

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ  
ФАКУЛТЕТ ЗА ФИЗИЧКУ ХЕМИЈУ

Тијана Б. Пантић

**УТИЦАЈ ДЕФЕКТА НА СОРПЦИЈУ  
ВОДОНИКА ИЗ КОМПОЗИТА  $MgH_2-WO_3$  И  
ВИШЕСЛОЈНИХ ТАНКИХ ФИЛМОВА  $Mg-V$**

докторска дисертација

Београд, 2023

UNIVERSITY OF BELGRADE  
FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

Tijana B. Pantić

**INFLUENCE OF DEFECTS ON HYDROGEN  
SORPTION FROM MgH<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> COMPOSITES  
AND MULTILAYER Mg-V THIN FILMS**

doctoral dissertation

Belgrade, 2023

**Ментори:**

---

**др Никола Цвјетићанин, редовни професор**

Универзитет у Београду, Факултет за физичку хемију

---

**др Сања Милошевић Говедаровић, научни сарадник**

Универзитет у Београду, Институт за нуклеарне науке „Винча“ – Институт од националног значаја за Републику Србију

**Чланови комисије:**

---

**др Ивана Стојковић Симатовић, ванредни професор**

Универзитет у Београду, Факултет за физичку хемију

---

**др Биљана Шљукић Паунковић, редовни професор**

Универзитет у Београду, Факултет за физичку хемију

---

**др Јасмина Грбовић Новаковић, научни саветник**

Универзитет у Београду, Институт за нуклеарне науке „Винча“ – Институт од националног значаја за Републику Србију

У Београду,

Датум одбране: \_\_\_\_\_

## Zahvalnica

Ова дисертација је урађена у оквиру Лабораторије за физику Института за нуклеарне науке „Винча“ под менторством др Сање Милошевић Говедаровић и др Николе Цвјетићанина, редовног професора Факултета за физичку хемију. Синтеза танких филмова, спектроскопија еластично избијених јона мерењем времена прелета, као и синтеза једног дела композита је урађена на Институту Руђер Бошковић у Загребу. Анализа сорпције водоника Сивертовом методом је рађена на Институту Нел у Греноблу, док је док је неутронска дифракција у реалном времену спроведена у Франковој лабораторији за неутронску физику Обједињеног института за нуклеарна истраживања у Дубни.

Велику захвалност дугујем својој менторки др Сањи Милошевић Говедаровић на саветима, и помоћи током израде докторске дисертације. Захваљујем се и др Николи Цвјетићанину на корисним саветима и сугестијама. Др Јасмини Грбовић Новаковић се захваљујем на пренесеном знању и коментарима који су побољшали квалитет ове дисертације.

Члановима комисије, др Ивани Стојковић Симатовић, ванредном професору Факултета за физичку хемију и др Биљани Шљукић Паунковић, редовном професору Факултета за физичку хемију, захваљујем се на помоћи и доприносу кончаној форми текста.

Колегама из Центра за нове материјале и нанотехнологије Института техничких наука САНУ се захваљујем на DSC анализи и анализи расподеле величине честица. Колеги из Лабораторије за физику Института за нуклеарне науке „Винча“ Ивану Трајићу се захваљујем на спровођењу експеримената модификације танких филмова јонским сноповима. Захвалност дугујем и колеги др Жељку Мравику на помоћи при анализи узорака температурски програмираном десорпцијом.

Колегама др Николи Новаковићу, др Сандри Курко, др Бојани Паскаш Мамула и др Игору Милановићу се захваљујем на дискусијама и корисним саветима током извођења експеримената и интерпретације резултата. Осталим колегама из групе и Института се захваљујем на подршци током израде.

Велику захвалност дугујем Николи и својим пријатељима на разумевању и подршци током израде.

На крају, највећу захвалност дугујем својој породици на неизмерној подршци.

## Сажетак:

Кинетика и термодинамика хидрирања/дехидрирања остаје главни недостатак за практичну примену магнезијум хидрида услед његове високе термичке стабилности. Механичко млевење уноси дефекте у материјал што доводи до побољшања кинетике реакције, посебно дифузије водоника. Такође, смањује се величина честица и повећава специфична површина материјала, што скраћује пут десорпције водоника, чиме се убрзава процес десорпције и смањује температура десорпције. Јонско бомбардовање доводи до стварања ваканција, дислокација и микропромена у површинском слоју материјала, повећавајући број центара нуклеације. Циљ ове дисертације је да се испита утицај дефеката у запремини и на површини материјала. Први део се бави утицајем дефеката насталих у запремини у композитима синтетисаним механичким млевењем. Други део се бави испитивањем утицаја површинских дефеката на сорпциона својства добијена бомбардовањем танких филмова  $H^-$  јонима.

Испитан је утицај различитих параметара механохемијске синтезе на својства десорпције водоника из  $MgH_2-WO_3$ . Микроструктура и морфологија су испитивани рендгеноструктурном, SEM и PSD анализом и повезани са десорпционим својствима. Већа брзина млевења смањује величину честица, али нема значајног смањења величине кристалита. Механичко млевење и додаток  $WO_3$  доводи до стварања дефеката у запремини  $MgH_2$ . Десорпциона својства композита су испитана на помоћу DSC, TPD и Сивертове методе анализе сорпције водоника. Процес десорпције  $H_2$  из композита је анализиран фитовањем експерименталних података коришћењем различитих кинетичких модела. Композити са већом количином адитива показују бржу сорпцију водоника. Механизам десорпције се мења од 2D до 3D раста са константном брзином нуклеације, упркос добијеним променама у микроструктури или хемијском саставу материјала.

Танки филмови су синтетисани магнетронским распршивањем и модификовани нискоенергетским  $H^-$  јонима. Десорпциона својства и кинетика су испитани TOF-ERDA методом, *in situ* оптичком микроскопијом у комбинацији са TDS, и TEM анализом. Резултати TOF-ERDA указују на потпуну хидрогенизацију узорака, иако се присуство кисеоника примећује кроз филм. То одговара формирању  $MgO$ , што је потврђено EELS резултатима. Хидрогенизација изазива озбиљна оштећења површине филма и фрагментацију V слоја. TDS и оптичка анализа указују на ниже температуре десорпције за тање филмове. Почетак десорпције не зависи од концентрације дефеката. Кинетичка анализа даље показује да је привидна енергија активације за тањи филм два пута мања.

**Кључне речи:** складиштење водоника, магнезијум хидрид, модификација кристалне структуре, дефекти, механичко млевење, јонско бомбардовање, танки филмови

**Научна област:** физичка хемија

**Ужа научна област:** физичка хемија материјала

**УДК број:** 544.2

**Abstract:**

The kinetics and thermodynamics of hydrogen uptake/release remains the main drawback for the practical application of magnesium hydride since its high thermal stability. Mechanical milling introduces defects into the material which leads to an improvement in reaction kinetics, especially hydrogen diffusion. Also, the particle size is reduced and the specific surface area of the material is increased, which shortens the desorption path of hydrogen, thereby accelerating the desorption process and reducing the desorption temperature. Ion bombardment introduces vacancies, dislocations, and micro-changes into the material surface layer, increasing the number of nucleation centers. The aim of this dissertation is to investigate the effect of defects in the volume and on the surface of the material. The first part deals with the influence of defects created in volume in composites synthesized by mechanical milling. The second part deals with the investigation of the effect of surface defects on sorption properties made by bombarding thin films with  $H^-$  ions.

The influence of different mechanochemical synthesis parameters on  $MgH_2-WO_3$  hydrogen desorption properties was studied. Microstructure and morphology were investigated by XRD, SEM and PSD and correlated with desorption properties. Higher milling speed reduced particle size but, there is no significant crystallite size reduction. Mechanical milling and addition of  $WO_3$  introduced the defects into the  $MgH_2$  bulk. The desorption properties of the composite are tested by DSC, TPD and the Sivert hydrogen sorption analysis method. The desorption process of  $H_2$  from the composite is analyzed by fitting the experimental data using different kinetic models. Composites with higher amount of additive show faster hydrogen sorption. Desorption mechanism changes from 2D to 3D growth with constant nucleation rate, despite obtained changes in microstructure or chemical composition of the material.

Thin films are synthesized by magnetron sputtering and modified using low energy  $H^-$  ion irradiation. The hydrogen sorption properties and kinetics are estimated using TOF-ERDA, in situ optical microscopy coupled with TDS, and TEM analysis. The results of TOF-ERDA show full hydrogenation of samples. The presence of oxygen throughout the film corresponds to the formation of  $MgO$  which is confirmed by EELS results. Severe damage on the surface of the film is observed due to hydrogenation as well as the fragmentation of the V layer. TDS and optical analysis show lower desorption temperatures for thinner films. The desorption onset does not depend on defects concentration. The kinetic analysis further shows that the apparent activation energy for the thinner film is two times lower.

**Keywords:** hydrogen storage, magnesium hydride, modification of crystal structure, defects, mechanical milling, ion bombardment, thin films

**Scientific field:** physical chemistry

**Scientific subfield:** physical chemistry of materials

**UDC number:** 544.2

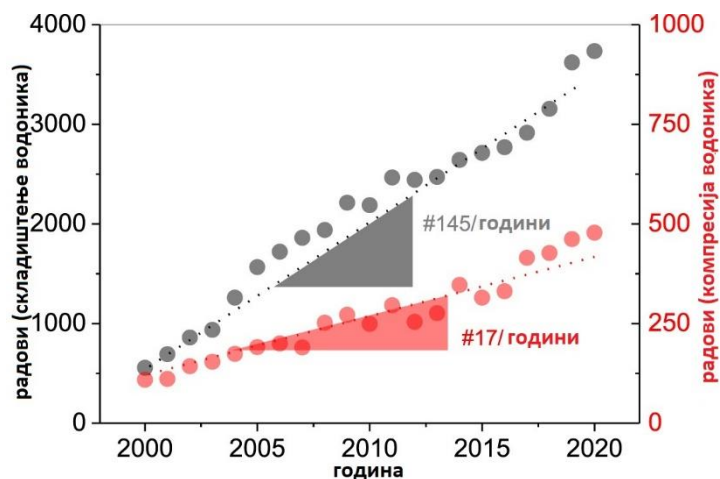
# Садржај

1. УВОД.....	1
1.1. Складиштење водоника.....	2
1.2. Својства материјала за складиштење водоника у чврстом стању.....	3
1.3. Својства и кристална структура $MgH_2$ .....	5
1.4. Методе модификације и дестабилизације кристалне структуре $MgH_2$ .....	10
1.4.1. Механичко млевење $MgH_2$ .....	11
1.4.2. Додатак адитива у виду прелазних метала и оксида прелазних метала.....	13
1.4.3. Танки филмови.....	16
1.4.4. Јонско бомбардовање.....	19
2. ЦИЉ.....	20
3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО.....	21
3.1. Механичко млевење.....	21
3.1.1. Модификација структуре $MgH_2$ механичким млевењем уз додатак адитива.....	24
3.2. Карактеризација композита.....	25
3.2.1. Микроструктура и морфологија композита.....	25
3.2.2. Испитивање десорпционих особина композита.....	26
3.3. Синтеза $Mg-V$ танких филмова.....	27
3.4. Модификација $Mg-V$ филма јонским снопом.....	27
3.5. Карактеризација танких филмова.....	28
3.6. Спектроскопија еластично избијених јона мерењем времена прелета (TOF-ERDA).....	28
4. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА.....	31
4.1. Синтеза $MgH_2-WO_3$ композита и испитивање утицаја параметара млевења и количине адитива на десорпционе особине.....	31
4.1.1. Микроструктура и морфологија.....	32
4.1.1.1. Рендгеноструктурна анализа композита.....	32
4.1.1.2. Анализа расподеле величине честица.....	34
4.1.1.3. SEM анализа композита.....	36
4.1.2. Десорпционе особине композита и кинетички параметри.....	41
4.1.2.1. DSC анализа.....	41
4.1.2.2. Неутронска дифракција у реалном времену.....	43
4.1.2.3. Испитивање десорпционих особина температурски програмираном десорпцијом.....	46
4.1.2.4. Сорпција водоника на композитима $MgH_2-WO_3$ у циклусима.....	50
4.2. Синтеза вишеслојних танких филмова и испитивање утицаја модификације структуре јонима H на процес десорпције.....	61
4.2.1. Модификација $Mg-V$ филма јонским снопом.....	61
4.2.2. TOF-ERDA анализа танких филмова $Mg-V$ .....	63
4.2.3. TEM анализа.....	65
4.2.4. TDS и оптичка <i>in situ</i> мерења.....	69
5. ЗАКЉУЧАК.....	73
6. ЛИТЕРАТУРА.....	75
7. ПРИЛОЗИ.....	i
Прилог А – Сорпционе криве активације узорака на 380 °C.....	i
Биографија аутора.....	iii
Изјава о ауторству.....	vi

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада.....	vii
Изјава о коришћењу.....	viii

## 1. УВОД

Изазови удвостручавања светских енергетских потреба до 2050. године, као и све већи захтеви за „чистим“ изворима енергије који не доприносе порасту угљен-диоксида и других загађивача животне средине, скренули су пажњу на водоничну енергију као дугорочно решење за сигурну енергетску будућност. У научној заједници, од 2000. године већ постоји снажно интересовање за ове области које континуирано расте, што се може видети по броју радова који се односе на складиштење и компресију водоника (Слика 1)[1].



Слика 1. Објављени радови са терминима „складиштење водоника“ и „компресија водоника“ у наслову, кључним речима или апстракту према Scopus-у (преузето и прилагођено из [1])

Истраживања на пољу водоничне енергетике и складиштења водоника су током протеклих деценија у порасту, посебно захваљујући практичним потребама за одговарајућим начином складиштења водоника за примену у аутомобилима са водоничним горивним ћелијама и другим транспортним технологијама заснованим на водонику. Водоник може да складишти велике количине хемијске енергије по јединици масе, али у амбијенталним условима постоји у чистој форми само као гас мале густине. Бројне студије су означиле проблем складиштења водоника као главну препреку у транзицији транспортног система заснованог на фосилним горивима на систем у коме је главни носилац енергије водоник. Сматра се да је прелазак на водоничну енергију одговор на многе проблеме повезане са тренутним ослањањем на фосилна горива, укључујући ограничене количине као и енергетску сигурност и климатске промене.

Са тежњом да се смањи емисија штетних гасова, коришћење водоника као сировине, носиоца енергије, у транспорту, индустрији, енергетици и другим пољима, као потенцијално решење добија све већу пажњу. При сагоревању не испушта угљен-диоксид и не загађује ваздух, те представља једно од решења за декарбонизацију индустријских процеса и пресудан је за постизање угљеничне неутралности Европске уније до 2050. и мера за спровођење Париског споразума [2]. Развој водоничне економије је још увек у раном стадијуму, са неколико земаља које су објавиле стратегију (Јапан, Јужна Кореја, Аустралија, Канада, Чиле,

Француска, Норвешка, Шпанија, Немачка, Холандија, Португалија, Мађарска) иако постоји све већи глобални интерес и подршка [3].

### 1.1. Складиштење водоника

Водоник има малу густину од око  $0,0899 \text{ kg/m}^3$  при нормалној температури и притиску ( $\sim 7\%$  густине ваздуха), што представља један од изазова складиштења. Примера ради,  $1 \text{ kg}$  водоника заузима запремину од око  $11 \text{ m}^3$  при нормалним условима. У циљу ефикасног и ефективног складиштења водоника и превазилажења овог ограничења користе се материјали за складиштење водоника у чврстом стању.

Неки од критеријума за одабир система за складиштење водоника у чврстом стању су:

1. ниска температура десорпције и притисак апсорпције
2. брза апсорпционо-десорпциона кинетика
3. висок волуметријски и гравиметријски капацитет
4. довољан број циклуса апсорпције и десорпције
5. механичка снага и издржљивост
6. одговарајући медијум за трансфер топлоте

Према скоријој класификацији Одсека за енергију Федералне владе Сједињених држава (*The United States Department of Energy, DOE*), водоник има густину енергије око  $120 \text{ MJ/kg}$ , три пута више од нафте ( $\sim 44 \text{ MJ/kg}$ ). У зависности од технолошког приступа, системи за складиштење водоника могу бити физички при чему се гасни водоник на високом притиску, крио-компримовани или течни водоник складиште у посебно дизајнираним цилиндрима. Складиштење водоника се тренутно углавном ослања на складиштење у гасовитом и складиштење у течном стању. За складиштење гасова потребни су гломазни челични цилиндри отпорни на висок притисак (притисак у цилиндру обично достиже око  $15 \text{ MPa}$ ), а стварна маса водоника ускладиштеног у цилиндру је само  $1\text{--}2\%$  масе цилиндра, што у великој мери смањује гравиметријски капацитет складиштења водоника. Новоразвијени лаки композитни материјали од угљеничних влакана могу да издрже притиске од  $35\text{--}70 \text{ MPa}$ , достижући гравиметријску густину складиштења водоника од  $3,0$  до  $6,0$  масених  $\%$  (wt.%). Међутим потрошња енергије за високу компресију, висока цена резервоара за складиштење водоника и безбедносна питања као што су цурење водоника и експлозије и даље ограничавају широку примену складиштења гасовитог водоника. Густина течног водоника је  $70,8 \text{ kg m}^{-3}$ , што показује одличан волуметријски капацитет складиштења водоника. Ипак течни водоник тешко испуњава практичне примене складиштења водоника. Према фон Хелмолту и Еберлеу  $30\%$  хемијске енергије се троши на превођење водоника у течном стању тј. на процес ликвификације, у поређењу са  $15\%$  за компримовани гас на  $70 \text{ MPa}$ , док је уређај за топлотну изолацију скуп и компликован [4]. Такође долази до значајних губитака и приликом хлађења и складиштења због такозваних механизма испаравања [5].

У **Табели 1** су дата тренутна достигнућа и будући циљеви за резервоаре за складиштење гасовитог водоника постављене од стране Fuel Cells and Hydrogen Joint Undertaking (FCH JU) јавног приватног партнерства Европске комисије, индустрије и истраживачке заједнице [6]. Складиштење водоника у чврстом стању је метода која користи специфичне материјале који физички/хемијски интерагују са водоником и задржавају водоник у материјалу. Складиштење водоника у чврстом стању је привукло велику пажњу због тога што има највећу запреминску густину (већу од оне код течног водоника) и релативну безбедност када се правилно користи, упркос ограничењу термодинамичких и кинетичких својстава која су повезана са реакцијом дехидрирања [7].

Штавише, у поређењу са употребом  $H_2$  у цилиндрима под високим притиском или у течном облику, хидридни системи у чврстом стању са истим карактеристикама (маса и величина) и истом километражом без допуњавања горива (обично 300–400 km) могу да складиште више  $H_2$  [8].

**Табела 1.** Најсавременији и будући циљеви за резервоаре за складиштење гасовитог водоника [6]

Параметри	Јединица	2020	2024	2030
цена система за складиштење	€ $kg^{-1} H_2$	500	400	300
гравиметријска густина	масени %	5,3	5,7	6
волуметријска густина	$kg H_2 L^{-1}$	0,03	0,033	0,035

У материјалима где је хемијски или физички везан за материјал у чврстом стању, водоник се може складиштити на следеће начине [9]:

- као адсорбовани водоник на порозним материјалима са великом специфичном површином (на  $T < 100 K$ ),
- адсорбован на интерстицијалним местима у металу,
- хемијски везан у ковалентним и јонским једињењима или
- кроз оксидацију реактивних метала (нпр. Li, Na, Mg, Al, Zn) са водом.

## 1.2. Својства материјала за складиштење водоника у чврстом стању

Тржиште складиштења водоника је према примени подељено на: (1) Стационарну: ускладиштени водоник се троши нпр. у горивној ћелији за употребу на станицама за допуну горива, електранама; (2) Преносно напајање: за електронске уређаје као што су мобилни телефони, блицери и преносни генератори; и (3) Транспорт: аутомобилска индустрија, ваздухопловство, беспилотни ваздушни системи и танкови који се користе у целом ланцу снабдевања водоником. Истраживања која се односе на системе за складиштење водоника у чврстом стању фокусирана су на материјале који су интегрисани у возило и који се „пуне“ молекулским водоником, као и на материјале за које процес рехидрирања тј. рехидрогенизације захтева њихово уклањање из возила праћено индустријском обрадом.

Бројна хемијска и физичка својства су важна у процени подобности материјала за складиштење водоника, али најважнија су она која се односе на сорпцију водоника у гасној фази. То подразумева количину водоника коју је материјал примио и ослободио, брзину којом се то дешава, температуру и притисак, као и реверзибилност процеса. У **Табели 2** су приказане неке од карактеристика материјала за складиштење водоника за лака возила са горивним ћелијама као и технички захтеви које морају да испуне према Америчком одсеку за енергију [10].

**Табела 2.** Технички захтеви и циљеви за складиштење водоника за лака возила са горивним ћелијама [10]

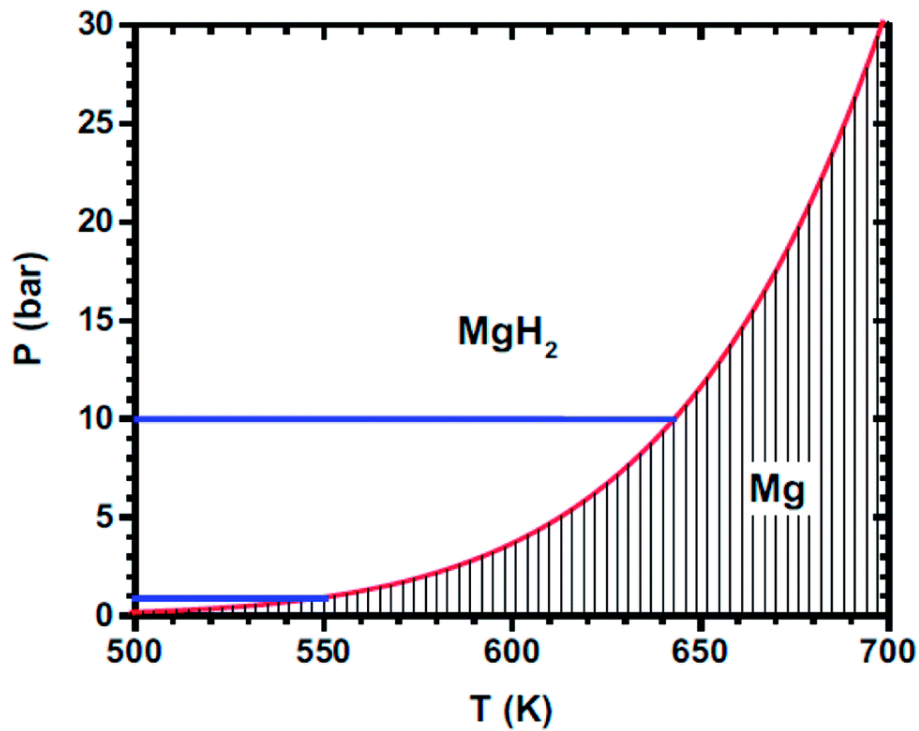
Параметар складиштења	Јединица	2020	2025	Крајњи циљ
<b>гравиметријски капацитет система</b>	kWh/kg (kg H <sub>2</sub> /kg система)	1,5 (0,045)	1,8 (0,055)	2,2 (0.065)
<b>волуметријски капацитет система</b>	kWh/L (kg H <sub>2</sub> /L система)	1,0 (0,030)	1,3 (0,040)	1,7 (0.050)
<b>цена система за складиштење</b>	\$/kWh (\$/kg H <sub>2</sub> )	10 (333)	9 (300)	8 (266)
<b>цена горива</b>	\$/gge на пумпи	4	4	4
<b>радна температура</b>	°C	-40/60	-40/60	-40/60
<b>мин/макс. испоручена температура</b>	°C	-40/85	-40/85	-40/85
<b>минимални испоручени притисак</b>	bar (abs)	5	5	5
<b>максимални испоручени притисак</b>	bar (abs)	12	12	12
<b>Број радних циклуса</b>	циклус	1500	1500	1500
<b>брзина пуњења система</b>	min	3-5	3-5	3-5

Метални хидриди нуде неколико предности у односу на складиштење у течном стању и примену криогених технологија, а то су: безбедност, изостанак ефекта испаравања, низак радни притисак, перформансе, једноставност руковања. Системи за складиштење металних хидрида представљају ограничење ризика без преседана у поређењу са течним или компримованим  $H_2$  јер се метални хидрид може допунити без употребе компримованог гаса под високим притиском или криогене течности. У режиму мировања, метални хидриди не испуштају  $H_2$  у околину услед испаравања гаса. Метални хидриди складиште водоник на релативно ниским притисцима између 8 и 30 bar, што је у опсегу излазног притиска електролизера [11]. Даље, захваљујући побољшаној кинетици различитих метал-хидридних система, могуће је постићи време пуњења и пражњења од неколико минута. Иако се инсталирају и транспортују, притом коришћени материјали не стварају опасан отпад на крају свог животног циклуса.

За металне (нпр.  $LaNi_5H_6$ ,  $MgH_2$ ) и комплексне хидриде (нпр.  $Mg(BH_4)_2$ ,  $LiAlH_4$ ), процес складиштења водоника укључује формирање веза са основним материјалом који се може класификовати као метални, јонски или ковалентни. Реверзибилност формирања хидрида зависи од јачине везе. Сходно томе, реверзибилност ослобађања и примања водоника може се посматрати као опадајућа према типу везе: метална > јонска > ковалентна [12]. Врста метал-водоник веза у овим металним хидридима зависи од метала. На пример, прелазни метали имају тенденцију да формирају интерстицијалне металне хидриде са променљивим и нестехиометријским саставом и металним везама [13,14]. Формирање таквих металних веза доприноси доброј реверзибилности хидрида укључујући  $TiFeH_2$  и  $LaNi_5H_6$  [12]. Међутим, гравиметријска густина ових хидрида је ниска због великог масеног процента метала [13]. Коришћењем лаких елемената као што су Li, Be, Na, Mg и Al постиже се већа гравиметријска густина складиштења водоника.

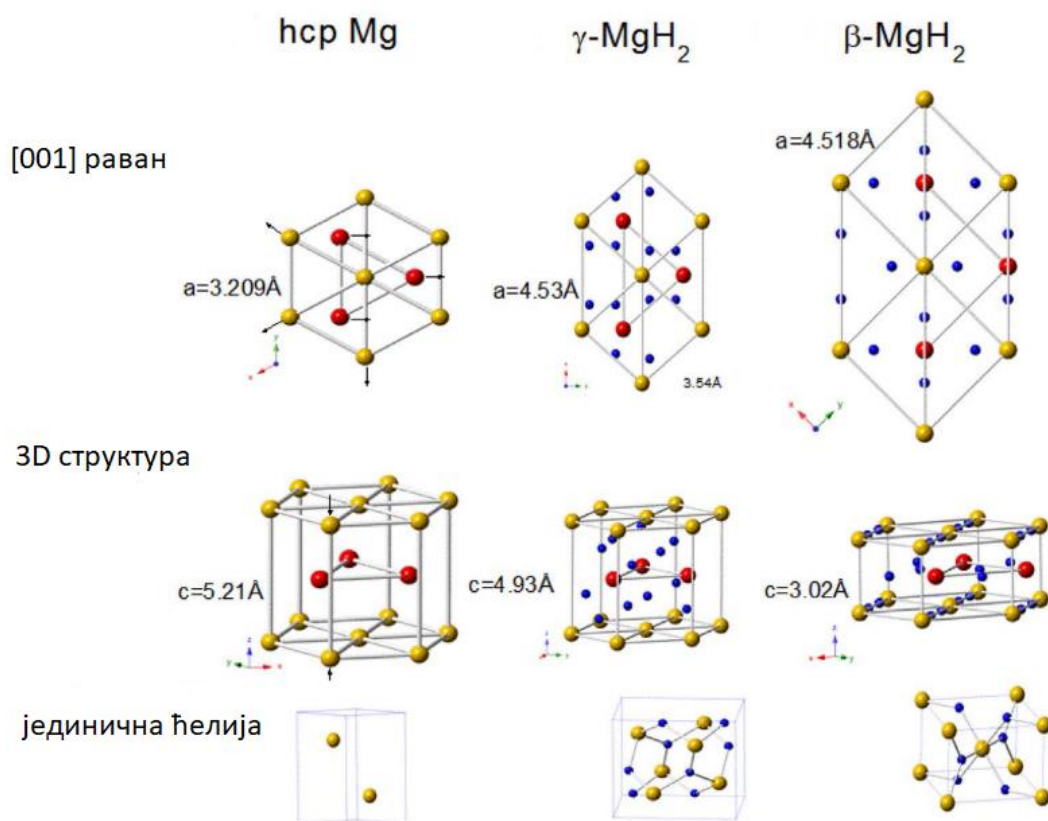
### 1.3. Својства и кристална структура $MgH_2$

Гравиметријски садржај водоника (7,6 масених %), велика запреминска густина ( $130 \text{ kg } H_2/m^3$ ), реверзибилни процес хидрирања и дехидрирања, широка распрострањеност у земљиној кори, ниска цена као и нетоксичност, чине магнезијум хидрид ( $MgH_2$ ) атрактивним материјалом за складиштење водоника [15–20]. Проблеми који ограничавају његову практичну примену јесу спора апсорпционо/десорпциона кинетика и висока температура десорпције ( $350\text{--}450 \text{ }^\circ\text{C}$  за комерцијални  $MgH_2$  у зависности од произвођача [21,22]), која је последица његове високе стабилности (енталпија формирања износи  $\Delta H^\circ = -75 \text{ kJ/mol } H_2$ ). Плато притиска  $Mg/MgH_2$  је веома низак на собној температури сходно томе, потребне су температуре изнад  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  како би  $MgH_2$  ослободио водоник у стандардним условима. **Слика 2** показује зависност притиска десорпције од температуре. Са кинетичке стране, реакције хидрирања и дехидрирања магнезијума су веома споре и потребно је неколико сати за постизање потпуних реакција на прашкастом магнезијуму [23]. Узрок споре кинетике није у потпуности разјашњен, али су следећи разлози широко прихваћени: (а) пасивизирајући слој који покрива површину честица магнезијума, (б) слаба брзина дисоцијације водоника на површини магнезијума и (ц) спора брзина дифузије водоника у магнезијуму и магнезијум хидриду.



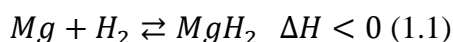
Слика 2. Зависност притиска од температуре  
(преузето и прилагођено из [19])

Своју ниску цену дугује чињеници да је Mg осми најзаступљенији елемент у земљиној кори (2,3%) и трећи најзаступљенији елемент растворен у морској води. Кристална структура чврстог магнезијума је хексагонално густо пакована (hcp), док магнезијум хидрид може постојати у различитим полиморфним кристалним структурама у зависности од примењених услова [24]. Метални магнезијум има хексагоналну кристалну структуру (просторна група:  $P6_3/mmc$ ) са параметрима решетке  $a=3,2094 \text{ \AA}$  и  $c=5,2108 \text{ \AA}$ . Формира стехиометријски дихидрид  $MgH_2$  који може да кристалише у два полиморфна облика. Стабилан при нормалним условима,  $MgH_2$  се назива  $\beta$ - $MgH_2$ , са тетрагоналном структуром  $TiO_2$  рутилног типа (просторна група:  $P4_2/mnm$ ) и параметрима решетке  $a=4,517 \text{ \AA}$  и  $c=3,0205 \text{ \AA}$ . Трансформација хексагоналног магнезијума (густине чврсте фазе  $1,74 \text{ g/cm}^3$ ) у тетрагонални  $MgH_2$  (насипна густина од  $1,45 \text{ g/cm}^3$ ) је праћена повећањем запремине за 20%, док запреминска густина водоника у магнезијум хидриду износи око  $0,11 \text{ g/cm}^3$ , више од 50 % већа од оне у течном водонику. При притисцима већим од 3,9 kbar,  $\beta$ - $MgH_2$  прелази у  $\gamma$ - $MgH_2$ , орторомбичне структуре типа  $\alpha$ - $PbO_2$  [19,25]. Ова фаза је метастабилна у условима атмосферског притиска. Утврђено је да нанокристални  $\gamma$ - $MgH_2$ , стабилизован на високој температури и притиску има нижу енергију везивања и нижу температуру десорпције. Механичко млевење такође утиче на промену фазе, с обзиром да при високоенергетском млевењу долази до стварања  $\gamma$ - $MgH_2$ , чија се количина повећава са продужетком времена млевења [26]. На Сlici 3 се може видети кристална структура металног магнезијума,  $\gamma$ - $MgH_2$  и  $\beta$ - $MgH_2$ . За разлику од чистих јонских хидрида, нпр. Li и NaH, све фазе  $MgH_2$  имају мешавину јонске и ковалентне везе, а веза Mg-H показује следећу расподелу наелектрисања  $Mg^{1,91+} H^{-0,26}$  [27].

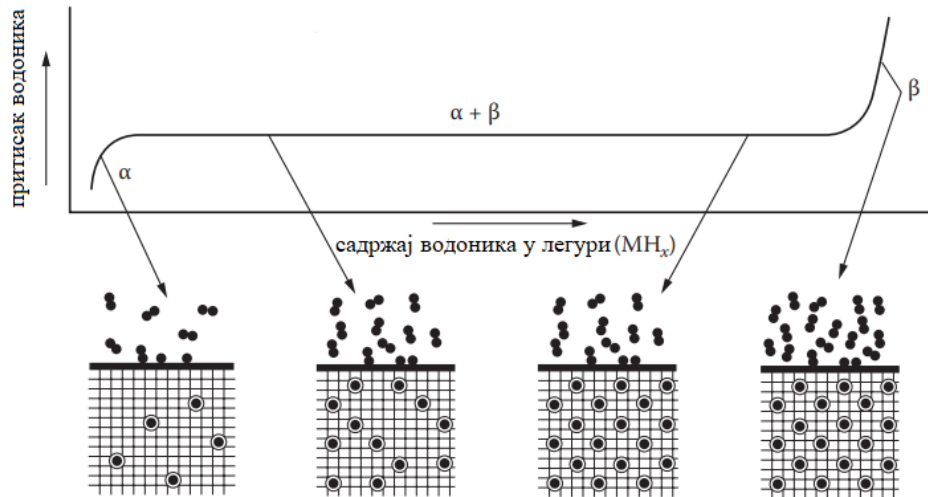


Слика 3. Кристална структура металног Mg,  $\gamma$ -MgH<sub>2</sub> и  $\beta$ -MgH<sub>2</sub> (преузето и прилагођено из [28])

Реакција између Mg и H<sub>2</sub> је реверзибилна и може се изразити помоћу следеће једначине:



Термодинамичка десорпционо/апсорпциона својства водоника могу се описати помоћу РСТ (*pressure-concentration-temperature*) криве (изотерме притиска и састава) као што је приказано на **Слици 4**. Током апсорпције водоника, при ниским концентрацијама, формира се  $\alpha$ -фаза чврстог раствора. Са повећањем притиска H<sub>2</sub> и концентрације H у  $\alpha$ -фази, локалне интеракције између атома водоника и атома решетке метала доводе до нуклеације и раста хидрида ( $\beta$ -фаза). У зависности од количине апсорбованог водоника, хексагонална збијена (*hcp*) решетка Mg се шири за 30–40%. Када две фазе коегзистирају, изотерме показују раван плато и дужина равнoг платоа одређује колико се H<sub>2</sub> може реверзибилно ускладиштити са малим варијацијама притиска. Са повећањем температуре под којом се врши РСТ мерење, дужина платоа се смањује. Стабилни хидриди ( $\Delta H \ll 0$ ) захтевају веће температуре од мање стабилних хидрида ( $\Delta H < 0$ ) за постизање притиска платоа. Даље под високим притиском (70-80 bar)  $\beta$ -MgH<sub>2</sub> фаза ће прећи у метастабилну  $\gamma$ -MgH<sub>2</sub> фазу. Треба напоменути и да  $\beta$ -MgH<sub>2</sub> након механичког мљења делимично прелази у  $\gamma$ -MgH<sub>2</sub> да би се након првог циклуса циклирања на 300 °C вратио у  $\beta$ -MgH<sub>2</sub> фазу [29].



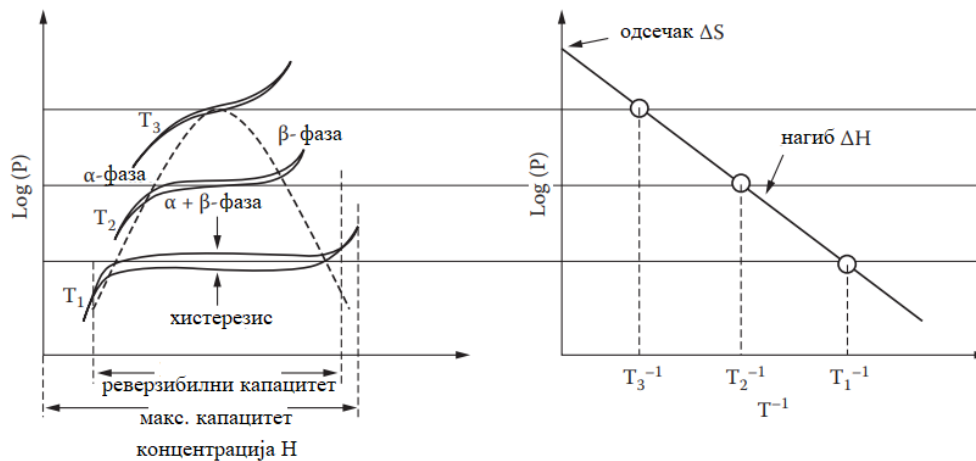
Слика 4. PCT крива која илуструје механизам формирања хидрида (преузето и прилагођено из [12])

Плато притиска нам даје значајне информације о реверзибилном капацитету складиштења из дужине платоа, а позиција платоа на датој температури о стабилности хидрида. Двофазни регион се завршава у тачки критичне температуре и чиста  $\beta$ -фаза је потпуно формирана. У фази чисте  $\beta$ -фазе, притисак  $H_2$  нагло расте са концентрацијом. Равнотежни притисак  $P_{eq}$ , повезан је са променама у енталпији ( $\Delta H$ ) и ентропији ( $\Delta S$ ), као функција температуре следећом ван'т Хофовом једначином:

$$\ln \frac{P_{eq}}{P_0} = \Delta H/RT - \Delta S/R \quad (1.2)$$

У овој једначини,  $R$  и  $T$  су универзална гасна константа и температура везивања/отпуштања водоника.  $P_0$  је стандардни притисак водоника (1 bar). За многе метал–водоник системе типична вредност ентропије формирања  $\Delta S$  износи  $-120 \text{ J/K mol } H_2$ . Реакција водоника са  $Mg$  је егзотермна са енталпијом реакције од  $-74,5 \text{ kJ/mol } H_2$  и варијацијом ентропије од  $-135 \text{ J/Kmol } H_2$  [30]. То значи да је температура од најмање  $278 \text{ }^\circ\text{C}$  потребна за ослобађање водоника из  $\beta\text{-MgH}_2$  под притиском од 1 bar. Енталпија и ентропија хидрида одређују радну температуру и одговарајуће притиске платоа материјала за складиштење. Експерименталне вредности енталпије формирања  $\Delta H$  хидрида могу се проценити из нагиба, из изотерме притисак–састав коришћењем графика природног логаритма платоа притиска у односу на инверзну температуру, што је обично познато као ван'т Хофов дијаграм (Слика 5). За већину примена, нарочито за мобилну, пожељне су радне температуре испод  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  или бар испод  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ , као и радни притисци између 1 и 100 bar, како би се умањили безбедносни ризици и избегло коришћење танкова под високим притиском. Према једначини 1.2., нагиб праве даје енталпијски члан док одсечак даје ентропију.

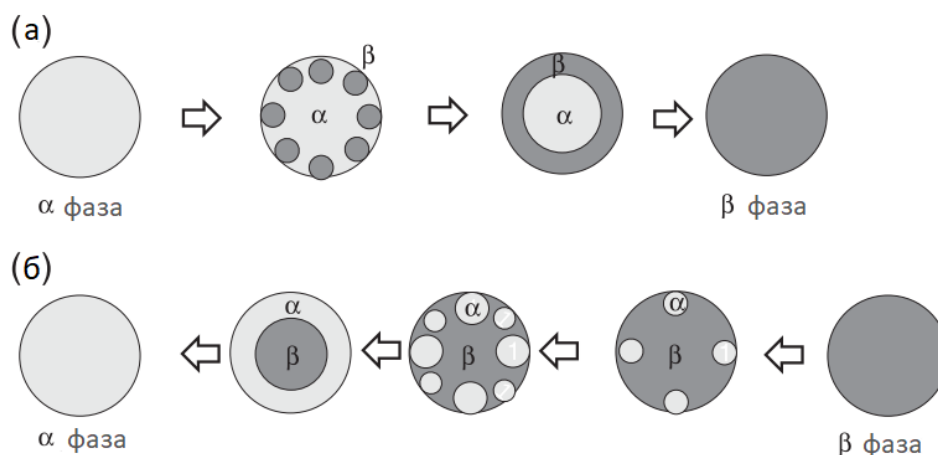
Кинетика де/апсорпције водоника из  $MgH_2$  је такође важан показатељ својстава складиштења водоника на која утичу многи фактори као што су структура, састав, својства површине, величина зрна и адитиви. Што се тиче кинетичких ограничења, формирање  $MgH_2$  укључује неколико реакција (физисорпција  $H_2$ , дисоцијација  $H_2$ , хемисорпција, дифузија), стога да би се омогућила брза кинетика водоника, потребно је идентификовати и редуковати кључне ограничавајуће кораке и енергетске баријере.



**Слика 5.** Изотерме зависности притиска од капацитета водоника и одговарајући ван’т Хофов график (преузето и прилагођено из [12])

Као последица тога, брзине апсорпције и десорпције  $H$  су веома ниске за већину примена чак и на умереним температурама, односно на  $250\text{-}300\text{ }^\circ\text{C}$  [45]. Да би се решио проблем, потребно је у потпуности открити механизам и одредити енергије активације које контролишу процес апсорпције/десорпције за  $MgH_2$ .

Почетни корак апсорпције водоника се ослања на ефикасну хемисорпцију молекула водоника на површини магнезијума, а ово ће бити почетни ограничавајући ступањ реакције захваљујући енергији ( $432\text{ kJ/mol}$ ) потребној за раскидање везе молекула водоника [31]. Како реакција напредује, најспорији ступањ постаје дифузија водоника кроз слој  $\beta$  фазе захваљујући ниском коефицијенту дифузије водоника у магнезијуму ( $1,5 \times 10^{16}\text{ m}^2\text{ s}^{-1}$ ) [29,32], док не дође до нуклеације и раста хидридне фазе. Важно је напоменути да процес нуклеације и раста зависи од температуре и притиска. Стога ће при високим температурама и притисцима брза нуклеација и раст резултирати формирањем непрекидне хидридне љуске, успоравајући кинетику. Супротно томе, при ниским температурама и притисцима нуклеација хидридне фазе ће се десити у више тачака унутар  $Mg$  честица и дифузија водоника у магнезијум ( $4 \times 10^{-13}\text{ m}^2\text{ s}^{-1}$ ) ће постати корак који ограничава брзину [29]. На **Слици 6** је дат шематски приказ модела апсорпције и десорпције водоника.



