

Tudományos Diákköri Dolgozat

Nanokristályos Mg-Ni ötvözet mikroszerkezetének változása hidrogén deszorpció során

Gajdics Marcell

Fizika Bsc 3.évfolyam

Témavezető: dr. Révész Ádám egyetemi docens



Eötvös Loránd Tudományegyetem,
Anyagfizikai Tanszék
Budapest, 2012

Tartalom

1. Bevezetés.....	3
1.1. Hidrogéngazdaság.....	3
1.2. Hidrogéntárolás.....	4
1.2.1. Kötött állapotú hidrogéntárolás.....	4
1.3. Motiváció.....	5
2. Kísérleti háttér.....	6
2.1. Golyósörlés.....	6
2.2. Röntgendiffrakció.....	6
2.2.1. Pordiffrakció.....	8
2.3. Pásztázó elektrónmikroszkópia.....	9
2.4. Kalorimetria.....	10
2.5. PCT.....	10
3. Kísérleti eredmények.....	12
3.1. Pásztázó elektronmikroszkópos mérések.....	12
3.2. Röntgendiffrakciós kiértékelések.....	13
3.3. DSC mérések.....	19
3.4. Hidrogénes hőkezelés.....	20
4. További vizsgálati lehetőségek.....	24
5. Összefoglalás.....	25
Irodalomjegyzék.....	26
Köszönetnyilvánítás.....	27

1. Bevezetés

1.1. Hidrogéngazdaság

Napjaink egyik legfőbb problémája az energia biztosításának kérdése. Az energia iránti igény szerte a világon folyamatosan nő, ezzel szemben a nem megújuló energiaforrások, amivel az energiaszükségleteink nagy részét fedezzük, kiapadóban vannak. A fosszilis energiahordozók további problémája, hogy felhasználásuk nagymértékben környezetszennyező. Az energiaellátásért felelős erőművek, gyárak, illetve a gépkocsik nagymennyiségű környezetszennyező gázt bocsájtanak a légkörbe nap mint nap. Emiatt tisztább és fenntarthatóbb technológiákra van szükség az energiagazdálkodás területén.

A fent említett problémákra ad egy megoldási lehetőséget a hidrogénalapú energiagazdaság. Ennek lényege, hogy a hidrogént, mint másodlagos energiaforrást, illetve energiahordozót használjuk. A hidrogén azért lehet alkalmas erre a feladatra, mert tömegegységenként nagy kémiai energiát hordoz (142 MJ/kg) [Schlapbach], ez legalább 3-szor több mint az azonos mennyiségű hagyományos üzemanyagok kémiai energiája. Emellett nagymennyiségben fellelhető és égésterméként vízgőzt kapunk, így egy potenciális környezetbarát technológiaként kerülhet az érdeklődés homlokterébe.

A hidrogéngazdaságnak öt főbb szakasza van:

- Előállítás: Vízbontás, biomasszából.
- Szállítás: Elsősorban csővezetéseken.
- Tárolás: Gáz, folyékony, vagy szilárd halmazállapotban.
- Átalakítás: Tüzelőanyag-cellák segítségével.
- Alkalmazás: Járművek, háztartások, ipar.

A hidrogén a Földön szinte mindenhol fellelhető, azonban gyakorlatilag csak kötött állapotban. Előállításához energiát kell befektetni, ezt rövidtávon fosszilis, hosszú távon pedig megújuló energiaforrások felhasználásával lehet megoldani. Több technológia is létezik az előállítására, például vízből elektrokémiai eljárásokkal, vagy biomasszából biokémiai eljárásokkal lehet kinyerni a hidrogént [Turner]. Kulcskérdés a teljes folyamat energiamérlege. A hidrogénből úgynevezett tüzelőanyag-cellák segítségével nyerjük ki a hasznos energiát. A tüzelőanyag-cellákban a tüzelőanyag (hidrogén) kémiai energiája közvetlenül elektromos energiává alakul (elektrokémiai reakció), miközben hőfejlődés is történik. A tüzelőanyag-cellában a protonáteresztő polimer membrán a hidrogénatomokról elektront szakít le és az így létrejövő áramot hasznosítjuk, majd a folyamat végén a hidrogén-ionok oxigénnel egyesülve vizet képeznek [Varin].

A hidrogén alapú energiatárolásnak és a tüzelőanyag-celláknak többféle felhasználási területe lehet. Várhatóan először a járműipar és az energetikai gépipar áll át ezek felhasználására. A robbanómotorok egy jó alternatívája lehet a tüzelőanyag-cella, mivel az égéstermék tisztán

vízgőz, így ez egy tisztább technológia. Habár a hidrogén gyúlékony gáz, az általa meghajtott járművek is lehetnek legalább olyan biztonságosak, mint a ma használtak, mivel a hidrogén baleset esetén könnyen kiszökik a légkörbe. Ezzel szemben a benzingőz nehezebb a levegőnél, tovább marad a baleset helyszínén, így robbanásveszélyesebb. Emellett a most használt üzemanyagok mérgezők, a hidrogén viszont egészségre ártalmatlan. Még egy fontos érv a hidrogén alapú technológia mellett az, hogy a hagyományos motorok hatékonysága csak 20-25%, ezzel szemben a tüzelőanyag-cellás motorok hatékonysága 50-60% [Schlapbach]. A tüzelőanyag-cellás motorok hatékonyságának nem szab határt a Carnot-hatásfok, mivel itt egy elektrokémiai folyamat megy végbe.

1.2. Hidrogéntárolás

A kutatások ellenére a hidrogén-technológia ma még nem kiforrott. Az egyik legnagyobb probléma, hogy a hidrogént nehéz tárolni, mert szobahőmérsékleten egy kis sűrűségű gáz. Tárolására különböző megoldások léteznek.

