

**Mg₆₀Ni₂₅Cu₁₀Ce₅ nanokristályos
ötvözetek hidrogéntárolási
tulajdonságainak vizsgálata**

TDK dolgozat

Nagy Richárd

Anyagtudományi mesterszak, I. évfolyam



Témavezető: Dr. Révész Ádám

Eötvös Loránd Tudományegyetem

Természettudományi kar

Anyagfizikai tanszék

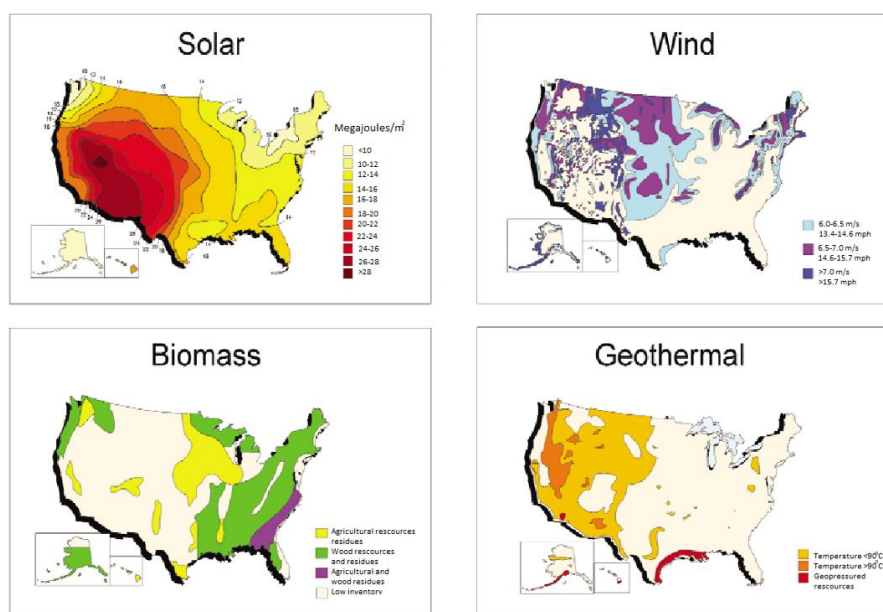
2024

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	3
2. Hidrogéntárolás	5
2.1. Szilárdfázisú hidrogéntárolás paraméterei	6
2.1.1. Fiziszorpció	6
2.1.2. Kemisorpció	7
2.2. Mg-alapú anyagok hidrogéntárolási tulajdonságai	8
2.3. Ötvözők és katalizátorok	9
2.4. Szemcsehatárok szerepe a hidrogéntárolásban	10
3. Kísérleti módszerek	13
3.1. Előállítás	13
3.1.1. Nagyenergiás golyósórlés	13
3.1.2. Kompaktálás	14
3.2. Vizsgálati módszerek	15
3.2.1. Röntgendiffrakció	15
3.2.2. Pásztázó elektronmikroszkópia	16
3.2.3. Hidrogén abszorpciós vizsgálat	17
4. $\text{Mg}_{60}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{10}\text{Ce}_5$ nanokristályos minták vizsgálata	19
4.1. Pásztázó elektronmikroszkópiai vizsgálat	19
4.2. Röntgendiffrakciós vizsgálat a hidrogénszorpció előtt	26
4.3. A hidrogénszorpció vizsgálata	31
4.4. Röntgendiffrakció a hidrogénszorpciót követően	34
5. Konklúzió	39

1. Bevezetés

Napjaink egyik súlyos problémája a növekvő energiafogyasztás. Becslések szerint 2050-re az energiafogyasztás elérheti a 2000-es érték háromszorosát [1]. Jelenleg az energiatermelés legnagyobb része még mindig fosszilis tüzelőanyagokból származik, ezek CO₂ kibocsátása azonban jelentős környezeti károkat okoz. Ezek a készletek az elkövetkező években tovább fogyatkoznak, ami még égetőbbé teszi a megfelelő helyettesítést. Ezen anyagok kiváltására megfelelő alternatívát adhatnak a megújuló energiaforrások, mint a Nap, a szél, a víz, stb. Ezek azonban sem helyben, sem időben nem egyenletesen oszlanak el (ld. 1.1. ábra).



1.1. ábra. Különböző megújuló energiaforrások eloszlása az USA-ban [2]

Mivel a felhasználás sok esetben megköveteli, hogy az energiaellátás időben állandó, legyen, a megtermelt energiát tárolni kell, például ha éjszaka szeretnénk felhasználni Nap erőművek által termelt energiát. Erre ad alternatívát a hidrogén, mint másodlagos energiahordozó [3].

Mielőtt felhasználnánk, első lépésként a nagyrészt kötött állapotban lévő hidrogént elő kell állítani (ld. 1.2. ábra). Ezt követően a felhasználási helyre kell szállítani és felhasználásig tárolni, majd ez után lehet a benne tárolt energiát átalakítás után hasznosítani [4]. Ez az öt lépcsős folyamat a hidrogéngazdaság.



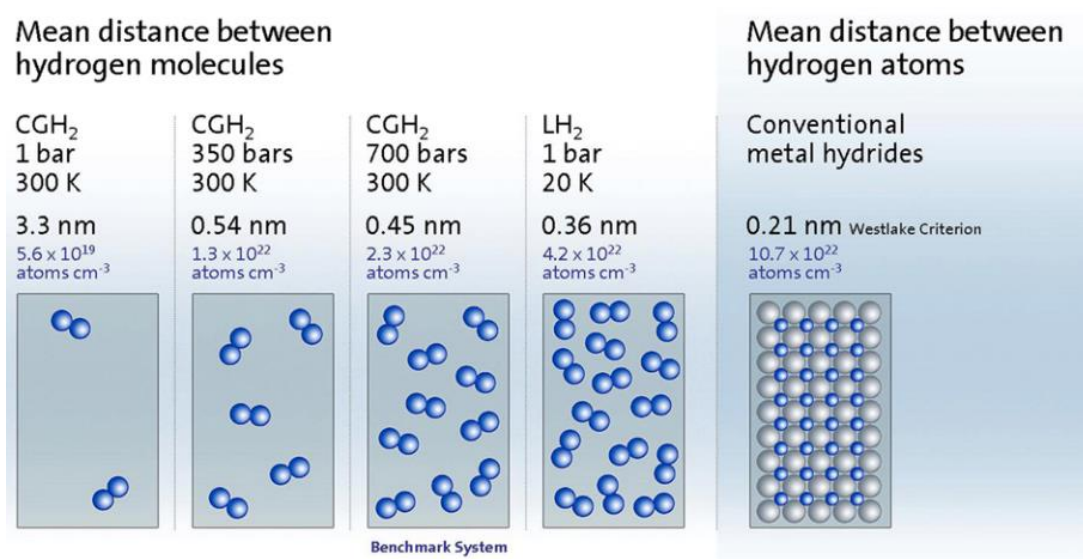
1.2. ábra. A hidrogéngazdaság szakaszai [5]

2. Hidrogéntárolás

Jelen TDK dolgozat keretében a hidrogéntárolással foglalkozunk, ezért ezt tekintjük át röviden. Napjainkban a legegyszerűbb és legkényelmesebb módszer palackokban tárolni a hidrogént. Ebben az esetben az alacsony energiasűrűség miatt nagy (70 MPa) nyomás alá helyezzük a palackokat, amely bizonyos kockázatokat von maga után, így nem a legideálisabb pl. járművek hajtásához. Ennél a tárolási formánál probléma az is, hogy a nyomás növekedésével a tartály falvastagságát is növelni kell, amely a tömeg növekedésével jár. Erre a problémára megoldás, ha szénszálak kompozitokat használnak, de ebben az esetben az energiasűrűség továbbra is alacsony marad [6,7].

A hidrogén cseppfolyósításával elérhető nagyobb energiasűrűség, azonban ehhez légköri nyomás mellett a hidrogént 21 K hőmérsékletre kellene hűteni, ami jelentős energia befektetéssel jár [7], másrészt a hidrogén minimális hőcseré hatására is párologni kezd, ami számottevő veszteséget okoz [8].

Ahhoz, hogy növelni tudjuk az eltárolt hidrogén energiasűrűségét és emellett fenntartható, praktikus módon is tároljunk, jelenleg szilárdfázisban történő hidrogéntárolás tűnik a legígéretesebb megoldásnak, (ld. 2.1.ábra). Ennek során a hidrogént szilárd halmazállapotú anyagok felületén, vagy térfogatában kötik meg. Látható, hogy a távolság jelentősen kisebb szilárdfázisú tárolás esetén, míg az atomsűrűség a kétszerese a folyadék halmazállapotban megfigyelhetőhöz képest, illetve a gáz halmazállapotra jellemző energiasűrűség sokszorosát elérve.



2.1. ábra. Az átlagos H - H távolság különböző nyomású, gáz halmazállapotú (CGH₂), folyékony halmazállapotú (LH₂), illetve szilárdfázisban tárolt hidrogén esetén [9].

2.1. Szilárdfázisú hidrogéntárolás paraméterei

A hidrogéntároló anyagoknak nem a tömeg-, vagy térfogategységre vetített kapacitása az egyetlen paramétere. Az amerikai energiaügyi minisztérium (U.S. department of energy) több követelményt is támaszt az ilyen anyagokkal szemben [10].

- A **kapacitás** meghatározza a megkötött hidrogén mennyiségét. Szilárdfázisú tárolás esetén általában tömegegységekre vonatkoztatva.
- A **kinetikameghatározza** a hidrogén felvétel (abszorpció), illetve leadás (deszorpció) sebességét.
- A **ciklikus élettartam** meghatározza, hogy az adott rendszer hány hidrogén abszorpció-deszorpció ciklust képes kiállni anélkül, hogy a kapacitása jelentős mértékben romlana. A degradáció oka lehet a nem teljesen végbemenő átalakulás közben fellépő oxidáció, esetleges szerkezeti változások.
- A **abszorpció/deszorpció hőmérséklete**, illetve nyomása szintén nagyon fontos paraméterek, különösen járművekbe szánt anyagok esetén.

Ennek a négy paraméternek az együttes javítása képezi a fő problémát és ezen dolgozat inspirációját. Ezek mellett fontosak a biztonsági, illetve anyagi szempontok is. Egyrészt figyelembe kell venni az adott anyag tűzveszélyességét, illetve hogy mennyire mérgező. Másrészt, az előállításához szükséges eljárások, esetleg egyéb anyagok költsége is számottevő.

2.1.1. Fiziszorpció

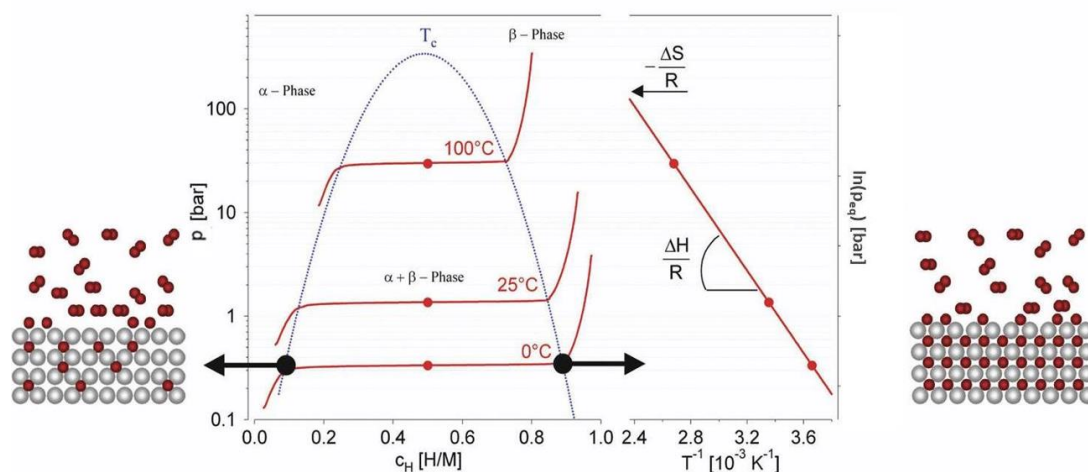
A hidrogén adszorpciónak két főbb fajtáját különböztetjük meg. Egyik formája a fiziszorpció, mely során az anyag molekulái és a hidrogén molekulák között van der Waals kölcsönhatás lép fel. Mivel ez a kölcsönhatás egy viszonylag gyenge kötést eredményez, szobahőmérsékleten igen kevés hidrogén abszorbeálódik. Ahhoz, hogy gyakorlati szempontból használható mennyiségű hidrogént tudjon megkötni, extrém alacsony hőmérséklet (77 K) illetve nagyon nagy (10 MPa) nyomás szükséges [11]. A gyenge kölcsönhatásnak köszönhetően az abszorpció/deszorpció folyamatok gyorsan zajlanak le, valamint irreverzibilisek. A fiziszorpció leghatékonyabban nagy felületű anyagokon mehet végbe, mint szén nanocsövek vagy grafén [12].

2.1.2. Kemisorpció

A hidrogén megkötés másik gyakori mechanizmusa a kemisorpció. Ennek során a hidrogén a teljes térfogatában kötődhet az anyag atomjaihoz, miközben a felszíni van der Waals kölcsönhatások mellett új kötések jönnek létre az anyag és a hidrogén között, ezzel megváltoztatva az abszorbens kristályszerkezetét. A folyamat végbemeneteléhez először a molekuláris hidrogénnek disszociálnia kell az abszorbeáló anyag felszínén. Jó példa egy ilyen rendszerre a fém-hidrid képződés, melyet a 2.1. egyenlet ír le. Ekkor a fém (M) és hidrogén (H) reakciójából képződik az úgynevezett fém-hidrid (MH_x) [13]:



A kemisorpció termodinamikáját egy nyomás-összetétel izoterma segítségével írhatjuk le. Ilyen görbe látható a 2.2. ábrán. Ezen egy tartályba helyezett abszorbeáló anyagot körülvevő hidrogéngáz nyomását ábrázoljuk a hidrogénkoncentráció függvényében. A folyamat kezdetén a hidrogénkoncentráció még alacsony a fémes mátrixban. Ez a szilárd oldatnak nevezett α - fázis. A nyomás növelésével egyre több hidrogén abszorbeálódik, ezzel növelve a koncentrációt



2.2. ábra. Fém-hidridre jellemző nyomás-összetétel izoterma (balra) és az erre vonatkozó van't Hoff egyenes [7].

a mátrixban. Ezt követi egy közel állandó nyomású plató az izotermán, amely során β hidrid fázis fejlődik. Ebben a koncentráció-tartományban együtt van jelen az α és β fázis, ami megmutatja hogy adott hőmérsékleten mekkora nyomású hidrogéngázzal tart egyensúlyt a fém-hidrid. Az egyensúlyinál nagyobb nyomást alkalmazva hidrogénfelvétel érhető el, kisebb külső nyomás esetén az instabillá váló fém-hidridből hidrogén szabadul fel. A plató szélességéből követke-

tetni lehet az anyag reverzibilis kapacitására. A plató után a koncentráció növelésével a nyomás ismét növekedni fog, hiszen az újabb hidrogénatomok már nem tudnak megkötődni, mivel a teljes szilárd anyag β -fázisban van.

