

SANDRA V. KURKO
LJILJANA LJ. MATOVIĆ
NIKOLA B. NOVAKOVIĆ
SNEŽANA S. NENADOVIĆ
ZORAN M. JOVANOVIĆ
NENAD B. IVANOVIĆ
JASMINA D.
GRBOVIĆ NOVAKOVIĆ

Institut za nuklearne nauke
„Vinča“, Beograd

NAUČNI RAD

UDK 661.846:544.723.3

DOI: 10.2298/HEMIND091221034K

ISPITIVANJE PROMENA DESORPCIONIH OSOBINA MgH_2 NASTALIH BOMBARDOVANJEM JONSKIM SNOPOVIMA*

U ovom radu su ispitivane promene u strukturi MgH_2 izazvane bombardovanjem jonskim snopovima B^{3+} (45 keV) i Ar^{8+} (120 keV) fluence 10^{15} jona/cm² i njihov uticaj na desorpcione osobine jedinjenja. Interakcija upadnih jona i mete procenjena je Monte Karlo numeričkom simulacijom korišćenjem SRIM (The Stopping and Range of Ions in Matter) programskog paketa. Za karakterizaciju indukovanih strukturnih promena korišćene su rendgenostrukturalna analiza i analiza veličine čestica, a njihov uticaj na desorpcione osobine praćen je temperaturski programiranom desorpcijom (TPD). Promene na TPD spektrima pri promeni uslova bombardovanja ukazuju na to da proces desorpcije zavisi od koncentracije površinskih defekata, njihove interakcije i uređenja. Rezultati takođe pokazuju da sistematskom kontrolom koncentracije defekata možemo uticati na termodinamičke parametare sistema.

Da bi se vodonik efikasno koristio kao alternativni izvor energije, jedan od bitnih problema koje je potrebno rešiti jeste njegovo efikasno i bezbedno skladištenje [1]. Vodonik može da se čuva u svom elementarnom obliku, kao gas ili tečnost, ali i u formi hemijskog jedinjenja. Kondenzacija u tečno stanje ili prelaz u gasovito stanje je sa stanovišta povećanja mase uskladištenog vodonika po jedinici zapremine vrlo interesantna, ali nepraktična metoda, zbog visokog pritiska. Zato je poslednjih decenija pažnja usmerena ka skladištenju vodonika vezivanjem u hidride metala ili legura, u kojima je parcijalni pritisak vodonika blizak atmosferskom. Kao atraktivan materijal za čuvanje vodonika među svim metalnim hidridima i intermetallicima, izdvojio se magnezijum-hidrid (MgH_2) zbog niza povoljnih osobina: velike gravimetrijske (7,6 mas%) i zapreminske gustine (130 kg/m^3), male mase, široke zastupljenosti, niske cene i netoksičnosti. Međutim, velika termodinamička stabilnost MgH_2 (entalpija formiranja $\Delta H^\circ = -75 \text{ kJ/mol H}_2$), visoka temperatura desorpcije vodonika, T_{des} od 720 K i spora kinetika reakcije hidriranja/dehidriranja prdstavljaju još uvek teško rešive probleme.

U poslednje dve decenije publikovan je niz hemijskih i mehanohemijskih metoda destabilizacije strukture MgH_2 radi poboljšanja reakcione kinetike [1–7]. Prilikom destabilizacije materijala bilo uvođenjem nečistoća ili katalizatora, bilo stvaranjem defekata ili naprezanjem kristalne rešetke hidrida neophodno je odrediti promene koje proces destabilizacije izaziva u uzorku kao i njihov uticaj na osobine koje dovode do snižavanja entalpije reakcije desorpcije vodonika. Utvrđeno je da promena parametara kao što su veličina čestica i veličina kristalita, parametri kristalne rešetke, fazni sastav (tj. formi-

ranje metastabilne faze), stanje površine, prisustvo nečistoća i defekata dovodi do poboljšanja reakcione kinetike i sniženja temperature desorpcije. Međutim, promena ovih parametara specifična je za pojedine sisteme, na primer kod modifikacije čistog MgH_2 pokazano je da veličina kristalita i veličina čestica igra glavnu ulogu [3], dok u sistemu MgH_2 –Co samo veličina čestica katalizatora utiče na temperaturu desorpcije [5]. Kod sistema MgH_2 – Mg_2NiH_4 količina dodatog katalizatora odnosno sastav kompozita utiče na temperaturu desorpcije, dok veličina kristalita i čestica [7] nema efekta, itd. Ne postoji precizan odgovor na pitanje koji od ovih parametara utiče na reakciju desorpcije. U našim predhodnim radovima pokazano je da samo površinski sloj MgH_2 igra ključnu ulogu kinetici desorpcije vodonika [8,9].