**Слика 6.** Шематски приказ модела (а) апсорпције и (б) десорпције водоника;  $\alpha$  фаза је  $Mg$ ,  $\beta$  фаза је  $MgH_2$  (преузето и прилагођено из [33])

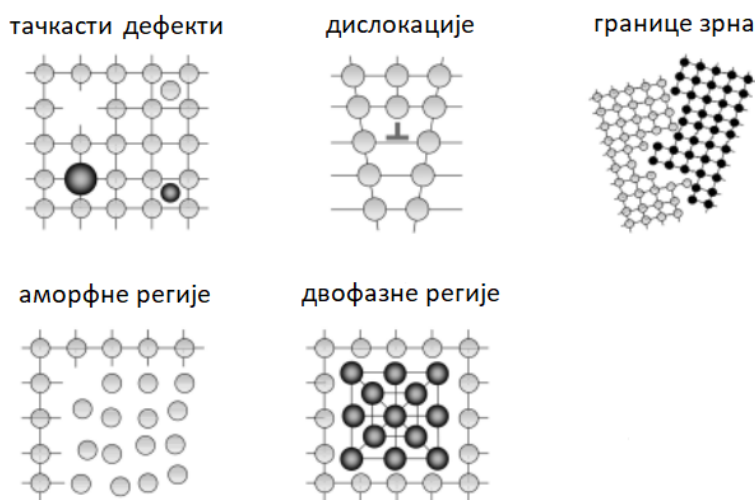
Кинетика апсорпције и десорпције водоника и повезани ограничавајући ступњеви брзине реакције су стога веома зависни од одабраног начина синтезе, стања материјала, површинске реактивности, величине честица, наноструктура, као и експерименталних услова циклирања. Стога, покушаји да се идентификују главни кораци који ограничавају брзину из података о кинетици водоника помоћу Џонсон-Мел-Аврамијеве једначине често нису конвергентни [19,29].

#### 1.4. Методе модификације и дестабилизације кристалне структуре MgH<sub>2</sub>

У циљу побољшања карактеристика MgH<sub>2</sub> примењују се методе модификације и дестабилизације структуре: механичко млевење [34–36], додатак адитива/катализатора (прелазни метали, оксиди прелазних метала, амиди, амини, неоксидна керамика...) [22,37–41], легирање, јонско бомбардовање [42,43]. Наноструктурирањем, механичким млевењем, уводе се дефекти у материјал који доводе до побољшања реакционе кинетике, посебно дифузије водоника. Такође, долази до редукције величине честица и повећања специфичне површине материјала при чему се скраћује десорпциони пут водоника, а самим тим и убрзава процес десорпције и смањује десорпциона температура. Јонско бомбардовање уводи у површински слој материјала ваканције, дислокације и микро-промене при чему се повећава број центара нуклеације. Модификација површине је кључна за реактивност водоника са материјалом, с обзиром да дисоцијација молекула гаса H<sub>2</sub> представља први корак у реакцији апсорпције водоника. Дефекти на површини играју главну улогу у реакцији сорпције јер поспешују дисоцијацију водоника.

Модификацијом структуре механичким млевењем или јонским бомбардовањем настају следећи дефекти (Слика 7):

- Нултодимензиони тачкасти дефекти, као што су ваканције, интерстиције, нечистоће.
- Једнодимензиони линијски дефекти, као што су дислокације.
- Дводимензиони површински дефекти, као што су границе зрна, грешке паковања равни, контактне површине са другим фазама.
- Тродимензиони запремински дефекти као што су аморфне регије, поре, друге фазе и метастабилне регије.



Слика 7. Дефекти унесени модификацијом структуре (преузето и прилагођено из [44])

Како би се добио материјал задовољавајућих карактеристика потребно је познавати природу везе Mg-H, механизам апсорпције/десорпције, с тога је неопходно разумети принципе интеракције водоника и са аспекта фундаменталних истраживања. Иако је за практичну примену циљ производња великих количина материјала за складиштење водоника, израда танких филмова представља методу која пружа могућност синтезе наноструктурисаних материјала специфичног састава, добро дефинисане микроструктуре и димензија. Филмови као системи су широко испитивани јер омогућавају прецизан дизајн важних особина што резултира бржом кинетиком хидрирања/дехидрирања у поређењу са прашкастим материјалима и нижим температурама апсорпције и десорпције. Танки филмови у чијој основи је Mg, у комбинацији са прелазним металима или металима ретких земаља, поседују својства огледала са променом радног режима (енг. *switchable mirrors*) [45,46]. Приликом излагања водонику мењају оптичка и електрична својства па се тако дешава прелаз из сјајних рефлектујућих метала у транспарентне полупроводничке хидриде. Ова особина танких металних филмова их чини индикатором садржаја водоника у њима.

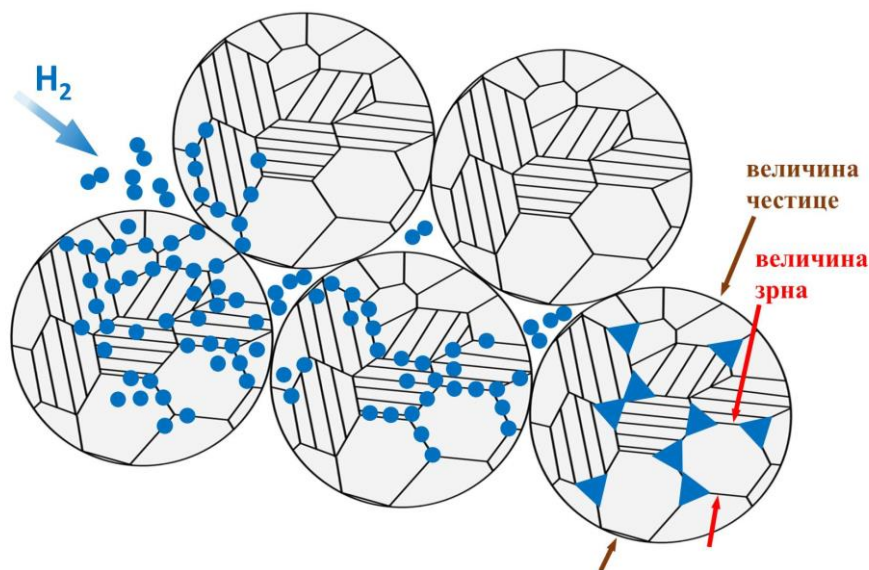
#### 1.4.1. Механичко млевење MgH<sub>2</sub>

Механичко млевење је често коришћена метода, која доводи до смањења величине кристалита, величине честица, површинске интеракције и дистрибуције катализатора у материјалима за складиштење водоника на бази Mg [47–49]. Механичко млевење представља брзу и једноставну методу за смањење величине честица/зрна или пак легирање два или више метала [50]. Други ефекат који се може индуковати у једнофазном материјалу механичким млевењем је губитак уређења дугог домета, док продужено млевење може довести до аморфизације. Део атома који представља границу зрна повећава се са временом млевења што утиче на реактивност млевених прахова јер се неуређена фаза границе зрна посматра као место где је дифузија хемијских врста бржа и хемијске реакције су олакшане. Атоми водоника првенствено дифундују кроз квазиаморфну граничну мрежу зрна а затим и у унутрашњост зрна. Код наноструктурираних материјала густина граница зрна је повећана. Треба нагласити да се нанопрахови не састоје искључиво од нанометарских честица, већ да честице праха могу бити микрометарских величина док се унутрашњост честице састоји од мноштво нанозрна (Слика 8). Стога су и специфична површина као и део материјала који представља границу зрна подједнако важни.

Треба нагласити да у циљу побољшања кинетике сорпције водоника метални хидрид може имати користи од аморфне фазе, али потпуна аморфизација кристалне решетке смањује капацитет за складиштење водоника [51]. Механохемијска активација је стога сложен процес у коме се кинетички и термодинамички ефекти прво морају добро разумети, а затим оптимизовати.

Залуска и Залуски су међу првима истраживали ефикасност механичког млевења магнезијума у контексту побољшања његових својстава складиштења водоника [52–54]. Механичко млевење уводи бројне промене укључујући смањење величине честица са неколико десетина микрометара на ~500 nm [52], повећање специфичне површине са 1,1 на 9,1 m<sup>2</sup> [55], стварање дефеката кристалне решетке [28,56], смањење величине кристалита до нанометарског опсега од 400 до 5 nm (процес наноструктурирања хидридног праха) [34,52,57], повећање граница зрна и стварање „чистих“ површина, разбијањем оксидног слоја на површини Mg, које олакшавају хемисорпцију водоника (механичка активација) [32,58,59].

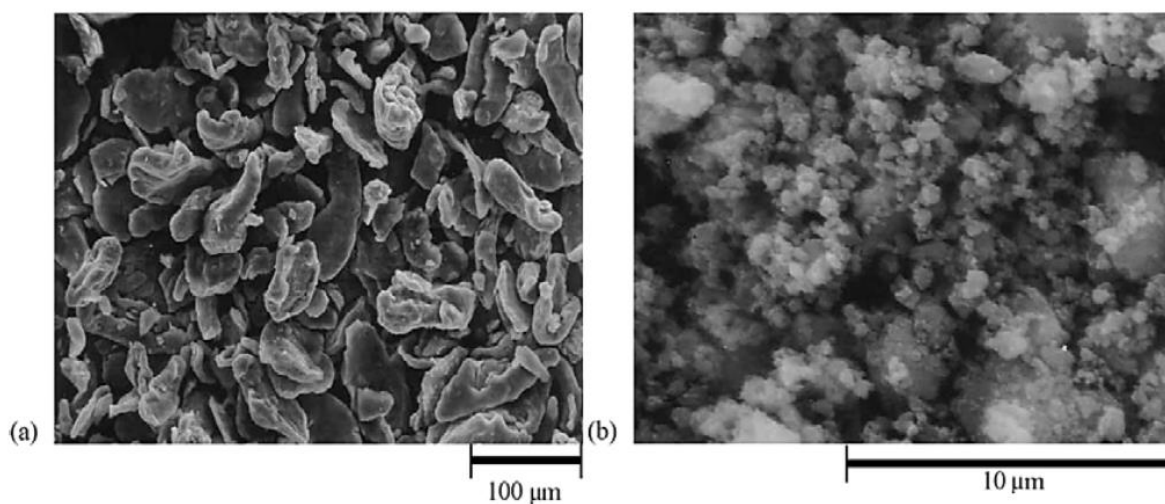
Млевење честица праха је вишестепени процес, при коме долази до сложених промена у појединачним фазама. У почетној фази млевења имамо честице праха које су доста деформисане, док неке остају нетакнуте. Расподела величине честица у овој фази је прилично широка.



**Слика 8.** Величина честица и величина зрна у наноструктурираном праху. Црне тачке приказују молекуле водоника ( $\bullet\bullet$ ) у порама између честица, и атоме водоника ( $\bullet$ ) који дифундују кроз граничну мрежу зрна и постепено улазе у унутрашњост зрна; црни троуглови указују на троструке тачке које су преференцијална места за акумулацију атома водоника  
(преузето и прилагођено из [35])

У случају магнезијум хидрида, фрагментација честица је прилично брза, док се у исто време примећује нагло смањење величине кристалита. У наредној фази млевења може доћи до легирања, током којег се формирају агломерати појединачних честица праха, чиме се повећава њихова величина. Нанокристалне честице  $MgH_2$  произведене у почетној фази подлежу значајном повећању величине у овој фази, са почетних 9 nm на више од 100 nm у просеку [60]. У завршној фази долази до интензивне фрагментације честица, у почетку на куглицама и зидовима цилиндра, а затим у целој запремини. Ефекат овог корака млевења је постизање равномерне расподеле величине честица. Примећено је да након млевења, и ако се добија наноструктурирани  $MgH_2$ , не долази до значајног побољшања термодинамике процеса десорпције водоника. На **Слици 9** се могу видети микрографије  $MgH_2$  честица добијене скенирајућим електронским микроскопом (СЕМ) пре и након 1h млевења [61].

Ханада (*Hanada*) је у свом раду проучавао везу између перформанси десорпције водоника и микроструктуре  $MgH_2$  након млевења. После 2h млевења са куглицом, температура десорпције водоника је смањена, али је капацитет складиштења водоника смањен са 7,3 масених % на 6,1 масених %. Разлог за то је вероватно повећање граница зрна, с обзиром да запремински део Mg може да апсорбује више водоника од Mg који се налази на граници зрна [61].



**Слика 9.** Микрографије  $MgH_2$  честица добијене скенирајућим електронским микроскопом (SEM) пре и након 1h мљења (преузето из [61])

Варин (*Varin*) је такође приметио смањење температуре декомпозиције  $MgH_2$  заједно са смањењем величине честица праха [47]. Међутим, уочене промене су се углавном дешавале у опсегу субмикронских величина и такође су биле повезане са учешћем метастабилне  $\gamma$ - $MgH_2$  фазе. Након првог циклуса десорпције/адсорпције, температура разлагања се повећала за приближно  $20\text{ }^\circ\text{C}$  без обзира на величину честица, док је величина кристалита порасла са десетак на неколико десетина нанометара.

#### 1.4.2. Додатак адитива у виду прелазних метала и оксида прелазних метала

Многи експерименти су показали да је додавање катализатора прилично ефикасно у смањењу температуре и побољшању кинетике десорпције  $MgH_2$  [15–38]. Проучаван је велики број катализатора, од прелазних метала [15–33] преко метала ретких земаља [34–36] до материјала на бази угљеника [37,38]. Што се тиче  $MgH_2$ , најчешћи начин за побољшање кинетике сорпције је механичко мљење уз додатак прелазних метала – ТМ (Nb, V, Ti, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) [62–65] или оксида прелазних метала – ТМО ( $Nb_2O_5$ ,  $Zr_2O_3$ ,  $V_2O_5$ ,  $VO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $VO_3$ ,  $MoO_2$ ,  $Mn_2O_3$ ) [37,55,66–69]. Механичко мљење  $MgH_2$  са прелазним металима или оксидима прелазних метала уводи структурне дефекте, повећава специфичну површину и број активних сорпционих места. Адитиви могу деловати као ефикасан реагенс за мљење за  $MgH_2$  и могу побољшати сорпцију водоника смањењем величине честица и температуре десорпције [70]. ТМ или ТМО хемисорбује водоник и преноси га у Mg матрицу [71,72]. Интерфејс између Mg и ТМ делује као активно место нуклеације за хидридну фазу [73,74].

Прелазни метали (Ti, Zr, V, Nb, Ni, Co, итд.) и њихова једињења су показали изванредну каталитичку активност у побољшању перформанси складиштења водоника у  $MgH_2$ , додавањем малих количина (типично 1-5 mol%) .

Ханада и сарадници (*Hanada et al.*) [75] су проучавали каталитички ефекат 3d-прелазних метала Fe, Co, Ni и Cu на својства складиштења водоника  $MgH_2$ . Како би се током мљења катализатор равномерно дисперговао коришћене су метале честице нанометарских димензија. Испитивани адитиви довели су до побољшања својства дехидрогенизације  $MgH_2$ ,

а међу њима се посебно истакао Ni. MgH<sub>2</sub> са додатком 2 mol% Ni је у стању да десорбује 6,5 масених % H<sub>2</sub> у температурном опсегу од 150–250 °C.

Ланг (*Liang*) [64] је у свом раду синтетисао композите MgH<sub>2</sub> са 5 at. % ТМ (ТМ = Ti, V, Mn, Fe, Ni) и показао да MgH<sub>2</sub> механички млевен са ових пет прелазних метала поседује супериорна својства складиштења водоника у смислу кинетике реакције. Додатак Ti је повећао брзину апсорпције водоника, док су V, Fe, Mn и Ni такође били корисни у погледу својстава десорпције. Дакле, различити елементи су били ефикасни у различитим температурним распонима (нпр. композит MgH<sub>2</sub>-Ti је показао добра својства у опсегу 250–300 °C, а MgH<sub>2</sub>-V и на температурама до 200 °C). У даљем раду Ланг је са сарадницима [76] је показао да су супериорна својства десорпције водоника узрокована честицама ванадијума и њиховом афинитету према водонику. За апсорпцију водоника, ванадијум може деловати као катализатор за дисоцијацију молекула водоника на атоме. Ванадијум хидрид ради као водонична пумпа, хемисорбује атоме водоника и преноси их до Mg-V интерфејса који представља активна нуклеациона места за магнезијум хидрид.

Антисари (*Vitorri Antisari*) [77] је показао корелацију између експерименталних резултата и модела који описује улогу честица Fe катализатора у кораку нуклеације у реакцији MgH<sub>2</sub>. Механичко мљење MgH<sub>2</sub> са додатком Fe изазвало је значајно повећање густине честица са нуклеацијом на металним честицама и у унутрашњости материјала. Новоформирани структурни дефекти су деловали као места нуклеације, показујући повећану брзину нуклеације са повећањем густине дефекта. Реакциони механизам је остао непромењен, али се променила брзина десорпције водоника, што је доказало да површински катализатор може да убрза процес реакције.

Ванг и сарадници (*Wang et al.*) [78] су такође припремили композит MgH<sub>2</sub> са 10 масених % Ti кугличним мљењем и открили да је почетна температура десорпције водоника композита 257 °C, што је за 51 °C ниже од почетне температуре десорпције чистог MgH<sub>2</sub>. Приликом десорпције ослобођено је 6,18 масених % водоника. У поређењу са спором кинетиком десорпције чистог MgH<sub>2</sub>, Еа за узорак MgH<sub>2</sub>-Ti била је 103,9 kJmol<sup>-1</sup>, око 35,8% нижа од Еа чистог MgH<sub>2</sub> (161,3 kJmol<sup>-1</sup>). Анализом механизма приказано је да је Ti реаговао са MgH<sub>2</sub> и формирао активни TiH<sub>1,971</sub> током мљења, који је деловао као активна врста током процеса десорпције.

Како би испитао механизам десорпције, Пелетје (*Pelletier*) је вршио *in-situ* рендгеноструктурна мерења током десорпције водоника из композита MgH<sub>2</sub>-(5at.%)Nb [79]. Уочена је међуфаза Nb хидрида која сугерише да се наночестице Nb понашају као „капија“ за водоник који напушта магнезијум. Ларсон (*Larsson*) је у свом теоријском раду проучавао улогу катализатора прелазних метала у процесу дехидрогенизације MgH<sub>2</sub> [80]. Уочени површински ефекти прелазних метала у моделу кластера дају подршку „капија“ хипотези где прелазни метали делују као каталитички центри за атоме водоника континуирано привлачећи нове атоме водоника из остатка кластера док се водоник десорбује. Они су предвидели да Ti, V, Fe и Ni не само да значајно смањују енергију десорпције, већ и да настављају да привлаче најмање четири атома водоника чак и када се укупан садржај водоника у кластеру смањи. Поред тога, приметили су доказе о дифузији гвожђа током дехидрогенизације, што сугерише да гвожђе, а највероватније и други прелазни метали, остају у области интерфејса MgH<sub>2</sub>/Mg, где континуирано катализује дехидрогенизацију.

Цуи је (*Cui*) [81] испитивао је серију *core-shell* нанокompозита Mg са Ti, Nb, V, Co, Mo и Ni, при чему су по учинку дехидрогенизације рангирани на следећи начин Mg-Ti > Mg-Nb > Mg-Ni > Mg-V > Mg-Co > Mg-Mo. Сви композити ослобађају водоник на ниској температури од 225 °C, која је много нижа од температуре на којој ослобађа комерцијални MgH<sub>2</sub>.

У поређењу са металним елементима, оксиди метала су много јефтинији и лакше се хомогено диспергују у  $MgH_2$  матрици током млевења због њихове крхкости [82]. Припрема серије композита на бази  $MgH_2$  млевењем  $MgH_2$  са различитим металним оксидима (нпр.  $TiO_2$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $ZrO_2$ ,  $VO_2$ ,  $SeO_2$  и  $BiVO_4$ ) предмет је многих студија [69,83–87]. Метални оксиди могу деловати као агенси за уситњавање током процеса млевења, што доприноси смањењу величине кристала и енергије активације  $MgH_2$ .

Међу оксидима метала,  $Nb_2O_5$  је један од најиспитиванијих и најефикаснијих катализатора за реакцију десорпције водоника из  $MgH_2$ . У поређењу са другим катализаторима на бази металних оксида, нпр.  $Fe_3O_4$  и  $Zr_2O_3$ ,  $Nb_2O_5$  омогућава постизање брже кинетике реакције [82].  $Mg$  са 0,2 mol%  $Nb_2O_5$  нанокристалне структуре апсорбује 7 масених % водоника на 300 °C за 60 s док је за процес десорпције потребно 130 s. Поређења ради, додатком исте количине  $Cr_2O_3$  апсорбује се 5,9 масених % водоника за 60 s и десорбује за 370 s. Утицај садржаја  $Nb_2O_5$  (0,05; 0,1; 0,2; 0,5 и 1 mol%) на својства сорпције водоника показује да се брзине реакције повећавају са садржајем  $Nb_2O_5$  и достижу максимум са 1 mol% адитива. Енергија активације десорпције опада са повећањем садржаја  $Nb_2O_5$  и достиже плато на 62  $kJmol^{-1}$  са 0,2 mol% адитива.

У циљу откривања каталитичког механизма  $Nb_2O_5$ , изведени су *in situ* експерименти дифракције рендгенских зрака на синхротрону у реалном времену, праћене су реакције хидрирања и дехидрирања  $MgH_2$  млевоног са 8 mol%  $Nb_2O_5$  [88]. Резултати су показали да је  $Nb_2O_5$  у реакцији са  $Mg$  наградио тернарни чврсти раствор  $Mg_xNb_{1-x}O$  са саставом у опсегу 0,2~0,6 током загревања до 450 °C, што је олакшало површинску реакцију и хемисорпцију или рекомбинацију молекула водоника.

Смањење температуре десорпције за 150 °C постигнуто је додатком  $Nb_2O_5$ , али након 200h млевења [55]. Исто смањење температуре десорпције (152 °C) добијено је додатком  $MgO$  након 100h млевења [89,90]. Закључено је да већа електронегативност метала оксида доводи до ниже температуре десорпције водоника. Различити ефекти на десорпцију водоника примећени су у смешама  $MgH_2$  са оксидима  $Ti$ ,  $Fe$ ,  $Zr$ ,  $V$ ,  $Cr$  и другим прелазним металима, где је поред редуције температуре десорпције промењена и кинетика десорпције [69,91,92]. У тим системима, десорпција водоника се дешава на три температуре, што је резултат постојања додирних површина између високовалентних и нисковалентних једињења прелазних метала. Ова једињења фаворизују пренос електрона између  $Mg^{2+}$  и  $H^-$  на додирним површинама, што резултира механизмом десорпције у три корака [93].

Гатија је (*Gattia et al.*) [94] проучавајући  $Fe$ ,  $Fe_2O_3$  и  $Fe_3O_4$  катализаторе, показао да се  $Fe$  и његови оксиди могу млевењем равномерно дисперговати у  $MgH_2$  матрици, значајно убрзавајући кинетику реакције и смањујући енергију активације.

Ојлерих и сарадници (*Oelerich et al.*) [95] су након млевења  $MgH_2$  са  $Sc_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $V_2O_5$ ,  $Cr_2O_5$ ,  $Mn_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$ ,  $CuO$ ,  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$  закључили да оксиди прелазних метала имају бољи ефекат на кинетику десорпције од оксида једновалентних метала због способности металног јона да лако промени електронско стање. Бобет (*Bobet*) [96] је проучавао кинетику механички млевоног  $Mg$  са  $Cr_2O_3$ ,  $Al_2O_3$  и  $SeO_2$  и приметио да мултивалентни метали показују значајан каталитички ефекат на сорпцију водоника.

Милошевић [69] је са сарадницима показала да је након млевења  $MgH_2$  са  $VO_2$  кинетика сорпције водоника битно промењена због присуства мултивалентног  $V$  тј. система  $VO_2/VH$ . Након 6 циклуса циклирања, рендегноструктурном анализом, раманском и FTIR спектроскопијом је потврђено да ванадијум делимично прелази из оксидне у хидридну фазу. Циклус је показао веома брзу десорпцију и апсорпцију са пуним капацитетом водоника, док су резултати DSC показали смањење температуре десорпције за око 50 °C.

Цанг (*Zhang*) [97] је успешно синтетисао наночестице  $ZrO_2$  квадратног облика, пречника приближно 4 nm, помоћу солвотермалне методе. Ове наночестице су затим коришћене за каталитичку модификацију  $MgH_2$ . Студија је показала да је  $MgH_2$  са 10 масених %  $ZrO_2$  нано величине, након једног процеса активације, ослобађа  $H_2$  на 163 °C. Штавише, дошло је до брзог ослобађања 5,3 мас. %  $H_2$  у року од 4 минута на 230 °C. У раду Пукашелвана (*Pukazhselvan*) [98], рендгеноструктурна анализа показује да прах  $MgH_2$  са  $ZrO_2$  припремљен у условима јаког механичког млевења садржи цирконијум хидрид. Формирани  $ZrH_x$  и  $MgO$ , имају већу каталитичку активност од чистог  $ZrO_2$ . Иако је јасно да је  $MgO$  један од нуспроизвода, нема јасних доказа да долази до растварања  $Zr$  у  $MgO$  решетки.

$MgH_2$  млевен са 2 mol%  $MoO_3$  десорбује 5 мас. % водоника у року од 900 s на 300 °C, а енергија активације десорпције је смањена на 114,7 kJ/mol. Дан и сарадници (*Dan et al.*) [41] показују да током процеса хидрогенизације  $MoO_3$  прелази у  $MoO_2$ , што је резултирало смањењем каталитичке активности, као и да поливалентни  $MoO_3$  има добар каталитички ефекат на дехидрогенизацију  $MgH_2$ .

Десорпционе особине композита  $MgH_2$ - $CeO_2$  добијеног механичким млевењем су испитиване у раду Гулицовски и сарадника [99]. Добијена вредност енергије активације десорпције  $H_2$  указује на каталитички ефекат  $CeO_2$  као и да се значајна побољшања могу приписати вакантној структури  $CeO_2$ .

### 1.4.3. Танки филмови

Танки филмови представљају одличан начин за праћење утицаја микроструктуре и/или адитива на десорпционе особине у контролисаним условима [100,101]. Поседују низ предности у односу на прашкасте материјале:

- имају већу површину па самим тим и бржу кинетику дехидрирања,
- нижи притисак и температуру десорпције,
- састав, величина честица и величина кристалита се могу прецизно подешавати на нано нивоу,
- прорачунима и моделовањем се може лако доћи до података о механизмима апсорпције и десорпције водоника,
- могу се заштитити превлаком у циљу побољшања кинетике хидрирања и како би се редуковала контаминација кисеоником,
- приликом апсорпције и десорпције водоника испољавају промене оптичких и електричних особина, стога налазе место у студијама о огледалима са променом радног режима (*switchable mirrors*)

Танки филмови на бази магнезијума, широког распона дебљина, могу се добити различитим методама синтезе: испаравањем електронског снопа [102,103], плазма распршивањем [104], магнетронским распршивањем једносмерном струјом [105], радиофреквентним магнетронским распршивањем [106] и пулсном ласерском депозицијом [107]. Методе депозиције су и веома флексибилне за формирање легура. Коришћењем кодепозиције или претходно легираних мета, могу се добити танки филмови различитих удела  $H$  у  $Mg-H$ . Танки филмови обезбеђују већи однос површине и запремине у поређењу са прашкастим материјалима и једноставне су геометрије. Стога је погодно испитати механизам сорпције водоника на додирним површинама. Танак слој катализатора који се наноси углавном на површину филма, омогућава лаку дисоцијацију молекула водоника у атомски облик или обрнуто током десорпције [108]. У том случају није потребна активација  $Mg$  површине на

високим температурама. Поред тога, овај слој штити високо реактивне Mg–површине од оксидације или тровања. Контаминација незаштићених површина честица гасовима нечистоћа пријављена је као један од најважнијих недостатака механичког легирања [50]. Танки филмови магнезијума су обично прекривени танким слојевима паладијума на једној или обе површине да би се побољшала брзина хидрогенизације, смањила контаминација кисеоником и снизила активациона баријера. На овај начин се такође постиже већа брзине дисоцијације и побољшање транспортних својстава. Поред паладијума, истражен је утицај прелазних метала као што су Ti, Ni, Fe, Cr и V [109–112].

Утицај микроструктуре и величина кристалита танких филмова на бази магнезијума на десорпцију водоника, може се испитати подешавањем атмосфере распршивања, радног притиска, времена распршивања и одабиром катализатора приликом синтезе [113,114]. Хигучи (*Higuchi*) [115] је припремио серију Pd (25 nm)–Mg (200 nm) филмова различитих степена кристаличности на стаклу као супстрату. Након хидрогенизације на 373 K, 0.1 MPa H<sub>2</sub> током 24 h, примећено је да су температуре дехидрогенизације танких филмова смањене са опадањем степена кристалности. Узорак са најмањим степеном кристаличности и капацитетом 5.6 масених % десорбује водоник у вакууму на 463 K.

Припремом филмова различитих дебљина и структуре могу се анализирати утицаји додирних површина и величине зрна на својства апсорпције и десорпције водоника [116]. Хигучи (*Higuchi*) [108] је магнетронским распршивањем синтетисао сендвич филмове Pd–Mg–Pd и проучавао утицај величине зрна на својства складиштења водоника променом дебљина Mg слојева. Као што су показали Син и сарадници (*Xin et al.*) [109], дебљина слојева игра важну улогу у својствима хидрогенизације. Утврђено је да је оптимална дебљина Ti слоја 1 nm. Према Остенфелду (*Ostenfeld*) [110], водоник ће лако дифундовати кроз оксидоване филмове магнезијум оксида, али не и кроз стехиометријске филмове магнезијум оксида.

Испитивани су и ефекти различитих катализатора, оксидних слојева и дефеката на својства складиштења водоника материјала на бази Mg. Крозер је са сарадницима (*Krozer et al.*) открио да се након хидрогенизације Mg–Pd филмова на интерфејсу Mg и Pd слојева формира MgH<sub>2</sub> баријерни слој који показује јединствена кинетичка својства.

Поменуто је већ да се кинетика сорпције Mg танких филмова може побољшати заштитним каталитичким слојем или распршивањем више различитих катализатора [117–120]. Озтурк (*Ozturk*) је испитивао ефекте различитих каталитичких слојева (Au–Pd, Cu) на својства складиштења водоника Mg филмова на 437 K, дебљине 400 nm, припремљеним термичким напаравањем [121]. Кекето (*Checchetto et al.*) је испитивао Mg–5 at. % Nb филмове синтетисане магнетронским распршивањем. Захваљујући каталитичком ефекту Nb, активациона енергија филма током десорпције водоника била је само 52 kJ/mol, много мања у поређењу са чистим Mg (141 kJ/mol) [122–124].

Испитивањем вишеслојних Mg танких филмова показано је да смањују температуру десорпције водоника као и да побољшавају кинетику сорпције [108,125,126]. Овакве структуре се добијају наизменичним наношењем слојева магнезијума и катализатора приликом процеса депозиције. Фуџи је са сарадницима (*Fujii et al.*) испитивао трослојни (Pd/Mg/Pd) танки филм који апсорбује ~5 мас. % водоника на 100 °C и притиску водоника од 1 bar и у потпуности десорбује на око 90 °C [125]. Аутори сугеришу да је смањена температура десорпције водоника последица феномена који се јавља у области нанокмпозитних додирних површина између слојева Pd и Mg, тзв. кооперативног феномена [108,125].

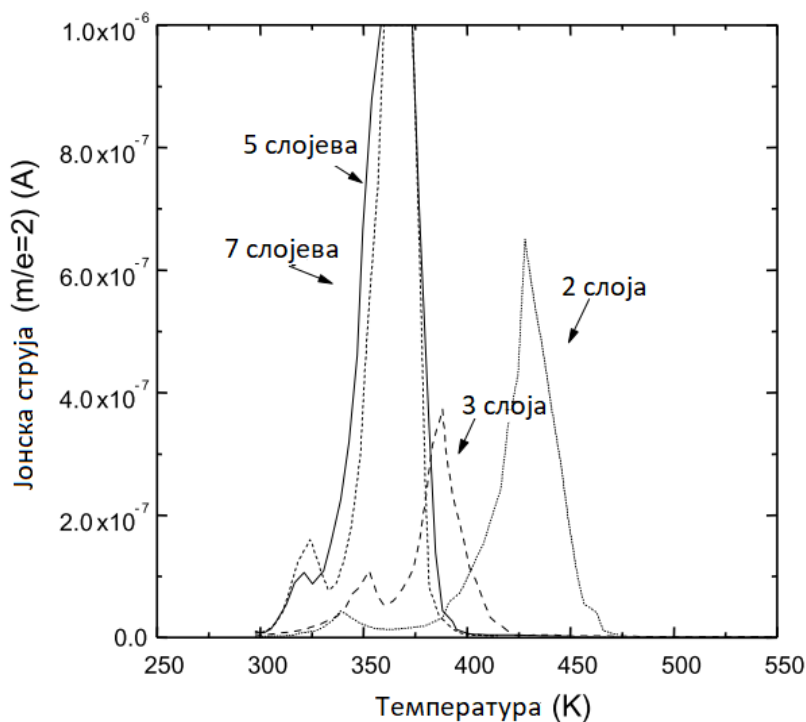
Варирање броја слојева вишеслојних филмова испитивано је као један од начина да се побољшају својства складиштења. Крозер и Каземо (*Krozer and Kasemo*) [127] су дошли до закључка да је већина апсорбованих атома водоника заробљена у Pd/Mg додирним

површинама, где је сконцентрисано доста дефеката услед неусклађености Pd-Mg решетке. Већа количина водоника је десорбована у филмовима сендвич структуре Pd/Mg/Pd/Mg у поређењу са Mg филмом заштићеним слојем Pd, захваљујући већем броју Pd/Mg додирних површина у вишеслојним узорцима. Исто је у свом раду показао и Хигучи (*Higuchi*), унос водоника у филм структуре Pd/Mg/Pd је скоро удвостручен у односу на двослојни Pd/Mg филм исте дебљине (800 nm) [108].

TDS мерења су показала зависност температуре десорпције од броја слојева у вишеслојним филмовима [125]. На **Слици 10** се може видети TDS спектар вишеслојних Pd/Mg танких филмова представљен у функцији броја слојева. Јасно је да температура десорпције водоника опада са повећањем броја слојева, што је објашњено појавом додатног напрезања на површини филма у складу са вишеструким ефектом кооперативног феномена.

Захири (*Zahiri*) је показао да Mg-Fe-Ti танки филмови на 200 °C апсорбују приближно 5 масених % за неколико секунди и десорбују за пар минута [128]. Материјал је стабилан и након 100 циклуса, не показује пад капацитета и погоршање кинетике реакције. На собној температури, Mg-La-Pd филмови са La дебљине 3 nm показују брзу апсорпцију (плато се постиже за 14 s) као и брзу десорпцију, при чему се 80% водоника десорбује у року од 60 min [129].

Каталитичко дејство ванадијума на десорпционе особине MgH<sub>2</sub> је потврђено од стране више аутора. Ценг (*Zheng*) је са сарадницима испитивао Mg<sub>100-x</sub>V<sub>x</sub> (x=0 до 15) танке филмове са заштитним слојем паладијума (Pd) и показао да поседују већи реверзибилни капацитет складиштења водоника као и бржу кинетику у односу на чист Mg филм [130]. Mg-V-Cr филмови различитих стехиометрија су испитивани од стране Захирија и сарадника (*Zahiri et al.*) и закључено је да системи богатији ванадијумом поседују бржу и стабилнију сорпциону кинетику у температурском опсегу од 25 до 300 °C [131].



**Слика 10.** TDS спектри вишеслојних Pd(50 nm)/Mg(200 nm) танких филмова у функцији броја слојева (преузето и прилагођено из [125])

#### 1.4.4. Јонско бомбардовање

Јонско бомбардовање је једна од алтернатива за стварање дефеката унутар материјала, уноси ваканције, дислокације и микропромене у материјал, чиме се повећава број нуклеационих центара [132,133]. Представља ефикасну технику за површинску модификацију материјала који се користе за складиштење водоника, с обзиром да празна места настала током процеса побољшавају реактивност водоника током хидрогенизације метала. Утврђено је да је стварање ваканција кроз јонско бомбардовање ефикасно за повећање стопе апсорпције водоника.

Идеја која стоји иза истраживања јонског бомбардовања као средства за производњу дефеката у хидридима на бази Mg је да се истражи улога површинских и близу површинских региона у разјашњавању најспоријег ступња реакције током споре (де)сорпције. Очекивана улога лаких и тешких јона ниске енергије је да таложе дефекте у добро дефинисаном опсегу дубине близу површине, као што је предвиђено симулацијама, и да се истражи утицај различитих механизма интеракције јона и мете заснованих на механизму губитка енергије (природа пројектила, тежина, наелектрисање и почетна енергија).

Интеракција упадних јона и чврсте материје укључује серију судара и са електронима и са јонским језгром циљних атома. Нееластични судари јона са електронима доводе само до успоравања упадних јона пошто је маса електрона мала и не мења много путању јона. С друге стране, судари упадних јона са јонским језгром циљаних атома су еластични и могу довести до атомског померања при чему се ударени атом повлачи од свог почетног места решетке и производи Френкелов дефект који се састоји од интерстиције и ваканције (Френкелов пар).

Како се упадни јон у материјалу судара и са атомима и са електронима, губитак енергије се дешава преко два механизма: 1) нуклеарни судари (судари са језгрима атома мете), у којима се пренешена енергија претвара у транслаторно кретање атома мете (еластични судари), и 2) судари са електронима, нееластични судари у којима електрони бивају ексцитовани или избачени при чему јон губи мале количине енергије, али фреквенција ових судара, као и густина електрона, обезбеђују континуално губљење енергије док се на крају не дође до потпуног заустављања јона. У нуклеарним сударима могу се десити велики дискретни енергетски губици, и значајни угаони отклони од трајекторије упадног јона. Ова врста судара је одговорна за производњу дефеката у решетки јер долази до дислокације атома из њихових положаја.

Рашковић-Ловре је са сарадницима испитивала утицај модификације MgH<sub>2</sub> филмова јонима Ar<sup>4+</sup> флуенса 10<sup>15</sup> јона/cm<sup>2</sup> и утврђено је да се јонским бомбардовањем уведе равномерно распоређене ваканције у површински слој филма [134].

Лопез-Суарез (*Lopez-Suarez*) је са сарадницима проучавао апсорпцију и дифузију водоника у титанијум озрачен H<sup>+</sup> [135]. Користили су јоне водоника ниске енергије (5 keV) флуенса 10<sup>14</sup> јона/cm<sup>2</sup> са израчунатим дометом пројектованог јона од 64 nm. Експериментално добијени дубински профил водоника помоћу спектроскопије еластично избијених јона је нешто шири него у SRIM симулацији, а пројектовани опсег јона је 81 nm, што сугерише да се током имплантације одвија дифузија водоника изазвана зрачењем. Апсорпција водоника у озраченим узорцима је значајно побољшана. Неозрачени Ti апсорбује водоник на температурама већим од 550 °C; у озраченим узорцима апсорпција је приметна већ на 300 °C, док постаје значајна на 450 °C. Такође, постоји значајно повећање количине апсорбованог водоника на свим испитиваним температурама. Побољшање се приписује промени структуре и промени у напрезању у површинском региону која поспешује дефекте и стварање дислокација што доводи до формирања путева за лакшу дифузију водоника у метал.

## 2. ЦИЉ ИСТРАЖИВАЊА

Циљ истраживања је испитивање утицаја дефеката у запремини и на површини материјала, па ће се у складу са тим први део дисертације односити на испитивање утицаја дефеката створених у запремини на композитима синтетисаним механичким млевењем при различитим параметрима и различитим количинама адитива. Други део ће се односити на испитивање утицаја површинских дефеката на сорпционе особине танких филмова бомбардованим јонима  $H^+$  различитих енергија и флуенаса.

За потребе првог дела дисертације биће синтетисани композити  $MgH_2-WO_3$  механичким млевењем комерцијалног  $MgH_2$  са додатком 5, 10 и 15 масених %  $WO_3$ . Механичко млевење, као сложен процес, укључује оптимизацију бројних параметара као што су: врста млина (високоенергетски и нискоенергетски), особине посуде за млевење (материјал, величина и облик), брзина млевења, материјал и величина куглица, време млевења, однос масе куглица и масе материјала (енг. *ball-to-powder weight ratio*, *BPR*), ниво попуњености посуде, температура и атмосфера (ваздух, азот, аргон, итд.). Наведени параметри у већој или мањој мери утичу на крајњи производ. Током механичког млевења, додају се различити адитиви који делују као тзв. катализатори и/или агенси за побољшавање млевења, који могу да произведу додатне дефекте, одложе агломерацију и тиме побољшају сорпционе особине  $MgH_2$ . У циљу испитивања утицаја дефеката на сорпционе особине извршиће се синтеза две серије композита у различитим условима млевења тј. млиновима са различитим параметрима. Даље ће се вршити поређење резултата и утврђивање најоптималнијих параметара синтезе и добијања композита са побољшаним сорпционим особинама.

У другом делу дисертације испитиваће се филмови који се састоје од наизменичних слојева магнезијума ( $Mg$ ) (дебљине 20 и 30 nm) и ванадијума ( $V$ ) (дебљине 1 nm) пре и после хидрирања. Поред употребе ванадијума, чија су каталитичка својства потврђена у многим истраживањима, брзина процеса хидрирања ће бити повећана модификацијом структуре бомбардовањем јонима  $H^+$  различитих енергија и флуенаса. Циљ је испитивање утицаја дефеката који се депонују у површинским слојевима филмова на процес десорпције и апсорпције.

### 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

#### 3.1. Механичко млевење

Механичко млевење је метода која се користи у синтези наноструктурираних и аморфних материјала и представља пут ка зеленој хемији [136,137]. Привлачи пажњу економичном ценом, једноставним руковањем и чињеницом да нема потребе за растварачем. Приликом механичког млевења материјала долази до смањења величине зрна, повећања броја граница зрна и промене површине.

Механичко млевење као комплексан процес подразумева оптимизацију бројних параметара у циљу добијања жељене фазе и/или микроструктуре производа. Добро је познато да својства финалног производа млевених прахова, као што су дистрибуција величине честица, степен нарушености структуре или аморфизација, и коначна стехиометрија, зависе од услова млевења. Што је потпунија контрола и прецизније праћење услова млевења, добија се бољи крајњи производ. Битни параметри који имају утицај на финалне особине праха су:

1. врста млина
2. особине посуда за млевење (материјал, облик, попуњеност)
3. брзина млевења
4. време млевења
5. величина и тип куглица
6. однос масе куглица и масе праха (*eng. ball-to-powder weight ratio, BRP*)
7. атмосфера млевења
8. режим млевења

Ови параметри нису у потпуности независни, на пример оптимално време млевења зависи од врсте млине, величине куглица, температуре млевења, односа масе куглица и праха, итд.