A platóra jellemző egyensúlyi nyomás, p_{eq} függ a hőmérséklettől. Kapcsolatukat a van't Hoff egyenlet határozza meg [7]:

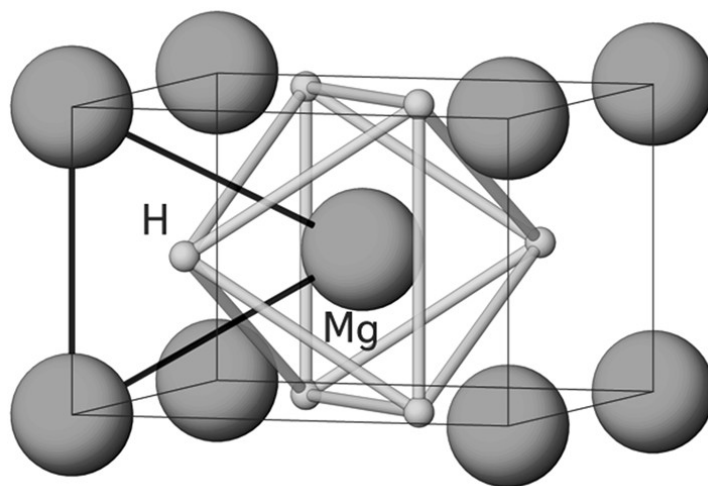
$$\ln \left(\frac{p_{eq}}{p_{eq}^0} \right) = \frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T} - \frac{\Delta S}{R}. \quad (2.2)$$

Ebben az összefüggésben a T hőmérséklet és az egyensúlyi nyomás mellett megjelenik egy p_{eq}^0 referencia nyomás (mely általában a standard légköri nyomásnak felel meg), az univerzális gázállandó R , ΔH a hidridképződés entalpiája, illetve ΔS entrópiaváltozás. A két utóbbi mennyiséget meghatározhatjuk, ha ábrázoljuk a különböző hőmérsékleteken mért $\ln(p_{eq}/p_{eq}^0)$ mennyiségeket a hozzájuk tartozó hőmérsékletek reciprokaiban ($1/T$), majd egyenest illesztünk a pontokra, amely meredeksége és tengelymetszete megadja a kívánt mennyiségeket (2.2. ábra jobb oldala).

2.2. Mg-alapú anyagok hidrogéntárolási tulajdonságai

A hidrogéntárolás és a kemisorpció szempontjából az egyik leggyakrabban vizsgált anyag a magnézium, amely az elemi fémek közül az egyik leginkább figyelemre méltó e téren, mivel hidridje 7.6 tömegszázalék hidrogént tartalmaz, ami kiemelkedő a hagyományos fém-hidridek között. A magnézium további fontos jellemzője a könnyű hozzáférhetőség miatti alacsony ára (viszonylag gyakori elem, a földkéreg közel 3%-át alkotja), valamint kis sűrűsége. A hidrogénfelvétel során a hexagonális szerkezetű Mg tetragonális szerkezetű magnézium-hidriddé (β -MgH₂) alakul (ld. 2.3. ábra). Nagy nyomás hatására (néhány GPa), ez a szerkezet tovább alakul metastabil, ortorombos szerkezetű γ -MgH₂ fázissá [14].

A magnézium önmagában azonban nem alkalmas arra, hogy effektíven használjuk hidrogén tárolásra, ugyanis a MgH₂ nagy ($\Delta H = -75 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\text{H}_2$) képződési entalpiával rendelkezik. Ami azt jelenti, hogy a fém-hidrid szobahőmérsékleten igen stabil. Ez hátrányt jelent, mivel a nagy képződési entalpia és a szorpciós folyamat során történő entrópia változás ($\Delta S = -130 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{H}_2$) miatt a deszorpció hőmérséklete még 0.1 MPa nyomáson is magas, több mint 300 °C, továbbá a szorpció kinetikája is meglehetősen gyenge. Ennek egyik oka, hogy a magnézium felületén a hidrogén rosszul, lassan disszociál a nem elhanyagolható aktivációs energia miatt [15].



2.3. ábra. A MgH_2 tetragonális szerkezete [5].

Összességében tehát a magnézium jó kapacitása nem elegendő, ha a többi hidrogén tárolást leíró paramétere nem megfelelő. Erre a problémára megoldást kínál az anyag ötvözése és katalizátorok adalékolása (ld. 2.3.alfejezet), illetve nanokristályosítása (ld. 2.4.alfejezet).

2.3. Ötvözők és katalizátorok

Amint azt láttuk, a magas abszorpciós, illetve deszorpciós hőmérséklet egy komoly kihívása a Mg széles körű elterjedésének a hidrogéntárolásban. Ennek egyik oka a abszorpciós folyamat kezdetén fellépő disszociáció jelentősen magas aktivációs energiája, valamint a hidridképződés során létrejövő Mg-H kötések nagy kötési energiája. A hidrogén felvétel, illetve leadás termodinamikájára a mikroszerkezet nincs nagy hatással, így ezeket a problémákat más úton kell megoldani. Ötvözők bevitele a rendszerbe jelentősen tudja javítani mind a hidrogén szorpció sebességét, mind pedig a folyamat termodinamikai tulajdonságait.

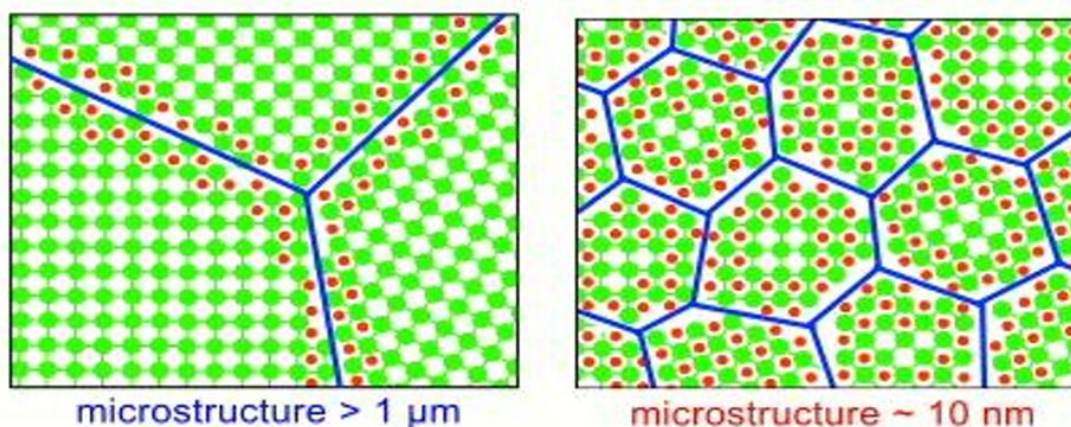
Hidrogéntároló anyagok megalkotásakor sokféle ötvözőt és katalizátort szoktak felhasználni, hogy javítsák a Mg szorpciós tulajdonságait. Az egyik ilyen anyag a nikkel. A Mg_2Ni intermetallikus ötvözet jelenléte a rendszerben több szempontból is kedvező. Egyrészt a fázis jelenléte csökkenti a szorpciós hőmérsékletet, másrészt, metastabil anyagokban (nanokristályos, amorf szerkezetben) növeli a rendszer szerkezeti stabilitását [16,17]. Másik fontos katalizátora a hidrogén-szorpciónak a réz, mely látványosan képes növelni a rendszer ciklikus élettartamát. Megjegyzendő azonban, hogy túl nagy Cu koncentrációs esetén a kapacitás jelentősen csökkenni kezd [18].

Jelentősen javíthatóak a hidrogéntároló rendszer szorpciós tulajdonságai valamilyen ritka

földfém hozzáadásával, tipikusan ittrium [19], illetve lantán [20] adalékolásával. Segítségükkel új csatornák nyílhatnak az anyag belsejébe, ezzel gyorsítva a hidrogén diffúzióját. Kiemelkedő a ritka földfémek közül a cérium, ami nem csupán a hidrogén disszociójához szükséges aktivációs energiát csökkenti, hanem kedvező hatással van az abszorpció és deszorpció kinetikájára is [21,22]. Az előző komponensekhez hasonlóan, a Ce aránya is igen fontos, mivel a magnéziummal CeMg_{12} fázist alkotnak [23].

2.4. Szemcsehatárok szerepe a hidrogéntárolásban

Az anyagkutatások jelentős része napjainkban az ultrafinom, illetve a nanoszemcsés anyagok vizsgálatára irányul, ugyanis ezek az anyagok jelentősen eltérő tulajdonságokkal rendelkezhetnek mint a durva szemcsés megfelelőik. A hidrogéntárolás szempontjából is jelentős különbségek figyelhetők meg. A szemcseméret csökkenésével a szemcsehatárok térfogati hányada jelentős mértékben megnő (lásd 2.4.ábra). Ez új csatornákat nyit az anyagban, ezzel javítva a hidrogén diffúzióját a nanokristályos rendszerben, mert a diffúziós úthossz lerövidül. Ennek köszönhetően az anyag szorpció kinetikája is javul, mivel a hidrogén diffúziója a felszínről az anyag belsejébe felgyorsul a kisebb szemcsehatár menti diffúziós aktivációs energiának köszönhetően [24,25].



2.4. ábra. Durva (bal) és nanoszemcsés (jobb) anyagok szerkezete [5].

Ezzel párhuzamosan a hidrogén disszociációjának aktivációs energiája kisebb lesz a felületén [26]. Ilyen nanokristályos szerkezeteket leggyakrabban nagyképlékeny deformációval érnek el, ez Mg alapú rendszerekben jelentősen javítja az abszorpció és deszorpció sebességét [27].

A magnézium felületén jelentős oxidréteg alakulhat ki az előállítás során, mely nehezíti a hidrogén felvételét. Az anyag nanokristályosítása ezen is segít, mivel a hidrogén a sűrűbben el-

helyezkedő szemcsehatárok között könnyebben átjut ezen az oxidrétegen. Ilyen friss felületeket legegyszerűbben golyósórlással érhetünk el [28].

A golyósórlással nem csupán a koherensen szóró krisztallitméretet változtatjuk, de a porszemcsék mérete is csökken [24]. Ennek hatására a porminta fajlagos felülete jelentősen megnő, ami felületi reakciók sebességére van nagy hatása, így ugyanis több, a kemiszorpció szempontjából fontos hely válik aktívvá, így ezeken a helyeken is végbemehet a 2.1.2. fejezetben is leírt reakció. A porszemcsék őrlés során bekövetkező jelentős aprózódásnak köszönhetően az abszorpció hőmérséklete is csökkenhet.

Magnézium alkalmazásakor, még a legnagyobb elővigyázatosság mellett is, kialakul egy vékony felületi oxidréteg. Ez a jelenség különösen kritikus porminták esetén, ahol a minta apró részecskékből áll, hiszen a nagy fajlagos felület következtében a magnézium-oxid az anyag jelentős részét képezheti. A golyósórlás folyamán nemcsak a részecskék aprózódása, hanem a már passziválódott részecskék összeforrása is végbemegy, így a golyósórlott mintákban MgO tartományok nemcsak a felületen, hanem a részecskék belsejében is megtalálhatók [29]. A felületi passzivációs réteg (MgO réteg) jelenlétében a reakciókinetika általában lassú, azonban néhány abszorpció-deszorpció ciklust (aktivációt) követően jelentősen gyorsabb átalakulások figyelhetők meg [30]. Ennek oka a $Mg \leftrightarrow MgH_2$ fázisátalakulás során bekövetkező 33%-os térfogatváltozás [31]. Ez jelentős feszültségeket okoz az anyagban, és a ciklikus tágulás-összehúzódás hatására a felületi oxidréteg megreped, így oxidmentes felületek keletkeznek [30].

Nagyképlékeny deformáció hatására tehát, az eredetileg nagy atomi távolságokon is rendezett szerkezetű magnéziumban megnöveltük a szemcsék számát, ezzel csökkentve a hosszú távú periodikus rendezettséget, egy rövidebb, krisztallitokra kiterjedő rendre. Ezzel a lépéssel előállított nanokristályos magnézium már kedvezőbb hidrogéntárolási tulajdonságokkal rendelkezik. A rendezettség további lerontásával előállított amorf szerkezetben bizonyos hidrogéntárolási tulajdonságok tovább javíthatók [32].

A 2.3. és 2.4. alfejezetekben leírt megfontolások alapján jutottunk el a jelen dolgozat keretében vizsgálni kívánt, golyósórlással előállított nanokristályos minták összetételéhez, mely a $Mg_{60}Ni_{25}Cu_{10}Ce_5$.

3. Kísérleti módszerek

3.1. Előállítás

3.1.1. Nagyenergiás golyóőrlés

Porminták előállítására és megmunkálására alkalmas eszköz lehet egy nagyenergiás golyósmalom. Egy ilyen berendezésben egy, többnyire acélból készült tégelybe, acél golyókat helyezünk a pormintával együtt. A tégely rezgőmozgást (bolygómalom esetén forgómozgást) végez, minek hatására a golyók nagy erővel ütköznek egymásnak, illetve a tégely falának. A folyamat során a golyók-, illetve a fal és a golyók közé szorult porszemcsék képlékeny deformációt szenvednek. Az őrlés korai szakaszában a szemcsék összetapadnak, ekkor az átlagos szemcseméret növekedése figyelhető meg [33]. Később, az ütközések hatására bekövetkező deformáció következtében felkeményednek és megkezdődik az ilyen módon rideggé vált szemcsék felaprózódása. Az aprózódási folyamat addig tart amíg be nem áll egy dinamikus egyensúly a szemcsék aprózódása és összetapadása között. Ezek a nagyenergiás ütközések jelentős hőfejlődéssel járnak, amely korlátozza az elérhető legkisebb szemcseméretet. Ez a hatás az őrlés bizonyos időközönkénti szüneteltetésével csökkenthető. Egy rázómalom



3.1. ábra. A minta előkészítésére használt zárt manipulációs kamra

azonban nem csupán szemcsefinomításra alkalmas. Ilyen berendezés segítségével alacsony hőmérsékleten is beindulnak úgynevezett mechanokémiai reakciók is, melyek mechanikai ötvözést eredményeznek. Ez azt jelenti, hogy a szemcsehatárok megnövekedett térfogati hányada, valamint az ütközések következtében megnőtt atomi mobilitás következtében beindulhat egy szilárdfázisú reakció, már alacsony hőmérsékleten. E folyamat hatására a malomban képezhető egyensúlyi és nemegyensúlyi termék is, elegendően hosszú őrlés során.

Az őrlésre szánt pormintákat minden esetben az 3.1.ábrán látható zárt, argonnal töltött manipulációs kamrában végeztem, hogy elkerüljem a Mg oxidációját. Először elemi porokból kimértem a kívánt $\text{Mg}_{60}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{10}\text{Ce}_5$ atomi összetételből számolt portömegeket, majd az így kapott porkeverékből 1 g-ot helyeztem a malom tégelyébe. Az őrléseket egy a SPEX 8000M típusú rázómalomban (ld. 3.2.ábra) végeztem, mely 1425 percenkénti fordulaton működött. A pormintákat minden esetben rozsdamentes acél tégelybe helyeztem, mely 4 cm belső átmérővel és 8 cm magassággal rendelkezik. Ebben a tégelybe minden esetben 10 darab, 6,35 mm átmérőjű golyót helyeztem a porminta mellé, hogy elérjem az ideális 10:1 golyó-minta tömegarányt. Ebben az összeállításban három külön pormintát őrltem, 1, 3, illetve 10 órán keresztül, amikre a későbbiekben rendre $\text{Mg}_{60}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{10}\text{Ce}_5\#1\text{h}$, $\text{Mg}_{60}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{10}\text{Ce}_5\#3\text{h}$, $\text{Mg}_{60}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{10}\text{Ce}_5\#10\text{h}$ jelöléssel fogunk hivatkozni.



3.2. ábra. SPEX 8000M típusú rázómalom

3.1.2. Kompaktálás

A porminták előállítását követően kompaktálást végeztünk. A kompaktálás segítségével növelhető a minta sűrűsége és hővezető képessége, melyek hasznosak a hidrogéntárolási képességek vizsgálata során. A kompaktálás során a pormintákból kettő-kettő egyenként 13 mm átmérőjű korongot készítettünk 739 MPa nyomáson.