Radi boljeg razumevanja i poboljšavanja desorpcionih osobina MgH_2 ispitivane su strukturne promene izazvane bombardovanjem jonskim snopovima B^{3+} (45 keV) i Ar^{8+} (120 keV) fluence 10^{15} jona/cm² i uticaj izazvanih promena na desorpcione osobine ispitivanog jedinjenja. Poznato je da se bombardovanjem jonima niske energije postiže kontrolisana modifikacija materijala, jer se indukuje velika koncentracija defekata (vakancija, dislokacija, mikro-promena), ali i implantacija nečistoća u površinski sloj materijala na tačno određenoj dubini čime je omogućeno razdvajanje uticaja pojedinih efekata na desorpciju.

EKSPERIMENTALNI DEO

Komercijalni prah (Alfa Aeser, u daljem tekstu (AA)) MgH_2 je ispresovan u tankom sloju na aluminijumskoj foliji. Tako pripremljeni uzorci su homogeno bombardovani jonima B^{3+} energije 45 keV (u daljem tekstu (B15)) i Ar^{8+} energije 120 keV (u daljem tekstu (A15)) fluence 10^{15} jona/cm², pri pritisku u reakcionoj komori od 2×10^{-6} mbar. Bombardovanje je izvedeno na akceleratorskoj instalaciji “FAMA” u Institutu za nuklearne nauke “Vinča”. Interakcija upadnih jona i mete procenjena je Monte Karlo numeričkom simulacijom

*Rad saopšten na skupu „Osmo konferencija mladih istraživača“, Beograd, 21–23. decembar 2009.

Autor za prepisku: S. Kurko, Laboratorija za materijale, Institut za nuklearne nauke „Vinča“, p. pr. 522, 11000 Beograd, Srbija.

E-pošta: skumric@vinca.rs

Rad primljen: 21. decembar 2009.

Rad prihvaćen: 18. februar 2010.

korišćenjem SRIM (*The Stopping and Range of Ions in Matter*) programskog paketa. Pri proračunu je pretpostavljeno da je meta (MgH₂) homogena i upadni ugao jona normalan na ravan mete.

Za određivanje kristalnih faza, veličine kristalita, parametara i naprezanja rešetke urađena je rendgenostrukturalna analiza na uređaju Siemens Kristalloflex D-500 pomoću Cu-K α linije Ni filtrovanim zračenjem ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Difraktovani zraci su detektovani u opsegu $2\theta = 10\text{--}90^\circ$ sa korakom od $0,02^\circ$ i vremenom merenja od 1s po koraku. Ugaona korekcija je urađena visoko kvalitetnim standardom Si.

Širenje Bragovih linija na difraktogramu X-zraka je posledica postojanja mikronaprezanja rešetke i prelaska materijala iz mikro u nanostrukturni region. Ova dva doprinosa širenju linija se mogu razdvojiti korišćenjem Koši–Gausove jednačine [11]:

$$\frac{\delta^2(2\theta)}{\tan^2\theta} = \frac{k\lambda}{L} \left(\frac{\delta(2\theta)}{\tan\theta \sin\theta} \right) + 16e^2 \quad (1)$$

gde je θ pozicija pika u difraktogramu, $\delta(2\theta)$ njegova širina na poluvisini, k konstanta (~ 1), λ talasna dužina korišćenog zračenja, L veličina kristalita i e naprezanje rešetke. Iz nagiba prave:

$$\frac{\delta^2(2\theta)}{\tan^2\theta} = f \left(\frac{\delta(2\theta)}{\tan\theta \sin\theta} \right)$$

određuje se veličina kristalita L , a iz odsečka naprezanje rešetke e .

Za određivanje raspodele veličine čestica uzoraka korišćen je uređaj Malvern 2000SM Mastersizer. Merni opseg uređaja je od submikronskog do 2 mm. Uzorci su pre merenja suspendovani u 2-propanolu u ultrazvučnom kupatilu.

Proces desorpcije vodonika ispitivan je pomoću temperaturski programirane desorpcije, pri konstantnoj brzini zagrevanja od 5 K/min, od sobne temperature do 973 K, u vakuumu od 3×10^{-6} mbar. Korišćena je specifično konstruisana aparatura sa kvadrupolnim masenim spektrometrom Extorr XT300.

REZULTATI I DISKUSIJA

Korišćenjem SRIM paketa izračunati su udeli različitih mehanizama gubitka energije pri sudarima jona B³⁺ (45 keV) i Ar⁸⁺ (120 keV) sa metom od MgH₂, kao i njihov domet u uzorku. Proračun je urađen za 10000 upadnih jona radi postizanja dobre statistike. Rezultati proračuna su predstavljeni u tabeli 1.