A legkézenfekvőbb, de egyben a legkisebb hatékonyságú a gáz halmazállapotú tárolás nagy nyomású palackokban. Ennek hátránya, hogy nagyon nagy nyomást (~100-500 atm) kell alkalmazni és még így is viszonylag nagyméretű tartály kell a megfelelő mennyiségű üzemanyag tárolásához. Másik lehetőség a folyékony halmazállapotú tárolás. Ehhez alacsony hőmérséklet és nagy nyomás kell, így ez sem elég hatékony és olcsó megoldás, mivel a hidrogénből kinyert energia nagy részét a hidrogén hűtésére kéne fordítani [Schlapbach]. Jelenleg a legbiztosabb kilátásokkal a kötött állapotban való tárolás kecsegtet.

1.2.1 Kötött állapotú hidrogéntárolás

A hidrogéntárolás során alkalmazott anyagnak több szempontot kell kielégítenie. Fontos, hogy a rendszernek nagy legyen a tárolókapacitása, vagyis hogy minél több hidrogént legyen képes reverzibilisen tárolni mind tömegegységre, mind térfogategységre vonatkoztatva. Ezen kívül nem elhanyagolható szempont a kinetika, azaz a hidrogén felvétel, illetve leadás sebessége sem. Törekedni kell, hogy ezen folyamatok minél alacsonyabb hőmérsékleten menjenek végbe. További elvárás, hogy hosszú élettartamú legyen a rendszer, vagyis a tárolható hidrogén mennyisége ne csökkenjen számottevően akár több száz abszorpció-deszorpció ciklus után sem. Az eddigi kutatások alapján a fentebb említett hidrogéntárolási tulajdonságok (pl. kapacitás, kinetika) közül nem lehet mindegyiket egyszerre maximalizálni, mivel azokat sokszor csak egy másik tulajdonság kárára lehet javítani. Célunk, hogy egyensúlyt teremtsünk ezen fontos tulajdonságok között és valamilyen mértékben mindet kielégítsük.

A kötött állapotban való hidrogéntároláshoz különböző anyagokat lehet használni, ilyen például a grafén, a szén-nanocsövek, illetve különböző fémek és ötvözeik [Fátay 2010]. Az

egyik leginkább kutatott irány a fém-hidridek formájában való tárolás [Varin]. Korábbi munkák kimutatták, hogy az elemi magnézium az egyik legalkalmasabb anyag ilyen célra, mivel nagyon magas hidrogéntároló kapacitása van (7,6 tömegszázalék) [Varin]. Sajnos a hidrogén felvétel/leadás csak lassan megy végbe és a hatékony hidrid formáció csak $T=350\text{ }^{\circ}\text{C}$ hőmérséklet felett kezdődik meg, így tiszta állapotában alkalmatlan a gazdaságos alkalmazásra. A MgH_2 fázis képződésének aktivációs energiája nagy ($\Delta H=120\text{-}140\text{ kJ/mol}$) [Karty], aminek több oka van. A hidrogénmolekulák fém felületén történő disszociációjához nagy energia kell, mivel a H-H kötés nagyon stabil. A disszociáció után a hidrogénatomoknak a Mg szemcsehatárok mentén be kell diffundálniuk az anyagba, majd ott ki kell alakítaniuk a Mg-H kötések [Yi Jia], miközben új kristályszerkezet jön létre. Az ilyen módon való megkötést kemisorpciónak hívjuk. Ellentétben a fizisorpcióval, ahol gyenge Van der Waals kölcsönhatás alakul ki a hidrogénmolekulák és a hordozó atomjai között, itt egy új fém-hidrid fázis jön létre. A kemisorpció folyamatát a nagy fajlagos felület javítja, mivel így a hidrogénmolekulák a fém felületén könnyebben disszociálnak. Ha valamilyen szennyező kerül a fém felületére, például kialakul egy oxidréteg, akkor az jelentősen rontja a kinetikát, illetve növeli az aktivációs energiát. Ezt nagy részben ki lehet küszöbölni, ha védőgáz alatt tartjuk a mintát. A hidrogénfelvétel során kialakuló felületi hidridréteg azonban az oxidréteghez hasonlóan akadályozhatja a hidrogénatomok további, mélyebb rétegekbe való diffundálását [Jain].

Ezt a problémát úgy lehet kiküszöbölni, ha új utakat nyitunk a hidrogénatomoknak. Ha a magnéziumot nanokristályosítjuk, tehát a kristallitméretet nanométeres nagyságrendig csökkentjük, akkor az anyagban a szemcsehatárok térfogati hányada drasztikusan megnő. Így a kristallitokon kialakuló hidridréteg kevésbé akadályozza a hidrogén mélyebb rétegekbe való diffundálását. Ilyen nanokristályos anyagot például golyósörléssel lehet létrehozni. Az aktivációs energia csökkentésének és a kinetika javításának további módja katalizátorok használata. A katalizátoroknak sok fajtája van, például átmeneti fémek, fém-oxidok, stb [Fátay 2005]. Ilyen katalizátor például a Ni is [Révész], melyet a kísérleteink során mi is használtunk. Korábbi munkák kimutatták, hogy a Mg és Ni porkeverékből golyósörléssel előállított Mg_2Ni ötvözet hidridizációjának aktivációs energiája 78 kJ/mol [Cho], ami az elemi Mg aktivációs energiájához képest jelentős csökkenés.

1.3. Motiváció

A hatékony hidrogéntárolás ma még nem megoldott. Jelen dolgozat célja ezen probléma mikroszerkezeti oldalról való megközelítése. Bemutatom, hogy $\text{Mg}_{75}\text{Ni}_{25}$ összetételű porkeveréken végrehajtott golyósörlés milyen hatással van az anyag mikroszerkezetére, illetve a mikroszerkezet és hidrogéntárolási tulajdonságok kapcsolatára. Emellett a hidrogén-szorpció során az anyagban végbemenő mikroszerkezeti változásokat vizsgálom.

