sistema i uprošćenog sistema neinteragujućih elektrona u kome nema korelacije u njihovom kretanju:

$$\hat{V}_c = \hat{T} - \hat{T}_0 \quad 3.19$$

Ako ovaj izraz uvedemo u jednačinu za F_{HK} funkcional dobićemo:

$$\hat{F}_{HK} = \hat{T}_0 + \hat{V}_H + \underbrace{(\hat{V}_c + \hat{V}_x)}_{\hat{V}_{xc}} \quad 3.20$$

Zbir izmenske i korelacione energije zove se izmensko-korelaciona energija, pa se ukupan hamiltonijan tzv. Kon-Šamov hamiltonijan može napisati kao:

$$\hat{H}_{KS} = \hat{T}_0 + \hat{V}_H + \hat{V}_{xc} + \hat{V}_{ext} = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \hat{V}_{xc} + \hat{V}_{ext} \quad 3.21$$

On se može posmatrati kao energijski funkcional klasičnog, neinteragujućeg elektronskog gasa pod dejstvom dva spoljašnja potencijala, jednog koji potiče od jezgara ($V_{ext}(\rho)$) i drugog koji potiče od izmenschkih i korelacionih efekata ($V_{xc}(\rho)$).

Teorema Kona i Šama daje i definiciju egzaktne elektronske gustine osnovnog stanja sistema koja se može napisati kao:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i(\vec{r})^* \phi_i(\vec{r}) \quad 3.22$$

-

gde su jednočestične talasne funkcije $\phi_i(\vec{r})$ date kao rešenja Kon-Šamovih jednačina koja daju najnižu energiju sistema:

$$\hat{H}_{KS} \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (i = 1 - N) \quad 3.23$$

Jednočestična talasna funkcija $\phi_i(\vec{r})$ nije elektronska talasna funkcija i nema fizički smisao, ali se iz nje korišćenjem izraza 3.22 može dobiti stvarna elektronska gustina. $\phi_i(\vec{r})$ se dobija rešavanjem jednačine jednočestičnog svojstvenog problema 3.23. Pošto potencijal zavisi od elektronske gustine, Kon-Šamove jednačine se isto kao i Hartree-Fockove rešavaju iterativnim putem [95, 96].

Potrebno je naglasiti da tačan izraz za izmensko-korelacionu energiju, pa samim tim ni za odgovarajući potencijal nije poznat, tako da se izmensko-korelacioni potencijal definiše kao izvod izmensko-korelacionog funkcionala energije po elektronskoj gustini:

$$V_{xc} = \frac{\partial \hat{V}_{xc}}{\partial \rho} \quad 3.24$$

Da su poznati tačni izrazi za V_{xc} i E_{xc} , rešavanjem Kon-Šamovih jednačina dobili bismo tačnu vrednost energije. Aproksimacija se uvodi tek izborom specifičnog funkcionala za izmensko-korelacionu energiju i potencijal, tako da najveći izazov moderne DFT teorije predstavlja upravo pronalaženje sve boljih aproksimacija za ove dve veličine.

3.1.3.2. Izmensko-korelacioni funkcional

Celokupan pokušaj da se Kon-Šamov pristup koristi za rešavanje Šredingerove jednačine ima smisla ako su dostupne eksplicitne aproksimacije za izmensko-korelacioni funkcional (\hat{V}_{xc}). Kvalitet DFT proračuna u velikoj meri zavisi od tačnosti upotrebljene

aproksimacije za \hat{V}_{xc} . Najviše korišćena aproksimacija na kojoj su zasnovane ostale je aproksimacija lokalne gustine (*Local density approximation*) - LDA. Model se zasniva na ideji hipotetičkog uniformnog elektronskog gasa, u kome su broj elektrona N i zapremina V beskonačni, dok je gustina gasa $N/V=\rho$ konačna i konstantna. Fizički, ovo je model idealnog metala koji se sastoji od savršene kristalne rešetke valentnih elektrona i pozitivnih jezgara gde su jezgra „razmazana“ tako da predstavljaju uniformno pozitivno pozadinsko naelektrisanje. Izmensko-korelacioni funkcional ima oblik:

$$\hat{V}_{xc}^{LDA} = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad 3.25$$

gde je $\varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}))$ izmensko-korelaciona energija po čestici homogenog elektronskog gasa gustine $\rho(\vec{r})$ tj. gustina izmensko-korelacione energije [95]. Ona se može izračunati tako što se prostor podeli na beskonačno male delove konstantne elektronske gustine koja je jednaka realnoj gustini elektrona u toj zapremini.

$\varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}))$ se može podeliti na izmenski i korelacioni doprinos:

$$\varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) = \varepsilon_x(\rho(\vec{r})) + \varepsilon_c(\rho(\vec{r})) \quad 3.26$$

Izraz za izmenski deo ε_x , koji predstavlja energiju izmene po čestici homogenog elektronskog gasa gustine $\rho(\vec{r})$ su još 1920 izveli Bloh (*Bloch*) i Dirak (*Dirac*):

$$\varepsilon_x = -\frac{3}{4} \sqrt[3]{\frac{3\rho(\vec{r})}{\pi}} \quad 3.27$$

Za korelacionu energiju ne postoji eksplicitan izraz, međutim postoje različiti analitički izrazi izvedeni na osnovu preciznih Monte-Karlo (*Monte-Carlo*) simulacija [97]. Najviše korišćen izraz su razvili Vosko (*Vosko*), Vilk (*Wilk*) i Nuser (*Nusair*)-VWN 1980. godine [98], dok su najnoviji i najtačniji razvili 1992. godine Perdu (*Perew*) i Vang (*Wang*) [99].

Ovakav model nije fizički realan s obzirom da u atomima i molekulima elektronske gustine nisu konstantne. Međutim to je jedini model u kome su funkcionali izmenske i korelacione energije poznati [96]. Iako se očekivalo da primena LDA ima smisla samo u

sistemima u kojima je elektronska gustina slabo promenljiva funkcija položaja, ona se pokazala iznenađujuće uspešnom i u ostalim sistemima.

Model izmensko-korelacionih efekata koji osim lokalne elektronske gustine u datoj zapremini uzima u obzir i elektronske gustine susednih zapremina je generalisana gradijentna aproksimacija - GGA. GGA ima više verzija, a funkcionali nisu čisto teorijski već sadrže nekoliko slobodnih parametara koji se podešavaju empirijski.

3.1.3.3. Bazisi, ravanski talasi i pseudopotencijali

Rešavanje Kon-Šamovih jednačina podrazumeva nalaženje koeficijenata u razvoju jednočestičnih talasnih funkcija u nekom bazisnom setu:

$$\varphi_m = \sum_{p=1}^P C_p^m \varphi_p^b \quad 3.28$$

Prostor bazisnih funkcija je teorijski beskonačan, pa je potrebno ograničiti se na konačan broj koji dovoljno dobro opisuje određenu talasnu funkciju. Razvoj talasnih funkcija po nekom bazisu svodi sistem Kon-Šamovih jednačina na standardni svojstveni problem:

$$\begin{bmatrix} \dots & \dots & \dots \\ \vdots & \langle \varphi_i^b | \hat{H}_{sp} | \varphi_j^b \rangle - \varepsilon_m \langle \varphi_i^b | \varphi_j^b \rangle & \vdots \\ \dots & \dots & \dots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1^m \\ \vdots \\ c_p^m \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix} \quad 3.29$$

Najjednostavniji ortogonalni bazisni set su ravanski talasi, čija se tačnost može kontrolisati jer se njihovim korišćenjem ne pravi nikakva pretpostavka o tipu i obliku orbitala u prostoru. Međutim ovakav bazis nije efikasan, tj. u blizini jezgara talasne funkcije su brzo-oscilujuće i potreban je veliki broj ravanskih talasa da ih dovoljno tačno opiše.

Uvođenjem pseudopotencijala (PP) bazisni set sastavljen od ravanskih talasa postaje znatno efikasniji, a broj ravanskih talasa potrebnih da opišu talasne funkcije u ovom slučaju je mnogo manji i meri se stotinama. PP egzaktno opisuju samo međuprostor daleko od jezgara, gde su talasne funkcije slabo i sporo oscilujuće, dok se oblast u blizini

jezgra obično opisuje konstantom ili sporo varirajućom funkcijom. Elektronske talasne funkcije bliže jezgru zamenjuju se atomskim rešenjima Šredingerove jednačine što je moguće jer je region blizu jezgra zaklonjen od oblasti gde se dešavaju elektronske interakcije u kondenzovanom stanju, pa se elektroni ne ponašaju mnogo različito od elektrona izolovanih atoma. Koliki udeo će imati brzo, a koliki sporo oscilujuće funkcije definisano je tzv. energijom odsecanja (*Cut-off energy*), sa čijim porastom raste udeo brzo oscilujućih funkcija.

Međutim upotreba PP ima svoja ograničenja kao što npr. ne može da opiše promene u elektronskoj konfiguraciji jače vezanih elektrona usled promene ponašanja valentnih elektrona pri formiranju hemijskih veza (hiperfina polja, pobuda duboko vezanih nivoa itd.).

Metodom PP, mogu se dobro opisati realni sistemi ako energija odsecanja nije manja od 270 eV. Ovo odgovara ravanskom talasu sa maksimalnom vrednošću K vektora $K_{max} = 4,5 \text{ bohr}^{-1}$. U kubnoj rešetki sa parametrom ćelije od 0,3 nm, bazis sa ovom vrednošću odsecanja ima oko 270 ravanskih talasa.

Osim ravanskih talasa, postoje i drugi manje ili više efikasni bazisni setovi: prošireni ravanski talasi (APW), linearizovani prošireni ravanski talasi (LAPW), prošireni ravanski talasi sa lokalnim orbitalama (APW + lo), projektorski prošireni talasi (PAW) itd.

3.1.4. Teorijske osnove topološke analize gustine naelektrisanja [100]

Kontinualna raspodela gustine naelektrisanja dobijena u DFT proračunima može se iskoristiti kao polazna tačka za njenu topološku analizu na osnovu Baderove (*Bader*) teorije “atoma-u-molekulu”. Jedinствena podela molekula i kristalne rešetke na njene sastavne delove atome zasnovana je na jednoznačno definisanim topološkim osobinama skalarnog polja gustine naelektrisanja. Svaki atom ima jasno definisanu granicu unutar sistema kome pripada, pa se svi atomi uklapaju međusobno, bez preklapanja i ne ostavljajući praznine u strukturi koju grade. Drugim rečima, i oblik i zapremina atoma su aditivni. Ovo važi i za druga fizička svojstva atoma, kao što su elektronska naseljenost i naelektrisanje.

Određivanje topologije gustine naelektrisanja omogućava da se dobiju informacije o načinu vezivanja atoma, redu i elipticitetu veza između njih, naseljenosti atoma

elektronima, procene jonski/kovalentni radijusi i odredi stepen lokalizacije vezujućih i nevezujućih elektronskih parova. Na osnovu ovih informacija moguće je razmatrati koheziju, stabilnost sistema i prirodu veze između atoma u molekulima i kristalima.

Topološka svojstva se dobijaju analizom vektorskog polja gradijenta gustine naelektrisanja $\nabla\rho(\mathbf{r})$ u tačkama \mathbf{r}_c u kojima je $\nabla\rho(\mathbf{r}_c) = 0$ i predstavljena su skupom kritičnih tačaka (*critical point - cp*). Karakter i vrsta kritične tačke je određena prirodom drugih parcijalnih izvoda $\rho(\mathbf{r}_c)$ grupisanih u realnu, simetričnu 3×3 matricu hesijana. Dijagonalizacijom matrice hesijana u kritičnoj tački, dobijaju se svojstvene vrednosti i odgovarajući svojstveni vektori, koji je u potpunosti definišu, pa se ona može opisati uređenim parom vrednosti (ω, σ) , gde je ω broj nenultih svojstvenih vrednosti hesijana, a σ je algebarski zbir znakova svojstvenih vrednosti. Postoje četiri vrste stabilnih kritičnih tačaka ranga 3:

(3,-3) nuklearna kritična tačka (*nuclear critical point - ncp*) - lokalni maksimum $\rho(\mathbf{r})$ koji određuje položaj atoma ili drugih maksimuma gustine naelektrisanja,

(3,-1) kritična tačka vezivanja (*bond cp - bcp*) – minimum na pravcu između dve ncp (određuje „putanju veze“ između atoma),

(3,+1) kritična tačka u prstenu (*ring cp - rcp*) je minimum u ravni između atoma koji su međusobno povezani preko bcp, tako da formiraju zatvorenu konturu u ravni

(3,+3) kritična tačka u “kavezu” (*cage cp - ccp*) je lokalni minimum unutar zatvorene strukture u prostoru, koju formiraju atomi međusobno povezani preko bcp.

Topološka definicija atoma proizlazi iz kvantne, u smislu da je topološki atom otvoreni kvantni podsistem, slobodan da razmenjuje naelektrisanje i impuls sa svojim okruženjem kroz granice koje su definisane u realnom prostoru i koje se u opštem slučaju menjaju u vremenu. Granice atoma u prostoru, definisane su uslovom $\nabla\rho(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}) = 0$, gde je \mathbf{n} jedinični vektor površine. Dakle, atom je trodimenzionalna oblast oko ncp, koja je jednoznačno određena graničnom površinom – površinom nultog fluksa, definisanom na prethodno opisan način. Ovakva definicija atoma omogućava i određivanje integralnih veličina, kao što su ukupno naelektrisanje, spinska polarizacija atoma unutar kristala itd.

Fizička osnova Luisovog (*Louis*) modela hemijske veze je obezbeđena topologijom traga matrice hesijana, odnosno veličine $L(\mathbf{r}) = (\text{laplasijan})$. Kada je $L(\mathbf{r}) > 0$, $\rho(\mathbf{r})$ lokalno koncentriše, a $L(\mathbf{r}) < 0$ je znak lokalnog osiromašenja $\rho(\mathbf{r})$. Dakle, laplasijan reprodukuje sferni model ljuski izolovanog atoma, pri čemu jednu ljusku čini par minimuma i

maksimuma funkcije $L(r)$. Maksimumi funkcije $L(r)$ poklapaju se sa brojem i položajima domena u kojima su lokalizovani elektronski parovi. Fizički smisao znaka laplasijana u bcp, određuje dominantan tip interakcije među atomima. Kod kovalentne interakcije, gustina elektrona raste duž linije veze između atoma, na šta ukazuje pozitivna vrednost $L(r)$, a u slučaju negativnih vrednosti $L(r)$, naelektrisanje iz bcp se lokalizuje unutar zasebnih atomskih oblasti, što je karakteristika jonske veze.

3.1.5. NEB (*Nudged Elastic Band*) metod

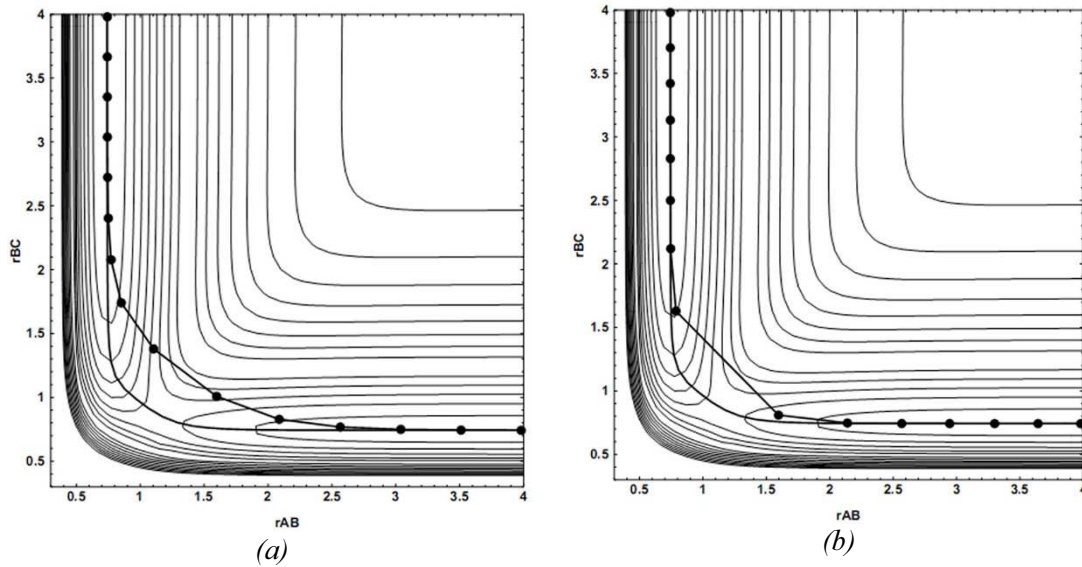
Uobičajeni problem u teorijskoj hemiji je pronalaženje putanje minimalne energije (*Minimum Energy Path-MEP*) preko koje sistem prelazi iz jednog ravnotežnog stanja u drugo i predstavlja reakcionu koordinatu prilikom odigravanja hemijskih reakcija, promena u konformaciji molekula ili difuzije u čvrstim materijalima [101]. MEP je karakteristična po tome što su sile koje su paralelne reakcionoj koordinati konačne, dok su u ostalim pravcima jednake nuli. Maksimum potencijalne energije na putanji minimalne energije je tzv. prevojna tačka i predstavlja potencijalnu barijeru tj. energiju aktivacije za ispitivani proces (E_A).

Postoji više metoda u okviru DFT teorije za pronalaženje MEP i prevojne tačke [102]. Neke metode kao početno stanje uzimaju lokalni minimum na površi potencijalne energije i onda prate putanju najsporijeg rasta energije, ali one ne vode uvek do prevojne tačke [103-105]. Grupa metoda koristi granični uslov da su početno i krajnje stanje poznati i predstavljaju dva lokalna minimuma na multidimenzionoj potencijalnoj površi [106]. Među ovim metodama se izdvaja klasa metoda u kojima se generiše serija stanja ili slika (tzv. *chain-of-states*) na putanji između početnog i krajnjeg stanja i sva međustanja se optimizuju simultano na neki predefinisani način. Kompleksne potencijalne površi imaju više mogućih reakcionih puteva i putanja minimalne energije. Ono što je bitno je da sve slike konvergiraju ka istoj putanji.

Jedan od načina da se ovo postigne je da se slike međusobno teorijski povežu oprugom predefinisane konstante elastičnosti k i ovo je metod obične elastične opruge (PEB od *Plain Elastic Band*). MEP se pronalazi optimizacijom funkcije ukupne energije sistema S :

$$S(\vec{R}_1 \dots \vec{R}_{p-1}) = \sum_{i=0}^p E(\vec{R}_i) + \sum_{i=1}^p \frac{Pk}{2} (\vec{R}_i - \vec{R}_{i-1})^2 \quad 3.30$$

gde je k konstanta opruge, a P broj slika. Međutim, ukoliko je konstanta elastičnosti velika onda zbog velike krutosti opruge MEP ne prolazi uvek kroz prevojnu tačku (slika 19a).



Slika 19. Konturni dijagram površi potencijalne energije za sistem koji se sastoji iz tri atoma A , B i C u kom atom B može formirati hemijsku vezu sa atomom A ili C na kom je prikazan MEP dobijen PEB metodom sa konstantom opruge a) $k=1$ b) $k=0,1$ (tačke spojene punom linijom) i NEB metodom (puna linija). Preuzeto iz [106] uz dozvolu uzdavača „WPCP”

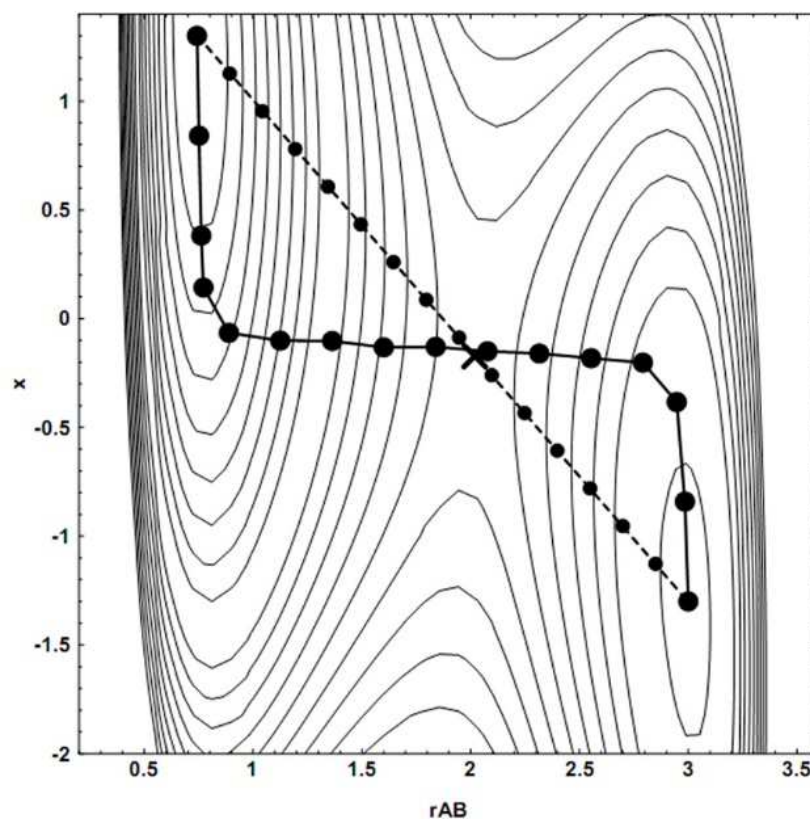
Copyright @ 1998.

Ukoliko se smanji konstanta elastičnosti opruge dolazi do neravnomerne raspodele slika duž MEP i usled smanjene rezolucije u kritičnom regionu u blizini prevojne tačke, takođe može doći do toga da ona nije uključena u putanju (slika 19b). Ako se jednačina 3.30 diferencira dobija se sila koja deluje u svakoj tački MEP. Ukupna sila ima dva doprinosa, jedan koji potiče od molekulske energije sistema i drugi koji predstavlja elastičnu silu opruge:

$$\vec{F}_i = -\vec{\nabla}V(\vec{R}_i) + \vec{F}_i^s \quad 3.31$$

$$\vec{F}_i^s \equiv k_{i+1}(\vec{R}_{i+1} - \vec{R}_i) - k_i(\vec{R}_i - \vec{R}_{i-1}) \quad 3.32$$

Obe sile imaju normalnu i paralelnu komponentu. Normalna komponenta elastične sile dovodi do pomeranja putanje kao na slici 19a, dok je paralelna komponenta molekulske sile dovodi do smanjenja rezolucije slika u okolini prevojne tačke kao na slici 19b, a jednaka je nuli kada je slika relaksirana do putanje minimalne energije.



Slika 20. Konturni dijagram potencijalne energije na kom je isprekidanom linijom predstavljena početna reakciona putanja, a punom putanja minimalne energije dobijena NEB metodom.

Tačke predstavljaju međustanja sistema. Preuzeto iz [106] uz dozvolu uzdavača „WPCP”

Copyright @ 1998.

NEB je metoda kojom se ove dve komponente sila uklanjaju, tj. sile se izjednačavaju sa paralelnom komponentom elastične i normalnom komponentom molekulske sile. Ovo dovodi do toga da dinamika reakcione putanje postaje nezavisna od načina distribucije slika duž nje i osigurava konvergenciju putanje.

Prvi korak pri izvođenju metode je postavljanje optimizovanog početnog i krajnjeg stanja sistema (definisanje reaktanata i produkata reakcije). Zatim se zadaje broj slika na ispitivanoj putanji koja je predstavljena linearnom interpolacijom između početnog i

krajnjeg stanja (slika 20-isprekidana linija). Takođe je potrebno poznavanje koordinata susednih slika, da bi se odredila lokalna tangenta putanje i uvele sile po NEB metodi. Sada svaka slika ulazi u iterativni proces dok energija i gradijenti energije ili sile ne izkonvergiraju. Punom linijom na slici 20 je prikazana putanja minimalne energije za ispitivani proces, a tačke na dijagramu predstavljaju slike.

Na ovaj način dobijaju se dijagrami potencijalne enegije za neku reakciju iz kojih je moguće odrediti energiju aktivacije za ispitivani proces.

NEB metodom se ne dostiže uvek prevojna tačka, pa se uvodi modifikacija koja ovo osigurava, a zove se CI (*Climbing Image*) NEB metod. Tako se posle nekoliko koraka konvergencije određuje slika sa najvišom energijom i na nju dalje ne deluje elastična sila, pa ona slobodno konvergira do prevojne tačke.

NEB metodom je moguća paralelizacija procesa, što omogućava veću brzinu računanja uz upotrebu računarskih klastera.

3.1.6. Detalji proračuna

Ab initio proračuni u ovoj tezi urađeni su softverskim paketom Abinit [107, 108]. Program omogućava nalaženje ukupne energije, gustine naelektrisanja i elektronske strukture sistema elektrona i jezgara (molekula i periodičnih struktura) na osnovu teorije funkcionala gustine. Korišćena je LDA aproksimacija za izmensko korelacioni potencijal, a kao bazisne funkcije korišćeni su Trulije-Martins-ovi (Troullier-Martins) pseudopotencijali.

Zbog proračuna entalpije formiranja magnezijum-hidrida i magnezijum-hidrida dopiranog borom dodatno su računati sistemi kristalnog magnezijuma i bora i molekuskog vodonika. Elementarni Mg ima heksagonalnu strukturu i pripada P_{63}/mmc prostornoj grupi simetrije, sa eksperimentalnim parametrima kristalne rešetke $a=0,321$ nm i $c=0,521$ nm [109]. Za računanje bora korišćen je α -B₁₂ koji ima trigonalnu strukturu i pripada R_{32}/m prostornoj grupi simetrije sa parametrima kristalne rešetke $a=b=c=0,5057$ nm i uglovima $\alpha=\beta=\gamma=58,06^\circ$. Bor se nalazi u trećoj grupi periodnog sistema elemenata i ima tri valentna elektrona i često se koristi kao p-dopant poluprovodnika.

Vizuelizacija mapa elektronske gustine i slika jediničnih ćelija urađen je korišćenjem programa XCrysDen [110].

3.1.6.1. Zapreminski proračuni

Kao pripremni korak za izvodjenje složenijih zapreminskih proračuna urađena je relaksacija rutilne strukture MgH_2 (prostorna grupa simetrije 136 - $P4_2/mnm$). Ona je uključivala nezavisno variranje parametara ćelije a i c i unutrašnjeg stepena slobode za položaje vodonikovih atoma. Optimizovani parametri kristalne rešetke su potom korišćeni za konstrukciju superćelija sa tri različite koncentracije jona bora. Najveću koncentraciju bora u kom je 50 % Mg atoma supstituisano atomima bora ima ortorombični sistem $MgBH_4$ (prostorna grupa simetrije 65 - $Cmmm$) i u ovom slučaju nije bilo potrebno konstruisati superćeliju. Da bi se smanjila koncentracija bora u MgH_2 bilo je potrebno konstruisati superćelije. Mg_4BH_{10} (prostorna grupa simetrije 136) se sastoji iz 5 jediničnih ćelija MgH_2 poređanih duž z ose ($1 \times 1 \times 5$) i u njemu je supstituisano 20 % atoma Mg , a atomi bora se nalaze u centru i rogljevima superćelije. Najmanju koncentraciju bora ima $Mg_{15}BH_{32}$ (prostorna grupa simetrije 65 - $Cmmm$) u kome je supstituisano 6,25% atoma Mg . Njegova superćelija se sastoji iz 8 jediničnih ćelija MgH_2 , tako što su po dve ćelije raspoređene u sva tri pravca ($2 \times 2 \times 2$), a joni bora su smešteni u centru bazne ravni.

Optimizacija položaja jona je urađena u svim proračunima pomoću Brojden-Flečer-Goldfarb-Šano (*Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno*) minimizacije, dok je optimizacija zapremine urađena u slučaju nedopiranog sistema i sistema $MgBH_4$. Energija odsecanja E_{cut} iznosila je 544 eV u slučaju nedopiranog MgH_2 , dok je u ostalim slučajevima iznosila 816 eV. Uzorkovanje Brillueneve zone izvedeno je korišćenjem Monkhorst-Pakove (*Monkhorst, Pack*) mreže k tačaka, s tim da je broj k tačaka po pravcima $8 \times 8 \times 8$ za MgH_2 , $6 \times 6 \times 6$ za $MgBH_4$, $8 \times 8 \times 2$ za Mg_4BH_{10} i $6 \times 6 \times 8$ za $Mg_{15}BH_{32}$. Izbor k tačaka i energije odsecanja urađeni su u skladu sa prethodno izvedenim studijama konvergencije.

Konvergencija samousaglašenih proračuna je postignuta kada je razlika između dve sile bila manja od $2,57 \times 10^{-4}$ eV/Å (5×10^{-6} Ha/bohr), dok je tolerancija za energiju bila $2,7 \times 10^{-5}$ eV (10^{-6} Ha).

Molarna entalpija formiranja jedinjenja sa različitim udelom bora izračunata je pomoću jednačine:

$$\Delta H_f(Mg_{1-x}B_xH_2) = [E_{tot}(Mg_{1-x}B_xH_2) - (1-x)E_{tot}(Mg) - xE_{tot}(B) - E_{tot}(H_2)] \cdot N_A \quad 3.33$$

3.1.6.2. Proračuni površina

Za ispitivanje površinskih efekata na proces desorpcije vodonika iz MgH_2 i MgH_2 dopiranog borom izabrana je kristalografska ravan (110). Za ovakva ispitivanja neophodno je prvo konstruisati površinsku superćeliju (slika 31 u poglavlju Rezultati). Prvi korak u konstrukciji superćelije je da se prethodno relaksirana jedinična ćelija MgH_2 prvo rotira za 45° oko z-ose. Zatim se koordinacioni sistem postavlja tako da je nova z osa normalna na (110) ravan. Primenom translacije jedinične ćelije duž x i y koordinatnih osa nove ćelije dobija se $2 \times 2 \times 1$ ćelija i ona se dalje modifikuje dodavanjem atomskih slojeva duž nove z-ose do debljine od 12 atomskih slojeva, tako da superćelija sadrži 96 atoma. Duž nove z-ose uveden je takođe i vakuum debljine 1,5 nm da bi se izbeglo preklapanje talasnih funkcija atoma iz prvog i poslednjeg sloja. Na ovaj način se simuliraju uslovi koji odgovaraju površini materijala, pa se za razliku od efekata vezanih za unutrašnjost odnosno zapreminu faze (*bulk*) mogu pratiti površinski efekti odabrane kristalografske ravni. Dopiranje borom urađeno je u drugom sloju (prvom koji sadrži jone Mg), tako što je jedan atom Mg zamenjen atomom bora.

Prvo su urađeni proračuni relaksacije strukture, tako što je donjih devet slojeva fiksirano kako bi bila simulirana unutrašnjost kristala. Preostala tri sloja atoma najbliža površini (H_{2s} , $\text{H}_{3s} + \text{Mg}_s$ i H_{3b} ; s oznaka se odnosi na površinske, a b na unutrašnje, tj. zapreminske atome, brojevi označavaju koordinaciju atoma) su slobodna da se kreću i da u skladu sa svojim položajem, silama i stepenima slobode koji su posledica simetrije, zauzmu ravnotežne položaje. Energija odsecanja E_{cut} iznosila je 544 eV, a uzorkovanje Brilloune zone izvedeno je 2D Monkhorst-Pakovom mrežom k tačaka. Zatim su pod istim uslovima iz sistema uklanjani sukcesivno atomi vodonika u različitim konfiguracijama. Kod proračuna vezanih za difuziju vodonika iz unutrašnjih slojeva fiksirano je samo pet donjih slojeva, dok je gornjih sedam pušteno da se slobodno relaksira.

U svim površinskim proračunima urađena je optimizacija položaja jona pomoću Brojden-Flečer-Goldfarb-Šano minimizacije. Kriterijum konvergencije sila je $2,57 \times 10^{-4}$ eV/Å (5×10^{-6} Ha/bohr).

3.1.6.3. Baderova analiza

Za Baderovu analizu korišćen je programski paket CRITIC2 [111]. Kao ulaz korišćena je konvergirana gustina naelektrisanja sa uključenim kristalografskim podacima (Abinitov format binarnih `_DEN` fajlova) koji sadrže samo valentno naelektrisanje. Za egzaktnu analizu potrebno je celokupno naelektrisanje, tj. potreban je i doprinos duboko vezanih, energetski i prostorno lokalizovanih elektrona (tzv. kor (*core*) stanja). Ova stanja su dodata korišćenjem atomskih podataka kompatibilnih sa naelektrisanjem i radijusom odsecanja za svaki element strukture. Iz detalja izračunatog gradijentnog polja gustine naelektrisanja dobijeni su detalji topologije (kritične tačke i njihove osobine) kao i particija prostora kristala na atomske basene. Integracijom su dobijeni naelektrisanje, kinetička energija i laplasijan gustine naelektrisanja za svaki atom ćelije.

3.1.6.4. NEB proračuni

Za određivanje putanja minimalne energije i aktivacionih barijera za procese difuzije vakancija i rekombinacije atoma vodonika u molekul korišćen je NEB algoritam u okviru programa Abinit. Proračunima je praćena difuzija vakancija u dubini faze MgH_2 i $\text{Mg}_{15}\text{HB}_{32}$ i određene su energije aktivacije za difuziju vodonične monovakancije. Kod površinskih proračuna je ispitivan proces rekombinacije atoma vodonika u molekul, gde atomi vodonika potiču iz različitih površinskih pozicija MgH_2 i MgH_2 dopiranog borom.

U svim NEB proračunima su početne i krajnje konfiguracije prethodno optimizovane. Korišćena je NEB-CI metoda sa 8 slika u zapreminskim i 12 slika u površinskim proračunima. Energija odsecanja E_{cut} i uzorkovanje Brilloune zone su isti kao u ekvivalentnim proračunima elektronske strukture.