3.2. Vizsgálati módszerek

3.2.1. Röntgendiffrakció

A röntgendiffrakció az anyagtudomány egyik leggyakrabban használt vizsgálati módszere. Többek között fázisazonosításra, különféle mikroszerkezeti paraméterek (például kristallitméret és diszlokációkat jellemző tényezők) meghatározására, valamint a textúra feltérképezésére alkalmazzák. A röntgendiffrakció azon a jelenségen alapul, hogy a kristályrácsra eső röntgennyaláb elhajlik és diffrakció következik be. Ezt a Bragg-egyenlet írja le, amely meghatározza, hogy egy adott rácssíkról milyen szögekben történik a diffrakció:

$$2d \sin(\Theta) = \lambda \quad (3.1)$$

ahol d a rácssíkok távolsága, Θ a beeső nyaláb és a rácssík által bezárt szög, n egy egész szám, és λ a röntgensugárzás hullámhossza. A megtört nyalábok interferenciájából származó intenzitásmaximumok pozíciója, relatív erőssége, szélessége és alakja kapcsolatba hozható a vizsgált anyag kristály- és mikroszerkezetével.



3.3. ábra. A Rigaku Smartlab röntgendiffraktométer

Amennyiben a besugárzott térfogatban nagyszámú, véletlenszerű orientációjú kristályszemcse van jelen, pordiffrakcióról beszélhetünk. Ilyen esetben a minta forgatásakor a diffrakciós intenzitáseloszlás nem változik.

Méréseim során egy Rigaku Smartlab diffraktométert használtunk, ami az 3.3. ábrán látható. Ez egy Bragg-Brentano elrendezésű pordiffraktométer, így a diffraktált nyaláb mindig a minta felszínével párhuzamos síkról érkezik a detektorba. A gép a méréshez $\text{Cu-K}\alpha$ sugárzást használ melynek hullámhossza $\lambda = 0.154059$ nm volt.

A diffraktogramok kiértékelését Williamson-Hall módszerrel végeztem [34]. Ennek a módszernek a segítségével meghatározható az átlagos krisztallitméret (D), valamint az átlagos négyzetes dísztorzió négyzetgyöke ($\sqrt{\langle \epsilon^2 \rangle}$), a diffrakciós csúcsok félértékszélességéből:

$$\Delta K = \frac{0.9}{D} + A\sqrt{\langle \epsilon^2 \rangle}K, \quad (3.2)$$

ahol

$$K = 2\sin\Theta/\lambda, \quad (3.3)$$

$$\Delta K = 2\cos(\Theta)\Delta\Theta/\lambda. \quad (3.4)$$

és $\Delta\theta$ az adott reflexiós csúcs félértékszélessége, $A \approx 1$ pedig geometriai konstans.

3.2.2. Pásztázó elektronmikroszkópia

A minták mikrométeres mérettartományba eső részleteinek vizsgálatához az optikai mikroszkópok felbontóképessége nem elegendő, ilyen esetekben szokás elektronmikroszkópot alkalmazni a minta vizsgálatához. A morfológia részletes vizsgálatára az egyik leggyakrabban alkalmazott módszer a pásztázó elektronmikroszkópia (scanning electron microscopy, SEM). A vizsgált minta felszínét egy néhány 10 kV-os feszültséggel felgyorsított elektronnyalábbal



3.4. ábra. A FEI QUANTA pásztázó elektronmikroszkóp.

pásztázzák végig. Az elektronnyaláb eltérítését és fókuszálását mágneses lencsékkel (elektromágnesekkel) oldják meg.

A felgyorsított elektronok visszaverődnek a mintáról (visszaszórt elektronok), vagy kölcsönhatásba lépnek a minta anyagával. Az elektronok és az anyag közötti kölcsönhatás eredményeként különböző termékek, mint például másodlagos elektronok és röntgen fotonok

keletkeznek, melyek detektálásával számítógépes segítséggel állítják elő a mikroszkóp képét. A mérést egy FEI QUANTA két sugaras elektronmikroszkóppal végeztük, mely fel volt szerelve EDS vizsgálathoz szükséges detektorral is, elem analízis elvégzéséhez (ld. 3.4. ábra). A minták SEM felvételei alapján az *imageJ* software segítségével a szemcseméret eloszlást is meghatároztuk.

3.2.3. Hidrogén abszorpciós vizsgálat

A hidrogén abszorpciójának és deszorpciójának vizsgálatára egy úgynevezett Sieverts-típusú berendezést használunk, amely a 3.5. ábrán látható. A berendezés legfontosabb részei: a fűthető mintakamra, kiegészítő térfogat, manométer, hidrogéntartály, és vákuumpumpa. Az abszorpció során a mintakamrát hidrogénnel töltjük fel, amelynek hatására a mintatérben a beállított hidrogénnyomás csökken, ahogy a hidrogén beépül a mintába. A deszorpció során atmoszféránál kisebb nyomást hozunk létre a vákuumszivattyúval, így a hidrogénnyomás növekedni fog a mintakamrában, ahogy a hidrogén felszabadul.



3.5. ábra. A Sieverts-típusú berendezés

Az abszorbeált vagy deszorbeált hidrogén mennyiségét nyomásmérésekkel tudjuk meghatározni, a rendszer kalibrált térfogatait felhasználva. Izoterm méréseket $T_{iso} = 300^{\circ}\text{C}$ -on

végeztük, ahol a mintakamra hőmérsékletét előzetesen beállítottuk. Ilyen módon a hidrogéngáz anyagmennyiségének változása (Δn) kifejezhető mint

$$\Delta n = \frac{\Delta p V}{RT}, \quad (3.5)$$

ahol $V = 2 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$ a mintatér térfogata, Δp a nyomás változás melyet mérünk, R pedig az univerzális gázállandó. A minta tömegének ismeretében (m_{minta}), megadható a kapacitás - idő függvény mint

$$c(t) = \frac{m_{H_2}(g)}{m_{\text{minta}}(g)} \cdot 100 = \frac{2(g/mol)\Delta n(mol)}{m_{\text{minta}}(g)} \cdot 100, \quad (3.6)$$

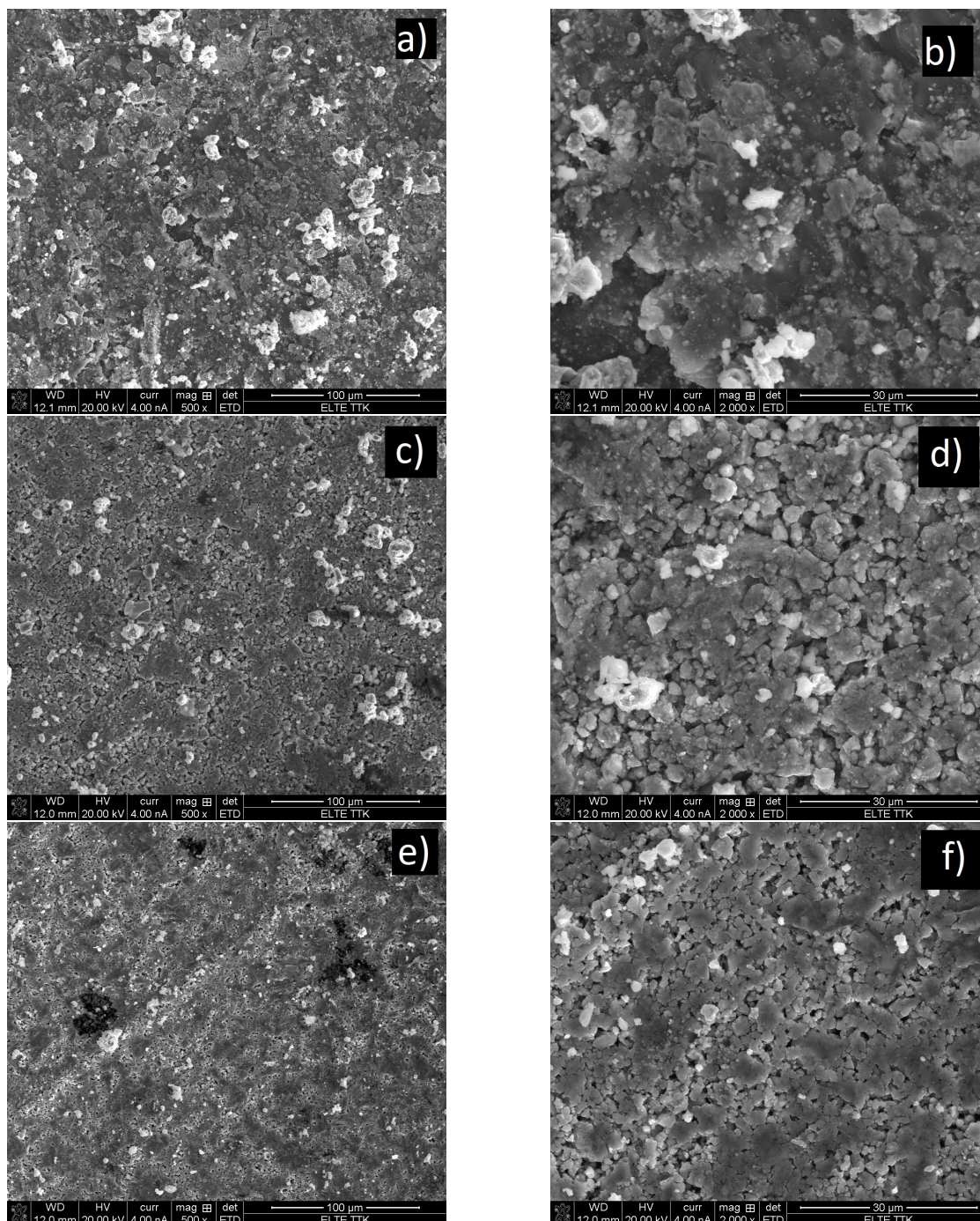
ami meghatározza a felvett/leadott H_2 mennyiségét tömegszázalékban. A 3.5. ábrán feltüntetett kiegészítő térfogatot akkor használjuk, ha a hidrogén abszorpciója vagy deszorpciója során keletkező nyomásváltozás túl nagy, bizonyul, mivel ez jelentősen befolyásolná a folyamat hajtóerejét.

Minden minta esetében 2 teljes abszorpció/deszorpció ciklust mértünk. Erre többek között azért van szükség, mert sok esetben felfedezhető egy aktivációs ciklus, amíg a hidrogén átjut az őrlés során esetlegesen kialakult oxid rétegen. A 2 teljes abszorpció/deszorpció ciklust követően minden minta felét eltávolítottuk a berendezés mintatéréből, a másik felén pedig még egyszer abszorbeáltunk hidrogént, ez által nem csak a teljesen deszorbeált, de az teljesen abszorbeált állapotokat is további vizsgálatoknak vethettük alá. Ezeket a méréseket az idő rövidsége miatt a témavezetőm végezte a Szófia egyetemen.

4. $\text{Mg}_{60}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{10}\text{Ce}_5$ nanokristályos minták vizsgálata

4.1. Pásztázó elektronmikroszkópiai vizsgálat

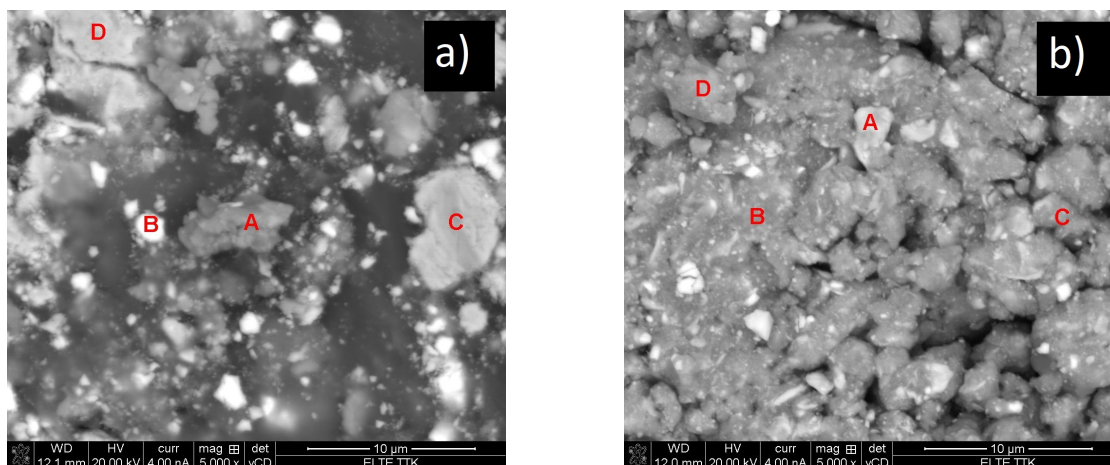
A három mintát először pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatnak vetettük alá.



4.1. ábra. A három $\text{Mg}_{60}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{10}\text{Ce}_5$ mintáról készült szekunder elektronos SEM felvételek. Az a) és b) alábra a $\text{Mg}_{60}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{10}\text{Ce}_5\#1h$, a c) és d) a $\text{Mg}_{60}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{10}\text{Ce}_5\#3h$, az e) és f) alábrák pedig a $\text{Mg}_{60}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{10}\text{Ce}_5\#10h$ mintához tartoznak.

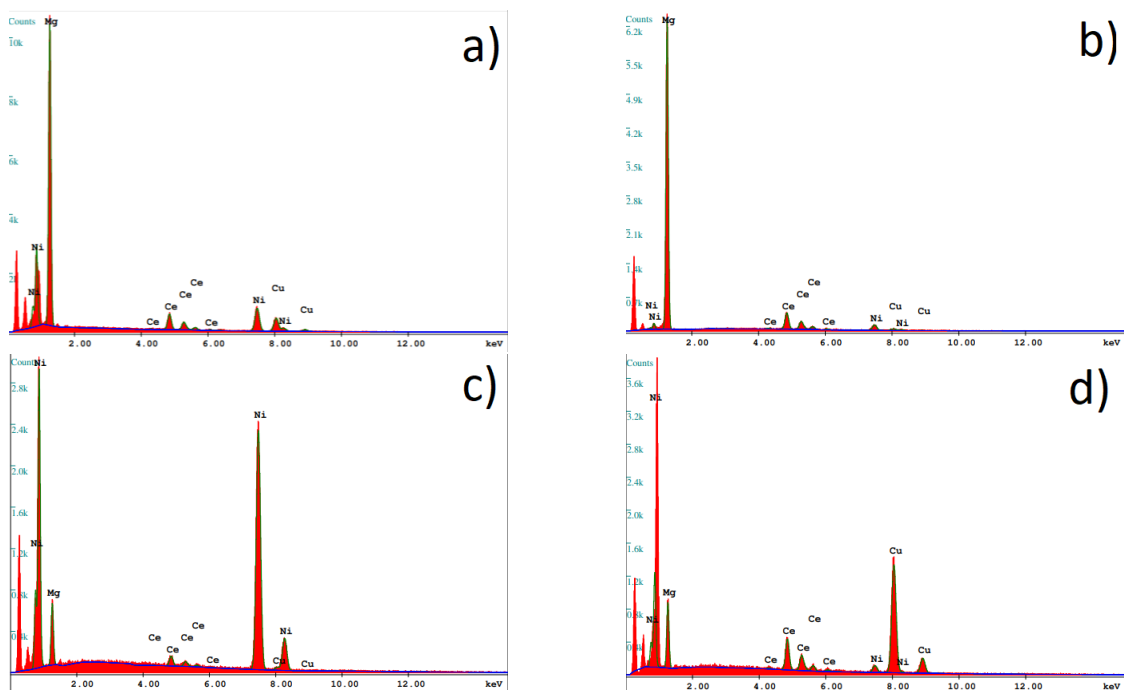
A 3.2.2. alfejezetben leírt berendezéssel, mind visszaszórt (vCD), mind pedig szekunder (ETD) elektronokkal történt képalkotás. A 4.1. ábrán a három minta ETD képe látható. Az a) illetve b) 1 óra, c), d) 3 óra, e) és f) 10 óra őrlés után. Mind a három esetben 500 illetve 2000-szeres nagyításban vizsgáltuk a mintákat. Az 1 órás őrlés után vizsgált mintán még jól megfigyelhetők a nagyobb porszemek, melyeken kisebb már felaprózódott szemcsék is láthatóak, azonban még viszonylag kis arányban. Az elemi porkeverék szemcséinek jelentős felaprózódása 3 óra elteltével figyelhető meg, a szemcsék átlagos mérete ekkorra látványosan lecsökken és a nagyméretkülönbségek is többnyire megszűnnek. További csökkenés figyelhető meg 10 óra őrlés után, ám ez már nem olyan jelentős mint a korábbi két állapot között. Ennek oka lehet, hogy ekkor az aprózódást követően az apró szemcsék összetapadnak. Erre utalnak az f) ábrán helyenként látható, egybefüggő ám egyértelműen inhomogén területek, melyek a d) esetben még csak igen kis mértékben vannak jelen, mivel ekkor még nagyobb számban jellemzők a jobban elhatárolható, homogénnek látszó szemcsék. Amint ezt később látni fogjuk, ennek az elemi porok ötvözéséhez, illetve az új fázisok kialakulásához van köze, ami a hosszabb őrlés eredménye.