Kao što se vidi sa slike 1 i iz tabele 1, domet najvećeg broja jona B³⁺ iznosi 216 nm, a Ar⁸⁺ 175 nm, što je u saglasnosti sa zakonom koji predviđa obrnutu proporcionalnost između mase jona i njegovog dometa u uzorku. Maksimumi dometa izbijenih jona magnezijuma i vodonika su 160 nm za upadne jone B³⁺ i 125 nm za jone Ar⁸⁺. Dominantan mehanizam gubitka energije jona B³⁺ je jonizacija, dok je gubitak energije ovih jona mehanizmom direktnog stvaranja vakancija 0,5%, a ekscitacijom fonona 1,8%. Ostatak energije joni B³⁺ troše na izbijanje atoma Mg i H, koji stvaraju kaskade i gube energiju u sudarima istim mehanizmima kao i inicijalni jon, jonizacijom, stvaranjem vakancija i ekscitacijom fonona. Kod težih jona Ar⁸⁺, gubitak energije jonizacijom je manji, dok je udeo energije koji se predaje atomima Mg i H znatno veći što je i glavni uzrok mnogo većem broju stvorenih vakancija ovih jona u odnosu na jone B³⁺ (tabela 1). Raspodela broja stvorenih vakancija po dubini uzorka je ista kao i dometa atoma Mg i H izbačenih iz svojih pozicija (slika 1).

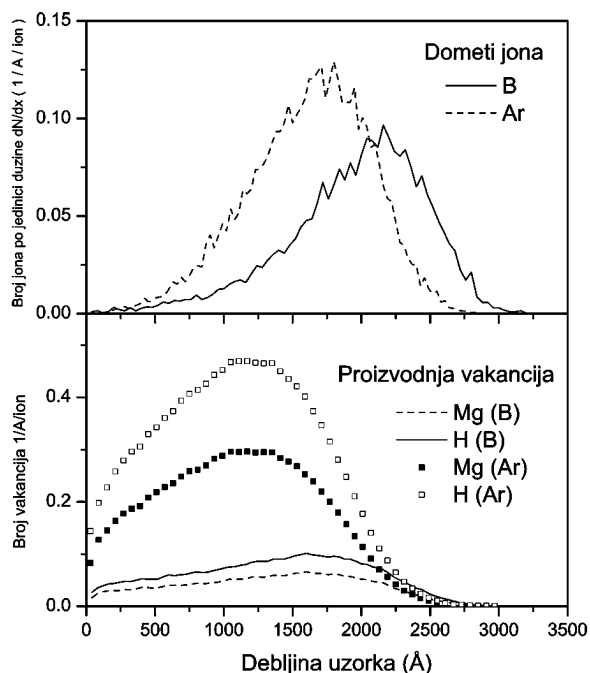
Na slici 2 prikazani su difraktogrami svih uzoraka. Na difraktogramu komercijalnog uzorka MgH₂ (AA) vidljivi su oštri pikovi na pozicijama $2\theta = 27,77$ (110), $35,77$ (101), 40 (200), 55° (211), karakteristični za β -MgH₂ koji ima tetragonalnu strukturu i pikovi metalnog Mg na $2\theta = 32,19^\circ$ i MgO na $2\theta = 36,93^\circ$ slabog intenziteta.

Kod uzoraka B15 i A15 dolazi do širenja linija β -MgH₂, što ukazuje na veoma jak uticaj jonskog bombardovanja na veličinu kristalita, parametre rešetke i mikronaprezanje (tabela 2).

Tabela 1. Rezultati SRIM proračuna na meti MgH₂ bombardovanoj jonima B³⁺ energije 45 keV (B15) i Ar⁸⁺ energije 120 keV (A15)
Table 1. Results of SRIM simulations of 45 keV B³⁺ (B15) and 120 keV Ar⁸⁺ (A15) ion irradiated MgH₂ samples

Vrsta jona	Domet, nm	Širina na poluvisini pika, nm	Broj vakancija po upadnom jonu	Gubitak enegije, %		
				Jonizacija	Nastanak vakancija ^a	Fononska ekscitacija
B	Upadni jon	216	288	64,86	0,50	1,80
	Izbijeni atomi (Mg, H)	160		13,35	1,41	18,07
Ar	Upadni jon	175	1244	36,70	0,40	1,00
	Izbijeni atomi (Mg, H)	125		29,00	2,70	30,2