3.2. Eksperimentalne metode

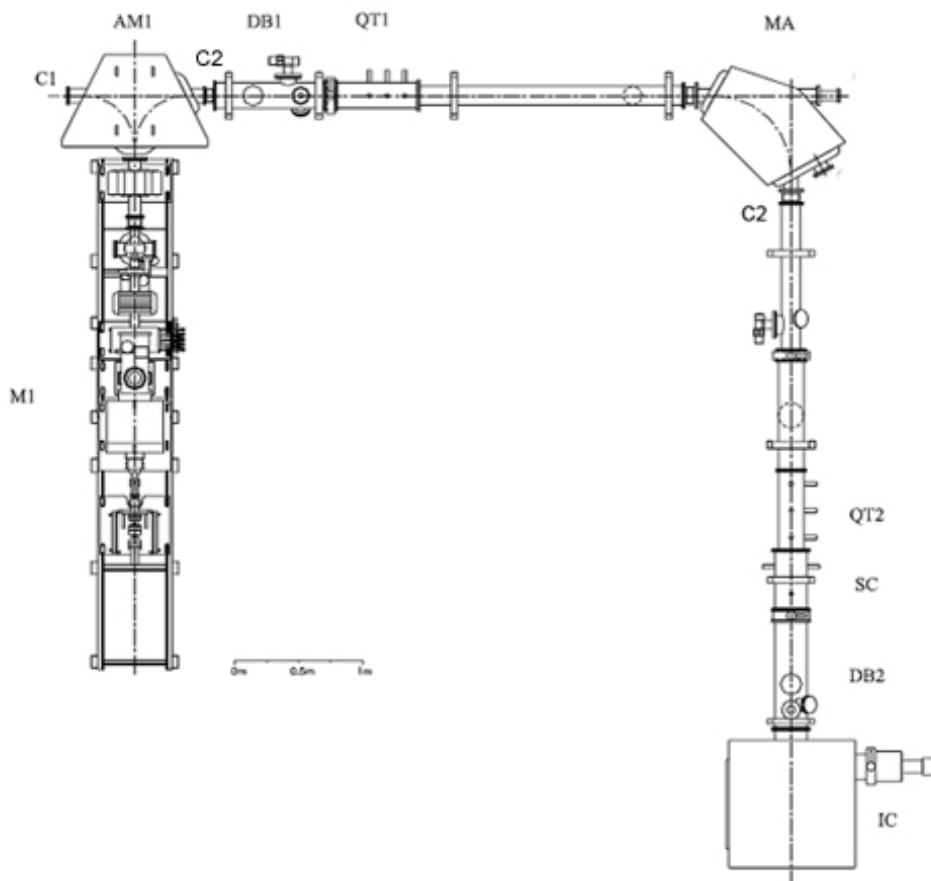
MgH₂ korišćen u eksperimentima u okviru ove disertacije je komercijalni prah proizvođača Alfa Aesar, veličine čestica od 38 μm. Strukturna modifikacija ovog materijala izvedena je pomoću jonskog snopa dobijenog u jonskom izvoru FAMA u Institutu za nuklearne nauke "Vinča". Interakcija jona sa materijalom procenjena je SRIM programskim paketom baziranim na simulacijama metodom Monte Karlo. Strukturna karakterizacija materijala urađena je difrakcijom x-zraka na prahu (rendgenostrukturna analiza - XRD), skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM) i metodom rasejanja laserskog zračenja za određivanje veličine čestica (PSD). Za određivanje parametara desorpcije vodonika iz materijala korišćena je metoda temperaturno programirane desorpcije (TPD).

3.2.1. Jonski izvor FAMA u Institutu za nuklearne nauke „Vinča”

FAMA (*Facility for modification and analysis of materials with ion beams*) jonski izbor predstavlja deo Tesla akceleratorne instalacije za modifikaciju i analizu materijala niskoenergijskim jonima. Sastoji se iz dva jonska izvora: M1 u kome se proizvode plazma višestruko naelektrisanih težih jona i M2 koji proizvodi pozitivno i negativno naelektrisane jone vodonika. Sastavni deo su takođe i dva kanala: C1 u kome se vrši analiza jonskog snopa i C2 u kome se materijali modifikuju i povezani su sa M1 izvorom jona. Šema jonskog izvora M1 i kanala C2, korišćenih u ovom radu data je na slici 21.

Iza izvora jona nalazi se magnetni analizator AM1 koji je polarizovan da skrene snop udesno za 90°. Kanal C2 je povezan sa magnetnim analizatorom snopa AM1 i u njegov sastav ulaze: dva dijagnostička boksa u kojima se određuju parametri snopa (DB1 i DB2), dva elektrostatička kvadrupolna tripleta koji služe za fokusiranje snopa (QT1 i QT2), maseni analizator kojim se postiže prečišćavanje snopa i koji skreće snop za 90° u desno (MA), skener kojim se meta bočno pokreće (SC) i reakciona komora gde se meta izlaže snopu jona (IC). Reakciona komora ima nosač uzorka koji poseduje jedan translacioni i dva rotaciona stepena slobode. Skener omogućava homogeno izlaganje mete snopu. Plazma se u jonskom izvoru M1 stvara mikrotalasima frekvencije 14,5 GHz efektom elektron ciklotronske rezonance. U sudarima jona sa vrućim elektronima takođe

nastalih efektom elektron ciklotronske rezonance dolazi do stvaranja višestruko naelektrisanih jona.



Slika 21. Šema dela FAMA uređaja koji sadrži M1 jonski izvor i kanal C2. AM1-magnetni analizator snopa, DB1 i DB2 su dijagnostički boksevi, QT1 i QT2 su elektrostatički kvadrupolni tripleti, MA je maseni analizator, SC je skener i IC je reakciona komora. (Šema je uz saglasnost preuzeta iz dokumentacije Laboratorije za fiziku Instituta za nuklearne nauke „Vinča“.)

Kao što je već rečeno u ovom radu je polazni materijal komercijalni (Alfa Aesar) MgH_2 , čistoće 98 % sa sadržajem slobodnog Mg 2 % i srednjim prečnikom čestica $38\mu\text{m}$. MgH_2 je presovan na vazduhu na aluminijumsku foliju pod pritiskom od ≈ 8 bara 10 minuta. Debljina sloja ispresovanog MgH_2 je iznosila do 0,5 mm. Pripremljeni uzorci su čuvani u atmosferi argona čistoće 99,9995 %.

Uzorci su stavljeni na nosač uzorka u reakcionoj komori (IC, slika 21) koja je nakon toga evakuisana do pritiska od 2×10^{-6} mbara. Zatim su uzorci izloženi jonskom snopu B^{3+} energije 45 keV fluenci 10^{12} , 10^{15} i 10^{16} jona/cm². Fluencia predstavlja ukupan broj

implantiranih jona, a dobija se kada se proizvod fluksa jona ($\text{jon/m}^2\text{s}$) pomnoži vremenom bombardovanja. Temperatura u reakcionoj komori tokom ozračavanja je iznosila 20°C . Kao izvor jona bora korišćen je p-karboran ($\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$).

3.2.2. SRIM proračuni

Kada se materijal izloži snopu jona čije su energije od nekoliko keV pa do više MeV dolazi do njihove implantacije u površinski sloj bombardovanog materijala. Joni prilikom sudara sa atomima mete gube energiju različitim mehanizmima što zavisi kako od energije jona, tako i od njihove mase i mase atoma mete [88]. Bitna karakteristika ovakvog sistema je raspodela jona po dubini, čime se dobija uvid u poziciju implantiranih jona i njihovu udaljenost od površine mete. Pored samih jona čijom implantacijom može doći do promena fizičko-hemijskih (mehaničkih, električnih, optičkih, magnetnih i superprovodnih) osobina materijala, materijal je izložen i strukturnoj destabilizaciji usled uvođenja defekata i neuređenosti u njegovu kristalnu rešetku. Defekti koji imaju najveći efekat na proces desorpcije vodonika su vakancije, pa je značajno odrediti njihovu koncentraciju i raspodelu u materijalu.

Način na koji su joni prilikom jonskog bombardovanja interagovali sa metom može se odrediti teorijski upotrebom programa SRIM (*The Stopping and Range of Ions in Matter*) [112]. SRIM je grupa programa za izračunavanje dometa i mehanizama zaustavljanja jona pri njihovoj interakciji sa materijom baziranih na kvantno-mehaničkom tretmanu sudara upadnih jona i atoma mete. Proces implantacije jona simuliran je proračunom na bazi metode Monte Karlo. Simulacijom sudara mogu se odrediti mehanizmi gubitka energije jona, njihova raspodela po dubini, broj vakancija koje jedan jon stvori pre nego što se zaustavi kao i njihova raspodela po dubini mete. Proračun takođe daje podatke o efektima prvog reda u atomima mete, posebno njihove elektronske ekscitacije, izmeštanje atoma iz njihovih ravnotežnih položaja i nastajanje plazmona ili fonona u supstratu. Proračun ne daje podatke o termalnim efektima u čvrstoj supstanci i zanemaruje efekte orijentacije kristala.

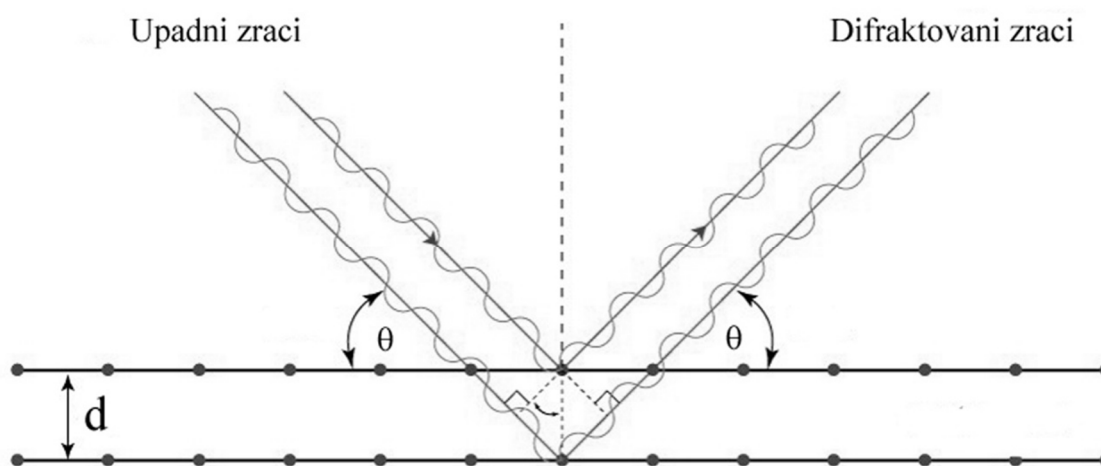
Ulazni podaci simulacije su vrsta i energija upadnog jona i vrsta atoma koji izgrađuju metu, njihovi udeli i gustina mete. Takođe se unosi i broj sudara čijim se usrednjavanjem dobijaju konačni podaci i sa njegovim porastom raste i tačnost proračuna

usled bolje statistike. Proračun je baziran na upotrebi Monte Karlo statističkih algoritama u punom kaskadnom modu, kojim se simulira gubitak energije kako upadnog, tako i rasejanih jona kroz dalje grananje i sukcesivne interakcije do termalizacije. Na taj način je postignuta visoka efikasnost proračuna, iako je zanemarena kristalna struktura mete.

U ovoj doktorskoj disertaciji je korišćen SRIM 2003 [112] dostupan na internetu: www.srim.org, a broj sudara koji je korišćen za usrednjavanje podataka je 10000.

3.2.3. Rendgenostruktorna analiza (XRD)

Određivanje kristalne strukture materijala i veličine kristalita i mikronapreznja kristalne rešetke, njegova kvalitativna fazna analiza kao i karakterizacija promena u materijalu nastalih usled bombardovanja jonima B^{3+} urađena je rendgenostrukturnom analizom (XRD).



Slika 22. Difrakcija zraka na paralelnim ravnima. Preuzeto iz [94] uz dozvolu autora.

Kristalna jedinjenja imaju uređenu unutrašnju strukturu u kojoj postoji periodičnost dugog dometa. Kod takvih jedinjenja atomi formiraju više različitih kristalografskih familija međusobno paralelnih, ekvidistantnih ravni. Kada x zrak, čija je talasna dužina ($\lambda=0,01$ nm do 10 nm) istog reda veličine kao i rastojanja između kristalografskih ravni padne na kristal dolazi do njegove difrakcije. Kristal se ponaša kao difrakciona rešetka, a po Bragovom zakonu do konstruktivne interferencije zraka difraktovanih sa paralelnih

ravni dolazi kada je njihova putna razlika jednaka celobrojnom umnošku njihove talasne dužine (λ) (slika 22):

$$2d \cdot \sin\theta = n\lambda \quad 3.34$$

gde d predstavlja interplanarno rastojanje, θ upadni ugao zračenja, tzv. Bragov (*Bragg*) ugao, a n kao ceo broj predstavlja red difrakcije.

Rezultat konstruktivne inteferencije može se detektovati kao difrakcioni maksimum. Za snimanje difrakcije x zraka na kristalnim materijalima koriste se različiti difraktometri, a najčešća metoda je metoda praha koja ima niz prednosti u odnosu na ranije korišćene metode filma kao što su jednostavnija priprema uzoraka, kraće vreme eksperimenta i tačniji rezultati. Difraktometar za prah se sastoji iz generatora visokog napona, rendgenske cevi, jednokružnog goniometra sa uzorkom u centru i uređaja za registrovanje intenziteta. Zračenje koje se koristi je karakteristično rendgensko zračenje materijala od kog je napravljena anoda u rendgenskoj cevi, pa je talasna dužina x zraka definisana vrstom rendgenske cevi. To znači da će svaka familija ravni u zavisnosti od interplanarnog rastojanja d dati difrakcioni maksimum na određenom uglu. Tako se iz snimljenog difraktograma mogu dobiti podaci o interplanarnom rastojanju d iz koga se potom, mogu dobiti podaci o parametrima kristalne rešetke ispitivanog jedinjenja. Za tetragonalne sisteme kojima pripada MgH_2 dimenzije jedinične ćelije dobijaju se iz sledeće jednakosti:

$$d_{hkl} = \frac{ac}{\sqrt{(h^2 + k^2) \cdot c^2 + (l^2) \cdot a^2}} \quad 3.35$$

gde su h , k i l Milerovi indeksi ravni kojima odgovara rastojanje d . Intenzitet difrakcionih maksimuma zavisi od više faktora, a izražava se jednačinom:

$$I(2\theta) = K(I_0, \lambda_0) AmLP |F_{hkl}|^2 e^{-2M} \quad 3.36$$

gde je: K-konstanta, A-koeficijent apsorpcije, m - faktor multipliciteta zavistan od broja elemenata simetrije kristala, L-Lorensov faktor, P-polarizacioni faktor, F_{hkl} -strukturni faktor i M-Debaj-Velerov (*Debye-Waller*) faktor koji opisuje termičke efekte rešetke. Za polikristalne uzorke koji se sastoje od relativno velikih kristalita koji nemaju naprezanja u rešetki, teorija difrakcije predviđa da će difrakcioni maksimumi (linije) biti izuzetno oštre. Međutim, u stvarnim eksperimentima linije takve oštrine se gotovo nikad ne sreću zbog prisustava brojnih instrumentalnih i strukturnih faktora koji utiču na širenja difrakcionih linija. Naime, realni polikristalni materijali sadrže različite nepravilnosti koje modifikuju oblik, širinu i intenzitet refleksija. Ovo odstupanje od idealne strukture značajno utiče na fizičke, mehaničke i hemijske osobine materijala i zato je analiza širenja difrakcionih linija važna metoda za karakterizaciju materijala. Širina i oblik svake pojedine difrakcione linije zavisi od strukturnih nepravilnosti prisutnih u uzorku, ali i od karakteristika korišćenog instrumenta, pa je prvi korak pre bilo kakve analize širenja difrakcionih linija korigovanje izmerenih profila za instrumentalne efekte. Dislokacije, vakancije, atomi u intersticijalnim položajima, jonske zamene i slične nepravilnosti dovode do naprezanja rešetke, koje zajedno sa veličinom kristalita čini strukturne faktore koji utiču na širinu difrakcione linije.

Da bi odredili uticaj mikrostrukturnih parametara na širenje difrakcionih linija, najpre je potrebno odrediti samu širinu difrakcione linije. Širina difrakcione linije se najčešće meri na polovini visine pika [113]. Na taj način izmerena širina naziva se širina na poluvisini (eng. **F**ull **W**idth at **H**alf **M**aximum, skraćenica FWHM). Pod oštrim difrakcionim linijama se smatraju one čija je širina na poluvisini oko $0,1^\circ (2\theta)$ [114].

Širenje difrakcionih linija nastalo usled malih dimenzija kristalita definisano je Šererovim (*Scherrer*) izrazom:

$$\beta_{vk} = \frac{K \cdot \lambda}{D_{hkl} \cdot \cos\theta} \quad 3.37$$

gde je: D_{hkl} -debljina kristalita, odnosno prosečna dimenzija kristalita u pravcu normalnom na niz ravni sa kojih difraktuju rendgenski zraci (nm), K-faktor oblika, čije vrednosti iznose približno 1, λ -talasna dužina upotrebljenog rendgenskog zračenja (nm), β -širina

difrakcione linije na poluvisini nastala samo usled male veličine kristalita, θ -Bragov ugao u radijanima.

S druge strane, širenje linija nastalo usled napona rešetke, se definiše sledećom jednačinom:

$$\beta_{np} = 4 \cdot \frac{\Delta l}{l} \cdot \operatorname{tg} \theta \quad 3.38$$

gde je Δl -promena u dužini tela koje je imalo početnu dužinu l , nastala kao posledica mikronapreznja.

Međutim kada su uzrok širenja difrakcionih linija i male dimenzije kristalita i mikronapreznje kristalne rešetke uzorka, onda se koristi tzv. Koši-Gausijanova (*Cauchy-Gaussian*) aproksimacija. Linija nastala usled napona rešetke aproksimira se Gausovom, a linija nastala usled efekata veličine kristalita Lorencovom (*Lorenz*) funkcijom pa se dobija se relacija [113]:

$$\left(\frac{\beta_i}{\operatorname{tg} \theta} \right)^2 = \frac{K}{D_{hkl}} \left(\frac{\lambda \beta_i}{\operatorname{tg} \theta \sin \theta} \right) + \left(4 \cdot \frac{\Delta l}{l} \right)^2 \quad 3.39$$

Ako se za faktor oblika uzme da je jednak jedinici $K=1$, dobija se sledeća zavisnost:

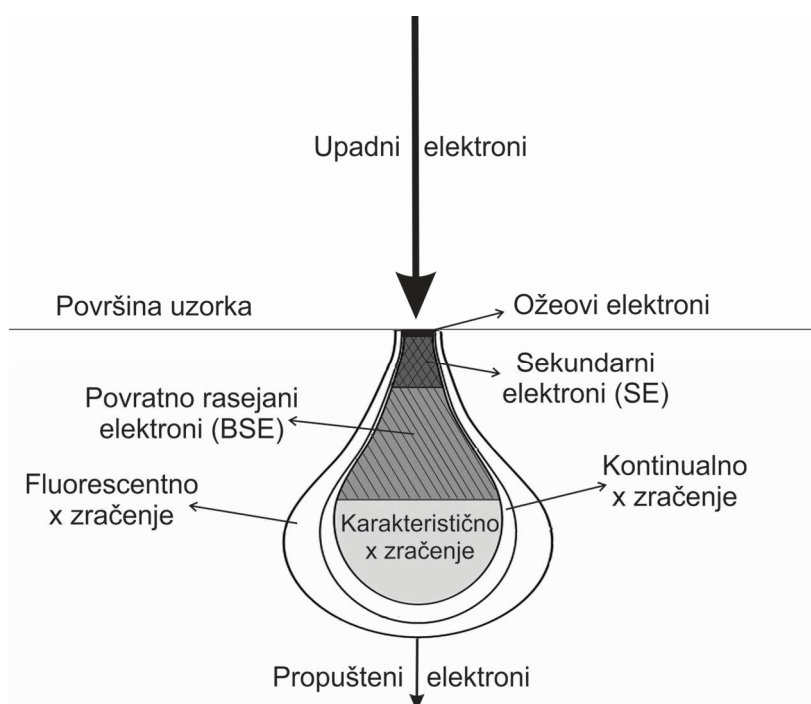
$$\left(\frac{\beta_i}{\operatorname{tg} \theta} \right)^2 = \frac{1}{D_{hkl}} \left(\frac{\lambda \beta_i}{\operatorname{tg} \theta \sin \theta} \right) + 16e^2 \quad 3.40$$

Iz grafika zavisnosti $\left(\frac{\beta_i}{\operatorname{tg} \theta} \right)^2$ od $\frac{\lambda \beta_i}{\operatorname{tg} \theta \sin \theta}$, dobijaju se debljina kristalita (D_{hkl}) u pravcu normalnom na niz ravni sa kojih difraktuju rendgenski zraci (nm) i mikronapreznje rešetke $e = \frac{\Delta l}{l}$. Za konstrukciju grafika koriste se sve raspoložive refleksije istog reda.

U ovoj tezi rendgenostruktorna analiza urađena je na Siemens D 500 Kristalloflex difraktometru za prah sa Cu-K α zračenjem ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), koristeći parafokusnu Brag-Bretano geometriju sa Ni filterom i grafitnim monohromatorom. Instrumentalna korekcija

je postignuta visokokvalitetnim Si standardom. Napon na rendgenskoj cevi je bio 35 kV, dok je struja bila 20 mA. Difraktogrami su snimani u opsegu 2θ od 10 do 90° pri brzini snimanja od 0,02°/min mereći 1s po svakom koraku. Za indentifikaciju pikova korišćena je baza difrakcionih podataka FindIt, a parametri rešetke su određeni fitovanjem difraktograma u programu Powder Cell 2.3 [115].

3.2.4. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)



Slika 23. Efekti interakcije primarnog elektronskog snopa i materijala sa interakcionom zapreminom.

Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) predstavlja analitičku metodu za ispitivanje morfologije, topologije i hemijskog sastava površinskog sloja materijala.

Uzorak je izložen snopu jona visoke energije (1-40 keV) koji prilikom interakcije sa uzorkom mogu dovesti do različitih efekata (slika 23). Deo upadnih elektrona interaguje neelastično sa slabo vezanim elektronima uzorka koji napuštaju površinu i zovu se sekundarni elektroni (SE). Ovi elektroni imaju malu energiju (10-50eV) i dopiru sa male dubine uzorka (nekoliko nm), pa daju informacije o topologiji uzorka. Drugi deo upadnih elektrona se elastično rasejava i oni čiji je ugao rasejanja veći od 180° uspevaju

da napuste uzorak i detektuju se kao povratno rasejani elektroni (BSE). Ovi elektroni imaju visoku energiju i dopiru sa većih dubina uzorka ($\sim 1 \mu\text{m}$) i donekle oslikavaju trodimenzionalnost uzorka, ali ih ima manje nego sekundarnih elektrona. Intenzitet povratno rasejanih elektrona je proporcionalan rednom broju elemenata koji izgrađuju uzorak [116]

Pri interakciji visokoenergijskih elektrona sa uzorkom takođe može doći i do izbijanja jednog dela unutrašnjih elektrona, pa atomi uzorka emituju karakteristično x zračenje koje daje informacije o hemijskom sastavu uzorka. x fononi imaju veći domet kroz uzorak, pa dopiru sa dubina do nekoliko μm . Prpratni efekti koji se ispoljavaju, ali koji se ne mere SEM-om su i katodoluminiscencija, emisija Oževih (*Auger*) elektrona, kontinualno rendgensko zračenje i fluorescentno rendgensko zračenje [117].

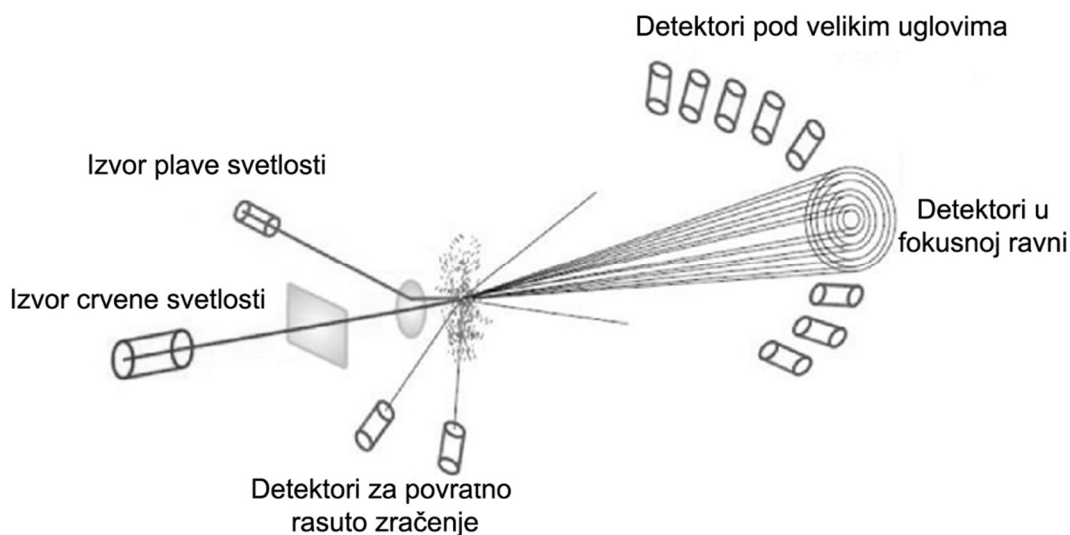
Elektroni u skenirajućem elektronskom mikroskopu mogu nastati termalnom emisijom sa vlakna od volframa ili LaB_6 ili primenom jakog električnog polja (**F**ield **E**mission **G**un) sa vrha monokristala volframa. Elektroni se zatim ubrzavaju ka anodi. Podešavanjem potencijalne razlike između katode i anode menja se energija pobudnih elektrona. Snop elektrona se usmerava na uzorak kondenzatorskim sočivima i sistemom blendi, tako da mu je prečnik 2-10 nm. Snop elektrona skenira površinu uzorka, dok detektori pored primarnog snopa elektrona sakupljaju sekundarne i povratno rasejane elektrone i karakteristične x zrake. Red veličine uvećanja kod SEM-a je 10^6 [116, 117].

Mikrostrukturna i morfološka karakterizacija materijala korišćenih u ovoj tezi urađena je na skenirajućem elektronskom mikroskopu VEGA TS 5130MM Tescan Brno. Ozračeni uzorci su naneti sa folijom na nosač uzorka i provodnom biadhezivnom trakom fiksirani za nosač.

3.2.5. Metoda laserske difrakcije za određivanje raspodele veličine čestica

Metoda laserske difrakcije je zasnovana na činjenici da čestice prilikom prolaska kroz laserski zrak rasipaju svetlost pod uglovima koji zavise od njihove veličine. Sa smanjenjem veličine čestice ugao rasejanja raste logaritamski. Intenzitet rasejane svetlosti takođe zavisi od veličine čestica, tako da velike čestice rasipaju svetlost intenzivno i pod ostrim uglovima, dok male rasipaju sa slabijim intenzitetom pod većim uglovima [118].

Raspodela veličine čestice određuje se iz adekvatnog optičkog modela. Najčešće su u upotrebi dva modela: Fraunhoferova (*Fraunhofer*) aproksimacija i Miova (*Mie*) teorija [119]. Miova teorija je rigoroznija i bazirana je na Maksimalnim (*Maxwell*) jednačinama elektromagnetnog polja. Odnosi se na čestice svih veličina i transparentnosti, a pretpostavlja da su sve čestice homogene i sfernog oblika, da je suspenzija čestica dovoljno razblažena pa ne dolazi do ponovnog rasejavanja sa drugih čestica i da je poznat indeks prelamanja svetlosti čestica u odnosu na disperzioni medijum. Intenzitet je funkcija ugla pod kojim dolazi do rasipanja, talasne dužine svetlosti, veličine čestice i optičkih osobina sistema. Pošto su talasna dužina upadne svetlosti i relativni indeks prelamanja svetlosti unapred određeni, intenzitet rasute svetlosti zavisi samo od veličine čestica i ugla pod kojim rasipaju svetlost [119].



Slika 24. Blok šema aparature za rasejanje laserskog snopa. Preuzeto iz [118] uz dozvolu izdavača „Savez inženjera i tehničara Srbije“.

Uređaj za lasersku difrakciju se sastoji iz (slika 24): lasera, koji obezbeđuje intenzivan koherentan snop svetlosti određene talasne dužine, uzorka i niza fotosenzitivnih detektora koji omogućavaju merenje svetlosnog snopa u širokom prostornom uglu.

Dva lasera različitih talasnih dužina (plavi-455 nm i crveni-633 nm) zajedno sa direktnom i povratno rasutom detekcijom omogućavaju odličnu osetljivost, veću tačnost i submikronsku rezoluciju. Opseg skretanja ugla upadnog snopa koji može da se detektuje

je od 0.02° do 135° . Sistem za difrakciju je dizajniran tako da čestice jednakih zapremina daju ekvivalentno skretanje snopa. Rezultat se prikazuje kao distribucija zapremine, prikazana u zapreminskim procentima čestica određene veličine. To odgovara distribuciji (raspodeli) mase u slučaju kada je gustina čestica ista za sve veličine. Najčešće se predstavljaju rezultati u obliku lognormalne distribucije. U ovoj tezi za kvantitativno određivanje raspodele veličine čestica MgH_2 pre i posle jonskog bombardovanja korišćen je uređaj Malvern 2000SM Mastersizer koji detektuje čestice u opsegu (rezoluciji) od 0,02 do 2000 mikrona. Uzorci su dispergovani u 2-propanolu, u odnosu na koji MgH_2 ima indeks prelamanja svetlosti 1,94, a da bi se izbegla aglomerizacija praha uzorci su raspršivani pre svakog merenja 5 min u ultrazvučnom kupatilu.

3.2.6. Temperaturno programirana desorpcija (TPD)

Metoda temperaturno programirane desorpcije (TPD) se koristi za ispitivanje desorpcije različitih gasnih molekula i jona iz uzorka. Pri linearnom zagrevanju uzorka u vakuumu, na različitim temperaturama dolazi do oslobađanja gasnih molekula ili jona koji se detektuju masenom spektroskopijom.

Aparatura se sastoji od nosača uzorka povezanog sa sistemom zagrevanja, vakuumske komore i detektora (kvadrupolnog masenog spektrometra (QMS)). Proces je kompjuterski kontrolisan, sa simultanom detekcijom velikog broja mogućih desorbovanih vrsta.

Dobijeni podaci predstavljaju temperaturnu ili vremensku zavisnost intenziteta parcijalnog pritiska svake snimljene vrste. Osetljivost metode je ispod 0,1 % za monoslojne adsorbate. Površina ispod svakog pika proporcionalna je količini desorbovanog gasa, a njegov položaj zavisi od entalpije desorpcije, tj. od jačine veze desorbovane vrste sa površinom. Položaj i oblik pika mogu poslužiti za dobijanje kinetičkih parametara desorpcije [120].

Pod pretpostavkom da se pri neizotermalnim uslovima, reakcija odvija izotermalno u beskonačno kratkom vremenskom periodu, brzina desorpcije površinskih vrsta se može prikazati sledećom jednačinom Arenijusovog (*Arrhenius*) tipa [121]:

$$r_{\text{des}} = \frac{d\theta}{dt} = A e^{\frac{-E_a^{\text{des}}}{RT}} f(\theta) \quad 3.41$$

gde je: A-predeksponencijalni faktor, r_{des} -brzina desorpcije, E_a^{des} - energija aktivacije za desorpciju. Stepen pokrivenosti θ , predstavlja odnos broja adsorbovanih čestica (N_{ads}) i broja slobodnih mesta (N_{surf}) na površini opisuje situaciju kada su površinski aktivne vrste u ravnoteži. Brzina zagrevanja uzorka je konstantna i predstavljena je jednačinom:

$$\beta = dT/dt \quad 3.42$$

Uvrščavanjem izraza 3.42 u jednačinu 3.41 dobija se:

$$\frac{d\theta}{f(\theta)} = \frac{A}{\beta} e^{\frac{-E_a^{\text{des}}}{RT}} dT \quad 3.43$$

Integracijom jednačine 3.43 dobija se integralni oblik izraza za brzinu reakcije:

$$g(\theta) = \int_0^\theta \frac{d\theta}{f(\theta)} = \frac{A}{\beta} \int_0^T e^{\frac{-E_a^{\text{des}}}{RT}} dT \quad 3.44$$

U zavisnosti od analitičkog oblika funkcija $f(\theta)$ i $g(\theta)$, razvijen je veliki broj kinetičkih modela prikazanih u tabeli 4. Svaka od ovih funkcija opisuje reakcije sa različitim limitirajućim stupnjem. Da bi se odredili kinetički parametri potrebno je predstaviti:

$$\ln \left[\frac{g(\theta)}{T^2} \right] = f \left(\frac{1000}{T} \right) \quad 3.45$$

Energija aktivacije (privedna energija aktivacije za reakcije u čvrstom stanju) se onda određuje iz nagiba, a predeksponencijalni faktor iz odsečka na ordinati. Funkcija koja najbolje fituje eksperimentalne podatke je ona koja najbolje opisuje ispitivanu reakciju, pa se ona i koristi u jednačini 3.45. Procesom fitovanja eksperimentalnih

podataka se dobijaju vrednosti konstante brzine reakcije. Takođe je preporučljivo ne fiksirati vrednost eksponenta u funkcijama već i njega fitovati.

Tabela 4. Reakcioni modeli za brzinu hemijske reakcije u čvrstom stanju

Reakcioni model	Diferencijalni oblik	Integralni oblik
	$f(\theta) = \frac{1}{k} \cdot \frac{d\theta}{dt}$	$g(\theta) = kt$
Nukleacioni modeli		
Ekspencijalni	$4\theta^{3/4}$	$\theta^{1/4}$
	$3\theta^{2/3}$	$\theta^{1/3}$
	$2\theta^{1/2}$	$\theta^{1/2}$
Avrami-Erofejev	$4(1-\theta)[- \ln(1-\theta)]^{3/4}$	$[- \ln(1-\theta)]^{1/4}$
	$3(1-\theta)[- \ln(1-\theta)]^{2/3}$	$[- \ln(1-\theta)]^{1/3}$
	$2(1-\theta)[- \ln(1-\theta)]^{1/2}$	$[- \ln(1-\theta)]^{1/2}$
Difuzioni modeli		
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 modeli kontrakcije zapremine		
Reakcija prvog reda (Mampel)	$(1-\theta)$	$-\ln(1-\theta)$
Reakcija drugog reda	$(1-\theta)^2$	$(1-\theta)^{-1} - 1$
Kontrakcioni cilindar (2D)	$2(1-\theta)^{1/2}$	$1 - (1-\theta)^{1/2}$
Kontrakciona sfera (3D)	$3(1-\theta)^{2/3}$	$1 - (1-\theta)^{1/3}$

Za ispitivanje termalne desorpcije početnog, netretiranog MgH₂ i površinski modifikovanog materijala korišćena je aparatura opremljena kvadrupolnim masenim

spektrometrom EXTORR XT300 napravljena u INN „Vinča“. Merenja su vršena pri konstantnoj brzini zagrevanja od 5 K/min, u temperaturskom opsegu od sobne temperature do 773 K i pri početnom vakuumu od 3×10^{-6} mbar.