2. Kísérleti háttér

Jelen munkában magnéziumot használtunk kiinduló anyagnak és mellé ötvözőanyagnak nikkelt adtunk, sztöchiometriai arányuk: $\text{Mg}_{75}\text{Ni}_{25}$.

2.1. Golyósórlés

A golyósórlés során egy légmentesen lezárt fém tégely helyezett porminta és fém golyók rázás hatására ütköznek egymással. Ennek hatására a minta krisztallitmérete csökken, a por szemcséiben új rácshibák és szemcsehatárok jelennek meg. Az őrléssel előállított nanokristályos anyagban bizonyos körülmények között mechanokémiai reakció is végbe mehet.

A golyósórléshez SPEX 8000 típusú rázómalmost használtunk. A Mg oxidálódásának elkerülése végett a porminták tégelybe történő betöltését, illetve kivételét egy manipulációs kamrában végeztük, argon atmoszféra alatt. A golyósórlést 1, 3, 5, 7, 10 órán keresztül végeztük, különböző időtartamokhoz új adag mintát használva. Az összes őrlés során 1 g mintát és 10 db 0,25" átmérőjű golyót használtunk.

2.2. Röntgendiffrakció

A röntgendiffrakció az egyik legalapvetőbb vizsgálati módszer az anyagtudományban. A röntgensugárzás elhajlásával (diffrakciójával) kapott intenzitásmaximumok térbeli helyzetéből és relatív erősségéből meghatározhatjuk az ismeretlen anyagok kristályszerkezetét.

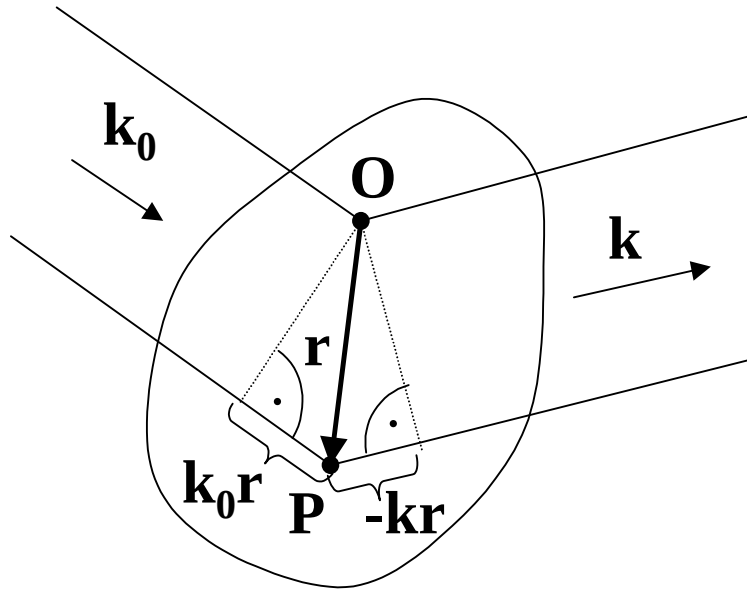
A röntgendiffrakció kinematikus elméletében [Kittel] feltételezzük, hogy:

- 1) szóráss rugalmas, vagyis a szóráss során a röntgenfoton hullámhossza nem változik
- 2) egyszeres a szóráss, vagyis a szórt sugárzás nem szóródik újra
- 3) a szóráss koherens, vagyis a fázisugrás bármelyik szórócentrum esetén ugyanakkora, emiatt az interferenciaképet a szórócentrumok térbeli elhelyezkedés határozza meg.

A $\mathbf{k}$ irányba szórt sugárzás amplitúdója a következő alakban írható fel:

$$A(\mathbf{K}) = A_0 e^{-i\mathbf{K}\mathbf{r}}, \quad (2.1)$$

ahol A_0 függ a bejövő nyaláb intenzitásától és a szóráss erősségétől, illetve ez tartalmazza az amplitúdó időfüggő részét. A szóráss amplitúdóját a két szórócentrumról szóródott nyalábok útkülönbsége határozza meg, vagyis: $(\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r} = -\mathbf{K}\mathbf{r}$, ahol $\mathbf{k}_0$ a bejövő sugárzás hullámszámvektora.



1. ábra. Röntgendiffrakció két szórócentrum esetén

Több szórócentrum esetén figyelembe véve a kristályos anyagok translációs szimmetriáját, az eredő intenzitás az amplitúdó abszolút értékének négyzetével egyenlő [Kittel]:

$$I(\mathbf{K}) = A(\mathbf{K})^2 = |F(\mathbf{K})|^2 \cdot \left| \sum_n e^{-i\mathbf{K}\mathbf{R}_n} \right|^2, \quad (2.2)$$

ahol $\mathbf{R}_n$ egy tetszőleges rácspontból kiinduló és az n . elemi cellához mutató vektor, $F(\mathbf{K})$ az úgynevezett szerkezeti tényező, amely az elemi cella szerkezetétől és az azt felépítő atomok típusától függ. Az előző összefüggés jobb oldalán álló szorzat második tényezője maximumot ad minden olyan $\mathbf{K}$ vektorra, amelyre bármely $\mathbf{R}_n$ rácsvektor esetén teljesül az a feltétel, hogy a $\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_n$ skaláris szorzat egész szám. Ebből következően a szórt intenzitásban maximumot kapunk azokban a $\mathbf{k}$ irányokban, amelyekre teljesül a következő feltétel:

$$\mathbf{k} - \mathbf{k}_0 = \mathbf{g}_{hkl}, \quad (2.3)$$

ahol $\mathbf{g}_{hkl}$ egy reciprokrácsvektor: $\mathbf{g}_{hkl} = h \cdot \mathbf{b}_1 + k \cdot \mathbf{b}_2 + l \cdot \mathbf{b}_3$ és h, k, l egész számok a rácssíkot jellemző úgynevezett Miller-indexek. Ez az összefüggés a következő alakban is felírható (Bragg-egyenlet):

$$2d_{hkl} \sin \theta = \lambda, \quad (2.4)$$

ahol θ a $\mathbf{k}_0$ és $\mathbf{k}$ által bezárt szög fele. Ez az összefüggés megmutatja, hogy adott λ hullámhosszú röntgensugárzás és d_{hkl} rácssíktávolság esetén a besugárzási irányhoz ($\mathbf{k}_0$) képest milyen 2θ szögben kapjuk a szórt sugárzás intenzitás-maximumait.