Постоји више типова кугличних млинова, атритори, шејкер, вибрациони и планетарни млинови са куглицама; и могу се груписати или класификовати у два типа према брзини ротације: (1) високоенергетски куглични млинови, и (2) нискоенергетски куглични млинови. Одабир одговарајућег млина зависи од тога који нам је циљ тј. шта желимо да постигнемо млевењем.

Материјал од којег је израђена посуда за млевење је важан фактор јер ће услед утицаја медијума за млевење на унутрашње зидове посуде неки материјал бити „самлевен“. Ако се материјал посуде разликује од праха, у том случају прах може бити контаминиран. Материјал посуде за млевење заједно са материјалом куглица за млевење, може пресудно утицати на интензитет млевења и контаминацију абразијом. Најчешће коришћени материјали посуда и кугли за млевење у планетарном кугличном млевењу, заједно са њиховом густином, отпорношћу на хабање и материјалима за које је млевење најпогодније, сумирани су у **Табели 3**. Ојачан челик, ојачан хромирани челик, каљени и нерђајући челик, WC-Co, челик обложен WC само су неки од материјала који се користе за израду посуда. У посебне сврхе се користе и бакар, титанијум, сафир, итријумом стабилизован цирконијум, плексиглас, итд.

**Табела 3.** Технички подаци о материјалима посуда/куглица за млевење

Материјал	Главна компонента материјала	Густина g/cm <sup>3</sup>	Отпорност на абразију	Материјал узорка који се меље
ахат	SiO <sub>2</sub>	2,65	добра	од меких ка средње тврдим
синтеровани корунд	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,8	средње добра	средње тврди, влакнасти узорци
силицијум нитрид	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	3,25	одлична	абразивни узорци, млевење без метала
цирконијум оксид	ZrO <sub>2</sub>	5,7	врло добра	влакнасти, абразивни узорци
ојачан, нерђајући челик	Fe – Cr	7,7	добра	тврди, средње тврди, крти
волфрам карбид	WC	14,3	врло добра	тврди, абразивни узорци

Још једна битна ставка који утиче на процес кугличног млевења је облик посуда, нарочито унутрашњи облик. У *SPEX* млиновима се користе посуде са равним и заобљеним дном. Међутим, знатно је већа стопа легирања у посудама са равним дном. Истиче се да се употребом посуде са заобљеним дном куглице могу котрљати по дну посуде, а не и ударати о дно, што доводи до нагомилавања нетретираног праха у том региону [138].

Запремина посуде за млевење је ограничена самим млином. Запремине посуда планетарних млинова се нпр. крећу од 12 до 500 ml, док у индустријским млиновима запремина може бити до неколико хиљада кубних метара. Степен попуњености посуде за млевење је још један важан параметар који има утицај јер се испоручена енергија различито распоређује када је комора напуњена до 70% (као нпр. у вибрационим млиновима) или до 30% (у планетарним кугличним млиновима). Овај параметар је одређен бројем лоптица за млевење и масом узорка која се уноси у млин. Одређена маса лаких узорака попут природних материјала заузима много више запремине од масе једињења на бази тешких метала.

Брзина млевења је један од најважнијих параметара млевења који контролише процес млевења јер обезбеђује млину енергију потребну за смањење величине честица и величине зрна. Одабир одговарајуће брзине млевења значи контролисати унос енергије потребне за дати процес. Лако је закључити да што млин брже ротира, то ће бити већи унос енергије. Али, у зависности од дизајна млина, постоје одређена ограничења за максималну брзину која се може користити. На пример, у конвенционалном млину са куглицама повећање брзине ротације ће повећати брзину којом се куглице крећу. Изнад критичне брзине, куглице ће бити причвршћене за унутрашње зидове посуде и неће пасти и извршити било какву ударну силу. Уколико је брзина мало испод ове критичне вредности куглице ће падати са максималне висине и у том случају производе максималну енергију судара. При високим брзинама долази и до прегревања посуде за млевење. Повећање температуре може довести до декомпозиције презасићених чврстих раствора или других метастабилних фаза које су се формирале током млевења.

Потребно време млевења варира у зависности од врсте млина који се користи, интензитета млевења, односа куглице и праха и температуре млевења. Ова времена се морају одредити за сваку комбинацију горе наведених параметара и за одређени систем прахова. Док прекиратко млевење не мора да произведе жељени ефекат, предуго може довести до агломерације и контаминације. Најефикаснија стратегија је комбиновање промене овог параметра са променом других да би се постигли најпогоднији услови млевења. Време млевења може да се креће од неколико секунди [139] до неколико дана у случају механичког легирања [50].

Ефикасност кугличног млевења зависи од површине медија за млевење који се користи у процесу. На процес млевења утиче број додирних тачака између куглица и честица праха. Дакле, величине куглица се морају пажљиво бирати у односу на највеће и најтврђе честице праха за пуњење. Генерално, капацитет кугличног млина се повећава смањењем пречника куглица. Штавише, стопа контакта лоптица-куглица у јединици времена расте са смањењем пречника куглица јер се повећава број лоптица у млину. Сматра се да коришћење различитих величина куглица може довести до веће енергије судара што ће помоћи у побољшању процеса млевења [140].

Број и пречник куглица су међусобно повезани параметри, јер је јасно да се мора одржавати дати однос пуњења (нпр. 30% за планетарне кугличне млинове). Величина медијума за млевење такође утиче на ефикасност млевења, јер ће већа тежина куглица пренети више енергије удара на честице праха. Такође је примећено да коначан састав праха зависи од величине коришћеног медијума за млевење. Сугерисано је да мање куглице производе интензивно трење, што подстиче формирање аморфне фазе. У ствари, чини се да „мекши“ услови млевења (мале величине куглица, ниже енергије и нижи однос куглица-прах) доводе до аморфизације или формирања метастабилне фазе. Показало се да употреба куглица за млевење исте величине у посуди са облим или равним дном оставља трагове на дну. Куглице се котрљају дуж добро дефинисане путање уместо да насумично ударају у површине. Због тога је неопходно користити неколико куглица, углавном комбинацију мањих и већих које би се „насумично“ кретале [50].

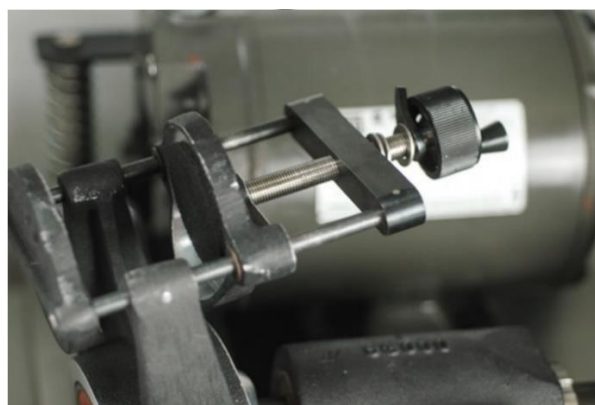
У идеалним условима, куглице за млевење треба да буду направљене од истог материјала као и посуда за млевење, јер би у супротном тврђи материјал самлео мекши. Међутим, има примера када није могуће испоштовати ово правило, нпр. у случају *In situ* раманске спектроскопије [141]. Тада се користе провидне посуде од полиметилметакрилне пластике (РММА) и посуде је потребно заменити након неколико експеримената због евидентних оштећења.

Однос масе куглице према маси праха (*eng. ball-to-powder ratio*, BPR) се сматра једном од најважнијих варијабли током механичког млевења. Коришћене су различите вредности односа масе куглице према маси праха у распону од 1:1 [142,143] до 240:1 [144]. Када се за млевење користе млинови малих капацитета као што је SPEX најчешће се користи однос 10:1 [38,145,146], док се код млинова већих капацитета, нпр. атритор, користи однос 50:1 или чак 100:1. Очекује се да већи однос масе куглице и праха смањује време млевења [50,147,148]. Међутим, треба бити свестан чињенице да висок однос у комбинацији са продуженим временом млевења доводи до хладног заваривања честица.

Атмосфера у којој се врши млевење има велики утицај на контаминацију праха. Из тог разлога, прахови се међу у посудама које су или евакуисане или напуњене инертним гасом као што је аргон или хелијум. Показало се да азот реагује са металним праховима, стога се не може користити за спречавање контаминације. Аргон високе чистоће је најчешће коришћен за спречавање оксидације и/или контаминације праха. Пуњење и пражњење посуде за млевење врши се унутар тзв. *glovebox* са контролисаном атмосфером, док се у неким случајевима унутар њих одвија и само млевење.

### 3.1.1. Модификација структуре $MgH_2$ механичким млевењем уз додатак адитива

Две серије композити  $MgH_2-WO_3$  су припремљене механичким млевењем комерцијалног  $MgH_2$  праха (Alfa Aesar, чистоће 98%) са додатком 5, 10 и 15 масених %  $WO_3$  (Koch Light Labs; чистоће 99,9%). Механичко млевење је изведено у два шејкер млина *SPEX 5100* и *SPEX 8000M* (Слика 11) са различитим параметрима. Узорци су млевени 30 min у атмосфери аргона како би се избегло стварање хидроксида услед присуства влаге у ваздуху. *SPEX* је високоенергетски куглични млин који меље до 10 g сувих, крхких узорака. Посуда која садржи узорак и једну или више куглица, креће се сложеним покретом који комбинује замахе напред-назад са кратким бочним покретима, при чему сваки крај посуде „исписује“ осмицу.



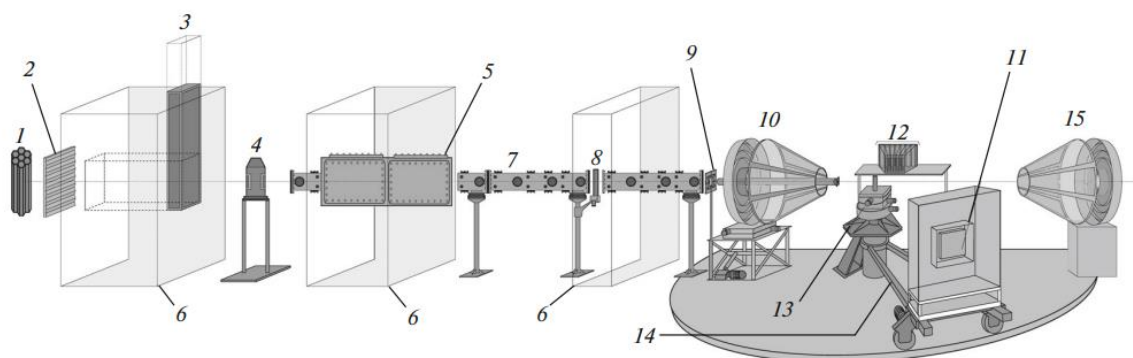
Слика 11. Фотографије *SPEX 5100* (горе) и *SPEX 8000M* (доле) шејкер млина

## 3.2. Карактеризација композита

### 3.2.1. Микроструктура и морфологија композита

Структура добијених композита испитана је рендгеноструктурном анализом. Мерења су изведена на Rigaku Ultima IV дифрактометру са никл-филтрираним  $\text{CuK}\alpha 1$  рендгенским снопом, таласне дужине  $\lambda=0,1540$  nm при струји од 40 mA и напону од 40 kV. Интензитети дифракционих максимума су прикупљени у  $2\theta$  интервалу  $10-80^\circ$  са кораком од  $0,02^\circ$  и временом задржавања по кораку 5 s.

Неутронска дифракција у реалном времену (*Real-time neutron diffraction*) са циљем да се испита и разуме тачан механизам десорпције водоника пошто је за предложени систем још увек непознат. Неутронска дифракција у реалном времену може да пружи увид у формирање међуфаза и да допринесе разумевању тачног пута десорпције водоника. Експерименти су изведени на реактору IBR-2 у Франковој Лабораторији за неутронску физику Ојбедињеног института за нуклеарна истраживања у Дубни. На Слици 12 је дат приказ компоненти дифрактометра.



**Слика 12.** Главне компоненте дифрактометра: (1) језгро реактора, (2) модератор, (3) пропусни вентил, (4) прекидач за редуковање позадине између два импулса, (5) разделник за поделу неутронског снопа на два канала, (6) биолошка заштита, (7) рефлектор, (8) затварач снопа, (9) подесива излазна дијафрагма, (10) детектор великих углова расејања, (11) 2Д PSD, (12)  $^3\text{He}$ -бројач (тачкасти детектор), (13) гониометар, (14) ротациони крак, (15) детектор малих углова расејања (преузето и прилагођено из [149])

Загревање композита је вршено у ванадијумској пећи од 270 до 750 K.

Морфологија добијених композита испитана је Thermo Scientific Phenom Desktop скенирајућим електронским микроскопом (SEM) Thermo Fisher Scientific Attn. Phenom Applications, Eindhoven. Сви узорци су припремљени на следећи начин: карбонски лепак је нанесен на алуминијумски носач, затим су спатулом узорци праха распоређени на површину карбонског лепка. За уклањање вишка незалепљених честица коришћен је компримовани ваздух. За испитивање промене морфологије након циклирања, као и дистрибуције адитива у  $\text{MgH}_2$  коришћен је скенирајући електронски микроскоп JEOL JSM6460LV опремљен Oxford Instrument INCA-X-sight за енергетски дисперзивну рендгенску микроанализу. Пре снимања, узорци су напарени танким слојем злата.

Анализа дистрибуције честица рађена је на Malvern Mastersizer 2000 инструменту са He-Ne ласерским извором светлости који детектује честице у опсегу од  $0,02$  до  $2000 \mu\text{m}$ . Узорци су припремљени за анализу тако што је  $5 \text{ mg}$  композита дисперговано у  $10 \text{ cm}^3$

изопропанола. Како би се избегло стварање агломерата, третирају су у ултразвучном купатилу око 3 min.

### 3.2.2. Испитивање десорпционих особина композита

Кинетичка својства десорпције  $H_2$  из композита  $MgH_2-WO_3$  испитана су диференцијалном скенирајућом калориметријом (*Differential scanning calorimetry, DSC*) и температурски програмираном десорпцијом (*Temperature programmed desorption, TPD*). Мерења температуре десорпције водоника из композита су извршена диференцијалном скенирајућом калориметријом на уређају DSC Q10P. Око 2 mg узорка је загревано у атмосфери аргона брзином 5 °C/min у температурском интервалу од 30 до 500 °C.

За испитивање термичких особина, температурски програмираном десорпцијом, комерцијалног  $MgH_2$  као и обе серије композита, коришћена је апаратура произведена у Лабораторији за физику Института за нуклеарне науке Винча. Десорбовани гасовити продукти детектовани су квадруполним масеним спектрометром XTORR XT300 при константној брзини загревања од 10 °C/min од собне температуре до 500 °C (773 K). Реакција десорпције  $H_2$  из композита анализирана је фитовањем експерименталних података коришћењем различитих кинетичких модела за анализу реакција у чврстом стању. Вредности енергије активације и коефицијената корелације добијени су помоћу софтвера за анализу кинетичких података који је развијен у оквиру наше истраживачке групе од стране Новаковић и сарадника, а покреће преко се преко *Scilab* платформе.

Експерименти цикличне апсорпције и десорпције изведени су на инструменту Сивертовог типа са диференцијалним манометром HERA C2-3000 дизајнираним од стране HERA Hydrogen System. Количина материјала коришћена за свако мерење је око 200 mg, при чему су мерења вршена у опсегу температура од 300 до 340 °C, притисцима 0,2-0,7 bar и 3,8-10 bar приликом десорпције и апсорпције. Уређај израчунава количину водоника који се апсорбује и десорбује мерењем промене парцијалног притиска водоника у држачу узорка познате запремине. На датој температури и притиску, уређај омогућава мерење кинетике апсорпције и десорпције у функцији времена. Да би се постигла добра прецизност, парцијални притисак се мери диференцијално: користе се две коморе за узорке познате запремине, од којих су обе повезане са држачем узорка и од којих само једна садржи узорак за мерење, док је друга, празна комора, референтна. Мерењем разлике притиска између две коморе, може се директно мерити количина водоника који се апсорбује или десорбује, под датим апсолутним притиском. Две коморе су смештене у изоловану пећ са регулисаном температуром. Додатни термопар је постављен унутар пећи близу положаја држача узорка како би се дало прецизно читавање температуре на положају држача узорка. Проток гаса у овом уређају је аутоматизован пнеуматским вентилима. Узорак се ставља у почетно термодинамички стабилно стање под датом температуром и притиском. Притисак се брзо мења у односу на равнотежни и уређај бележи еволуцију концентрације водоника сваких 0,5 секунди док узорак није потпуно засићен водоником или дехидрогенизован.

### 3.3. Синтеза Mg-V танких филмова

Нанокристални танки филмови су синтетисани неравнотежним процесом ко-депозицијом, коришћењем система за магнетронско распршивање са више извора Kurt J. Lesker (KJLC CMS-18). Аргон је коришћен као радни гас при ниском притиску у режиму константног протока. Узорци су депоновани на Si супстрату *p*-типа са термички формираним слојем SiO<sub>2</sub>, на 300°C.

Уређај се састоји од вакуумске коморе у којој су смештени подлога на коју наносимо жељени материјал, затим материјал који се наноси и извор честица којим распршујемо материјал који се депонује на подлогу. Извор честица је јонизовани гас који се убрзава према мети системом магнета и електрода. Процес почиње постизањем високог вакуума у комори за таложее. Висок вакуум смањује вероватноћу таложее нежељених нечистоћа на подлогу. Затим се у комору уводи, у овом случају, аргон који се јонизује применом високог напона. Јони аргона се електричним пољима убрзавају на мету, да би ударом у њу дошло до распршивања честице у околни простор. Како су расути атоми и молекули мете електрично неутрални, електрична и магнетна поља немају знатан утицај на њих. Настали атоми имају довољно енергије да стигну до подлоге на коју се депонују. Држач на коме се налази подлога се ротира, обезбеђујући равномерно таложее дуж целе подлоге. Поред атома мете, као резултат судара, расејавају се и електрони мете, који се магнетним пољима држе у близини мете. У судару са атомима аргона, задржани електрони повећавају вероватноћу јонизације аргона у близини мете, чиме се повећава брзина целог процеса, а њихово задржавање смањује могућа оштећења на таложеној подлози изазвана ударом електрона на њу. Избором циљног материјала, контролисањем брзине и времена nanoшења врши се контрола састава и дебљине нанесених слојева.

### 3.4. Модификација Mg-V филма јонским снопом

Модификација Mg-V филмова урађена је на ФАМА постројењу за анализу и модификацију материјала јонским сноповима (нискоенергетски део Тесла акцелераторске инсталације) у режиму повременог пробног погона, коришћењем извора лакних јона [150]. Узорци су озрачени јонским сноповима Н<sup>+</sup> различитих енергија и флуенаса на собној температури у вакууму реда 10<sup>-7</sup> bar, при константној струји снопа. Оптималне енергије за депозицију јона у филмовима добијене су детаљном проценом дубинског профила расподеле јона помоћу *SRIM* (*Stopping and Range of Ions in Matter*) софтвера [151].

*SRIM* је група програма који израчунавају интеракције између јона и материје. Језгро *SRIM*-а представља програм *TRIM* (*Transport of Ion in Matter*) заснован на Монте Карло симулацијама, а израчунава интеракције убрзаних јона са аморфним метама. Даје коначну тродимензиону дистрибуцију јона као и податке о кинетичким појавама повезаним са губитком енергије јона: оштећење мете, распршивање, јонизација и производња фонона. Симулацијом судара могу се добити подаци о механизмима губитка енергије јона, дистрибуцију јона по дубини, као и дистрибуцију и број ваканција по дубини мете.

### 3.5. Карактеризација танких филмова

Како би се испитао утицај дефеката депонованих у површинским слојевима филма, након озрачивања је вршено хидрирање 2h на температури од 300°C и при притиску од 7 bar у HSA (*Hydrogen Sorption Analyser*) уређају.

Десорпционе особине су испитане температурном десорпционом спектроскопијом (TDS) спрегнутом са *in situ* оптичким микроскопом (Nikon mod. Eclipse) који омогућује праћење узорака у току загревања, у рефлексционом или трансмисионом моду. Танки филмови су загревани на грејној плочи у опсегу температура од собне до 550 °C, уз проток аргона на притиску од 1 atm. Оптички микроскоп бележи трансмисионе спектре и промене интензитета светлости током десорпције.

Процена кинетичких параметара, из добро познатих кинетичких модела за реакције у чврстом стању, извршена је помоћу функције:

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

где је  $g$  функција реакционог модела са параметром  $\Theta$  који представља покривеност површине, а  $T$  је температура. Енергија активације за десорпцију као и предекспоненцијални фактор се могу израчунати из нагиба и одсечка, како би се добио механизам реакције тражењем најбољег уклапања експерименталних података.

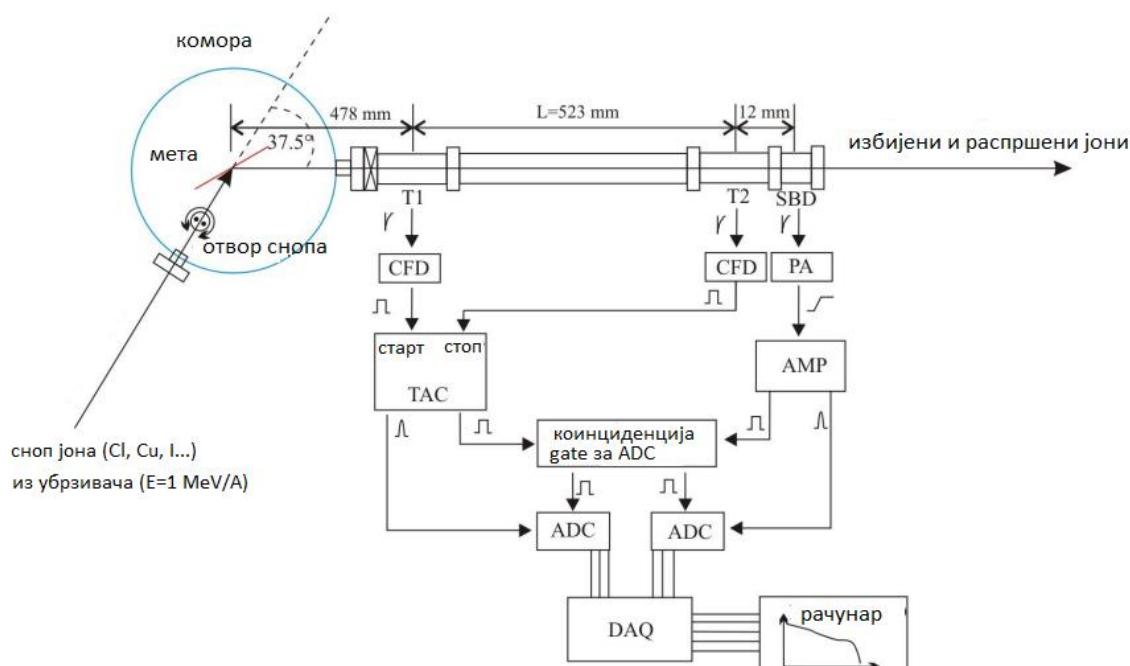
За испитивање микроструктуре и састава слојевите Mg-V структуре коришћен је скенирајући трансмисиони електронски микроскоп (Jeol, ARM 200CF, STEM) оперативне енергије 200 keV са Cs корекцијом за сферну аберацију опремљен енергетски дисперзивним рендгенским (EDX) спектрометром за мапирање (Jeol, Centurion SSD) као и спектрометром (Gatan, Quantum ER Dual EELS) за мерење губитака енергије електрона (EEL). Узорци за анализу су припремљени конвенционалном техником, попречним сечењем танких филмова, затим брушени и полирани до приближно 100  $\mu\text{m}$  и истањени до транспарентности за електроне коришћењем Gatan PIPS система.

### 3.6. Спектроскопија еластично избијених јона мерењем времена прелета (TOF-ERDA)

Добра осетљивост на водоник (ppm) и дубинска резолуција ( $\sim 15$  nm од површине) чине TOF-ERDA (*Time of Flight Elastic Recoil Detection Analysis*) примарном техником за испитивање садржаја водоника у танким филмовима. Поседује предност истовременог детектовања и дубинског профилисања свих елемената атомске масе 28 или мање. Мерења су урађена коришћењем снопа  $^{127}\text{I}^{6+}$  јачине 20 MeV. Угао између површине узорка и снопа је износио 20°.

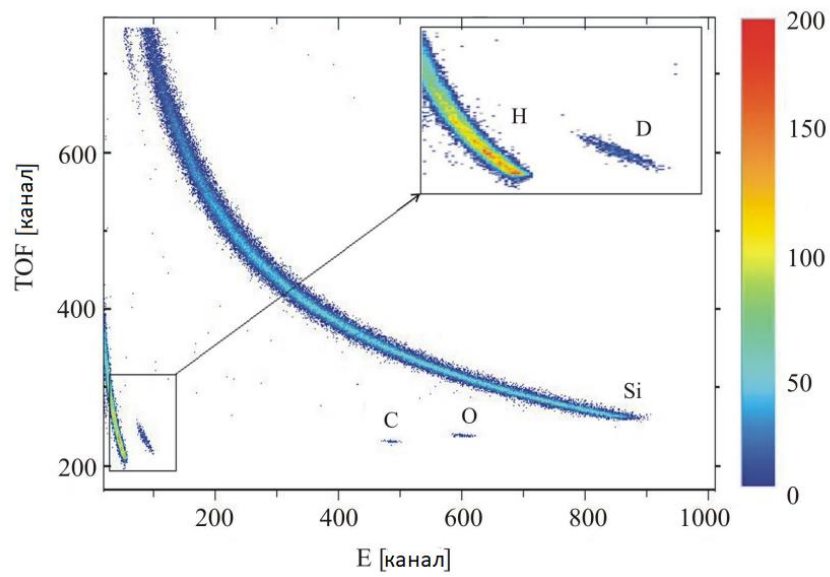
Спектроскопија еластично избијених јона мерењем времена прелета је метода за одређивање дубинских профила и концентрација елемената у мети помоћу јонских снопова. Заснива се на избијању јона из мете убрзаним јонима и детекцији њихове енергије и времена прелета између две временске станице. Како за исту енергију две различите масе имају различиту брзину и време прелета, јони се могу осим по енергији раздвајати и по маси. На основу познатих губитака енергије јона по дубини, као и попречних пресека интеракције, из енергијских (временских) спектра се могу добити дубински профили елемената.

На Слици 13 је дат шематски приказ TOF-ERDA спектрометра који се налази у Лабораторији за интеракције јонских снопова Института Руђер Бошковић, на коме су и извршена мерења. Састоји се од вакуумске коморе у којој је притисак  $8 \times 10^{-8}$  mbar и детектора смештеног под углом од  $37,5^\circ$  у односу на упадни снап.



Слика 13. Шематски приказ TOF-ERDA спектрометра (преузето и адаптирано из [152])

Јони (најчешће Cl, Cu, I, Au) се помоћу акцелератора убрзавају до енергија од  $\sim 1$  MeV и сударају са метом. Избијени јони се детектују мерењем енергија и времена прелета. Детектор се састоји из две временске станице  $T_1$  (СТАРТ) и  $T_2$  (СТОП) које шаљу сигнале за мерење времена прелета, међусобно постављене на растојању од  $L=0,5234$  m. Просторни угао детектора је дефинисан отвором фолије задње станице и његова вредност је  $0,113$  msr. На 12 mm од  $T_2$  станице налази се Si полупроводнички детектор (*surface barrier detector*, SBD) који мери енергију избијених јона. До 4 узорака величине  $10 \times 10$  mm<sup>2</sup> може се истовремено сместити на носач, чија се позиција подешава моторизованим микроманипулатором. Брзи негативни сигнали из временских станица долазе до дискриминатора константне фракције (CFD) који аналогне сигнале претвара у дигитални квадратни пулс, који се користи за окидање СТАРТ и СТОП улаза у јединици за мерење временске разлике између два сигнала (TAC). Негативни сигнали из детектора одлазе у предпојачало (PA), а затим појачало (AMP) које обликује пулс за аналогно-дигитални конвертор (ADC). TAC и SBD сигнали се скупљају у коинциденцији и воде у аналогно-дигитални конвертор. Скупљање и обрада података врши се у програму SPECTOR и као резултат експеримента добијају се дводимензионе коинцидентне мапе. На Слици 14 се може видети пример таквог 2D спектра где је на x-оси време прелета а на у-оси дата енергија у каналима. Број догађаја у једном каналу означен је одређеном бојом са скале. Јони су осим по енергији раздвојени и по маси. Даља обрада података заснива се на издвајању и анализирању сваког од елемената, добијању дубинских профила помоћу Potku [153] и CORTEO [154] софтвера.



**Слика 14.** Пример 2D коинцидентне мапе (преузето и прилагођено из [155])

## 4. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

### 4.1. Синтеза $MgH_2-WO_3$ композита и испитивање утицаја параметара млевења и количине адитива на десорпционе особине

У Експерименталном делу је већ речено да су композити  $MgH_2-WO_3$  припремљени механичким млевењем комерцијалног  $MgH_2$  праха са додатком 5, 10 и 15 мас. %  $WO_3$ . Количина адитива од 10 масених % је често коришћена приликом синтезе композита на бази  $MgH_2$ , иако та количина може ићи до чак 50 масених % [55,62,65,67,72,156]. Додатком 10 масених %  $WO_3$  капацитет складиштења магнезијум хидрида остаје изнад задовољавајућих 5 масених % водоника. Разлог за одабир  $WO_3$  као адитива лежи у чињеници да је волфрам мултивалентан метал и самим тим очекује се да би могао довести до побољшања сорпције водоника. Способност јона прелазног метала да имају више валентних стања омогућава им лаку дисоцијацију молекула водоника. Механичко млевење је изведено у два шејкер млина *SPEX 5100* и *SPEX 8000M* са различитим параметрима приказаним у **Табели 4**. У оба случаја коришћена је једна куглица за млевење дијаметра 8 mm. Попуњеност посуда заједно са куглицама и прахом је до 40 зап. % са циљем остављања довољно простора за што ефикасније млевење [50]. Као што се види из приложене табеле, посуде за млевење се разликују у величини: посуда *SPEX 8000M* млина је око 3 пута виша од посуде која припада млину *SPEX 5100* (поредићи унутрашњу висину). Према томе, растојање између удараца у *SPEX 8000M* је око 3 пута дужи што утиче на укупни унос енергије. С друге стране брзина кретања носача посуде код *SPEX 5100* млина је три пута већа, па је интересантно упоредити исходе млевења у оба случаја. Ознаке узорака дате су у **Табели 5** и биће коришћене у даљем тексту.

**Табела 4.** Параметри млевења

Млин	Брзина кретања носача посуде (rpm)	Запремина посуде (ml)	Материјал посуде и куглице	Однос масе куглице и масе праха
<i>SPEX 5100</i>	2500	2,5	каљени челик	10:1
<i>SPEX 8000M</i>	875	8,8	каљени челик	30:1
* циклуса по минути				

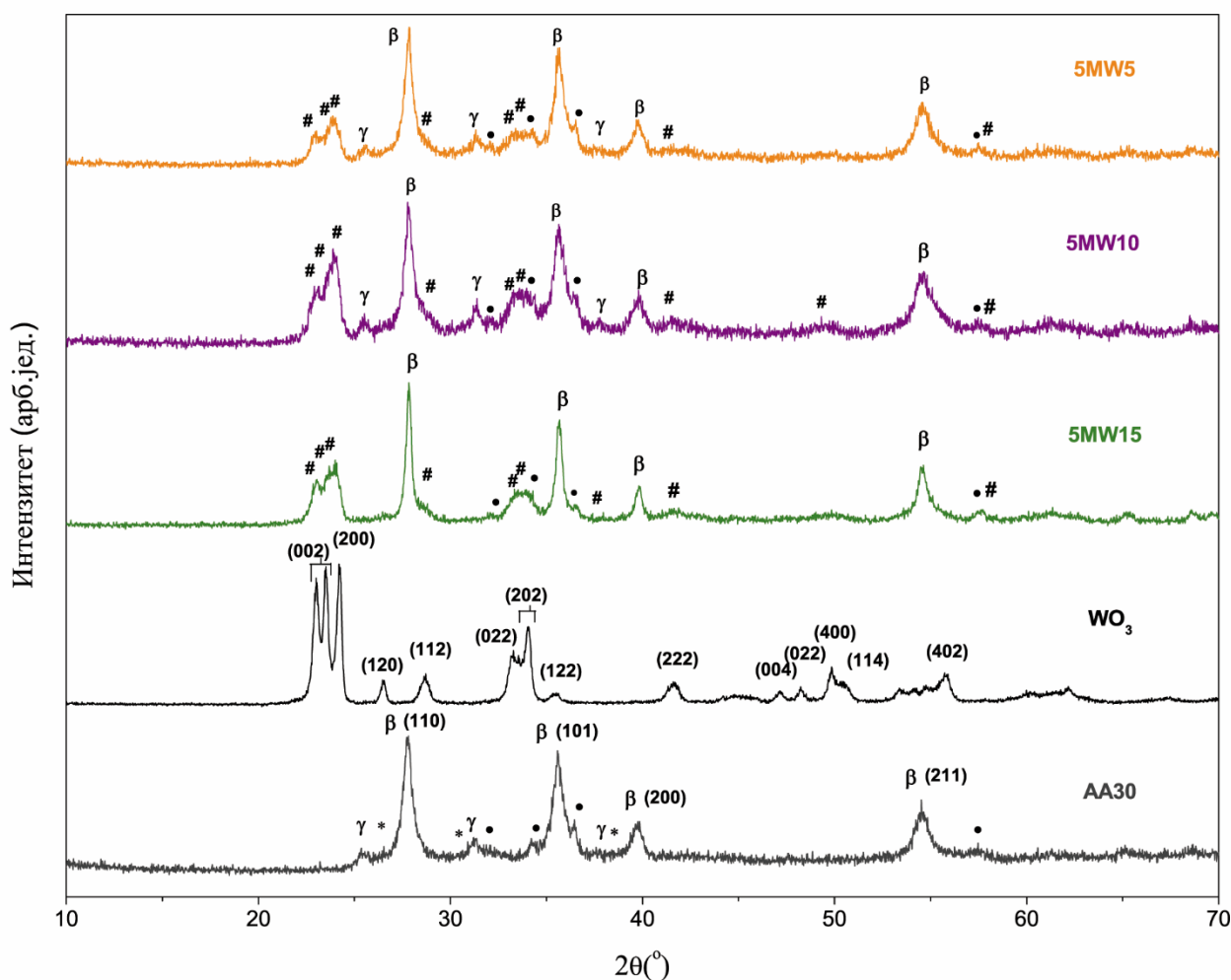
**Табела 5.** Ознаке узорака

Ознака	Напомена	$MgH_2$ (масених %)	$WO_3$ (масених %)
AA	комерцијални $MgH_2$	100	–
AA30	млевен 30 min	100	–
5MW5	<i>SPEX 5100</i>	95	5
5MW10	<i>SPEX 5100</i>	90	10
5MW15	<i>SPEX 5100</i>	85	15
8MW5	<i>SPEX 8000M</i>	95	5
8MW10	<i>SPEX 8000M</i>	90	10
8MW15	<i>SPEX 8000M</i>	85	15

## 4.1.1. Микроструктура и морфологија

### 4.1.1.1. Рендгеноструктурна анализа композита

Дифрактограми композита 5MW5, 5MW10, 5MW15, 8MW5, 8MW10 и 8MW15 добијених механичким мљењем у млиновима *SPEX 5100* и *SPEX 8000M*, представљени су на **Сликама 15** и **16**. Рефлексије које одговарају тетрагоналном  $\beta$ -MgH<sub>2</sub>, металном Mg, који је увек присутан у комерцијалном праху (MgH<sub>2</sub>, *Alfa Aesar* 98%), и WO<sub>3</sub> су присутне у дифрактограмима свих узорака. Ширење карактеристичних максимума на позицијама 27,76° (110), 35,59° (101), 39,75° (200) и 54,56° (211), који одговарају  $\beta$ -MgH<sub>2</sub> тетрагоналне структуре (P4<sub>2</sub>/mnm), примећено је у узорку AA30. Исто ширење максимума се примећује и у свим композитима што указује на смањење величине кристалита и акумулацију (нагомилавање) механичког напрезања. Дебај-Шереровом (*Debye-Scherrer*) формулом [65,157–159] примењеном на (110) максимум и Вилијамсон-Холовом (*Williamson-Hall*) методом су израчунате величине кристалита свих прахова. Ширење максимума је више изражено код узорака синтетисаних у *SPEX 8000M* млину (видети **Табелу 6**).



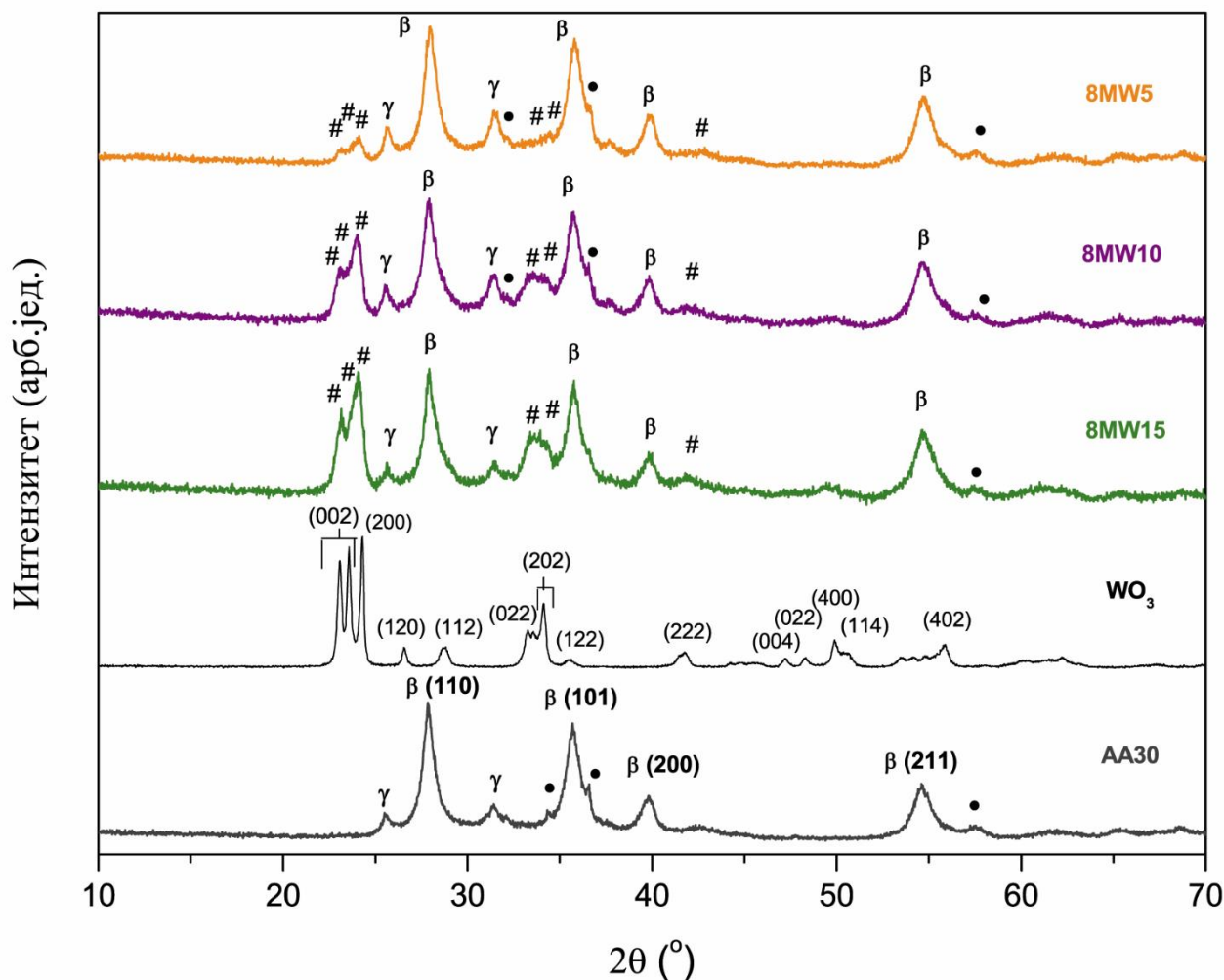
**Слика 15.** Дифрактограми MgH<sub>2</sub> млевеног 30 min (AA30), комерцијалног WO<sub>3</sub> и композита припремљених у *SPEX 5100* млину; Легенда:  $\beta$  ( $\beta$ -MgH<sub>2</sub>),  $\gamma$  ( $\gamma$ -MgH<sub>2</sub>), # (WO<sub>3</sub>), •(Mg).

Ако су величине кристалита између 5 и 50 nm, величина се израчунава у оквиру грешке од око неколико процената било да се примењује Дебај-Шерерова или Вилијамсон-Холова метода [160]. Након млевења долази до формирања метастабилне  $\gamma$ -MgH<sub>2</sub> фазе [34]. Услед високог компресивног стреса тетрагонална (рутил, P4<sub>2</sub>/mnm [161])  $\beta$  фаза се трансформише у метастабилну орторомбичну фазу [25]. Високоенергетски удари куглица доводе до деформација и структурних дефеката и на тај начин повећавају слободну енергију система [162]. Када је слободна енергија висока, стварају се услови за превазилажење баријере активационе енергије и формирање метастабилне фазе. Максимуми који одговарају  $\gamma$  фази већег су интензитета у дифрактограмима који припадају узорцима синтетисаним у *SPEX 8000M* млину. Нема рефлексација које одговарају кристалном MgO или Mg(OH)<sub>2</sub>. Могло би се тврдити да не постоји значајна контаминација кисеоником или да су добијене врсте аморфне. Смањење величине кристалита и веће количине  $\gamma$  фазе у узорцима млевеним у *SPEX 8000M* указују на већи унос енергије у поређењу са *SPEX 5100*.

**Табела 6.** Величина кристалита  $\beta$ -MgH<sub>2</sub> фазе узорка синтетисаних у *SPEX 5100* и *SPEX 8000M* добијена Дебај-Шереровом (D-S) и Вилијамсон-Холовом (W-H) методом

Узорак (5100)	Величина кристалита [nm]		Узорак (8000M)	Величина кристалита [nm]	
	D-S	W-H		D-S	W-H
<b>AA</b>	70	64	<b>AA</b>	70	64
<b>AA30</b>	17	17	<b>AA30</b>	14	14
<b>5MW5</b>	19	18	<b>8MW5</b>	12	11
<b>5MW10</b>	19	16	<b>8MW10</b>	11	13
<b>5MW15</b>	24	33	<b>8MW15</b>	11	13

Неправилност у величини кристалита у узорку 5MW15 могла би се објаснити хладним заваривањем зрна услед краћег ударног пута у мањој посуди за млевење која припада млину *SPEX 5100*.