Nakon izvršenih merenja pomoću temperaturno programirane desorpcije, vrši se selekcija dobijenih pikova. Svaki od pikova se prvo se integrali, a potom normira. Na ovaj način se dobija zavisnost reakcione frakcije θ od temperature desorpcije. Vrednosti $\theta=f(T)$ se potom unose u softver za računanje kinetičkih podataka koji je napravljen u našoj istraživačkoj grupi u INN Vinča, a koji sadrži sve kinetičke modele koji se ispituju (tabela 4.). U izlaznom fajlu nalaze se vrednosti energije aktivacije i koeficijenta korelacije za svaki model ponaosob. Na osnovu vrednosti koeficijenta korelacije određuje se koji kinetički model najbolje opisuje ispitivanu reakciju. Ovakav metod dobijanja kinetičkih podataka naziva se izokinetički metod [122]. Celokupna platforma se pokreće pomoću Scilab 5.3.3 softvera [123].

4. Rezultati i diskusija

Sa atomskog aspekta svojstva materijala je neophodno posmatrati kroz elektronsku interakciju njegovih konstituenata, a na mikrostrukturnom nivou kroz veličinu i morfologiju čestica, sastav faza i veličinu i granicu kristalita. Oba ova pristupa su korišćena za ispitivanje strukturnih i promena u desorpcionim osobinama MgH_2 nastalih uvođenjem jona bora u njegovu strukturu.

Odeljak Rezultati i diskusija je podeljen na dva dela. U prvom delu su prikazani rezultati DFT proračuna MgH_2 i MgH_2 dopiranog borom. Predstavljeni su zapreminski i površinski proračuni elektronske strukture, formiranje i difuzija vakancija i površinska desorpcija vodonika upotrebom programskog paketa Abinit. Za određivanje aktivacione barijere procesa difuzije vakancija i desorpcije molekula vodonika sa površine MgH_2 korišćena je NEB metoda.

U drugom delu su prikazani rezultati mikrostrukturne i morfološke karakterizacije promena nastalih bombardovanjem jonima B^{3+} energije 45 keV i okarakterisane su vrste i stepen nastalih deformacija. Korišćenjem simulacija metodom Monte Karlo implementiranih u softverski paket SRIM određen je način na koji joni bora interaguju sa hidridnom metom. Rendgenostrukturnom analizom (XRD) je ispitan sastav modifikovanog sistema i veličina kristalita. Ovi rezultati su zatim korelisani sa morfološkim karakteristikama i veličinom čestica dobijenih pomoću SEM-a i metodom laserskog rasejanja. Za određivanje promene termijskih osobina MgH_2 izazvanih jonskim snopom bora korišćena su neizotermalna TPD merenja. Izazvane strukturne promene su korelisane sa efektima koje jonsko bombardovanje ima na temperaturu desorpcije vodonika i kinetiku njegovog izdvajanja iz MgH_2 .

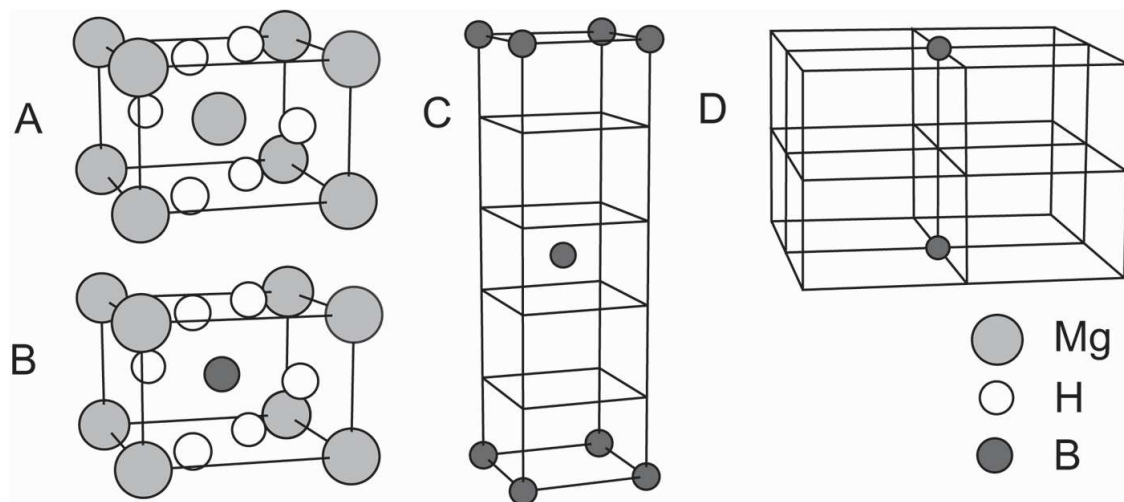
4.1. DFT proračuni

4.1.1. Zapreminski proračuni

4.1.1.1. Računanje elektronske strukture

Za računanje elektronske strukture MgH_2 i MgH_2 dopiranog različitim koncentracijama bora korišćene su jedinične ćelije i superćelije prikazane na slici 25

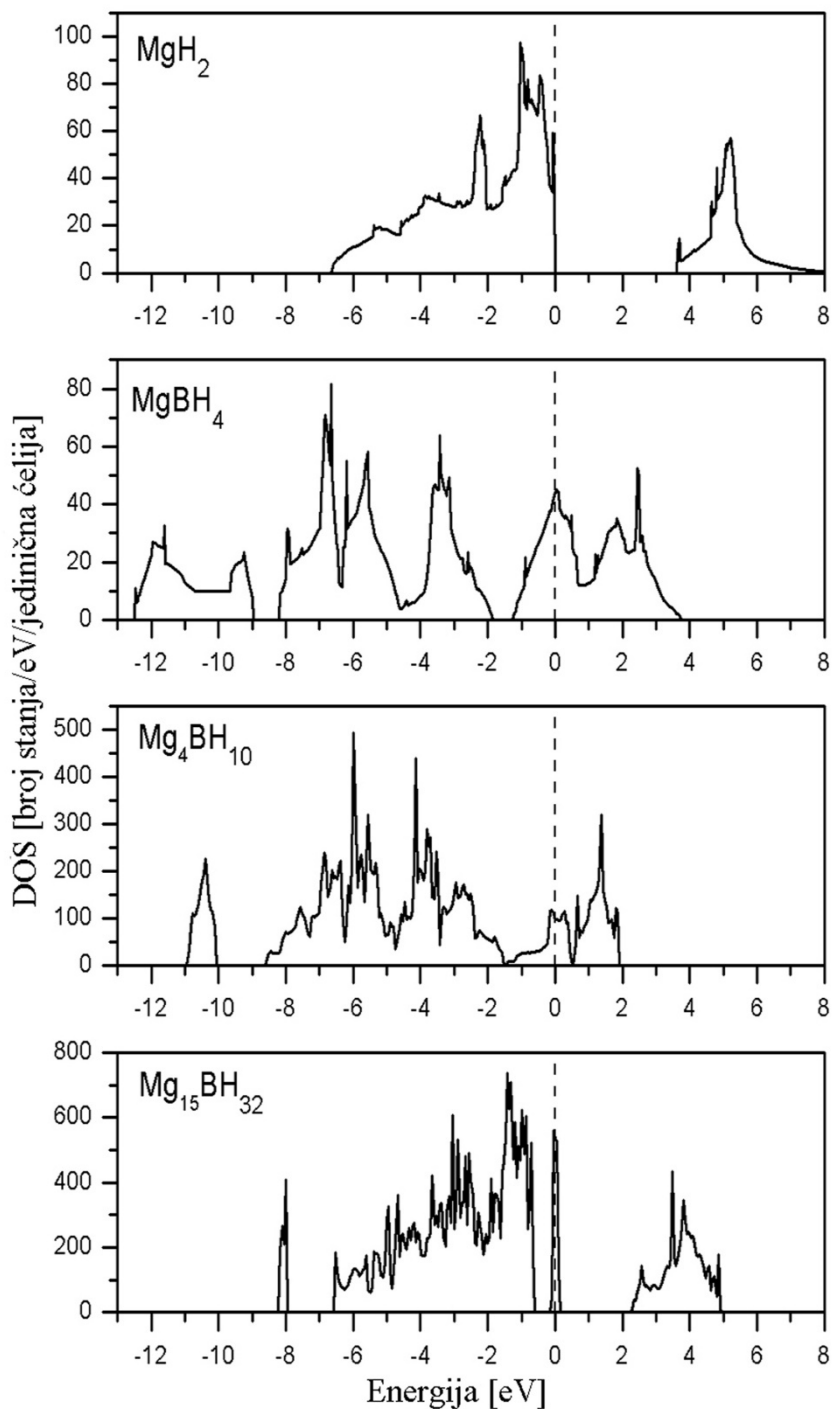
[124]. Optimizovani parametri jediničnih ćelija, zajedno sa grupama simetrije kojima pripadaju dati su u tabeli 5. Bor u dopiranim sistemima supstituše 50 (MgBH_4), 20 ($\text{Mg}_4\text{BH}_{10}$) i 6,25 ($\text{Mg}_{15}\text{BH}_{32}$) atomskih % magnezijuma.



Slika 25. Jedinične ćelije a) MgH_2 , b) MgBH_4 , c) $\text{Mg}_4\text{BH}_{10}$ i d) $\text{Mg}_{15}\text{BH}_{32}$. Za c) i d) jedinične ćelije prikazane su samo pozicije jona bora, dok su pozicije Mg i H očuvane kao u nedopiranom MgH_2 . Preuzeto iz [124] uz dozvolu izdavača „Polish Academy of Sciences-Institute of physics“-originalno delo autora.

Ukupne gustine stanja (DOS) računatih sistema prikazane su na slici 26. Gustina stanja u nedopiranom MgH_2 ima osobine tipičnog izolatora, a izračunata širina zabranjene zone je 3,6 eV. Ova vrednost je manja od eksperimentalno određene koja za MgH_2 iznosi oko 5,6 eV [30]. Međutim, ovakvi rezultati su očekivani jer upotreba LDA ima za posledicu manje vrednosti širine zabranjene zone od eksperimentalnih. Gustine stanja dopiranih sistema pokazuju različito ponašanje od nedopiranog MgH_2 . Samo u sistemu koji ima najmanju koncentraciju bora ($\text{Mg}_{15}\text{BH}_{32}$) gustina stanja izgleda slično kao u MgH_2 . Ukupna elektronska struktura MgH_2 je u ovom sistemu sačuvana, ali se javljaju dva jasna maksimuma koja predstavljaju lokalizovana stanja, a potiču od bora. Visokoenergijski maksimum se nalazi u zabranjenoj zoni i poklapa se sa Fermijevim nivoom, a dovodi do sličnih efekata do kojih dolazi prilikom dopiranja MgH_2 prelaznim metalima [53, 125]. Niskoenergijski pik d-stanja prelaznih metala smešten je takođe blizu sredine zabranjene zone MgH_2 i uzrok je velikog broja stanja na Fermijevom nivou. Rast koncentracije bora praćen je porastom širine primesnih stanja zbog njihove interakcije i

preklapanja talasnih funkcija tako da već u $\text{Mg}_4\text{BH}_{10}$ zabranjena zona iščezava, pa $\text{Mg}_4\text{BH}_{10}$ i MgBH_4 imaju osobine provodnika.



Slika 26. Ukupna gustina stanja za četiri ispitivana sistema. Fermijev nivo MgH_2 je obeležen isprekidanom vertikalnom linijom. Preuzeto iz [124] uz dozvolu izdavača „Polish Academy of Sciences-Institute of physics“-originalno delo autora.

Niskoenergijski maksimum se nalazi na energijama nižim od valentne zone (na oko 8 eV u $\text{Mg}_{15}\text{BH}_{32}$) i sa porastom koncentracije bora takođe dolazi do njegovog širenja, ali i pomeranja ka nižim energijama. S obzirom na njegov položaj, on nema uticaj na provodne osobine sistema.

U tabeli 5 date su izračunate entalpije formiranja (jednačina 3.34) zajedno sa optimizovanim parametrima ćelije, grupe simetrije i rastojanja između B i dva susedna vodonikova atoma u dopiranim sistemima, a Mg-H rastojanja u nedopiranom MgH_2 .

Tabela 5. Optimizovani strukturni parametri i izračunate entalpije formiranja MgH_2 i MgH_2 dopiranog različitim koncentracijama bora. Preuzeto iz [124] uz dozvolu izdavača „Polish Academy of Sciences-Institute of physics“-originalno delo autora.

Struktura	Parametri ćelije		Rastojanja (Å)		Grupa simetrije		ΔH_f (kJ/molH ₂)
	a (Å)	c (Å)	M-H1	M-H2	Broj	Simbol	
MgH_2	4,465	2,986	1,919*	1,919*	136	P4 ₂ /mnm	-80,90
	4,518 ^a	3,022 ^a					-76,15 ^a
	4,515 ^b	3,019 ^b	1,952 ^b	1,953 ^b			-69,51 ^b
$\text{Mg}_{15}\text{BH}_{32}$	8,930	5,972	1,476	1,544	65	Cmmm	-52,47
$\text{Mg}_4\text{BH}_{10}$	4,465	14,930	1,427	1,508	136	P4 ₂ /mnm	+3,83
MgBH_4	4,138	2,767	1,279	1,637	65	Cmmm	+128,67

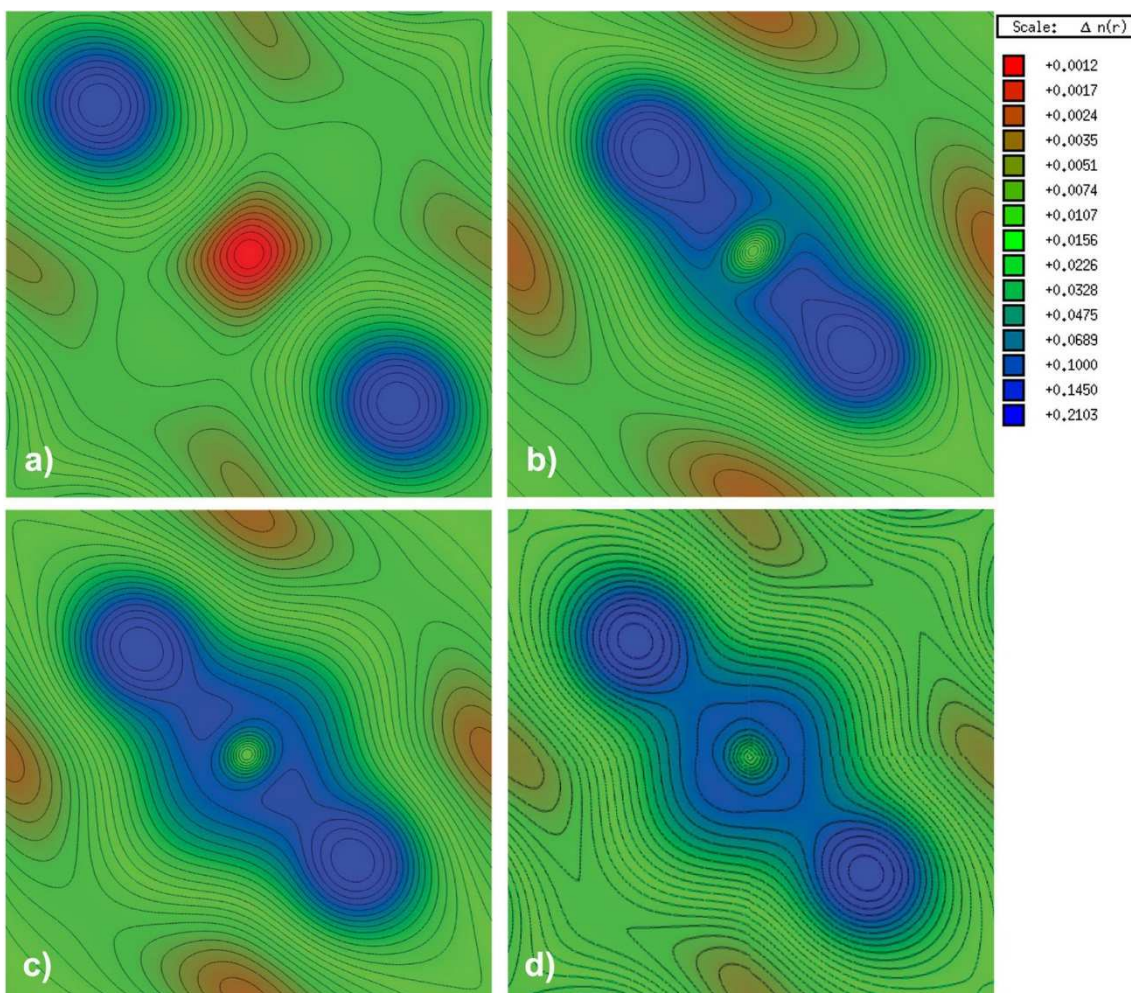
^a Eksperimentalna vrednost [23],

^b Vrednosti dobijene iz proračuna na bazi APW+lo metode [53],

M = B osim za * gde je M=Mg

Mg se u MgH_2 nalazi u oktaedarskoj poziciji sa 2 + 4 neekvivalentna položaja vodonika na skoro jednakim rastojanjima. Posle relaksacije dopiranih struktura, odgovarajuća B-H rastojanja su značajno manja, što je direktna posledica malog jonskog radijusa bora. Takođe, bor interaguje sa vodonikom gradeći kompleksne borohidride $[\text{BH}_4]^-$ u kojima se nalazi u tetraedarskom okruženju i ima težnju da se uvek tako koordiniše. Međutim usled ograničenja simetrije kristalne rešetke to nije moguće, pa dolazi do porasta njenog naprezanja. Posledica toga je smanjena stabilnost ispitivanih jedinjenja koja je sve izraženija sa porastom koncentracije bora. Porast koncentracije bora takođe menja B-H rastojanja i dovodi do sve izraženije distorzije koordinacionog oktaedra i porasta razlike rastojanja između bora i neekvivalentnih vodonika. Vidljiv je

takođe, nagli porast vrednosti entalpije formiranja sa porastom koncentracije bora. Među ispitivanim strukturama, jedino ona sa najmanjom koncentracijom bora ima značajnu negativnu entalpiju formiranja i termodinamički je stabilna.



Slika 27. Gustine naelektrisanja u ravni paralelnoj ravni (001), koja sadrži centralni atom a) MgH_2 , b) $MgBH_4$, c) Mg_4BH_{10} i d) $Mg_{15}BH_{32}$. Pod a) je centralni atom Mg, u ostalim slučajevima B. Na dijagonali se nalaze dva najbliža vodonikova atoma. Preuzeto iz [124] uz dozvolu izdavača „Polish Academy of Sciences-Institute of physics“-originalno delo autora.

Na slici 27 predstavljene su mape valentne elektronske gustine za sve ispitivane sisteme u ravni paralelnoj kristalografskoj ravni (001) i transliranoj tako da sadrži centralni Mg ili B atom. Na slici 27a koja predstavlja MgH_2 , ravan sadrži središnji Mg atom i dva vodonikova atoma koja ga okružuju. Ovo je slika tipične jonske veze u kojoj oblast oko Mg kao donora elektrona ima malu elektronsku gustinu (crvena oblast), dok je

oblast u blizini atoma vodonika, koji je tipični akceptor elektrona, bogata naelektrisanjem (plava oblast). U ovoj ravni nema zajedničkog naelektrisanja, međutim nezanemarljiv kovalentni doprinos ipak postoji među vodonikovim atomima – drugim susedima koji se nalaze dovoljno blizu da dolazi do nezanemarljivog preklapanja talasnih funkcija. Situacije je različita na slikama 27b, c i d na kojima je bor centralni atom. Vodonikovi atomi su pomereni bliže boru nego u slučaju kada je Mg centralni atom, što se takođe vidi u tabeli 5 iz podaka o rastojanju između bora i susednih vodonikovitih atoma. U dopiranim sistemima, postoji značajna količina deljenog naelektrisanja koje potiče od bora. Promena u prirodi i snazi vezivanja dovodi do slabljenja Mg-H veze i destabilizacije rešetke MgH₂. Sa smanjenjem koncentracije bora u sistemu dolazi i do smanjenja gustine deljenog naelektrisanja (slike 3c i 3d). Ovo takođe može objasniti i trend vrednosti entalpije formiranja u zavisnosti od koncentracije bora.

Tabela 6. Osobine vezujućih kritičnih tačaka od interesa (tačke označene indeksima na slici 28).

bKT između:	Indeks bKT	r ₁ /r ₂	r ₁ (Å)	r ₂ (Å)	ρ (e/Å ³)	Δρ (e/Å ⁵)
B-H₂	1	1,2937	1,0963	0,8474	0,30002	-0,14714
B-H₄	2	1,2768	1,0984	0,8603	0,30052	-0,07606
H₂-nnH	3	1,0095	1,2540	1,2423	0,13929	0,39251
H – H^a	4	1,0039	1,2506	1,2457	0,13402	0,44395
H₄-nnMg	5	0,9970	0,9779	0,9808	0,18915	2,12798
H₂-nnMg	6	1,0075	0,9842	0,9768	0,19594	2,16367
Mg-H^b	7	1,0010	0,9713	0,9723	0,19696	2,25154

^aInterakcija H-H tipa najdalje od B atoma,

^bInterakcija Mg-nnH tipa najdalje od B atoma,

^cVrednosti iz [125]

Karakteristike vezujućih kritičnih tačaka dobijenih Baderovom analizom Mg₁₅BH₃₂ date su u tabeli 6. Vrednosti r₁ i r₂ su definisane kao rastojanja atoma do zajedničke vezujuće kritične tačke i mogu biti shvaćeni kao mera jonskih radijusa (u datom pravcu n-b-n KT). r₁/r₂ odnos znatno je drugačiji kod B-H nego kod Mg-H, gde je skoro jednak

jedinici. Ovo je posledica jonske Mg-H veze i velikog jonskog radijusa H^{1-} s jedne, i velike kompresibilnosti istog jona, sa druge strane.

Gustina naelektrisanja u vezujućoj kritičnoj tački sadrži informacije o jačini veze. Primetna je znatno veća gustina u vezivnoj KT između B i H nego između Mg i H. Ovo je indikacija jačeg vezivanja (koje u krajnjoj liniji rezultira i daleko kraćim vezama i manjim koordinacionim brojem u slučaju borohidrida), ali i drugačije prirode veze B-H, odnosno kovalentnosti direkcione B-H veze, u poređenju sa dominantno jonskom Mg-H vezom. Kod ovakve tipično jonske interakcije postojanje bKT je pre posledica odstupanja od intuitivne i jednostavne slike dodirujućih jona sa zatvorenim sferičnim ljuskama, to jest postojanja distorzije naelektrisanja u pravcima veze kao posledice jonske kompresibilnosti i konačnog udela kovalentnosti.

Tabela 7. Integrirano naelektrisanje i zapremina u atomskim basenima

Element	Naelektrisanje (e)		Zapremina (\AA^3)
	Ukupno	Z-ukupno	
B	4,6255	0,3745	14,0029
H₂	1,6059	-0,6059	10,7373
H₄	1,6049	-0,6049	10,9482
nnMg	10,3765	1,6235	6,2004
nnH	1,8076	-0,8076	12,1665
H^a	1,8096	-0,8096	12,3191
Mg^b	10,3784	1,6216	6,2288
Mg^c		1,627	
H^d		0,80	

^aInterakcija H-H tipa najdalje od B atoma,

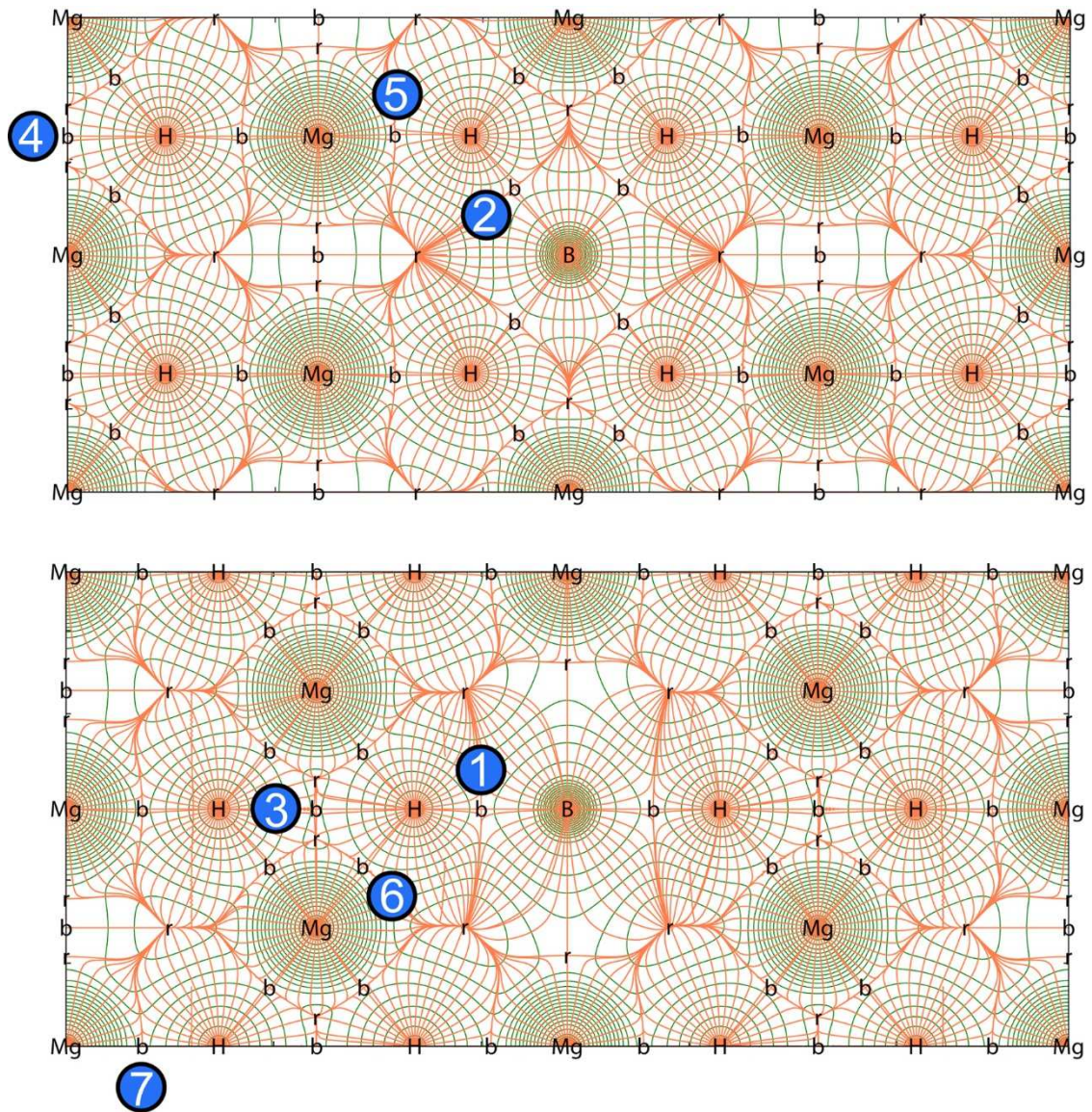
^bInterakcija Mg-nnH tipa najdalje od B atoma,

^cVrednosti iz [125],

^dVrednosti iz [126].

Znak i vrednost laplasijana u bKT nam u slučaju delokalizovanih sp elemenata može dosta reći o prirodi veze - promena znaka u B-H slučaju ponovo govori o dominantno kovalentnom tipu vezivanja. Činjenica da osobine bKT nnMg-nnH jako

podsećaju na osobine bKT u nedopiranom MgH₂ govore u prilog lokalizovanosti promena u gustini naelektrisanja uzrokovanih dopiranjem borom.



Slika 28. Preseci kroz (110) i (1-10) ravni primitivne 2x2x2 ćelije. Prikazane su izolinije skalarne gustine naelektrisanja (crveno) i projekcije linija vektorskog gradijentog polja gustine naelektrisanja (zeleno). Kritične tačke su označene hemijskim simbolom (nuklearne), slovom 'b' (vezujuće) i 'r' (ring). Označene su karakteristične vezujuće tačke, brojevi tačaka odgovaraju koloni indeks bKT u tabeli 6.

U prilog ovom tvrđenju idu i vrednosti integralnih veličina izračunatih i prikazanih u tabeli 7. Vidi se da Mg^b kao atom najviše udaljen od dopanta ima ukupno naelektrisanje

kao i nnMg (oko 1,62 e), što svedoči o prestanku efekata dopiranja praktično već posle prve koordinacione ljuske. Slično je i sa H^a i nnH atomima. Integralna količina naelektrisanja se odlično slaže sa vrednostima za nedopirani MgH₂ (Mg^c i H^d). Ove vrednosti idu u prilog slici MgH₂ kao dominantno jonskog sistema sa Mg atomima kao tipičnim donorima (+1,8 e) i H atomima kao akceptorima elektrona (-0,8 e).

Situacija sa B-H interakcijom je potpuno drugačija. Integralno naelektrisanje B unutar atomskog basena je 4,62 e, što znači da je B sačuvao skoro sve svoje elektrone. nnH imaju ekscresno naelektrisanje manje od ostalih H atoma u sistemu (-0,6 e) jer je u inače planarnoj trojnoj koordinaciji vodonika u MgH₂ jedna veza sa B, dok u dve i dalje figurišu Mg atomi kao elektronski donori. Mala pozitivna vrednost ekscresnog naelektrisanja na B je posledica male razlike u elektronegativnosti u korist H (2,1 za H prema 2,0 za B) što dovodi do polarizacije kovalentne veze.

Na slici 28 prikazani su preseki kroz (110) i (1-10) ravni gustine naelektrisanja i projekcija linija njenog gradijentnog polja. Oblik i zapremina B i Mg basena se međusobno znantno razlikuju. Zapremina B basena je dosta veća nego kod Mg, što je posledica različitih uloga Mg i B u ovom sistemu, od Mg kao tipičnog jonskog donora, do B koji deli svoje elektrone sa susednim H atomima.

Primetno je postojanje r-b-r sekvenci KT vidljivih u obe ravni, koje su dokaz postojanja H-H rezonantne interakcije vodonikovih atoma - drugih suseda u ovom sistemu. Ove sekvence su odsutne u blizini B i kolapsiraju u jednu r KT. Ovo je posledica redistribucije naelektrisanja u pravcu B-H i građenja direkcionalnih B-H veza.

4.1.1.2. Formiranje i difuzija vodoničnih vakancija

Difuzija jona vodonika kroz rešetku MgH₂ je jako bitan proces za desorpcione osobine hidrida. Prilikom difuzije vodonika dolazi do nastajanja i difuzije vodoničnih vakancija u suprotnom smeru. Formiranje vakancije je ekvivalentno desorpciji jona vodonika iz pozicije na kojoj šupljina nastaje. Promene u formiranju i difuziji vodoničnih vakancija i vodonika u MgH₂ dopiranim borom praćene su u Mg₁₅BH₃₂ u kome je koncentracija supstituisanog bora najmanja (6,25 at.%), kao jedinom termodinamički stabilnom od tri ispitivana sistema.

Energija formiranja n vodoničnih neutralnih vakancija $\Delta E_f(nV)$ data je jednačinom [127]:

$$\Delta E_f(nV) = E_{tot}(nV) - E_{tot} - n(\mu_H - E_{ref,H}) \quad 4.1$$

u kojoj $E_{tot}(nV)$ predstavlja ukupnu energiju vakantne strukture, E_{tot} ukupnu energiju početne strukture bez vakancija, n broj stvorenih vakancija, μ_H hemijski potencijal vodonikovog atoma izražen u odnosu na energiju H_2 molekula po atomu ($E_{ref,H} = 1/2E_{tot}(H_2)$) [43]. Izračunata vrednost ukupne energije molekula vodonika $E_{tot}(H_2)$ iznosi -27,21 eV. U uslovima visoke koncentracije vodonika u sistemu, kakvi se mogu aproksimirati prilikom procesa desorpcije, $\mu_H = 0$ [43], pa jednačina 4.1. postaje:

$$\Delta E_f(nV) = E_{tot}(nV) - E_{tot} + \frac{n}{2} E_{tot}(H_2) \quad 4.2$$

Tabela 8. Energije formiranja neutralnih monovakancija $\Delta E_f(V)$, energija aktivacije za difuziju vakancija u MgH_2 i $Mg_{15}BH_{32}$

Struktura	Pozicija vakancije	$\Delta E_f(V)$ (eV)	E_a (eV)	
MgH ₂		1,82	0,64	
		1,96 ^a	0,6-0,8 ^b	
			Smer difuzije vakancije	
			↓	↑
	H1	0,96	0,294	0,346
	H2	1,36		
Mg ₁₅ BH ₃₂			0,399	0,436
	H3	1,67		
	H4	1,67	0,405	0,405

^aVrednosti iz [43],

^bVrednosti iz [28 i 128].

U tabeli 8 date su vrednosti energije formiranja neutralne monovakancije u MgH_2 i $Mg_{15}BH_{32}$. U prvom sistemu, koji predstavlja nedopirani hidrid, svi vodonikovi atomi su

ekvivalentni, pa je računata samo jedna vakantna struktura. U dopiranom hidridu računata je energija formiranja četiri neekvivalentne vakancije indeksirane kao H1, H2, H3 i H4 čiji su položaji prikazani na slici 29. H1 i H2 su položaji vodonika odnosno vakancija koji su vezani za magnezijum najbliži atomu bora sa rastojanjima od Mg 1,986 Å i 1,955 Å respektivno.

H3 i H4 su vakancije vezane za bor i nalaze se na rastojanjima 1,476 Å (H3) i 1,544 Å (H4) od njega. Vrednost energije formiranja vakancije u MgH₂ se dobro slaže sa vrednošću za neutralnu vakanciju koju su dobili Park i saradnici [43]. Međutim u sistemu sa borom dolazi do značajnog smanjenja ovih vrednosti (tabela 6). U dopiranom sistemu dolazi do porasta energije desorpcije vodonika sa približavanjem atomu bora. Međutim i vakancije koje su najbliže boru imaju značajno manju energiju formiranja od vakancija u nedopiranom MgH₂. Ovde se takođe vidi efekat destabilizacije strukture s obzirom na udaljenost H1 vakancije od bora.