2.2.1. Pordiffrakció

Pordiffrakcióról akkor beszélünk, ha a vizsgált minta por és emiatt nagyszámú, véletlenszerűen orientált kristályszemcse kerül a röntgensugár útjába. Ekkor a diffrakciós mérés eredményeként kapott diffraktogram intenzitáseloszlása nem változik a minta forgatásával. A gyakorlatban a minta körül szórt sugárzás intenzitáseloszlását mérjük a 2θ függvényében. Ebben az elrendezésben csak a minta felületével közel párhuzamos rácssíkokról reflektálódó röntgensugárzás jut a detektorba. Méréseinket Philips Xpert típusú pordiffraktométerrel végeztük. A berendezésben CuK_α röntgenforrás található, mely $\lambda=0,154$ nm hullámhosszú röntgensugárzást bocsájt ki. A méréseket $2\theta=25-120$ fok tartományon végeztük és 0,02 fok lépésközt használtunk.

A mérés eredményeként egy intenzitáscsúcsokat tartalmazó diffraktogramot kapunk. Amennyiben egy adott fázishoz sok erősen átlapoló intenzitáscsúcs tartozik, az átlagos koherensen szóró krisztallitméret (D) meghatározására a Scherrer-egyenlet [Jerold] használható:

$$D = \frac{0.94\lambda}{\cos \theta \cdot \Delta \theta}, \quad (2.5)$$

ahol $\Delta \theta$ az intenzitáscsúcs 2θ -ban mért félértékszélességének a fele. Célszerű a legnagyobb intenzitással rendelkező, nem átlapoló csúcsot használni.

Ha egy fázishoz több szeparálható csúcs tartozik, akkor az úgynevezett Williamson-Hall analízist használhatjuk. Itt már figyelembe vesszük azt is, hogy az anyagban levő feszültségek hatására az egyes rácssíkok elmozdulhatnak, emiatt egy disztorzió okozta vonalszélesedés is fellép. Az analízis során a $\Delta K=2\cos\theta(\Delta\theta)/\lambda$ kifejezést ábrázoljuk a $K=2\sin\theta/\lambda$ mennyiség függvényében egy adott fázis összes kiértékelhető csúcsára. Az ábrázolt pontokra egyenest illesztve a Williamson-Hall egyenlet [Williamson] alapján kapjuk, hogy:

$$\Delta K = \frac{0,94}{D} + A \langle \epsilon^2 \rangle^{\frac{1}{2}} K, \quad (2.6)$$

ahol az egyenes tengelymetszete megadja az adott fázishoz tartozó krisztallitméret (D) reciprokát, az egyenes meredeksége pedig az átlagos négyzetes disztorzió gyökét ($\langle \epsilon^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$). Az A mennyiség egy 1 körüli konstans.

A diffraktogramok alapján az egyes fázisok ráczállandója is meghatározható. A lapcentrált köbös (fcc) szerkezetű Ni esetén az alábbi egyenletből határozható meg az a ráczállandó [Kittel]:

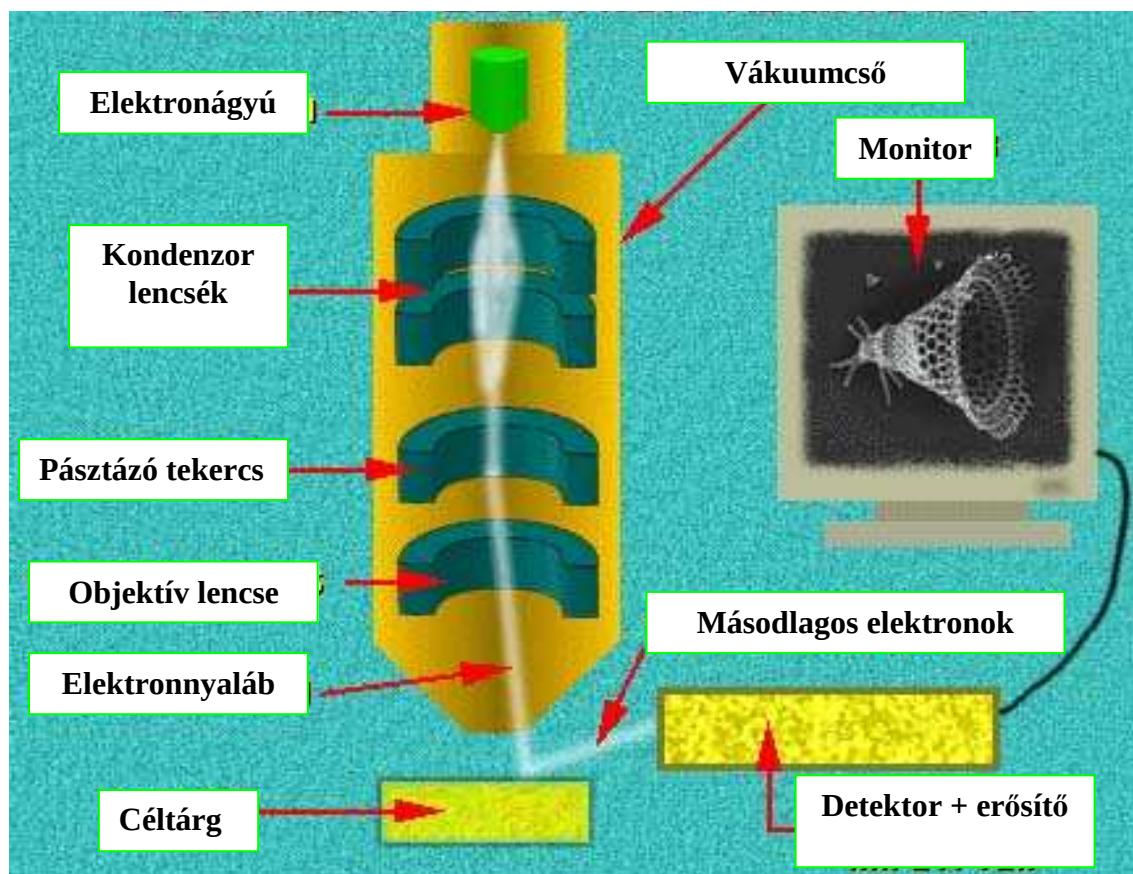
$$d_{hkl}^2 = \frac{a^2}{h^2 + k^2 + l^2}. \quad (2.7)$$