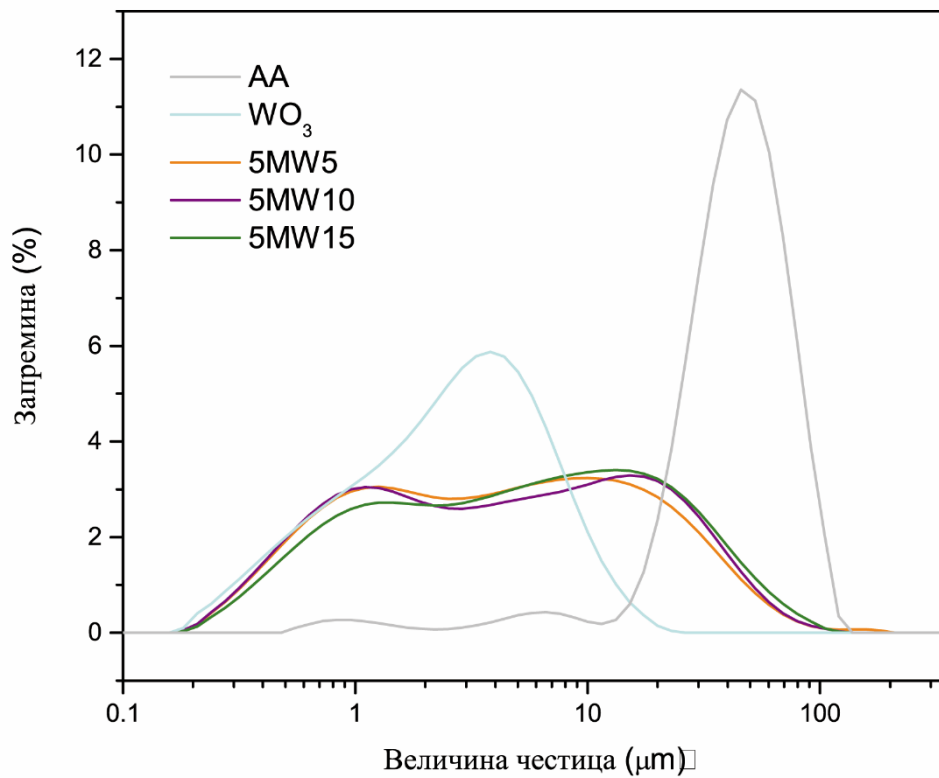


Слика 16. Дифрактограми  $\text{MgH}_2$  млевеног 30 min (AA30), комерцијалног  $\text{WO}_3$  и композита припремљених у SPEX 8000M млину; Легенда:  $\beta$  ( $\beta$ - $\text{MgH}_2$ ),  $\gamma$  ( $\gamma$ - $\text{MgH}_2$ ), # ( $\text{WO}_3$ ), •(Mg).

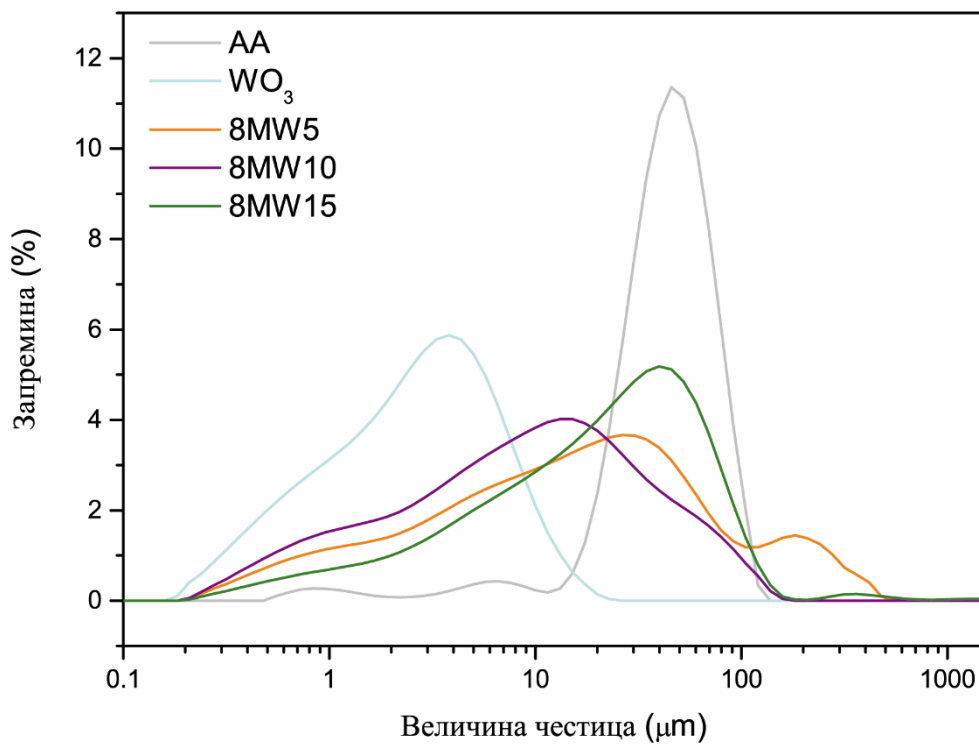
#### 4.1.1.2. Анализа расподеле величине честица

На Сликама 17 и 18 се могу видети расподеле величине честица по запремини, узорка AA,  $\text{WO}_3$  и композита. Узорци млевени у SPEX 5100 показују прилично сличну бимодалну дистрибуцију (Слика 17) у опсегу 0,2-100 $\mu\text{m}$ . У узорку 5MW5 46% честица има просечну величину 1,25 $\mu\text{m}$ , док осталих 54% просечну величину од 10 $\mu\text{m}$ . Што се тиче узорка 5MW10, 44% запремине има средњу величину честица од 1,1 $\mu\text{m}$ , док 56% узорка има 15 $\mu\text{m}$ . Слично је и са узорком 5MW15, 41% запремине узорка има средњу величину честица од 1,25  $\mu\text{m}$ , а 59% узорка има средњу величину честица од 13  $\mu\text{m}$ . У поређењу са овим PSD кривама, узорци који су синтетисани у SPEX 8000M показују полимодалну дистрибуцију величине честица (Слика 18) што се може видети по облику кривих. Слични резултати су добијени додатком  $\text{VO}_2$  и  $\text{NaBH}_4$  [69,163]. Кружни дијаграми на Слици 19 показују удео просечне величине честица добијених из расподеле. Прилично је тешко повезати величину честица и величину кристалита са додатком адитива. Величина кристалита се повећава додавањем  $\text{WO}_3$  у узорцима млевеним у SPEX 5100. С друге стране, средње вредности величине честица за композитне узорке млене у SPEX 5100 не показују исти тренд, као што се може видети из Табеле 6. Што се тиче узорка млевених у SPEX 8000M, није примећена усаглашеност између величине и величине кристалита. У оба случаја можемо приметити смањење величине честица у поређењу са

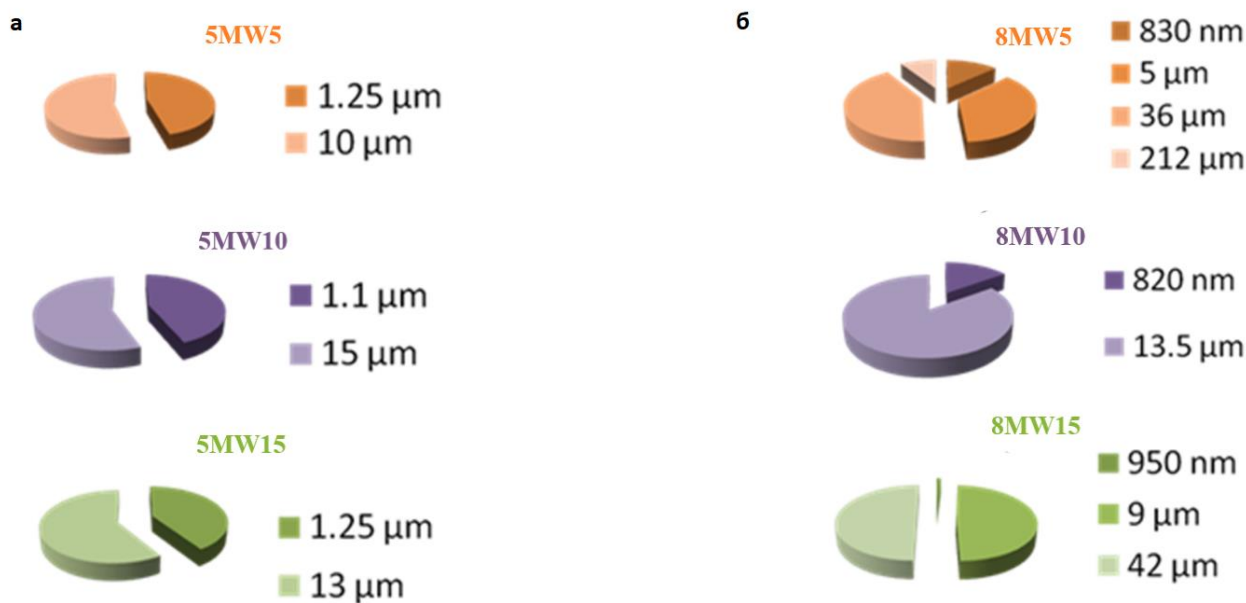
комерцијалним  $MgH_2$ , што може довести до бољих својстава десорпције. Величина честица не прати исти тренд као величина кристалита.



Слика 17. Расподела величине честица по запремини узорка AA,  $WO_3$  и композита припремљених у *SPEX 5100*



Слика 18. Расподела величине честица по запремини узорка AA,  $WO_3$  и композита припремљених у *SPEX 8000M*

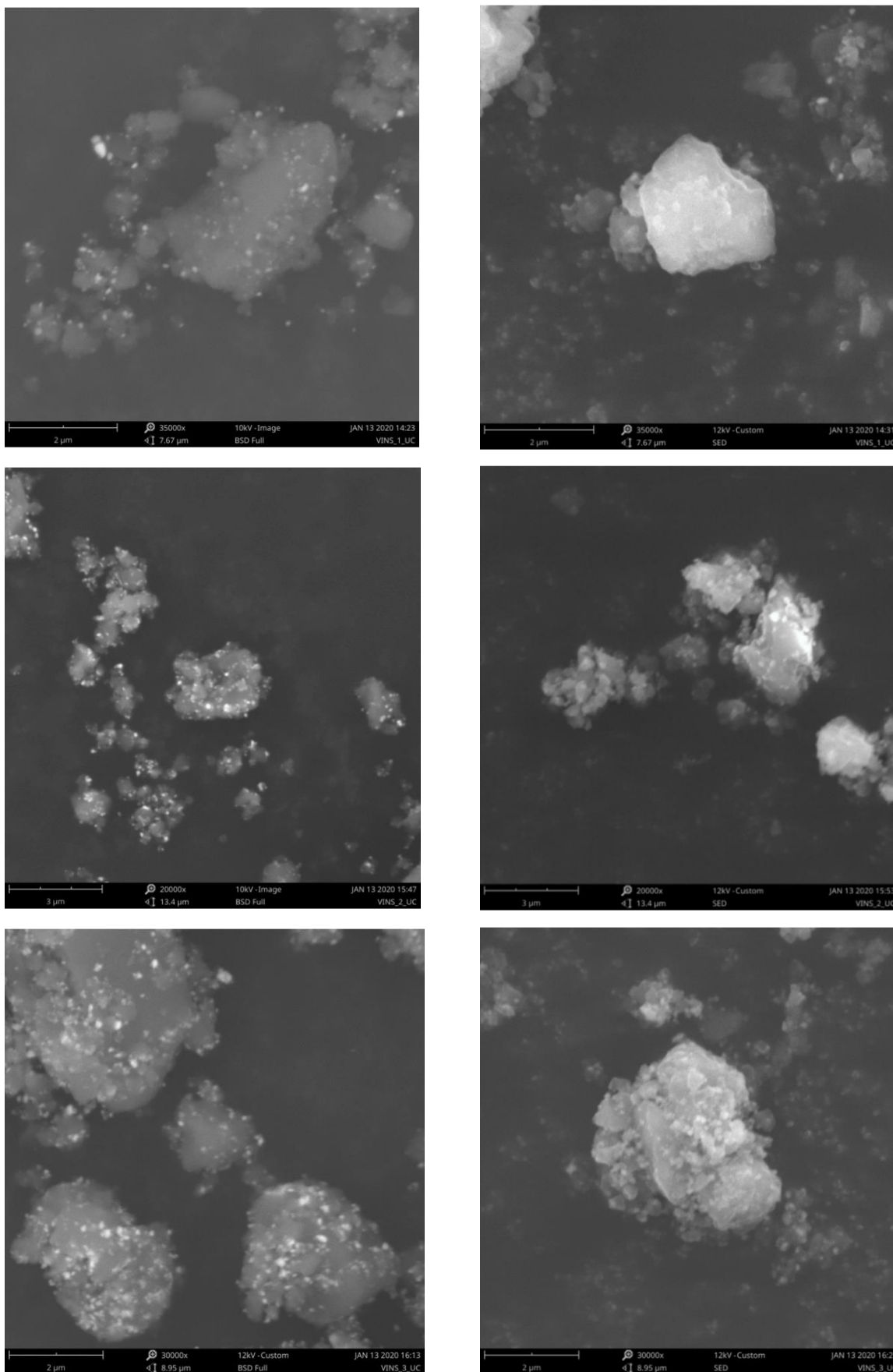


Слика 19. Кружни дијаграм односа величине честица у композитима синтетисаним у *SPEX 5100* (а) и *SPEX 8000M* (б)

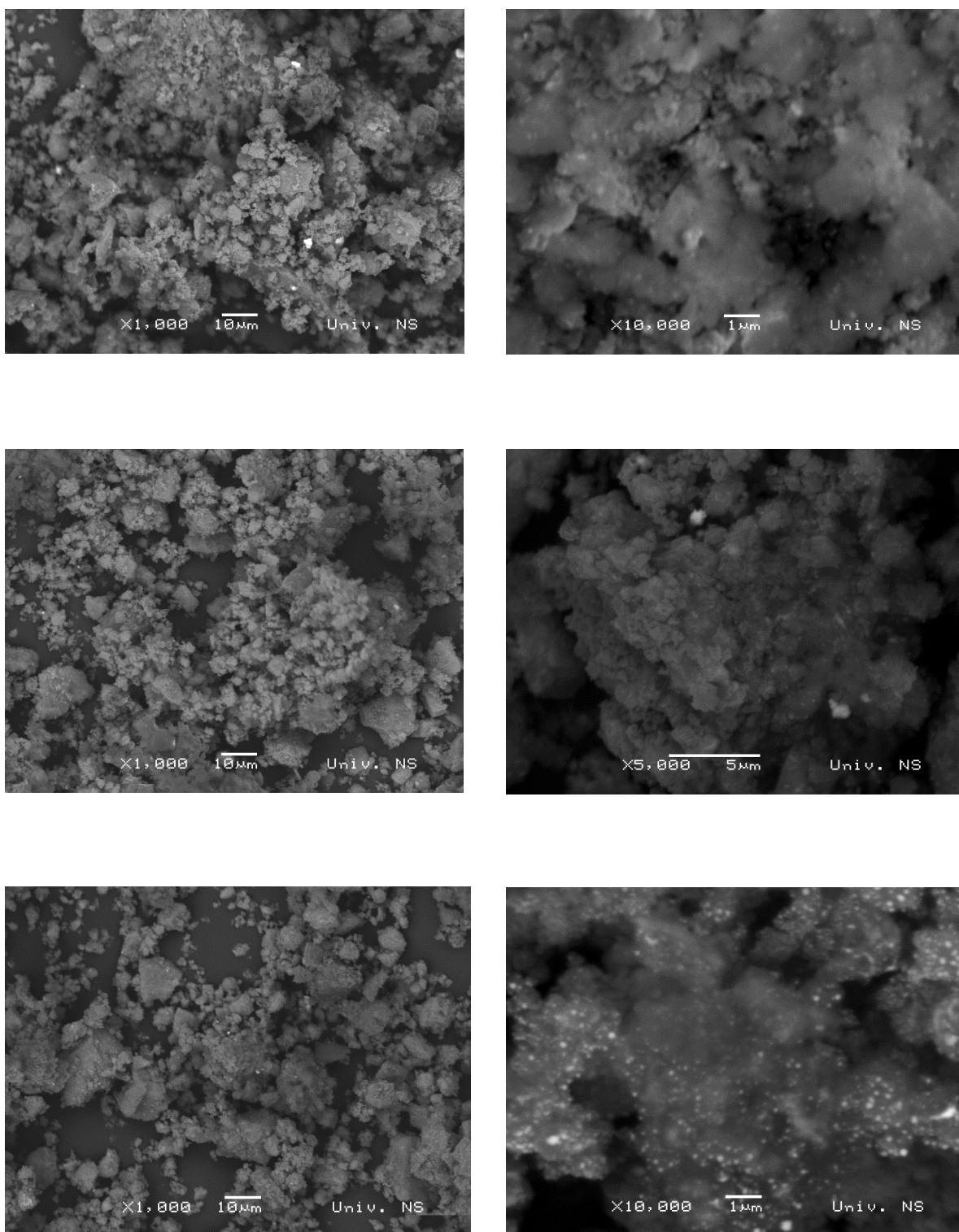
#### 4.1.1.3. SEM анализа композита

Као што је наведено у Експерименталном делу морфолошка анализа серије композита припремљене у *SPEX 5100* млину урађена је на *Phenom P-series* скенирајућем електронском микроскопу. SEM микрографије (BSD, прва колона и SED, друга колона) узорака 5MW5, 5MW10 и 5MW15 приказане су на Слици 20. Након млевења примећује се промена у структури при чему је формирана сунђераста структура са честицама храпаве површине за разлику од комерцијалног  $\text{MgH}_2$  љуспасте структуре и глатких површина [164]. Морфолошка анализа друге серије композита припремљене у *SPEX 8000M* млину урађена је на *JEOL JSM6460LV* микроскопу.

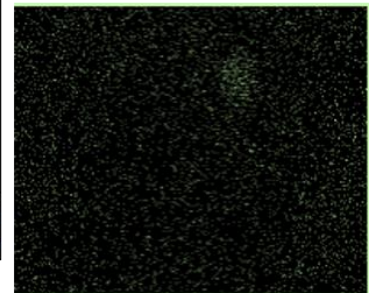
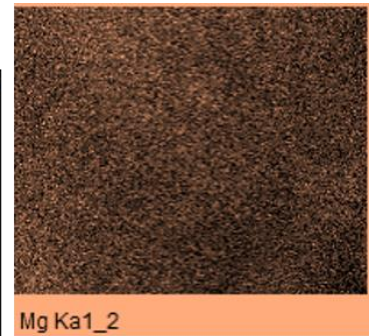
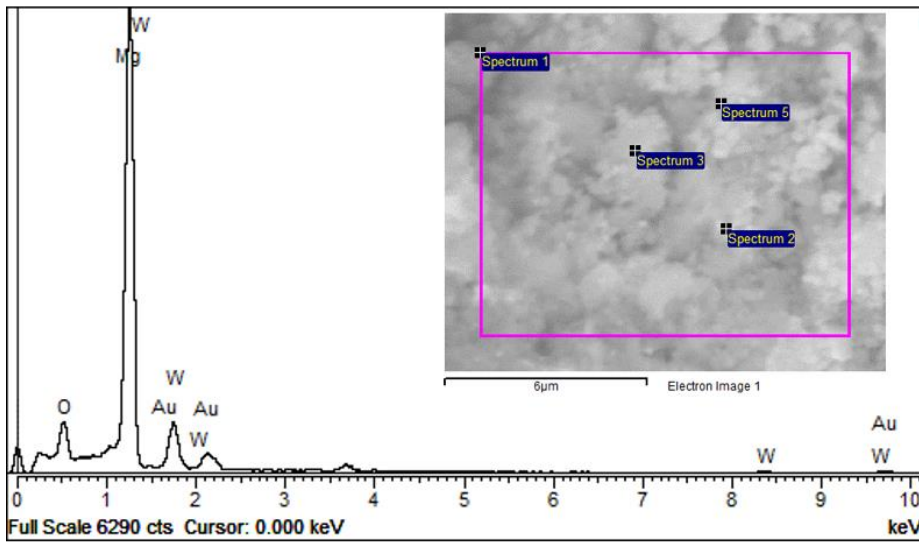
Дакле SEM микрографије композита млевених у оба млина, *SPEX 5100* (Слика 20) и *SPEX 8000M* (Слика 21) показују неправилан облик честица са структуром налик сунђеру. У складу са PSD анализом на микрографијама 5MW серије узорака могу се уочити честице реда величине  $1\ \mu\text{m}$  као и агломерати величине око  $10\ \mu\text{m}$ . Слична је ситуација и када је реч о серији композита 8MW, с тим што је видљиво и присуство већих агломерата. Такође се може видети дистрибуција адитива у матрици  $\text{MgH}_2$  (светле честице). То је зато што је волфрам проводан материјал са већим атомским бројем у поређењу са матриксом, па јаче распршује електроне и самим тим изгледа светлије на слици [165]. Добра дистрибуција адитива је од великог значаја јер може значајно побољшати десорпцију водоника из  $\text{MgH}_2$  [69]. Адитив у облику оксида лакше се хомогено диспергује млевењем [166]. На Сликама 22, 23, 24 и 25 су приказане SEM-EDS микрографије узорака 5MW5, 5MW15, 8MW5 и 8MW15 са хемијским мапама расподеле Mg и W које потврђују хомогену дистрибуцију адитива у основни материјал. Приказане су микрографије композита са додатком 5 и 15 масених % адитива и разлика у количини се може јасно видети. EDS микрографије показују и присуство Au којим су током припреме узорка за SEM анализу напаравани узорци.



**Слика 20.** SEM микрографије (BSD и SED) композита 5MW5 (горе), 5MW10 (средина) и 5MW15 (доле).

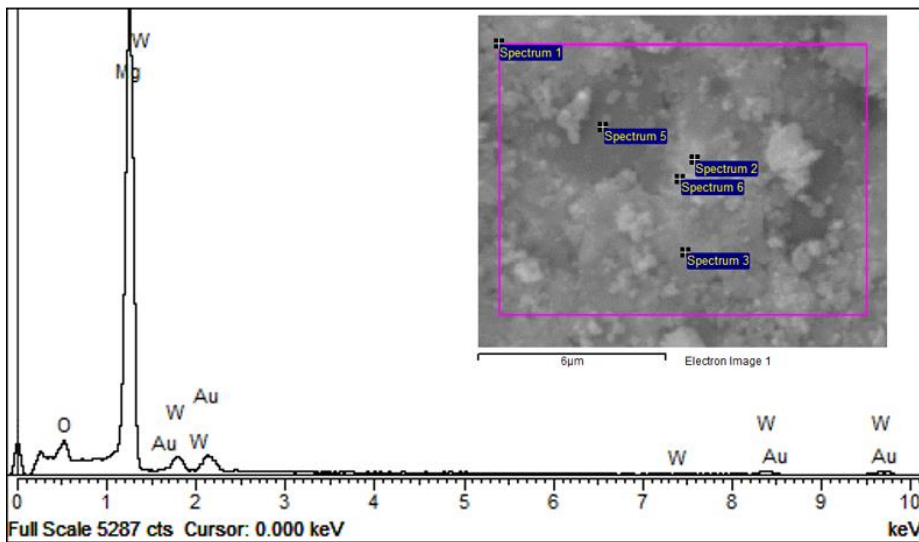


**Слика 21.** SEM микрографије композита 8MW5 (горе), 8MW10 (средина) 8MW15 (доле).

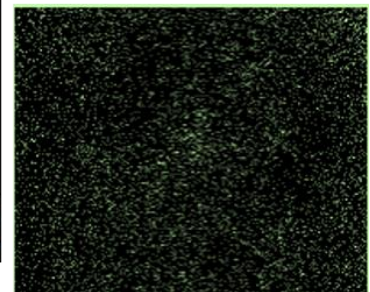


W Ma1

Слика 22. SEM-EDS микрографија узорка 5MW5 са хемијским мапама расподеле Mg и W

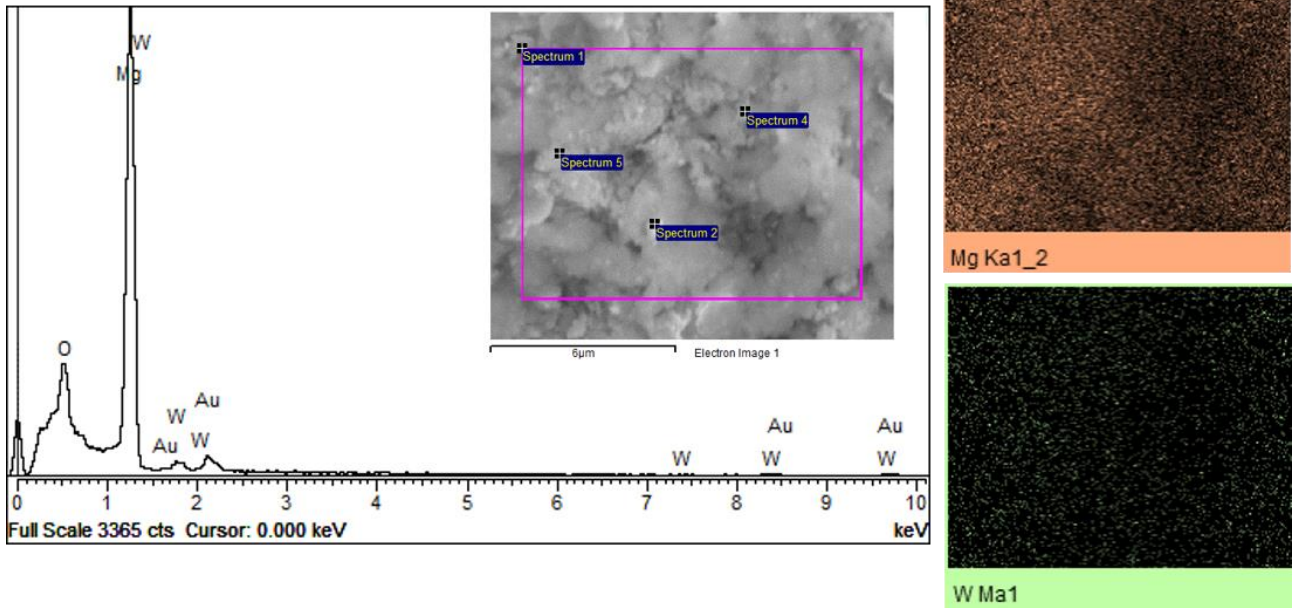


Mg Ka1\_2

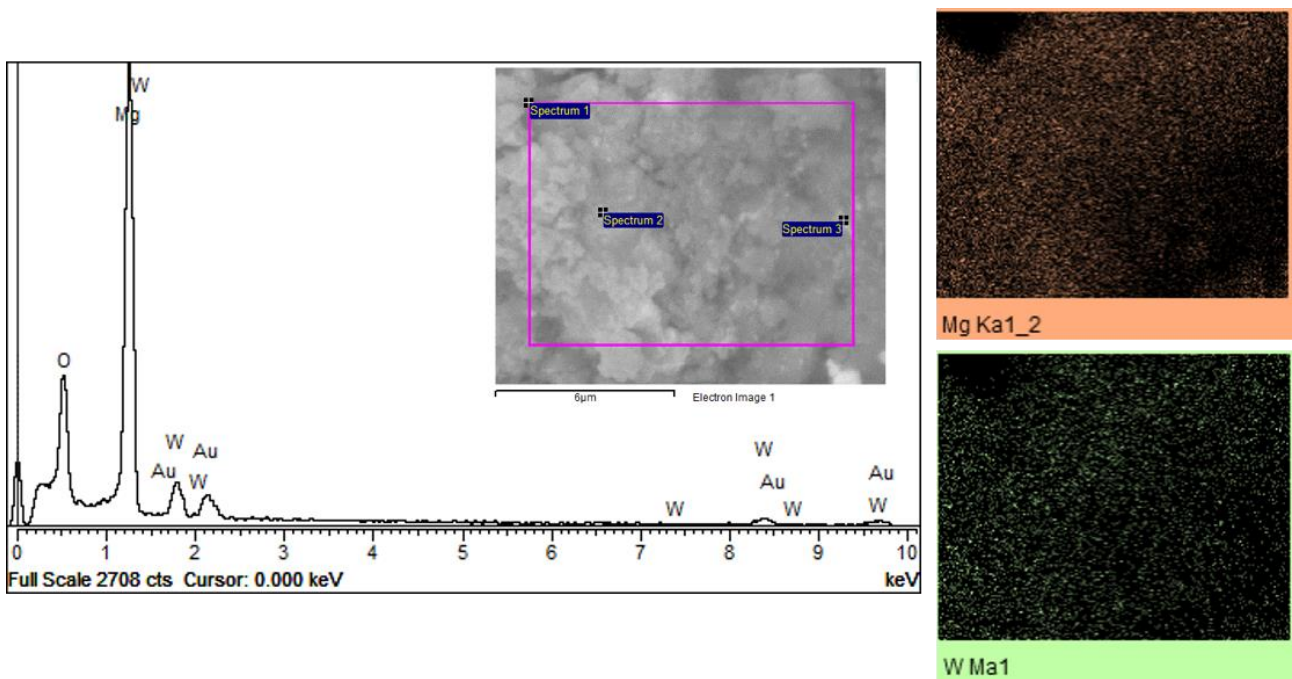


W Ma1

Слика 23. SEM-EDS микрографија узорка 5MW15 са хемијским мапама расподеле Mg и W



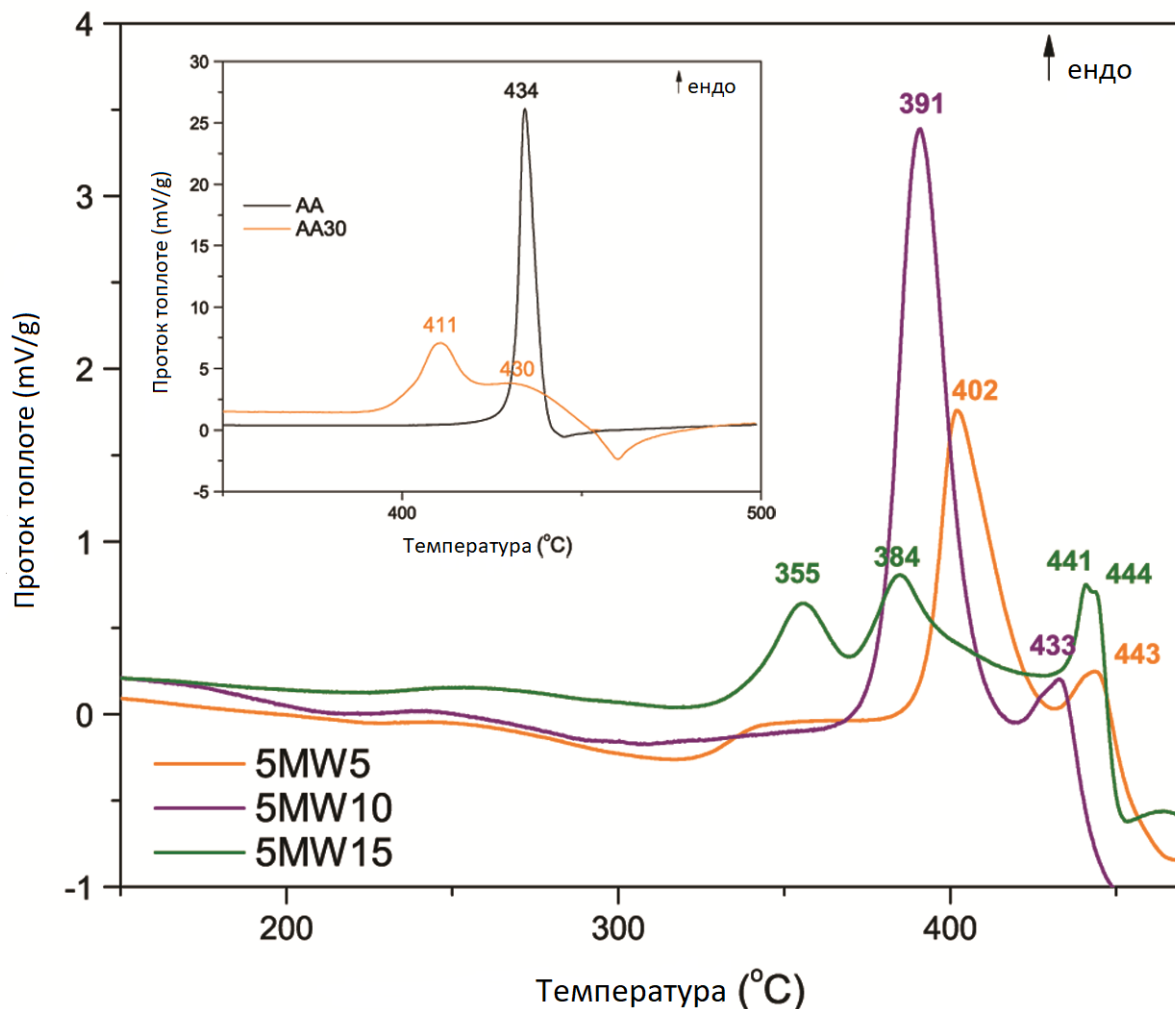
Слика 24. SEM-EDS микрографија узорка 8MW5 са хемијским мапама расподеле Mg и W



Слика 25. SEM-EDS микрографија узорка 8MW15 са хемијским мапама расподеле Mg и W

## 4.1.2. Десорционе особине композита и кинетички параметри

### 4.1.2.1. DSC анализа



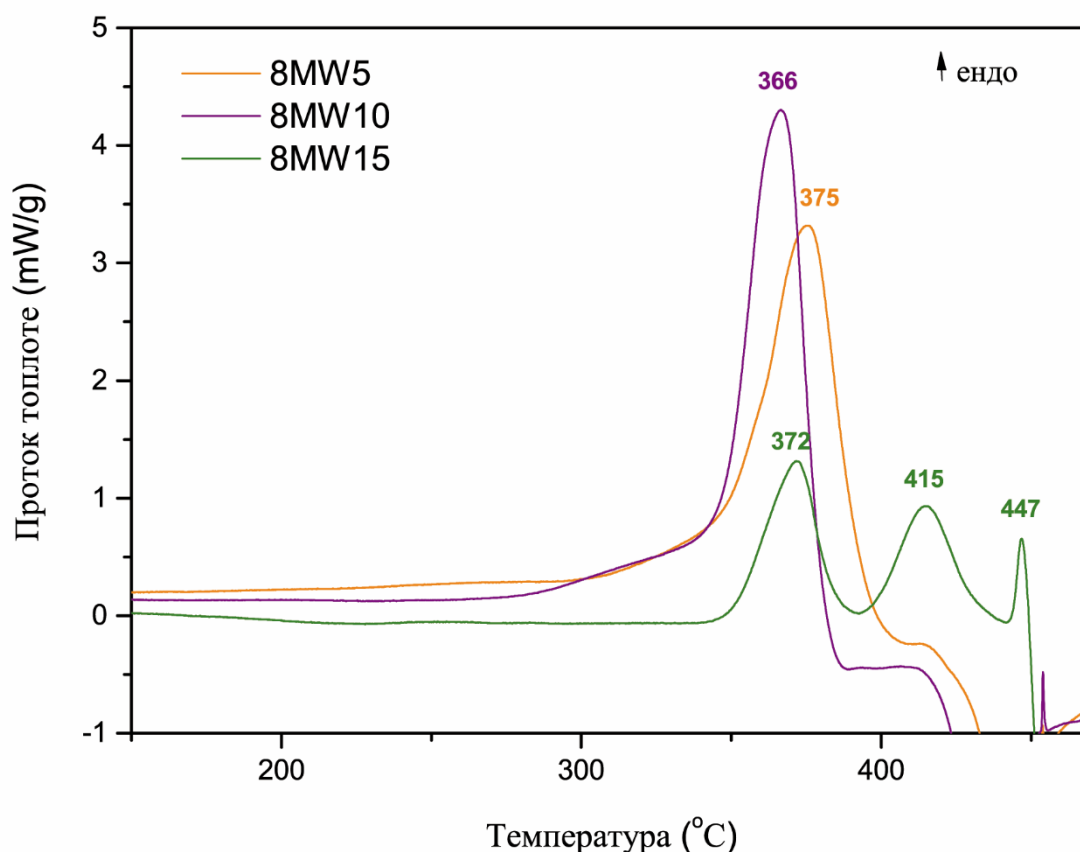
Слика 26. DSC криве композита 5MW5, 5MW10 и 5MW15 припремљених у *SPEX 5100*.  
Инсерт: DSC криве узорка AA и AA30

Да би се боље разумело термално понашање композита, DSC анализа је изведена на комерцијалном узорку AA, AA30 и композитима. На Слици 26 су приказане DSC криве композита синтетисаних у *SPEX 5100*, као и уметнута слика на којој су приказане DSC криве комерцијалног  $MgH_2$  и 30 min млевеног узорка. DSC крива узорка AA показује само један наглашен ендотермни максимум на 434 °C. Средње-температурски максимум који се може појавити на 350 °C услед површински везаних OH група [21,164], није присутан. Није дошло ни до појаве ниско-температурског максимума који се јавља као последица оксидације и излагања узорка атмосфери, а потиче од воде и OH група [21,164]. Узорак AA30 показује два максимума десорпције на 411 °C и 430 °C.

Што се тиче композита синтетисаних у *SPEX 5100* (5MW5 и 5MW10), они показују два ендотермна максимума повезана са десорпцијом водоника: на 402 °C и 443 °C, 391 °C и 433 °C редом (Слика 26). С друге стране, три ендотермна максимума у композиту 5MW15 примећена су на 355, 384 и 441 °C. Пошто је дистрибуција величине честица слична, то се може приписати различитој величини кристалита, односно зрна, количини адитива и присуству  $\gamma$ - $MgH_2$  [166,167]. Ђенари (*Gennari*) сугерише да нискотемпературни DSC

максимум одговара десорпцији водоника из  $\gamma$ -MgH<sub>2</sub> и  $\beta$ -MgH<sub>2</sub>, а високотемпературни максимум десорпцији из  $\beta$ -MgH<sub>2</sub> [166].

DSC резултати за композите синтетисане у *SPEX 8000M* су мало другачији: криве које одговарају узорцима 8MW5 и 8MW10 показују један ендотермни максимум (Слика 27) у нижем температурном опсегу, на 366 и 375 °C, у поређењу са композитима из *SPEX 5100*. Узорак 8MW15 показује три ендотермна максимума на 372, 415 и 447 °C. Почетна температура композита са 5 и 10 масених% WO<sub>3</sub> припремљених у *SPEX 8000M* је смањена за 7 0°C у односу на узорке са истом количином адитива припремљене у *SPEX 5100*. Температуре максимума су наведене у Табели 7 ради бољег разумевања.



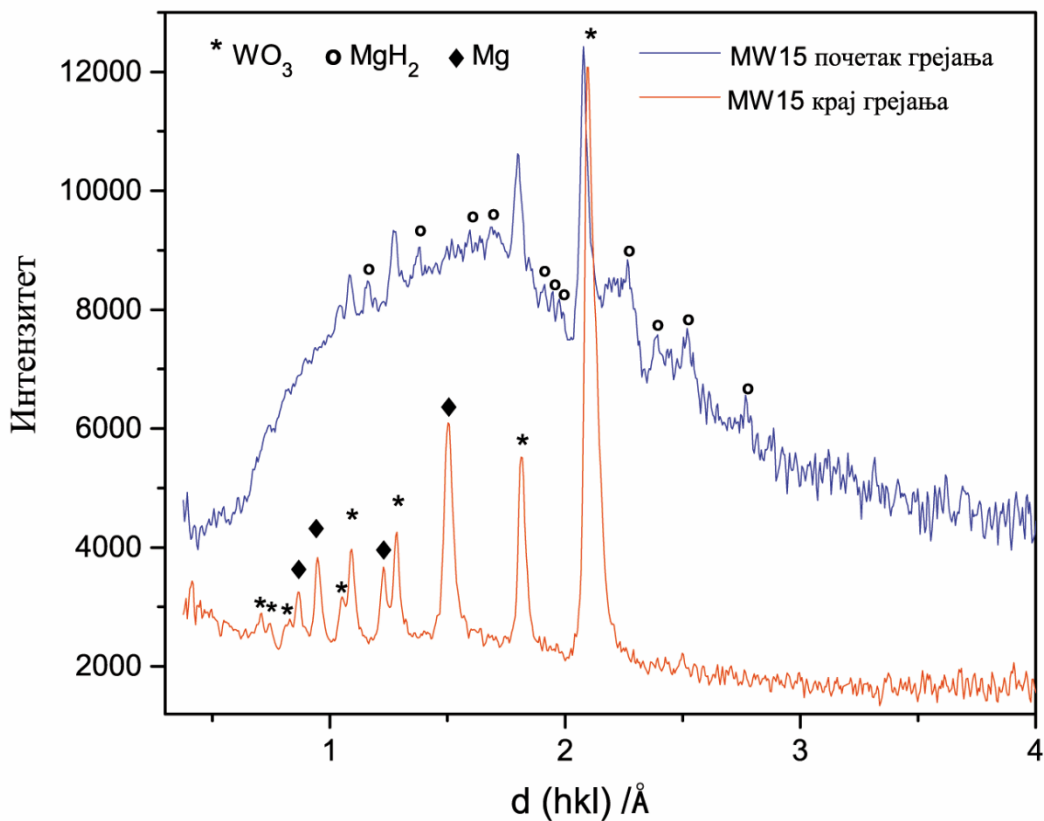
Слика 27. DSC криве композита 8MW5, 8MW10 и 8MW15 припремљених у *SPEX 8000M*.