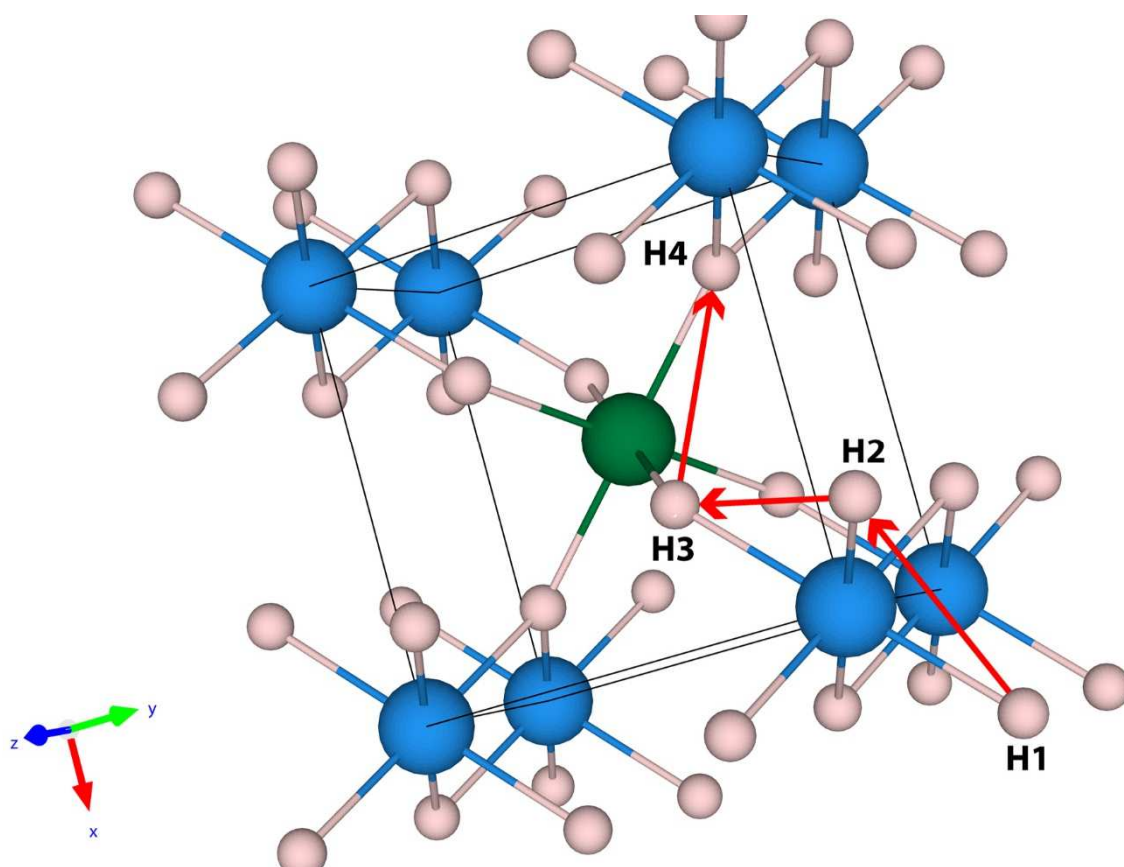
Energija formiranja vakancija je važan termodinamički parametar i povezana je sa verovatnoćom formiranja vakancija, odnosno njihovom koncentracijom u sistemu preko Bolcmanove jednačine [3]:

$$c_V = Ne^{\frac{-\Delta E_f}{k_B T}} \quad 4.3$$

Drugi važan parametar u ispitivanju difuzije vodonika kroz rešetku hidrida je energija aktivacije odnosno energijska barijera za difuziju. Kao što je već rečeno u eksperimentalnom delu, da bi se odredila energija aktivacije nekog procesa potrebno je odrediti putanju minimalne enerije (MEP) i prevojnu tačku na njoj, a za to je korišćen NEB metod. U MgH₂ su sve pozicije vodonika ekvivalentne, pa se dobija jedna aktivaciona barijera. S druge strane u Mg₁₅BH₃₂ postoje četiri neekvivalente pozicije vodonika, pa je praćena difuzija vakancije preko sledećih položaja: H1 → H2 → H3 → H4 (slika 29). Dobijene putanje minimalne energije su prikazane na slici 30, a vrednosti energija aktivacije u tabeli 8. U MgH₂ difuzionu barijeru je simetrična, dok je u Mg₁₅BH₃₂ asimetrična, što je generalna karakteristika dopiranih sistema i posledica je toga što početna i krajnja konfiguracija nemaju iste energije [129].

Sve ispitivane vakancije u dopiranom sistemu imaju značajno nižu difuzionu energiju aktivacije od vakancije u nedopiranom hidridu. Najmanja energija aktivacije je

za difuziju vakancije iz pozicije H1 u poziciju H2 (0,294 eV). Sa približavanjem atomu bora, povećava se difuziona barijera, ali je ona manja u smeru ka boru nego u smeru u kom se vakancije udaljavaju od bora. S obzirom da se vakancije kreću u suprotnom smeru od smera vodonikovih atoma, to znači da se vodonik lakše udaljava od bora, nego što mu prilazi. Najveću difuzionu barijeru vakancija ima pri skoku sa pozicije H3 na poziciju H4 i ona je simetrična, tj. ista energija aktivacije je i pri skoku sa pozicije H4 na H3 što predstavlja raskidanje i ponovno formiranje veze bora i vodonika. Slični efekti su primećeni i prilikom dopiranja prelaznim metalima [129].

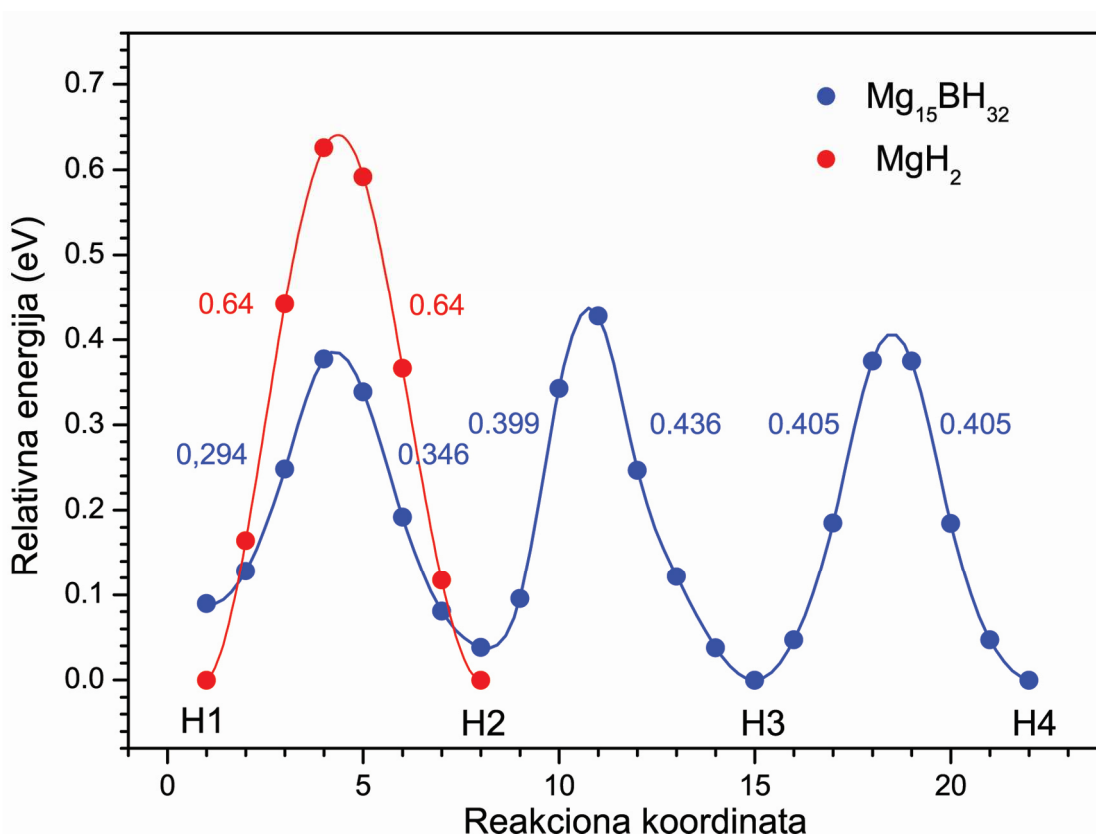


Slika 29. Deo elementarne ćelije $Mg_{15}BH_{32}$ korišćene u proračunima sa obeleženim pozicijama vodonikovih atoma (H1-H4) na kojima se formiraju ispitivane vakancije. Crvenim strelicama je prikazan smer difuzije vakancije sa najbližeg atoma magnezijuma ka atomu bora. Plavim kuglicama su prikazani atomi Mg, zelenom atom B, a belim atomi vodonika. Slika je nacrtana korišćenjem programa za vizuelizaciju VESTA 3 [130].

Pored prikazanih optimizovanih NEB proračuna, urađeni su i NEB proračuni difuzija vakancija u $Mg_{15}BH_{32}$ u kojima početna i krajnja konfiguracija nisu strukturno

optimizovane. Struktura $Mg_{15}BH_{32}$ bez vakancija jeste optimizovana, ali strukture koje se dobijaju formiranjem vakancija u određenim položajima nisu. Ovde su praćena dva slućaja, slućaj 1 u kome kao i kod optimizovanih proraćuna postoji jedna vakancija na putu $H1 \rightarrow H2 \rightarrow H3 \rightarrow H4$ i slućaj 2 u kome su prisutne tri susedne vakancije i gde je praćena vodonika pri većoj koncentraciji vakancija od koncentracije vakancija (slika 31). Crveni krugovi predstavljaju popunjene, a beli upraćnjene pozicije.

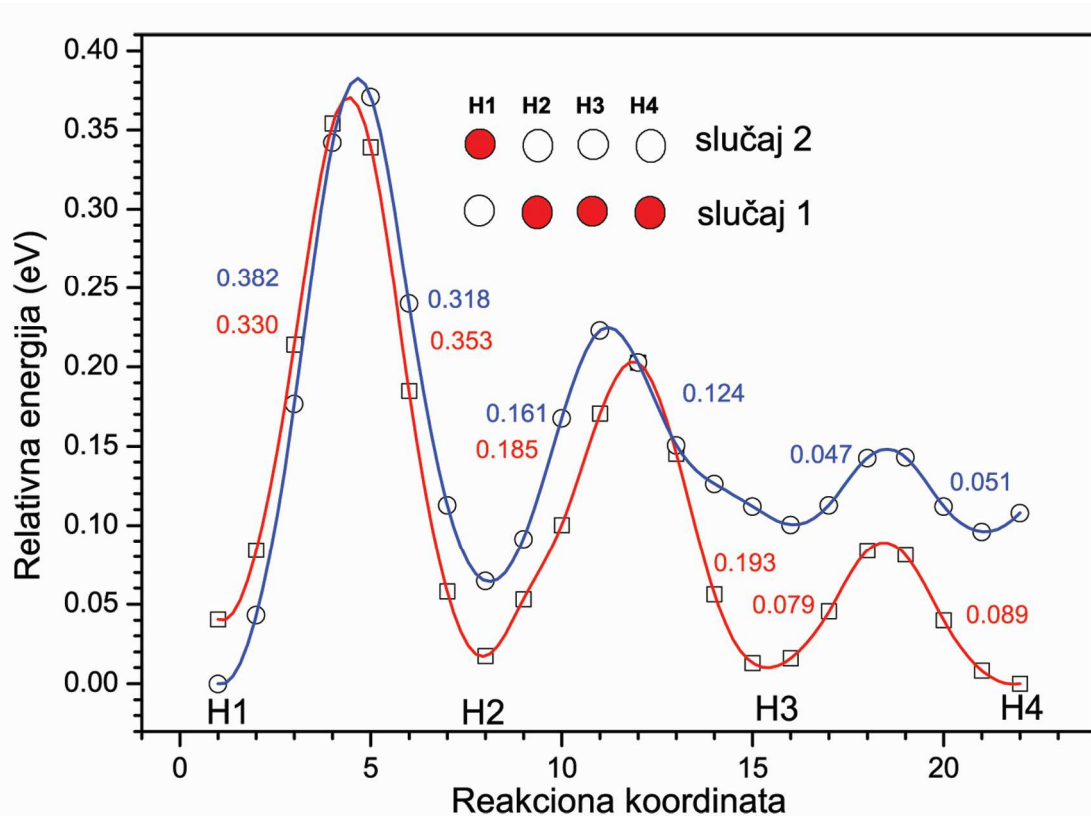
Upoređivanjem slućaja 1 sa optimizovanim proraćunima, vidi se da visina prve barijere, tj. difuzija vakancije iz pozicije H1 u H2 i obrnuto imaju slićne vrednosti. Međutim približavanjem vakancije boru dolazi do sve veće razlike u energijama aktivacije, tako da se energije aktivacije za difuziju vakancije iz poloćaja H3 u H4 i obrnuto dosta manje u neoptimizovanim proraćunima. Takođe se vidi da ova barijera više nije simetrićna kao kod optimizovanih proraćuna. Međutim, u oba proraćuna je energija aktivacije uvek nića u smeru kretanja vakancije ka boru nego u suprotnom pravcu, što je ekvivalentno udaljavanju vodonika od bora.



Slika 30. Energijske barijere za difuziju neutralne vodonićne vakancije u MgH_2 i $Mg_{15}BH_{32}$.

Pune linije predstavljaju fitove podataka dobijenih u NEB proraćunima koji su prikazani simbolima

Ovakvo ponašanje odnosno razlika u rezultatima optimizovanih i neoptimizovanih proračuna potiče od velikih strukturnih promena prilikom formiranja vakancije u blizini B, dok su one u blizini Mg manje izražene. Naime, bor privlači atome vodonika na dosta manje rastojanje nego što je između vodonika i magnezijuma (tabela 5). Takođe, bor ima tendenciju formiranja tetraedarskog okruženja sa vodicima (koje ima u $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$) umesto oktaedarskog u kome je postavljen supstitucijom Mg atoma u MgH_2 . Stabilna struktura se formira tako što su mu veze sa 4 vodonikova atoma nešto kraće (1.476 Å) nego sa preostala dva (1.544 Å). Međutim, uklanjanje jednog atoma vodonika (bilo iz položaja H3 ili iz H4) i formiranje vakancije u blizini bora, omogućava mu formiranje preferentnog, tetraedarskog okruženja što dovodi do znatne reorganizacije u vakantnoj strukturi. Tako da energija aktivacije koja je znatno veća u slučaju optimizovanih proračuna sadrži i udeo aktivacione energije potrebne za reorganizaciju strukture.

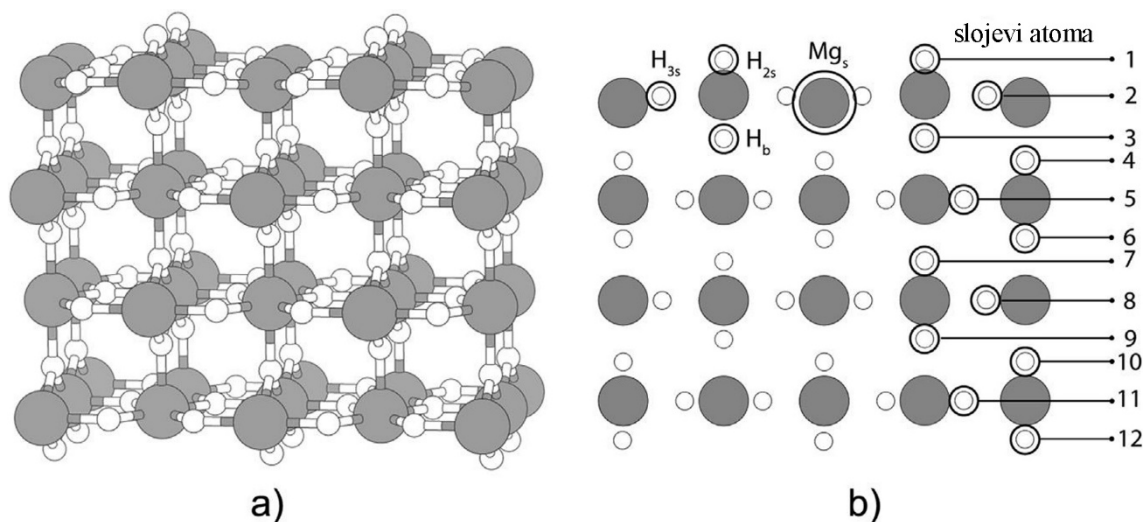


Slika 31. Energijske barijere za difuziju neutralne vodonične vakancije u $\text{Mg}_{15}\text{BH}_{32}$ dobijene u neoptimizovanim NEB proračunima. Pune linije predstavljaju fitove podataka dobijenih u NEB proračunima koji su prikazani simbolima. Crvenom linijom je predstavljen slučaj 1, a plavom 2.

U slučaju 2, u kome je praćena difuzija vodonika pri većoj koncentraciji vakancija, energijske barijere su nešto niže nego u slučaju 1. Međutim, kao i u slučaju 1, aktivacione barijere za difuziju vakancija ka boru, a vodonika od bora su niže nego u suprotnom smeru.

4.1.2. Proraćuni površina

Za ispitivanje površinskih efekata i desorpcionih osobina MgH_2 i MgH_2 dopiranog borom je, kao što je već rećeno, korišćena (110) kristalografska ravan kao najstabilnija ravan MgH_2 [45]. Superćelija je konstruisana na naćin opisan u eksperimentalnom delu (slika 32). Visina cele superćelije iznosi 2,7 nm (51 a.j.) od ćega 1,2 nm (~23 a.j.) ćine atomski slojevi, a preostalih 1,5 nm (~28 a.j.) je vakuum. Na taj naćin se površinskim atomima definiše periodićna struktura u susednim ravnima koje su mećusobno udaljene tako da ne dolazi do preklapanja talasnih funkcija. U dopiranom sistemu je jedan od magnezijumovih atoma u drugom sloju zamenjen atomom bora, tako da koncentracija Mg atoma supstituisanih borom iznosi 3,125 at.%.



Slika 32. a) 2×2 (110) superćelija (deo bez vakuuma) korišćena u površinskim DFT proraćunima. Sive sfere su atomi Mg, a beli H; b) boćni prikaz 12 atomskih slojeva (obeleženih na desnoj strani) superćelije. Oznaćena su tri atoma vodonika i površinski atom Mg. Preuzeto iz [131] uz dozvolu izdavaća „Elsevier” Copyright (2014)-originalno delo autora.

Tabela 9. Lokalna prostorna koordinacija atoma Mg i tri različita vodonikova atoma u MgH_2 i atoma B i tri različita vodonikova atoma u $Mg_{15}BH_{32}$ i njihovo rastojanje do prvih suseda za površinske proračune simulacijom (110) ravni

Atom		Susedni atom/koordinacioni broj/rastojanje (Å)								
MgH_2										
Mg _s	H _{2s}	H _{3s}	H _b							
	2	2	2							
	1,871	1,941	2,052							
H _{2s}	Mg _s	H _b		H _{3s}	H _{2s}					
	2	1	4	2	2					
	1,875	2,503		2,749	3,019					
H _{3s}	Mg _s	Mg _s	H _{3s}	H _{2s}	4H	H _b	H _{3s}			
	2	1	1	2	2	2	2			
	1,941	1,991	2,404	2,749	2,819	2,842	3,019			
H _b	5Mg	Mg _s	H _{2s}	5H		H _{3s}	H _b			
	1	2	1	4		4	2			
	1,939	2,052	2,503	2,751		2,842	3,019			
$MgH_{2+3,125} \text{ at.}\% \text{ B}$										
B _s	H _{2s}	H _{3s}	H _b							
	2	2	2							
	1,236	1,274	2,727							
H _{2s} (I)	B	H _{2s}	H _{3s}	Mg _s	H _b		H _{3s}			
	1	1	2	1	1		2			
	1,236	2,045	2,054	2,669	2,951		2,956			
H _{2s} (II)	Mg _s	H _b		H _{3s}	H _{3s}	H _{2s}	H _{2s}			
	2	1		2	2	1	1			
	1,874	2,480		2,836	2,858	3,014	3,024			
H _{3s} (I)	B	H _{3s}	H _{2s}	H _b	Mg _s	H _{3s}				
	1	1	2	2	2	2				
	1,274	2,030	2,054	2,382	2,555	3,142				
H _{3s} (II)	Mg _s	Mg _s	H _{3s}	H _b	H _{2s}	4H	H _{3s}			
	1	2	1	2	2	2	2			
	1,929	1,980	2,467	2,875	2,956	2,984	3,142			
H _{3s} (III)	Mg _s	Mg _s	H _{2s}	4H	H _b		H _{3s}			
	2	1	2	2	2		2			
	1,940	2,148	2,858	2,858	2,954		3,020			
H _{3s} (IV)	Mg _s	Mg _s	H _{3s}	H _{2s}	4H	H _b	H _{3s}			
	2	1	1	2	2	2	2			
	1,951	2,092	2,467	2,836	2,841	2,887	3,020			
H _b (I)	Mg _s	5Mg	H _{3s}	5H	B	5H	H _b	H _{3s}	H _{2s}	
	1	1	2	2	1	2	1	2	1	
	1,793	1,821	2,382	2,718	2,727	2,783	2,80	2,875	2,951	
H _b (II)	5Mg	Mg _s	Mg _s	H _{2s}	5H	5H	H _{3s}	H _{3s}	H _b	H _b
	1	1	1	1	2	2	2	2	1	1
	1,920	2,035	2,040	2,480	2,759	2,765	2,887	2,954	3,009	3,029

Na (110) površinskoj ravni superćelije nalaze se četiri atoma vodonika. Vodonikovi atomi koji se nalaze na površini za razliku od tetraedarski koordinisanih atoma u unutrašnjosti kristalne faze magnezijum hidrida imaju samo dva susedna atoma Mg. Oni su obeleženi sa H_{2s} (2 potiče od koordinacije, a s od površinskog položaja-*surface*) i usled nedostatka trećeg magnezijuma jače su privučeni u pravcu kristalne faze (tabela 9).

Desorpcija vodonika sa površine je modelovana sukcesivnim uklanjanjem (otpuštanjem) atoma vodonika iz različitih kristalografskih pozicija MgH_2 . Na taj način je praćena zavisnost energije desorpcije vodonika od zasićenosti površine i konfiguracije uklonjenih atoma. Na slici 33 su prikazane posmatrane različite konfiguracije vodoničnih vakancija u površinskom i potpovršinskim slojevima, a za njihovo obeležavanje je korišćena nomenklatura od tri cifre i jednog velikog slova. Prva cifra se odnosi na broj vakancija u prvom sloju (broj uklonjenih H_{2s} atoma), druga u drugom sloju (broj uklonjenih H_{3s} atoma), a treća u trećem sloju (broj uklonjenih H_{3b} atoma). Veliko slovo u indeksu se odnosi na različite konfiguracije kada je isti broj vakancija u slojevima (iste su sve tri cifre). Tako se npr. oznaka 000 odnosi na sistem u kome nema vakancija, 100 za sistem sa jednom vodoničnom vakancijom u prvom sloju koji predstavlja zasićenost površine atomima vodonika od 75 %, $200_{A,B,C}$ se odnosi na tri različite konfiguracije sa dve vakancije u prvom sloju (zasićenost površine vodonikovim atomima je 50 %), 110 i 101 su konfiguracije u kojima se u prvom sloju nalazi jedna, a druga vakancija je u drugom odnosno trećem sloju, itd.

Iz ovih proračuna određene su energije desorpcije atomskog i molekularnog vodonika i na osnovu dobijenih vrednosti određen je termodinamički najpovoljniji reakcioni put. Za određivanje energije desorpcije H i H_2 korišćene su sledeće formule:

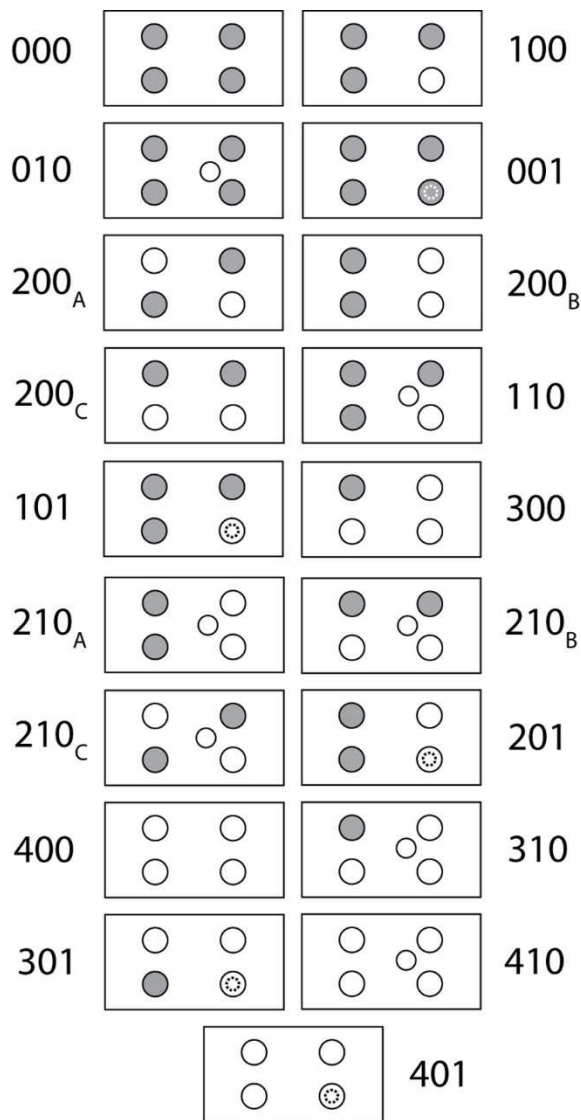
$$E_{nk}(H) = E_{tot}((n-k)H) + kE_{at}(H) - E_{tot}(nH) \quad 4.4$$

$$E_{nk}(H_2) = E_{nk}(H) + \frac{k}{2} E_{veze}(H_2) \quad 4.5$$

gde su $E_{nk}(H)$ i $E_{nk}(H_2)$ energije potrebne za desorpciju kH atoma i $k/2 H_2$ molekula. $E_{tot}(nH)$ i $E_{tot}((n-k)H)$ su ukupne energija MgH_2 rešetke sa n (početna konfiguracija) i $n-k$ (krajnja konfiguracija) H atoma. Vertikalna mobilnost vodoničnih vakancija određena je pomoću energija formiranja vakancija u odnosu na $n00$ konfiguraciju, tj. razlikom

između energije konfiguracije sa jednom H_{2s} vakancijom i jednom dodatom vakancijom u nekom od potpovršinskih slojeva npr. za treći potpovršinski sloj ona je data jednačinom:

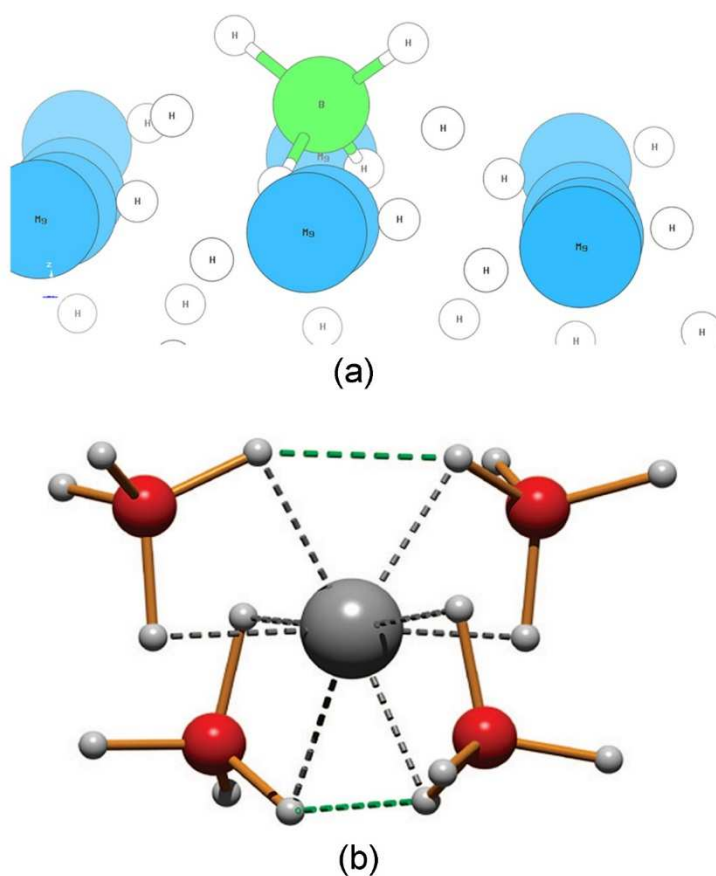
$$\Delta E_f(101) = E_{tot}(101) + E_{at}(H) - E_{tot}(100) \quad 4.6$$



Slika 33. Različite konfiguracije površinskih i potpovršinskih vakancija korišćene u proračunima. Desorbovani atomi su predstavljeni belim krugovima, H_{3s} atomi koji se nalaze u drugom sloju su predstavljeni nešto manjim pomerenim krugovima, dok su H_b atomi koji se nalaze u trećem sloju prikazani najmanjim krugovima nacrtanim isprekidanim linijama. Preuzeto iz [131] uz dozvolu izdavača „Elsevier” Copyright (2014)-originalno delo autora.

Relaksacijom površinskih struktura MgH_2 i MgH_2 dopiranog borom dobijaju se rezultati prikazani u tabeli 9. Prikazana su rastojanja atoma Mg, B i H do prvih suseda kao i njihovi koordinacioni brojevi. Mg je koordinisan sa 6 vodonikovih atoma, a efekat površine je vidljiv kroz različita rastojanja između Mg i vodonikovih atoma iz prvog (H_{2s}), drugog (H_{3s}) i trećeg (H_b) sloja.

Kao što je već istaknuto, površinski H_{2s} atomi vodonika su za razliku od unutrašnjih H_{3s} i H_b atoma koji imaju tri Mg u blizini, dvostruko koordinisani magnezijumom i samim tim jače privučeni ka unutrašnjosti faze. U dopiranom sistemu, odmah je uočljiva već pomenuta tendencija bora za tetraedarskim okruženjem.



Slika 34. a) Struktura BH_4 grupe formirane na površini MgH_2 dopiranog borom, b) struktura $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ gde su crvene kuglice atomi bora, svetlo sive vodonika, a tamno siva Mg. Slika strukture pod b) je preuzeta uz dozvolu izdavača iz (Y. Filinchuk, C. Černý, and H. Hagemann, *Chem. Mater.*, vol. 21, pp. 925–933, 2009) Copyright (2009) „American Chemical Society“ [132].

Za razliku od zapreminskih proračuna gde je B stabilisan okolnom strukturuom i nije u mogućnosti da je previše menja, u površinskim proračunima u kojima je bor smešten u drugi sloj, jako blizu površine, njegova mobilnost je dosta olakšana.

Usled nemogućnosti kompenzacije sila od strane rešetke, bor jače privlači četiri vodonikova atoma formirajući na taj način tetraedarsku BH_4 grupu sličnu onoj koju formira u kompleksu $Mg(BH_4)_2$. Eksperimentalna vrednost B-H rastojanja u $Mg(BH_4)_2$ dobijena sinhrotronskim merenjima iznosi 1,18 Å, dok je vrednost izračunata pomoću DFT-a u MgH_2 dopiranom borom 1,23 Å [133, 134] (slika 34).

Uvođenje bora u površinski sloj MgH_2 takođe dovodi i do pojave razlike u koordinaciji inače ekvivalentnih vodonikovih atoma, pa tako H_{2s} i H_b atomi sada čine po dve različito koordinisane grupe (I i II), a H_{3s} ima čak četiri različito koordinisana atoma (tabela 9). Razlike nastaju kako u broju najbližih suseda, tako i u rastojanju od njih, a posledica su preuređenja površinskog dela rešetke uvođenjem bora.

4.1.2.1. Desorpcija vodonika sa (110) površi MgH_2 i MgH_2 dopiranog borom

Početno stanje sistema je hidrid bez desorbovanih H atoma, odnosno bez prisutnih vakancija, a površina ravni (110) je potpuno zasićena, tj. na njoj su prisutna sva četiri vodonikova atoma (konfiguracija 000 na slici 33). Sledeći korak je desorpcija jednog H atoma (konfiguracija 100) i kod nedopiranog MgH_2 su svi H_{2s} atomi ekvivalentni, pa je moguća samo jedna konfiguracija. Zatim se uklanja drugi H atom. Sada postoji više mogućih konfiguracija, a računate su $200_{A, B i C}$ i 110. Ispitivane konfiguracije u slučaju 3 desorbovana H atoma su 300, $210_{A, B i C}$. Poslednji korak pri površinskoj desorpciji je konfiguracija 400 pri kojoj je pokrivenost površine materijala vodonikom 0 %.

Takođe je posmatrana desorpcija pojedinačnih atoma vodonika u zavisnosti od njihove udaljenosti od površine, po slojevima i ovi proračuni su rađeni do sedmog sloja. Osim zavisnosti energije desorpcije atoma vodonika od njegovog vertikalnog položaja, ispitivano je kako na nju utiče zasićenost površine, pa su za tu svrhu osim gore pomenutih ispitivane i konfiguracije 010, 001, 101, 201, 310, 301, 410 i 401 (slika 33).

Energija desorpcije pojedinačnih vodonikovih atoma je dobijena kada je od razlike ukupnih energija konfiguracija oduzeta energija atoma vodonika prethodno izračunata u Abinitu (-12,988 eV), korišćenjem jednačine 4.4. S druge strane, energija istovremene desorpcije dva vodonikova atoma praćena njihovom rekombinacijom u H_2 molekul na

površini može se izračunati ako se razlici krajnje konfiguracije sa dve vakancije ($k=2$) i početne konfiguracije bez vakancije dobijene jednačinom 4.4, doda energija veze molekula vodonika izračunata u Abinitu i koja iznosi $-5,027$ eV (jednačina 4.5). Grafički prikaz ovih rezultata nalazi se na slikama 35 a i b.