2.3. Pásztázó elektronmikroszkópia

Mikrométeres nagyságrendű objektumok vizsgálatához kevés az optikai mikroszkópok nagyítása, illetve felbontóképessége, ilyen helyzetekben kitűnően használható az elektronmikroszkóp. A mikroszerkezet, elsősorban a morfológia komplex vizsgálatára az egyik leggyakrabban használt kísérleti technika a pásztázó elektronmikroszkópia (scanning electron microscopy {SEM}). Többfázisú és finomszemcsés anyagok részecskeméretének, illetve annak statisztikai eloszlásának meghatározására kiválóan alkalmas.

A 2. ábrának megfelelően a vizsgált minta felszínét egy néhány 10 kV-os feszültséggel felgyorsított elektronnyalábbal pásztázzuk végig. A pásztázó elektronmikroszkóp elvi működése hasonlít az optikai mikroszkópra, azzal a különbséggel, hogy a mintát nem fotonokkal, hanem elektronokkal vizsgáljuk. Az elektronnyalábot pedig elektromágnesekkel tudjuk eltéríteni, fókuszálni. A felgyorsított elektronok a vizsgált anyagról visszaverődnek, illetve az anyaggal kölcsönhatva különböző másodlagos elektronokat keltenek melyeket detektálva tudjuk megalkotni a mikroszkópiai képet.

Az elektronmikroszkópos méréseinket Az ELTE Természettudományi karán üzemelő FEI Quanta 3D kétsugaras pásztázó elektronmikroszkóppal végeztük. A berendezés energiadisziperzív spektrométerrel (EDS) is fel van szerelve, mellyel a vizsgált minták atomi összetételét lehet meghatározni. A mikroszkóp rendelkezik egy gallium ionforrással, ezzel a fókuszált ionnyalábbal (FIB) a minták felületének finomabb megmunkálása is lehetővé válik.



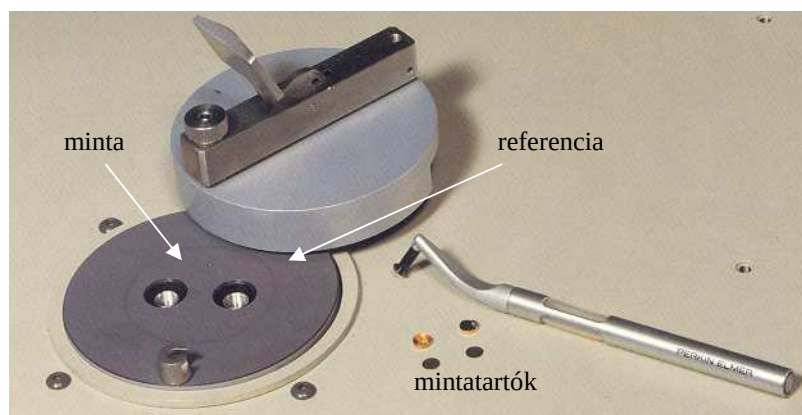
2. ábra. A pásztázó elektronmikroszkóp elvi felépítése

2.4. Kalorimetria

A dinamikus kaloriméterek (differential scanning calorimetry {DSC}) ideális eszközök különböző anyagokban lejátszódó hőeffektussal járó folyamatok gyors vizsgálatára. A mérés során a két mintatartóban elhelyezett mérendő, illetve referenciaminta hőmérséklete lineárisan növekszik az idő függvényében. A kapott jel arányos a két minta lineáris hőmérsékletnövekedéséhez szükséges teljesítmények különbségével. Ily módon, ha a mérendő mintában hőelnyeléssel (endoterm) vagy hőleadással (exoterm) járó folyamat játszódik le, a kimenő jelen egy pozitív vagy negatív csúcsot kapunk. A csúcsok helyzetéből és alakjából következtetni lehet a lejátszott átalakulások jellegére és egy sor, az átalakulásra jellemző paraméter meghatározható. Ilyenek például az átalakulási hőmérsékletek, az átalakuláshoz szükséges hő, az átalakulás aktiválási energiája, stb.

A mérendő- és a referenciaminta egy-egy alulról fűthető platina mintatartóban, egy nagy hőkapacitású mérőfejbe beágyazva helyezkedik el. A minták hőmérsékletét egy-egy ellenálláshőmérővel mérjük.

Méréseinket egy Perkin Elmer típusú teljesítménykompenzációs kaloriméterrel végeztük (3. ábra). 20K/min állandó sebességgel fűtöttük a mintatartókat, 300 K-600K tartományon, argon védőgáz alatt.