A 4.1. ábrákon látható bizonyos tartományok jelentősen eltérnek a környezetüktől, mind színüket mind morfológiájukat tekintve, jelentős kontrasztot mutatva. Ahhoz hogy képet kapjunk az egyes szemcsék összetételéről, pontszerű röntgensugarat alkalmaztunk, egy nagyobb (5000x) nagyításban. Ehhez először kiválasztottunk 4 kellően eltérő morfológiájú és fényességű



4.2. ábra. Az 1 óráig (a) és 3 óráig (b) őrlött mintákról készült vCD felvételek, az elem analízishez besugárzott területek markereivel

szemcsét az 1 órás mintán. A kiválasztott területeket A, B, C, D markerekkel jelöltük (ld. 4.2a. ábra). Minden marker helyén EDS elemanalízist végeztünk.



4.3. ábra. A $Mg_{60}Ni_{25}Cu_{10}Ce_5\#1h$ minta négy markeréhez tartozó EDS, a megfelelő betűvel jelölve

A 4.3. ábrán látható energiaspektrumok mindegyikén felfedezhető kisebb vagy nagyobb intenzitással néhány csúcs, ami alapján megállapítható, hogy az *A* és *B* esetben a Mg a domináns, illetve *A* esetben számottevően megjelenik a Ni is. *C* esetben viszont, ez a Mg-Ni arány megfordul és a Ni lesz a dominánsabb. *D* esetben a Cu is jelentősnek mutatkozik. Fontos megemlíteni továbbá, hogy bár ebben az esetben jól fókuszált, túszerű röntgennyalábról beszélünk, a gyakorlatban (főleg a kisebb szemcsék, mint például a *B*-vel jelzett esetében) e nyaláb gerjesztési térfogata, meghaladhatja a valóban vizsgálni kívánt szemcse térfogatát, így annak közvetlen környezetét is belevéve a spektrumba. Különösen érdekes lehet ez a jelenség ebben az 1 óráig őrölt mintának az esetében, mivel a várakozások alapján ekkor még nagyobb részt az elemi porok szemcséiről beszélhetünk, mintsem kialakult intermetallikus fázisokról.

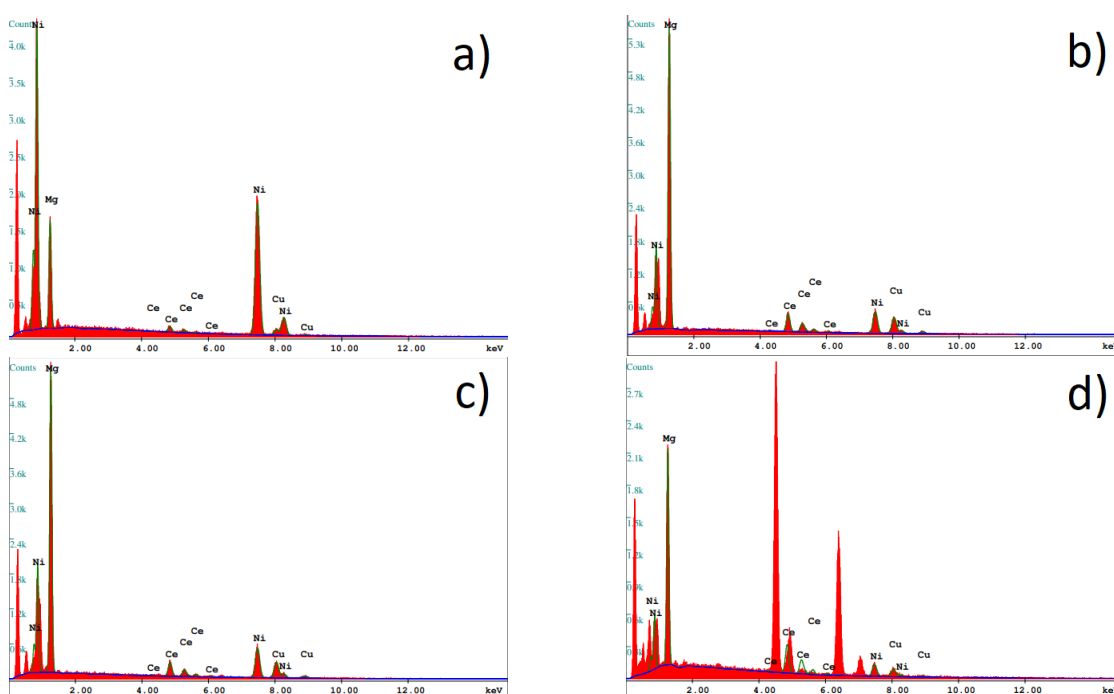
Marker	Mg (at.%)	Ce (at.%)	Ni (at.%)	Cu (at.%)
A	79,99	3,15	10,11	6,74
B	90,42	4,74	3,55	1,30
C	21,48	1,37	75,96	1,19
D	32,53	6,37	3,19	57,91

4.1. táblázat. Az $Mg_{60}Ni_{25}Cu_{10}Ce_5\#1h$ minta összetétele a fényes pontokban

A 4.3. spektrumokon végzett kvantitatív kiértékelések alapján kapott összetételeket mutatja a 4.1. táblázat. A táblázat alapján jól látszik az egyes szemcsék összetétele, miszerint az *A* és *B*

markerek körül a Mg koncentrációja, míg *C* esetben a Ni, *D*-vel jelölt szemcsében pedig a Cu koncentráció jelentős. Ez alapján azt a megállapítást tehetjük, hogy a vizsgált szemcsék közül az *A* és *B* markerekkel jelzettek jó eséllyel az elemi Mg por szemcséi, *C* a Ni elemi por szemcséje, *D* pedig feltehetően Cu elemi szemcse, némi ráakódott magnéziummal.

Hasonlóképpen jártunk el a 3 óráig őrölt minta esetén is, melynek markerekkel jelölt SEM felvétele a 4.2b. ábrán látható. Ezen a felvételen az 1 óráig őrölthöz képest már sokkal finomabb szerkezet látható, sokkal kisebb szemcsékkel és a kontraszt is lényegesen kisebb. Az előzőhöz hasonlóan ebben az esetben is táblázatba gyűjtöttük a négy markerrel jelölt szemcse spektrumának adatait (ld. 4.2. táblázat), illetve a minta jelölt területeinek spektrumait a 4.4. ábrán ábrázoltuk.



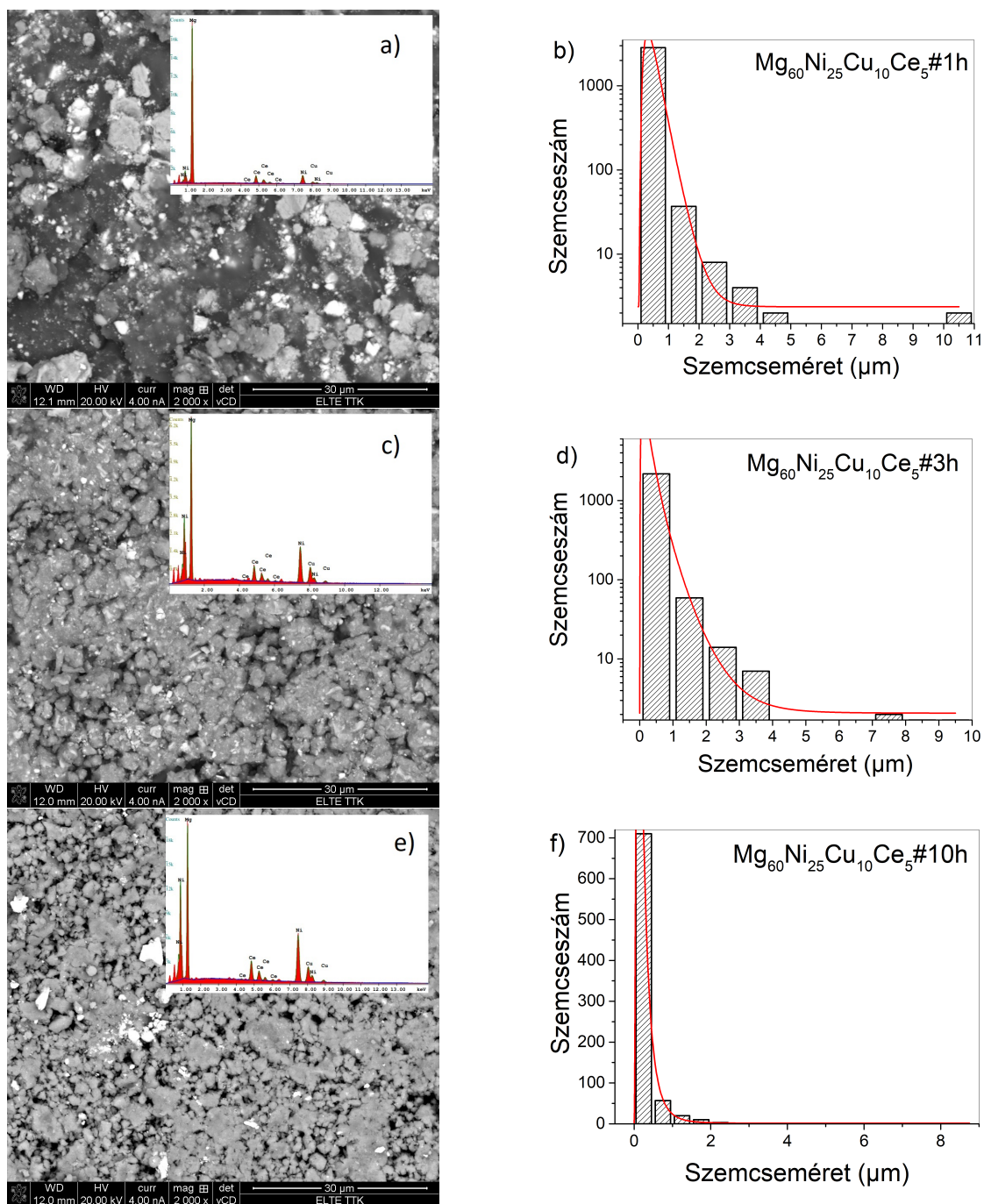
4.4. ábra. A $Mg_{60}Ni_{25}Cu_{10}Ce_5\#3h$ minta négy markeréhez tartozó EDS spektrum, a megfelelő betűvel jelölve

Marker	Mg (at.%)	Ce (at.%)	Ni (at.%)	Cu (at.%)
A	42,41	1,01	53,68	2,91
B	79,21	3,47	9,33	7,99
C	77,73	2,63	12,16	7,48
D	80,03	7,65	7,06	5,26

4.2. táblázat. A $Mg_{60}Ni_{25}Cu_{10}Ce_5\#3h$ minta pontjainak összetétele

Ebben az esetben már nem egyértelmű, hogy a minta milyen arányban tartalmazza az elemi porok szemcséit, illetve milyen arányban alakultak ki új összetételű tartományok. Az *A* jelű

tartomány például a 4.2. táblázat alapján egy erősen kevert összetételű szemcse, emellett jól elhatárolható a környezetétől. Mindez arra enged következtetni, hogy 3 óra őrlés során már kialakulhattak intermetallikus fázisok, legalábbis Mg-Ni esetében. A 4.4d. ábrán megfigyelhető továbbá néhány jelentős csúcs, melyek nem tartoznak egyik alkotóhoz sem. Ezek jó eséllyel vas, illetve titán nyomai, melyek minden bizonnyal a malom tégelyének illetve a golyóknak a kopása nyomán jutottak a rendszerbe.



4.5. ábra. A minták vCD SEM felvételei, EDS spektrumai és szemcseméret eloszlásai. Az a) és b) alábura az 1h, a c) és d) a 3h, az e) és f) alábbrák pedig a 10h őrléshez tartoznak.

Az egyes szemcsék vizsgálatát követően, 2000-szeres nagyításban, egy $80 \times 80 \mu\text{m}^2$ méretű tartományról végeztünk elemanalízist EDS módban. Minden spektrumot a hozzá tartozó SEM felvételbe ágyaztuk, ez látható a 4.5. ábra a), c) illetve e) alábrán. Várakozásainknak megfelelően, itt is jól látható a szemcseméret és a kontraszt csökkenése, az őrlési idő előrehaladtával. A megvilágított területekről készült EDS vizsgálat eredményeit a 4.3. táblázat tartalmazza.

Őrlési idő	Mg (at.%)	Ce (at.%)	Ni (at.%)	Cu (at.%)
1 óra	85,82	3,51	8,50	2,16
3 óra	67,14	3,64	19,31	9,91
10 óra	62,93	4,39	23,72	8,96

4.3. táblázat. A megvilágított területek EDS eredményei atomszázalékban megadva.

Az energiaspektrumok, illetve a fenti táblázat alapján elmondható, hogy a minták előállítása során nem került a teljes mintára tekintve érzékelhető mennyiségű szennyeződés a rendszerbe, annak ellenére, hogy találtunk nagy részt szennyezőből álló szemcsét. Ez főként azért jelentős, mert oxigént is csak igen kis mértékben tartalmaz a rendszer, ami a 2.4. fejezetben leírtak miatt kiemelkedően fontos lesz a későbbi, hidrogén-szorpciós vizsgálatok esetében. A 4.3. táblázat és a 4.5. ábra alapján megállapítható az is, hogy a három vizsgált terület közül a $\text{Mg}_{60}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{10}\text{Ce}_5\#10\text{h}$ minta megvilágított részlete áll legközelebb a nominális összetételhez, ami feltételezi, hogy az őrlés során egyik elemi por sem fogyott kimagaslóan, a többihez képest.