Табела 7. Температуре десорпције добијене из DSC криве за узорке млевене у *SPEX 5100* и 8000M (подебљано је за узорке млевене у *SPEX 8000M*)

Узорак- SPEX5100/8000M	T <sub>onset</sub> [°C]	Десорпциони максимум 1 [°C]	Десорпциони максимум 2 [°C]	Десорпциони максимум 3 [°C]
AA		434		
AA30		411	430	
MW5	385/310	402/375	443	
MW10	365/295	391/366	433	
MW15	325/346	355/372	384/415	441/447

#### 4.1.2.2. Неутронска дифракција у реалном времену

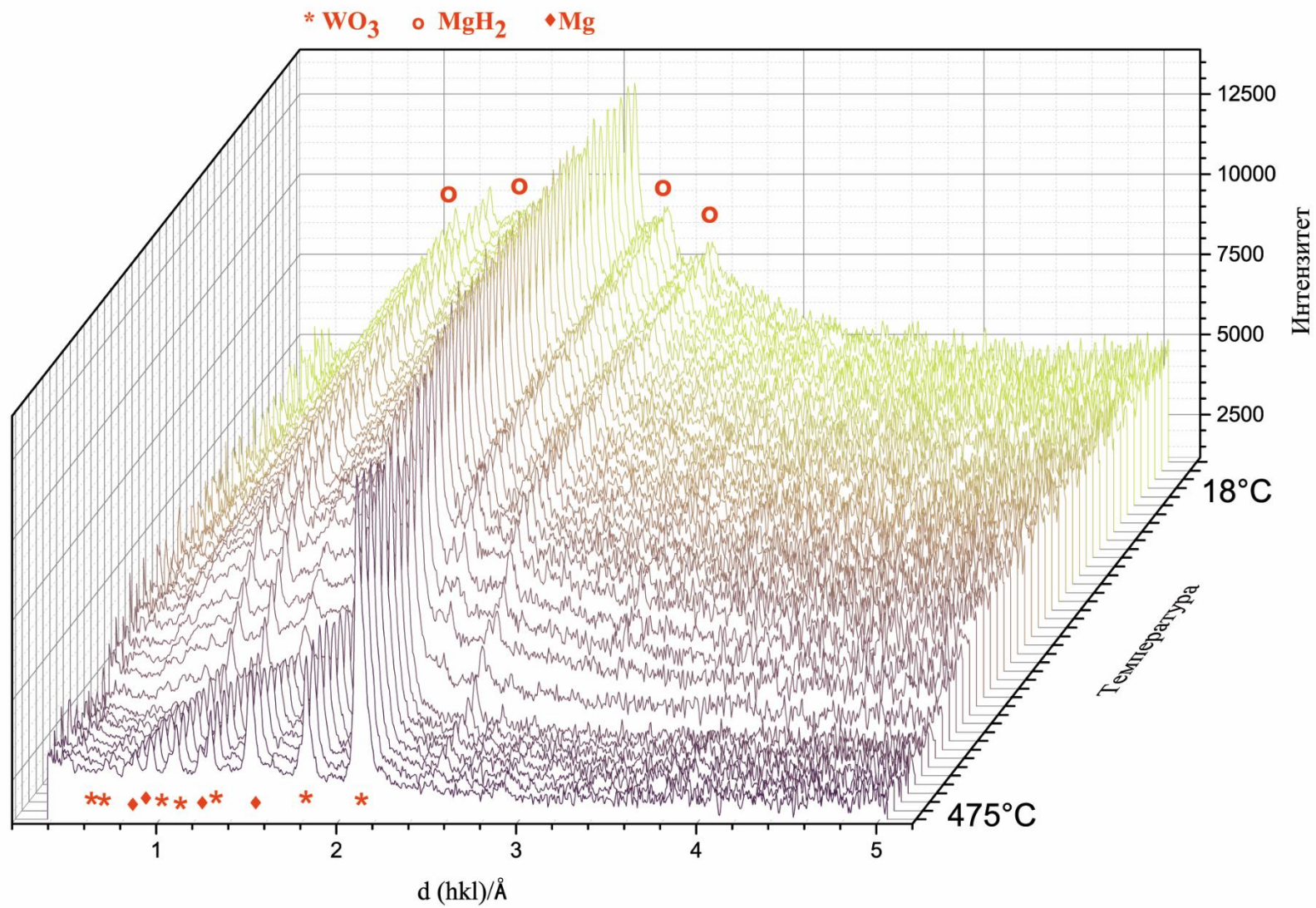
На основу термичке анализе урађене на композитима  $MgH_2-WO_3$ , уочена је специфична тростепена десорпција у случају композита са највећом количином додатог  $WO_3$  (15 масених%). Када су у питању друга два узорка са 5 и 10 масених % додатог  $WO_3$  десорпција се одвија у две фазе што је у складу са подацима из литературе [36,164]. Необичност у случају узорка са три максимума десорпције доводи у сумњу реакциони механизам друга два узорка и не може се правилно објаснити сличним случајевима из литературе. Утицај  $WO_3$  на десорпцију  $H_2$  је очигледно видљив кроз смањење температуре максимума десорпције и већи број максимума, али начин деловања је непознат и нејасан. Како би разјаснили овакво понашање композита, урађена је неутронска дифракција у реалном времену. Циљ је био одговорити на питање да ли  $WO_3$  делује као катализатор и које је међуфаза потенцијалне каталитичке реакције или долази до формирања нове фазе композита као у случају  $VO_2$  [69].



Слика 28. RTND дифрактограми узорка 5MW15 на почетној температури (18°C) и на максималној температури (475°C).

На Слици 28 су издвојени дифрактограми пре почетка грејања и након грејања ради лакшег уочавања одређених максимума. Слика 29 показује промене које се дешавају у узорку током загревања. Приказани су спектри нормирани на упадни спектар. Сваки спектар је збир 10 спектра измерених за 1 минут. На Слици 29, први спектар на врху је на температури од  $T=18^\circ C$ , док је на дну приказан спектар на максималној температури  $T=475^\circ C$ . У горњим спектрима, позадина је висока због некохерентног расејања неутрона на водонику. На Слици 29 се не уочава стварање нове фазе током загревања узорка 5MW15, присутни су максимума који одговарају  $WO_3$ ,  $MgH_2$  и  $Mg$ . Може се уочити декомпозиција  $MgH_2$  током загревања кроз нестајање одговарајућег максимума. Како максимума који одговарају  $WO_3$  фази остају непромењени и након загревања, закључујемо да се ради о катализатору. Присуство  $Mg$  фазе на крају загревања потврђује потпуну десорпцију  $MgH_2$  у инертној атмосфери аргона нема

реакције ни са околином али ни стварања веза са  $WO_3$ . Закључујемо да се десорпција одвија преко  $WO_3$  такозваним механизмом пумпе где се водоник због другачијег афинитета, преко слабих веза испумпава преко  $W$ .



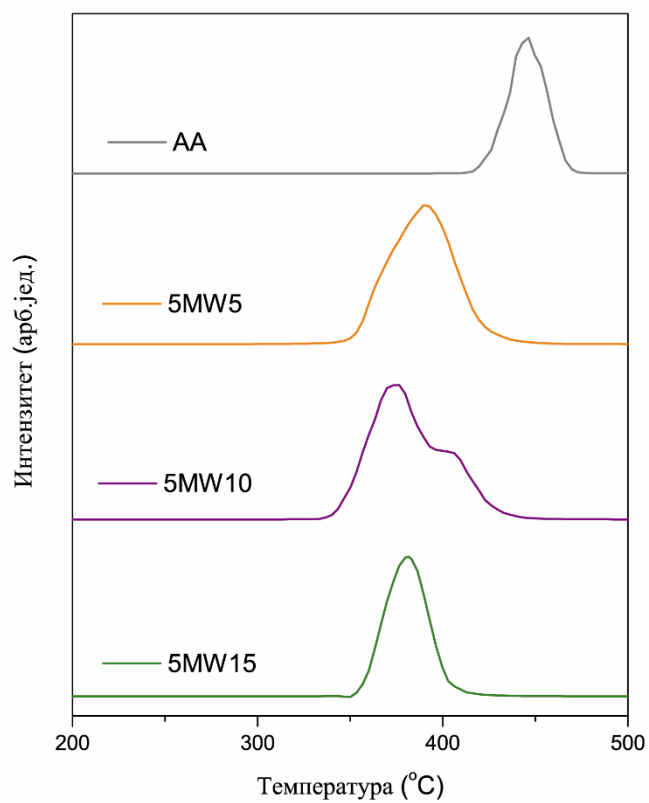
Слика 29. Еволуција дифрактограма узорка 5MW15 током грејања

#### 4.1.2.3. Испитивање десорпционих особина температурски програмираном десорпцијом

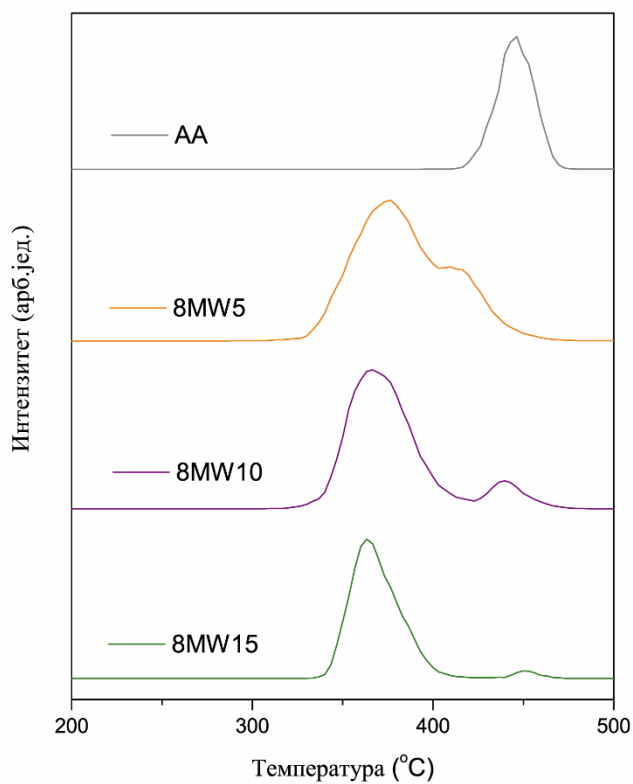
Резултати TPD мерења везаних за десорпцију  $H_2$  приказани су на **Слици 30** за композите млене у оба млина, *SPEX 5100* (а) и *SPEX 8000M* (б). Комерцијални узорак (AA) потпуно ослобађа водоник у једноступеном процесу на  $445\text{ }^\circ\text{C}$ . Може се приметити да додавање  $WO_3$  јасно помера максимуме десорпције на ниже температуре. Код узорка добијених у *SPEX 8000M* (**Слика 31**) приметан је тренд померања десорпционих максимума ка нижим температурама са порастом количине адитива. У случају узорка добијених у *SPEX 5100* (**Слика 30**) то није толико очигледно јер се десорпција водоника одвија у две фазе и максимуми су широки. Два асиметрична десорпциона максимума су видљива за све узорке композита. Овакво понашање указује на постојање различитих механизма ослобађања водоника, и/или различито везаних атома водоника у узорцима (**Слика 30, 31**) [36,164,168]. Са додатком  $WO_3$ , раздвајање фаза десорпције постаје израженије, што је вероватно повезано са низом створених свежих граница зрна, односно интерфејса између  $MgH_2$  и ТМО. Интеракција ослобођеног водоника са  $WO_3$  се такође мора узети у обзир. Максималан број граница се постиже у узорку са 10 масених % додатог  $WO_3$  и даље додавање не побољшава сорпциона својства. Ово важи и за узорке млене у *SPEX 5100*. Даље, услед великог уноса енергије током млевења у *SPEX 5100* јављају се максимуми који се могу приписати агрегацији узорка, а које није могуће прецизно идентификовати.

Утицај различитих услова млевења на TPD максимуме може се тврдити с обзиром на чињеницу да у узорцима млевеним у *SPEX 5100* максимуми нису добро раздвојени, док код *SPEX 8000M* постоји јасан почетак и за високотемпературне (ВТ) и нискотемпературне (НТ) максимуме. Постојање вишеструких максимума у TPD спектрима може бити повезано и са различитим величинама честица и са присуством гама фазе [99,167,169]. Као што је приказано у **Табели 8**, НТ максимум је доминантан за све композите и налази се на око  $370\text{ }^\circ\text{C}$  без обзира на унос енергије приликом млевења или количину додатих оксида. Објашњење оваквих резултата лежи у самој методи мерења. Код TPD методе десорпција се дешава у вакууму и на задатим температурама (од собне до  $500\text{ }^\circ\text{C}$ ), те је механизам потпуно другачији него код DSC методе и вучна сила значајно доприноси начину десорпције па самим тим утиче и на изглед максимума и температуру десорпције.

Процес десорпције  $H_2$  из композита анализиран је прилагођавањем експерименталних података коришћењем различитих кинетичких модела [133,170]. Кинетика реакције може се описати помоћу  $[-\ln(1-\theta)]/n=kt$  једначине где је  $n$  параметар који зависи од механизма нуклеације и раста. Анализа TPD кривих показује да је десорпција  $H_2$  из композита  $MgH_2-WO_3$  контролисана механизмима нуклеације и раста са Аврами параметром  $n=4$  у опсегу  $\theta$  од 0,2 до 0,8 (**Слика 32**). Иако је десорпција из чистог  $MgH_2$  вођена истим механизмом, вредност Аврами параметра је 3. Упоредивањем привидних енергија активације  $E_a$  за комерцијални  $MgH_2$  и композитне узорке, очигледно је да додавање  $WO_3$  даје бољу кинетику десорпције. Добијене привидне енергије активације су сличне онима које се налазе у литератури (**Табела 9**).



**Слика 30.** TPD криве AA узорка и серије композита припремљене у *SPEX 5100*

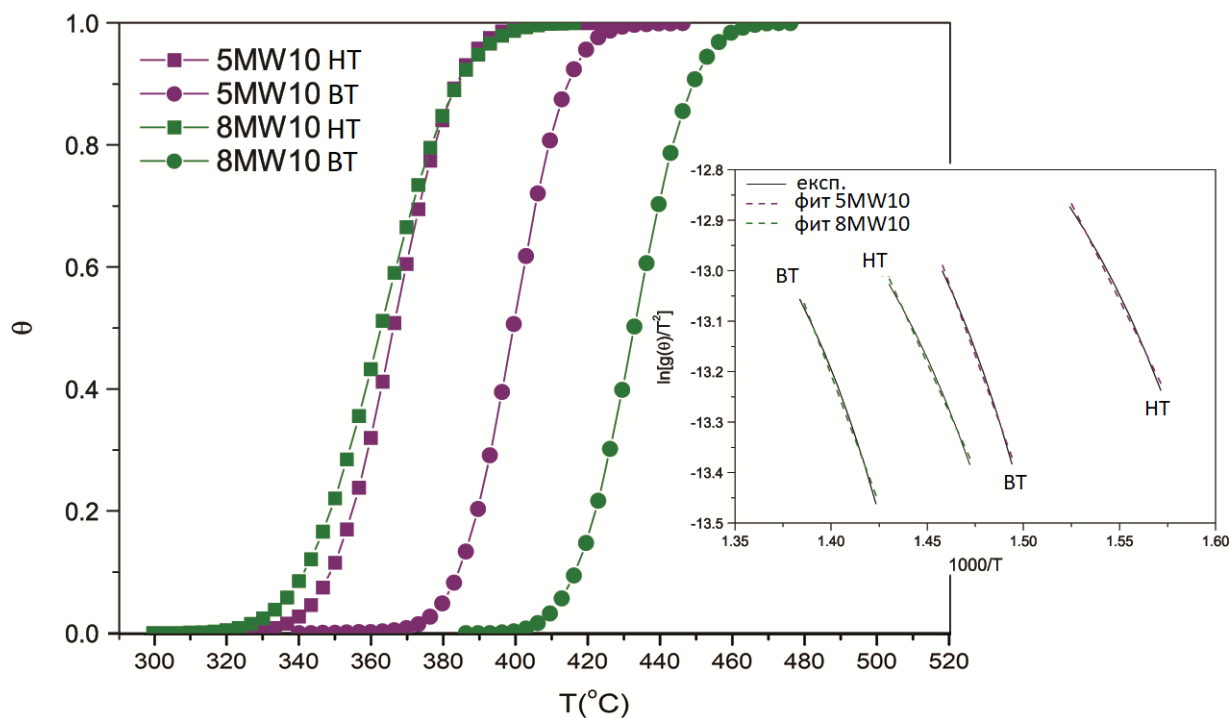


**Слика 31.** TPD криве узорка AA и серије композита припремљене у *SPEX 8000M*

**Табела 8.** Температура десорпције  $H_2$  добијена из TPD мерења за све  $MgH_2-WO_3$  композите

Узорак	Температура (BT) [°C]	$E_{aBT}$ [kJ/mol]	Температура (HT) [°C]	$E_{aHT}$ [kJ/mol]
AA	445	146*		
5MW5	389	66		
5MW10	406	88	373	64
5MW15	387	142	373	125
8MW5	416	71	373	43
8MW10	439	85	370	49
8MW15	454	195	363	66

\* Привидна енергија активације добијена од максимума који одговара комерцијалном  $MgH_2$  је 146 кЈ/мол и у складу је са литературним вредностима које могу да варирају од 120 до 160 кЈ/мол [52,63,64].



**Слика 32.** Зависност реакционе фракције ( $\theta$ ) од температуре ( $T$ ) која одговара декомпозицији  $MgH_2$ , добијена интеграцијом десорпционих максимума који припадају узорцима 5MW10 и 8MW10; Инсерт: експериментални подаци и најбоље уклапање добијено за модел нуклеације  $g(\theta)=[-\ln(1-\theta)]^{1/n}$

**Табела 9.** Привидна енергија активације различитих композита из литературе

Литература	Композит	Време млевења	$E_a$ [ kJ/mol H <sub>2</sub> ]
[82]	MgH <sub>2</sub> -Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	20h	62
[91]	MgH <sub>2</sub> -Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20h	84
[171]	MgH <sub>2</sub> -MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	30min	64
[172]	MgH <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	20h	72
[91]	MgH <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	20h	94
[99]	MgH <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub>	10h	60
[69]	MgH <sub>2</sub> -VO <sub>2</sub>	2h	65
<b>ова дисертација</b>	5MW5	30min	66
<b>ова дисертација</b>	8MW5	30min	71

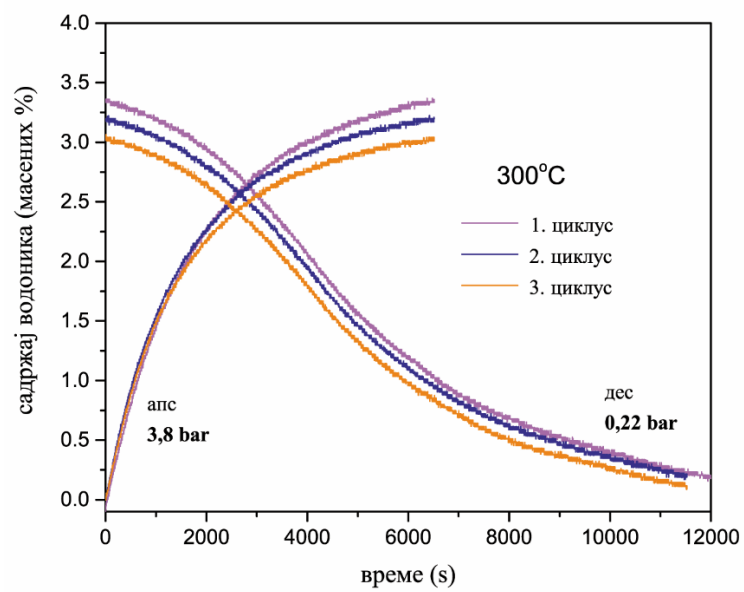
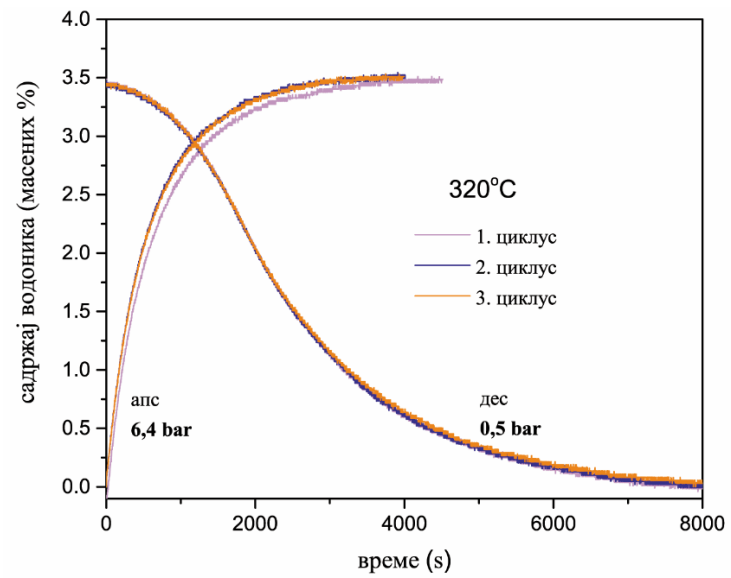
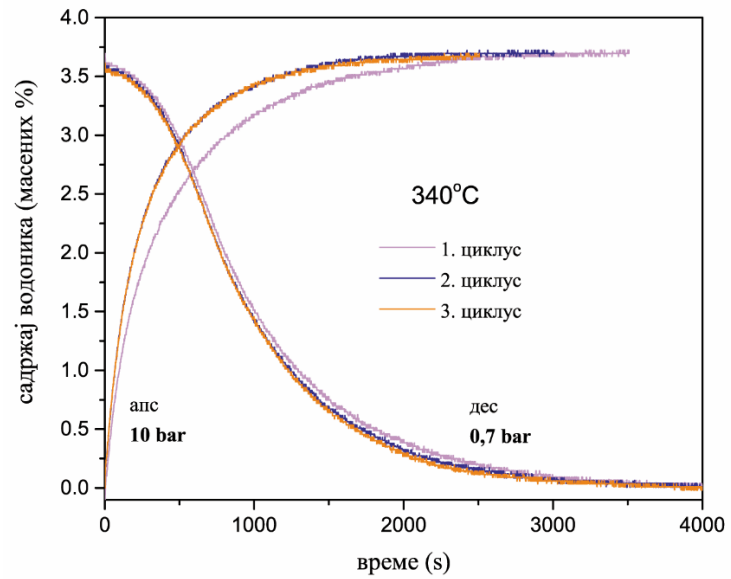
Поменуто је да додаток оксида прелазних метала може помоћи у дисоцијацији/рекомбинацији водоника на површини магнезијума и побољшати сорпцију H у магнезијум [79,82,173,174]. Заправо, WO<sub>3</sub> представља ефикасан агенс за контролу процеса који ствара дефекте кристалне решетке, утиче на дисторзију решетке, повећање специфичне површине, повећање густине активних сорпционих места и смањење ефективне дужине дифузије за сорпцију (смањењем просечне удаљености између честица) [69,175]. Анализа облика TPD спектра доводи до неколико додатних закључака. Асиметрија максимума је повезана са уочљивом површинском хетерогеношћу, тако да варирају привидне енергије активације за десорпцију (Табела 8). Ре-адсорпција се такође мора узети у обзир током целог процеса, пошто је површина прекривена врстама које су претходно десорбоване.

#### 4.1.2.4. Сорпција водоника на композитима $MgH_2-WO_3$ у циклусима

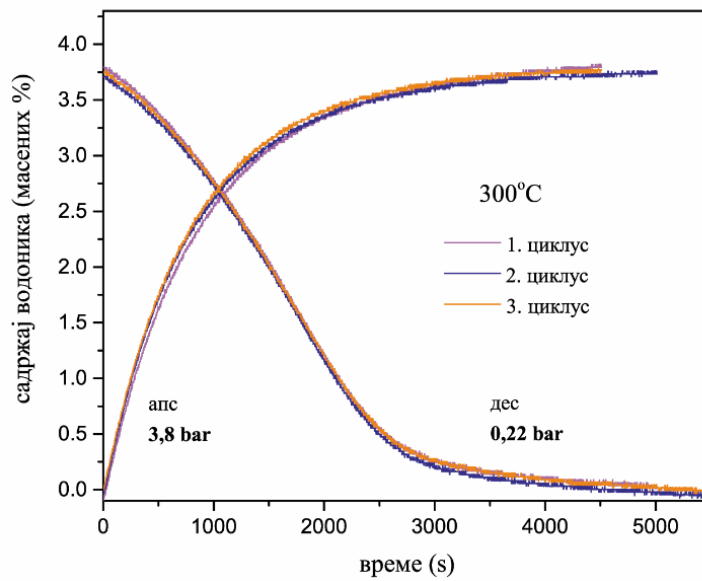
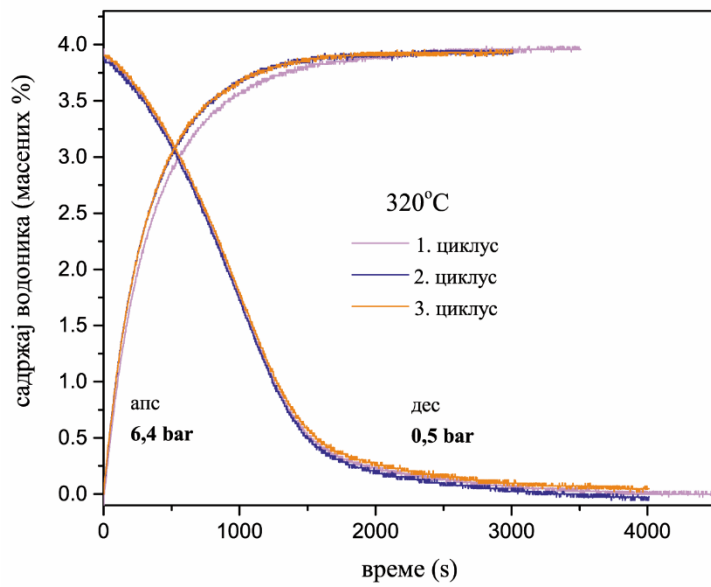
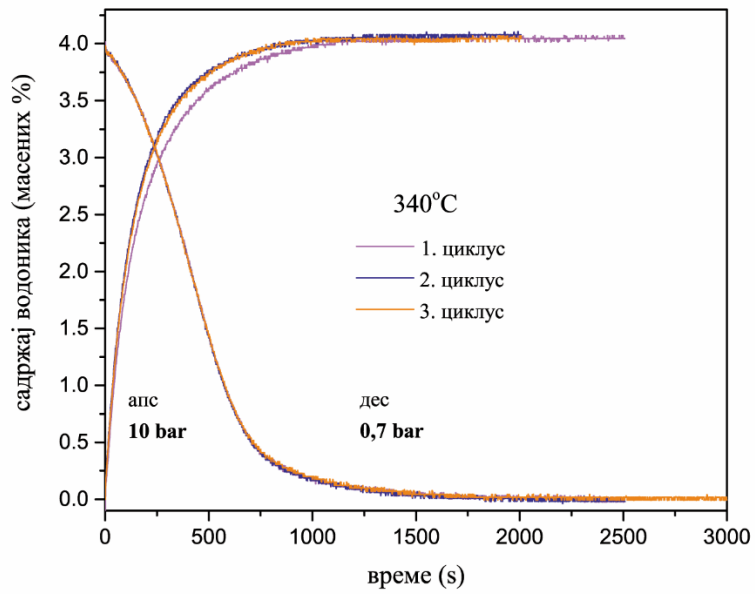
Сорпција водоника на композитима је изведена у циклусима волуметријском Сивертовом методом анализе при изотермалним условима на HERA C2-3000 инструменту. Десорпција и апсорпција водоника је вршена на температурама од 300, 320 и 340 °C, у три циклуса на свакој температури. Вредности притисака на којима је вршена десорпција и апсорпција узорка (0,2-0,7 bar и 3,8-10 bar) одређене су помоћу Рудманових формула како би се одржала константна вучна сила [176].

У раду Милошевић и сарадника [69] је показано да узорак комерцијалног  $MgH_2$  десорбује 6,9 масених % водоника на температури од 380 °C и притиску од 18 bar. С обзиром да се ради о узорку комерцијалног  $MgH_2$  коришћеног за синтезу композита у овој тези, није поново вршено циклирање истог узорка. Пре циклирања на поменутим температурама сви узорци су прошли кроз један циклус активације тј. „разраде“ материјала на температури од 380 °C. Метална површина је прекривена слојем оксида који се понаша као баријера за водоник коју је потребно савладати, како би започела хидрогенизација метала. Време које је потребно водоник да прође кроз оксидни филм се у литератури назива време инкубације [177]. Због тога се први третман хидрогенизацијом обично изводи на високој температури и притиску да би се олакшао продор водоника кроз оксидни слој. Већ је наведено да метастабилна  $\gamma$ - $MgH_2$  фаза која се јавља у узорцима након млевења утиче на температуру десорпције водоника, али њене ефекте треба занемарити с обзиром да се већ након првог циклуса враћа у стабилну  $\beta$  фазу. Након првог циклуса долази и до стабилизације система, те у даљим циклусима нема утицаја дефеката и ваканција на сорпционе особине. Из тог разлога вршена је активација композита како би се отклонили фактори који не дају прави увид у десорпциона својства система. Сlike сорпционих кривих активације на 380 °C дате су у Прилогу А.

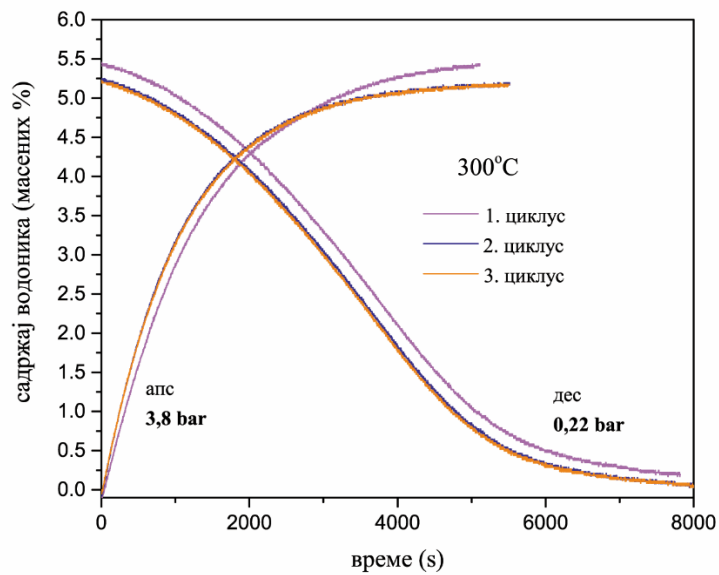
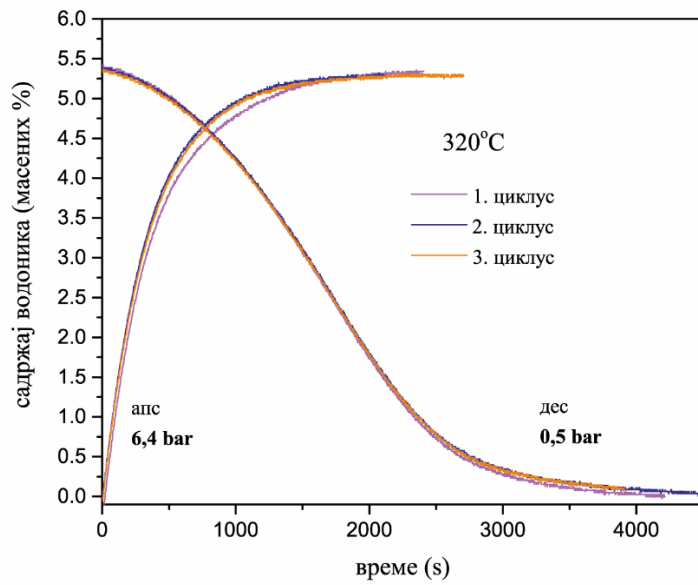
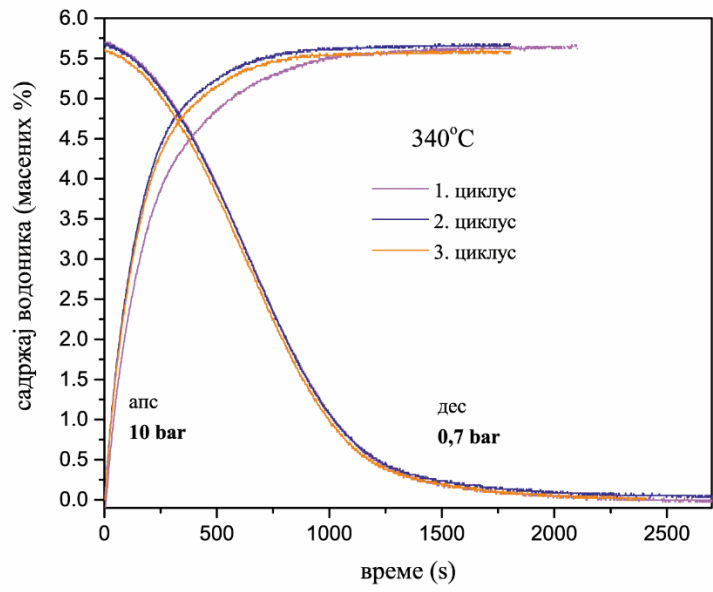
На **Сликама 33, 34, 35 и 36** приказане су сорпционе криве узорака 5MW5, 5MW15, 8MW5 и 8MW15. Приказане су десорпционе и апсорпционе криве на 300, 320 и 340 °C. Притисци на којима је вршена десорпција и апсорпција могу се видети на сликама, за сваку вредност температуре. Код композита са 15 масених %  $WO_3$  тј. са већом количином катализатора, примећује се бржа кинетика десорпције водоника, али и мањи капацитет за складиштење водоника. Узорак 8MW15 на 340 °C десорбује 4,8 масених % водоника за 800 s, док узорак 8MW5 десорбује 5,6 масених процената % водоника за 2000 s на истој температури. Узорку 5MW15 је потребно 1500 s за десорпцију 3,9 масених % водоника, док је узорку 5MW5 потребно дупло више времена за десорпцију сличне количине водоника. Очекивало би се и да је капацитет за складиштење водоника узорка 5MW15 мањи од капацитета узорка који садржи 5 масених %  $WO_3$  (5MW5), али то није случај. Разлог за то може бити постојање већег броја десорпционих центара у узорку са већом количином додатог адитива који омогућавају ослобађање веће количине водоника. Картер (*Carter*) [178] је објаснио да дефекти кристалне решетке и ваканције делују као замке за водоник. У складу са тим може се десити да је одређена количина водоника остала заробљена у узорку 5MW5 који из тог разлога показује нешто нижи капацитет складиштења у односу на узорак 5MW15. Гледајући сорпционе криве сваког од композита, са смањењем температуре десорпције, примећује се спорија кинетика десорпције а тако и нижи капацитет складиштења водоника. На **Слици 37** су приказани хистограми десорбоване количине водоника на одређеним температурама за поменуте композите.



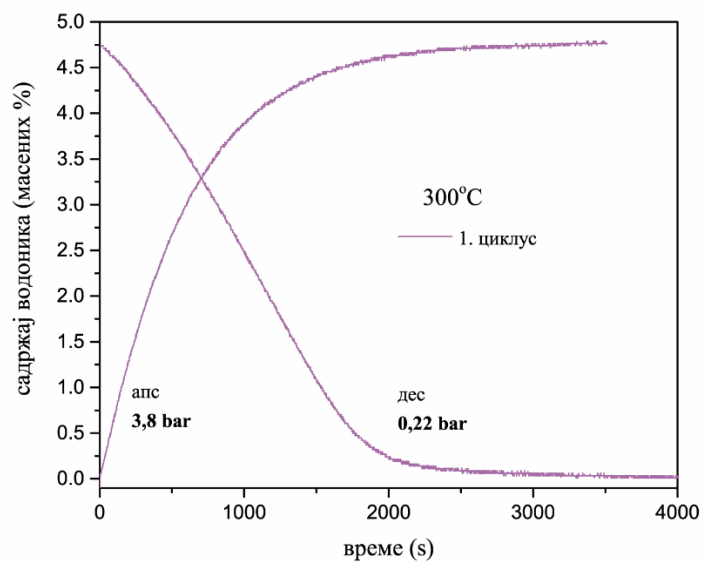
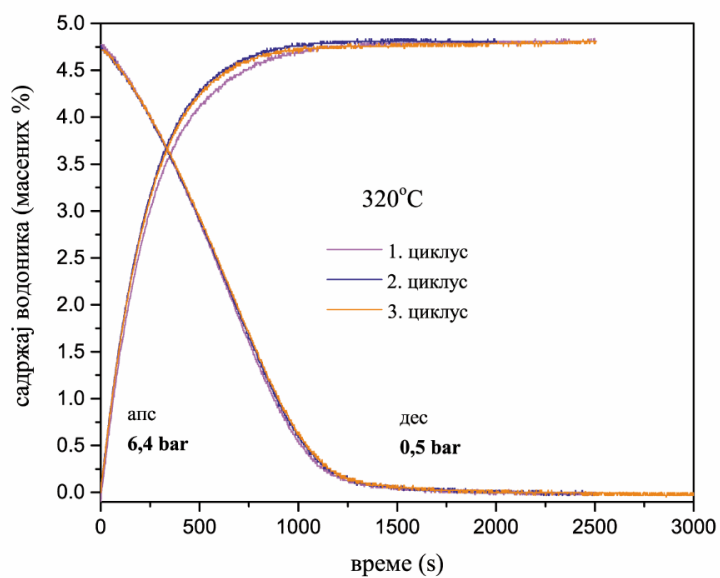
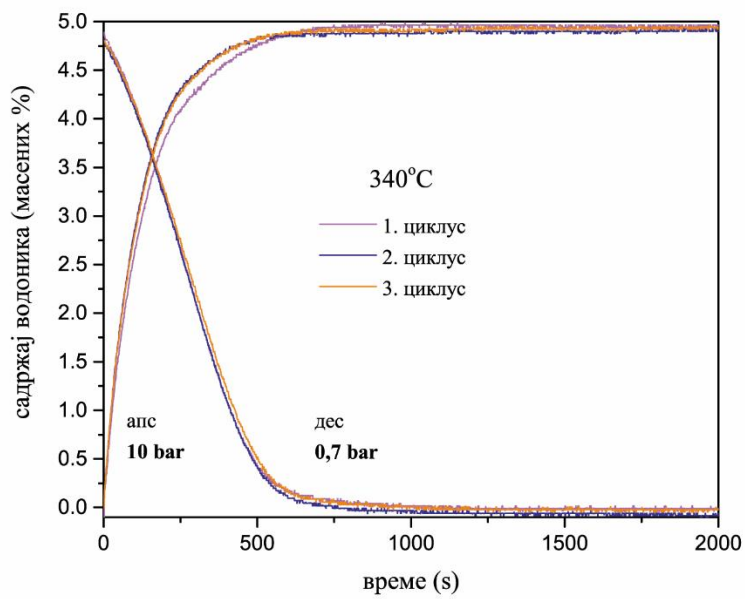
Слика 33. Сорпционе криве узорка 5MW5 на 340, 320 и 300°C



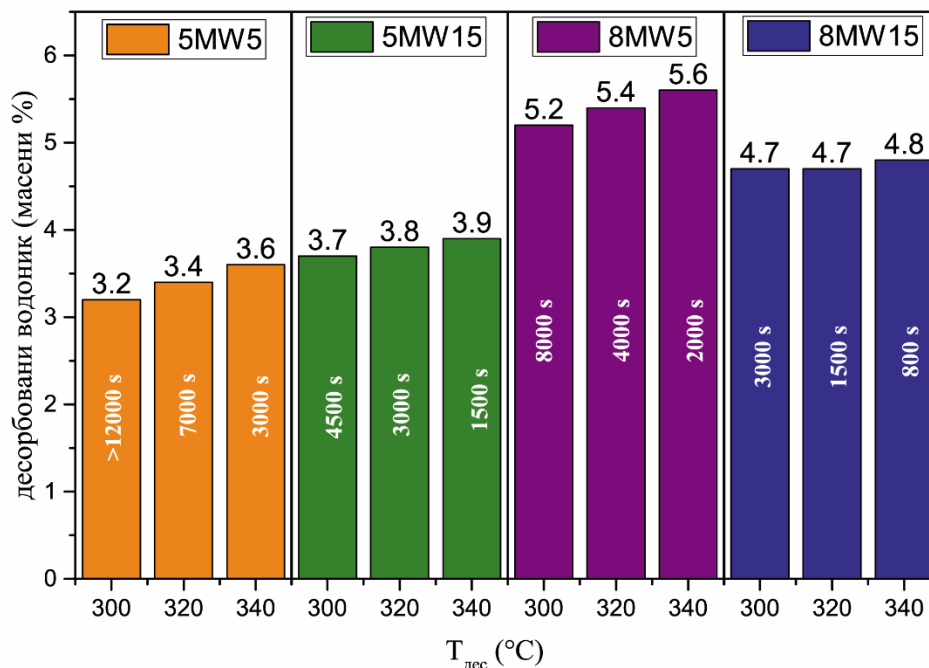
Слика 34. Сорпционе криве узорка 5MW15 на 340, 320 и 300 °C



Слика 35. Сорпционе криве узорка 8MW5 на 340, 320 и 300 °C



Слика 36. Сорпционе криве узорка 8MW15 на 340, 320 и 300 °C

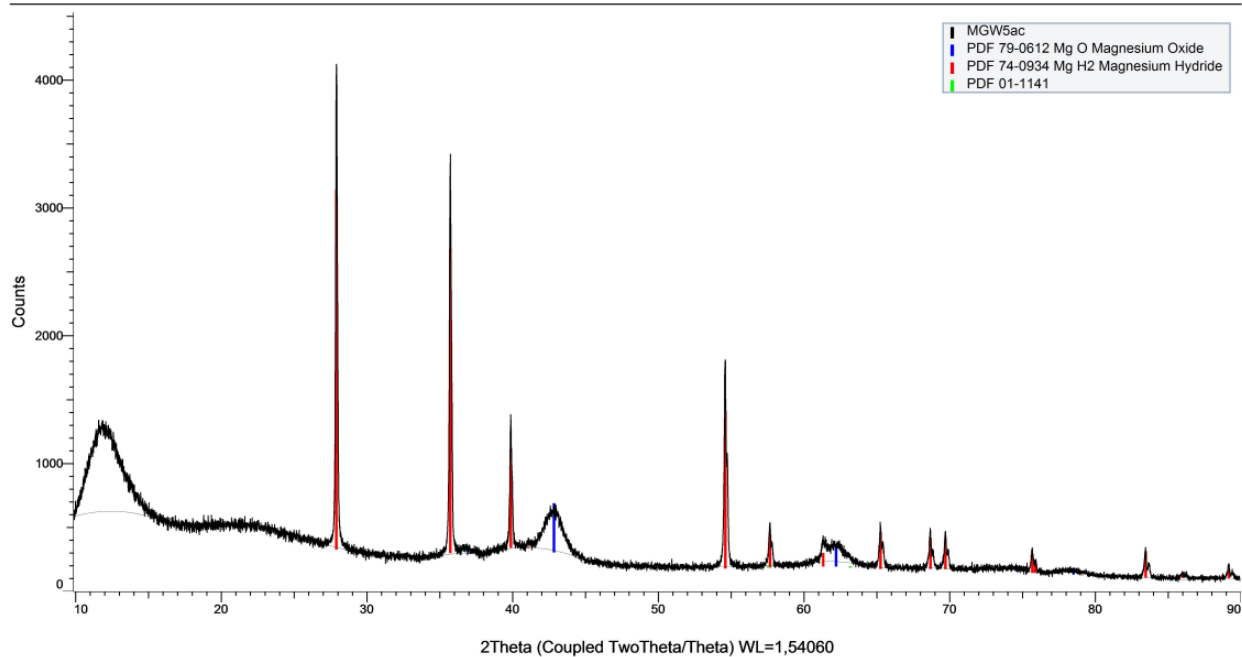


Слика 37. Хистограми десорбованог водоника узорака 5MW5, 5MW15, 8MW5 и 8MW15

Након циклирања композита урађена је микроструктурна и морфолошка анализа у циљу бољег разумевања система. На Слици 38 и 39 приказани су дифрактограми узорака након циклирања, 5MW5ас и 8MW5ас. Присутне су рефлексије које одговарају  $\beta$ -MgH<sub>2</sub>, MgO и Mg. Одсуство  $\gamma$ -MgH<sub>2</sub> је очекивано с обзиром да већ након првог циклуса циклирања прелази у  $\beta$ -MgH<sub>2</sub>. Присуство WO<sub>3</sub> није уочљиво у дифрактограмима оба узорка, а разлози за то могу бити мала количина ове фазе или немогућност детекције услед аморфизације. Рефлексије чистог Mg нису реткост у циклираним MgH<sub>2</sub> праховима, а њихово присуство потиче из неизреагованог Mg током сорпције водоника и/или из Mg који је био присутан у облику нечистоћа у комерцијалном праху. Оштри и уски максимуми који одговарају фази  $\beta$ -MgH<sub>2</sub> сугеришу да је дошло до повећања величине кристалита након циклирања [60,179]. Након циклирања честице праха губе наноструктурираност јер више не садрже кристалите  $\beta$ -MgH<sub>2</sub> нанометарских величина. Током фазе десорпције,  $\beta$ -MgH<sub>2</sub> је већ субмикроструктуралан, а не нанокристалан [179]. Узрок пораста величине кристалита MgH<sub>2</sub> може бити и због високе температуре активације или хидрогенизације (380 °C) [179].