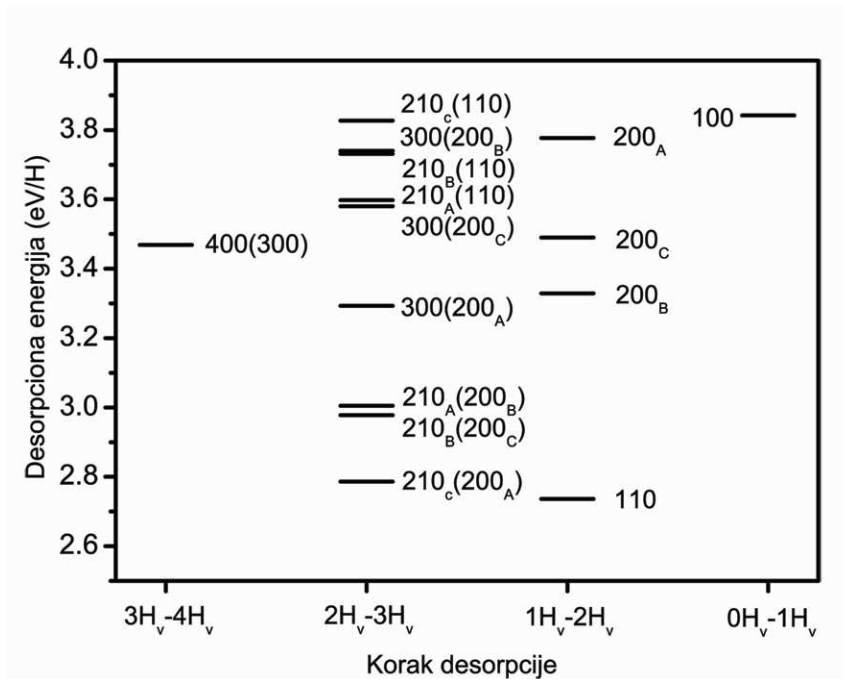
Na slici 35a su prikazane energije potrebne za desorpciju jednog atoma vodonika u zavisnosti od zasićenosti površine (110) i putanje, odnosno načina na koji do desorpcije dolazi. Pored horizontalnih linija koje predstavljaju vrednosti energije desorpcije, prikazana je i krajnja konfiguracija posle desorpcije odovarajućeg atoma vodonika (slika 33).

U zagradama pri desorpciji trećeg i četvrtog atoma vodonika data je početna konfiguracija sa jednim atomom vodonika više. Razlog za to je što se energija desorpcije računa kao razlika energija krajnje i početne konfiguracije, a postoji više načina (puteva) da se u neko stanje stigne.

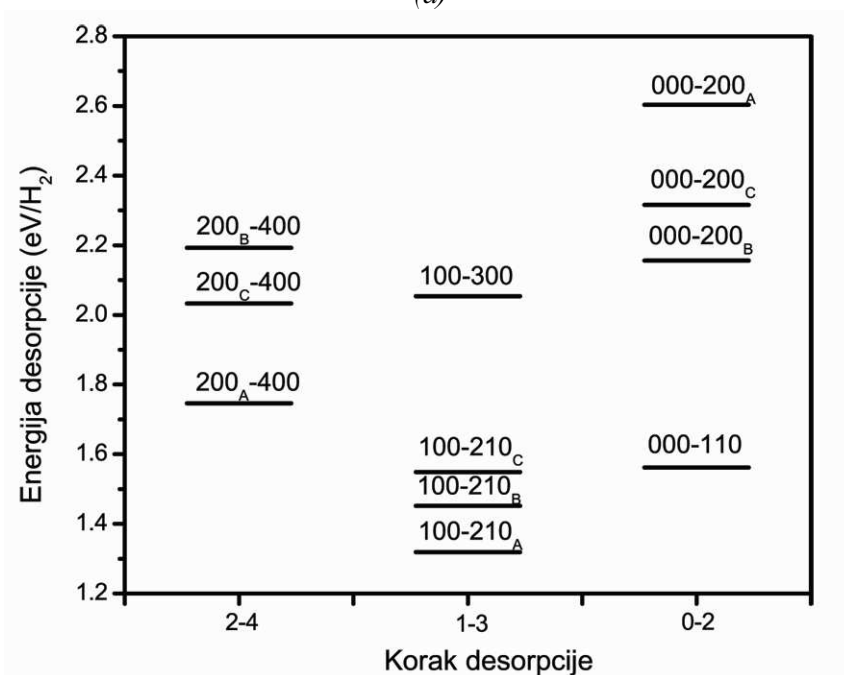
Sa slike 35a se može zaključiti da je najteže desorbovati prvi atom vodonika koji se nalazi na površini MgH_2 potpuno pokrivenoj vodonikom, a za čiju desorpciju je potrebna energija od $3,84$ eV. Iz 100 konfiguracije u kojoj nedostaje jedan atom vodonika energijski je najpovoljniji prelaz u 110 konfiguraciju, odnosno najlakša je desorpcija atoma vodonika iz drugog sloja. Energija desorpcije drugog vodonika raste sa porastom njegovog rastojanja od već desorbovanog prvog atoma, odnosno vodonične vakancije.

Prilikom uklanjanja trećeg atoma vodonika iz 110 konfiguracije najmanje energije je potrebno za prelaz u 210_A konfiguraciju. Takođe se vidi da je za oslobađanje drugog vodonika u bilo kojoj konfiguraciji potrebno manje energije nego za desorpciju prvog atoma. Za slučaj oslobađanja trećeg atoma, energija desorpcije, kao što je rečeno zavisi od početne konfiguracije sa dve vakancije. Što je veća energija potrebna za oslobađanje drugog atoma, to se lakše desorbuje treći atom. Za oslobađanje četvrtog atoma vodonika potrebna je energija od $3,47$ eV. Energije istovremene desorpcije dva atoma vodonika praćene trenutnim formiranjem H_2 molekula prikazane su na slici 35b. Rezultati se slažu sa uzastopnom desorpcijom dva pojedinačna atoma vodonika. Najveća energija je potrebna za desorpciju prvog molekula vodonika kojom sistem prelazi u 200_A konfiguraciju, u kojoj su nastale vakancije međusobno najudaljenije, a atomi koji se desorbuju nisu prvi susedi. Kao i kod pojedinačnih atoma, najlakše je desorbovati dva atoma vodonika koji su međusobno najbliži, a kojim se sistem prevodi u 110

konfiguraciju. Manje energije su potrebne za desorpciju molekula vodonika ukoliko je prvi atom već uklonjen (korak 1-3 na slici 35b).



(a)

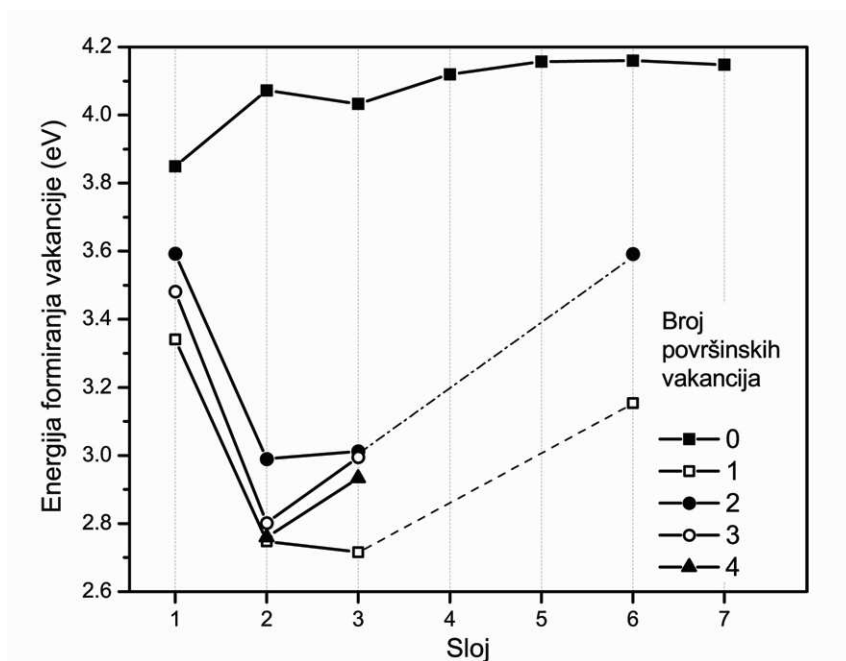


(b)

Slika 35. Energija desorpcije (a) vodonikovog atoma (b) molekula vodonika iz MgH₂ za različite konfiguracije i zasićenosti (110) površine. Preuzeto iz [131] uz dozvolu izdavača „Elsevier”

Copyright (2014)-originalno delo autora.

Energije desorpcije atoma vodonika odnosno formiranja vodonične vakancije u zavisnosti od vertikalnog položaja i pokrivenosti površine vodonikom (jednačina 4.6), prikazane su na slici 36.



Slika 36. Energija formiranja vodoničnih vakancija u MgH_2 u zavisnosti od udaljenosti od (110) površine pri njenim različitim zasićenostima. Preuzeto iz [131] uz dozvolu izdavača „Elsevier”
Copyright (2014)-originalno delo autora.

Kada je površinski sloj MgH_2 potpuno pokriven vodonikom (konfiguracija sa 0 površinskih vakancija), dolazi do gotovo monotonog rasta energije formiranja vodonične monovakancije sa njenom udaljenošću od površine. Izuzetak od monotonog rasta predstavlja vakancija u drugom sloju. Međutim, situacija se drastično menja ukoliko na površini već postoje vakancije. Energija formiranja vakancije u drugom sloju atoma (koji predstavlja prvi potpovršinski sloj) je niža za oko 1,1 eV ukoliko na površini već postoje dve vakancije, dok je u slučaju da su na površini prisutne jedna, tri ili četiri vakancije niža za oko 1,35 eV od slučaja kada je površina zasićena vodonikom. U trećem sloju dolazi do promene trenda, pa idući ka dubini uzorka ponovo dolazi do porasta ove energije. Do toga dolazi usled smanjenja uticaja površine sa porastom rastojanja od nje, pa se vrednosti energije formiranja vodonične vakancije približavaju vrednostima koje imaju u slučaju potpuno prekrivene površine, što je uočljivo u šestom sloju kada su na površini prisutne jedna ili tri vakancije. Međutim, energija formiranja vakancija u bilo kom sloju je

značajno veća kada su na površini prisutni svi vodonikovi atomi. Vodonik se najlakše desorbuje iz potpovršinskih slojeva kada na površini postoji samo jedna vakancija, a najteže, ako se izuzme slučaj zasićene površine, kada su na površini prisutne dve vakancije. Uticaj pokrivenosti površine na energijski profil površinske desorpcije ističe značaj brzine površinske rekombinacije vodoničnih atoma u molekul i njegove desorpcije, jer je na taj način površina što je moguće više „oslobođena vodonikovih atoma“ odnosno nezasićena [133].

Da bi se uporedile sa dostupnim literaturnim vrednostima, energije formiranja vakancija su izračunate pomoću izraza 4.5 kojim se unosi i doprinos vezivanja desorbovanih atoma vodonika u molekul. U tabeli 10 su date vrednosti nekih konfiguracija, gde je uočljivo dobro slaganje sa podacima iz literature.

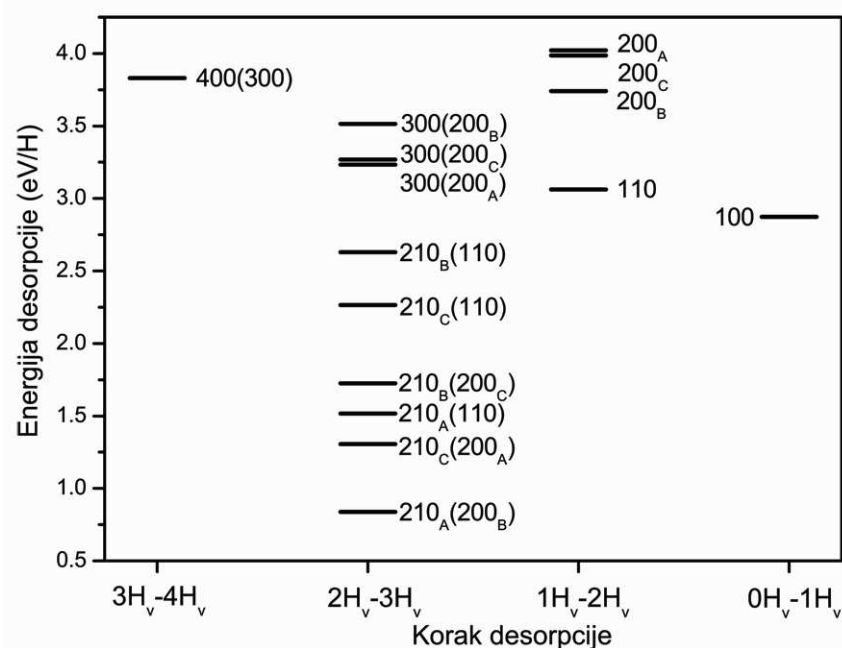
Tabela 10. Energije formiranja vodoničnih mono i divakancija koje uzimaju u obzir efekat vezivanja atoma vodonika u molekul dobijene u ovom radu i literaturne vrednosti. Preuzeto iz [131] uz dozvolu izdavača „Elsevier“-originalno delo autora.

Konfiguracija Sloj	ΔE_f (eV)						
	Vodonična monovakancija					Vodonična divakancija	
	100 1	010 2	001 3	- 4	- 5	200	110
Izračunate vrednosti	1.336	1.558	1.519	1.606	1.643	2.153	1.560
Literaturni podaci [28, 45]	1.32	1.50	1.43	1.52	1.57	~2.2	1.50

Kada se u površinski sloj uvede bor, dolazi do gore opisanih promena u strukturi. Kako se ove promene i samo prisustvo bora odražavaju na energiju desorpcije atoma vodonika u zavisnosti od zasićenosti površine i konfiguracije prikazano je na slici 37.

Najveća i najvažnija promena do koje dolazi je smanjenje energije desorpcije prvog vodonikovog atoma (koji je najteže desorbovati sa površine MgH_2) za oko 0,67 eV. Za desorpciju sledećeg atoma vodonika, vrednosti desorpcione energije su nešto veće, ali je njena zavisnost od konfiguracije ista kao i kod nedopiranog hidrida. Najmanju energiju desorpcije ima atom koji se nalazi na najmanjem rastojanju od prethodno desorbovanog. Do većih promena dolazi pri desorpciji trećeg atoma, kako u pogledu vrednosti energije desorpcije, tako i u rasporedu različitih konfiguracija u odnosu na ovu energiju. U tabeli

11 su radi preglednosti date vrednosti desorpcione energije trećeg vodoničnog atoma iz MgH_2 i MgH_2 dopiranog borom. Sve desorpcione energije su niže u sistemu dopiranom borom. Za nastanak konfiguracije 300 iz različitih početnih stanja, potrebne su nešto manje vrednosti energije, ali je njihova zavisnost od konfiguracije ista kao i u nedopiranom MgH_2 . Međutim, do drastičnog smanjenja desorpcione energije u dopiranom jedinjenju dolazi ukoliko se sistem sa dva desorbovana vodonika u konfiguraciji 200_B (slika 34) desorpcijom sledećeg vodonika prevodi u 210_A konfiguraciju.



Slika 37. Energija desorpcije vodonikovog atoma iz MgH_2 dopiranog borom za različite konfiguracije i zasićenosti (110) površine.

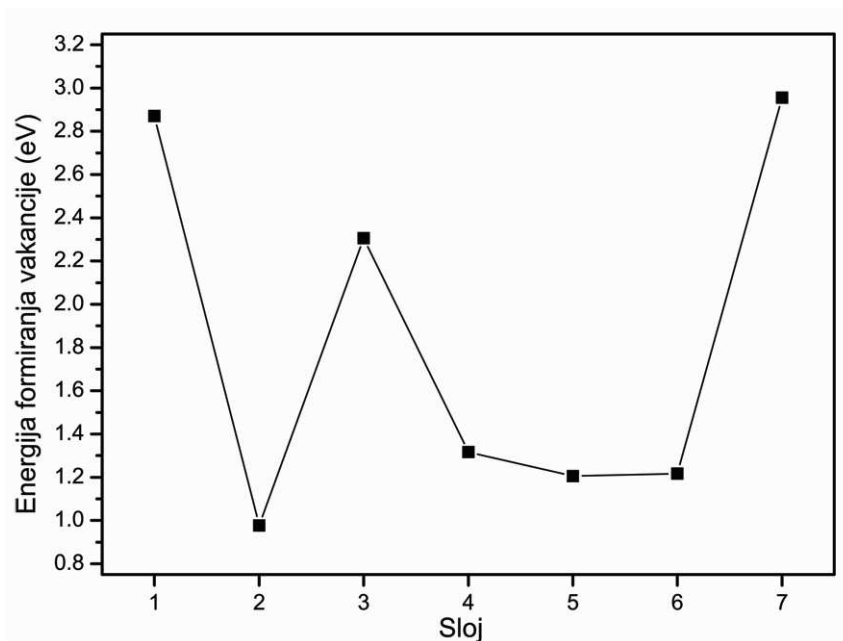
To su međusobno najbliža tri vodonika, ali istovremeno i tri vodonika koja su najudaljenija od borovog atoma. Uvođenje bora dovodi do dodatnog udaljavanja ovih atoma vodonika usled strukturnih promena i drugačijeg karaktera veze bora i njegovih prvih suseda u odnosu na supstituisani magnezijum. Ovakve promene dovele su do drastičnog slabljenja veze ovih atoma sa ostatkom rešetke. Isti efekat, samo manje izražen vidljiv je i u ostalim konfiguracijama, ali on opada sa približavanjem atomu bora. Do manjeg porasta u desorpcionoj energiji od oko 0,35 eV dolazi prilikom desorpcije

poslednjeg vodonikovog atoma iz površinskog sloja tj. pri prevođenju konfiguracije 300 u konfiguraciju 400.

Tabela 11. Energija desorpcije trećeg vodonikovog atoma u nedopiranom i MgH_2 dopiranom borom.

Početna konfiguracija 2H_v	$E_{\text{des}}(\text{H})(\text{eV}) \text{MgH}_2/\text{MgH}_2+\text{B}$			
	Krajnja konfiguracija 3H_v			
	300	210 _A	210 _B	210 _C
200 _A	3,29/3,23			2,79/1,30
200 _B	3,74/3,51	3,00/0,84		
200 _C	3,58/3,27		2,98/1,72	
110		3,60/1,52	3,73/2,63	3,83/2,26

Do velikih promena koje su posledica dopiranja takođe dolazi u vertikalnoj mobilnosti vakancija, odnosno u energijama formiranja vakancija po dubini posmatranog uzorka (slika 38). Dolazi do smanjenja desorpcione energije vodonika u svim slojevima, ali i do promene oblika krive.



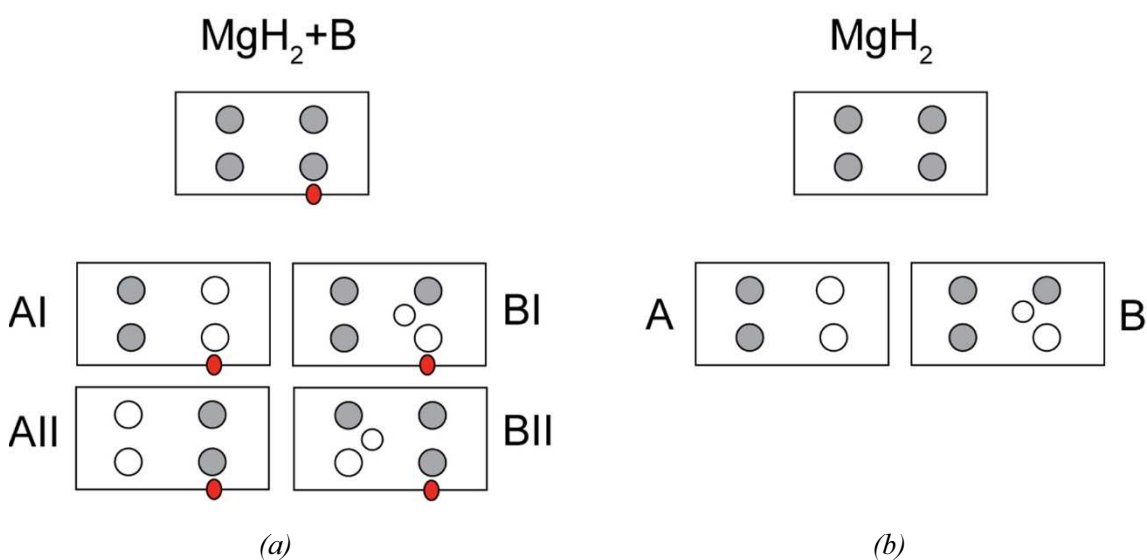
Slika 38. Energija formiranja vodoničnih vakancija u MgH_2 dopiranom borom u zavisnosti od udaljenosti od (110) površine

Dok u nedopiranom MgH_2 dolazi do skoro monotonog porasta energije formiranja vakancije sa udaljenošću od površine, kod dopiranog sistema ona se prvo smanjuje, tako da je za formiranje vakancije u drugom sloju potrebna energija od oko 1 eV. Zatim dolazi

do porasta u trećem sloju, pa opet do pada u četvrtom, petom i šestom. Tek u sedmom sloju dolazi do stabilizacije ove energije i smanjenja efekta dopiranog bora.

Do ovako izraženih efekata u slojevima bliskim površini dolazi zbog strukturnih promena u ovim slojevima uzrokovanih supstitucijom jednog atoma Mg iz drugog sloja borom. Kao što se vidi u tabeli 9, one su najizraženije u drugom atomskom sloju u kojem se i nalazi uvedeni bor. U ovom sloju takođe dolazi i do velikih promena u međusobnim rastojanjima susjednih atoma, ali i u broju najbližih suseda i do pojave 4 vrste različito okruženih H_{3s} atoma.

4.1.2.1.1. NEB proračuni desorpcije vodonika sa (110) površi MgH_2 i MgH_2 dopiranog borom



Slika 39. Različite konfiguracije desorbovanih vodonikovih atoma korišćenih u NEB proračunima a) u MgH_2 dopiranom borom i b) u nedopiranom MgH_2 . Desorbovani atomi su predstavljeni belim krugovima, H_{3s} atom koji se nalazi u drugom sloju (B konfiguracije) poredstavljen je nešto manjim krugovima, dok je atom bora, koji se takođe nalazi u drugom sloju predstavljen crvenim krugom.

Da bi se odredila energija aktivacije za proces rekombinativne desorpcije molekula vodonika sa (110) površi MgH_2 i MgH_2 dopiranog borom korišćen je prethodno opisani NEB model. U nedopiranom MgH_2 su ispitivane dve različite konfiguracije desorbovanih atoma (dve različite reakcione putanje) označenih sa A i B na slici 39b, a koje su se

pokazale kao termodinamički najpovoljnije, odnosno koje imaju najmanju desorpcionu energiju na osnovu prethodno izloženih proračuna (slika 35a i b). Ove dve konfiguracije su se pokazale i u literaturi kao energijski najpovoljnije sa (110) ravni MgH₂ [45]. U konfiguraciji A desorbovana su dva međusobno bliža H_{2s} atoma (konfiguracija 200_B na slici 33), a u B konfiguraciji jedan površinski H_{2s} dok se drugi atom vodonika, H_{3s}, nalazi u drugom sloju (konfiguracija 110 na slici 33). U borom dopiranom sistemu su ispitivane ukupno četiri konfiguracije i to dve izvedene iz A, a dve iz B konfiguracije ispitivane u nedopiranom MgH₂ (slika 39a).

Tabela 12. Energija aktivacije desorpcije molekula vodonika sa (110) površine MgH₂ i MgH₂ dopiranog borom dobijene NEB proračunima i međusobno rastojanje desorbovanih atoma u hidridu.

Konfiguracija	H-H rastojanje (Å)	E _A (eV)	E _A (kJ/mol)
MgH ₂	A	2,21 (1,014) ^a 2,37 ^b	213,23 (97,8) ^a 228,67
	B	1,76 (0,94) ^a 1,78 ^b	169,81 (90,7) ^a 171,74
MgH ₂ +B	AI	2,045	370,5 (156,3) ^a
	AII	3,014	209,37 (111,9) ^a
	BI	2,054	179,46 (26,7) ^a
	BII	2,836	165,95 (72,4) ^a

^a u zagradama su date vrednosti aktivacionih barijera za reakciju u suprotnom smeru,

^b Literaturne vrednosti [45].

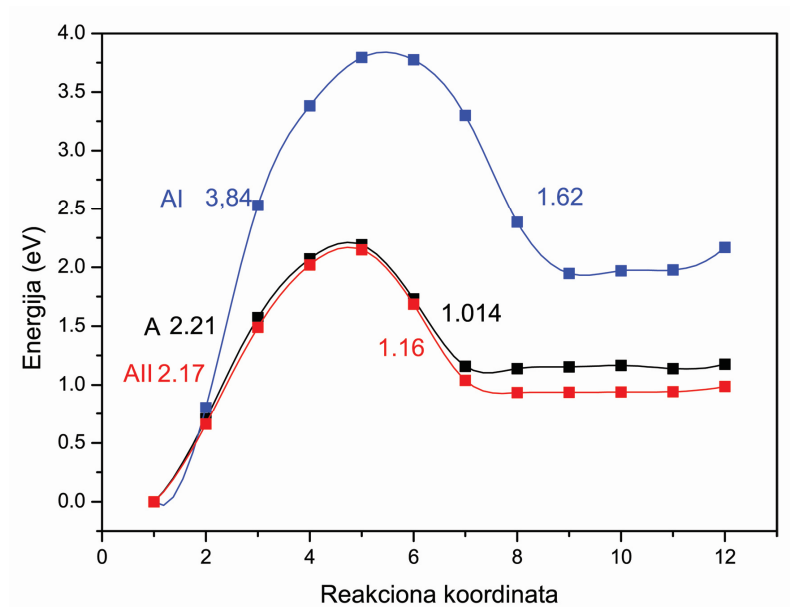
Rimskim brojem I su obeležene konfiguracije u kojima se desorbovani atomi vodonika nalaze na manjem rastojanju od atoma bora, a sa II konfiguracije u kojoj su na većem rastojanju. Kao početna stanja u oba ispitivana sistema uzete su relaksirane superćelije sa izloženom (110) površi. Kao krajnja stanja uzete su superćelije sa uklonjenim vodoncima sa različitih pozicija u zavisnosti od posmatrane konfiguracije i molekula vodonika na rastojanju od 5 Å od površine hidrida. Važno je napomenuti da su

krajnje strukture MgH_2 prethodno relaksirane, dok su za hidrid dopiran borom uzete relaksirane strukture početnog stanja u kom su samo uklonjena dva vodonika. Za razliku od zapreminskih proračuna, gde su promene koliko-toliko ograničene rešetkom, u blizini površine one su mnogo izraženije. Relaksacija ovih stanja jeste moguća i njeni rezultati su predstavljeni na slici 38, međutim kada se ona uvrste u NEB proračune, dolazi do velikih skokova u strukturama međustanja i nemogućnosti konvergencije NEB proračuna. Takođe, energija aktivacije bi bila nerealno velika i sadržala bi udeo aktivacione energije potrebne za reorganizaciju struktura međustanja.

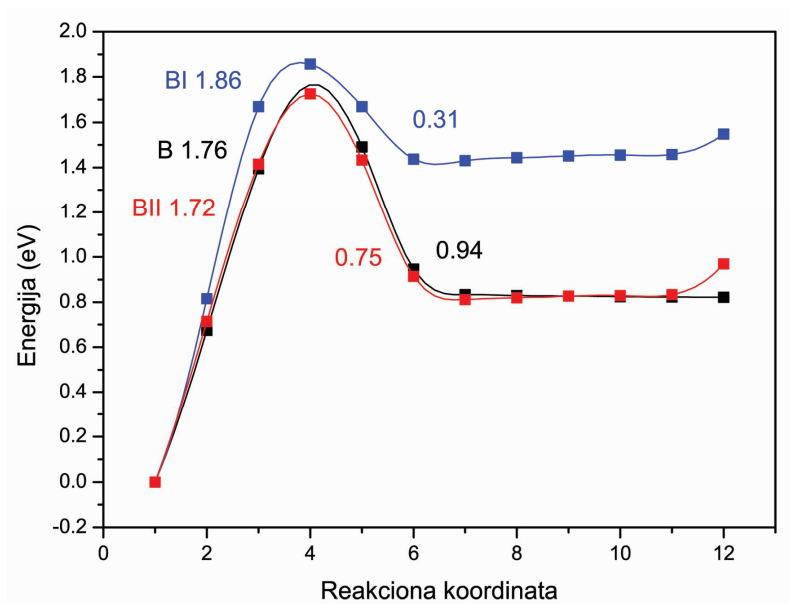
U tabeli 12 date su vrednosti energije aktivacije za desorpciju molekula vodonika iz različitih ispitivanih konfiguracija, a na slici 40 rezultati NEB proračuna, odnosno energijski profili ispitivanih reakcija. Sve izračunate barijere su dosta veće od barijera za difuziju vodonika i mogu predstavljati ograničavajući faktor desorpcije vodonika iz MgH_2 . Jedan od glavnih razloga visoke energije aktivacije za desorpciju vodonika sa površine hidrida je jaka jonska interakcija između Mg i H [136]. Vrednosti energije aktivacije dobijene za desorpciju vodonika sa (110) površi MgH_2 iz A i B konfiguracija dobro se slažu sa vrednostima koje su za istu ravan i konfiguracije dobili Du i saradnici [45]. Oni su pokazali da su aktivacione energije za desorpciju vodonika sa (110) ravni za 0,45-1,1 eV manje od onih za desorpciju iz ekvivalentnih pozicija sa (100) ravni. Ovaj rezultat ukazuje na zavisnost aktivacione barijere od kristalografske ravni sa koje se vodonik desorbuje, a uzrok može biti jača veza između dvostruko i četvorostruko vezanih vodonika na (100) površi u odnosu na vezu između dvostuko i trostruko vezanih na (110) površi.

Eksperimentalne vrednosti energije aktivacije za desorpciju vodonika iz MgH_2 , kao što je već objašnjeno zavise od više faktora, a vrednost dostupna merenju se sastoji iz doprinosa različitih mikroskopskih procesa (difuzija atoma vodonika, nukleacija i rast metalne faze, desorpcija sa površine), pa tako postoje značajne razlike u literaturnim podacima. Vrednosti se kreću od 120 kJ/mol [19] do 323 kJ/mol [69]. Osim eksperimentalnih uslova, ovakve razlike mogu biti i posledica primene različitih kinetičkih modela pri obradi podataka. Za razliku od eksperimentalnih, teorijski dobijene vrednosti energija aktivacije se odnose na pojedinačne procese pri idealizovanim uslovima u kojima nema nečistoća, efekta ivice, različitih defekata rešetke, itd. Ipak, izračunata vrednost za desorpciju vodonika u B konfiguraciji sa (110) površi, a koja je i

energijski favorizovana u odnosu na A konfiguraciju bliska je eksperimentalnoj vrednosti od 160 kJ/mol koju su dobili Fernandez (*Fernández*) i Sančez (*Sánchez*) [137].



(a)



(b)

Slika 40. Energijske barijere za rekombinativnu desorpciju molekula vodonika sa 110 površine MgH_2 i MgH_2 dopiranog borom: a) konfiguracija A (MgH_2), AI i AII (dopiran MgH_2) b) konfiguracija B (MgH_2), BI i BII (dopiran MgH_2). Pune linije predstavljaju fitove podataka dobijenih u NEB proračunima koji su prikazani simbolima.

Aktivacione barijere prilikom desorpcije vodonika iz pozicija bližih boru (AI i BI konfiguracije) su veće nego u nedopiranom hidridu i to više u slučaju kada su oba vodonikova atoma H_{2s} . Uzrok ovakvog ponašanja se može potražiti u značajnom skraćanju veze B- H_{2s} (1,236 Å) B- H_{3s} (1,274 Å) u odnosu na dužinu veze Mg- H_{2s} (1,871 Å) Mg- H_{3s} (1,941 Å) i u drugačijoj prirodi i jačini veze kako je objašnjeno Baderovom analizom. Međutim, ovaj efekat ima za posledicu destabilizaciju koja se prenosi kroz rešetku, pa su aktivacione barijere za desorpciju vodonika iz AII ili BII položaja, u kojima su njegovi atomi na većem rastojanju od bora, nešto niže nego u nedopiranom hidridu.

Iz izloženih rezultata se može zaključiti da uvođenje bora u rešetku MgH_2 ima pozitivan uticaj na termodinamičku destabilizaciju sistema odnosno smanjenje energije formiranja vakancija i poboljšanje kinetike difuzije vodonika kroz rešetku, dok je efekat na kinetiku površinske desorpcije manje izražen.

Na slici 40 i u tabeli 12 u zagradama su date vrednosti energije aktivacije za reakciju u suprotnom smeru koja predstavlja disocijativnu apsorpciju H_2 molekula na površini MgH_2 i ona je dosta niža od energije aktivacije za desorpciju. Ovo je u saglasnosti sa eksperimentalnim rezultatima koji pokazuju da je proces apsorpcije vodonika u MgH_2 ima nižu energiju aktivacije nego desorpcija [137]. Vrednosti za apsorpciju vodonika u MgH_2 , kao i za desorpciju, u B konfiguraciji se dobro slažu sa eksperimentalnom vrednošću od 90 kJ/mol [136] i vrednošću od 1,15 eV koju je dobio Vege modelujući disocijativnu apsorpciju H_2 molekula na (0001) ravni metalnog Mg [42]. Energije aktivacije za apsorpciju u dopiranom sistemu u B konfiguraciji su dosta niže od vrednosti za nedopiran MgH_2 , posebno ako se vodonik apsorbuje bliže boru. Sličan efekat je primećen pri površinskom dopiranju metalnog Mg titanijumom, i objašnjen je jakom interakcijom između molekulske orbitale vodonika i d orbitale titanijuma [52].

4.2. Promene u desorpcionim osobinama MgH₂ nastale bombardovanjem jonima bora

4.2.1. Interakcija jona bora sa kristalnom rešetkom MgH₂

Prilikom sudara jona B³⁺ energije 45 keV sa čvrstom metom MgH₂ dolazi do različitih vidova elastičnih i neelastičnih interakcija između jona i atoma sve do njihovog zaustavljanja. Sudari i put koji jon pređe između dva sudara su slučajni procesi, pa je potrebno u obzir uzeti veliki broj događaja kako bi simulacija bila reprezentativna. Radi postizanja dobre statistike proračuni su rađeni za 10 000 upadnih jona. Dobijeni rezultati predstavljaju raspodelu dubine prodiranja upadnih jona i udele različitih mehanizama njihovog gubitka energije. Srednja vrednost dubine prodiranja jona predstavlja domet njihovog najvećeg broja.