Minden minta esetén, a 2000-szeresen nagyított vCD képről átlagos szemcseméret eloszlást is készítettünk, melyeket szintén feltüntettünk a megfelelő SEM felvétel mellett a 4.5. ábrán. Ezekre a hisztogramokra, az átlagos szemcseméret meghatározása érdekében lognormális eloszlást illesztettünk, melynek sűrűségfüggvénye

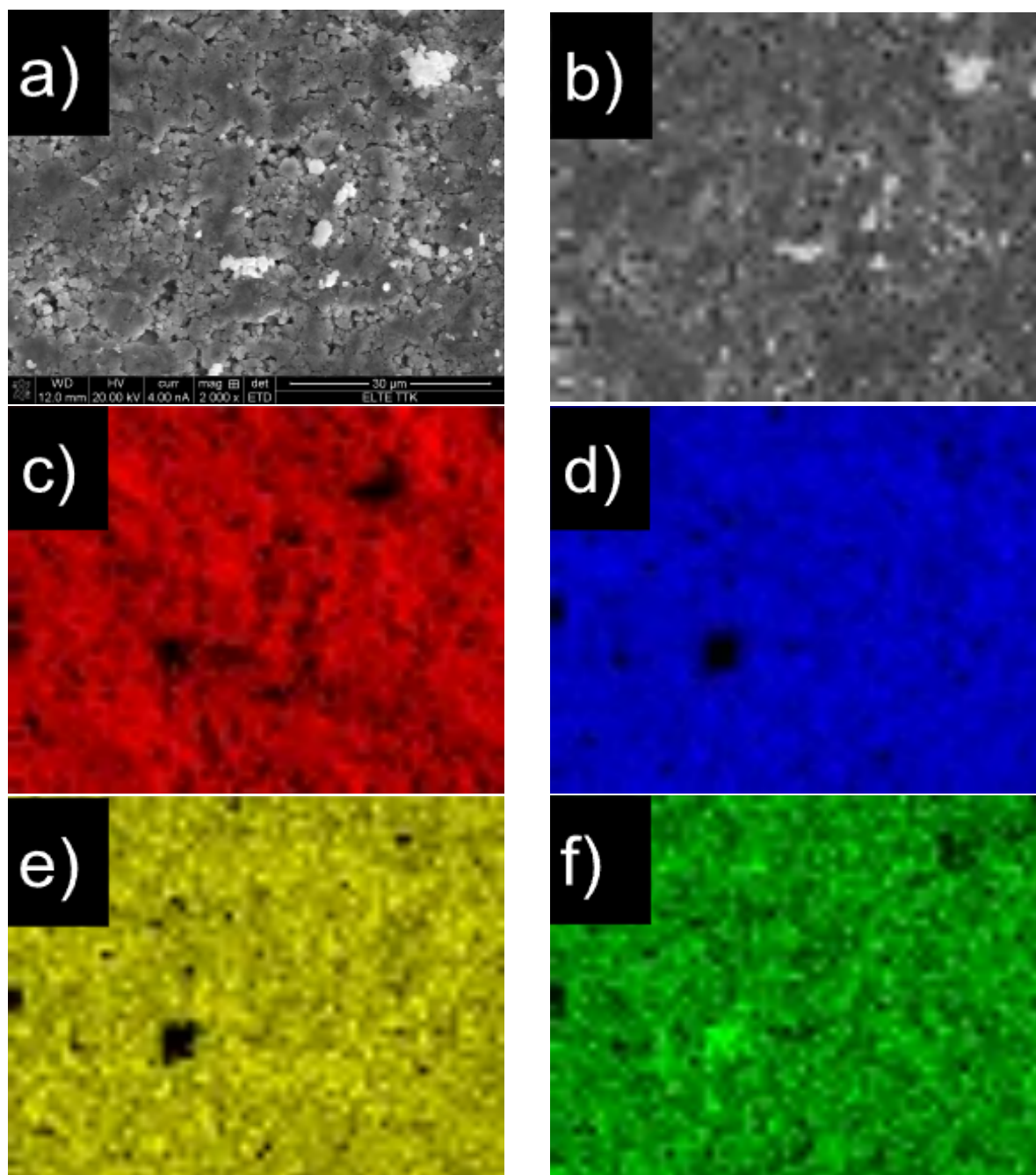
$$f(x) = \frac{1}{x\sigma\sqrt{2\pi}} \exp \frac{-\left(\ln \frac{x}{\mu}\right)^2}{2\sigma^2} \quad (4.1)$$

alakú. Az eloszlás két paramétere μ az eloszlás középértéke, illetve σ a szórása. A fenti három hisztogramra illesztett lognormális eloszlás paramétereit a 4.4. táblázatba gyűjtöttük.

Őrlési idő	$\mu (\mu\text{m})$	σ
1 óra	$0,418 \pm 1,96$	$0,517 \pm 1,67$
3 óra	$0,187 \pm 0,293$	$0,817 \pm 0,419$
10 óra	$0,191 \pm 0,0780$	$0,804 \pm 0,198$

4.4. táblázat. A három minta szemcseméret hisztogramjaira illesztett lognormális eloszlás paramétereit.

A 4.5. ábra, illetve a 4.4. táblázat első oszlopa alapján is megfigyelhető, amit a mikroszkóp képein is láttunk, hogy a szemcseméret 1 és 3 óra őrlés között igen jelentősen változik. Ellenben 3 és 10 óra között a változás már nem akkor mértékű, mint korábban, továbbá kis mértékű szemcseméret növekedés is megfigyelhető. Ennek oka lehet, mint az már korábban is említettük, hogy a felaprózódott porszemcsék összetapadtak. A röntgendetektorral felszerelt pásztázó elekt-



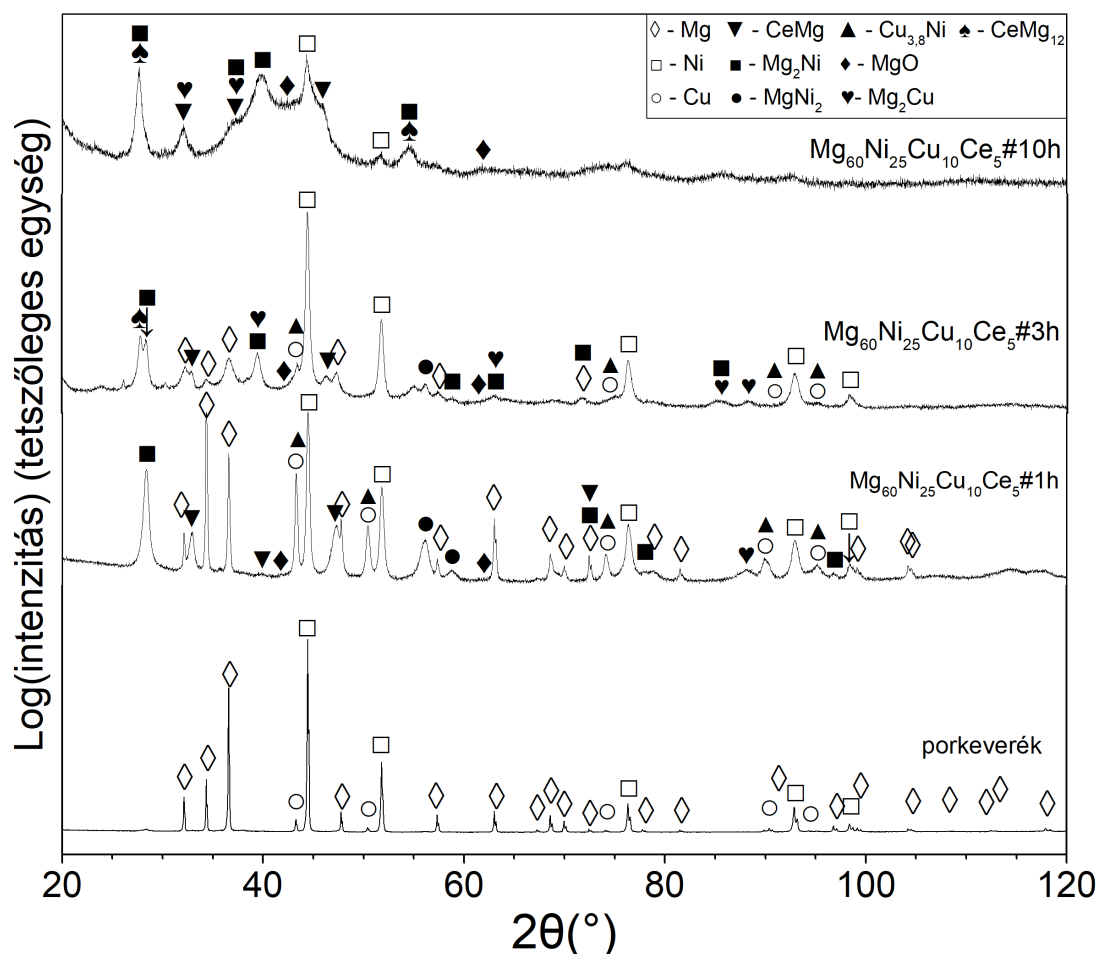
4.6. ábra. A nagyfelbontású ETD felvétel (a), az egyszerűbb viszonyítás érdekében, valamint a szintelen térkép (b) és a négy alkotóelem eloszlása a minta megvilágított felületén, Mg (c), Ni (d), Cu (e), Ce (f).

ronmikroszkóppal képezhető úgynevezett elemtérkép is. Ennek lényege, hogy egy kiválasztott

nagyításban, beállított lépésközzel a röntgennyaláb végigpásztázza a területet. Az elemtérképet a 10 óráig őrölt mintáról készítettük, 2000-szeres nagyításban, $1\ \mu\text{m}$ nagyságú lépésközzel. Az így kapott elemtérképeket a 4.6. ábrán tüntettük fel, a területről készült ETD és még szintelen térkép mellett. A négy szintérkép azt mutatja, hogy 10 óra őrlés során az elemek $1\ \mu\text{m}$ skálán elkeveredtek, csak helyenként figyelhető meg valamely színből nagyon intenzív pont. Egy ilyen terület látható a 4.6c. ábra bal alsó negyedében, ugyan úgy mint a Ni és a Cu térképén, ami mind a három esetben egészen sötét, fekete színű. A Ce esetében viszont ez a terület igen világos, ami azt jelenti, hogy az a folt egy túlnyomó részt cériumot tartalmazó szemcséhez tartozik, ami a 10 óra őrlés során többé-kevésbé megtartotta eredeti alakját és méretét.

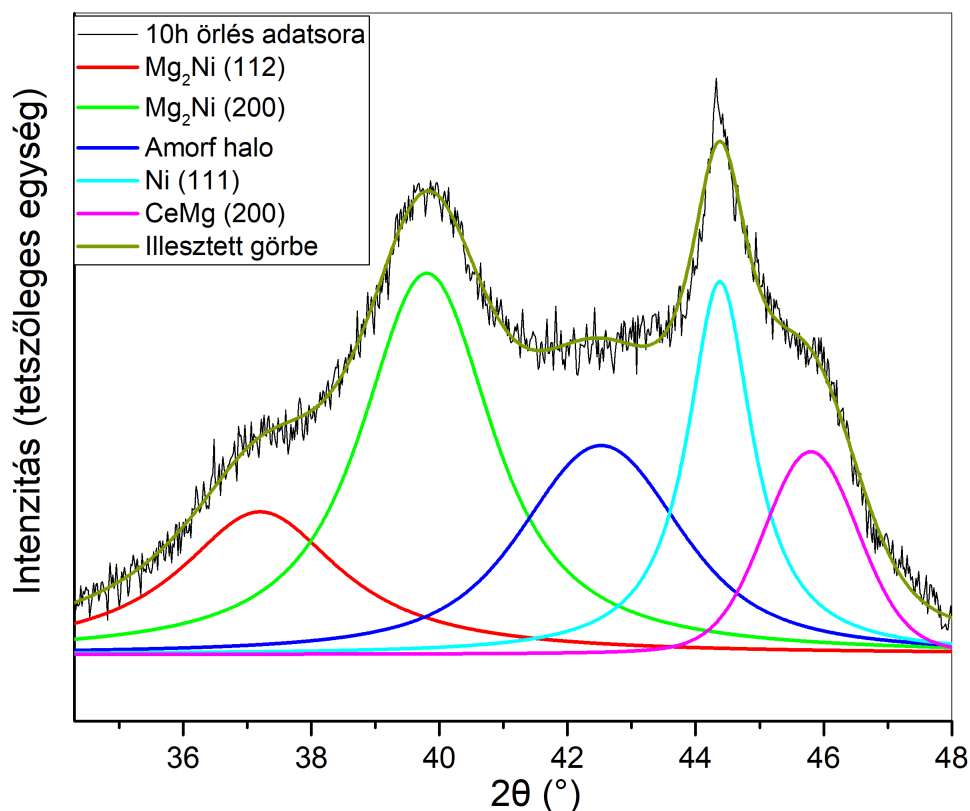
4.2. Röntgendiffrakciós vizsgálat a hidrogénzorpció előtt

án a minták morfológiájáról és szemcseméret eloszlásáról képet kaptunk a SEM segítségével, röntgendiffrakciós vizsgálatnak vetettük alá őket a kialakult fázisok, valamint a szerkezeti



4.7. ábra. A kezdeti pormintáról, illetve a három különböző őrlési idővel előállított és kompaktált korongról készült röntgendiffraktogramok.

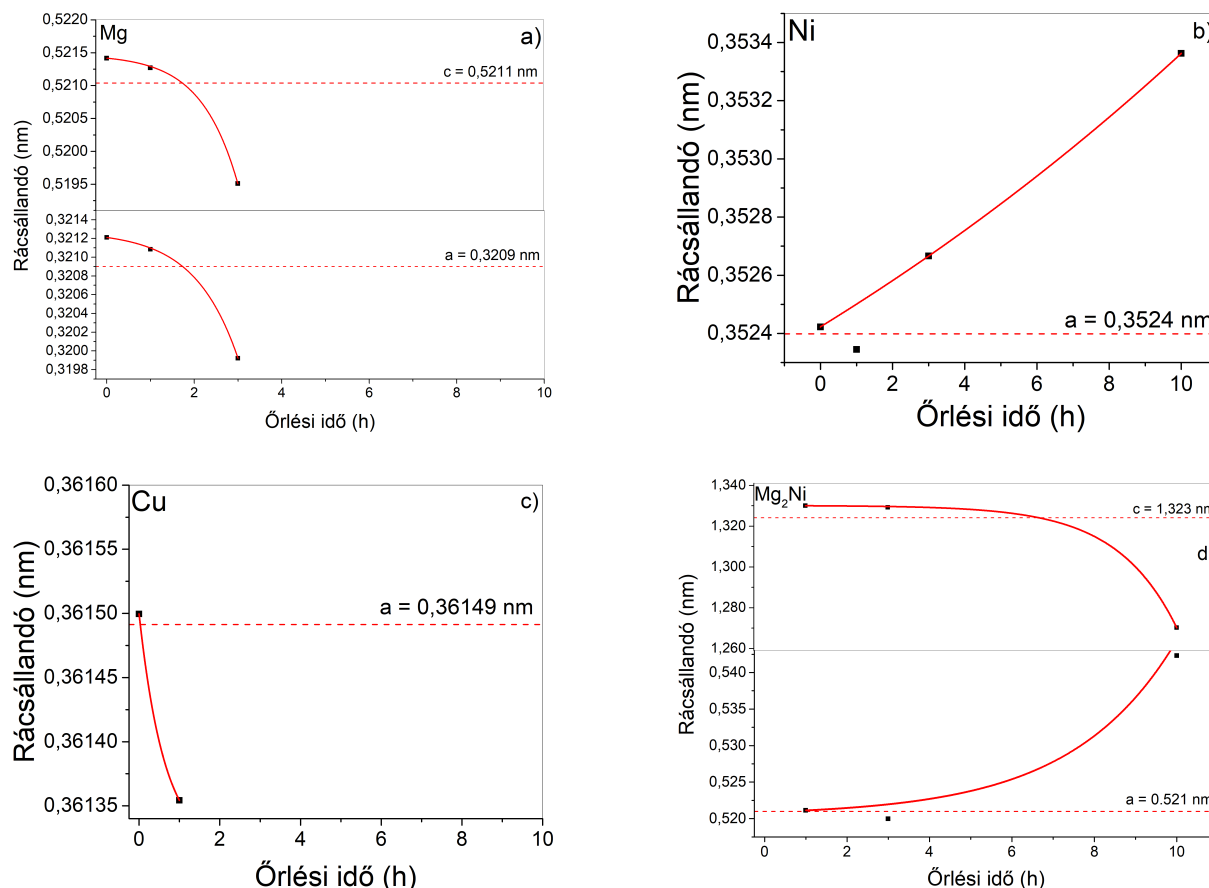
változások meghatározása érdekében. A mért diffraktogramokat ábráztuk a 4.7. ábrán. Minden esetben feltűntettük, hogy az adott Bragg-csúcs az anyag mely fázisához tartozik, ezzel nyomonkövethető a minták szerkezetének, összetételének változása, az őrlési idő előrehaladtával. Az elemi porokból készült keverék diffrakciós képén jól láthatóan azonosítható a két fő kom-