^aObrazovanje vakancija se odnosi samo na formiranje jona koji nema dovoljnu energiju da nastavi sopstvenu kaskadu



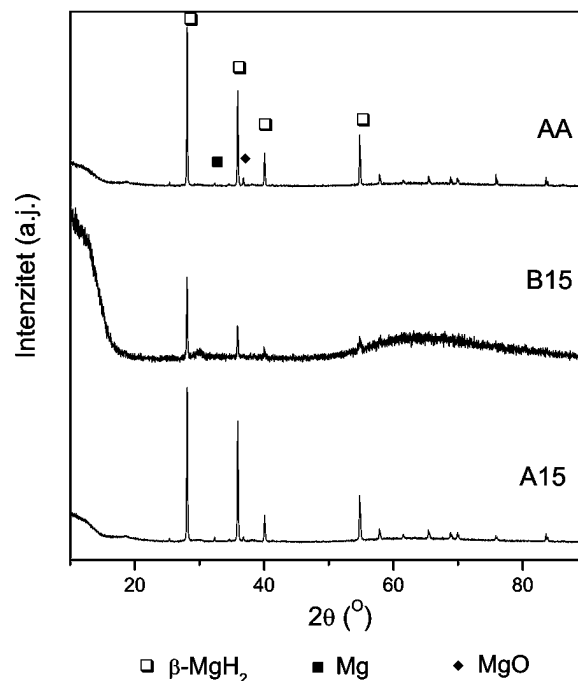
Slika 1. Rezultati Monte Carlo simulacije uzorka MgH₂ bombardovanih jonima B³⁺ energije 45 keV (B15) i Ar⁸⁺ energije 120 keV (A15) dobijenih SRIM 2003 programom; gore: raspodela upadnih jona po dubini uzorka; dole: broj stvorenih vakancija u funkciji dubine uzorka.

Figure 1. Results of Monte Carlo simulations of 45 keV B³⁺ (B15) and 120 keV Ar⁸⁺ (A15) ion irradiation of MgH₂ obtained by SRIM 2003 package; top: depth distribution of incident ions; bottom: vacancies production as a function of depth.

Smanjenje parametara rešetke β -MgH₂ ukazuje na formiranje substehiometrijske MgH_x ($x < 2$) faze i ono je izraženije u uzorku B15. Amorfizacija je primećena u oba uzorka, ali je izraženija u uzorku B15. Zanimljivo je da je veličina kristalita i kod uzorka bombardovanog jonima Ar i kod uzorka bombardovanog jonima B ista. Ni kod jednog uzorka nisu uočeni difrakcioni maksimumi koji potiču od γ -MgH₂. Nastanak MgO faze tokom jonskog bombardovanja uzorka posledica je razlaganja magnezijum-hidrida i reakcije sa oksidima prisutnim na držaču uzorka i/ili oksidacije metalnog magnezijuma prisutnog u komercijalnom uzorku.

Postojanje kristalne faze MgO je primećeno u uzorku A15, dok se refleksije MgO ne vide u uzorku B15 što

može biti objašnjeno činjenicom da je količina nastalog kristalnog MgO ispod granice detekcije uređaja i/ili je nastali oksid amorfan. Vrlo je teško u uslovima ovakvog načina modifikacije izbeći nastanak MgO faze. Međutim, neki autori su primetili da kada je u uzorku MgH₂ prisutna koncentracija MgO do 10 mas% nakon mehaničkog mlevenja [12,13] uzorak pokazuje bolje osobine (de)hidriranja tj. čestice MgO nanometarskih dimenzija imaju katalitički efekat [13] tako da dovode do ubrzanja Mg-H reakcije.



Slika 2. Difraktogrami komercijalnog uzorka MgH₂ (AA) i uzorka MgH₂ bombardovanih jonima B³⁺ energije 45 keV (B15) i Ar⁸⁺ energije 120 keV (A15), fluence 10¹⁵ jona/cm². Figure 2. XRD patterns of a commercial (AA) MgH₂ powder and samples irradiated using 45 keV B³⁺ (B15) and 120 keV Ar⁸⁺ (A15) ions, with ion fluencies of 10¹⁵ ions/cm².