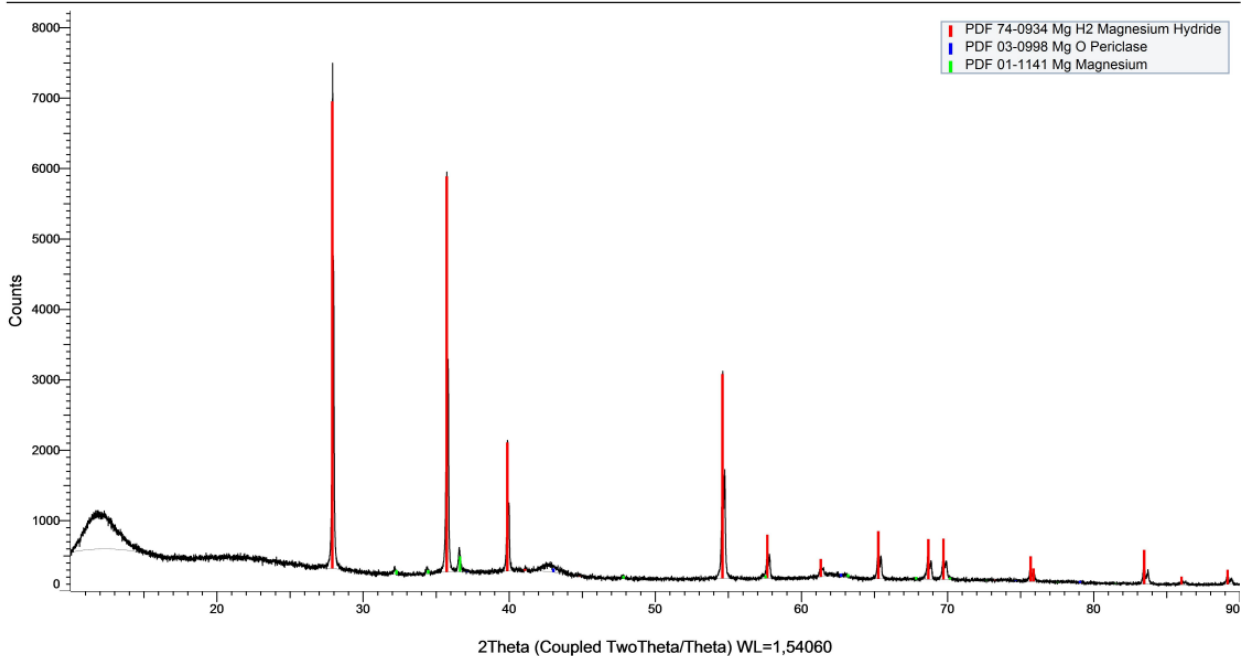
SEM-EDS микрографије узорака након циклирања, 5MW5ас и 8MW5ас, дате су на Сликама 40 и 41. Хемијске мапе расподеле Mg и W показују равномерну дистрибуцију адитива у MgH<sub>2</sub> и након циклирања. Иако нема значајнијих промена у величини честица, примећује се израженија агломерација и сунђераста структура.

(Coupled TwoTheta/Theta)

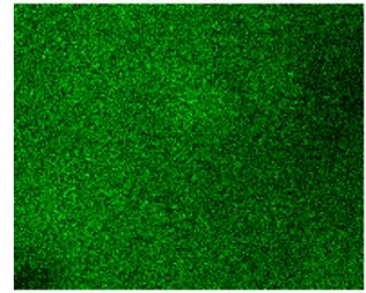
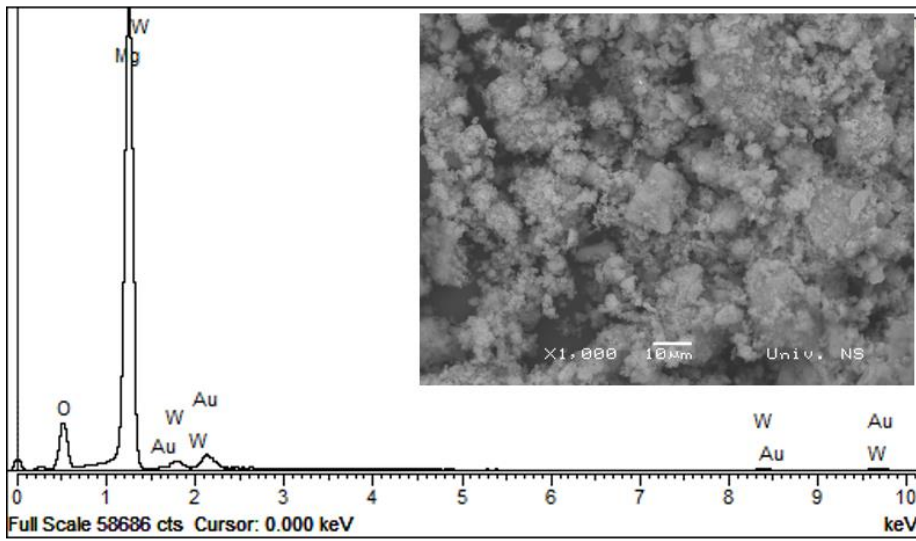


Слика 38. Дифрактограм узорака 5MW5ac

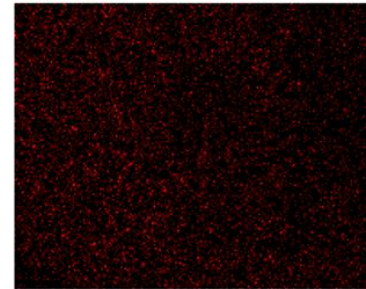
(Coupled TwoTheta/Theta)



Слика 39. Дифрактограм узорака 8MW5ac

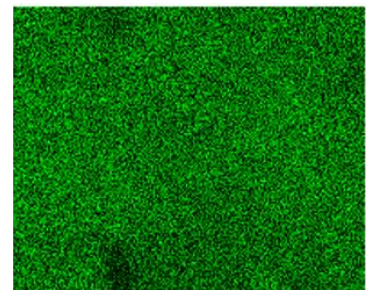
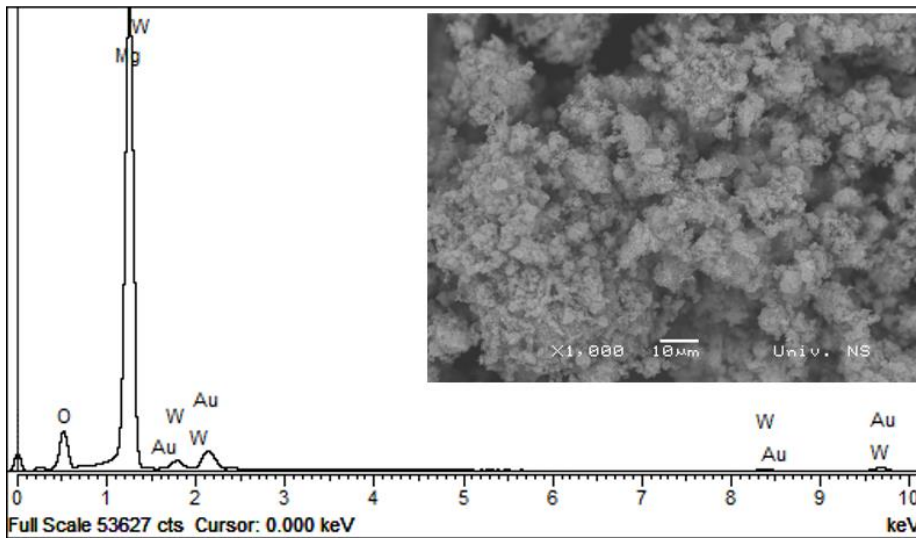


Mg Ka1\_2

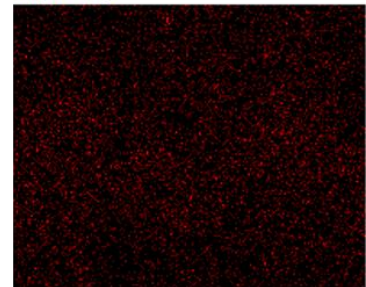


W Ma1

Слика 40. SEM-EDS микрографија узорка 5MW5ac са хемијским мапама расподеле Mg и W



Mg Ka1\_2



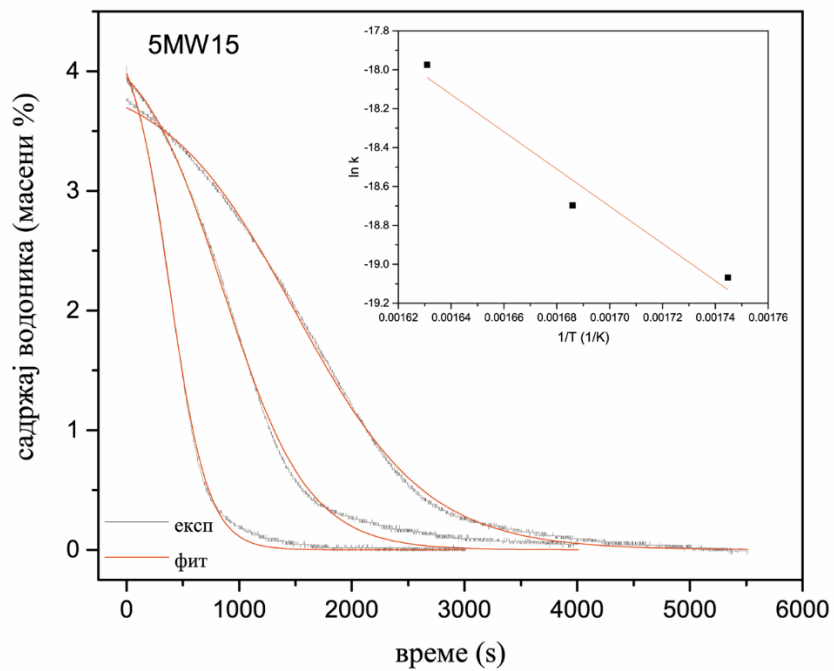
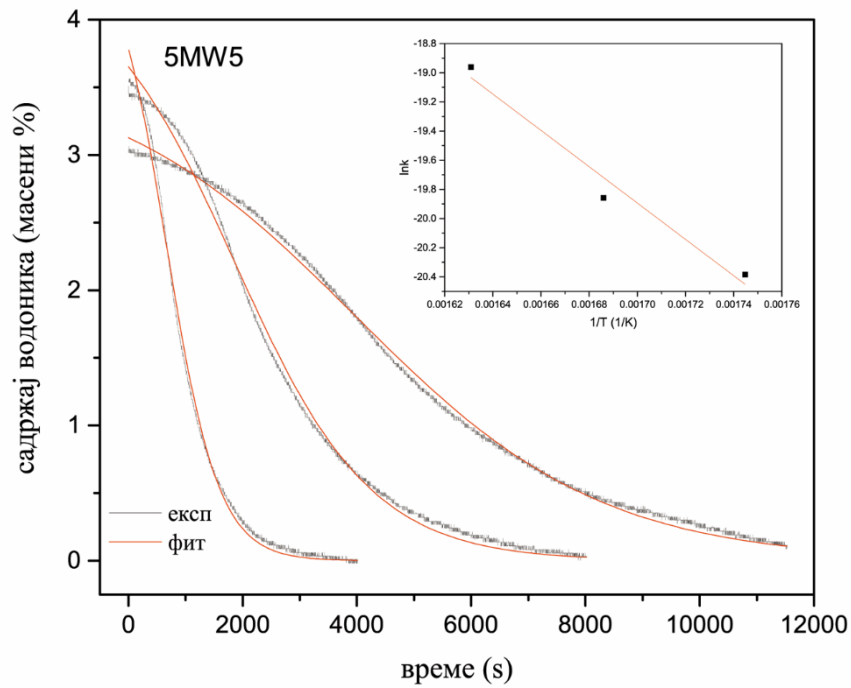
W Ma1

Слика 41. SEM-EDS микрографија узорка 8MW5ac са хемијским мапама расподеле Mg и W

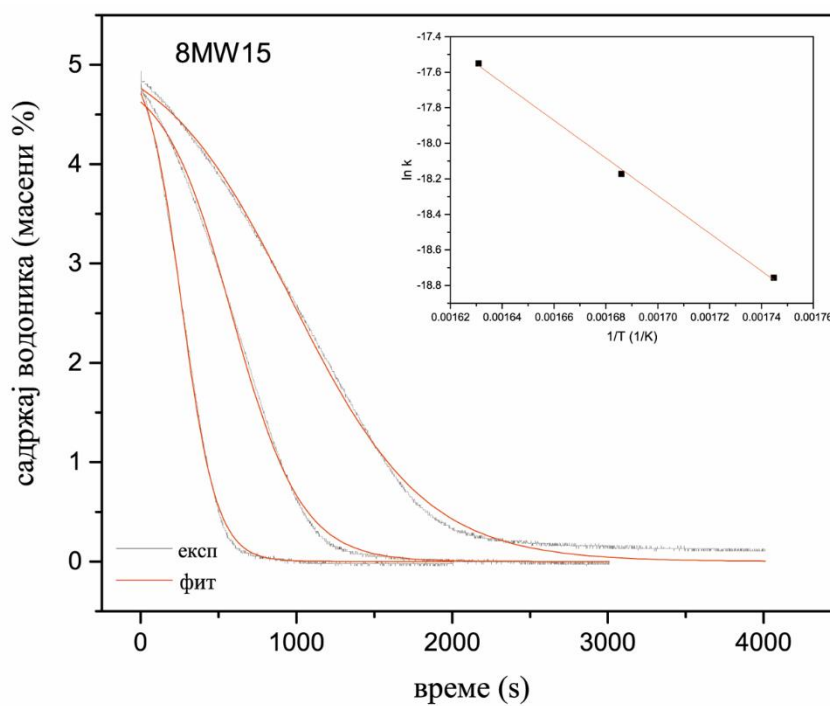
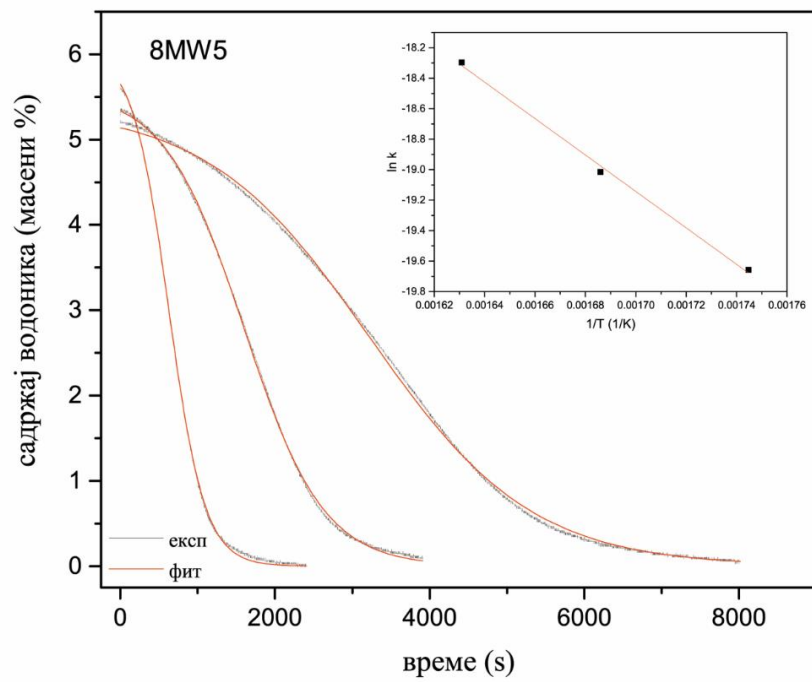
Фитовањем десорпционих кривих узорака 5MW5, 5MW15, 8MW5 и 8MW15 израчунате су привидне енергије активације. На **Сликама 42** и **43** дате су експериментално добијене десорпционе криве узорака 5MW5, 5MW15, 8MW5 и 8MW15 са фитовима као и Аренијусове праве (нагиб =  $-E_a/R$ ) из којих су одређене привидне енергије активације (**Табела 10**). Вредности енергија активације се смањују са повећањем количине додатог катализатора WO<sub>3</sub>.

**Табела 10.** Израчунате привидне енергије активације за узорке 5MW5, 5MW15, 8MW5 и 8MW15.

Узорак	Температура	Доброта фита	E <sub>a</sub> (kJ/mol)
5MW5	340°C	0,99809	104±3
	320°C	0,99670	
	300°C	0,99716	
5MW15	340°C	0,99929	80±2
	320°C	0,99716	
	300°C	0,99871	
8MW5	340°C	0,99948	99±1
	320°C	0,99972	
	300°C	0,99976	
8MW15	340°C	0,99753	88±1
	320°C	0,99899	
	300°C	0,99922	



**Слика 42.** Експериментално добијене десорпционе криве узоракa 5MW5 и 5MW15 са фитовима кривих. Инсерт: Аренијусове праве из које су добијене вредности привидних енергија активације



**Слика 43.** Експериментално добијене десорпционе криве узорака 8MW5 и 8MW15 са фитовима кривих. Инсерт: Аренијусове праве из које су добијене вредности привидних енергија активације

## 4.2. Синтеза вишеслојних танких филмова и испитивање утицаја модификације структуре јонима H<sup>-</sup> на процес десорпције

### 4.2.1. Модификација Mg-V филма јонским снопом

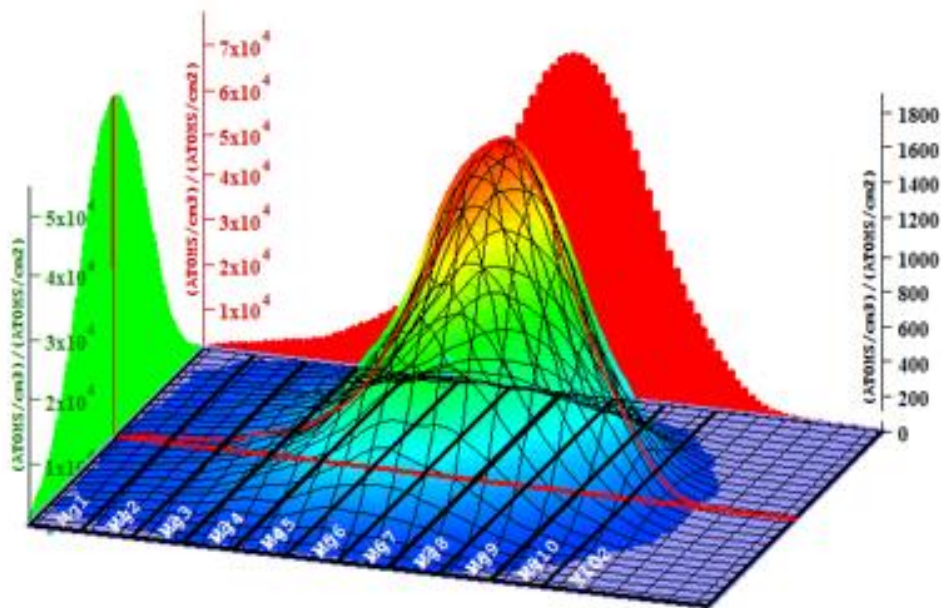
Као што је поменуто у Експерименталном делу, модификација филмова урађена је јонским сноповима, коришћењем извора лаких јона. Узорци су озрачени јонским сноповима H<sup>-</sup> различитих енергија и флуенаса приказаних у Табели 11, а оптималне енергије за депозицију јона у филмовима, добијене су детаљном проценом дубинског профила расподеле јона помоћу SRIM (*Stopping and Range of Ions in Matter*) софтвера [151]. Закључено је да се најбоља дистрибуција дефеката добија применом јонског снопа енергије 8 keV за VB узорке дебљине 210 nm и јонског снопа енергије 13 keV за VC узорке дебљине 310 nm (Слика 44).

Наизменични слојеви који се састоје од 20 nm (означених као VB) или 30 nm (VC) магнезијума и 1 nm слојева ванадијума наношени су на собној температури на подлогу са 10 понављања, како би се синтетисали танки филмови дебљине 210 или 310 nm. Дебљина V слоја од 1 nm је изабрана у складу са испитивањима Син и сарадника (*Xin et al.*) који тврди да се убацивањем међуслоја од 1 nm постижу оптимална својства [109]. Пацановски (*Pacanowski*) је показао да депозиција 1 nm Al међуслоја утицала на повећано мешање између слојева Mg и Pd. Резултати Сина и сарадника показују да слој Al дебљине 1nm, уметнут у Pd/Mg танки филм побољшава сорпциона својства, што се може приписати спречавању награђивања Mg-Pd легура као и обезбеђивању хетерогених нуклеационих места [180]. Лиу и сарадници (*Liu et al.*) су даље истраживали сендвич филмове са Mg дебљине 100 nm, La слојева дебљине од 0,5 nm, 2 nm, 3 nm, 4,5 nm и слојеве Pd дебљине 9 nm и 10 nm. Они су показали да даље повећање дебљине La слоја, веће од 3 nm, смањује брзину хидрогенизације због немогућности дифузије водоника кроз континуирани и дебели слој La [129]. Фрај и сарадници (*Fry et al.*) [112] су истраживали танке филмове са слојевима V дебљине 0,8-1,2 nm. Имајући те чињенице у виду, као оптималну, одабрали смо вредност дебљине слоја ванадијума 1 nm.

Табела 11. Ознаке узорака и услови синтезе Mg-V танких филмова

Ознака	Дебљина филма (nm)	Дебљина слоја Mg (nm)	Дебљина слоја V (nm)	Енергија H <sup>-</sup> јона (keV)	Флуенс јона/cm <sup>3</sup>
VB	210	20	1	8	-
VB1H*					10 <sup>16</sup>
VC	310	30	1	13	-
VC1*					10 <sup>16</sup>
VC1H*					10 <sup>16</sup>
VC2H*					10 <sup>17</sup>

\*1- ознака за флуенс 10<sup>16</sup>, 2-ознака за флуенс 10<sup>17</sup>, H- хидрирани узорци



**Слика 44.** Дистрибуција  $H^+$  упадних јона енергије 13 keV, добијена SRIM прорачунима

Како би се испитао утицај дефеката депонованих у површинским слојевима филма, након озрачивања је вршено хидрирање у трајању од 2h на температури од 300 °C и при притиску од 7 bar у HSA (*Hydrogen Sorption Analyzer*) уређају. На **Слици 45** су приказани филмови пре и после хидрирања где је уочљива промена од металних рефлектујућих до транспарентних хидрида.

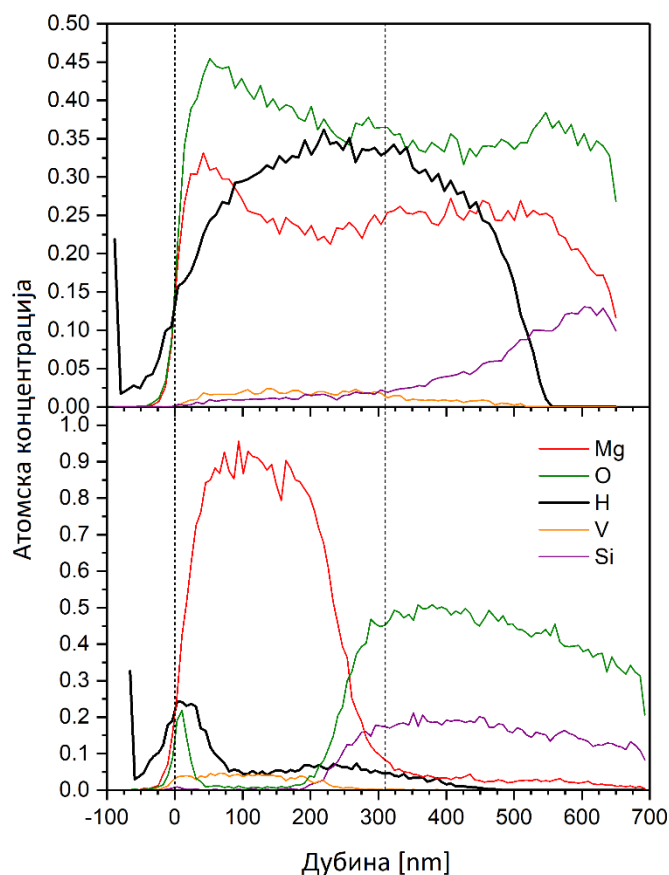


**Слика 45.** Фотографија филма пре (лево) и после хидрирања (десно)

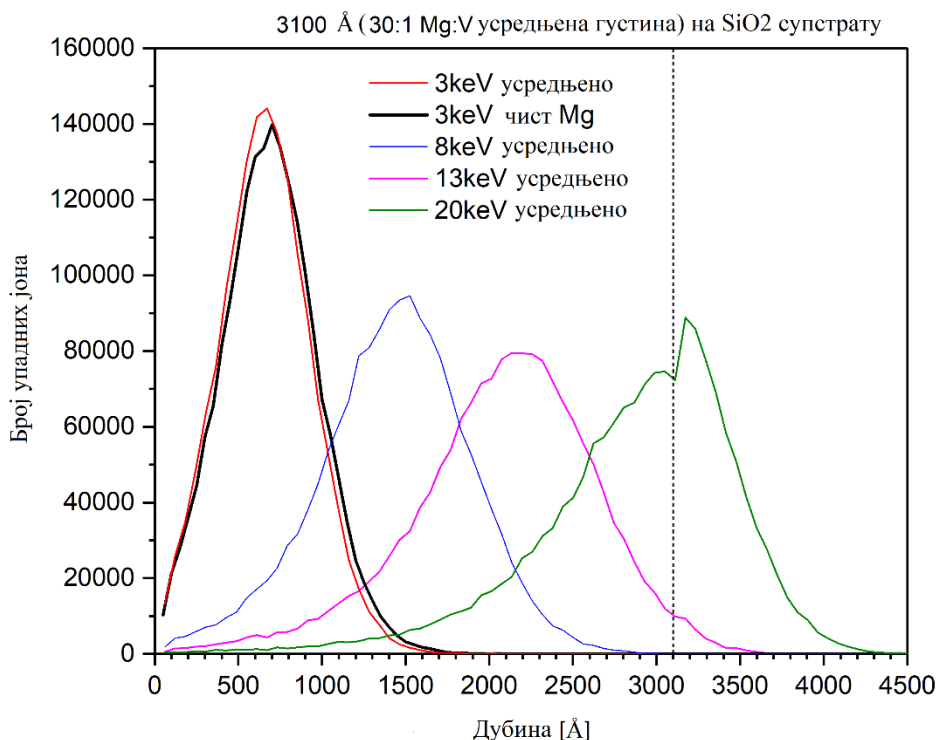
#### 4.2.2. TOF-ERDA анализа танких филмова Mg-V

Дубински профили и концентрације елемената, добијени TOF-ERDA анализом, приказани су на **Слици 46**, за узорке VC1 (доле) и VC1H (горе). Све концентрације су нормиране на један (100 атомских %). Прорачун дубине узорка у нанометрима извршен је под претпоставком да густина филма одговара густини и стехиометрији металне фазе магнезијума. Елементарни профил водоника за озрачени VC1 узорак показује типичан максимум близу површине (приближно 24%), што је последица површинских нечистоћа и суперпонира се на дистрибуцију водоника имплантираног нискоенергетским зрачењем. На **Слици 47** приказан је SRIM симулирани профил упадних H јона у Mg-V филму на SiO<sub>2</sub> супстрату, са различитим упадним енергијама пројектила. Може се видети да симулирани дубински профил за енергију упадних јона од 13 keV одговара експерименталном TOF-ERDA профилу концентрације водоника, са максимумом од приближно 240 nm.

Концентрације Mg и V одговарају nm скали и дебљини Mg-V филма. У **Табели 12** дате су концентрације елемената у областима од интереса. Однос концентрације Mg-V у узорку VC1 приближно одговара односу укупне дебљине слоја (Mg:V = 23,7). У близини границе филм-супстрат видљиво је повећање концентрације Si и O са односом који одговара стехиометрији кварца. Преклапање концентрација, односно очигледно мешање елемената у близини фазних интерфејса може бити последица брзог погоршања резолуције TOF-ERDA спектрометра са дубином измереног узорка.



**Слика 46.** TOF-ERDA профили узорка VC1 (доле) и VC1H (горе).



**Слика 47.** Дистрибуција Н јона различитих енергија добијена SRIM прорачунима са различитим енергијама у Mg:V филму на SiO<sub>2</sub> супстрату.

**Табела 12.** Концентрације елемената у танким филмовима VC1 и VC1H усредњене у регијама од интереса (равна, споро варирајућа функционалност).

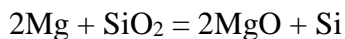
Ознака	H	Si	V	Mg	O	Укупно	Mg/V однос
<b>VC1H 200-300 nm* усредњено</b>	33,97	1,57	1,89	23,07	36,49	<b>97,00</b>	<b>12,2</b>
<b>VC1 100-200 nm* усредњено</b>	5,20	0,29	3,67	86,87	1,11	<b>97,15</b>	<b>23,7</b>

\*регион где је извршено усредњавање концентрације

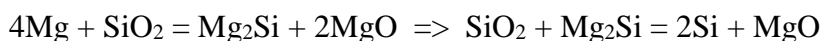
Након хидрирања, дубински профили елемената су се значајно променили. Што се тиче водоника, површински максимум је сада потпуно нестао, док је удео водоника у укупној концентрацији елемената повећан са 7,2 на 36 атомских % на приближно истој удаљености од површине. Нестанак површинског максимума може бити последица „утапања” у преплављујући сигнал, али може бити и последица морфолошких промена на самој површини о чему ће више бити речи у одељку 4.2.3.

Треба нагласити да је прерачунавање TOF-ERDA података у nm домен извршено под претпоставком да је густина филма густина чистог MgO. Ова претпоставка би се могла оправдати драматичним повећањем концентрације кисеоника у близини површине филма и сличношћу Mg и O профила у случају филма VC1H. Униформност концентрације као функција дубине филма у случају ова два елемента нарушена је само повећањем концентрације водоника.

Хидрирање Mg-V би требало да изазове стварање MgH<sub>2</sub> хидрида, што је делимично потврђено у близини максималне концентрације водоника. Због повишене температуре хидрирања, постоји могућност неколико физичко-хемијских процеса. Прво, оксидација филма се може десити током или након процеса хидрирања. Друго, услед повећања температуре у близини SiO<sub>2</sub> супстрата, могла је да се деси барем делимична магнезотермна редукција [33], у облику најмање једне од ових хемијских реакција:



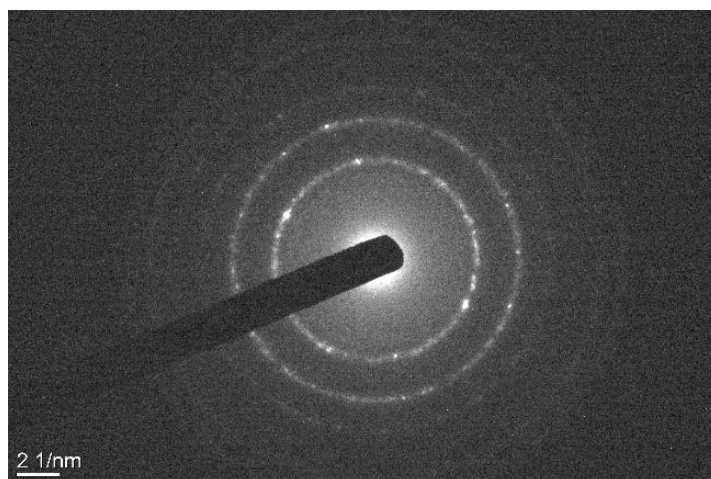
или



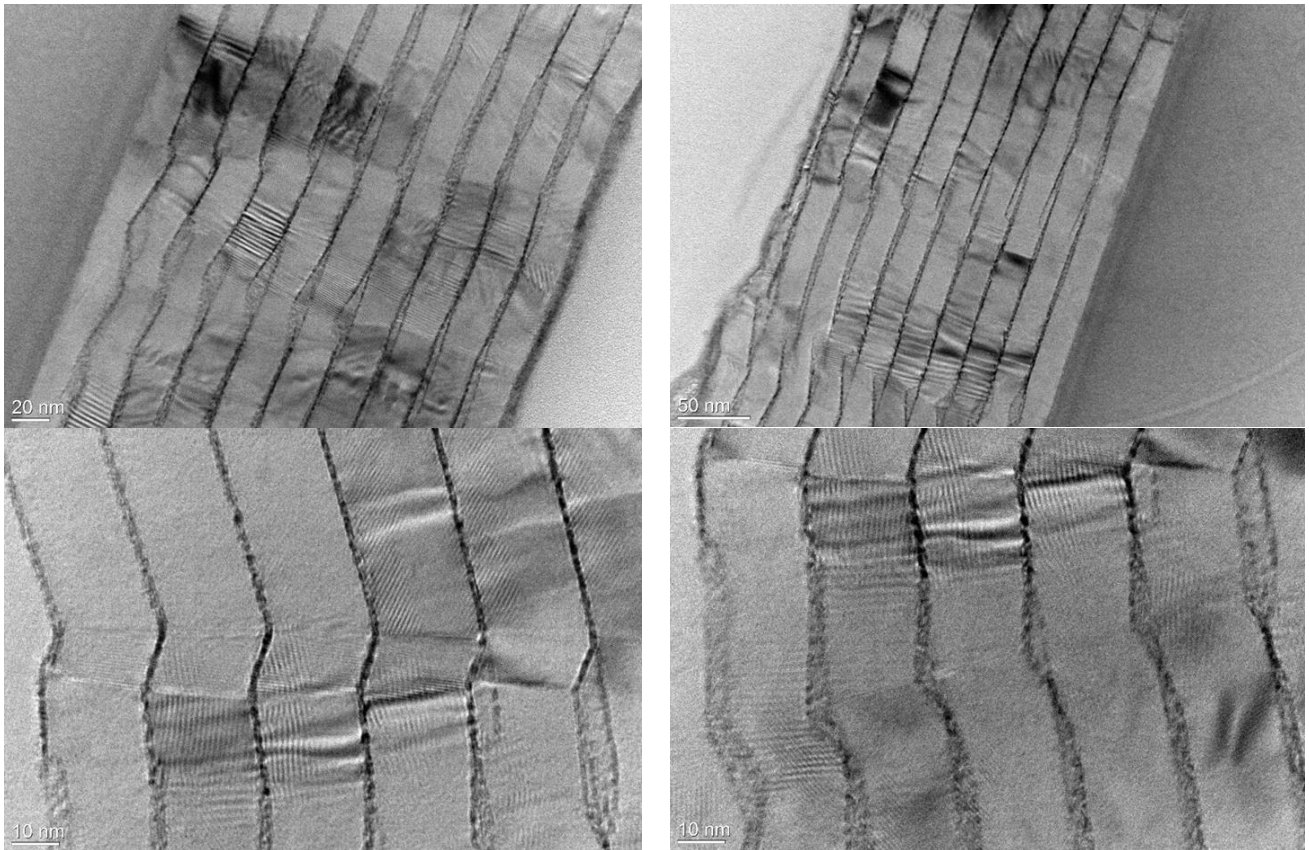
Горе поменута редукција силицијума може објаснити појаву кисеоника у дубини филма VC1H, иако је температура хидрогенизације знатно нижа од пријављене температуре за магнезотермни процес. Постојање неколико конкурентских процеса би у принципу могло објаснити лошу nm апроксимацију због претпоставке о постојању MgO у филму.

Додатно објашњење би могло бити да је дошло до промена запремине филма током хидрирања, због повећања запремине MgH<sub>2</sub> за 30% у поређењу са металним Mg. То може довести до појаве пукотина, па чак и деструкције филма, што може изазвати скидање слојева филма и излагање подлоге. Сходно томе, ово може објаснити постојање кисеоника на површини. Одсуство Si близу површине, с друге стране, значи да се самодифузија метала одвија у дубини подлоге, а дифузија Si се дешава само кроз неколико „сендвич“ слојева. Горе наведене претпоставке су подржане додатним информацијама о морфологији филма пре и после процеса хидрогенизације добијене након ТЕМ анализе.

#### 4.2.3. ТЕМ анализа



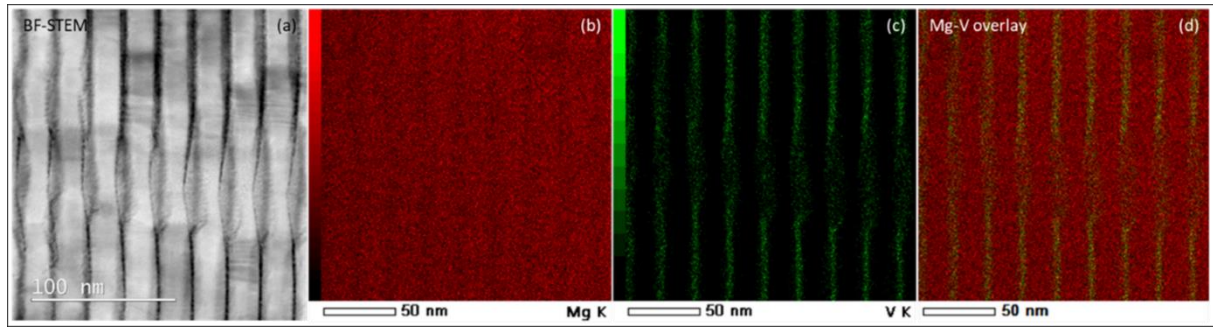
Слика 48. SAED нетретираног Mg-V филма (узорак VC)



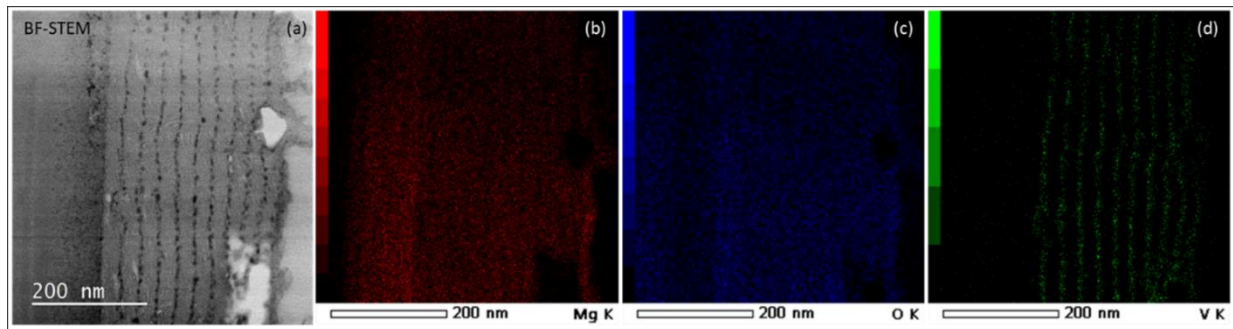
**Слика 49.** ТЕМ слике вишеслојних Mg-V филмова након озрачивања  $H^+$  јонима енергијом од 13keV и флуенсом од  $10^{17}$  јона/cm<sup>2</sup> (VC1)

Попречни пресек Mg-V вишеслојног озраченог VC1 филма може се видети на **Слици 49**. Видљиви су слојеви Mg дебљине 30 nm и V дебљине 1 nm, као и очигледна кристална структура Mg слојева. Филм је постојан и стабилан је под електронским снопом. Као што је поменуто, слојевита сендвич структура обезбеђује довољан контакт између V и Mg да би се појачали каталитички ефекти прелазног метала на својства сорпције водоника.

STEM са EDX мапирањем је примењено на озрачене и хидриране узорке да би се испитала микроструктура и састав слојевите структуре Mg-V. **Слика 49** приказује узорак Mg-V који је само озрачен  $H^+$  јонима (VC1) али не и накнадно хидриран. BF-STEM слика (**Слика 50(a)**) приказује слојевиту структуру Mg-V која је изобличена/замућена дуж правца јонског снопа. Међутим, морфологија V слојева филма је сачувана. Ефекат „дефокусирања“ видљив за танке V слојеве настаје услед јонског зрачења, што изазива мешање Mg и V слојева. Као што се и очекивало, EDX мапирање (**Слика 50(б-д)**) показује присуство Mg и V елемената, при чему је V дифундован у Mg формирајући чврсти раствор.