4.8. ábra. A 10 óráig őrlött minta röntgendiffrakciós képén látható átlapoló csúcsok.

ponens (Mg (JCPDS 35-0821), Ni (JCPDS 04-0850)) igen éles csúcsai mellett a Cu (JCPDS 04-0836) jelenléte is. Ezen az ábrán a negyedik összetevő, a Ce (JCPDS 38-0765) nem látható, mivel annak csúcsai nagymértékben átlapolnak a Mg csúcsaival. 1 óra elteltével már megjelennek intermetallikus fázisok is, mint a Mg₂Ni (JCPDS 35-1225), Mg₂Cu (JCPDS 02-1315), MgNi₂ (JCPDS 03-1027), Cu_{3.8}Ni (JCPDS 09-0205), illetve CeMg (JCPDS 02-1453), túlnyomó részt még az elemi fémekkel együtt, vagyis viszonylag kis százalékban vannak jelen a rendszerben. Mindemellett megfigyelhető az elemi csúcsok intenzitásának csökkenése is. 3 óra elteltével a ötvözet fázisok egyre dominánsabban lesznek, egyre nagyobb intenzitással, illetve egy több ilyen fázisokhoz tartozó csúcs jelenik meg. Ennyi idő elteltével az elemi Mg tartalom jelentősen lecsökken, ami azt jelenti hogy a 3.1.1. fejezetben leírt mechanokémiai reakciók zajlottak le, ami során a Mg tartalom nagy része ötvözetbe került. Végül 10 óra őrlés után már csak egy eredeti fázis van elemi állapotban jelen a rendszerben, a Ni, mely a teljes őrlés során megőrizte

az első éles csúcsát. Ekkor a diffraktogramon csak intermetallikus fázisok figyelhetőek meg. Megjegyezzük, hogy az argon védőgáz alatti manipulációnak köszönhetően sikerült elkerülni a minta előállításakor a nagy mértékű oxidációt, mivel a MgO (JCPDS 45-0946) csúcsai minden esetben alacsony intenzitással bírnak.

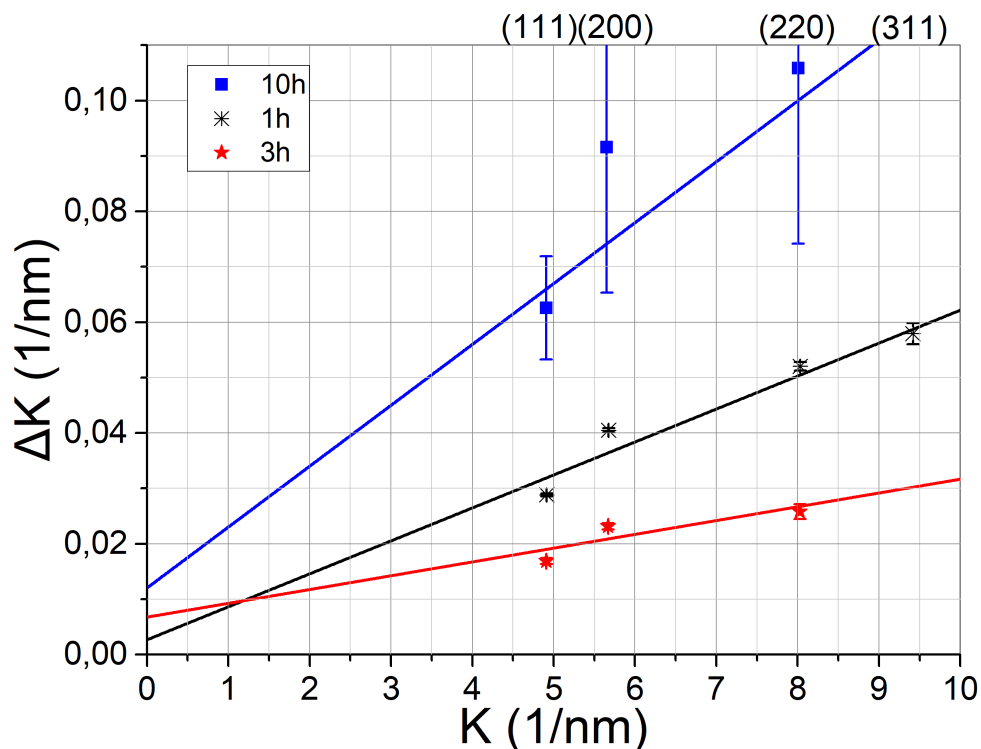


4.9. ábra. A hexagonális Mg a és c paraméterének (a), az fcc Ni (b) és fcc Cu (c) a paraméterének, valamint a hexagonális Mg₂Ni a és c rácsparaméterének változása őrlési idő függvényében

A 10 órás őrlemény diffraktogramján 42° környékén megfigyelhető egy erősen átlapoló csúcs együttes. Ahhoz, hogy képet kapjunk az átlapoló csúcsok alakjáról, ezen a csoporton dekonvolúciót végeztem (ld. 4.8. ábra). A dekonvolúció nélkül is tisztán látható Ni csúcs mellett megjelent még Mg₂Ni két csúccsal, illetve egy CeMg intermetallikus fázis is. Ezeken felül látható a 4.8. ábrán egy úgynevezett amorf haló is. Ez akkor alakulhat ki, ha a minta egy részében vagy teljes térfogatában a rendezetlenség már csak néhány atom távolságig terjed ki, ami a nagy intenzitású őrlés következménye. Ezt az elrendezést nevezzük amorf szerkezetnek, melynek röntgendiffraktogramját az éles Bragg-csúcsok helyett, ehhez hasonló széles halók jellemzik. Ahhoz, hogy megbizonyosodjunk arról, hogy a minta valóban részlegesen amorf kalorimetriás vizsgálatot is végeztünk a 10 óráig őrlött mintán, azonban ez nem vezetett eredményre, hiszen

a mért termogram nem mutatott ki az üvegekre jellemző üvegátalakulási és kristályosodási folyamatokat. Ez azt jelenti, hogy a 4.7. ábra legfelső diffraktogramján egy úgynevezett röntgen amorf látható.

Az egyes fázisok rácsállandóját meghatározhatjuk a diffrakciós csúcsaik pozíciójának ismeretében. Így jártunk el az elemi Mg, Ni, Cu és a Mg_2Ni intermetallikus fázis beazonosítható csúcsai esetében. Minden fázis esetében a jól beazonosítható csúcsokból a 3.1. egyenlet segítségével kiszámoltuk az adott Miller-indexhez tartozó rácssík távolságot (d_{hkl}), majd ezekből meghatároztuk az adott csúcsához (d_{hkl} -hoz) tartozó rácsállandót. Ezt követően az adott fázis adott őrlési időhöz tartozó összes csúcsából számított rácsállandó értékek számtani közepét vettük. Köbös esetben a , hexagonális esetben pedig a és c értékekre is elvégeztük ezeket a számításokat, melyek eredményeit a 4.9. ábrán tüntettük fel. Ahhoz, hogy jobban látható legyen az őrlés hatása, minden ábrán bejelöltük a rácsállandók irodalmi értékeit is. A 4.9a. alábbi ábrán

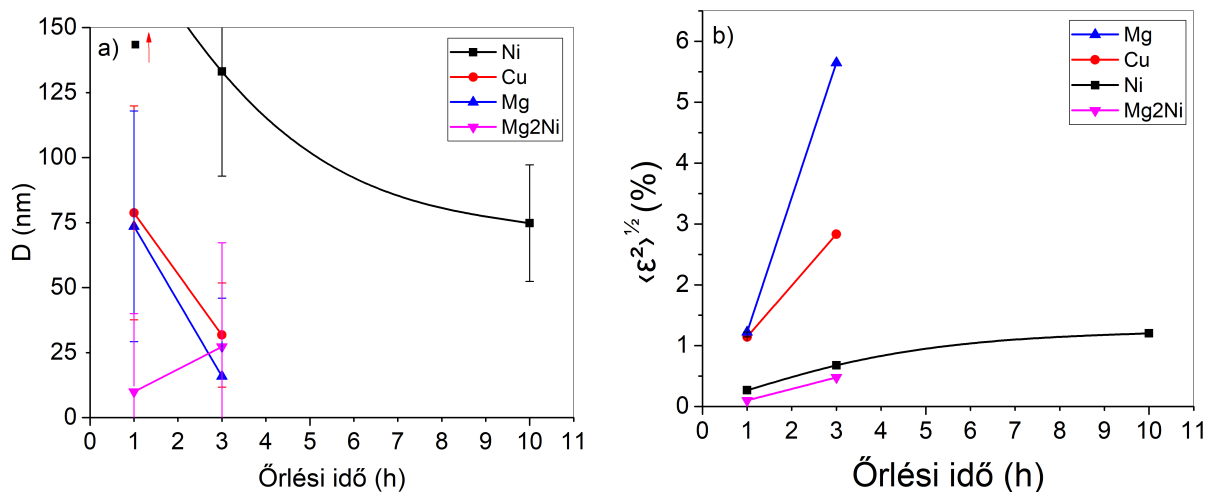


4.10. ábra. A Williamson-Hall ábra a különböző ideig őrlött $Mg_{60}Ni_{25}Cu_{10}Ce_5$ porok esetében, fcc nikkelle vonatkoztatva, az ábra tetején láthatóak, az adott csúcsokhoz tartozó Miller-indexek

jól megfigyelhető, hogy a Mg mindkét rácsparamétere hasonló mértékben csökken az őrlési idő előrehaladtával, majd 10 óra elteltével már nem is találunk azonosítható Mg diffrakciós csúcsot. Tehát a Mg hexagonális elemi cellája az őrlés hatására összezsugorodott. Hasonló a helyzet Cu esetében is a 4.9c. alábbi ábrán, azonban kezdetben is alacsony atomszázalékos jelenléte miatt már 3 óra őrlés után sem lehet beazonosítani. Erre a két esetre elmondható, hogy az őrlés során a

rácsparamétereik a nagy mechanikai behatás miatt csökkentek, majd ötvözetet képeznek a közel került más elemeket tartalmazó kristallitokkal, ami megmagyarázza a csúcsaik eltűnését. Más helyzet áll fent a Ni esetében, ahol a rácsparaméter növekszik az őrlési idővel. Ennek az lehet a magyarázata, hogy a kezdeti keverékben is második legnagyobb atomszázalékban jelen lévő Ni természetes keménységénél fogva nehezebben változtatható meg a kristályszerkezete, nagyobb eséllyel préselődik a Ni rácsba másik anyag és marad mind a kettő elemi formában, így növelve a Ni rácsállandóját, minthogy a magnéziumhoz hasonlóan ötvözetet képezzen a többi alkotóval. Mg_2Ni esetében is jól látható a rácsparaméter növekedés az a esetén, c esetben viszony csökkenés jellemző az őrlési idő előrehaladtával. c paraméter rövidülésének oka ebben az esetben is hasonló a magnéziumnál tapasztaltakéhoz, hogy a mechanikai behatás miatt a rács nagymértékben torzul.

Az átlagos kristallitméret változásának őrlési idő függvényében történő meghatározását a 3.3. alfejezetben leírtak szerint végeztem. A diffraktogramokon az előbb is vizsgált négy fázishoz tartozó egyértelműen beazonosítható és legintenzívebb csúcsoknak meghatároztam a pozícióját, illetve félértékszélességét. A csúcspozíciókat átszámoltam K reciproktérbe (ld. 3.3. egyenlet), a félértékszélességeket pedig ΔK értékekbe (ld. 3.4. egyenlet). Köztük a már korábban említett Williamson-Hall formula teremt kapcsolatot (ld. 3.2. egyenlet). A 4.10. ábrán



4.11. ábra. A $Mg_{60}Ni_{25}Cu_{10}Ce_5\#10h$ minta esetében végzett Williamson-Hall féle vizsgálat eredményei. Az átlagos kristallitméret (a), illetve az atomok elmozdulása százalékosan (b).

látható a Ni csúcsairól készült Williamson-Hall ábra. Először ábrázoltam a $\Delta K - K$ függést, minden őrlési idő esetében, majd egyenest illesztettem mind a három pontcsoportra, melynek tengelymetszetének reciproka adja meg az átlagos kristallitméretet. A kapott kristallitméret-őrlési idő adatokat ábrázoltuk a 4.11a. ábrán. A Ni esetében figyelhető meg a legjobban a krisz-

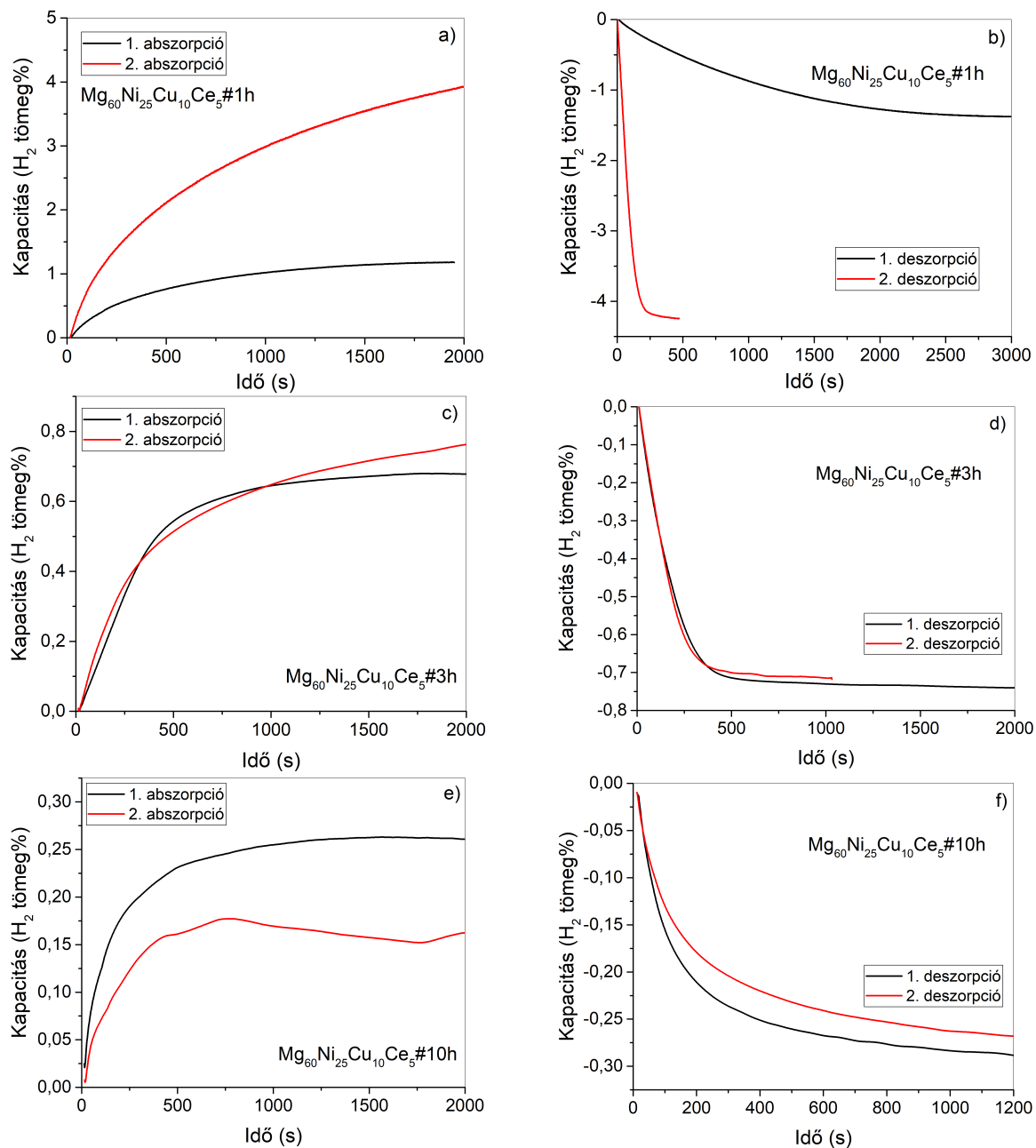
tallitméret csökkenése, mivel a Ni a teljes őrlés alatt megmarad a rendszerben elemi formában is, ellentétben a Mg és Cu fázisokkal, melyek a már korábban említett módon 3 óra őrlést követően eltűnnek elemi formában a rendszerből és csak ötvözetként vannak jelen. A Mg_2Ni esetében 1 és 3 óra között minimális krisztallitméret növekedést látunk, ám sajnos, 10 óra őrlés után a Mg_2Ni nem rendelkezik elegendő, használható csúccsal.