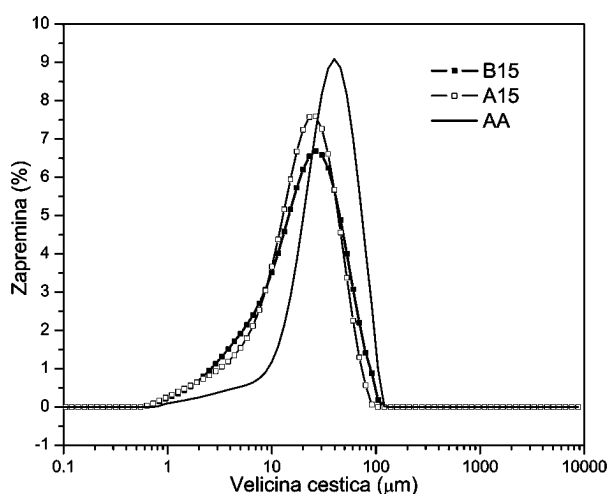
Tokom bombardovanja jonima dolazi do lokalnog zagrevanja uzorka, razlaganja površinskog pasivacionog sloja MgO i "otkrivanja" čiste površine MgH₂ što ima za posledicu bržu desorpciju. Borgšulte sa saradnicima [14] dao je jasan dokaz da je MgO na površini MgH₂ na takav način modifikovan da omogućava diso-

Tabela 2. Strukturni parametri uzorka dobijeni rendgenostrukturnom analizom i srednja veličina čestica komercijalnog uzorka MgH₂ (AA) i uzorka bombardovanih jonima B³⁺ energije 45 keV (B15) i Ar⁸⁺ energije 120 keV (A15), fluence 10¹⁵ jona/cm². Table 2. Structural parameters obtained from XRD analysis and average particle size of a commercial (AA), and MgH₂ samples irradiated with 45 keV B³⁺ (B15) and 120 keV Ar⁸⁺ (A15) ions, with ion fluencies of 10¹⁵ ions/cm².

Uzorak	Veličina kristalita nm	Mikro-naprezanje × 10 ³ %	Parametri rešetke β -MgH ₂ (Å)			Srednja veličina čestica μm
			<i>a</i>	<i>c</i>	<i>V</i>	
AA	83	1,4	4,5168	3,0205	61,623	38,0
B15	76	1,3	4,4915	3,0113	60,744	22,0
A15	76	1,7	4,5000	3,0205	61,165	21,5

cijaciju vodonika (verovatno proizvedeći vakancije na površini). Ovi autori [14] tvrde da na taj način dolazi do povećanja broja katalitički aktivnih mesta tako dovodeći do poboljšanja sorpcione kinetike MgH₂.

Kvantitativna raspodela veličine čestica za sve uzorke je dobijena iz merenja rasejanja laserskog zračenja. Kao što se vidi na slici 3, netretirani MgH₂ pokazuje usku monomodalnu raspodelu sa najvećim brojem čestica veličine 38 μm. Kod bombardovanih uzoraka najveći broj čestica ima veličinu 22 μm (B15) i 21,5 μm (A15) i uočava se odstupanje od log-normalne krive, jer se sa povećanjem broja defekata pojavljuje sve više čestica sa manjim prečnikom. Srednja veličina čestica se menja isto kao i veličina kristalita (tabela 2).



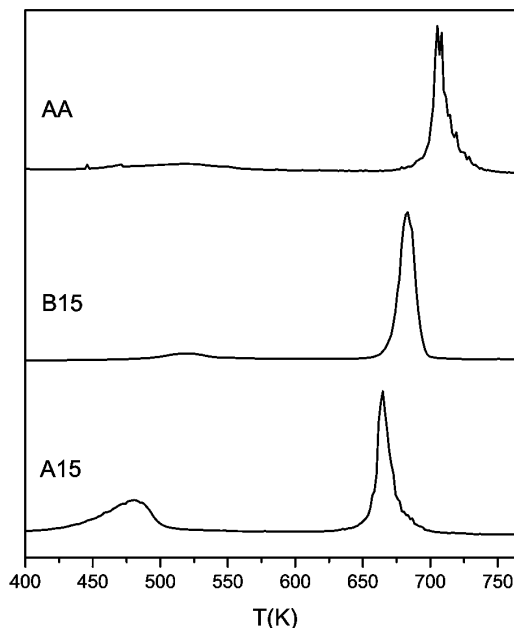
Slika 3. Raspodela veličine čestica komercijalnog uzorka MgH₂ (AA) i uzoraka MgH₂ bombardovanih jonima B³⁺ energije 45 keV (B15) i Ar³⁺ energije 120 keV (A15), fluence 10¹⁵ jona/cm².

Figure 3. Particle size distributions of a commercial (AA) MgH₂ powder and samples irradiated using 45 keV B³⁺ (B15) and 120 keV Ar³⁺ (A15) ions, with ion fluencies of 10¹⁵ ions/cm².