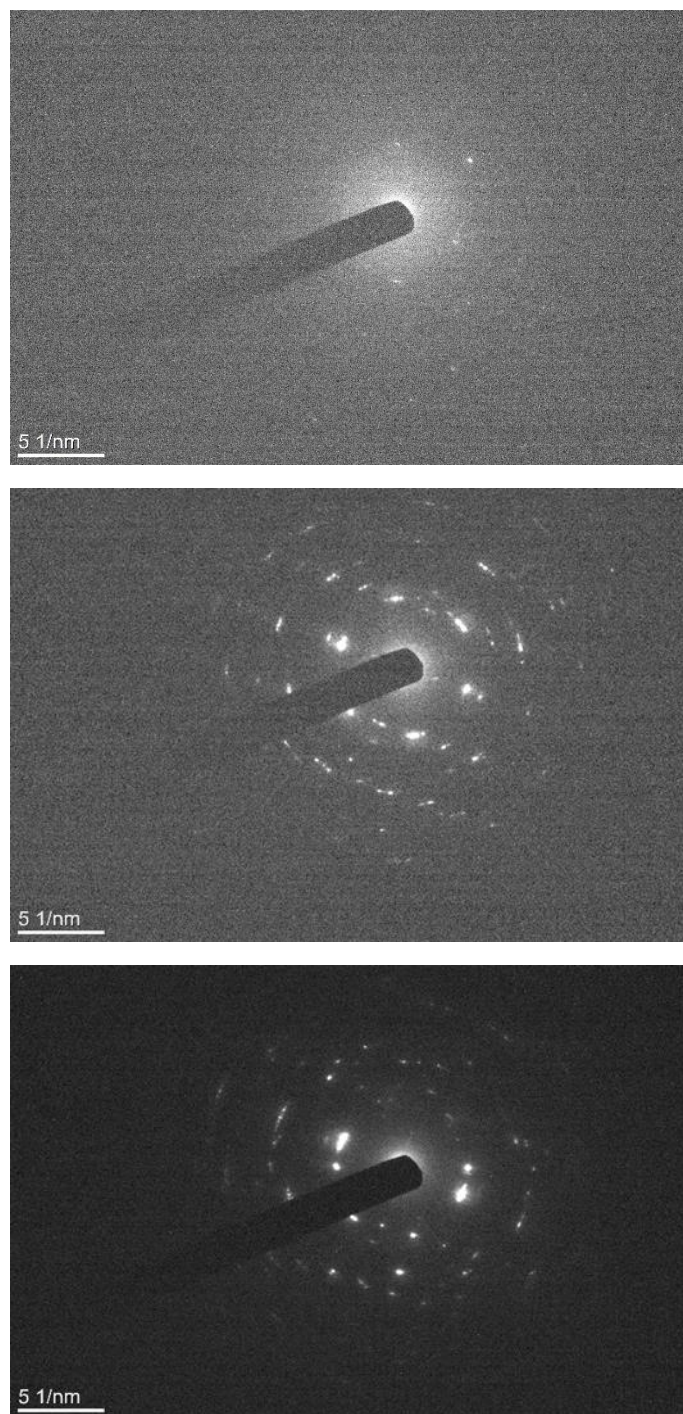
**Слика 50.** Mg-V озрачен  $H^-$  јонима (VC1). (а) BF-STEM слика слојева Mg и V. Светла област је слој Mg дебљине приближно 25 nm, а црни слој је V приближне дебљине 1 nm. (б-ц) EDX мапирање, са (б) Mg-K линијом, (ц) V-K линијом и (д) Mg-V преклапањем



**Слика 51.** Mg-V озрачен и хидрогенизован (VC1H). (а) BF-STEM слика слојева Mg и V. Светла област је слој Mg дебљине приближно 25 nm и црни слој V је приближно 1 nm дебљине. (б-ц) EDX мапирање, са (б) Mg-K линијом, (ц) линијом O-K и (д) линијом V-K.

За разлику од нехидрираног узорка, BF-STEM слика и озраченог и хидрираног узорка показује потпуно другачију микроструктуру (**Слика 51(а)**), при чему узорак постаје осетљив на сноп и крт. Приметне су озбиљне микроструктурне промене, изобличење, па чак и уништавање површинског слоја узорка. Изражена је гранулација и фрагментација V слојева, са изолованим агломератима у облику зрна пречника реда 5nm. Овај ефекат изазива повећање додирне површине Mg/V и последично повећање ускладиштене слободне енергије на додирној површини као и смањење енталпије формирања и тиме снижавање температуре десорпције у наредним (де)сорпционим циклусима [181].

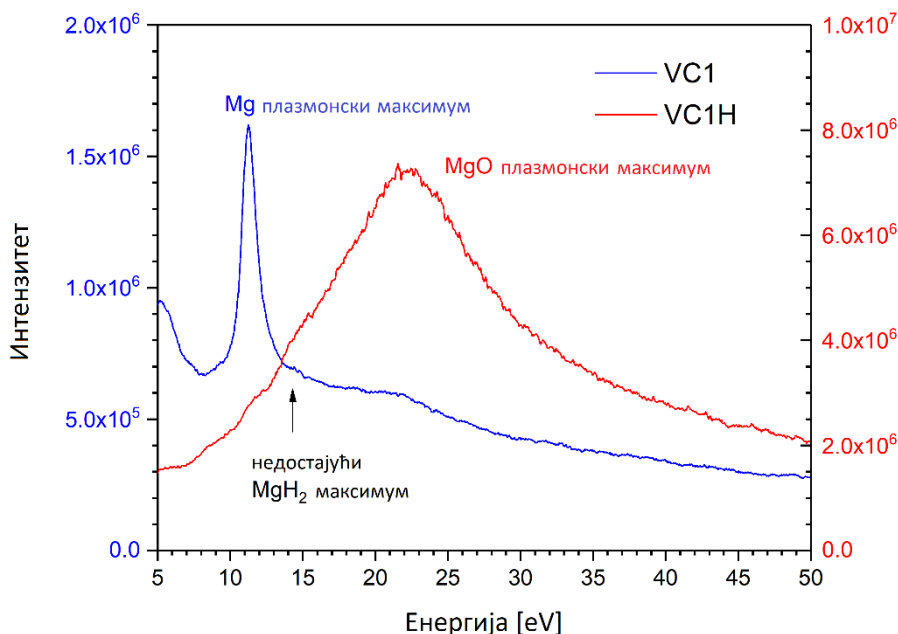
EDX мапирање изабраног дела (**Слика 51(б-д)**) показује присуство Mg, V и O. Након хидрирања долази до мешања између слојева и супстрата, с обзиром да процес хидрирања доводи до самодифузије атома метала. Површинско уређење је озбиљно оштећено, али не до степена тоталне ерозије филма и огољавања подлоге.



**Слика 52.** SAED слике узорка VC1, снимљене на различитим растојањима од SiO<sub>2</sub> супстрата у филму – од врха до дна.

SAED (енг. *Selected Area Electron Diffraction*; Електронска дифракција одабраног подручја) слике су снимљене са различитих позиција унутар филма, од подлоге (горе) до површине (доле). Поравнање кристала типично за колумнарни раст или преуређење (као последица јонског зрачења) може се видети даље од супстрата, где преовлађује аморфно стање.

Осим тешке површинске деградације, VC1H TEM слике (Слика 52) показују промене у морфологији V слојева услед фрагментације, са грануларним изгледом налик квантним тачкама, величине приближно 5 nm. Структура зрна је видљива у случају Mg што је последица комбинованог ефекта загревања и хидрирања, можда индиректно повезан са претходним зрачењем. Фрагментација и грануларни изглед V слоја је директна последица повећања запремине узорка и примењеног напрезања.

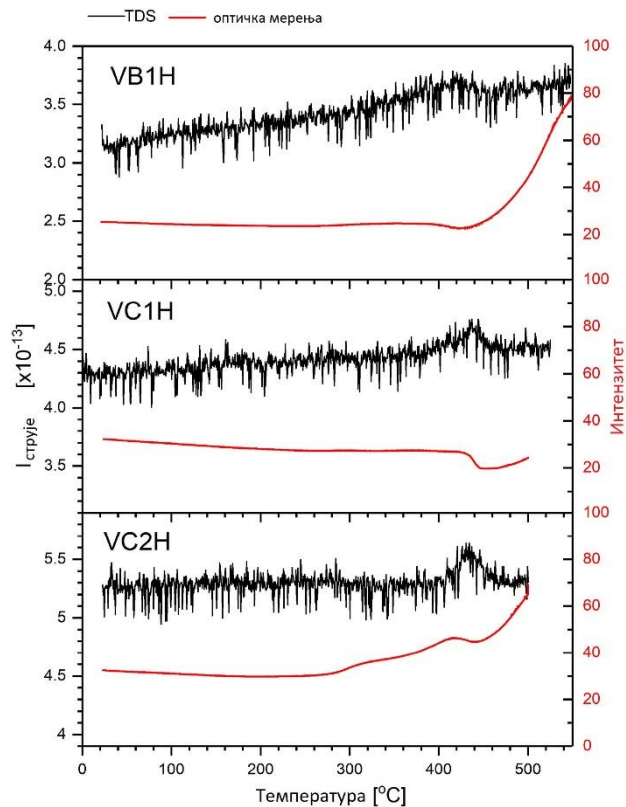


Слика 53. EELS спектри узорка VC1 (плави) и VC1H (црвени).

EELS спектри добијени за узорке VC1 и VC1H приказани су на Слици 53. EESL спектроскопија озраченог узорка VC1 (плава линија) показује плазмонски максимум типичан за метални Mg на 10,8 eV, док максимум на 14,8 eV који одговара H типичан за присуство MgH<sub>2</sub> недостаје или је скривен унутар доминантног Mg максимума – само зрачење није произвело значајан раст хидридне фазе унутар филма [182]. Слојеви Mg и V су трансформисани у велике кристале (погледати SAED обрасце на Слици 52 у односу на Слика 48). У случају хидрираног узорка VC1H, можемо видети један плазмонски максимум типичан за MgO (или Mg(OH)<sub>2</sub> са сличном позицијом максимума [183]), док нема репрезентативних Mg и/или хидридних максимума. Највероватније их омета доминантни O максимум.

#### 4.2.4. TDS и оптичка *in situ* мерења

На Слици 54 су приказани резултати *in situ* оптичке микроскопије и TDS мерења за три различита хидрирана узорка (VB1H, VC1H и VC2H). Брзина загревања је била иста за сва три узорка, 10 °C/min. Промена интензитета пропуштеног светла је углавном узрокована формирањем транспарентне металне фазе Mg, која може послужити као поуздан индикатор фаза и механизма десорпционог процеса.



**Слика 54.** *In situ* оптичка мерења (црвена линија) у комбинацији са TDS мерењима (црна линија) за хидриране узорке.

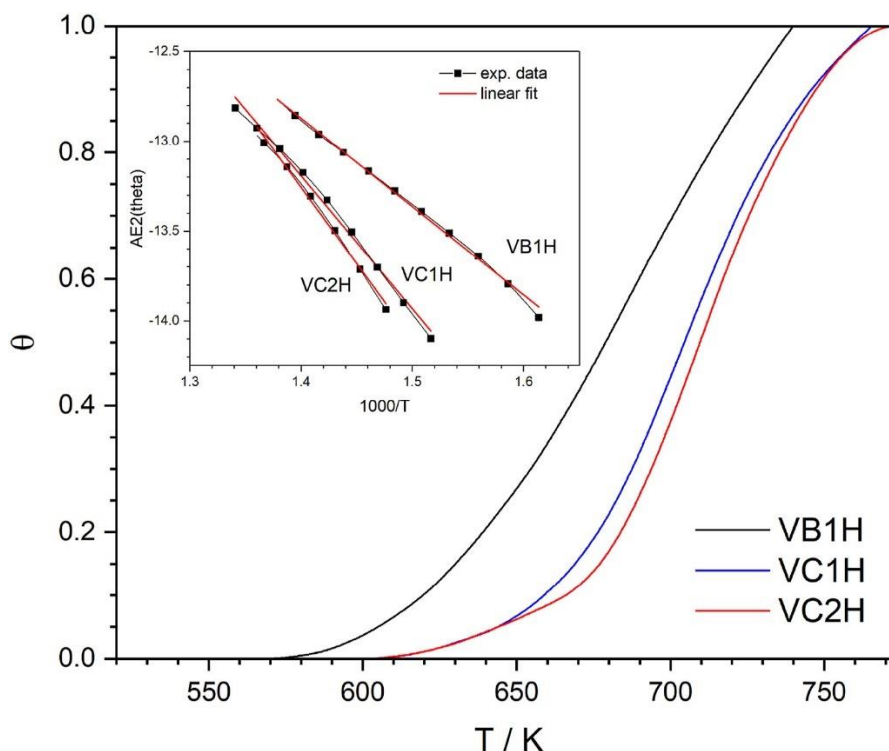
Добијени капацитети водоника израчунати интеграцијом максимума за VB1H, VC1H и VC2H били су приближно исти, реда  $10^{-7}$  molH<sub>2</sub>. Иако TDS криве изгледају слично, постоје неке разлике у облику кривих интензитета оптичке трансмисије. Наиме, десорпција се код сва три узорка одвија у једном кораку, при чему почетак металне фазе почиње око 380 °C у случају тањих филмова и 400° C у случају филмова веће дебљине. И VC1H и VB1H оптичке криве изгледају слично и имају једну функцију, са бржим одзивом у случају VC1H. Оптичка крива за VC2H, међутим, изгледа сасвим другачије, са променама у интензитету пропуштеног светла које почињу већ на 300°C. Ово се може приписати за ред величине већем флуенсу Н зрачења и последичном оштећењу, што може да изазове формирање металне фазе раније, због присуства већег броја центара нуклеације.

У Табели 13 приказане су привидне енергије активације, добијене из S криве приказане на Слици 55. Нижа енергија активације добијена за тање филмове, у складу је са подацима из литературе [184–186]. Табела 14 сумира привидне енергије активације за танке филмове добијене различитим методама, са различитим дебљинама, садржајем елемената и структуром. Очигледно је да на добијену привидну вредност енергије активације, осим дебљине, превасходно утиче и узајамно дејство методе синтезе, састава и структуре.

Доминантан механизам десорпције испитиваних танких филмова је 2D процес нуклеације (видети Табелу 13), сличан резултатима које су добили Арес и сарадници (*Ares et al.*) [39]. Десорпција за VB1H почиње на 292 °C, док у дебљим филмовима почиње на приближно 327 °C. Привидна енергија активације од 81 kJ/mol у случају VC1H показује да је десорпција отежана, због ниске концентрације дефеката или микроструктуре.

**Табела 13.** Привидне енергије активације и кинетички параметри испитиваних узорака.

Ознака узорка	Почетак десорпције на ниској температури	Почетна температура десорпције (°C) из TDS	Флуенс (јона/cm <sup>2</sup> )	Привидна енергија активације (kJ/mol)	Кинетички модел
VC1H	He	327	10 <sup>16</sup>	81	Аврами Ерофејев n = 2
VC2H	Да	330	10 <sup>17</sup>	79	
VB1H	He	292	10 <sup>16</sup>	42	



**Слика 55.** Зависност реакционе фракције од температуре за реакцију десорпције из испитиваних танких филмова.

Привидна енергија активације је слична вредности (71,6 kJ/mol) добијеној за вишеслојну сендвич структуру која се састоји од 150 слојева Mg између мешавине прелазних метала (ТМ) богатих Ni са додацима Fe и Zr заједно распршених из нерђајуће челичне мете [22]. Фрај (Fry) [187] је такође испитивао кинетику водоника у вишеслојним танким филмовима Mg/Zr и Mg/V и добијене вредности привидне енергије активације су упоредиве са нашим (Табела 13) и отприлике су два пута ниже него у чистом Mg, као што се види у Табели 14. Ово нам говори да постоји каталитички ефекат V слојева. Овај ефекат је израженији за тање филмове јер је  $E_a$  42 kJ/mol. У Табели 13 се такође може видети да већа концентрација дефеката утиче на почетак десорпције на нижим температурама, док се максимум десорпције не помера значајно са повећањем концентрације дефеката. То би могло значити да је засићење ефеката зрачења већ постигнуто коришћењем нижег флуенса јона.

**Табела 14.** Привидне енергије активације за различите танке филмове из литературе.

Танки филм, структура и композиција	Метод синтезе	Дебљина	Привидна енергија активације (kJ/mol)	Референца
Mg–4 at. % Fe ( $\pm 1$ at. %) танки филм прекривен слојем Pd	Испаравање електронског снопа	500 nm	56	[103]
Pd–Mg двослојни танки филм	Испаравање електронског снопа	300 nm	109,03	[122]
Текстурирани Mg танки филм прекривен слојем Pd	Магнетронско распршивање	200 nm	77,19	[113]
Mg/Cr вишеслојни танки филм	Физичко таложење из парне фазе потпомогнуто магнетроном	18 nm/слоју (до 150 слојева)	65,7	[187]
Mg/V вишеслојни танки филм		Дебљина слоја прелазног метала 0,8–1,2 nm	67,6	
Mg		150 слојева Mg	146	
Mg–Al–Pd трослојни филм	Магнетронско распршивање	500 nm (1 nm Al)	54	[180]

## 5. ЗАКЉУЧАК

У првом делу дисертације синтетисани су композити који се разликују у уделу  $WO_3$  како би се пратио параметар количине адитива на десорпцију водоника из  $MgH_2$ . Додатно је испитиван и утицај различитих услова млевења на десорпционе особине композита  $MgH_2-WO_3$  за шта су коришћена два *SPEX* млина (*5100* и *8000M*). Разлика између ова два млина се огледа у величини посуде за млевање, различитог односа масе куглице и масе праха, као и брзини кретања носача посуде. За утврђивање дефеката у запремини материјала, коришћене су методе за испитивање микроструктуре и морфологије (XRD, SEM), а методама термалне анализе (DSC, TPD) утврђен је њихов утицај на десорпционе особине  $MgH_2$ . XRD анализом показано је да је након млевења дошло до смањења величина кристалита али да није дошло до значајних промена фаза, односно да су подешени оптимални услови млевења за синтезу композита, и да није дошло до контаминације узорака ваздухом. SEM анализа је показала да иако је унос енергије различит, дисперзија честица адитива је уједначена у оба случаја. С друге стране, узорци млевени у *SPEX 5100* млину показују бимодалну расподелу величине честица, док узорци добијени у *SPEX 8000M* дају полимодалну расподелу. Ово је резултирало различитим DSC резултатима који показују да је дошло до већег смањења температуре десорпције у узорцима млевеним у *SPEX 8000M*: добија се смањење од око  $70\text{ }^\circ\text{C}$ . Температуре десорпције узорака млевених у *SPEX 5100* смањене су за око  $40\text{ }^\circ\text{C}$ . Такво понашање може бити повезано са мањом величином кристалита узорака добијених у *SPEX 8000M* млину. У случају када је смањење величине честица праћено смањењем величине кристалита, није било јасно који је фактор првенствено одговоран за побољшање својстава складиштења водоника. Дакле, може се закључити да повећање броја граница зрна које делују као активна места за нуклеацију нове фазе игра одлучујућу улогу у десорпцији. Присуство већег броја мањих кристалита је важније за олакшавање сорпције водоника од малих, али униформних честица. Узорци са додатком  $15\%$  масених  $WO_3$ , из оба млина, испољили су нетипичан изглед DSC кривих са три десорпциона максимума који су могли указивати на постојање нове фазе из које се ослобађа водоник, па је било потребно утврдити и пратити десорпцију неутронском дифракцијом у реалном времену потврђено је да  $WO_3$  делује само као катализатор без формирања нових фаза током реакције десорпције. На основу резултата циклирања, у Сиверовом типу инструмента, закључује се да композити са већом количином  $WO_3$  показују бржу кинетику десорпције водоника, као и смањен капацитет за складиштење. У случају узорка *5MW15* нема очекиваног смањења капацитета складиштења водоника што се објашњава постојањем већег броја десорпционих центара и у складу са тим и ослобађањем веће количине водоника. Сорпционе криве свих композита на нижим температурама показују спорију кинетику и нижи капацитет складиштења водоника. Према TPD анализи, хетерогеност површине је израженија за узорке млене са већим уносом енергије, што доводи до мањег смањења привидне енергије активације за десорпцију за НТ и ВТ максимуме.

У другом делу дисертације синтетисани су  $Mg-V$  „сендвич“ танки филмови методом радиофреквентног магнетронског распршивања. Њихова десорпциона својства су окарактерисана TEM, EELS, TDS, TOF-ERDA и оптичком *in situ* спектроскопијом. Узорци танких филмова бомбардовани су јонским снопом  $H^+$ , и накнадно су хидрирани, у циљу испитивања утицаја дефеката на десорпцију водоника. TEM анализом је потврђена успешно синтетисана „сендвич“ структура  $Mg-V$  филмова и показан је утицај јонског бомбардовања. Резултати TOF-ERDA указују на потпуну хидрогенизацију узорака, иако се примећује присуство кисеоника кроз филм. То одговара формирању  $MgO$ , што такође потврђено EELS

результатима, плазмонским максимумом хидрида који је ометан максимумом MgO. Хидрогенизација изазива озбиљна оштећења површине филма и фрагментацију V слоја. Иако је оштећење површине очигледно, не долази до огољавања површине. Из EELS спектра можемо закључити да је узорак оксидисан (или мање вероватно, хидриран), како директним излагањем кисеонику током хидрогенизације, тако и дифузијом кисеоника из супстрата магнетотермним процесом. У исто време, водоник је дифундовао дубоко у материјал, као што показују резултати TOF-ERDA, иако је хидридни врх ометан у EELS спектрима. *In situ* оптичка анализа заједно са TDS показује да дебљина филма утиче на почетну температуру у случају високотемпературних максимума десорпције, док концентрација дефеката утиче на десорпцију при ниској температури, као што је видљиво из оптичких мерења. Почетак високотемпературне десорпције не зависи од концентрације дефеката. Кинетичка анализа даље показује да је привидна енергија активације за тањи филм два пута мања. Обе вредности су знатно ниже од привидних енергија активације чистих Mg филмовима, што доводи до чињенице да V делује као катализатор у истраживаним системима.

## 6. ЛИТЕРАТУРА

- [1] Dornheim M, Baetcke L, Akiba E, Ares JR, Autrey T, Barale J, et al. Research and development of hydrogen carrier based solutions for hydrogen compression and storage. *Prog Energy* 2022;4. <https://doi.org/10.1088/2516-1083/ac7cb7>.
- [2] Yang Y, Tong L, Yin S, Liu Y, Wang L, Qiu Y, et al. Status and challenges of applications and industry chain technologies of hydrogen in the context of carbon neutrality. *J Clean Prod* 2022;376:134347. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.134347>.
- [3] World Energy Council in collaboration with EPRI and PwC. *National Hydrogen Strategies*. 2021.
- [4] von Helmolt R, Eberle U. Fuel cell vehicles: Status 2007. *J Power Sources* 2007;165:833–43. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.12.073>.
- [5] Sherif SA, Zeytinoglu N, Veziroğlu TN. Liquid hydrogen: Potential, problems, and a proposed research program. *Int J Hydrogen Energy* 1997;22:683–8. [https://doi.org/10.1016/s0360-3199\(96\)00201-7](https://doi.org/10.1016/s0360-3199(96)00201-7).
- [6] [https://www.clean-hydrogen.europa.eu/index\\_en](https://www.clean-hydrogen.europa.eu/index_en)
- [7] Sadhasivam T, Kim HT, Jung S, Roh SH, Park JH, Jung HY. Dimensional effects of nanostructured Mg/MgH<sub>2</sub> for hydrogen storage applications: A review. *Renew Sustain Energy Rev* 2017;72:523–34. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.107>.
- [8] Zykov BM, Krasnenkova TM, Lazba BA, Markoliya AI. Optimization of Magnesium-Based Solid-State Hydrogen Storage for Vehicles. *Tech Phys* 2020;65:946–56. <https://doi.org/10.1134/S1063784220060298>.
- [9] Züttel A. Hydrogen storage methods. *Naturwissenschaften* 2004;91:157–72. <https://doi.org/10.1007/s00114-004-0516-x>.
- [10] <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/doe-technical-targets-onboard-hydrogen-storage-light-duty-vehicles>
- [11] Klopčič N, Grimmer I, Winkler F, Sartory M, Trattner A. A review on metal hydride materials for hydrogen storage. *J Energy Storage* 2023;72. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.108456>.
- [12] Klebanoff L. *Hydrogen Storage Technology*. 2016. <https://doi.org/10.1201/b13685>.
- [13] Van Den Berg AWC, Areán CO. Materials for hydrogen storage: Current research trends and perspectives. *Chem Commun* 2008:668–81. <https://doi.org/10.1039/b712576n>.
- [14] Chandra D, Reilly JJ, Chellappa R. Metal Hydrides for Vehicular Applications: The State of the Art. *JOM* 2006;58:26–32.
- [15] Bogdanović B, Spliethoff B. Active MgH<sub>2</sub>-Mg-systems for hydrogen storage. *Int J Hydrogen Energy* 1987;12:863–73. [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(87\)90108-X](https://doi.org/10.1016/0360-3199(87)90108-X).
- [16] Schlapbach L, Züttel A. Hydrogen-storage materials for mobile applications. *Nature* 2001;414:353–8. <https://doi.org/10.1038/35104634>.
- [17] Wang Y, Wang Y. Recent advances in additive-enhanced magnesium hydride for hydrogen storage. *Prog Nat Sci Mater Int* 2017;27:41–9. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2016.12.016>.
- [18] Zhang J, Yan S, Qu H. Recent progress in magnesium hydride modified through catalysis and nanoconfinement. *Int J Hydrogen Energy* 2018;43:1545–65.

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.11.135>.

- [19] Crivello JC, Dam B, Denys R V., Dornheim M, Grant DM, Huot J, et al. Review of magnesium hydride-based materials: development and optimisation. *Appl Phys A Mater Sci Process* 2016;122:1–20. <https://doi.org/10.1007/s00339-016-9602-0>.
- [20] Xinglin Y, Xiaohui L, Jiaqi Z, Quanhui H, Junhu Z. Progress in improving hydrogen storage properties of Mg-based materials. *Mater Today Adv* 2023;19:100387. <https://doi.org/10.1016/j.mtadv.2023.100387>.
- [21] Milanović I, Milošević S, Rašković-Lovre Ž, Novaković N, Vujasin R, Matović L, et al. Microstructure and hydrogen storage properties of MgH<sub>2</sub>-TiB<sub>2</sub>-SiC composites. *Ceram Int* 2013;39:4399–405. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.11.029>.
- [22] Floriano R, Leiva DR, Deledda S, Hauback BC, Botta WJ. Cold rolling of MgH<sub>2</sub> powders containing different additives. *Int J Hydrogen Energy* 2013;38:16193–8. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.10.029>.
- [23] Bogdanović B, Brand RA, Marjanović A, Schwickardi M, Tölle J. Metal-doped sodium aluminium hydrides as potential new hydrogen storage materials. *J Alloys Compd* 2000;302:36–58. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00663-5](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00663-5).
- [24] Vajeeston P, Ravindran P, Hauback BC, Fjellvåg H, Kjekshus A, Furuseth S, et al. Structural stability and pressure-induced phase transitions in MgH<sub>2</sub>. *Phys Rev B - Condens Matter Mater Phys* 2006;73:1–8. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.224102>.
- [25] San-Martin A, Manchester FD. The H-Mg (Hydrogen-Magnesium) System. *JPE* 1987;8:431–7. <https://doi.org/10.1007/BF02893152>.
- [26] Huot J, Ian S, Schulz R. Phase transformation in magnesium hydride induced by ball milling. *Ann Chim Sci Des Mater* 2006;31. <https://doi.org/10.3166/acsm.31.135-144>.
- [27] Noritake T, Towata S, Aoki M, Seno Y, Hirose Y, Nishibori E, et al. Charge density measurement in MgH<sub>2</sub> by synchrotron X-ray diffraction. *J Alloys Compd* 2003;356–357:84–6. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(03\)00104-X](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(03)00104-X).
- [28] Wang D-W, Aguey-Zinsou K-F, Liu W, Sun Y, Lai Q, Shen C. Tailoring magnesium based materials for hydrogen storage through synthesis: Current state of the art. *Energy Storage Mater* 2017;10:168–98. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2017.01.010>.
- [29] Aguey-Zinsou KF, Ares-Fernández JR. Hydrogen in magnesium: New perspectives toward functional stores. *Energy Environ Sci* 2010;3:526–43. <https://doi.org/10.1039/b921645f>.
- [30] Stampfer JF, Holley CE, Suttle JF. The Magnesium-Hydrogen System. *J Am Chem Soc* 1960;82:3504–8.
- [31] Arboleda NB, Kasai H, Nobuhara K, Diño WA, Nakanishi H. Dissociation and sticking of H<sub>2</sub> on Mg(0001), Ti(0001) and La(0001) surfaces. *J Phys Soc Japan* 2004;73:745–8. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.73.745>.
- [32] Sakintuna B, Lamari-Darkrim F, Hirscher M. Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review. *Int J Hydrogen Energy* 2007;32:1121–40. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.11.022>.
- [33] Takeichi N, Sakaida Y, Kiyobayashi T, Takeshita HT. Hydrogen Absorption and Desorption Behavior of Magnesium Hydride: Incubation Period and Reaction Mechanism. *Mater Trans* 2014;55:1161–7. <https://doi.org/10.2320/matertrans.mg201405>.
- [34] Huot J, Liang G, Boily S, Van Neste A, Schulz R. Structural study and hydrogen sorption

- kinetics of ball-milled magnesium hydride. *J Alloys Compd* 1999;293:495–500. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00474-0](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00474-0).
- [35] Varin RA, Czujko T, Wronski ZS. *Nanomaterials for Solid State Hydrogen Storage*. Springer US; 2009.
- [36] Barkhordarian G, Klassen T, Bormann R. Kinetic investigation of the effect of milling time on the hydrogen sorption reaction of magnesium catalyzed with different Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> contents. *J Alloys Compd* 2006;407:249–55. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.05.037>.
- [37] Oelerich W, Klassen T, Bormann R. Metal oxides as catalysts for improved hydrogen sorption in nanocrystalline Mg-based materials. *J Alloys Compd* 2001;315:237–42. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)01284-6](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)01284-6).
- [38] Patah A, Takasaki A, Szmyd JS. Influence of multiple oxide (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) addition on the sorption kinetics of MgH<sub>2</sub>. *Int J Hydrogen Energy* 2009;34:3032–7. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.01.086>.
- [39] Milošević S, Milanović I, Mamula BP, Đukić A, Rajnović D, Pasquini L, et al. Hydrogen desorption properties of MgH<sub>2</sub> catalysed with NaNH<sub>2</sub>. *Int J Hydrogen Energy* 2013;38:12223–9. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.06.083>.
- [40] Sun Z, Lu X, Nyahuma FM, Yan N, Xiao J, Su S, et al. Enhancing Hydrogen Storage Properties of MgH<sub>2</sub> by Transition Metals and Carbon Materials: A Brief Review. *Front Chem* 2020;8:551701. <https://doi.org/10.3389/FCHEM.2020.00552/BIBTEX>.
- [41] Dan L, Hu L, Wang H, Zhu M. Excellent catalysis of MoO<sub>3</sub> on the hydrogen sorption of MgH<sub>2</sub>. *Int J Hydrogen Energy* 2019;44:29249–54. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.285>.
- [42] Kurko S, Matović L, Vujasin R, Milanović I, Rašković-Lovre Ž, Ivanović N, et al. Aging effects in irradiated MgH<sub>2</sub>; Connection to hydrogen production. *Medziagotyra* 2013;19:349–53. <https://doi.org/10.5755/j01.ms.19.3.2308>.
- [43] Kurko S, Matović L, Novaković N, Matović B, Jovanović Z, Mamula BP, et al. Changes of hydrogen storage properties of MgH<sub>2</sub> induced by boron ion irradiation. *Int J Hydrogen Energy* 2011;36:1184–9. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.06.091>.
- [44] Hoffmann U, Horst C, Kunz U. Reactive Comminution. *Integr Chem Process Synth Oper Anal Control* 2005:407–36. <https://doi.org/10.1002/3527605738.ch14>.
- [45] Qu J, Wang Y, Xie L, Zheng J, Liu Y, Li X. Superior hydrogen absorption and desorption behavior of Mg thin films. *J Power Sources* 2009;186:515–20. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.10.079>.
- [46] Remhof A, Borgschulte A. Thin-film metal hydrides. *ChemPhysChem* 2008;9:2440–55. <https://doi.org/10.1002/cphc.200800573>.
- [47] Varin RA, Czujko T, Chiu C, Wronski Z. Particle size effects on the desorption properties of nanostructured magnesium dihydride (MgH<sub>2</sub>) synthesized by controlled reactive mechanical milling (CRMM). *J Alloys Compd* 2006;424:356–64. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.12.087>.
- [48] Sadhasivam T, Sterlin Leo Hudson M, Pandey SK, Bhatnagar A, Singh MK, Gurunathan K, et al. Effects of nano size mischmetal and its oxide on improving the hydrogen sorption behaviour of MgH<sub>2</sub>. *Int J Hydrogen Energy* 2013;38:7353–62. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.04.040>.
- [49] Polanski M, Bystrzycki J, Plocinski T. The effect of milling conditions on microstructure and

hydrogen absorption/desorption properties of magnesium hydride ( $\text{MgH}_2$ ) without and with  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  nanoparticles. *Int J Hydrogen Energy* 2008;33:1859–67. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2008.01.043>.

- [50] Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling. *Prog Mater Sci* 2001;46:1–184. [https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(99\)00010-9](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(99)00010-9).
- [51] Eliaz N, Eliezer D. Overview of hydrogen interaction with amorphous alloys. *Adv Perform Mater* 1999;6:5–31. <https://doi.org/10.1023/A:1008748627295>.
- [52] Zaluska A, Zaluski L, Ström-Olsen JO. Nanocrystalline magnesium for hydrogen storage. *J Alloys Compd* 1999;288:217–25. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00073-0](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00073-0).
- [53] Zaluski L, Zaluska A, Ström-Olsen JO. Hydrogen absorption in nanocrystalline  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  formed by mechanical alloying. *J Alloys Compd* 1995;217:245–9. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(94\)01348-9](https://doi.org/10.1016/0925-8388(94)01348-9).
- [54] Zaluska A, Zaluski L, Ström-Olsen JO. Synergy of hydrogen sorption in ball-milled hydrides of Mg and  $\text{Mg}_2\text{Ni}$ . *J Alloys Compd* 1999;289:197–206. [https://doi.org/10.1016/S0166-0462\(99\)00013-7](https://doi.org/10.1016/S0166-0462(99)00013-7).
- [55] Aguey-Zinsou KF, Ares Fernandez JR, Klassen T, Bormann R. Effect of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  on  $\text{MgH}_2$  properties during mechanical milling. *Int J Hydrogen Energy* 2007;32:2400–7. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.10.068>.
- [56] Varin RA, Czujko T. The effect of atomic volume on the hydrogen storage capacity of hexagonal metals/intermetallics. *Scr Mater* 2002;46:531–5. [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(02\)00028-3](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(02)00028-3).
- [57] Huot J, Ravnsbæk DB, Zhang J, Cuevas F, Latroche M, Jensen TR. Mechanochemical synthesis of hydrogen storage materials. *Prog Mater Sci* 2013;58:30–75. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2012.07.001>.
- [58] Shao H, Xin G, Zheng J, Li X, Akiba E. Nanotechnology in Mg-based materials for hydrogen storage. *Nano Energy* 2012;1:590–601. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2012.05.005>.
- [59] Shao H, Liu T, Wang Y, Xu H, Li X. Preparation of Mg-based hydrogen storage materials from metal nanoparticles. *J Alloys Compd* 2008;465:527–33. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.11.003>.
- [60] Paik B, Walton A, Mann V, Book D, Jones IP, Harris IR. Microstructure of ball milled  $\text{MgH}_2$  powders upon hydrogen cycling: An electron microscopy study. *Int J Hydrogen Energy* 2010;35:9012–20. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.05.059>.
- [61] Hanada N, Ichikawa T, Orimo SI, Fujii H. Correlation between hydrogen storage properties and structural characteristics in mechanically milled magnesium hydride  $\text{MgH}_2$ . *J Alloys Compd* 2004;366:269–73. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(03\)00734-5](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(03)00734-5).
- [62] Shang CX, Bououdina M, Guo ZX. Structural stability of mechanically alloyed (Mg +10Nb) and ( $\text{MgH}_2$ +10Nb) powder mixtures. *J Alloys Compd* 2003;349:217–23. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)00920-9](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)00920-9).
- [63] Gasan H, Celik ON, Aydinbeyli N, Yaman YM. Effect of V, Nb, Ti and graphite additions on the hydrogen desorption temperature of magnesium hydride. *Int J Hydrogen Energy* 2012;37:1912–8. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.05.086>.
- [64] Liang G, Huot J, Boily S, Neste A Van, Schulz R. Catalytic effect of transition metals on hydrogen sorption in nanocrystalline 1999;292:247–52.

- [65] Yu H, Bennici S, Auroux A. Hydrogen storage and release: Kinetic and thermodynamic studies of MgH<sub>2</sub> activated by transition metal nanoparticles. *Int J Hydrogen Energy* 2014;39:11633–41. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.05.069>.
- [66] Oelerich W, Klassen T, Bormann R. Mg-Based Hydrogen Storage Materials with Improved Hydrogen Sorption. *Mater Trans* 2005;42:1588–92. <https://doi.org/10.2320/matertrans.42.1588>.
- [67] Polanski M, Bystrzycki J, Varin RA, Plocinski T, Pisarek M. The effect of chromium (III) oxide (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanopowder on the microstructure and cyclic hydrogen storage behavior of magnesium hydride (MgH<sub>2</sub>). *J Alloys Compd* 2011;509:2386–91. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.11.026>.
- [68] Jia Y, Zou J, Yao X. Catalytically enhanced dehydrogenation of MgH<sub>2</sub> by activated carbon supported Pd–VO<sub>x</sub> (x=2.38) nanocatalyst. *Int J Hydrogen Energy* 2012;37:13393–9. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.06.063>.
- [69] Milošević S, Kurko S, Pasquini L, Matović L, Vujasin R, Novaković N, et al. Fast hydrogen sorption from MgH<sub>2</sub>-VO<sub>2</sub>(B) composite materials. *J Power Sources* 2016;307:481–8. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.12.108>.
- [70] Kurko S, Rašković Ž, Novaković N, Paskaš Mamula B, Jovanović Z, Bašcarević Z, et al. Hydrogen storage properties of MgH<sub>2</sub> mechanically milled with α and β SiC. *Int J Hydrogen Energy* 2011;36:549–54. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.07.022>.
- [71] Friedrichs O, Martínez-Martínez D, Guilera G, López JCS, Fernández A. In situ energy-dispersive XAS and XRD study of the superior hydrogen storage system MgH<sub>2</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. *J Phys Chem C* 2007;111:10700–6. <https://doi.org/10.1021/jp0675835>.
- [72] Friedrichs O, Sánchez-López JC, López-Cartes C, Klassen T, Bormann R, Fernández A. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> “pathway effect” on hydrogen sorption in Mg. *J Phys Chem B* 2006;110:7845–50. <https://doi.org/10.1021/jp0574495>.
- [73] Bazzanella N, Checchetto R, Miotello A, Sada C, Mazzoldi P, Mengucci P. Hydrogen kinetics in magnesium hydride: On different catalytic effects of niobium. *Appl Phys Lett* 2006;89:2004–7. <https://doi.org/10.1063/1.2218328>.
- [74] Checchetto R, Bazzanella N, Miotello A, Mengucci P. H<sub>2</sub> storage efficiency and sorption kinetics in composite materials. *J Phys Chem Solids* 2008;69:2160–3. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2008.03.032>.
- [75] Hanada N, Ichikawa T, Fujii H. Catalytic effect of nanoparticle 3d-transition metals on hydrogen storage properties in magnesium hydride MgH<sub>2</sub> prepared by mechanical milling. *J Phys Chem B* 2005;109:7188–94. <https://doi.org/10.1021/jp044576c>.
- [76] Liang G, Huot J, Boily S, Van Neste A, Schulz R. Hydrogen storage properties of the mechanically milled MgH<sub>2</sub>-V nanocomposite. *J Alloys Compd* 1999;291:295–9. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00268-6](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00268-6).
- [77] Vittori Antisari M, Aurora A, Mirabile Gattia D, Montone A. On the nucleation step in the Mg-MgH<sub>2</sub> phase transformation. *Scr Mater* 2009;61:1064–7. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2009.08.030>.
- [78] Wang Y, Wang Y, Zhang Q, Jiao L, Yuan H. Catalytic effects of different Ti-based materials on dehydrogenation performances of MgH<sub>2</sub>. *J Alloys Compd* 2015;645:S509–12. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.12.071>.
- [79] Pelletier JF, Huot J, Sutton M, Schulz R, Sandy AR, Lurio LB, et al. Hydrogen desorption

mechanism in MgH<sub>2</sub>-Nb nanocomposites. *Phys Rev B* 2002;63:1-4. <https://doi.org/10.1103/physrevb.63.052103>.

- [80] Larsson P, Araújo CM, Larsson JA, Jena P, Ahuja R. Role of catalysts in dehydrogenation of MgH<sub>2</sub> nanoclusters. *Proc Natl Acad Sci U S A* 2008;105:8227-31. <https://doi.org/10.1073/pnas.0711743105>.
- [81] Cui J, Liu J, Wang H, Ouyang L, Sun D, Zhu M, et al. Mg-TM (TM: Ti, Nb, V, Co, Mo or Ni) core-shell like nanostructures: Synthesis, hydrogen storage performance and catalytic mechanism. *J Mater Chem A* 2014;2:9645-55. <https://doi.org/10.1039/c4ta00221k>.
- [82] Barkhordarian G, Klassen T, Bormann RU. Effect of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> content on hydrogen reaction kinetics of Mg. *J Alloys Compd* 2004;364:242-6. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(03\)00530-9](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(03)00530-9).
- [83] Jardim PM, Da Conceição MOT, Brum MC, Dos Santos DS. Hydrogen sorption kinetics of ball-milled MgH<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> based 1D nanomaterials with different morphologies. *Int J Hydrogen Energy* 2015;40:17110-7. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.06.172>.
- [84] Pukazhselvan D, Bdikin I, Perez J, Carbó-Argibay E, Antunes I, Stroppa DG, et al. Formation of Mg-Nb-O rock salt structures in a series of mechanochemically activated MgH<sub>2</sub> + nNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (n=0.083-1.50) mixtures. *Int J Hydrogen Energy* 2016;41:2677-88. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.12.077>.
- [85] Chen BH, Chuang YS, Chen CK. Improving the hydrogenation properties of MgH<sub>2</sub> at room temperature by doping with nano-size ZrO<sub>2</sub> catalyst. *J Alloys Compd* 2016;655:21-7. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.09.163>.
- [86] Mustafa NS, Ismail M. Hydrogen sorption improvement of MgH<sub>2</sub> catalyzed by CeO<sub>2</sub> nanopowder. *J Alloys Compd* 2017;695:2532-8. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.11.158>.
- [87] Xu G, Shen N, Chen L, Chen Y, Zhang W. Effect of BiVO<sub>4</sub> additive on the hydrogen storage properties of MgH<sub>2</sub>. *Mater Res Bull* 2017;89:197-203. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.01.036>.
- [88] Nielsen TK, Jensen TR. MgH<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> investigated by in situ synchrotron X-ray diffraction. *Int J Hydrogen Energy* 2012;37:13409-16. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.06.082>.
- [89] Ares-Fernández J-R, Aguey-Zinsou K-F. Superior MgH<sub>2</sub> Kinetics with MgO Addition: A Tribological Effect. *Catalysts* 2012;2:330-43. <https://doi.org/10.3390/catal2030330>.
- [90] Aguey-Zinsou KF, Ares Fernandez JR, Klassen T, Bormann R. Using MgO to improve the (de)hydrogenation properties of magnesium. *Mater Res Bull* 2006;41:1118-26. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2005.11.011>.
- [91] Polanski M, Bystrzycki J. Comparative studies of the influence of different nano-sized metal oxides on the hydrogen sorption properties of magnesium hydride. *J Alloys Compd* 2009;486:697-701. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.07.042>.
- [92] Vujasin R, Mraković A, Kurko S, Novaković N, Matović L, Novaković JG, et al. Catalytic activity of titania polymorphs towards desorption reaction of MgH<sub>2</sub>. *Int J Hydrogen Energy* 2016;41:4703-11. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.01.095>.
- [93] Cui J, Wang H, Liu J, Ouyang L, Zhang Q, Sun D, et al. Remarkable enhancement in dehydrogenation of MgH<sub>2</sub> by a nano-coating of multi-valence Ti-based catalysts. *J Mater Chem A* 2013;1:5603-11. <https://doi.org/10.1039/c3ta01332d>.