A Williamson-Hall módszer másik paramétere a $\sqrt{\langle \epsilon^2 \rangle}$, mely megmutatja az adott fázis atomjainak relatív százalékos elmozdulását. A 4.11b. ábrán látható, ezen elmozdulás mértéke. Mg és Cu esetében a nagy elmozdulás összhangban van a korábban leírt nagymértékű deformációval, illetve az intermetallikus fázisok létrejöttével. A Ni atomjainak 1 % körüli elmozdulása pedig betudható annak nagy keménységének. A Mg_2Ni hasonló, kis mértékű elmozdulást mutat.

Összefoglalva eddigi eredményeinket megállapítható, hogy a porszemcsék mérete monoton csökken, ezt μm nagyságrendben láttuk a SEM a felvételeken. Ez a szemcseméret csökkenés nm nagyságrendig volt így nyomon követhető. Azonban jelentős változásokat látunk a fázisok krisztallitméreteiben is, ami arra enged következtetni, hogy az aprózódás ezen, a nm-es skálán is megtörtént. Ennek jelentése, hogy a jellemzően fél mikron alatti porszemcsékben, ezres nagyságrendben vannak jelen nm-es krisztallitok, amiket nagyszögű szemcsehatárok választanak el. Ez kiemelkedően fontos lesz a hidrogén tárolásának szempontjából a későbbiekben. A komoly mechanikai behatás a várákozások szerint beindított szilárdfázisú reakciókat (ld. 3.1.1. alfejezet), mely mind a rendszer stabilitása, mind pedig a hidrogén felvétel szempontjából kiemelkedően fontosak.

4.3. A hidrogénszorpció vizsgálata

A 3.2.3. alfejezetben említett módon végeztük a szorpciós vizsgálatokat, melyek eredményeit a 4.12. ábrán tüntettük fel. Minden minta esetében 2 teljes szorpciós ciklus során mértük a felvett, illetve leadott hidrogén mennyiségét. A $\text{Mg}_{60}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{10}\text{Ce}_5\#1\text{h}$ esetében felfedezhető egy aktivációs ciklus (ld. 4.12a. ábra), ami azt jelenti, hogy feltehetően jelen van egy olyan oxid réteg a Mg szemcsék felületén, melyet sem a pásztázó elektronmikroszkópia, sem pedig a röntgendiffrakció nem mutatott ki. Ezt az aktivációs ciklust követően a 2. abszorpció során 4.4 tömeg% kapacitást mértünk (ld. 4.5. táblázat), mely hidrogén mennyiséget a 2. deszorpció során a minta szinte teljesen le is adta (ld. 4.12b. ábra). Ez a felvett 4.4 tömeg% több mint amennyit az elemi magnéziumnak tulajdoníthatunk ami azt jelenti, hogy a kialakult in-



4.12. ábra. A három $Mg_{60}Ni_{25}Cu_{10}Ce_5$ mintáról készült abszorpciós, illetve deszorpciós mérések.

termetallikus fázisok is abszorbeáltak hidrogént, tipikusan a Mg_2Ni . A $Mg_{60}Ni_{25}Cu_{10}Ce_5\#3h$ minta esetében nem látunk ilyen aktivációs ciklust, a két abszorpció illetve a két deszorpció görbe szinte teljesen átlapol (ld. 4.12c-d. ábrák), vagyis a deszorpció tökéletes. Ennek az lehet a magyarázata, hogy a minta nagyon stabil, a hidrogénfelvétel nem tudott végleges változást eredményezni, ahogyan azt később is látni fogjuk. A jó ciklikus élettartam mellett azonban a kapacitás jelentősen lecsökken (~ 0.7 tömeg%), mivel kialakult intermetallikus fázisok nem képesek akkora mértékben hidrogént felvenni, mint az elemi Mg, ami 3 óra őrlés alatt jelentősen

fogyott a rendszerből [33]. A $\text{Mg}_{60}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{10}\text{Ce}_5\#10\text{h}$ por esetében a kapacitás tovább csökkent (~ 0.3 tömeg%), a 2. H-felvétel során sajnos fellépett valamiféle anomália (ld. 4.12e. ábra), esetlegesen oxidáció, ami azonban a deszorpció esetében nem látható, hiszen ebben az esetben is szinte a teljes felvett hidrogén mennyiséget leadta (ld. 4.12f. ábra).

A 4.12. ábra görbéinek számszerűsített adatait a 4.5. táblázatba gyűjtöttük. Minden szorpció esetében meghatároztuk a felvett/leadott H_2 maximális mennyiségét, illetve az ehhez tartozó időt. Ezeknek a kapacitás értékeknek meghatároztuk az 50%-át és az ezekhez tartozó időket is. A fenti táblázat alapján már jobban látható, hogy az őrlési idő előrehaladtával csökken a

		Kapacitás (H_2 tömeg%)	Idő (s)	50 % Kapacitás (H_2 tömeg%)	Idő (s)
1h	ABS 1	1,18	3273	0,59	312
	ABS 2	4,43	1942	2,21	546
	DES 1	-1,38	2950	-0,69	726
	DES 2	-4,25	450	-2,12	68
3h	ABS 1	0,69	1920	0,34	255
	ABS 2	0,79	2402	0,39	275
	DES 1	-0,75	3245	-0,37	127
	DES 2	-0,71	1001	-0,35	126
10h	ABS 1	0,26	1610	0,13	99
	ABS 2	-	-	-	-
	DES 1	-0,29	1420	-0,15	87
	DES 2	-0,27	1250	-0,13	102

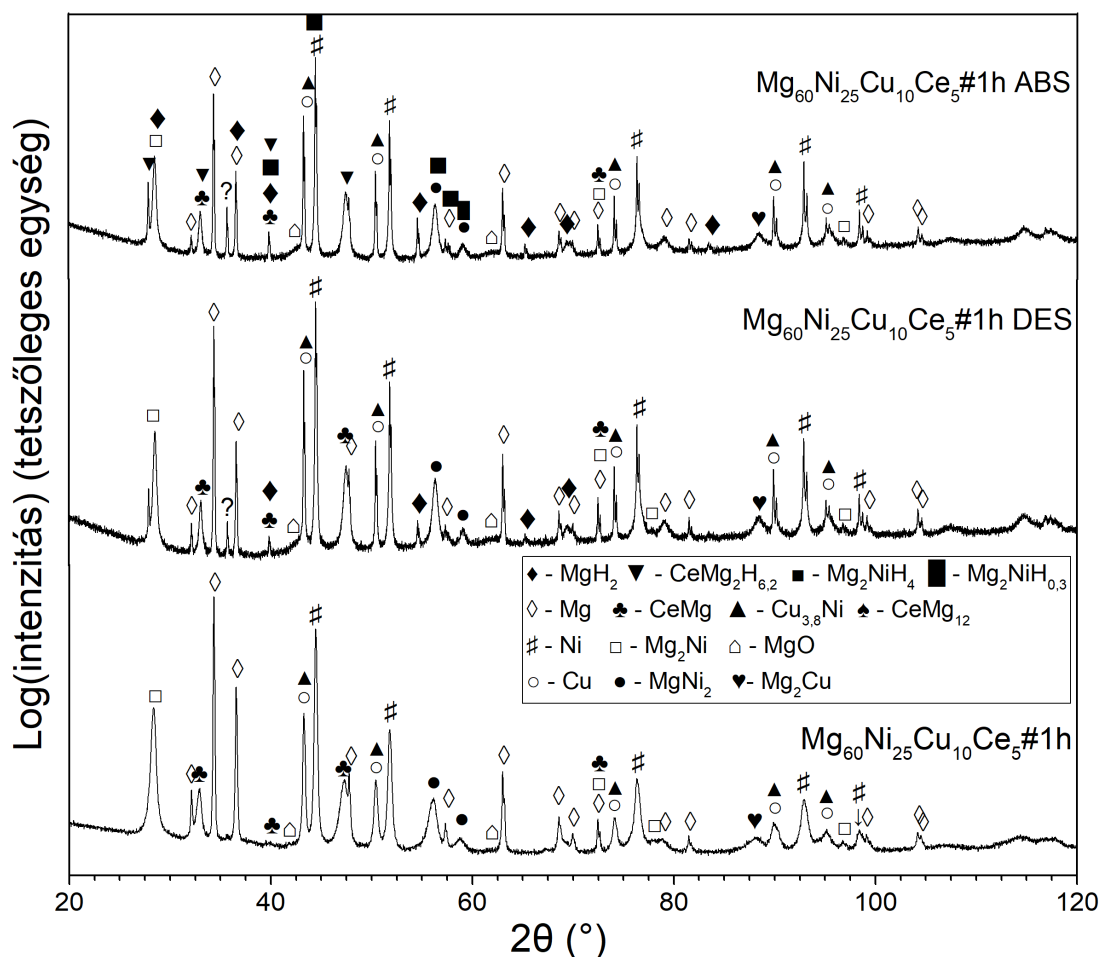
4.5. táblázat. A H-felvétel, illetve leadás paraméterei.

kapacitás, mivel az őrlés során a kialakuló intermetallikus fázisok túlsúlyba kerülnek az elemi magnéziumhoz képest, ahogyan azt korábban említettük. Az 1h minta esetében szükséges aktivációs ciklust, ami miatt mind a H-felvétel, mind pedig a leadás sokkal kisebb és lassabb, mint a 2. ciklus során, sikerült felrepereszteni, így a 2. ciklusra kiemelkedő mennyiségű (4.43 tömeg%) hidrogént sikerült megkötni és leadni, ami a többi három minta között is a legjobb. Mindez összhangban van az irodalomban a Mg-Ni-Ce rendszerre vonatkozó kapacitás értékekkel [35]. Összehasonlítva az időket, láthatjuk, hogy a $\text{Mg}_{60}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{10}\text{Ce}_5\#3\text{h}$ minta kinetikája figyelemre méltó módon javul az 1 óráshoz képest, mind abszorpció (teljes ABS ~ 2100 s), mind pedig deszorpció tekintetében (teljes DES ~ 2000 s). Az 50 %-kapacitáshoz tartozó eredmények alapján az is látható, hogy a szorpciós ciklusok minimálisan változtak, ami azt jelenti, hogy a rendszer nagy szerkezeti stabilitással rendelkezik. A stabilitás következménye, hogy feltehetően további ciklusok alatt sem történt volna érdemi változás, vagyis a ciklikus élettartama feltehetően jó. Mind a 3h, mind pedig a 10h mintára igaz, hogy a teljes kapacitás felét néhány perc

alatt eléri, deszorpció pedig még ennél is gyorsabb mindkét esetben (~ 120 s, illetve ~ 90 s). Ezeket az eredményeket más kutatások értékeihez viszonyítva látható, hogy a kinetika mind a 3 minta esetében jó, (~ 6900 s) [28], (~ 5000 s) [21]. Továbbá a 10 óráig őrölt minta esetében beszélhetünk a legjobb kinetikáról, hiszen az abszorpció esetében legalább kétszeres, deszorpció esetében pedig majdnem tízszeres javulás látható, az 1 órás mintához képest. E mellett viszont a kapacitás a $\text{Mg}_{60}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{10}\text{Ce}_5\#1\text{h}$ minta kivételével rosszabbak mint az irodalmi értékek [19], [25].

4.4. Röntgendiffrakció a hidrogénzorpciót követően

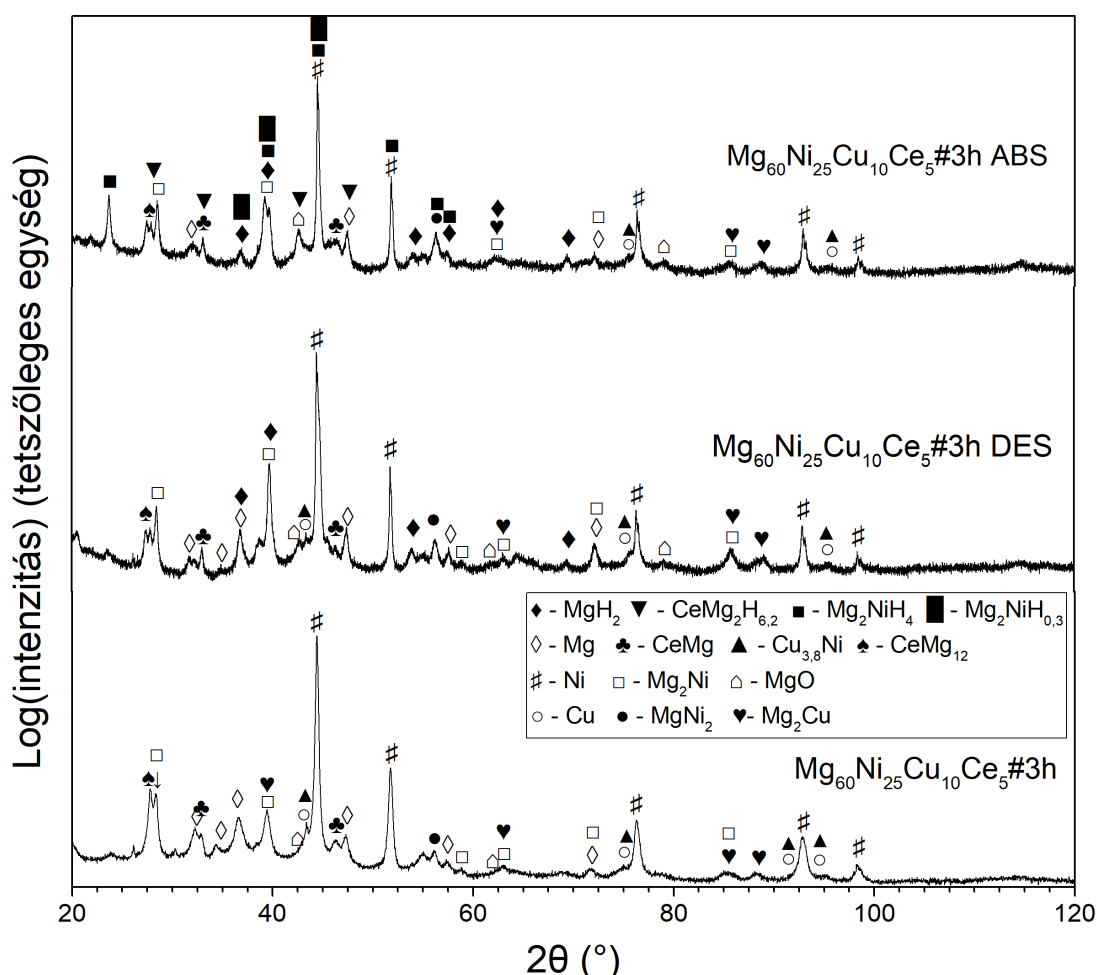
A 3 teljesen deszorbeált, illetve a 3 teljesen abszorbeált mintát ismét röntgendiffrakciós vizsgálatnak vetettük alá. A 4.13. ábra az eredeti $\text{Mg}_{60}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{10}\text{Ce}_5\#1\text{h}$ mintáról készült diff-