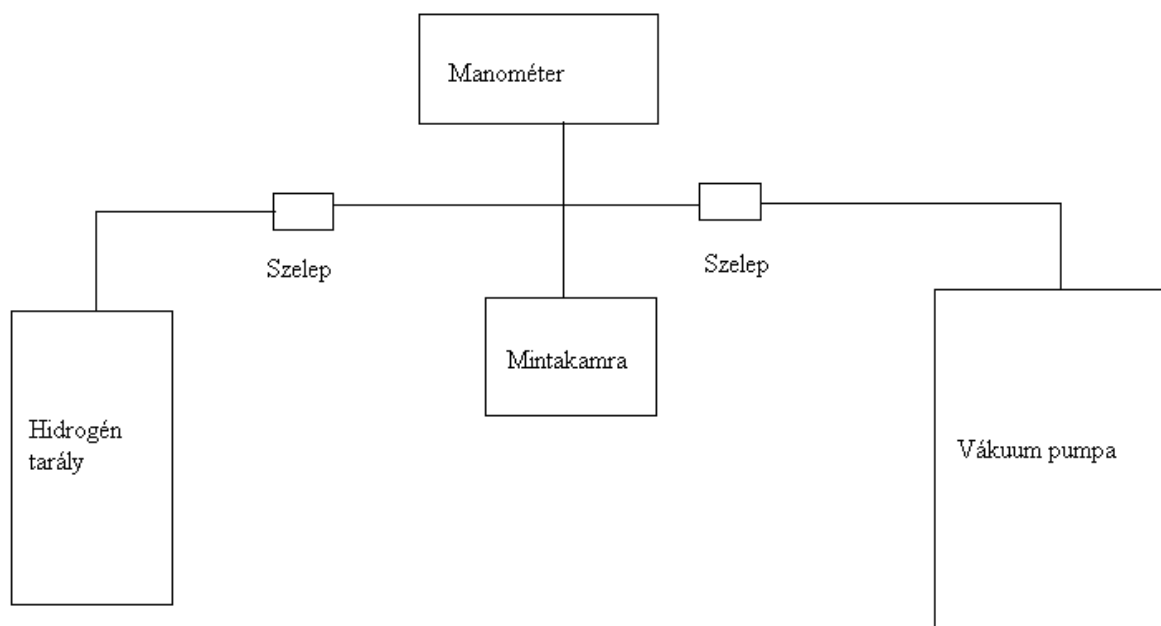


3. ábra. Perkin Elmer DSC mérőfeje

2.5. PCT

A PCT (Pressure-Composition-Time) eszköz a hidrogén abszorpció, illetve deszorpció mérésére szolgál. Vázlatos rajza a 4. ábrán látható. Körülbelül 100 mg tömegű mintákat helyeztünk a mintakamrába, melyeket előtte egy kompaktáló berendezéssel, 1 GPa nyomáson 3 mm átmérőjű pasztillákká préseltünk össze. Az abszorpciós fázisban a mintakamrát feltöltjük hidrogénnel, majd a mintatérben levő nyomást manométer segítségével mérjük az idő függvényében. Deszorpció során vákuumot képzünk a vákuumpumpa segítségével, majd a nyomás növekedését mérjük az idő függvényében. A mért nyomásgörbékből a Van der Waals

gáz állapotegyenlete alapján lehet a felvett/leadott hidrogén mennyiségét meghatározni. Méréseinket $T=300\text{ }^{\circ}\text{C}$ hőmérsékleten és $p=20\text{ atm}$ kezdeti nyomáson végeztük.



4. ábra. PCT eszköz vázlatrajza

3. Kísérleti eredmények

A következő fejezetben bemutatjuk azokat a kísérleti eredményeket, amelyeket a $\text{Mg}_{75}\text{Ni}_{25}$ összetételű golyósőrölt porkeveréken végeztünk.

3.1. Pásztázó elektronmikroszkópos mérések

A pásztázó elektronmikroszkóp alatt 0, 1, 5 és 10 óra hosszúságú golyósórlésnek alávetett porkeverékeket vizsgáltunk, a készített felvételeket az 5. ábra mutatja.

Mint látható, a kezdetben puhább szemcsék a golyókkal való ütközések hatására összetapadnak, ezért átmenetileg megnő a porméret (5/b ábra). A további energiabevitel felkeményíti ezeket a porszemeket, így azok rideggé válnak. Emiatt a porszemcsék aprózódnak, széttöredeznek, ez jól látszik az 5/c ábrán. További őrlés hatására (5/d ábra) még tovább aprózódik az anyag, ez a kinagyított ábrán kiválóan megfigyelhető, a kis porszemek felületén további még apróbb szemcsék láthatók. A porszemek méretének csökkentése következtében megnő a minta fajlagos felülete, ami a H-felvétel/leadás kinetikája szempontjából fontos tényező. Az aprózódás folyamata során az anyag morfológiája is változik: repedések, éles töréshatárok, csatornák jelennek meg a golyósórlés hatására a porszemek felületén. Ezen objektumok elősegítik a hidrogén diffúzióját, ugyanis a keletkezett csatornákon és repedéseken keresztül a hidrogénatomok könnyebben tudnak bejutni a porszemek belsejébe, így ez a kinetikára pozitív hatással van. Elmondható, hogy mind a porméret, mind a morfológia esetén a 10 órán keresztül őrlött minta felel meg leginkább a hidrogéntárolás szempontjából.