Tabela 13. Rezultati SRIM proračuna na meti MgH₂ bombardovanoj jonima B³⁺ energije 45 keV, sa statistikom od 10000 upadnih jona. Preuzeto iz [138] uz dozvolu izdavača „Elsevier“-originalno delo autora.

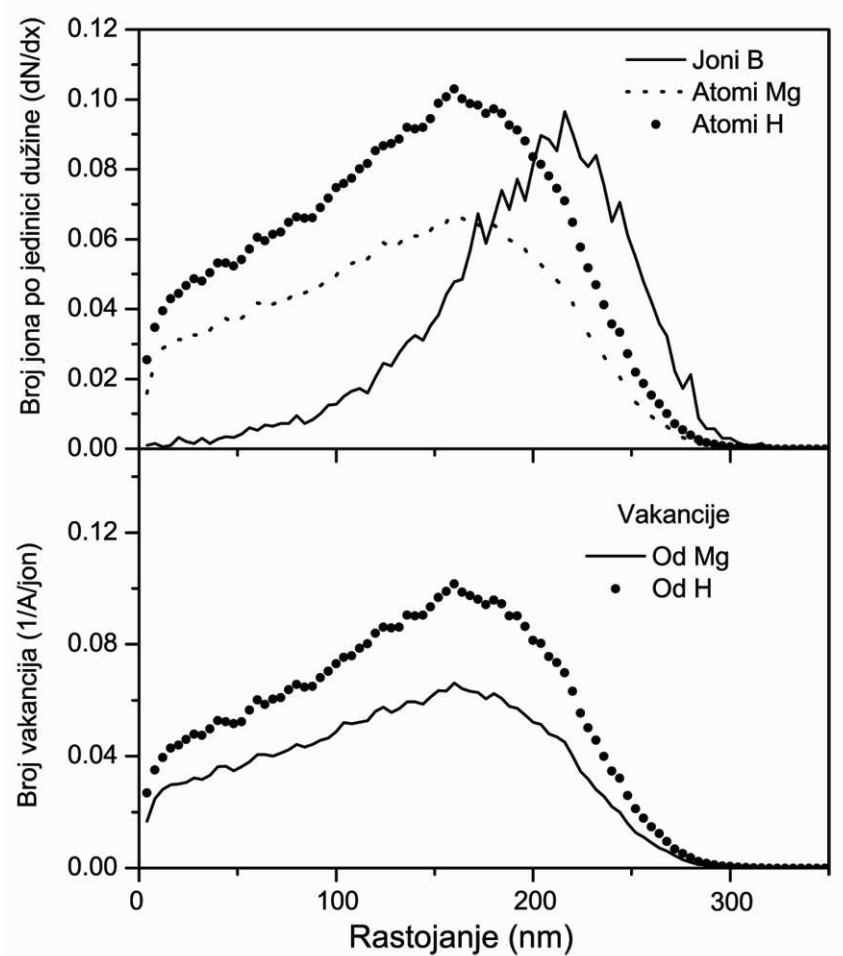
vrste jona	maksimum dometa (nm)	širina na poluvisini maksimuma (nm)	broj vakancija po upadnom jonu	mehanizam gubitka enegije (%)		
				jonizacija	*nastanak vakancija	fononska ekscitacija
B	upadni jon	216	288	64,86	0,50	1,80
	izbijeni atomi (Mg, H)	160		13,35	1,41	18,07

**Kreiranje vakancija se odnosi samo na formiranje jona koji nema dovoljnu energiju da nastavi sopstvenu kaskadu.*

Upadni jon može gubiti energiju bilo u sudarima sa atomima mete (nuklearni sudari) ili sa elektronima (elektronski sudari) kada dolazi do ekscitacije atoma mete. Gubici energije i skretanje upadnog jona su mnogo veći pri nuklearnim sudarima. Takođe neuređenost kristalne rešetke koja nastaje usled jonskog bombardovanja potiče dominantno od nuklearnih sudara. Da bi došlo do izmeštanja atoma mete iz njihovih ravnotežnih položaja neophodna je neka minimalna energija. Kada je predata energija manja dolazi do fononskih ekscitacija koje se prenose kroz rešetku [88]. Ako je energija

dovoljna za izbijanje atoma, onda dolazi do njegovog izmeštanja u intersticijalni položaj i dolazi do stvaranja Frenkelovog para intersticije i vakancije.

U tabeli 13 su prikazani udeli različitih mehanizama gubitka energije izračunati na gore opisani način SRIM metodom. Dominantan mehanizam gubitka energije jona B^{3+} je jonizacija, dok je gubitak energije mehanizmom direktnog stvaranja vakancija 0,5 %, a ekscitacijom fonona 1,8 %. Ostatak energije joni B^{3+} troše na izbijanje atoma Mg i H, koji stvaraju kaskade i gube energiju u sudarima istim mehanizmima kao i inicijalni jon, jonizacijom, stvaranjem vakancija i ekscitacijom fonona.



Slika 41. Rezultat simulacije metodom Monte Karlo (SRIM 2003) na meti MgH_2 nakon ozračivanja jonima B^{3+} energije 45 keV: dometi upadnih jona i izbijenih atoma (gornja slika), raspodela stvorenih vakancija po dubini uzorka (donja slika). Preuzeto iz [138] uz dozvolu izdavača „Elsevier“ Copyright (2011)-originalno delo autora.

Broj stvorenih vakancija je 288 po upadnom jonu, međutim većina njih potiče iz kaskada Mg i H, a ne od primarnog jona. Od primarno izbijenih atoma većina ima dovoljnu energiju da naprave kaskadu, pa malo njih postaju vakancije.

Energija koju predaju izmešteni atomi proizvodi oko 3 puta veći broj vakancija od upadnih jona. Zbog toga je raspodela broja stvorenih vakancija po dubini uzorka ista kao i dometa atoma Mg i H izbačenih iz svojih pozicija čiji je maksimum na 160 nm (slika 41).

Dubina do koje prodire najveći broj jona B^{3+} iznosi 216 nm, dok je maksimalan domet preko 300 nm. Širina na poluvisini maksimuma dometa ukazuje da dolazi do velike disperzije bora u uzorku. Veća fluenca upadnih jona dovešće i do srazmernog povećanja koncentracije stvorenih defekata u površinskom sloju hidrida.

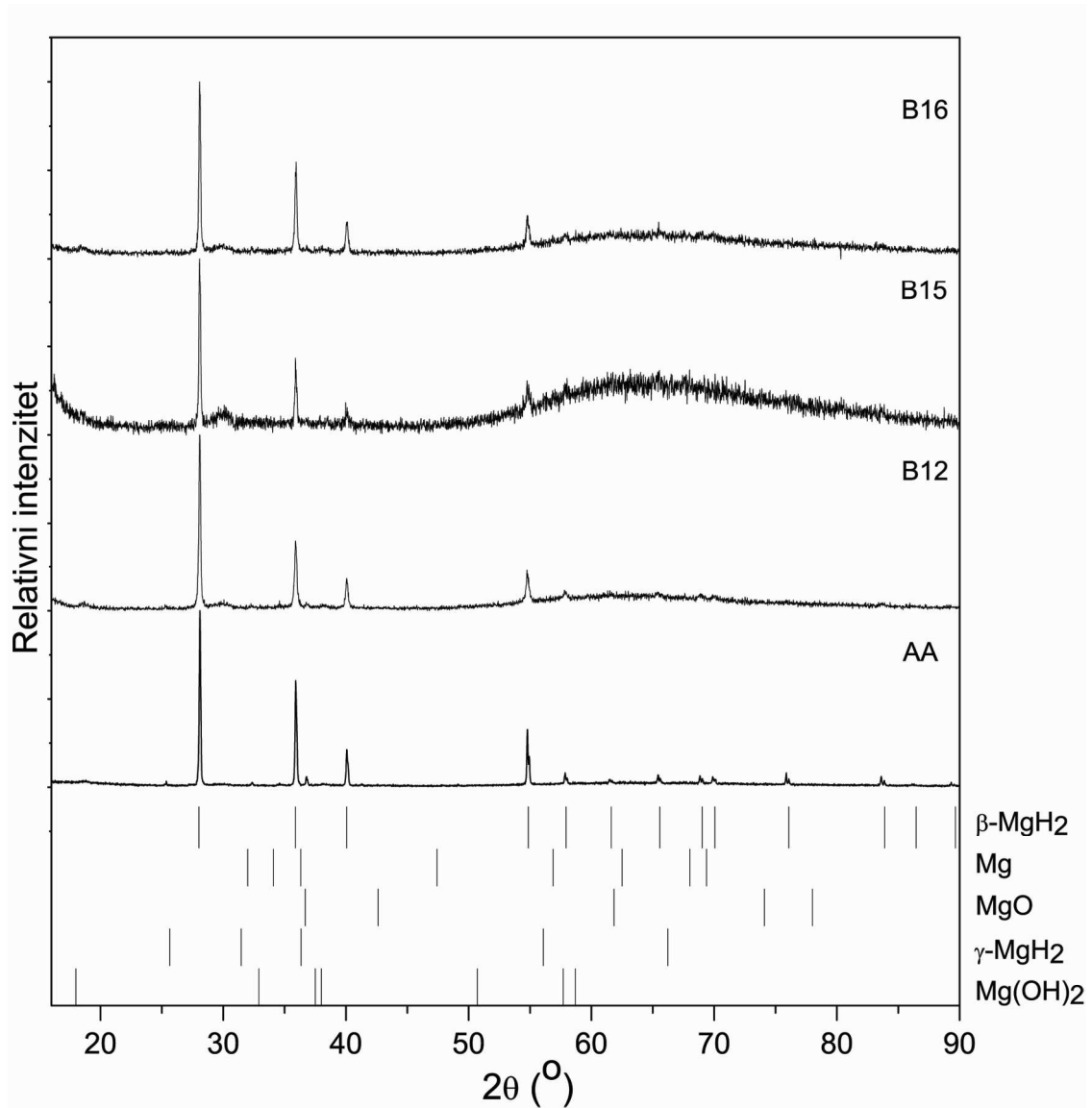
Ukoliko se MgH_2 bombarduje jonima argona i ksenona dolazi do stvaranja znatno većeg broja vakancija. Joni Ar^{8+} stvaraju 1244 vakancija po jednom upadnom jonu, a joni Xe^{8+} 1818. U oba slučaja vakancije su deponovane bliže površini u odnosu na jone B^{3+} , pa je tako prilikom bombardovanja jonima argona najveći broj vakancija deponovan na dubini od 125 nm, a u slučaju jona ksenona na dubini od 54 nm [58, 86].

4.2.2. Uticaj jona bora na strukturu i morfologiju MgH_2

Tabela 14. Strukturni parametri uzoraka dobijeni rendgenostrukturnom analizom i srednja veličina čestica komercijalnog uzorka MgH_2 (AA) i uzoraka bombardovanih jonima B^{3+} energije 45 keV fluenci 10^{12} (B12), 10^{15} (B15) i 10^{16} (B16) jona/cm². Preuzeto iz [138] uz dozvolu izdavača „Elsevier“-originalno delo autora.

Uzorak	Veličina kristalita d_{110} (nm)	Mikro-naprezanje $*10^3(\%)$	Srednja veličina čestica (μm)	Parametri rešetke β - MgH_2 (Å)		
				a	c	V (Å ³)
AA	83	1.4	38	4.5168	3.0205	61.623
B12	54	0,49	14	4.4915	3.0113	60.744
B15	76	1.3	22	4.4915	3.0113	60.744
B16	76	1.3	21	4.4915	3.0113	60.744

Rendgenostrukturnom analizom prahova komercijalnog MgH_2 (u daljem tekstu uzorak AA) i MgH_2 bombardovanog jonima B^{3+} energije 45 keV i fluence 10^{12} , 10^{15} i 10^{16} jona/ cm^2 (u daljem tekstu uzorci B12, B15 i B16) određen je fazni sastav, parametri i naprezanje kristalne rešetke i veličina kristalita uzoraka.

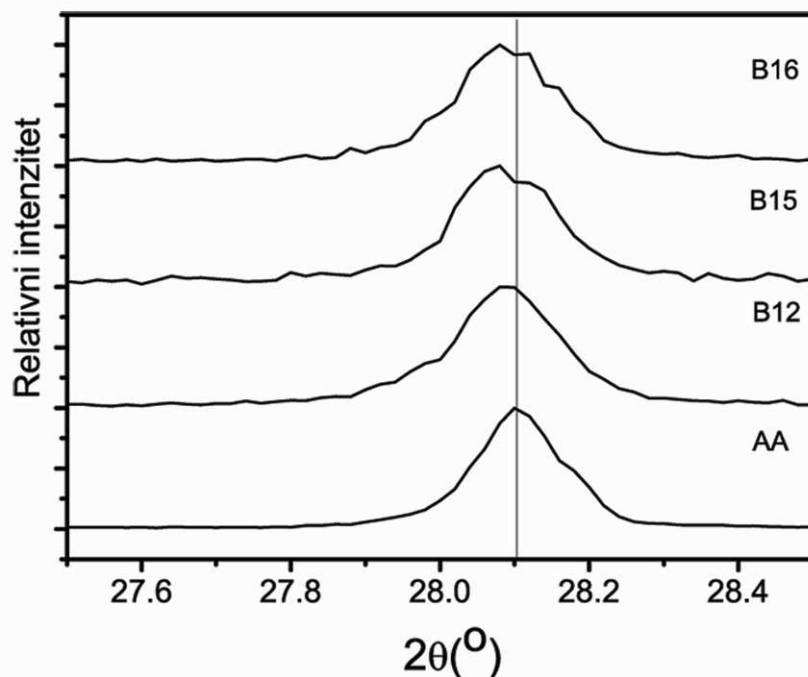


Slika 42. Difraktogram rendgenskog zračenja komercijalnog uzorka MgH_2 (AA) i uzorka MgH_2 bombardovanih jonima B^{3+} , energije 45 keV i fluence 10^{12} (B12), 10^{15} (B15) i 10^{16} jona/ cm^2 .

Na slici 42 su prikazani difraktogrami x zraka svih uzoraka. Na difraktogramu uzorka AA vidljivi su oštri pikovi na pozicijama $2\theta \approx 28^\circ$ (110), 36° (101), 40° (200) i 55° (211) karakteristični za $\beta\text{-MgH}_2$ koji ima tetragonalnu strukturu i pikovi metalnog Mg na

$2\theta \approx 32^\circ$ (100) i 37° (101) slabog intenziteta prisutnog u komercijalnom uzorku. Kod bombardovanih uzoraka osim β -MgH₂ dolazi i do pojave Mg(OH)₂ koji najverovatnije nastaje u reakciji metalnog Mg prisutnog u početnom prahu sa vodenom parom iz vazduha prilikom pripreme i snimanja uzoraka XRD-om [19, 139-142].

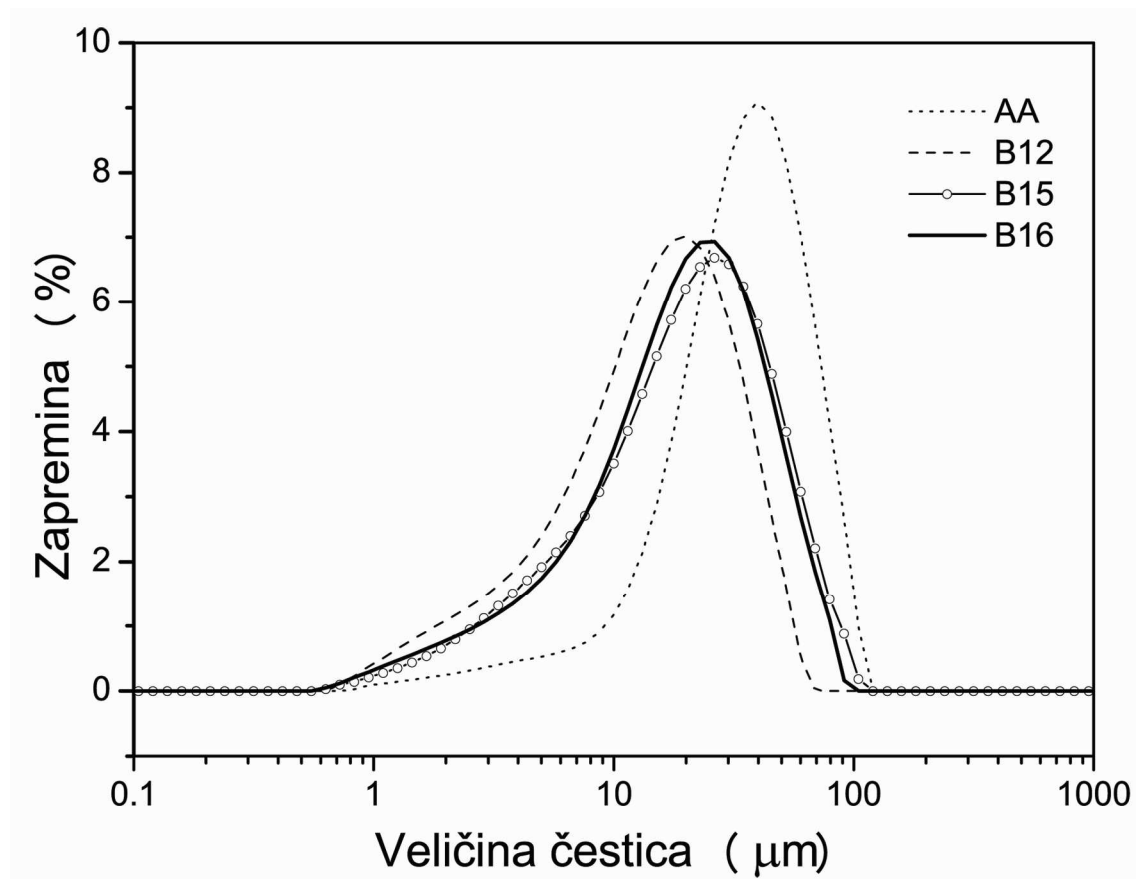
Zahvaljujući velikoj koncentraciji proizvedenih defekata u površinskom sloju Mg(OH)₂ se brzo formira, mada je njegova količina u uzorcima bombardovanim jonima B³⁺ dosta manja nego u uzorcima bombardovanim težim jonima Xe⁸⁺ i Ar⁸⁺, koji stvaraju znatno više vakancija [58, 86]. Ni kod jednog uzorka nisu nađeni difrakcioni maksimumi koji potiču od γ -MgH₂. Amorfizacija, karakteristična za jonski bombardovane materijale, primećena je u svim bombardovanim uzorcima, ali je najizraženija u uzorku B15 [86, 138, 143].



Slika 43. Maksimum difrakcije (110) ravni komercijalnog uzorka MgH₂ (AA) i uzoraka MgH₂ bombardovanih jonima B³⁺, energije 45 keV i fluence 10^{12} (B12), 10^{15} (B15) i 10^{16} (B16). Vertikalna linija označava položaj maksimuma kod AA uzorka.

Kao posledica jonskog bombardovanja došlo je do širenja pikova β -MgH₂ i pomeranja difrakcionih maksimuma ka manjim uglovima (slika 43), što znači da je došlo do promene veličine kristalita, parametara jedinične ćelije i mikronaprezanja kristalne

rešetke (tabela 14). Takođe, smanjenje parametara rešetke β -MgH₂ ukazuje na formiranje substehiometrijske faze MgH_x ($x < 2$). Zanimljivo je da su parametri rešetke isti u svim bombardovanim uzorcima, što znači da dalje povećanje koncentracije defekata preko neke kritične vrednosti (koja je dostignuta u uzorku B12) ne utiče na njihovo dodatno smanjenje. Naglo smanjenje mikronaprezanja, veličine kristalita i čestica vidljivo je u uzorku B12, dok sa porastom fluence (uzorci B15 i B16) dolazi do relaksacije i stabilizacije ovih parametara. Razlog za to može biti uređenje međusobno interagujućih defekata pošto njihova koncentracija dostigne kritičnu vrednost. Poznato je takođe da bor ima stabilizujući efekat na granicu zrna MgH₂ [144].

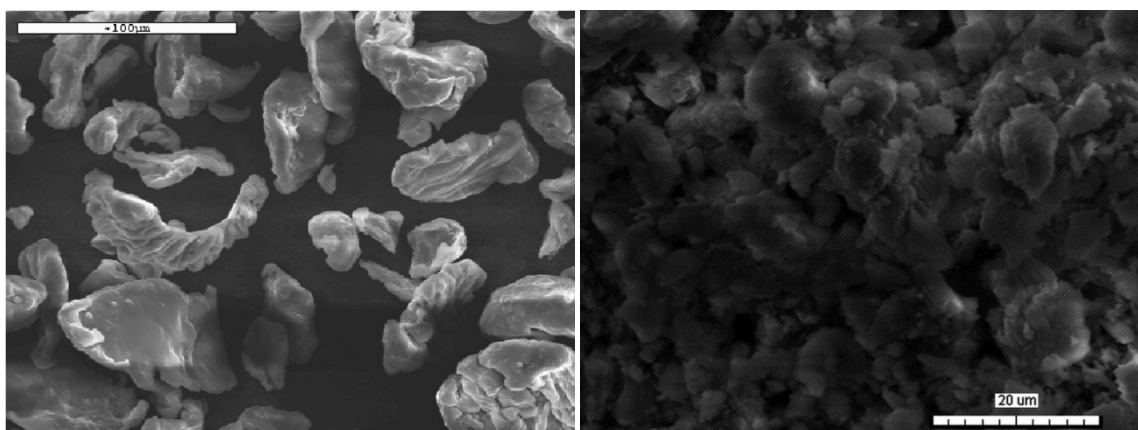


Slika 44. Raspodela veličine čestica komercijalnog uzorka MgH₂ (AA) i uzorka MgH₂ bombardovanih jonima B³⁺ energije 45 keV i fluence 10¹² (B12), 10¹⁵ (B15) i 10¹⁶ (B16) jona/cm². Preuzeto iz [138] uz dozvolu izdavača „Elsevier“ Copyright (2011)-originalno delo autora.

Isti efekat primetili su Hanada i saradnici prilikom mehaničkog mlevenja MgH₂ kao posledicu povećanja vremena mlevenja [145]. Oni su ovakvo ponašanje objasnili

prenosom energije akumulirane u kristalinitima usled prevelikog naprezanja na područje granice zrna prilikom čega dolazi do potpune relaksacije rešetke.

Kvantitativna raspodela čestica po veličini za sve uzorke je dobijena iz merenja rasejanja laserskog zračenja. Kao što se vidi na slici 44, netretirani MgH_2 pokazuje usku monomodalnu distribuciju sa najvećim brojem čestica veličine $38\mu\text{m}$. U uzorku B12 najveći broj čestica ima veličinu $14\mu\text{m}$, dok je, slično kao i veličina kristalita, veličina čestica veća u uzorcima B15 i B16 (tabela 14).



(a)

(b)

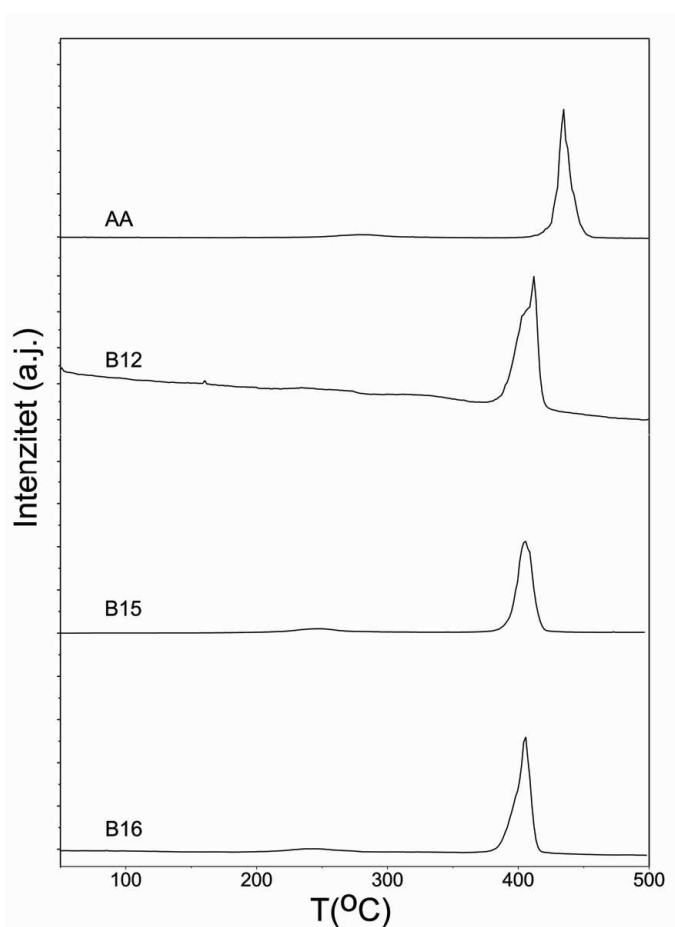
Slika 45. SEM mikrografije (a) nezračenog praha MgH_2 (AA) i (b) praha MgH_2 ozračenog jonima B^{3+} , energije 45 keV i fluence 10^{16} (B16.)

Kod bombardovanih uzoraka uočava se odstupanje od lognormalne krive, jer se sa povećanjem broja defekata pojavljuje sve više čestica sa manjim dijametrom. Pojava većeg broja čestica manjih od $5\mu\text{m}$ može biti posledica relaksacije i promene parametara kristalne rešetke u površinskom sloju uzorka. Kao što je već istaknuto u uvodnom poglavlju, u velikom broju publikovanih radova je indirektno ukazano da smanjenje veličine čestica i veličine kristalita može da ima povoljan uticaj kako na desorpcionu kinetiku i temperaturu desorpcije, tako i na kapacitet desorpcije vodonika [6, 91, 113, 145, 146]. Prilikom jonskog bombardovanja dolazi do deponovanja energije u površinskom sloju materijala, što indukuje promene u morfologiji materijala (slika 45). Promene u morfologiji su praćene skenirajućom elektronskom mikroskopijom na uzorku B16 s obzirom da je u njemu indukovano najveći broj defekata i da nije došlo do većeg stepena amorfizacije.

Na SEM mikrofotografijama prikazanim na slici 45 vidi se da je aglomeracija čestica praha MgH_2 u uzorku B16 sa veličinom aglomerata od 2-20 μm mnogo manje izražena nego u komercijalnom uzorku AA u kom su aglomerati veličine 10-100 μm .

Homogeni aglomerati u uzorku B16 imaju nepravilnu strukturu, sa izraženim fragmentima. Tipična morfologija sa lisnatom strukturom karakteristična za jonski bombardovane uzorke nije izražena, što je posledica niske energije upadnih jona [86].

4.2.3. Uticaj jona bora na proces desorpcije vodonika iz MgH_2



Slika 46. Ukupne TPD krive komercijalnog uzorka MgH_2 (AA) i uzoraka bombardovanih jonima B^{3+} , energije 45 keV, fluence 10^{12} (B12), 10^{15} (B15) i 10^{16} (B16) jona/ cm^2 . Preuzeto iz [138] uz dozvolu izdavača „Elsevier“ Copyright (2011)-originalno delo autora.

Prilikom razgradnje MgH_2 dolazi do izdvajanja tj. desorpcije vodonika u molekularnom obliku. Uticaj bombardovanja jonima B^{3+} energije 45 keV različitih fluenci na ovaj proces ispitan je tehnikom temperaturno programirane desorpcije.

Analizom TPD krivih koje predstavljaju promenu količine praćenih molekula ili jona merenih masenim spektrometrom u zavisnosti od temperature pri konstantnoj brzini zagrevanja, mogu se odrediti temperatura desorpcije, kinetički parametri procesa i mehanizam reakcije kroz određivanje najsporijeg stupnja. Na slici 46 predstavljene su TPD krive komercijalnog uzorka MgH₂ (AA) i uzoraka bombardovanih jonima B³⁺ energije 45 keV različitih fluenci (B12, B15 i B16) koje predstavljaju ukupan signal. Vrste koje su praćene masenim detektorom uređaja su H⁺, H₂, B, BH₂⁺, BH₄⁻, OH⁻, H₂O, O₂ i N₂. Kod svih uzoraka vidljiva su dva temperaturna maksimuma. Visokotemperaturni maksimum potiče od izdvajanja molekula vodonika, dok niskotemperaturni čine voda, OH⁻ i BH₄⁻ joni (tabela 15). Komercijalni MgH₂ (AA) otpušta vodonik u molekularnom obliku na temperaturi od 706 K, OH⁻ jon na 550 K i H₂O na 554 K (slike 47 i 48 i tabela 15). Osim na opisana tri načina, bombardovani uzorci otpuštaju vodonik i kroz BH₄⁻ jon.

Tabela 15. Temperature desorpcije različitih vrsta i količina desorbovanog vodonika iz komercijalnog uzorka MgH₂ (AA) i uzoraka bombardovanih jonima B³⁺, energije 45 keV i fluence 10¹² (B12), 10¹⁵ (B15) i 10¹⁶ (B16) jona/cm².

Desorbovana vrsta	Uzorak			
	AA	B12	B15	B16
	Temperatura (K)			
H ₂	706(690)*	686(670)*	678(662)*	678(671)*
	[7,3 mas.%]**	[4,4 mas.%]**	[5,4 mas.%]**	[2,8 mas.%]**
BH ₄ ⁻	-	516	516	517
OH ⁻	550	515	516	510
H ₂ O	554	520	513	513

*U zagradama se nalazi temperatura na kojoj počinje desorpcija vodonika, takozvana onset temperatura (T_{ON}),

**u uglastim zagradama se nalazi količina izdvojenog molekulskog vodonika u masenim procentima.

Na slici 47 date su krive desorpcije molekularnog vodonika bitno različite od sistema koji se sreću u literaturi. U većini mehanički mlevenih sistema kojima je dodat katalizator ili sistema u kojima je prisutna velika količina Mg(OH)₂ (te se mogu smatrati kompozitom MgH₂/Mg(OH)₂), desorpcija vodonika se odigrava u tri stupnja [147, 148].

Takođe uzorci bombardovani jonima Ar^{8+} desorbuju molekularni vodonik u tri stupnja [149]. Kod uzoraka MgH_2 bombardovanih jonima B^{3+} međutim, desorpcija molekula vodonika odvija se u samo jednom koraku. Razlog za to je jako mala količina prisutnog Mg(OH)_2 u bombardovanim uzorcima. Naime, vodonik se u prisustvu hidroksida izdvaja pomoću dva različita desorpciona mehanizma. Prvi (na ~ 423 K) je reakcija između atoma vodonika koji difunduju iz MgH_2 i vodonika iz hidroksidne grupe površinskog Mg(OH)_2 , dok drugi (~ 623 K) predstavlja reakciju na granici faza $\text{MgH}_2/\text{Mg(OH)}_2$ [147].

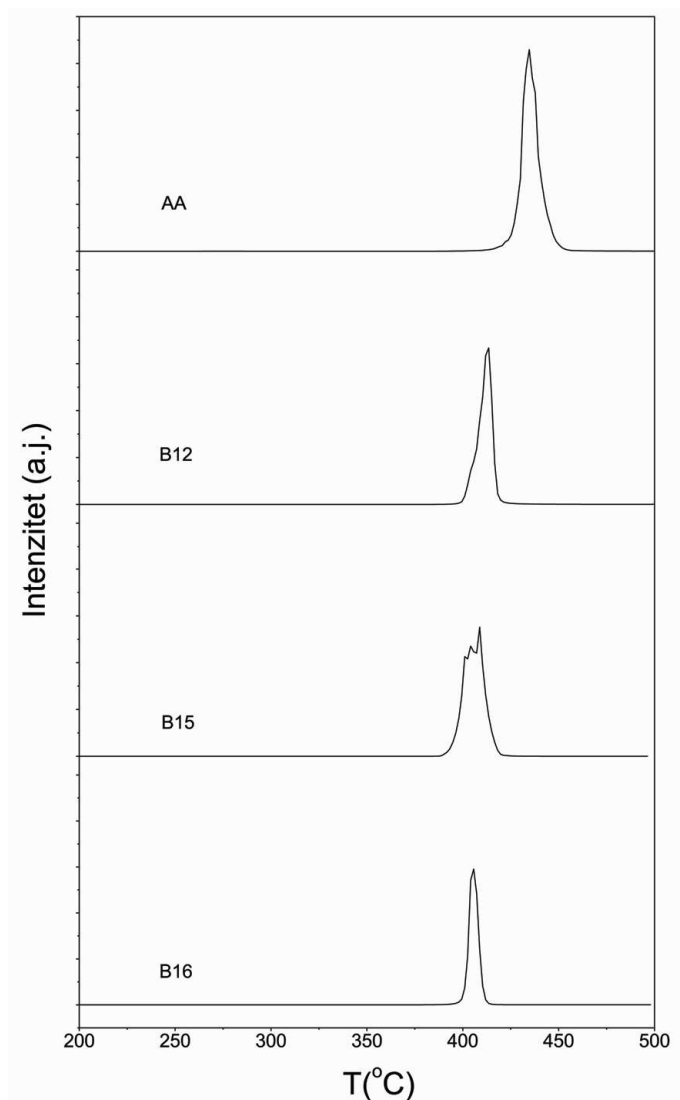
Uzorak bombardovan fluencom 10^{12} jona/ cm^2 ima rame sa leve strane visokotemperaturnog maksimuma. Postojanje ramena se može pripisati većoj količini manjih čestica u ovom uzorku (slika 44) [34]. U svim bombardovanim uzorcima došlo je do sniženja temperature desorpcije molekula vodonika (tabela 15) kao posledice deponovanja defekata (najviše vakancija, a pri višim fluencama upadnih jona klastera vakancija) u površinski sloj materijala. Pomeranje visokotemperaturnog maksimuma ka nižim temperaturama je kod ovih uzoraka veće nego kod nekih mehanički mlevenih uzoraka sa dodatkom katalizatora [6, 144].

Modifikacije u površinskom sloju, a posebno uvođenje nereda dovodi do povećanja brzine difuzije atoma vodonika ka površini zrna [58, 86]. Iako je koncentracija stvorenih vakancija u površinskom sloju MgH_2 prilikom bombardovanja jonima bora dosta manja nego prilikom bombardovanja jonima ksenona i argona, ona je dovoljna da dovede do efekta snižavanja temperature desorpcije vodonika. Sa porastom fluence upadnih jona dolazi do blagog smanjenja temperature desorpcije vodonika, što znači da je već pri fluenci od 10^{12} jona/ cm^2 došlo do formiranja difuzione mreže vodonika. Takođe, sa promenom fluence menja se i količina desorbovanog vodonika, koja je najveća u uzorku B15, a najmanja u uzorku B16 (tabela 15).