4.13. ábra. A $\text{Mg}_{60}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{10}\text{Ce}_5\#1\text{h}$ teljesen abszorbeált (ABS), teljesen deszorbeált (DES), illetve szorpció előtti diffraktogramjai

raktogramja és a deszorbeált állapot ábrája (DES) között csak egészen minimális különbség figyelhető meg. A deszorpciót követően a korábban jelen lévő hidrid fázisok teljesen eltűnnek,

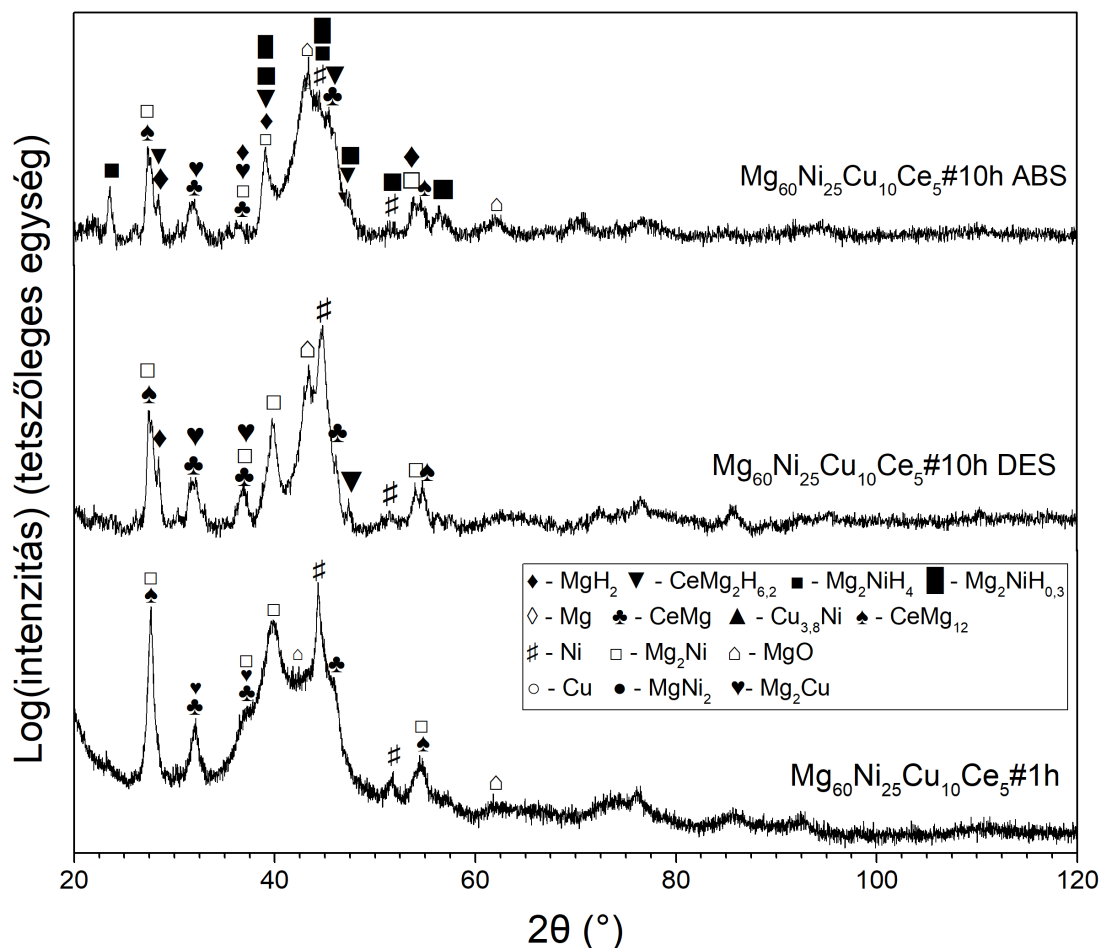
néhány kis intenzitású MgH_2 csúcsot leszámítva. Ez összhangban van korábbi megfigyelésünkkel, miszerint szinte a teljes felvett hidrogén mennyiség leadásra került a deszorpció során, vagyis tökéletes ABS/DES ciklusról beszélhetünk. A 4.13. ábra $\text{Mg}_{60}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{10}\text{Ce}_5\#1\text{h}$ ABS diffraktogramján egyértelműen a hidrid fázisokhoz tartozó diffrakciós csúcsok dominálnak. Ilyenek a MgH_2 (JCPDS 12-0697), Mg_2NiH_4 (JCPDS 35-1235), a $\text{Mg}_2\text{NiH}_{0.3}$ (JCPDS 40-1204), illetve a $\text{CeMg}_2\text{H}_{6.2}$ (JCPDS 40-1417). Az intermetallikus hidrid fázisok csúcsainak jelenléte összhangban van korábbi állításunkkal, miszerint egyes ilyen fázisok már az 1 órás minta esetében is részt vesznek a hidrogénfelvételben. Láthatóak továbbá a Ni éles csúcsai, melyek mind az abszorbeált mind pedig a deszorbeált esetben jelentősek maradtak, továbbá ezen az 1 órás mintán még az elemi Mg csúcsai is felfedezhetőek az ABS esetben is. A $\text{Mg}_{60}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{10}\text{Ce}_5\#3\text{h}$ minta esetében



4.14. ábra. A $\text{Mg}_{60}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{10}\text{Ce}_5\#3\text{h}$ teljesen abszorbeált (ABS), teljesen deszorbeált (DES), illetve sorpció előtti diffraktogramjai

(4.14. ábra) a deszorpció következtében a hidrid fázisok szinte teljesen eltűnnek, vagyis visszajutunk az eredeti állapotba, ahogyan azt vártuk. Ebben az esetben is megfigyelhető, hogy a Ni szinte teljesen változatlanul van jelen a sorpció mindkét állapotában, mind az 5 csúcsa jól

látható és éles mind abszorbeált (ABS), mind pedig deszorbeált (DES) esetben. A 4.14. ábra ABS diffraktogramján az 1h mintához képest sokkal nagyobb számban fedezhetőek fel az intermetallikus fázisok hidridjei. Mivel ez az elemi magnézium mennyiségének fogyásával egyszerre tud csak bekövetkezni, ennek megfelelően a MgH_2 fázis is elveszti a $\text{Mg}_{60}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{10}\text{Ce}_5\#1\text{h}$ ABS esetben látott domináns szerepét, aminek hatását a kapacitáson is láthattuk (ld. 4.14. ábra). A



4.15. ábra. A $\text{Mg}_{60}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{10}\text{Ce}_5\#10\text{h}$ teljesen abszorbeált (ABS), teljesen deszorbeált (DES), illetve szorpció előtti diffraktogramjai

$\text{Mg}_{60}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{10}\text{Ce}_5\#10\text{h}$ minta deszorbeált állapota nagyobb mértékben tér el az eredetitől, mint azt a korábbi két esetben láthattuk (4.15. ábra). A deszorpciót követően szinte minden hidrid fázis eltűnik, azonban az amorf háttér nagy mértékben átalakul. Egyértelműen kiemelkedik a MgO , amely korábban teljes mértékben átlapolt az amorf halóval, illetve az ebben az esetben is jelentős nikkellel. Az oxid fázis jelentősen nagyobb térfogati hányadának, illetve az amorf háttér alakulásának következtében a minta nem tér vissza az eredeti szerkezetéhez. A minta abszorpciójának esetében szinte kizárólag intermetallikus fázisok hidridjei figyelhetők meg, ami a korábban látott kapacitáscsökkenés egyik oka. Emellett megfigyelhető a kezdeti állapotban je-

lenl v  amorf hal  átalakulása, vagyis hogy az eredeti Mg_2Ni csúcs jobban elkülönül a háttértől, miközben az oxid csúcsa dominánssá válik. Feltehetően ez a nagyfokú oxidáció az oka a 4.12e. al br n látható nem monoton viselkedésnek a második szorpciós ciklusban.

5. Konklúzió

Jelen TDK munka keretében golyósórléssel állítottunk elő $\text{Mg}_{60}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{10}\text{Ce}_5$ összetételű pormintákat, 1 óra, 3 óra, illetve 10 óra őrlés során.

- Az elektronmikroszkópos vizsgálatok során megállapítottuk, hogy a porszemcsék mérete az őrlés során jelentősen csökken, már 1 óra őrlés után mikronos tartományba került. Az elemterképek alapján pedig, azt mondhatjuk, hogy az alkotóelemek homogenizációja 10 óra őrlés következtében teljesen végbemegy.
- A röntgendiffrakciós mérésekből megállapítható, hogy 1 óra őrlést követően még jelen vannak a kiinduló porkeverékre jellemző elemi fázisok, de kis térfogati hányadban már ekkor is megjelennek intermetallikus vegyületek. 3 illetve 10 óra őrlés után már ezen fázisok dominálnak, miközben az elemi Mg reflexiói teljesen eltűnnek.
- A Williamson-Hall módszer alapján megállapítottuk, hogy a porszemeket alkotó kristallitok mérete drasztikusan lecsökkent a nm-es tartományba ($\sim 10 - 70$ nm). A nanokristályosítás mellett jelentős az atomok átlagos négyzetes elmozdulása (néhány %). Összességében megállapítható tehát, hogy a golyósórlés során a porszemcsék felaprózódása együtt jár az őket felépítő kristallitok méretének csökkenésével.
- A hidrogénszorpciós vizsgálatok során megállapítottuk, hogy az 1 óráig őrlött minta nagyon jó kapacitással rendelkezik (4.4 tömeg%), viszont szükséges egy aktivációs ciklus. 3 óra őrlés után a kapacitás lecsökken a kinetika jelentős javulása mellett, viszont ebben az esetben nincs szükség aktivációs ciklusra. A legjobb kinetika azonban a 10 óráig őrlött minta esetében figyelhető meg, ugyanakkor a fellépő oxidáció jelentősen korlátozza ezen őrlemény felhasználhatóságát.

Köszönetnyilvánítás

Hálás köszönettel tartozom témavezetőmnek, Dr. Révész Ádámnak minden segítségért amit e dolgozat megírásában nyújtott.

Köszönettel tartozom Prof. Tony Spassovnak és Stanislava Todorovának, hogy lehetővé tették a mintáim szorpciós vizsgálatát a Szófia Egyetemen.

Köszönöm Dr. Dankházi Zoltánnak a pásztázó elektronmikroszkópos mérésekben nyújtott segítségét.

Köszönettel tartozom Nagy Péternek a röntgendiffrakciós mérések során nyújtott segítségéért.

Köszönöm továbbá Gulyás Gábornak, a Metalloexpert munkatársának, hogy segítségemre volt a porminták kompaktálása során.

Hivatkozások

- [1] International Energy Agency: Key World Energy Statistics 2017.
- [2] Turner J.A., Williams M.C., Rajeshwar K., The Electrochemical Society Interface, Fall 2004.
- [3] Yang J., Sudik A., Wolverton C., Siegel D.J., Chemical Society Reviews, 39 (2010) 656-675.
- [4] Révész Á., Gajdics M., Fizikai Szemle 69 (2019) 84-89.
- [5] Gajdics Marcell doktori értekezése 2019
- [6] Cipriani G., Dio V.D., Genduso F., Cascia D.L., Liga R., Miceli R., Galluzzo G.R., Int. J. of Hydrogen Energy, 39 (2014) 8482-8494.
- [7] Züttel A., Materials Today, 6 (2003) 24-33.
- [8] Zhang J., Fisher T.S., Ramachandran P.V., Gore J.P., Mudawar I., Journal of Heat Transfer, 127 (2005) 1391-1399.
- [9] von Helmolt, R.; Eberle, U. Fuel cell vehicles: Status 2007. J. Power Sources, 165 (2007) 833–843.
- [10] U.S. Department of Energy: <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/doe-technical-targets-onboard-hydrogen-storage-light-duty-vehicles>
- [11] Ren J., Musyoka N.M., Langmi H.W., Mathe M., Liao S. Int. J. of Hydrogen Energy, 42 (2017) 289-311.
- [12] Ströbel R., Garche J., Moseley P.T., Jörisen L., Wolf G., J. of Power Sources, 159 (2006) 781-801.
- [13] Meng L., Improved hydrogen sorption kinetics in wet ball milled Mg hydrides, Forschungszentrum Jülich GmbH, 2011.
- [14] Crivello J-C., Dam B., Denys R.V., Dornheim M., Grant D.M., Hout J., Jensen T.R., de Jongh P., Latroche M., Milanese C., Milcius D., Walker G.S., Webb C.J., Zlotea C., Yartys V.A., Applied Physics A, 122 (2016) 97.

- [15] Pozzo M., Alfé D., Int. J. of Hydrogen Energy, 34 (2009) 1922-1930.
- [16] Révész Á., Gajdics M., Alifah M., Kovács Kis V., Schaffer E., Varga L. K., Todorova S., Spassov T., Baricco M., Energies 15 (2022) 5710.
- [17] Zhang Y-h., Li B-w., Ren H-p., Hu F., Zhang G-f., Guo S-h., Journal of Alloys and Compounds., 509 (2011) 5604-5610.
- [18] Zhang Y., Li B., Ren H., Guo S., Zhao D., Wang X., Int. Journal of H. Energy., 35 (2010) 2040-2047.
- [19] Zheng C., Zhou D., Feng D., Ren H., Zhang Y., Journal of Physics and Chemistry of Solids, 178 (2023) 111320.
- [20] Wu Y., Solberg J. K., Yartys V. A., Journal of Alloys and Compounds., 446-447 (2007) 178-182.
- [21] Zhang Y., Sun H., Zhang W., Yuan z., Wei X., Gao J., Ren H., Int. Journal of H. Energy 46 (2021) 28719-28733.
- [22] Zhang Y., Zhang W., Hou Z., Yuan Z., Qi Y., Zhao D., Int. Journal of H. Energy, 44 (2019) 29224-29234.
- [23] Zhang Y., Zhang W., Bu W., Cai Y., Qi Y., Guo S., Renewable Energy, 132 (2019) 167-175.
- [24] Fátay, D.; Révész, Á.; Spassov, T. J. Alloys Compd., 399 (2005) 237–241.
- [25] Révész, Á.; Fátay, D. J. Power Sources, 195 (2010) 6997–7002.
- [26] Panholzer M., Obermayer M., Bergmair I., Hingerl K., Int. J. of Hydrogen Energy, 40 (2015) 5683-5688.
- [27] Révész Á., Gajdics M., Energies 14 (2021) 6400.
- [28] Qi Y., Sheng P., Sun H., Li J., Zhang W., Guo S., Zhao D., Zhang Y., Materialstoday Comm. 35 (2023) 106217.
- [29] Friedrichs O., Sánchez-López J.C., López-Cartes C., Dornheim M., Klassen T., Bormann R., Fernández A., Applied Surface Science, 252 (2006) 2334-2345.

- [30] Hou X., Hu R., Zhang T., Kou H., Li J., Journal of Power Sources, 306 (2016) 437-447.
- [31] Gattia D.M., Montone A., Pasquini L., Int. J. of Hydrogen Energy, 38 (2013) 1918-1924.
- [32] Han B., Yu S., Wang H., Lu Y., Lin H-J., Scripta Mater., 216 (2022) 114736
- [33] Révész Á., Gajdics M., Spassov T., Int. J. of Hydrogen Energy, 38 (2013) 8342-8349.
- [34] Williamson G. K., Hall W. H., Acta Metall., 1 (1953) 22-31.
- [35] Sun W., Sun H., Zhang X., Sheng P., Li J., Zhang Y., J. of Materials Engineering and Performance (2024)