- [94] Gattia DM, Jangir M, Jain IP. Study on nanostructured  $\text{MgH}_2$  with Fe and its oxides for hydrogen storage applications. *J Alloys Compd* 2019;801:188–91. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.06.067>.
- [95] Oelerich W, Klassen T, Bormann R. Metal oxides as catalysts for improved hydrogen sorption in nanocrystalline Mg-based materials. *J Alloys Compd* 2001;315:237–42. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)01284-6](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)01284-6).
- [96] Bobet JL, Chevalier B, Song MY, Darriet B, Etourneau J. Reactive mechanical grinding of magnesium in hydrogen and the effects of additives. *Mater Manuf Process* 2002;17:351–61. <https://doi.org/10.1081/AMP-120005381>.
- [97] Zhang XL, Zhang X, Zhang LC, Huang ZG, Fang F, Hu JJ, et al. Ultrafast hydrogenation of magnesium enabled by tetragonal  $\text{ZrO}_2$  hierarchical nanoparticles. *Mater Today Nano* 2022;18. <https://doi.org/10.1016/j.mtnano.2022.100200>.
- [98] Pukazhselvan D, Reis Silva DA, Sandhya KS, Fateixa S, Shaula A, Nogueira H, et al. Interaction of zirconia with magnesium hydride and its influence on the hydrogen storage behavior of magnesium hydride. *Int J Hydrogen Energy* 2022;47:21760–71. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.04.290>.
- [99] Gulicovski J, Rašković-Lovre Ž, Kurko S, Vujasin R, Jovanović Z, Matović L, et al. Influence of vacant  $\text{CeO}_2$  nanostructured ceramics on  $\text{MgH}_2$  hydrogen desorption properties. *Ceram Int* 2012;38:1181–6. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.08.047>.
- [100] Hadjixenophontos E, Roussel M, Sato T, Weigel A, Stender P, Orimo S ichi, et al. Imaging the hydrogenation of Mg thin films. *Int J Hydrogen Energy* 2017;42:22411–6. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.04.010>.
- [101] Norek M. Mg-Based Thin Films as Model Systems in the Search for Optimal Hydrogen Storage Materials. *Hydrog Energy - Challenges Perspect* 2012. <https://doi.org/10.5772/48261>.
- [102] Barawi M, Granero C, Díaz-Chao P, Manzano C V., Martin-Gonzalez M, Jimenez-Rey D, et al. Thermal decomposition of non-catalysed  $\text{MgH}_2$  films. *Int J Hydrogen Energy* 2014;39:9865–70. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.01.030>.
- [103] Tan Z, Chiu C, Heilweil EJ, Bendersky LA. Thermodynamics, kinetics and microstructural evolution during hydrogenation of iron-doped magnesium thin films. *Int J Hydrogen Energy* 2011;36:9702–13. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.04.196>.
- [104] Singh S, Eijt SWH, Zandbergen MW, Legerstee WJ, Svetchnikov VL. Nanoscale structure and the hydrogenation of Pd-capped magnesium thin films prepared by plasma sputter and pulsed laser deposition. *J Alloys Compd* 2007;441:344–51. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.09.108>.
- [105] Ouyang LZ, Wang H, Chung CY, Ahn JH, Zhu M. MgNi/Pd multilayer hydrogen storage thin films prepared by dc magnetron sputtering. *J Alloys Compd* 2006;422:58–61. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.03.127>.
- [106] Platzer-Björkman C, Mongstad T, Mæhlen JP, Baldi A, Karazhanov S, Holt A. Deposition of magnesium hydride thin films using radio frequency reactive sputtering. *Thin Solid Films* 2011;519:5949–54. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.03.033>.
- [107] Barcelo S, Rogers M, Grigoropoulos CP, Mao SS. Hydrogen storage property of sandwiched magnesium hydride nanoparticle thin film. *Int J Hydrogen Energy* 2010;35:7232–5. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.01.130>.
- [108] Higuchi K, Yamamoto K, Kajioka H, Toiyama K, Honda M, Orimo S, et al. Remarkable

hydrogen storage properties in three-layered Pd/Mg/Pd thin films 2002;330–332:526–30. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01542-0](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01542-0).

- [109] Xin G, Yang J, Wang C, Zheng J, Li X. Superior (de)hydrogenation properties of Mg-Ti-Pd trilayer films at room temperature. *Dalt Trans* 2012;41:6783–90. <https://doi.org/10.1039/c2dt30253e>.
- [110] Ostefeld CW, Johansson M, Chorkendorff I. Hydrogenation properties of catalyzed and non-catalyzed magnesium films. *Surf Sci* 2007;601:1862–9. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2007.02.014>.
- [111] Zhang H, Wang XL, Qiao YQ, Xia XH, Tu JP. Microstructure, hydrogenation and optical behavior of Mg-Ni multilayer films deposited by magnetron sputtering. *Appl Surf Sci* 2011;257:5759–65. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.01.095>.
- [112] Fry CMP, Grant DM, Walker GS. Improved hydrogen cycling kinetics of nano-structured magnesium/transition metal multilayer thin films. *Int J Hydrogen Energy* 2013;38:982–90. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.10.089>.
- [113] Siviero G, Bello V, Mattei G, Mazzoldi P, Battaglin G, Bazzanella N, et al. Structural evolution of Pd-capped Mg thin films under H<sub>2</sub> absorption and desorption cycles. *Int J Hydrogen Energy* 2009;34:4817–26. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2009.03.059>.
- [114] Bouhtiyaa S, Roué L. Pd/Mg/Pd thin films prepared by pulsed laser deposition under different helium pressures: Structure and electrochemical hydriding properties. *Int J Hydrogen Energy* 2009;34:5778–84. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.05.094>.
- [115] Higuchi K, Kajioka H, Toiyama K, Fujii H, Orimo S, Kikuchi Y. In situ study of hydriding-dehydriding properties in some Pd/Mg thin films with different degree of Mg crystallization. *J Alloys Compd* 1999;293:484–9. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00470-3](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00470-3).
- [116] Eijt SWH, Kind R, Singh S, Schut H, Legerstee WJ, Hendrikx RWA, et al. Positron depth profiling of the structural and electronic structure transformations of hydrogenated Mg-based thin films. *J Appl Phys* 2009;105:1–13. <https://doi.org/10.1063/1.3075762>.
- [117] Borgschulte A, Rector JH, Dam B, Griessen R, Züttel A. The role of niobium oxide as a surface catalyst for hydrogen absorption. *J Catal* 2005;235:353–8. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2005.08.018>.
- [118] Borgschulte A, Westerwaal RJ, Rector JH, Schreuders H, Dam B, Griessen R. Catalytic activity of noble metals promoting hydrogen uptake. *J Catal* 2006;239:263–71. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.01.031>.
- [119] Léon A, Knystautas EJ, Huot J, Lo Russo S, Koch CH, Schulz R. Hydrogen sorption properties of vanadium- and palladium-implanted magnesium films. *J Alloys Compd* 2003;356–357:530–5. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(03\)00366-9](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(03)00366-9).
- [120] Pasturel M, Slaman M, Schreuders H, Rector JH, Borsa DM, Dam B, et al. Hydrogen absorption kinetics and optical properties of Pd-doped Mg thin films. *J Appl Phys* 2006;100:023515. <https://doi.org/10.1063/1.2214208>.
- [121] Akyildiz H, Özenbaş M, Öztürk T. Hydrogen absorption in magnesium based crystalline thin films. *Int J Hydrogen Energy* 2006;31:1379–83. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2005.11.003>.
- [122] Checchetto R, Brusa RS, Bazzanella N, Karwasz GP, Spagolla M, Miotello A, et al. Structural evolution of nanocrystalline Pd-Mg bilayers under deuterium absorption and desorption cycles. *Thin Solid Films* 2004;469–470:350–5. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.08.149>.

- [123] Checchetto R, Bazzanella N, Miotello A, Brusa RS, Zecca A, Mengucci A. Deuterium storage in nanocrystalline magnesium thin films. *J Appl Phys* 2004;95:1989–95. <https://doi.org/10.1063/1.1637953>.
- [124] Checchetto R, Bazzanella N, Miotello A, Mengucci P. Deuterium storage in Mg-Nb films. *J Alloys Compd* 2005;404–406:461–4. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.10.093>.
- [125] Fujii H, Higuchi K, Yamamoto K, Kajioka H, Orimo S, Toiyama K. Remarkable Hydrogen Storage, Structural and Optical Properties in Multi-layered Pd/Mg Thin Films. *Mater Trans* 2002;43:2721–7. <https://doi.org/10.2320/matertrans.43.2721>.
- [126] Domènech-Ferrer R, Gurusamy Sridharan M, Garcia G, Pi F, Rodríguez-Viejo J. Hydrogenation properties of pure magnesium and magnesium-aluminium thin films. *J Power Sources* 2007;169:117–22. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.01.049>.
- [127] Krozer A, Kasemo B. Unusual kinetics due to interface hydride formation in the hydriding of Pd/Mg sandwich layers. *J Vac Sci Technol A Vacuum, Surfaces, Film* 2002;5:1003–5. <https://doi.org/10.1116/1.574172>.
- [128] Zahiri B, Harrower CT, Shalchi Amirkhiz B, Mitlin D. Rapid and reversible hydrogen sorption in Mg-Fe-Ti thin films. *Appl Phys Lett* 2009;95:95–8. <https://doi.org/10.1063/1.3212734>.
- [129] Liu T, Cao Y, Li H, Chou W, Li X. Superior hydrogen storage and electrochemical properties of Mg-La-Pd trilayer films at room temperature. *J Power Sources* 2014;267:598–602. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.05.099>.
- [130] Zheng S, Li ZP, Bendersky LA. Understanding the role of vanadium in enhancing the low-temperature hydrogenation kinetics of an Mg thin film. *ACS Appl Mater Interfaces* 2013;5:6968–74. <https://doi.org/10.1021/am402450w>.
- [131] Zahiri B, Danaie M, Tan X, Amirkhiz BS, Botton GA, Mitlin D. Stable hydrogen storage cycling in magnesium hydride, in the range of room temperature to 300 °C, achieved using a new bimetallic Cr-V nanoscale catalyst. *J Phys Chem C* 2012;116:3188–99. <https://doi.org/10.1021/jp211254k>.
- [132] Kurko S, Milanović I, Milošević S, Rašković-Lovre Ž, Fernández JF, Ares Fernandez JR, et al. Changes in kinetic parameters of decomposition of MgH<sub>2</sub> destabilized by irradiation with C<sup>2+</sup> ions. *Int J Hydrogen Energy* 2013;38:12199–206. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.05.132>.
- [133] Matović L, Kurko S, Rašković-Lovre Ž, Vujasin R, Milanović I, Milošević S, et al. Assessment of changes in desorption mechanism of MgH<sub>2</sub> after ion bombardment induced destabilization. *Int J Hydrogen Energy* 2012;37:6727–32. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.01.084>.
- [134] Rašković-Lovre Ž, Kurko S, Ivanović N, Fernández JF, Ares J-R, Šturm S, et al. In-situ desorption of magnesium hydride irradiated and non-irradiated thin films: Relation to optical properties. *J Alloys Compd* 2016;695:2381–8. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.11.128>.
- [135] López-Suárez A, Valencia CE, López-Patiño J, Vargas MC, Fuentes BE. Improvement of titanium hydrogenation by low energy ion irradiation. *Int J Hydrogen Energy* 2015;40:4194–9. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.01.166>.
- [136] Friščić T, Mottillo C, Titi HM. Mechanochemistry for Synthesis. *Angew Chemie - Int Ed* 2020;59:1018–29. <https://doi.org/10.1002/anie.201906755>.
- [137] Baláž P, Achimovicová M, Baláž M, Billik P, Zara CZ, Criado JM, et al. Hallmarks of mechanochemistry: From nanoparticles to technology. *Chem Soc Rev* 2013;42:7571–637. <https://doi.org/10.1039/c3cs35468g>.

- [138] Harringa JL, Cook BA, Beaudry BJ. Effects of vial shape on the rate of mechanical alloying in Si<sub>80</sub>Ge<sub>20</sub>. *J Mater Sci* 1992;27:801–4. <https://doi.org/10.1007/bf00554056>.
- [139] Baláž M, Zorkovská A, Urakaev F, Baláž P, Briančin J, Bujňáková Z, et al. Ultrafast mechanochemical synthesis of copper sulfides. *RSC Adv* 2016;6:87836–42. <https://doi.org/10.1039/c6ra20588g>.
- [140] Smeulders DE, Milev AS, Kamali Kannangara GS, Wilson MA. Rod milling and thermal annealing of graphite: Passing the equilibrium barrier. *J Mater Sci* 2005;40:655–62. <https://doi.org/10.1007/s10853-005-6303-z>.
- [141] Gracin D, Štrukil V, Friščič T, Halasz I, Užarevič K. Laboratory real-time and in situ monitoring of mechanochemical milling reactions by Raman spectroscopy. *Angew Chemie - Int Ed* 2014;53:6193–7. <https://doi.org/10.1002/anie.201402334>.
- [142] Chin Z-H, Perng TP. Amorphization of Ni-Si-C Ternary Alloy Powder by Mechanical Alloying. *Mater Sci Forum* 2009;235–238:121–6. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.235-238.121>.
- [143] Cermak J, Kral L, Roupčova P. Improvement of hydrogen storage kinetics in ball-milled magnesium doped with antimony. *Int J Hydrogen Energy* 2017;42:6144–51. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.11.113>.
- [144] Kis-Varga M, Beke DL. Phase Transitions in Cu-Sb Systems Induced by Ball Milling. *Mater Sci Forum* 2009;225–227:465–70. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.225-227.465>.
- [145] Lal C, Jain IP. Effect of ball milling on structural and hydrogen storage properties of Mg-x wt% FeTi (x=2 & 5) solid solutions. *Int J Hydrogen Energy* 2012;37:3761–6. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.06.042>.
- [146] Kumar S, Singh PK, Rao GN, Kojima Y, Kain V. Synergic effect of vanadium trichloride on the reversible hydrogen storage performance of the Mg–MgH<sub>2</sub> system. *Int J Hydrogen Energy* 2018;43:15330–7. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.06.063>.
- [147] Zhang D, Qin M, Zhang L, Lu X, Qu X. Effect of BPR on the Preparation of Nb-Base Powder via Ball Milling. *Adv Mater Res* 2012;535–537:2554–8. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.535-537.2554>.
- [148] Biyik S, Aydin M. Optimization of mechanical alloying parameters of Cu<sub>25</sub>W electrical contact material. *Acta Phys Pol A* 2017;132:909–12. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.132.909>.
- [149] Balagurov AM, Beskrovnyy AI, Zhuravlev V V., Mironova GM, Bobrikov IA, Neov D, et al. Neutron diffractometer for real-time studies of transient processes at the IBR-2 pulsed reactor. *J Surf Investig* 2016;10:467–79. <https://doi.org/10.1134/S1027451016030046>.
- [150] Dobrosavljević A, Beličev P, Jocić V, Nešković N, Trajić I, Vujović V, et al. Facility for modification and analysis of materials with ion beams (FAMA). *CYCLOTRONS 2010 - 19th Int Conf Cyclotrons Their Appl* 2010:108–10.
- [151] Ziegler JF, Ziegler MD, Biersack JP. SRIM - The stopping and range of ions in matter (2010). *Nucl Instruments Methods Phys Res Sect B Beam Interact with Mater Atoms* 2010;268:1818–23. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2010.02.091>.
- [152] Siketić Z. Spektroskopija elastično izbijenih iona mjerenjem vremena proleta. Doctoral Dissertation, University of Zagreb, Faculty of Science, Department of Physics, 2010.

- [153] Arstila K, Julin J, Laitinen MI, Aalto J, Konu T, Kärkkäinen S, et al. Potku – New analysis software for heavy ion elastic recoil detection analysis. *Nucl Instruments Methods Phys Res Sect B Beam Interact with Mater Atoms* 2014;331:34–41. <https://doi.org/10.1016/J.NIMB.2014.02.016>.
- [154] Schiettekatte F. Fast Monte Carlo for ion beam analysis simulations. *Nucl Instruments Methods Phys Res Sect B Beam Interact with Mater Atoms* 2008;266:1880–5. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2007.11.075>.
- [155] Siketić Z, Radović IB, Jakšić M. Quantitative analysis of hydrogen in thin films using Time-of-Flight Elastic Recoil Detection Analysis. *Thin Solid Films* 2010;518:2617–22. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.07.196>.
- [156] Czujko T, Zaranski Z, Malka IE, Wronski Z. Composite behaviour of MgH<sub>2</sub> and complex hydride mixtures synthesized by ball milling. *J Alloys Compd* 2011;509:S604–7. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2010.08.133>.
- [157] Jalil Z, Rahwanto A, Ismail I, Sofyan H, Handoko E. The use of nano-silicon carbide and nickel as catalyst in magnesium hydrides (MgH<sub>2</sub>) for hydrogen storage material application. *Mater Res Express* 2018;5:64002. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aaca84>.
- [158] Floriano R, Leiva DR, Deledda S, Hauback BC, Botta WJ. Nanostructured MgH<sub>2</sub> obtained by cold rolling combined with short-time high-energy ball milling. *Mater Res* 2012;16:158–63. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392012005000162>.
- [159] Vorokh AS. Scherrer formula: estimation of error in determining small nanoparticle size. *Nanosyst Physics, Chem Math* 2018;9:364–9. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2018-9-3-364-369>.
- [160] Waseda Y, Matsubara E, Shinoda K. *X-Ray Diffraction Crystallography*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2011. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-16635-8>.
- [161] Novaković N, Grbović Novaković J, Matović L, Manasijević M, Radisavljević I, Paskaš Mamula B, et al. Ab initio calculations of MgH<sub>2</sub>, MgH<sub>2</sub>:Ti and MgH<sub>2</sub>:Co compounds. *Int J Hydrogen Energy* 2010;35:598–608. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.11.003>.
- [162] El-Eskandarany MS. *Mechanical alloying: Nanotechnology, Materials Science and Powder Metallurgy*. Elsevier; 2015.
- [163] Kurko S, Aurora A, Gattia DM, Contini V, Montone A, Rašković-Lovre Ž, et al. Hydrogen sorption properties of MgH<sub>2</sub>/NaBH<sub>4</sub> composites. *Int J Hydrogen Energy* 2013;38:12140–5. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.04.075>.
- [164] Leardini F, Ares JR, Bodega J, Fernández JF, Ferrer IJ, Sánchez C. Reaction pathways for hydrogen desorption from magnesium hydride/hydroxide composites: Bulk and interface effects. *Phys Chem Chem Phys* 2010;12:572–7. <https://doi.org/10.1039/b912964b>.
- [165] Goldstein J, Newbury DE, Michael JR, Ritchie NW, Scott JHJ, Joy DC. *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis*. Springer; 2017.
- [166] Gennari FC, Castro FJ, Urretavizcaya G. Hydrogen desorption behavior from magnesium hydrides synthesized by reactive mechanical alloying. *J Alloys Compd* 2001;321:46–53. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)01460-2](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)01460-2).
- [167] Varin RA, Czujko T, Wronski Z. Particle size, grain size and  $\gamma$ -MgH<sub>2</sub> effects on the desorption properties of nanocrystalline commercial magnesium hydride processed by controlled mechanical milling. *Nanotechnology* 2006;17:3856–65. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/15/041>.

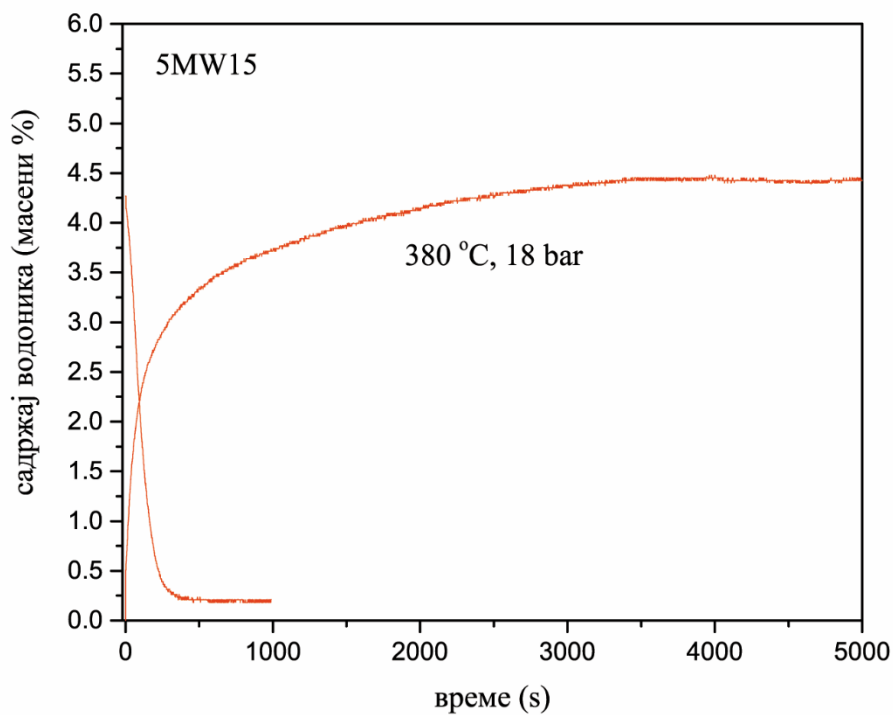
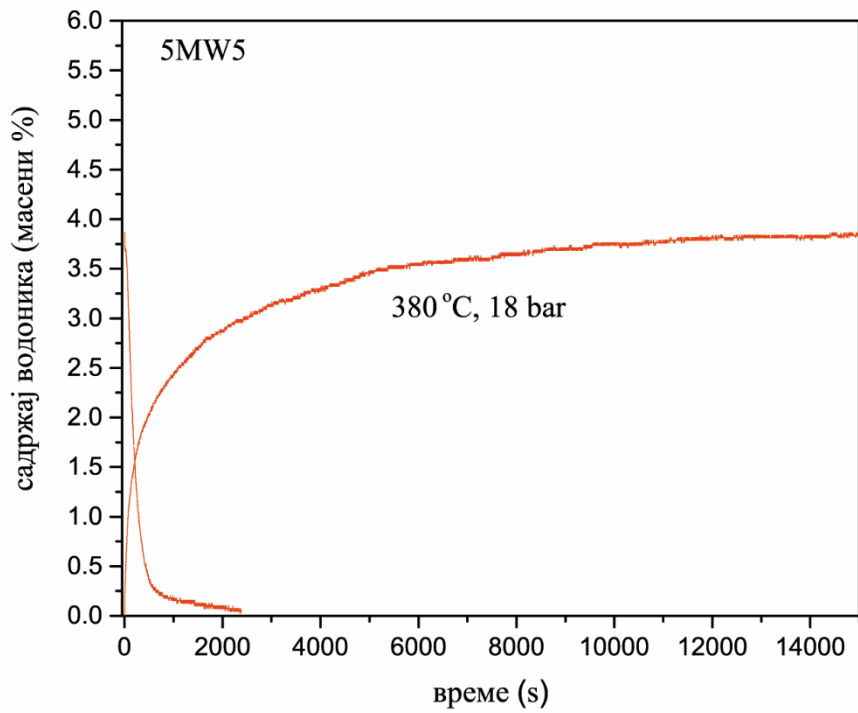
- [168] Rašković-Lovre Ž, Kurko S, Ivanović N, Fernández JF, Ares J-R, Šturm S, et al. In-situ desorption of magnesium hydride irradiated and non-irradiated thin films: Relation to optical properties. *J Alloys Compd* 2017;695:2381–8. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.11.128>.
- [169] Bassetti A, Bonetti E, Pasquini L, Montone A, Grbovic J, Antisari MV. Hydrogen desorption from ball milled MgH<sub>2</sub> catalyzed with Fe. *Eur Phys J B* 2005;43:19–27. <https://doi.org/10.1140/epjb/e2005-00023-9>.
- [170] Milanović I, Milošević S, Matović L, Vujasin R, Novaković N, Checchetto R, et al. Hydrogen desorption properties of MgH<sub>2</sub>/LiAlH<sub>4</sub> composites. *Int J Hydrogen Energy* 2013;38:12152–8. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.05.020>.
- [171] Li P, Wan Q, Li Z, Zhai F, Li Y, Cui L, et al. MgH<sub>2</sub> dehydrogenation properties improved by MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. *J Power Sources* 2013;239:201–6. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.03.096>.
- [172] Croston DL, Grant DM, Walker GS. The catalytic effect of titanium oxide based additives on the dehydrogenation and hydrogenation of milled MgH<sub>2</sub>. *J Alloys Compd* 2010;492:251–8. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.10.199>.
- [173] Ares JR, Aguey-Zinsou KF, Klassen T, Bormann R. Influence of impurities on the milling process of MgH<sub>2</sub>. *J Alloys Compd* 2007;434–435:729–33. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.08.132>.
- [174] Huot J, Pelletier JF, Liang G, Sutton M, Schulz R. Structure of nanocomposite metal hydrides. *J Alloys Compd* 2002;330–332:727–31. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01662-0](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01662-0).
- [175] Gattia DM, Todini E, Aurora A, Pilloni L, Montone A, Antisari MV, et al. Microstructural and Kinetic Investigation of Hydrogen Sorption Reaction of MgH<sub>2</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Nanopowders. *Mater Manuf Process* 2009;24:1058–63. <https://doi.org/10.1080/10426910903022361>.
- [176] Rudman PS. Hydrogen-diffusion-rate-limited hydriding and dehydriding kinetics. *J Appl Phys* 1979;50:7195–9. <https://doi.org/10.1063/1.325831>.
- [177] Fernández JF, Cuevas F, Sánchez C. Surface activation and hydrogenation kinetics of Ti sponge. *Int J Hydrogen Energy* 1996;21:765–8. [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(96\)00010-9](https://doi.org/10.1016/0360-3199(96)00010-9).
- [178] Carter TJ, Cornish LA. Hydrogen in metals. *Eng Fail Anal* 2001;8:113–21. <https://doi.org/10.1179/cm.1979.18.1.1>.
- [179] Czujko T, Varin RA, Chiu C, Wronski Z. Investigation of the hydrogen desorption properties of Mg + 10 wt.% X (X = V, Y, Zr) submicrocrystalline composites. *J Alloys Compd* 2006;414:240–7. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.07.009>.
- [180] Xin G, Yang J, Zhang G, Zheng J, Li X. Promising hydrogen storage properties and potential applications of Mg-Al-Pd trilayer films under mild conditions. *Dalt Trans* 2012;41:11555–8. <https://doi.org/10.1039/c2dt30946g>.
- [181] Ouyang LZ, Ye SY, Dong HW, Zhu M. Effect of interfacial free energy on hydriding reaction of Mg-Ni thin films. *Appl Phys Lett* 2007;90:2–5. <https://doi.org/10.1063/1.2428877>.
- [182] Paik B, Jones IP, Walton A, Mann V, Book D, Harris IR. MgH<sub>2</sub> → Mg phase transformation driven by a high-energy electron beam: An in situ transmission electron microscopy study. 2009;90:1–7. <https://doi.org/10.1080/09500830903272892>.
- [183] Su D, Jiang N, Spence JCH, He F, Petuskey WT. On the dehydration mechanism of Mg(OH)<sub>2</sub> by a high-energy electron beam. *J Appl Phys* 2008;104:063514.

<https://doi.org/10.1063/1.2976319>.

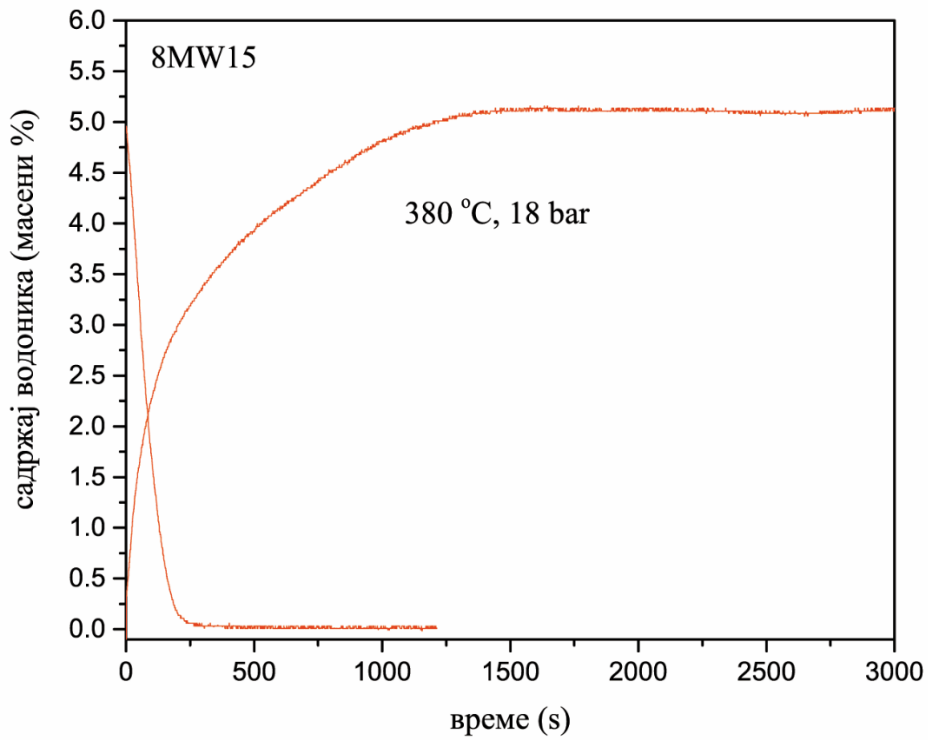
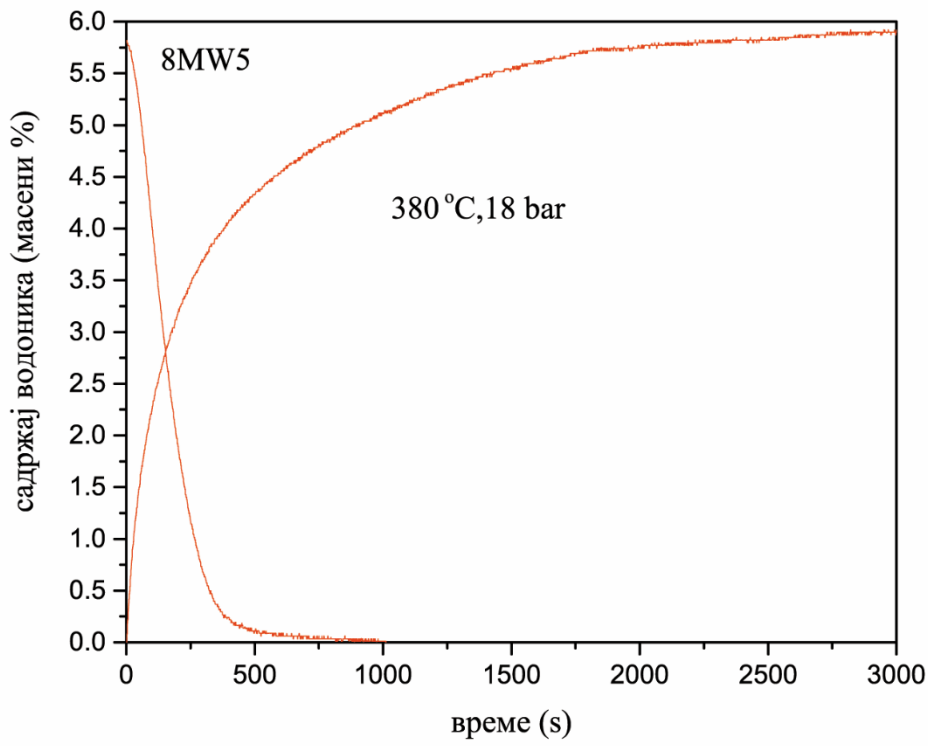
- [184] Gharavi AG, Akyildiz H, Öztürk T. Thickness effects in hydrogen sorption of Mg/Pd thin films. *J Alloys Compd* 2013;580:S175–8. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.02.120>.
- [185] Le-Quoc H, Lacoste A, Miraglia S, Béchu S, Bès A, Laversenne L. MgH<sub>2</sub> thin films deposited by one-step reactive plasma sputtering. *Int J Hydrogen Energy* 2014;39:17718–25. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.08.096>.
- [186] Ham B, Junkaew A, Arróyave R, Park J, Zhou HC, Foley D, et al. Size and stress dependent hydrogen desorption in metastable Mg hydride films. *Int J Hydrogen Energy* 2014;39:2597–607. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.12.017>.
- [187] Fry CMP, Grant DM, Walker GS. Catalysis and evolution on cycling of nano-structured magnesium multilayer thin films. *Int J Hydrogen Energy* 2014;39:1173–84. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.10.136>.

## 7. ПРИЛОЗИ

### Прилог А – Сорпционе криве активације узорака на 380 °C



Слика А1. Сорпционе криве активације узорака 5MW5 (горе) и 5MW15 (доле)



Слика А2. Сорпционе криве активације узорака 8MW5 (горе) и 8MW15 (доле)

## Биографија аутора

Тијана Пантић је рођена 31.07.1990. у Ћуприји. Гимназију општег смера у Ћуприји је завршила 2009. године. Дипломирала је на Факултету за физичку хемију 2014. године, а 2016. године је на истом факултету одбранила мастер рад под називом *Испитивање могућности добијања кластера злата са хлором ( $Au_3Cl_{2n+2}$  и  $Au_4Cl_{2n+1}$ ) методом MALDI TOF масене спектрометрије* који је рађен у Лабораторији за физичку хемију Института за нуклеарне науке Винча. Докторске студије на Факултету за физичку хемију уписала је 2016. године. У априлу 2018. године је била учесник Међународне школе нуклеарних метода за примену у заштити животне средине и биомедицинским наукама. У септембру исте године је учествовала у Међународној студентској пракси у Обједињеном институту за нуклеарна истраживања у Дубни.

Добитник је IUPAP-ове стипендије за жене у физици за учешће на конференцији *Hydrogen Days 2018* у Прагу. Захваљујући стипендији владе Француске, у новембру 2019. проводи три недеље у Институту Нел у Греноблу. Као стипендиста владе Пољске, оквиру NAWA PROM програма, 2021. године провела је месец дана на стручном усавршавању у Војно-технолошком институту Универзитета у Варшави. Добитник је награде за најбољу постер презентацију на 14. Међународном конгресу микроскопије (*14th Multinational Congress on Microscopy*) одржаној 2019. године у Београду и на *6th Int. Symposium on Materials for Energy Storage and Conversion (mESC-IS 2022)* одржаној 2022. године у Болу на Брачу. Учесник је пројекта програма Доказ концепта Фонда за иновациону делатност: „*Smokeless smokestack: SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, CO filter for smoke*“ и програма Трансфера технологија „*Novel fillers for wet scrubbers*“, као и пројекта Покрени се за науку. Члан је Иницијативе за водоничну енергетику Србије. Од 2018. године је сарадник Центра изузетних вредности за водоничну енергетику и обновљиве изворе енергије CONVINCЕ.

## Научни радови и саопштења произашли из дисертације:

### Радови у врхунским међународним часописима (M21):

1. **T. Pantić**, B. Paskaš Mamula, K. Žagar Soderžnik, S. Kurko, I. Milanović, N. Novaković, S. Šturm, S. Drev, J. Grbović Novaković, S. Milošević Govedarović, **The influence of defects on hydrogen sorption from Mg–V thin films**, International Journal of Hydrogen Energy (2023) <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.04.079> (IF<sub>2023</sub>=7,139)
2. **T. Pantić**, I. Milanović, M. Lukić, J. Grbović Novaković, S. Kurko, N. Biliškov, S. Milošević Govedarović, **The influence of mechanical milling parameters on hydrogen desorption from MgH<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> composites**, International Journal of Hydrogen Energy, 45 (2020), 7901-7911. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.07.167> (IF<sub>2020</sub>=5,770)
3. J. Grbović Novaković, N. Novaković, S. Kurko, S. Milošević Govedarović, **T. Pantić**, B. Paskaš Mamula, K. Batalović, J. Radaković, J. Rmuš, M. Shelyapina, N. Skryabina, P. de Rango, D. Fruchart, **Influence of defects on Mg based hydrides stability and hydrogen sorption behavior**, ChemPhysChem. 20 (2019), 1216-1247. <https://doi.org/10.1002/cphc.201801125> (IF<sub>2019</sub>=3,077)

### Саопштење на међународном скупу штампано у целини (M33):

1. **T. Pantić**, K. Žagar Soderžnik, S. Šturm, S. Drev, A. Mitrović, S. Kurko, B. Paskaš Mamula, N. Novaković, J. Grbović Novaković, S. Milošević Govedarović, **Microstruture and thermal behavior of Mg-V thin films for solid state hydrogen storage**, 14th Multinational Congress on Microscopy MCM2019 , September 20-25, 2019, Belgrade, Serbia, pg. 484

### Саопштења на међународним скуповима штампана у изводу (M34):

1. **T. Pantić**, B. Paskaš Mamula, K. Žagar Soderžnik, I. Milanović, N. Novaković, S. Milošević Govedarović, J. Grbović Novaković, **The influence of defects on hydrogen sorption from magnesium-based composites and thin film**, mESC-IS 2022, 6th Int. Symposium on Materials for Energy Storage and Conversion, 5-8 July, Bol, island of Brač, Croatia, pg. 44
2. **T. Pantić**, B. Paskaš Mamula, S. Milošević Govedarović, S. Kurko, J. Grbović Novaković, N. Novaković, **Hydrogen in Mg-V thin films: TOF-ERDA characterisation**, mESC-IS 2019, 4th International Symposium on Materials for Energy Storage and Conversion, September 11-13, 2019, Akyaka-Mugla, Turkey, pg. 85
3. **T. Pantić**, B. Paskaš Mamula, N. Novaković, S. Milošević Govedarović, S. Kurko, M. Micetic, J. Grbović Novaković, **TOF-ERDA measurements of hydrogen content and depth profile in Mg-V irradiated thin films**, Solid state science and research conference, 26-29.06.2019, Zagreb, Croatia, The book of abstracts, pg. 107
4. **T. Pantić**, N. Filipović, S. Kurko, B. P. Mamula, J. Grbović Novaković, N. Novaković, S. Milošević Govedarović, **Combined effects of mechanical milling and addition of WO<sub>3</sub> on hydrogen desorption from MgH<sub>2</sub>**, mESC-IS 2018, 3rd International Symposium on Materials for Energy Storage and Conversion, 10-12 September, Belgrade, Serbia, pg. 97
5. **T. Pantić**, S. Milošević Govedarović, N. Novaković, P. de Rango, D. Fruchart, J.R. Ares Fernandez, M. Buljan, S. Kurko, J. Grbović Novaković, **Mg-V-H air exposed thin films for solid state hydrogen storage upon hydrogen irradiation**, mESC-IS 2018, 3rd International

Symposium on Materials for Energy Storage and Conversion, 10-12 September, Belgrade, Serbia, pg. 91

6. **T. Pantić**, I. Milanović, M. Lukić, J. Grbović Novaković, S. Kurko, N. Biliškov, S. Milošević Govedarović, **The influence of mechanical milling parameters and catalyst distribution on thermal decomposition of MgH<sub>2</sub>**, Hydrogen Days 2018, 9th International Conference on Hydrogen Technologies, 13-15 June, Prague, Czech Republic, pg. 65
7. **T. Pantić**, I. Milanović, M. Lukić, J. Grbović Novaković, S. Kurko, N. Biliškov, S. Milošević Govedarović, **Is WO<sub>3</sub> catalyst for hydrogen desorption?**, Sixteenth Young Researchers Conference - Materials and Science and Engineering, Institute of Technical Sciences of SASA, 6-8 Dec 2017, Belgrade, Serbia, pg. 50
8. **T. Pantić**, I. Milanović, M. Lukić, J. Grbović Novaković, S. Kurko, N. Biliškov, S. Milošević Govedarović, **WO<sub>3</sub> as an additive for MgH<sub>2</sub> for hydrogen storage**, The 2nd Workshop of French, Croatian and Serbian Researchers on Hydrogen Storage and Energy Related Materials, 3-4 Oct 2017, Belgrade, Serbia, pg. 14
9. **T. Pantić**, I. Milanović, M. Lukić, J. Grbović Novaković, S. Kurko, N. Biliškov, S. Milošević **MgH<sub>2</sub>+WO<sub>3</sub> composites for hydrogen storage**, Solid-State Science & Research Meeting, 28-30 June 2017, Zagreb, Croatia, pg. 51

## Изјава о ауторству

Име и презиме аутора Тијана Пантић

Број индекса 309/2016

### Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Утицај дефекта на сорпцију водоника из композита  $MgH_2-WO_3$  и вишеслојних танких филмова  $Mg-V$

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

Потпис аутора

У Београду, 13.10.2023.

\_\_\_\_\_

## Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Тијана Пантић

Број индекса 309/2016

Студијски програм Докторске академске студије

Наслов рада Утицај дефекта на сорпцију водоника из композита  $MgH_2-WO_3$  и вишеслојних танких филмова Mg-V

Ментор др Никола Цвјетићанин и др Сања Милошевић Говедаровић

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла ради похрањена у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског назива 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 аутора**

У Београду, 13.10.2023.

\_\_\_\_\_

## Изјава о коришћењу

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

Утицај дефекта на сорпцију водоника из композита  $MgH_2-WO_3$  и вишеслојних танких филмова Mg-V

---

која је моје ауторско дело.

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

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду и доступну у отвореном приступу могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство (CC BY)
2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)
3. Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)
5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)
6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци.

Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

**Потпис аутора**

У Београду, \_\_\_\_\_13.10.2023.\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

1. **Ауторство.** Дозвољаваате умножавање, 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.** Дозвољаваате умножавање, 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 прерада.** Дозвољаваате умножавање, 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.** Дозвољаваате умножавање, 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 прерада.** Дозвољаваате умножавање, 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.** Дозвољаваате умножавање, 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.