Rezultati ukazuju, kao što je već rečeno, na formiranje substehiometrijske faze MgH_x ($x < 2$). Prema Šimelu i saradnicima postojanje ovakve faze je specifično za nanostrukturne materijale [38]. Manji broj atoma vodonika u rešetki se ispoljava kroz smanjenje parametara rešetke, koje je uočljivo u bombardovanim uzorcima (tabela 14).

Takva faza sa smanjenim brojem vodonikovih atoma pokazuje mnogo veću brzinu difuzije vodonika, zahvaljujući povećanom broju vakancija. Ovakve pretpostavke su u saglasnosti sa ispitivanjima desorpcije vodonika iz MgH_2 pri bombardovanju elektronskim snopom u kojima su primećene refleksije superrešetke uređenih vodoničnih

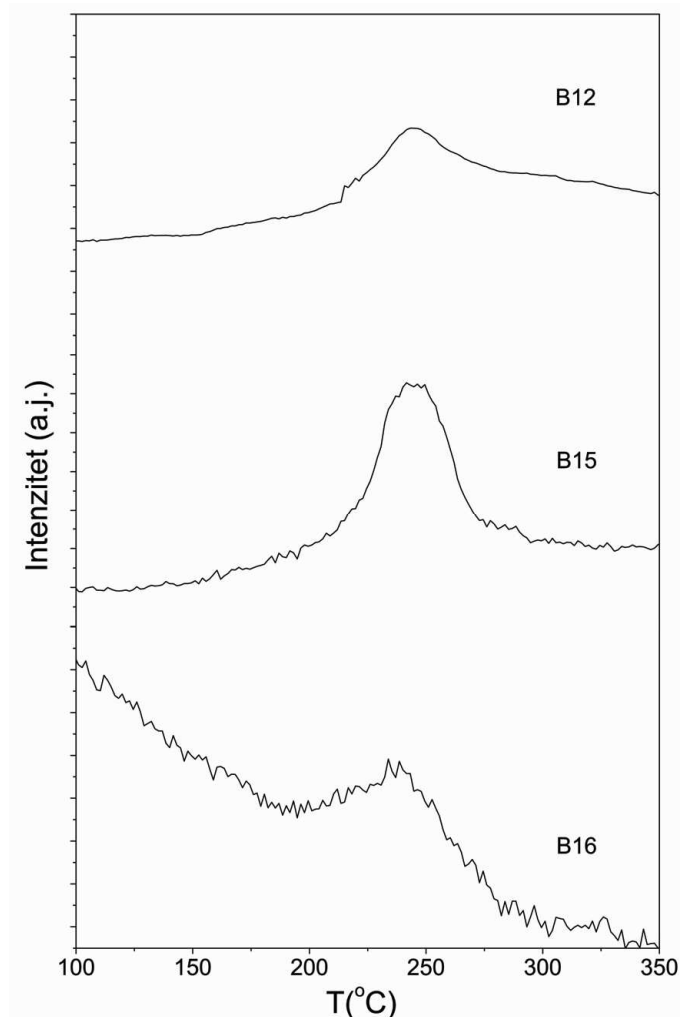
vakancija i formiranje substehiometrijske faze u početnoj fazi dekompozicije hidrida [150].



Slika 47. TPD krive izdvajanja molekula H₂ iz komercijalnog uzorka MgH₂ (AA) i uzorka bombardovanih jonima B³⁺, energije 45 keV i fluence 10¹² (B12), 10¹⁵ (B15) i 10¹⁶ (B16) jona/cm².

Niskotemperaturni maksimum kod komercijalnog uzorka potiče od izdvajanja OH⁻ jona i vode, koji potiču od Mg(OH)₂ koji se u jako maloj količini nalazi u uzorku. U bombardovanim uzorcima niskotemperaturni pik osim ove dve vrste sadrži i BH₄⁻ jon, nastao usled interakcije upadnih jona sa vodonikom iz uzorka. Niskotemperaturni maksimum je u bombardovanim uzorcima takođe pomeren ka nešto nižim temperaturama u odnosu na komercijalni MgH₂, tako da jonsko bombardovanje dovodi i do

destabilizacije hidroksidne faze, što je i očekivano s obzirom da se ona formira na površini materijala.

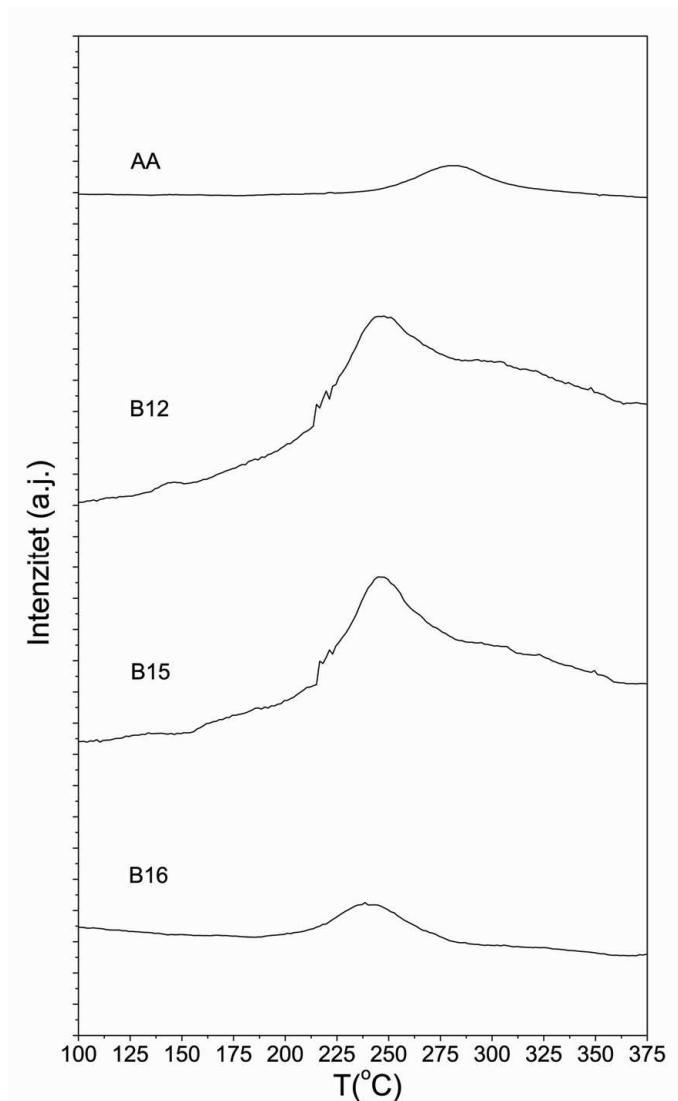


Slika 48. TPD krive izdvajanja jona OH⁻ iz komercijalnog (AA) i uzorka MgH₂ bombardovanih jonima B³⁺ energije 45 keV i fluence 10¹² (B12) umanjen četiri puta, 10¹⁵ (B15) i 10¹⁶ (B16) jona/cm².

Količina izdvojene vode i OH⁻ jona je najveća u uzorku B12 (TPD signal uzorka B12 prikazan na slici 48 je umanjen četiri puta kako bi bio prikazan pomoću iste skale kao ostali uzorci). Ovo je u saglasnosti sa rendgenostrukturnom analizom, koja pokazuje da u ovom uzorku ima najviše Mg(OH)₂ (slike 42).

Izdvajanje BH₄⁻ jona ukazuje da prilikom jonskog bombardovanja jonima bora dolazi do raskidanja Mg-H veze i formiranja B-H veze. Najveća količina BH₄⁻ je izdvojena iz uzorka B16 kao posledica najveće primenjene fluence jona bora. Međutim,

interesantno je da se dosta manja količina BH_4^- izdvaja iz uzorka B15 u odnosu na uzorke B12 i B16 (TPD signal uzorka B15 prikazan na slici 49 je 100 puta uvećan da bi bio prikazan pomoću iste skale kao druga dva bombardovana uzorka).



Slika 49. TPD krive izdvajanja jona BH_4^- iz uzoraka MgH_2 bombardovanih jonima B^{3+} energije 45 keV i fluence 10^{12} (B12/4), 10^{15} (B15) uvećan sto puta i 10^{16} (B16) jona/cm².

Kao što je već rečeno, razlaganje magnezijum hidrida čine sledeći procesi:

1. razlaganje hidrida na granici faza metal/hidrid,
2. nukleacija i rast metala na granici faza metal/hidrid,
3. difuzija vodonikovih atoma kroz metalnu fazu,
4. prodiranje vodonikovih atoma ka površini,
5. rekombinacija hemisorbovanih H atoma,

6. fizisorpcija H₂,

7. desorpcija H₂ u gasovitu fazu.

Najsporiji od ovih procesa je onaj koji određuje brzinu procesa. Abe i saradnici su pokazali da bombardovanje MmNi₅ jonima H⁺, K⁺ i Ar⁺ dovodi do povećanja brzine apsorpcije vodonika, a poboljšanja kinetike i dinamike vodonika pripisali su velikom broju vakancija deponovanih u površinskom sloju [91].

Asimetričnost TPD maksimuma ukazuje na heterogenost površine MgH₂ i zavisnost energije aktivacije za desorpciju vodonika od njene pokrivenosti. Heterogenost površine zajedno sa uvek prisutnim procesom readsorpcije vodonika doprinosi kompleksnosti desorpcionog procesa i otežava određivanje kinetičkih parametara sistema [151, 152].

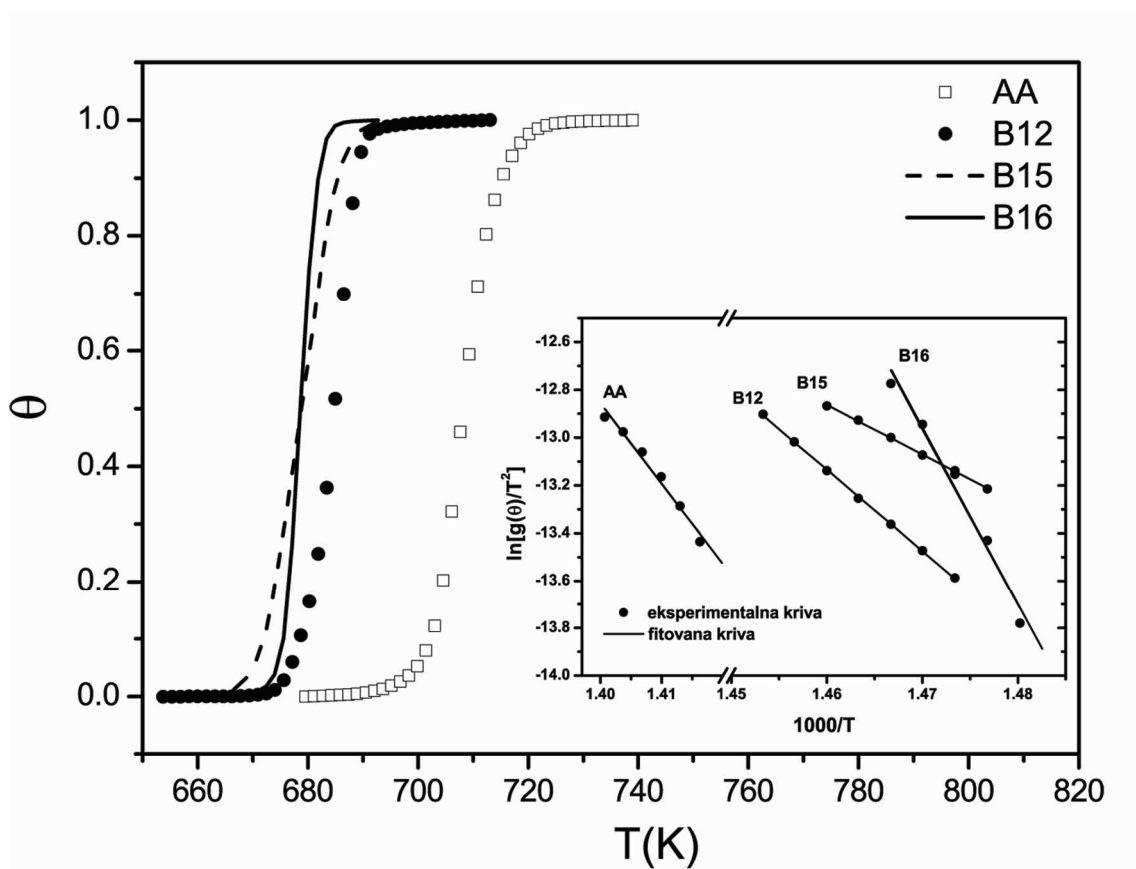
Mehanizam i kinetika desorpcije vodonika u uzorcima bombardovanim jonima B³⁺ određeni su izokinetičkom metodom, pomoću kinetičkih modela datih u tabeli 4. Najbolje slaganje sa eksperimentalnim podacima postignuto je upotrebom Avrami-Erofejevog (A-E) modela koji važi za procese kontrolisane brzinom nukleacije i rasta kristalnog zrna, a koji je predstavljen jednačinom:

$$\ln \left[\frac{-\ln(1-\theta)^{(1/n)}}{T^2} \right] = f \left(\frac{1000}{T} \right) \quad 4.7$$

Na slici 50 su predstavljene zavisnosti reakcione frakcije θ od temperature za sve uzorke, a u umetku slike krive dobijene fitovanjem kinetičkih rezultata na osnovu A-E modela jednačinom 4.7. Rezultati fitovanja dati su u tabeli 16.

Parametar n u eksponentu A-E jednačine predstavlja zbir geometrijskog člana (λ) koji opisuje dimenzionalnost rasta jezgra i člana β koji opisuje karakter procesa nukleacije. Parametar λ može imati vrednosti 1, 2 ili 3 u zavisnosti od toga da li je rast jezgara jedno, dvo ili trodimenzionalan, a parametar β je 0 za reakciju u kojoj je broj jezgara konstantan i 1 u slučaju kada je brzina nastanka jezgara konstantna. Iz tabele 16. se vidi da je $n=3$ za uzorke AA i B16, a $n=4$ za uzorke B12 i B15. Visoke vrednosti parametra n isključuju difuzionu kontrolu procesa desorpcije i odnose se na promenu brzine procesa nukleacije ili promenu dimenzionalnosti rasta nukleusa. Jensen (*Jensen*) i saradnici su pokazali da je velika vrednost parametra n koja iznosi 4-7 zajedno sa visokom

prividnom energijom aktivacije karakteristična za uzorke koji su bili izloženi vazduhu [153].



Slika 50. Zavisnost reakcione frakcije (θ) od temperature (T) za reakciju dekompozicije MgH_2 . Grafik je dobijen integracijom H_2 maksimuma komercijalnog (AA) i uzoraka MgH_2 bombardovanih jonima B^{3+} , energije 45 keV, fluence 10^{12} (B12), 10^{15} (B15) i 10^{16} (B16) jona/cm². Inset: prikaz zavisnosti $\ln[g(\theta)/T^2] = f(1/T)$, gde je $g(\theta) = [-\ln(1-\theta)]^{(1/n)}$.

Ovakvo ponašanje objasnili su nastajanjem sloja MgO na površini uzorka. Takođe, prilikom dugog izlaganja MgH_2 vazduhu dolazi i do nastanka značajne količine $Mg(OH)_2$ [139, 154]. Visoke vrednosti prividne energije aktivacije za desorpciju vodonika iz svih uzoraka u poređenju sa literaturnim podacima može sa jedne strane biti posledica prisustva hidroksida na površini hidrida i pasivacije uzorka, ali takođe može poticati i od različitih metoda i modela koji su korišćeni za njeno određivanje [19, 137]. Iako na difraktogramu x zraka (slika 42) nije uočeno veće prisustvo hidroksidne faze, ona se naverovatnije javlja u amorfnom obliku. Du i saradnici su računajući pomoću DFT-a energije aktivacije rekombinacije atoma vodonika u molekul sa različitih kristalografskih

ravni MgH₂ za (001) ravan dobili vrednosti reda 270 kJ/mol [45]. Takođe Hanada i saradnici su eksperimentalno dobili vrednost prividne energije aktivacije za desorpciju vodonika iz MgH₂ od 323 kJ/mol i objasnili je time što uzorak nije aktiviran, tj. da mu nije uklonjen pasivirajući sloj [69]. U uzorcima B12 i B15 dolazi do znatnog smanjenja prividne energije aktivacije za desorpciju vodonika iz MgH₂ u odnosu na komercijalni uzorak (AA) (tabela 16) i to više u uzorku B15 gde je korišćena veća fluenca upadnih jona. Takođe dolazi i do promene parametra n sa 3 na 4. Ovo ukazuje na to da jonskim bombardovanjem dolazi do razaranja površinskog pasivirajućeg sloja, ali i do promene reakcionog mehanizma ili usled promene karaktera nukleacije (sa β=0 na 1) ili usled promene u dimenzionalnosti rasta nukleusa (sa λ=2 na 3).

Tabela 16. Prividna energija aktivacije i Avramijev parametar za reakciju desorpcije vodonika dobijeni analizom H₂ maksimuma pomoću neizotermnog kinetičkog pristupa.

Uzorak	Opseg θ u kom je fitovano	Jednačina-g(θ) (Avrami-Erofejev)	$E_a^{des} \left(\frac{kJ}{mol} \right)$	R ^{2*}
AA	0.3 < θ < 0.9	$[-\ln(1-\theta)]^{\frac{1}{3}}$	372	0,990
B12	0.1 < θ < 0.9	$[-\ln(1-\theta)]^{\frac{1}{4}}$	283	0,999
B15	0.3 < θ < 0.9	$[-\ln(1-\theta)]^{\frac{1}{4}}$	172	0,999
B16	0.3 < θ < 0.9	$[-\ln(1-\theta)]^{\frac{1}{3}}$	373	0,992

*R² - korelacioni koeficijent

Međutim Leardini (*Leardini*) i saradnici su pokazali da je dekompozicija MgH₂ u prisustvu Mg(OH)₂ limitirana trodimenzionalnim rastom nukleusa, tako da je vrednost λ već 3 u komercijalnom uzorku, pa se promena dimenzionalnosti njegovog rasta usled jonskog bombardovanja može smatrati manje verovatnom od promene karaktera nukleacije [147]. Kao što je već rečeno, jonsko bombardovanje unelo je u površinski sloj materijala znatan broj vakancija, ali i jone bora koji su zajedno doveli do povećanja broja centara nukleacije (s obzirom da β=1 ukazuje na konstantnu brzinu povećanja broja nukleusa). Borgšult i saradnici su pokazali da prilikom desorpcije vodonika iz MgH₂ na

čijoj površini je prisutan hidroksid, ostaje MgO na čijoj površini postoje katalitički aktivne vakancije [155]. Broj ovih vakancija nije veliki i one ne predstavljaju tipične O²⁻ vakancije, već specijalni V centar koji čine tri O⁻ radikala koji okružuju položaj Mg²⁺ jona koji nedostaje na (111) ravni MgO [155]. Način na koji se formiraju ovi V centri je nepoznat, ali se pretpostavljaju načini na koji njihov broj može biti povećan (izlaganje UV zračenju, zagrevanje u atmosferi različitih gasova ili pri interakciji sa metalima). Takođe, postojanje V centara može objasniti superiornu katalitičku aktivnost oksida čak i u odnosu na 3d prelazne metale. Promena karaktera nukleacije, zajedno sa značajnim smanjenjem energije aktivacije u uzorcima B12 i B15 može sugerisati upravo nastanak ovakvih katalitički aktivnih vakancija u površinskom sloju gde nesumnjivo postoji sloj hidroksida, a bombardovanje dovodi i do izbijanja jona Mg i do deponovanja jona bora koji mogu i supstituisati jone Mg i dovesti do dodatnog nastanka Mg vakancija s obzirom da je jon bora naelektrisan trostruko, a Mg dvostruko pozitivno. Takođe, joni bora, kao što je pokazano DFT proračunima, smanjuju energiju aktivacije za difuziju vodonika u njihovoj blizini.

Kod uzorka B16 dolazi do naglog porasta prividne energije aktivacije za desorpciju vodonika koja ima sličnu vrednost kao u nebombardovanom uzorku. Ovakvo ponašanje najverovatnije je posledica ponovne pasivacije površine (jer usled velike fluence nastaje veći broj vakancija nego u uzorcima B12 i B15) i jako aktivne površine koja brzo hidrolizuje [154]. Red reakcije je ponovo tri, tako da je u uzorku B16 mehanizam desorpcije isti kao u početnom nebombardovanom uzorku. Ono što je zanimljivo je da je temperatura desorpcije slična za sve bombardovane uzorke, tako da je ponovna pasivacija uzorka B16 uticala samo na kinetiku reakcije, ali ne i na temperaturu na kojoj ona počinje, što ukazuje na značaj veličine čestica.

5. Zaključak

U ovoj tezi je ispitivan uticaj elementarnog bora na desorpcione osobine magnezijum hidrida, kako eksperimentalno tako i teorijski.

U prvom delu teze urađeni su DFT proračuni elektronske strukture čistog MgH_2 i MgH_2 dopiranog borom. Kroz zapreminske i površinske proračune praćen je uticaj koncentracije bora na stabilnost dopiranog jedinjenja, njegove elektronske osobine, kao i efekti koje bor ima na proces desorpcije vodonika iz MgH_2 .

U drugom delu teze, uticaj bora je ispitivan eksperimentalno na uzorcima dobijenim jonskim bombardovanjem jonima B^{3+} energije 45 keV i različitih fluenci. Morfologija i mikrostruktura početnog i bombardovanih uzoraka ispitivani su rendgenostrukturnom analizom, merenjem veličina čestica rasejanjem laserskog snopa i skenirajućom elektronskom mikroskopijom, dok su termodesorpcione osobine praćene temperaturno programiranom desorpcijom. Kinetička analiza dobijenih podataka urađena je izokinetičkom metodom pomoću softvera napisanog u našoj grupi.

5.1. DFT proračuni

5.1.1. Uticaj bora na elektronsku strukturu i stabilnost MgH_2 u zavisnosti od koncentracije

Rezultati su pokazali da uvođenje bora u strukturu MgH_2 dovodi do destabilizacije strukture. Entalpija formiranja čistog MgH_2 iznosi -80,9 kJ/mol, dok za dopirane sisteme iznosi -52,47, 3,83 i 128,67 kJ/mol za $\text{Mg}_{15}\text{BH}_{32}$, $\text{Mg}_4\text{BH}_{10}$ i MgBH_4 , redom. Nađeno je da sa porastom koncentracije dodatog bora dolazi do smanjenja stabilnosti dopiranog hidrida, tako da je jedino stabilno jedinjenje među ispitivanim ono u kojem je koncentracija dodatog bora najmanja ($\text{Mg}_{15}\text{BH}_{32}$). U ovom sistemu gustina stanja izgleda slično kao u čistom hidridu, ali sa dva jasna maksimuma koja predstavljaju lokalizovana borova stanja od kojih se visokoenergijski nalazi u zabranjenoj zoni, pa se $\text{Mg}_{15}\text{BH}_{32}$ ponaša kao poluprovodnik. Takođe je uočeno da sa porastom koncentracije bora dolazi do širenja visokoenergijskih stanja bora i daljeg sužavanja zabranjene zone, tako da ona već u $\text{Mg}_4\text{BH}_{10}$ nestaje, pa $\text{Mg}_4\text{BH}_{10}$ i MgBH_4 imaju osobine provodnika i dolazi do smanjenja rastojanja između bora i vodonika, koje je manje od rastojanja između

magnezijuma i vodonika. B-H rastojanja između neekvivalentnih vodonika više nisu ista, a razlika postaje izraženija sa porastom koncentracije bora. Za razliku od Mg-H interakcije koja je jonskog karaktera, interakcija između bora i vodonika je kovalentna. Usled toga u dopiranim sistemima postoji značajna količina deljenog naelektrisanja koje potiče od bora, što dovodi do slabljenja H-H veze i destabilizacije kroz rešetku MgH₂. Gustina naelektrisanja u vezujućoj kritičnoj tački između B i H u Mg₁₅BH₃₂ iznosi 0,3 e/Å³ i primetno je veća od odgovarajuće gustine između Mg i H (0,19 e/Å³), što je indikacija jače veze između bora i vodonika. Na osnovu vrlo sličnih svojstava vezivne tačke između Mg i H u čistom MgH₂ i H i Mg koji je najbliži sused boru u Mg₁₅BH₃₂, kao i ukupnog naelektrisanja Mg koje u oba jedinjenja iznosi oko 1,62 e, može se zaključiti da su promene u gustini naelektrisanja uzrokovane dopiranjem borom lokalizovane.

5.1.2. Formiranje i difuzija vodoničnih vakancija

Formiranje i difuzija neutralnih vodoničnih vakancija i atoma vodonika praćeni su u čistom MgH₂ i Mg₁₅BH₃₂. Pokazano je da kod čistog MgH₂ energija formiranja vodonične vakancije iznosi 1,82 eV, dok je energija aktivacije za njenu difuziju 0,64 eV. U slučaju Mg₁₅BH₃₂, u zavisnosti od položaja u odnosu na poziciju bora, posmatrane su četiri neekvivalentne situacije. Dobijene su energije formiranja vakancija 0,96, 1,36, 1,67 i 1,67 eV, redom u smeru približavanja vakancije boru. Poslednje dve vakancije koje imaju istu energiju formiranja nastaju otpuštanjem atoma vodonika koji su bili na rastojanjima 1,476 Å i 1,544 Å od bora. Energija aktivacije za difuziju vakancija takođe zavisi od njihove udaljenosti od bora, ali i od smera difuzije. U smeru difuzije ka boru vrednosti su 0,294, 0,399 i 0,405 eV, a u smeru od bora vrednosti iznose 0,405, 0,436 i 0,346 eV. Sve ispitivane vakancije u dopiranom sistemu imaju značajno nižu energiju formiranja i difuzionu energiju aktivacije od vakancije u nedopiranom hidridu.

5.1.3. Desorpcija vodonika sa površine MgH₂

Površinski efekti i desorpcija vodonika sa čistog i MgH₂ dopiranog borom praćeni su sa (110) kristalografske ravni. Dobijeno je da je najveća energija potrebna za

desorpciju vodonikovog atoma kada je površina hidrida potpuno prekrivena vodonikom, tj. za uklanjanje prvog atoma sa površine. Energija desorpcije u sledećim koracima je niža, a njena vrednost zavisi od konfiguracije u kojoj se desorbovani atomi vodonika nalaze. Pokazano je da je za desorpciju drugog atoma najpovoljnija konfiguracija kada se on nalazi u drugom atomskom sloju, dok je prvi desorbovani atom iz prvog sloja njegov najbliži sused. Takođe, u sistemu koji je dopiran borom, a u kom je bor supstituisao Mg atom iz drugog atomskog sloja (prvog u kome ima magnezijuma) situacija je drugačija. U ovom slučaju desopcija prvog vodonikovog atoma je dosta lakša i za oko 0,67 eV niža nego u čistom MgH₂. Energija za desorpciju drugog atoma je nešto veća u dopiranom sistemu, ali je njena zavisnost od konfiguracije ista kao u nedopiranom hidridu, pa tako za energijski najpovoljniju konfiguraciju u nedopiranom MgH₂ iznosi 2,74 eV, a u dopiranom MgH₂ 3,06 eV. Nađeno je da za desorpciju trećeg atoma vodonika sa površine (zasićenost 25 %) u svim posmatranim konfiguracijama potrebna niža energija u dopiranom u odnosu na nedopirani hidrid. Najniža energija potrebna za desorpciju trećeg atoma u nedopiranom MgH₂ iznosi 2,78 eV, a u dopiranom 0,84 eV. Ovo je ujedno i najveća razlika, a odnosi se na desorpciju trećeg atoma koji se nalazi u drugom atomskom sloju kada su prethodna dva desorbovana atoma u prvom atomskom sloju.

U ovim sistemima je takođe praćena i zavisnost energija formiranja vodoničnih vakancija u zavisnosti od njihove udaljenosti od (110) površine, a u nedopiranom MgH₂ i zavisnost od njene zasićenosti. Pokazano je da u nedopiranom MgH₂ dolazi do monotonog rasta energije formiranja vodonične monovakancije sa njenom udaljenošću od površine. Izuzetak od monotonog rasta predstavlja vakancija u drugom sloju, za koju je potrebna nešto veća energija. Sa druge strane, u dopiranom sistemu ove energije su dosta niže, ali je i njihova zavisnost od dubine drugačija. U ovom slučaju desorpcija vodonika je najlakša iz drugog sloja, pa energija raste za treći sloj i opet opada u četvrtom, petom i šestom sloju, da bi u sedmom sloju ponovo porasla. Takođe, energija potrebna za desorpciju vodonika i njena zavisnost od dubine u čistom MgH₂ se drastično razlikuju u zavisnosti od zasićenosti površine vodonikom. Energijski je najpovoljnija situacija u kojoj je zasićenost površine 75 %, a uvođenje bora u površinski sloj MgH₂ dovodi do značajnog smanjenja energije potrebne za desorpciju prvog atoma vodonika, odnosno dobijanja ovakve površine.

NEB proračunima su dobijene energije aktivacije za proces desorpcije molekula vodonika sa površine (110) iz MgH_2 i MgH_2 dopiranog borom. Za desorpciju molekula vodonika, gde su oba desorbovana atoma najbliži vodonikovi atomi iz prvog atomskog sloja, energija aktivacije iznosi 2,21 eV, dok u konfiguraciji u kojoj se jedan atom nalazi u prvom, a drugi u drugom atomskom sloju (i međusobno su najbliži susedi) iznosi 1,76 eV. Osim od konfiguracije desorbovanih atoma vodonika, u dopiranom sistemu ona zavisi i od njihove udaljenosti od bora. Tako je u slučaju desorpcije ekvipanarnih atoma vodonika energija aktivacije 3,84 eV za atome bliže boru i 2,17 eV za atome na većem rastojanju od bora. U konfiguraciji u kojoj se atomi nalaze u različitim ravnima, aktivaciona barijera iznosi 1,86 eV za bliže i 1,72 eV za dalje atome vodonika.

Dodavanje bora u površinskom sloju dovodi do smanjenja energije formiranja vodoničnih vakancija. Suprotno, u neposrednoj blizini atoma bora dolazi do povećanja aktivacione barijere za desorpciju vodonika.

5.2. Jonsko bombardovanje

SRIM proračunima je pokazano da je prilikom jonskog bombardovanja MgH_2 jonima B^{3+} dominantni gubitak energije upadnih jona kroz jonizaciju atoma mete. Broj nastalih vakancija po upadnom jonu iznosi 288, a najviše ih se deponuje na dubini od 160 nm. To znači da bombardovanje jonima bora izaziva promene ispod površine čestica MgH_2 na dubinama dva do tri srednja prečnika kristalita.

Rendgenostrukturnom analizom je utvrđeno da prilikom bombardovanja MgH_2 , a usled nastanka velikog broja defekata u strukturi, dolazi do pojave $\text{Mg}(\text{OH})_2$, a koji najverovatnije nastaje u reakciji Mg prisutnog u uzorku i vodene pare iz vazduha za vreme izvođenja analize. U bombardovanim uzorcima došlo je do promene u veličini kristalita koja u čistom MgH_2 iznosi 83 nm, a u bombardovanim uzorcima 54 nm ukoliko je fluenca upadnih jona 10^{12} jona/cm² i 76 nm pri fluenci od 10^{15} i 10^{16} jona/cm². Dolazi i do delimične amorfizacije koja je najizraženija kada je fluenca upadnih jona 10^{15} jona/cm². Takođe, usled bombardovanja dolazi do promena mikronaprezanja kristalne rešetke i parametara jedinične ćelije MgH_2 koje ukazuju na nastajanje substehiometrijskog jedinjenja MgH_x ($x < 2$).

Metodom rasejanja laserskog snopa je pokazano da jonsko bombardovanje dovodi do smanjenja srednje veličine čestica, sa polaznih 38 μm na 14-22 μm , u zavisnosti od primenjene fluence upadnih jona. Takođe, dolazi do porasta broja čestica sa dijametrom manjim od 5 μm .

Morfologija uzoraka praćena je SEM metodom i pokazano je da čak i na uzorku ozračenom fluencem 10^{16} jona/ cm^2 , u kom je indukovana najveća količina defekata, nije došlo do većeg stepena amorfizacije. Na SEM mikrografijama se uočava da bombardovanje jonima B^{3+} dovodi do smanjenja veličine aglomerata sa 10-100 μm u netretiranom na 2-20 μm u bombardovanom uzorku. Aglomerati imaju nepravilnu strukturu sa izraženim fragmentima.

Ukupni signal temperaturno programirane desorpcije u svim uzorcima pokazuje dva maksimuma. Visokotemperaturski maksimum potiče od desorpcije molekula vodonika i bombardovanje jonima B^{3+} dovodi do njegovog pomeranja sa 706 K u nebombardovanom hidridu na 678 K u MgH_2 bombardovanom fluencama od 10^{15} i 10^{16} jona/ cm^2 . Niskotemperaturski maksimum se u netretiranom MgH_2 nalazi na 550 K i potiče od desorpcije OH^- jona i vode, dok se a u bombardovanom hidridu nalazi na oko 515 K i dodatno potiče i od desorpcije BH_4^- jona. Sniženje temperature desorpcije vodonika u bombardovanom MgH_2 slabo zavisi od primenjene fluence jona.

Pokazano je da stvoreni defekti i promene u strukturi nastale bombardovanjem jonima B^{3+} dovode do znatnog smanjenja prividne energije aktivacije za desorpciju vodonika u odnosu na netretirani hidrid u kom iznosi 372 kJ/mol H_2 . Pri fluenci upadnih jona B^{3+} od 10^{12} jona/ cm^2 , prividna energija aktivacije za desorpciju vodonika iznosi 283 kJ/mol H_2 , dok je pri fluenci od 10^{15} jona/ cm^2 njena vrednost 172 kJ/mol H_2 . U bombardovanom MgH_2 dolazi do razaranja površinskog pasivacionog sloja i do promene reakcionog mehanizma ili usled promene karaktera nukleacije (sa $\beta=0$ na 1) ili usled promene u dimenzionalnosti rasta nukleusa (sa $\lambda=2$ na $\lambda=3$). Jonsko bombardovanje unelo je u površinski sloj materijala veliki broj katalitički aktivnih vakancija i jone bora koji su zajedno doveli do povećanja broja centara nukleacije. Međutim pri fluenci upadnih jona od 10^{16} jona/ cm^2 energija aktivacije za desorpciju vodonika je dosta veća i njena vrednost od 373 kJ/mol H_2 kao i reakcioni mehanizam slični su netretiranom hidridu. Ovo je posledica nastanka vrlo aktivne površine koja brzo hidrolizuje. Ponovna pasivacija u

ovom slučaju utiče samo na kinetiku reakcije, ali ne i na temperaturu na kojoj ona počinje, što ukazuje na značaj veličine čestica.