U većini publikovanih radova indirektno je ukazano da smanjenje veličine čestica i veličine kristalita može da ima povoljan uticaj kako na desorpcionu kinetiku, tako i na kapacitet za desorpciju [13-18]. Varin i saradnici [17] pokazali su da prosečna veličina čestica MgH₂ ima značajan uticaj na njegovu temperaturu desorpcije.

Desorpcione osobine različitih uzoraka MgH₂ su određene TPD metodom i rezultati ovih merenja su prikazani na slici 4. Komercijalni MgH₂ (AA) potpuno otpušta vodonik u jednom stupnju na 706 K. TPD dijagrami oba bombardovana uzorka pokazuju dva pika, što sugeriše da postoje najmanje dva mehanizma kojima se otpušta vodonik ili dva tipa različito vezanog vodonika [7,16]. U uzorku B15, niskotemperaturski pik potiče od izdvajanja OH⁻, vode i [BH₄]⁻ grupe, dok visokotemperaturski pik potiče od izdvajanja H₂ molekula. U uzorku A15 niskotemperaturski pik potiče samo od izdvajanja

OH⁻ jona i vode, a visokotemperaturski kao i kod B15 od H₂ molekula.



Slika 4. Rezultati TPD merenja, dobijenih pri konstantnoj brzini zagrevanja od 5 K/min, u temperaturskom opsegu od sobne temperature do 973 K, pod početnim vakuumom od 3×10⁻⁶ mbar, komercijalnog uzorka MgH₂ (AA) i uzoraka MgH₂ bombardovanih jonima B³⁺ energije 45 keV (B15) i Ar³⁺ energije 120 keV (A15), fluence 10¹⁵ jona/cm².

Figure 4. Results of TPD measurements, obtained at a constant heating rate of 5 K/min, in the temperature range from room temperature to 973 K, under the starting vacuum of 3×10⁻⁶ mbar, commercial (AA) MgH₂ powder, and samples irradiated using 45 keV B³⁺ (B15) and 120 keV Ar³⁺ (A15) ions, with ion fluencies of 10¹⁵ ions/cm².

Pojava niskotemperaturskog pika ukazuje na to da prilikom bombardovanja uzorka jonima dolazi do kidanja jake veze između Mg i H i formiranja slabije vezanih OH⁻ i [BH₄]⁻ grupa. Sličan niskotemperaturski TPD pik primećen je u Sn/MgH₂ kompozitima dobijenim mehaničkim mlevenjem [19] i u MgH₂-TiB₂ kompozitima [20]. Oba bombardovana uzorka desorbiraju vodonik na nižoj temperaturi od komercijalnog MgH₂. Uzorak B15 otpušta vodonik na 683 K, a A15 na 664 K. Kao što je objašnjeno u našim prethodnim radovima [8,9] velika koncentracija defekata (uglavnom vakancija) u površinskom sloju dovodi do povećanja brzine difuzije atoma vodonika ka površini zrna i snižavanja temperature njegove desorpcije. Iako je koncentracija vakancija stvorenih u površinskom sloju uzorka B15 oko četiri puta manja nego u uzorku A15, ipak dolazi do olakšane difuzije atoma vodonika. S obzirom na značajnu koncentraciju stvorenih defekata i smanjenje broja atoma i simetrije rešetke, snižavanje temperature je očekivano. Rezultati takođe ukazuju, kao što je već rečeno, na formiranje substehiometrijske faze MgH_x (x < 2) i

prema Šimelu i saradnicima [21] postojanje ovakve faze je specifično za nanostrukturne materijale. Manji broj atoma vodonika u rešetki se ispoljava kroz smanjenje parametara rešetke. Takva faza sa smanjenim brojem vodonikovih atoma pokazuje mnogo veću brzinu difuzije vodonika, zahvaljujući povećanom broju vakancija. Viša temperatura desorpcije uzoraka B15 u odnosu na A15 potvrđuje pretpostavku da veća koncentracija defekata i njihova distribucija bliže površini ima uticaja na desorpcionu temperaturu. Takođe treba imati u vidu i veoma zanimljivu činjenicu da su oba jona izazvala isto smanjenje i veličine čestice i veličine kristalita, pa ove parametre treba izuzeti iz diskusije o parametrima koji utiču na desorpciju. Praktično je potvrđeno da dubina prodiranja defekata odnosno efekti izazvani na površini uzorka jesu najbitniji parametri za desorpciju. Ovo je takođe potvrđeno činjenicom da kod mehanički modifikovanog materijala gde su defekti raspoređeni po dubini, temperatura desorpcije je ista kao i kod materijala kod kojih je modifikacija izazvana samo u površini [8,9]. Takođe, ovi rezultati potvrđuju da uvođenje visoke koncentracije vakancija jonskim bombardovanjem može dovesti do poboljšanja dinamike vodonika u različitim metal-vodoničnim sistemima.