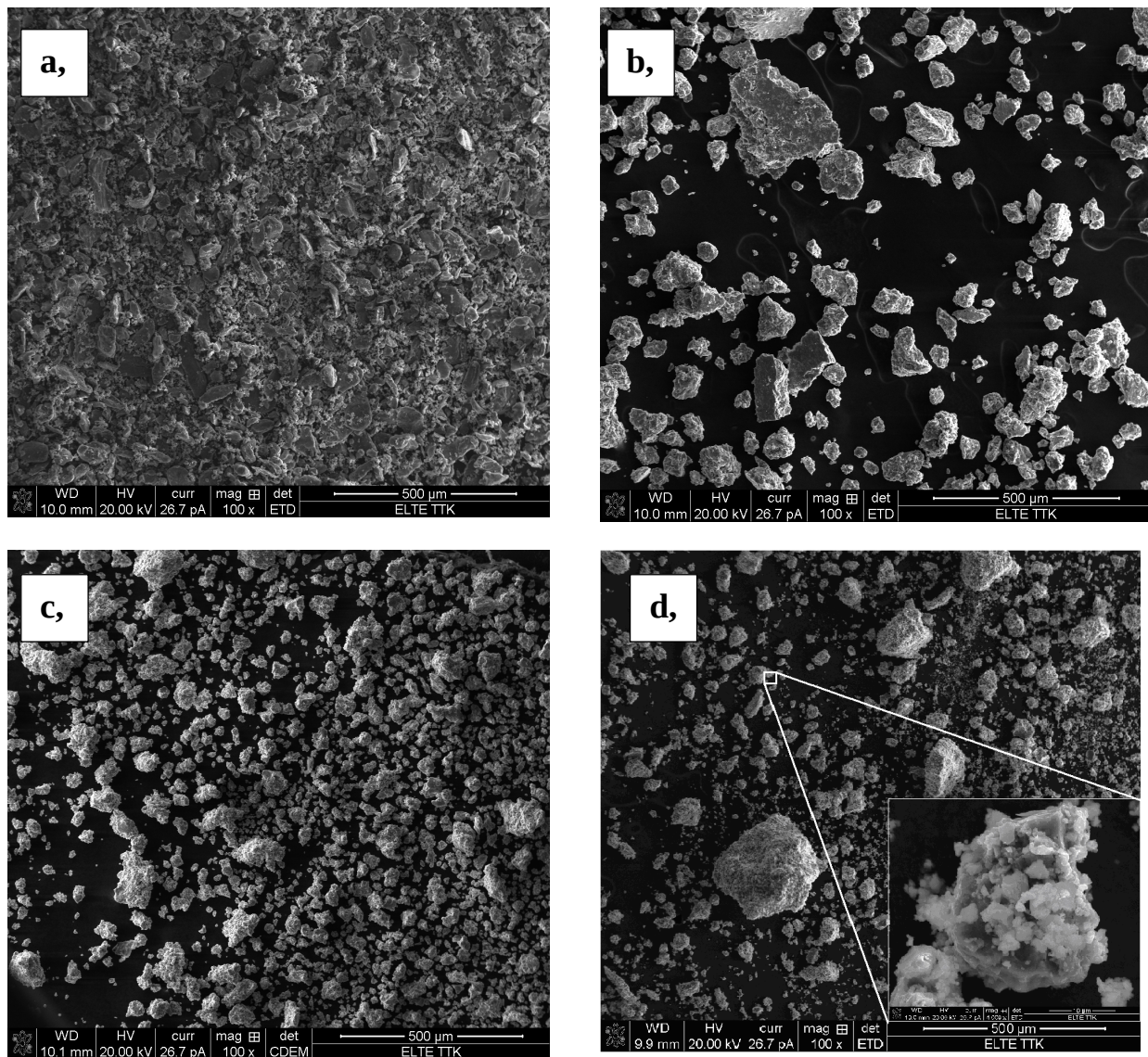
Az alábbi táblázatban a porszemek átlagos mérete látható különböző őrlési időkben.

Őrlési idő	Átlagos porméret (μm)
0 h	25 +/- 2
1 h	43 +/- 2
5 h	32 +/- 2
10 h	13 +/-1

1. táblázat. Átlagos porméret különböző őrlési időkben

A kiértékelést ImageJ nevű programmal a következő módon végeztem: először a képeken a porszemcsék egy adott irányú méretét határoztuk meg, majd a program segítségével kiszámoltam ezek átlagát, ezzel megkaptam a porszemcsék átlagos lineáris méretét.

A mintákat energiadiszperzív spektrométerrel (EDS) is megvizsgáltuk, mellyel elemanalízist végeztünk. Megállapítottuk, hogy a Mg aránya mindegyik mintában kissé nagyobb, mint a névleges érték.