6. Literatura

- [1] L. Pauling, *The nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals: An introduction to modern structural chemistry*. New York: Cornell University Press, 1939.
- [2] R. D. Shannon and C. T. Prewitt, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, vol. 25, pp. 925–946, 1969.
- [3] A. Züttel, *Naturwissenschaften*, vol. 91, pp. 157–172, 2004.
<http://dx.doi.org/10.1007/s00114-004-0516-x>.
- [4] L. Schlapbach and A. Züttel, *Nature*, vol. 414, pp. 353–358, 2001.
<http://dx.doi.org/10.1038/35104634>
- [5] W. Grochala and P. P. Edwards, *Chem. Rev.*, vol. 104, pp. 1283–316, 2004.
- [6] S. I. Orimo, Y. Nakamori, J. R. Eliseo, A. Züttel, and C. M. Jensen, *Chem. Rev.*, vol. 107, pp. 4111–32, 2007.
- [7] A. C. Dillon and M. J. Heben, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 72, pp. 133–142, 2001.
- [8] V. V. Struzhkin, B. Militzer, W. L. Mao, H. K. Mao, and R. J. Hemley, *Chem. Rev.*, vol. 107, pp. 4133–51, 2007.
- [9] A. Andreasen, *Hydrogen Storage Materials with Focus on Main Group I-II Elements*. Risø National Laboratory, Roskilde, Denmark, 2005.
- [10] G. Sandí, *Electrochem. Soc. Interface*, vol. 13, pp. 40–44, 2004.
- [11] Kancelarija za energetske efikasnost i obnovljive izvore energije Sjedinjenih Američkih Država, *Hydrogen & Our Energy Future*, U.S. Department of Energy, citirano 08. 04. 2015., dostupno na:
<http://energy.gov/eere/fuelcells/downloads/hydrogen-our-energy-future>.
- [12] A. G. Wong-Foy, A. J. Matzger, and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, 11, pp. 3494–3495, 2006.
- [13] A. Anani, A. Visintin, K. Petrov, S. Srinivasan, J. J. Reilly, J. R. Johnson, R. B. Schwarz, and P. B. Desch, *J. Power Sources*, vol. 47, pp. 261–275, 1994.
- [14] T. Sakai, M. Matsuoka, and C. Iwakura, *A handbook on the physics and chemistry of rare earths*. Amsterdam: Elsevier, 1995.
- [15] S. R. Ovshinsky, M. A. Fetcenko, S. Venkatesan and B. Chao, „Disordered materials in consumer and electric vehicle nickel metal hydride batteries“ In:

- Proceedings of a symposium on Electrochemistry and materials science of cathodic hydrogen absorption and adsorption- hydrogen storage materials, batteries and electrochemistry, B. Conway, and G. Jerkiewicz, Eds., Pennington: The Electrochemical society, Inc., 1995, pp. 344-357.
- [16] B. Sakintuna, F. Lamari-Darkrim, and M. Hirscher, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 32, pp. 1121–1140, 2007.
- [17] A. Züttel, P. Wenger, S. Rentsch, P. Sudan, P. Mauron, and C. Emmenegger, *J. Power Sources*, vol. 118, pp. 1–7, 2003.
- [18] J. Huot, G. Liang, S. Boily, A. Van Neste, and R. Schulz, *J. Alloys Compd.*, vol. 293, pp. 495–500, 1999.
- [19] R. Varin, T. Czujko, and Z. S. Wronski, *Nanomaterials for hydrogen storage*. New York: Springer Science+Business Media, 2009.
- [20] A. Züttel, A. Borgschulte, L. Schlapbach, *Hydrogen as a Future Energy Carrier*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008. p. 96.
- [21] E. Wiberg, H. Goeltzer, and R. Bauer, *Zeitschrift für Naturforsch. B*, vol. 6, pp. 394–395, 1951.
- [22] K. Bohmhammel, U. Wolf, G. Wolf, and E. Ko, *Thermochim. Acta*, vol. 337, pp. 195–199, 1999.
- [23] R. Yu and P. Lam, *Phys. Rev. B*, vol. 37, pp. 8730–8737, 1988.
- [24] F. G. Ellinger, C. E. Holley, B. B. McInter, D. Pavone, R. M. Potter, E. Staritzky, and W. H. Zachariasen, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 77, p. 2647, 1955.
- [25] F. H. Froes, C. Suryanarayana, K. Russell, and C. G. Li, *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 192–193, pp. 612–623, 1995.
- [26] M. Bortz, B. Berthelville, G. Bottger, and K. Yvon, *J. Alloys Compd.*, vol. 287, pp. L4–L6, 1999.
- [27] P. Vajeeston, P. Ravindran, B. Hauback, H. Fjellvåg, A. Kjekshus, S. Furuseth, and M. Hanfland, *Phys. Rev. B*, vol. 73, pp. 1–8, 2006.
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.73.224102>
- [28] A. J. Du, S. C. Smith, and G. Q. Lu, *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, pp. 8360–8365, 2007.
- [29] P. Ravindran, P. Vajeeston, H. Fjellvåg, and a. Kjekshus, *Comput. Mater. Sci.*, vol. 30, pp. 349–357, 2004.

- [30] J. Isidorsson, I. A. M. E. Giebels, H. Arwin, and R. Griessen, *Phys. Rev. B*, vol. 68, p. 115112, 2003.
- [31] N. Novaković, “Ab Initio studija osobina hidrida alkalnih, zemnoalkalnih i prelaznih metala,” Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, 2010.
- [32] T. Noritake, M. Aoki, S. Towata, Y. Seno, Y. Hirose, E. Nishibori, M. Takata, and M. Sakata, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, pp. 2008–2010, 2002.
- [33] C. M. Stander, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 39, pp. 221–223, 1977.
- [34] R. A. Varin, T. Czujko, and Z. Wronski, *Nanotechnology*, vol. 17, pp. 3856–3865, 2006.
- [35] P. Selvam, B. Viswanathan, C. Swamy, and V. Srinivasan, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 11, pp. 169–192, 1986.
- [36] B. Vigholm, J. Kjølner, and B. Larsen, *J. Less Common Met.*, vol. 74, pp. 341–350, 1980.
- [37] G. Barkhordarian, T. Klassen, and R. Bormann, *J. Alloys Compd.*, vol. 407, pp. 249–255, 2006.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.05.037>.
- [38] H. G. Schimmel, J. Huot, L. C. Chapon, F. D. Tichelaar, and F. M. Mulder, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, pp. 14348–14354, 2005.
- [39] N. Novaković, L. Matović, J. G. Novaković, M. Manasijević, and N. Ivanović, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 165, pp. 235–238, 2009.
- [40] K. Klyukin, M. G. Shelyapina, and D. Fruchart, *J. Alloys Compd.*, vol. 580, pp. S10–S12, 2013.
- [41] H. G. Schimmel, G. J. Kearley, J. Huot, and F. M. Mulder, *J. Alloys Compd.*, vol. 404–406, pp. 235–237, 2005.
- [42] T. Vegge, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 70, pp. 1–7, 2004.
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.70.035412>.
- [43] M. Park, A. Janotti, and C. Van de Walle, *Phys. Rev. B*, vol. 80, pp. 1–5, 2009.
- [44] S. Giusepponi and M. Celino, *Crystals*, vol. 2, pp. 845–860, 2012.
- [45] A. J. Du, S. C. Smith, X. D. Yao, and G. Q. Lu, *Surf. Sci.*, vol. 600, pp. 1854–1859, 2006.
- [46] S. F. Matar, *Comput. Mater. Sci.*, vol. 69, pp. 424–427, 2013.
- [47] T. Kelkar, S. Pal, and D. G. Kanhere, *ChemPhysChem*, vol. 9, pp. 928–934, 2008.

- [48] S. Li, P. Jena, and R. Ahuja, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 74, pp. 1–4, 2006.
- [49] D. Zhou, P. Peng, and J. Liu, *Sci. China Ser. E*, vol. 49, pp. 129–136, 2006.
- [50] S. Giusepponi and M. Celino, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, pp. 15254–15263, 2013.
- [51] K. Klyukin, M. G. Shelyapina, and D. Fruchart, *Solid State Phenom.*, vol. 170, pp. 298–301, 2011.
- [52] A. J. Du, S. C. Smith, X. D. Yao, and G. Q. Lu, *J. Phys. Chem. B.*, vol. 109, pp. 18037–18041, 2005.
- [53] N. Novaković, J. Grbović Novaković, Lj. Matović, M. Manasijević, I. Radisavljević, B. Paskaš Mamula, and N. Ivanović, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, pp. 598–608, 2010.
- [54] J. H. Dai, Y. Song, and R. Yang, *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, pp. 11328–11334, 2010.
- [55] M. Pozzo and D. Alfè, *Phys. Rev. B*, vol. 77 p. 104103, 2008.
- [56] J. Huot, E. Akiba, and T. Takada, *J. Alloys Compd.*, vol. 231, pp. 815–819, 1995.
- [57] S. Milošević, I. Stojković, S. Kurko, J. Grbović Novaković, and N. Cvjetičanin, *Ceram. Int.*, vol. 38, pp. 2313–2317, 2012.
- [58] Lj. Matović, N. Novaković, S. Kurko, M. Šiljegović, B. Matović, Z. Kačarević Popović, N. Romčević, N. Ivanović, and J. Grbović Novaković, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, pp. 7275–7282, 2009.
- [59] G. Wu, J. Zhang, Q. Li, Y. Wu, K. Chou, and X. Bao, *Comput. Mater. Sci.*, vol. 49, pp. S144–S149, 2010.
- [60] F. Gennari, F. Castro, and G. Urretavizcaya, *J. Alloys Compd.*, vol. 321, pp. 46–53, 2001.
- [61] M. Baricco, M. W. Rahman, S. Livraghi, A. Castellero, S. Enzo, and E. Giamello, *J. Alloys Compd.*, vol. 536, pp. S216–S221, 2012.
- [62] H. Gu, Y. Zhu, and L. Li, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, pp. 1405–1410, 2009.
- [63] G. Liang, J. Huot, S. Boily, A. Van Neste, and R. Schulz, *J. Alloys Compd.*, vol. 292, pp. 247–252, 1999.
- [64] G. Liang, J. Huot, S. Boily, A. Van Neste, and R. Schulz, *J. Alloys Compd.*, vol. 291, pp. 295–299, 1999.

- [65] P. S. Rudman, “Hydrogen-diffusion-rate-limited hydriding and dehydriding kinetics,” *J. Appl. Phys.*, vol. 50, p. 7195, 1979.
- [66] G. Liang, J. Huot, S. Boily, and R. Schulz, *J. Alloys Compd.*, vol. 305, pp. 239–245, 2000.
- [67] J. Huot, J. F. Pelletier, L. B. Lurio, M. Sutton, and R. Schulz, *Alloys Compd.*, vol. 348, pp. 319–324, 2003.
- [68] R. Varin, T. Czujko, E. B. Wasmund, and Z. S. Wronski, *J. Alloys Compd.*, vol. 432, pp. 217–231, 2007.
- [69] N. Hanada, T. Ichikawa, and H. Fujii, *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, pp. 7188–7194, 2005.
- [70] A. Montone, J. Grbović, A. Bassetti, L. Mirengi, P. Rotolo, E. Bonetti, L. Pasquini, and M. V. Antisari, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 31, pp. 2088–2096, 2006.
- [71] H. Gasan, N. Aydinbeyli, O. N. Celik, and Y. M. Yaman, *J. Alloys Compd.*, vol. 487, pp. 724–729, 2009.
- [72] L. E. A. Berlouis, E. Cabrera, E. Hall-Barientos, P. J. Hall, S. B. Dodd, S. Morris, and M. A. Imam, *J. Mater. Res.*, vol. 16, pp. 45–57, 2001.
- [73] C. Z. Wu, P. Wang, X. Yao, C. Liu, D. M. Chen, G. Q. Lu, and H. M. Cheng, *J. Alloys Compd.*, vol. 420, pp. 278–282, 2006.
- [74] M. A. Lillo-Ródenas, Z. X. Guo, K. F. Aguey-Zinsou, D. Cazorla-Amorós, and A. Linares-Solano, *Carbon*, vol. 46, pp. 126–137, 2008.
- [75] Y. Wang, C. An, Y. Wang, Y. Huang, C. Chen, L. Jiao, and H. Yuan, *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, pp. 16285–16291, 2014.
- [76] W. Oelerich, T. Klassen, and R. Bormann, *J. Alloys Compd.*, vol. 322, pp. L5–L9, 2001.
- [77] J. Gulicovski, Ž. Rašković-Lovre, S. Kurko, R. Vujasin, Z. Jovanović, L. Matović, and J. Grbović Novaković, *Ceram. Int.*, vol. 38, pp. 1181–1186, 2012.
- [78] K.-F. Aguey-Zinsou, T. Nicolaisen, J. R. Ares Fernandez, T. Klassen, and R. Bormann, *J. Alloys Compd.*, vol. 434–435, pp. 738–742, 2007.
- [79] W. Oelerich, T. Klassen, and R. Bormann, *J. Alloys Compd.*, vol. 315, pp. 237–242, 2001.
- [80] K. F. Aguey-Zinsou, J. Ares Fernandez, T. Kllassen, and R. Bormann, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 32, pp. 2400–2407, 2007.

- [81] O. Friedrichs, T. Klassen, J. Sanchez-Lopez, R. Bormann, and A. Fernandez, *Scr. Mater.*, vol. 54, pp. 1293–1297, 2006.
- [82] G. Barkhordarian, T. Klassen, and R. Bormann, *Scr. Mater.*, vol. 49, pp. 213–217, 2003.
- [83] A. Borgschulte, U. Bösenberg, G. Barkhordarian, M. Dornheim, and R. Bormann, *Catal. Today*, vol. 120, pp. 262–269, 2007.
- [84] A. Miniotas, B. Hjörvarsson, L. Douysset, and P. Nostell, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 76, pp. 2056–2058, 2000.
- [85] Y. Song and Z. X. Guo, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, p. 111911, 2006.
- [86] J. Grbović Novaković, Lj. Matović, M. Drvendžija, N. Novaković, D. Rajnović, M. Šiljegović, Z. Kačarević Popović, S. Milovanović, and N. Ivanović, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 33, pp. 1876–1879, 2008.
- [87] Y. Chimi, K. Adachi, A. Iwase, N. Ishikawa, and K. Yamakawa, *J. Alloys Compd.*, vol. 330–332, pp. 187–190, 2002.
- [88] M. Nastasi and J. W. Mayer, *Ion Implantation and Synthesis of Materials*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2006.
- [89] H. Uchida, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 24, pp. 861–869, 1999.
- [90] H. Abe, H. Uchida, Y. Azuma, A. Uedono, Z. Q. Chen, and H. Itoh, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 206, pp. 224–227, 2003.
- [91] H. Abe, R. Morimoto, F. Satoh, Y. Azuma, and H. Uchida, *J. Alloys Compd.*, vol. 408–412, pp. 348–350, 2006.
- [92] T. Suda, M. Ohkawa, S. Sawada, S. Watanabe, S. Ohnuki, and S. Nagata, *Mater. Trans.*, vol. 43, pp. 2703–2705, 2002.
- [93] H. Abe, R. Morimoto, F. Satoh, Y. Azuma, and H. Uchida, *J. Alloys Compd.*, vol. 404–406, pp. 288–292, 2005.
- [94] Lj. Matović, “Promena termijskih osobina MgH_2 usled destabilizacije strukture visokoenergetskim jonima,” Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, 2010.
- [95] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.*, vol. 136, pp. B864–B871, 1964.
- [96] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.*, vol. 140, pp. A1133–A1138, 1965.
- [97] D. M. Ceperley and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 45, pp. 566–569, 1980.
- [98] S. J. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, *Can. J. Phys.*, vol. 58, pp. 1200–1211, 1980.
- [99] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B*, vol. 45, pp. 13244–13249, 1992.

- [100] R. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*. Oxford, UK: Oxford University Press, 1990.
- [101] R. Marcus, *J. Chem. Phys.*, vol. 45, p. 4493, 1966.
- [102] M. L. McKee and M. Page, *Computing Reaction Pathways on Molecular Potential Energy Surfaces, in Reviews in Computational Chemistry, vol. IV*. New York: John Wiley & Sons, 1993.
- [103] C. J. Cerjan and W. H. Miller, *J. Chem. Phys.*, vol. 75, p. 2800, 1981.
- [104] D. T. Nguyen and D. A. Case, *J. Phys. Chem.*, vol. 89, pp. 4020–4026, 1985.
- [105] W. Quapp, *Chem. Phys. Lett.*, vol. 253, pp. 286–292, 1996.
- [106] H. Jonsson, G. Mills, and K. W. Jacobsen, „Nudged elastic band method for finding minimum energy paths of transitions,“ in *Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations - Proceedings of the International School of Physics*, B. Berne, G. Ciccotti, and D. F. Coker, Eds. Singapore: World Scientific Publishing Company, 1998, pp. 385–404.
- [107] X. Gonze, B. Amadon, P. M. Anglade, J. M. Beuken, F. Bottin, P. Boulanger, F. Bruneval, et al., *Comput. Phys. Commun.*, vol. 180, pp. 2582–2615, 2009.
- [108] X. Gonze, J. M. Beuken, R. Caracas, F. Detraux, M. Fuchs, G. M. Rignanese, L. Sindic, et al., *Comput. Mater. Sci.*, vol. 25, pp. 478–492, 2002.
- [109] G. B. Walker and M. Marezio, *Acta Metall.*, vol. 7, pp. 769–773, 1959.
- [110] A. Kokalj, *Comput. Mater. Sci.*, vol. 28, pp. 155–168, 2003.
- [111] A. Otero-de-la-Roza, M. A. Blanco, A. Martin Pendas, V. Luna, *Comput. Phys. Commun.*, vol 180, pp. 157-166, 2009.
- [112] J. F. Ziegler, J. P. Biersack, and M. D. Ziegler, *The stopping and range of ions in matter*. SRIM Company, 2008.
- [113] H. P. Klug and L. E. Aleksander, *X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*. New York: John Wiley & Sons, 1974.
- [114] L. Karanović, *Primenjena kristalografija*. Beograd: Univerzitet u Beogradu, 1996.
- [115] CCP14 Homepage - Tutorials and Examples - Powder Cell for Windows, Structure Visualisation/Manipulation, Powder Pattern Calculation and Profile Fitting by Werner Kraus and Gert Nolze, citirano 10. 07..2015., dostupno na: <http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/powdcell/>.
- [116] S. Mentus, U. Mioč, *Odabrane metode fizičko-hemijske analize*. Beograd: Fakultet za fizičku hemiju, (1993).

- [117] P. J. Googhew, F. J. Humphreys, and R. Beanland, *Electron Microscopy and Analysis*, 3rd editio. London: Taylor & Francis, 2001.
- [118] Z. Stojanović and S. Marković, *Tech. – New Mater.*, vol. 67, pp. 11–20, 2012.
- [119] G. Mie, *Ann. Phys.*, vol. 330, pp. 377–445, 1908.
- [120] P. A. Redhead, *Vacuum*, vol. 12, pp. 203–211, 1962.
- [121] J. Šestak and G. Berggren, *Thermochim. Acta*, vol. 3, pp. 1–12, 1971.
- [122] D. A. Porter and K. E. Easterling, *Phase Transformations in Metals and Alloys*, Third Edit. Boca Raton: CRC Press, 1992.
- [123] Scilab, Scilab Enterprises S.A.S 2015, citirano 24. 05. 2015., dostupno na: <http://www.scilab.org/>.
- [124] S. Kurko, B. Paskaš-Mamula, Lj. Matović, J. Grbović Novaković, N. Novaković, *Acta Phys. Pol. A*, vol. 120, pp. 238-241, 2011.
- [125] B. Paskaš Mamula, J. Grbović Novaković, I. Radisavljević, N. Ivanović, and N. Novaković, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, pp. 5874–5887, 2014.
- [126] S. Er, D. Tiwari, G. A. de Wijs, and G. Brocks, *Phys. Rev. B*, vol. 79, p. 024105, 2009.
- [127] C. G. Van De Walle and J. Neugebauer, *J. Appl. Phys.*, vol. 95, pp. 3851–3879, 2004.
- [128] S. Hao and D. S. Sholl, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, pp. 3–6, 2008.
- [129] V. Koteski, J. Belošević-Čavor, K. Batalović, J. Radaković, and A. Umićević, *RSC Adv.*, vol. 5, pp. 34894–34899, 2015.
- [130] K. Momma and F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 44, pp. 1272–1276, 2011.
- [131] S. Kurko, I. Milanović, J. Grbović Novaković, N. Ivanović, N. Novaković, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, pp. 862-867, 2014.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.10.107>
- [132] Y. Filinchuk, C. Černý, and H. Hagemann, *Chem. Mater.*, vol. 21, pp. 925–933, 2009.
- [133] R. Černý, Y. Filinchuk, H. Hagemann, and K. Yvon, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 46, pp. 5765–5767, 2007.
- [134] B. Dai, D. S. Sholl, and J. K. Johnson, *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, pp. 4391–4395, 2008.
- [135] J. H. Dai, Y. Song, and R. Yang, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, pp. 12939–12949, 2011.

- [136] M. Tsuda, W. Agerico Diño, H. Nakanishi, and H. Kasai, *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 73, pp. 2628–2630, 2004.
- [137] J. F. Fernández and C. R. Sánchez, *J. Alloys Compd.*, vol. 340, pp. 189–198, 2002.
- [138] S. Kurko, Lj. Matović, N. Novaković, B. Matović, Z. Jovanović, B. P. Mamula, and J. Grbović Novaković, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, pp. 1184–1189, 2011. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.06.091>.
- [139] R. Varin, S. Li, and A. Calka, *J. Alloys Compd.*, vol. 376, pp. 222–231, 2004.
- [140] O. Friedrichs, J. C. Sánchez-López, C. López-Cartes, M. Dornheim, T. Klassen, R. Bormann, and A. Fernández, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 252, pp. 2334–2345, 2006.
- [141] M. H. Grosjean, M. Zidoune, L. Roué, and J. Y. Huot, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 31, pp. 109–119, 2006.
- [142] C. Chen, S. J. Splinter, T. Do, and N. S. McIntyre, *Surf. Sci.*, vol. 382, pp. L652–L657, 1997.
- [143] S. Kurko, I. Milanović, S. Milošević, Ž. Rašković-Lovre, J. F. Fernández, J. R. Ares Fernandez, Lj. Matović, and J. Grbović Novaković, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, pp. 12199–12206, 2013.
- [144] S. Gialanella, R. Ceccato, F. Casari, G. Ischia, and A. Molinari, *Calphad Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.*, vol. 33, pp. 82–88, 2009.
- [145] N. Hanada, T. Ichikawa, S.-I. Orimo, and H. Fujii, *J. Alloys Compd.*, vol. 366, pp. 269–273, 2004.
- [146] R. Varin, T. Czujko, C. Chiu, and Z. Wronski, *Alloys Compd.*, vol. 424, pp. 356–364, 2006.
- [147] F. Leardini, J. R. Ares, J. Bodega, J. F. Fernández, I. J. Ferrer, and C. Sánchez, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 12, pp. 572–577, 2010.
- [148] S. Kurko, Ž. Rašković, N. Novaković, B. P. Mamula, Z. Jovanović, Z. Baščarević, J. Grbović Novaković, and Lj. Matović, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, pp. 549–554, 2011.
- [149] Lj. Matović, S. Kurko, Ž. Rašković-Lovre, R. Vujasin, I. Milanović, S. Milošević, and J. Grbović Novaković, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, pp. 6727–6732, 2012.
- [150] B. Bokhonov, E. Ivanov, and V. Boldyrev, *Mater. Lett.*, vol. 5, pp. 218–221, 1987.
- [151] Y. Tokoro, M. Misono, T. Uchijima, and Y. Yoneda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 51, pp. 85–89, 1976.
- [152] R. Spinicci, *J. Therm. Anal.*, vol. 29, pp. 1061–1074, 1984.

- [153] T. R. Jensen, A. Andreasen, T. Vegge, J. W. Andreasen, K. Ståhl, A. S. Pedersen, M. M. Nielsen, et al., *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 31, pp. 2052–2062, 2006.
- [154] S. Kurko, Lj. Matović, R. Vujasin, I. Milanović, Ž. Rašković-Lovre, N. Ivanović, and J. Grbović Novaković, *Medziagotyra*, vol. 19, pp. 349–353, 2013.
- [155] A. Borgschulte, M. Biemann, A. Züttel, G. Barkhordarian, M. Dornheim, and R. Bormann, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 254, pp. 2377–2384, 2008.

7. Prilog

Objavljeni naučni radovi i saopštenja iz doktorske disertacije

Rad u vrhunskom međunarodnom časopisu M₂₁

1. **Sandra Kurko**, Ljiljana Matović, Nikola Novaković, Branko Matović, Zoran Jovanović, Bojana Paskaš Mamula, Jasmina Grbović Novaković,
Changes of Hydrogen Storage Properties of MgH₂ Induced by Boron Ion Irradiation,
International Journal of Hydrogen Energy, 36(2011)1184-1189.
2. Ljiljana Matović, **Sandra Kurko**, Željka Rašković-Lovre, Radojka Vujasin, Igor Milanović, Sanja Milošević, Jasmina Grbović Novaković,
Assessment of changes in desorption mechanism of MgH₂ after ion bombardment induced destabilization,
International Journal of Hydrogen Energy , 37(2012)6727-6732.
3. **Sandra Kurko**, Igor Milanović, Jasmina Grbović Novaković, Nenad Ivanović, Nikola Novaković,
Investigation of surface and near-surface effects on hydrogen desorption kinetics of MgH₂
International Journal of Hydrogen Energy, 39(2014)862-867.

Rad u međunarodnom časopisu M₂₃

1. **Sandra V. Kurko**, Ljiljana Lj. Matović, Nikola B. Novaković, Snežana Nenadović, Zoran M. Jovanović, Nenad B. Ivanović, Jasmina D. Grbović Novaković,
Ispitivanje promena desorpcionih osobina MgH₂ nastalih bombardovanjem jonskim snopovima,
Hemijska industrija, 64(2010)227-232.
2. **Sandra Kurko**, Bojana Paskaš-Mamula, Ljiljana Matović, Jasmina Grbović Novaković, Nikola Novaković,
The influence of boron doping concentration on MgH₂ electronic structure,
Acta physica polonica A, 120(2011)238-241.

3. Jasmina Grbović Novaković, **Sandra Kurko**, Željka Rašković-Lovre, Sanja Milošević, Igor Milovanović, Zoran Stojanović, Radojka Vujasin, Ljiljana Matović,
Changes in Storage Properties of Hydrides Induced by Ion Irradiation,
Materials Science (MEDŽIAGOTYRA), 19(2013)134-139.

Saopštenja na međunarodnim skupovima štampana u celini M33

1. **Sandra Kumrić**, Ljiljana Matović, Nikola Novaković, Milorad Šiljegović, Zoran Jovanović, Zorica Kačarević-Popović, Jasmina Grbović Novaković,
Changes of Hydrogen Storage Properties of MgH₂ Induced by Boron Ion Irradiation,
in Proceedings of the ICHMS'2009, XI International Conference on Hydrogen in Metal Yalta, Crimea, Ukraine, August 25-31. 2009. pp. 210-211.
2. Jasmina Grbović Novaković, **Sandra Kurko**, Željka Rašković-Lovre, Sanja Milošević, Igor Milanović, Radojka Vujasin, Ljiljana Matović,
Changes in storage properties of hydrides induced by ion irradiation,
Proceedings of the 4th International Conference Radiation interaction with material and its use in technologies 2012, Kaunas, Lithuania, 14-17. 05. 2012., pg. 28-31.

Saopštenja na međunarodnim skupovima štampana u izvodu M34

1. **Sandra Kurko**, Nikola Novaković, Ljiljana Matović, Željka Rašković, Zoran Jovanović, Branko Matović Jasmina Grbović Novaković,
MgH₂:B Nanocomposite for Hydrogen Storage: ab Initio Calculations and Experiment,
International Symposium "Metal-Hydrogen Systems. Fundamentals and Applications" Moscow, Russia July 19-23, 2010, Chemistry Department Lomonosov Moscow State University, Book of Abstracts p. 363.
2. **Sandra Kurko**, Bojana Paskaš Mamula, Ljiljana Matović, Jasmina Grbović Novaković, Nikola Novaković,
The influence of boron doping concentration on MgH₂ electronic structure,

Annual Conference, YUCOMAT 2010, Herceg Novi, September 6-10 2010, The Book of Abstracts p. 120.

3. **Sandra Kurko**, Igor Milanović, Jasmina Grbović Novaković, Nikola Novaković, **Role of Boron Doping on MgH₂ Hydrogen Surface Sorption Properties**, Hands-on Tutorial Workshop 2011 on ab initio Molecular Simulations, Towards a First-Principles Understanding of Materials Properties and Functions, , Berlin, 12-22. July 2011, Book of abstracts, P31, p. 30.
4. **Sandra Kurko**, Sanja Milošević, Igor Milanović, Radojka Vujasin, Ljiljana Matović, Jasmina Grbović Novaković, Nikola Novaković, **Investigation of surface and near-surface effects on hydrogen desorption properties of MgH₂**, The joint event of The Eleventh Young Researchers' Conference Materials Science and Engineering and The First European Early Stage Researchers' Conference on Hydrogen Storage Belgrade, December 3rd - 5th, 2012, Book of abstracts p.127.

8. Biografija autora

Sandra Kurko (rođena Kumrić) rođena je 12.07.1982. godine u Petrovcu na Mlavi. Osnovnu školu završila je u Žagubici, a srednju farmaceutsku u Beogradu. Diplomirala je na Fakultetu za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu 2008. godine sa prosečnom ocenom 8,77 i diplomskim radom pod nazivom „*Ispitivanje kinetike hidriranja Hf₂Ni*.“ Master rad pod nazivom „*Ispitivanje kinetike hidriranja intermetalnih jedinjenja Hf₂Ni i Hf₂Co*“ odbranila je 2008. godine kada je i upisala doktorske studije na istom fakultetu.

Od 2008. godine je zaposlena kao istraživač pripravnik u Institutu za nuklearne nauke „Vinča“ u Laboratoriji za materijale, gde je 2009. godine izabrana za istraživača saradnika.

Učestvovala je na projektu Ministarstva nauke i tehnološkog razvoja pod nazivom *Nanostrukturni neoksidni keramički i karbonski materijali i njihovi kompoziti* u periodu 2008-2010. godine. Od 2011. godine zaposlena je na projektu finansiranog od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije III 45012 pod nazivom *Sinteza, procesiranje i karakterizacija nanostrukturnih materijala za primenu u energetici i zaštiti životne sredine, inženjerstvu i biomeidicini* u okviru potprojekta *Eksperimentalna i teorijska istraživanja materijala za skladištenje vodonika*. Učesnik je bilateralne saradnje sa Italijom i COST akcije MP1103: *Nanostructured metal hydrides for solid state hydrogen storage* u okviru koje je od 01.-31. maja 2012. godine boravila u Institutu za nove tehnologije, energiju i zaštitu životne sredine ENEA, u Rimu (Italija). U toku ovog boravka radila je na ispitivanju kompozita MgH₂ sa NaBH₄ kao materijala za skladištenje vodonika. Takođe je bila učesnik međunarodnih bilateralnih projekata sa Rusijom, Španijom i Slovenijom iz oblasti materijala za skladištenje vodonika.

Član je Srpskog društva za mikroskopiju, Evropskog mikroskopskog društva, Studentskog odeljka Internacionalne asocijacije za vodoničnu energiju i Društva za istraživanje materijala. Dobitnik je nagrade za najbolji poster na Mikroskopskoj konferenciji MC2009 održanoj 2009. u Gracu, Austrija na kojoj je učestvovala zahvaljujući stipendiji Evropskog mikroskopskog društva. Takođe je dobitnik IUPAP-ove stipendije za žene u fizici za učešće na konferenciji, stipendije organizatora za učešće u letnjoj školi o materijalima za vodonično društvo održanoj u Černogolovki, Rusija od 14.-18. jula 2010. godine i stipendije organizatora za učešće u radionici *DFT and beyond*

- *towards a first-principles understanding of materials properties and function* održanoj u Berlinu, Nemačka od 12.-21. jula 2011. godine.

Član je organizacionog odbora Prve konferencije Srpskog keramičkog društva održane od 17. do 18. 03. 2011. godine u Beogradu, Prve evropske konferencije za mlade istraživače o skladištenju vodonika održane od 03. do 05. 12. 2012. godine u Beogradu i tehničkog odbora Četvrtog srpskog kongresa mikroskopije održanog od 11. do 12. 10. 2010. godine u Beogradu.

Na Prvoj evropskoj konferenciji za mlade istraživače o skladištenju vodonika (The 1st European early age researcher's conference on hydrogen storage) održanoj od 03. do 05. 12. 2012. godine u Beogradu održala je predavanje po pozivu pod nazivom Ispitivanje površinskih efekata na desorpcione osobine MgH_2 .

Autor je i koautor 13 radova objavljenih u vrhunskim međunarodnim časopisima, 5 radova u međunarodnim časopisima i više saopštenja na domaćim i međunarodnim konferencijama. Ima 92 citata bez autocitata i h indeks 7.

Прилог 1.

ИЗЈАВА О АУТОРСТВУ

Потписани-а Сандра Курко

број индекса 312/08

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Утицај модификације структуре MgH_2 бором на процес дехидрирања

- 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/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, _____

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Сандра Курко

Број индекса 312/08

Студијски програм докторских студија физичке хемије (академске студије)

Наслов рада Утицај модификације структуре MgH₂ бором на процес дехидрирања

Ментор Др Славко Ментус

Потписани/а Сандра Курко

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла 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, _____

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

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

Утицај модификације структуре MgH_2 бором на процес дехидрирања

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла 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/ла.

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

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

У Београду, _____

1. Ауторство - Дозвољавање умножавања, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољавање умножавања, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољавање умножавања, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољавање умножавања, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. Ауторство – без прераде. Дозвољавање умножавања, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољавање умножавања, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.