ZAKLJUČAK

U ovom radu su prikazani rezultati modifikacije MgH₂ izazvani bombardovanjem jonima B³⁺ energije 45 keV i Ar⁸⁺ energije 120 keV, fluence 10¹⁵ jona/cm². Određivanjem efekata bombardovanja SRIM proračunima pokazano je da joni Ar⁸⁺ stvaraju više vakancija i bliže površini uzorka nego B³⁺. Pomoću rendgenostrukturalne analize utvrđeno je da nije došlo do promene faze MgH₂, ali je prilikom bombardovanja došlo do smanjenja veličine kristalita uzorka i parametara rešetke kao i formiranja substehiometrijske faze MgH_x (x < 2). Merenjem raspodele veličine čestica, pokazano je da dolazi do njihovog smanjenja, koje je isto u oba slučaja. Kako je smanjenje veličine čestica i kristalita kod oba materijala isto i može se izuzeti iz parametara koji utiču na temperaturu desorpcije, jasno je da stanje površine uzorka i formiranje substehiometrijske faze igraju značajnu ulogu prilikom desorpcije vodonika i da različite koncentracije stvorenih defekata olakšavaju difuziju vodonika i time znatno utiču na kinetiku njegove desorpcije. Stvaranje dobro definisanih defekata, vakancija i njihovih kompleksa pruža mogućnost kontrole brzine i temperature desorpcije vodonika iz različitih metal-vodoničnih sistema.

Zahvalnica

Ovaj rad je urađen u okviru projekata Ministarstva za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije 141009, 141016 i 141027. Posebno se zahvaljujemo kolegama Midragu Šiljegoviću za modifikaciju materijala jonskim

snopovima, i Zoranu Stojanoviću za merenja raspodele veličina čestica.

LITERATURA

- [1] L. Schlapbach, A. Zuttel, Hydrogen-storage materials for mobile applications, *Nature* **414** (2001) 353–358.
- [2] J.-L. Bobet, C. Even, Y. Nakamura, E. Akiba, B. Darriet, Synthesis of magnesium and titanium hydride via reactive mechanical alloying. Influence of 3d-metal addition on MgH₂ synthesis, *J. Alloys Compd.* **298** (2000) 279–284.
- [3] R.A. Varin, T. Czujko, Z. Wronski, Particle size, grain size and γ -MgH₂ effects on the desorption properties of nanocrystalline commercial magnesium hydride processed by controlled mechanical milling, *Nanotechnology* **17** (2006) 3856–3865.
- [4] K.J. Gross, D. Chartouni, E. Leroy, A. Zuttel, L. Schlapbach, Mechanically milled Mg composites for hydrogen storage: the relationship between morphology and kinetics, *J. Alloys Compd.* **269** (1998) 259–270.
- [5] A. Montone, J. Grbović, Lj. Stamenković, A.L. Fiorini, L. Pasquini, E. Bonetti, M. Vittori Antisari, Desorption Behaviour in Nanostructured MgH₂-Co, *Mat. Sci. Forum* **518** (2006) 79–84.
- [6] K.-F. Aguey-Zinsou, J.R. Ares Fernandez, T. Klassen, R. Bormann, Effect of Nb₂O₅ on MgH₂ properties during mechanical milling, *Int. J. Hydrogen Energ.* **32** (2007) 2400–2407.
- [7] A. Montone, J. Grbović Novaković, M. Vittori Antisari, A. Bassetti, E. Bonetti, A.L. Fiorini, L. Pasquini, L. Mirengi, P. Rotolo, Nano-microMgH₂ – Mg₂NiH₄ composites: Tailoring a multichannel system with selected hydrogen sorption properties, *Int. J. Hydrogen Energ.* **32** (2007) 2926–2934.
- [8] Lj. Matović, N. Novaković, S. Kurko, M. Šiljegović, B. Matović, N. Romčević, N. Ivanović, J. Grbović Novaković, Structural destabilisation of MgH₂ obtained by heavy ion irradiation, *Int. J. Hydrogen Energ.* **34** (2009) 7275–7282.
- [9] J. Grbović Novaković, Lj. Matović, M. Drvendžija, N. Novaković, D. Rajnović, M. Šiljegović, Z. Kačarević Popović, S. Milovanović, N. Ivanović, Changes of hydrogen storage properties of MgH₂ induced by heavy ion irradiation, *Int. J. Hydrogen Energ.* **33** (2008) 1876–1879.
- [10] M. Nastasi, J.W. Mayer, *Ion Implantation and Synthesis of Materials*, Springer-Verlag, Berlin, 2006.
- [11] H.P. Klug, L. Alexander, in: *X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, John Wiley & Sons, New York, 1974, pp. 618–708.
- [12] N. Hanada, T. Ichikawa, S.I. Orimo, H. Fuji, Correlation between hydrogen storage properties and structural characteristics in mechanically milled magnesium hydride MgH₂, *J. Alloys Compd.* **366** (2004) 269–273.
- [13] K.-F. Aguey-Zinsou, T. Nicolaisen, J.R. Ares Fernandez, T. Klassen, R. Bormann, Effect of nanosized oxides on MgH₂ (de)hydriding kinetics, *J. Alloys Compd.* **434–435** (2007) 738–742.

- [14] A. Borgschulte, M. Biemann, A. Zuttel, G. Barkhordarian, M. Dornheim, R. Bormann, Hydrogen dissociation on oxide covered MgH₂ by catalytically active vacancies, *Appl. Surf. Sci.* **254** (2008) 2377–2384.
- [15] P. Selvam, B. Viswanathan, C.S. Swamy, V. Srinivasan, Magnesium and magnesium alloy hydrides, *Int. J. Hydrogen Energ.* **11**(3) (1986) 169–192.
- [16] G. Barkhordarian, T. Klassen R. Bormann, Kinetic investigation of the effect of milling time on the hydrogen sorption reaction of magnesium catalyzed with different Nb₂O₅ contents, *J. Alloys Compd.* **407** (2006) 249–255.
- [17] R.A. Varin, T. Czujko, Z.S. Wronski, *Nanomaterials for Solid State Hydrogen Storage*, Springer Science + Business Media, New York, 2009.
- [18] A. Borgschulte, R.J. Westerwaal, J.H. Rector, H. Schreuders, B. Dam, R. Griessen, Catalytic activity of noble metals promoting hydrogen uptake, *J. Catal.* **239** (2006) 263–271.
- [19] H. Imamura, K. Yoshihara, M. Yoo, I. Kitazawa, Y. Sakata, S. Ooshima, Dehydrogenation of Sn/MgH₂ nanocomposite formed by ball milling of MgH₂ with Sn, *Int. J. Hydrogen Energ.* **32** (2007) 4191–4194.
- [20] V.D. Dobrovolsky, O.G. Ershova, Y.M. Solonin, O.Y. Khyzhuna, V. Paul-Boncour, Influence of TiB₂ addition upon thermal stability and decomposition temperature of the MgH₂ hydride of a Mg-based mechanical alloy, *J. Alloys Compd.* **465** (2008) 177–182.
- [21] H.G. Schimmel, J. Huot, L.C. Chapon, F.D. Tichelaar, F.M. Mulder, Hydrogen Cycling of Niobium and Vanadium Catalyzed Nanostructured Magnesium, *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 14348–14354.

SUMMARY

CHANGES OF STRUCTURAL AND HYDROGEN DESORPTION PROPERTIES OF MgH₂ INDUCED BY ION IRRADIATION

Sandra V. Kurko, Ljiljana Lj. Matović, Nikola B. Novaković, Snežana S. Nenadović, Zoran M. Jovanović, Nenad B. Ivanović, Jasmina D. Grbović Novaković

Vinča Institute of Nuclear Sciences, P.O. Box 522, 11000 Belgrade, Serbia

(Scientific paper)

Changes in structural and hydrogen desorption properties of MgH₂ induced by ion irradiation have been investigated. Powder samples of MgH₂ have been irradiated with 45 keV B³⁺ and 120 keV Ar⁸⁺, with ion fluence of 10¹⁵ ions/cm². The effects of ion irradiation are estimated by Monte Carlo numerical calculations using the Stopping and Range of Ions in Matter (SRIM) package. The induced material modifications and their consequences on hydrogen dynamics in the system are investigated by XRD, particle size distribution and TPD techniques. Changes of TPD spectra with irradiation conditions suggest that there are several mechanisms involved in desorption process which depend on defect concentration and their interaction and ordering. The results confirmed that the near-surface area of MgH₂ and formation of a substoichiometric MgH_x ($x < 2$) play a crucial role in hydrogen kinetics and that various concentrations of induced defects substantially influence H diffusion and desorption kinetics in MgH₂. The results also confirm that there is possibility to control the thermodynamic parameters by controlling vacancies concentration in the system.

Ključne reči: MgH₂ • Skladištenje vodonika • Bombardovanje jonskim snopovima • SRIM • TPD

Key words: MgH₂ • Hydrogen storage • Ion irradiation • SRIM • TPD