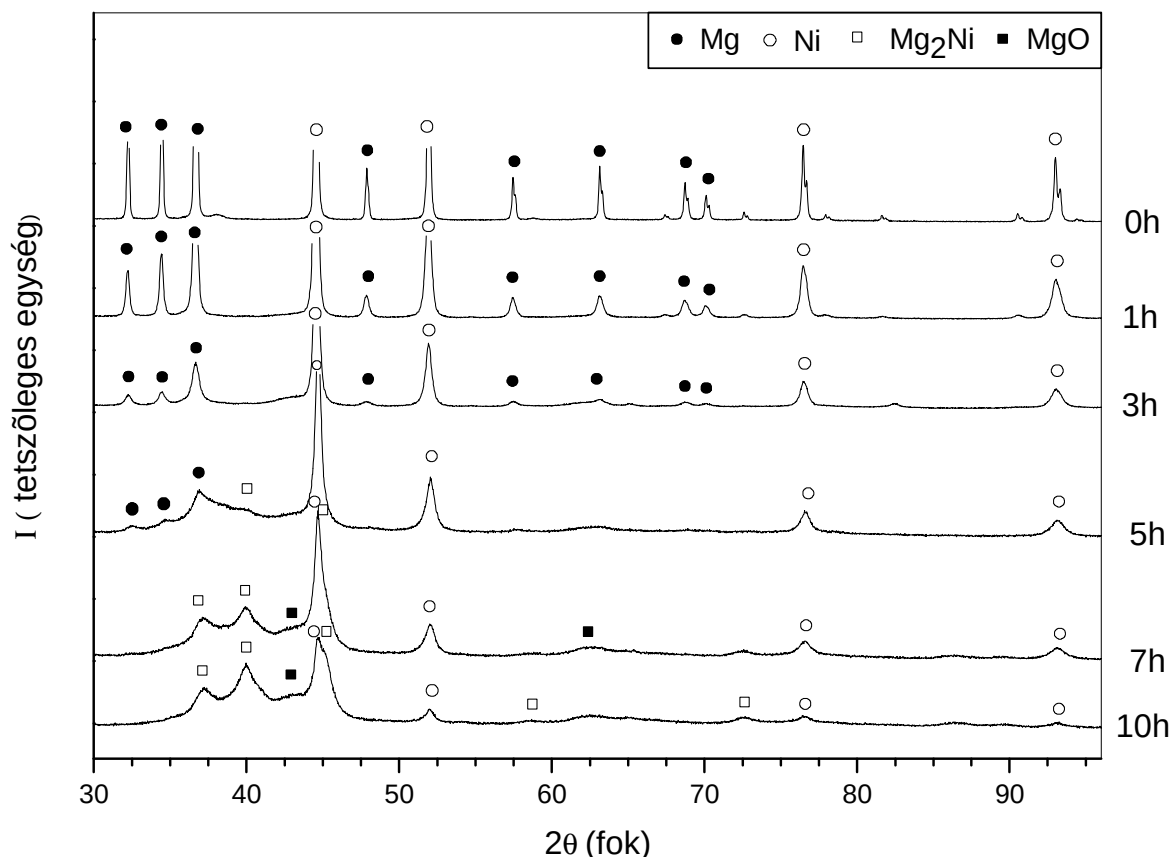


5.ábra. Különböző őrlési idejű (a, 0h; b, 1h; c, 5h; d, 10h) $Mg_{75}Ni_{25}$ összetételű porokon készült SEM-felvételek

3.2. Röntgendiffrakciós kiértékelések

A golyósörölt minták (0, 1, 3, 5, 7, 10 óra őrlési idővel) röntgendiffrakciós felvételei a 6. ábrán szerepelnek. Ahogy azt várjuk az őrletlen porkeverék (0h) diffraktogramján a hexagonális Mg (JCPDS katalógusszám: 35-0821; $a=3,2094 \text{ \AA}$; $c=5,2112 \text{ \AA}$) és az fcc szerkezetű Ni (JCPDS katalógusszám: 04-0850; $a=3,5238 \text{ \AA}$) fázisokhoz tartozó Bragg-csúcsok látszanak. Az őrlési idő előrehaladtával ezen fázisokhoz tartozó csúcsok intenzitása csökken és ezzel párhuzamosan megjelenik a hexagonális szerkezetű Mg_2Ni fázis (JCPDS: katalógusszám 35-1225; $a=5,21 \text{ \AA}$; $c=13,23 \text{ \AA}$). Egy szilárdfázisú reakció játszódik le, melynek oka, hogy a golyósörléssel bevitt energia atomi szinten is változásokat idéz elő az anyag szerkezetében. A fázisátalakulás 5 óra őrlés után kezdődik el és egészen a 10.-ik óráig tart. A magnézium fázis eltűnik 5 óra őrlés után és a nikkel fázis intenzitása is drasztikusan

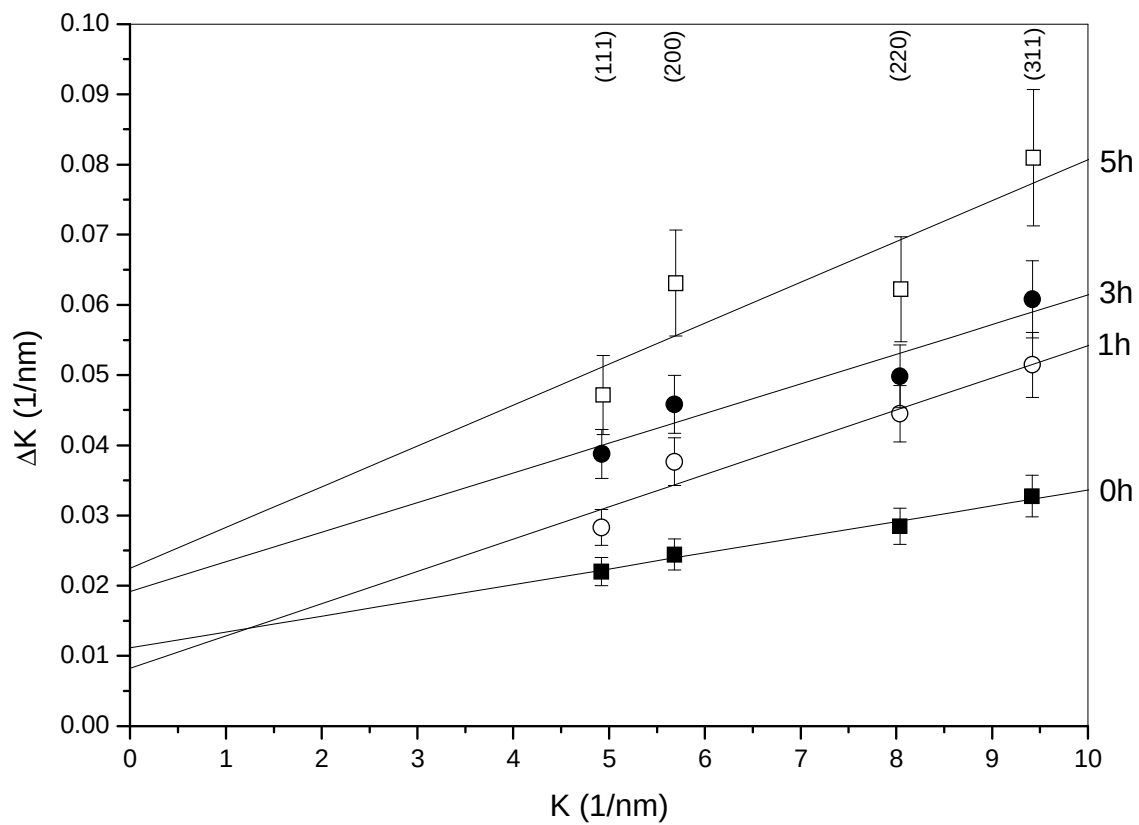
csökken. Az is megfigyelhető, hogy az őrlési idő növekedtével a Bragg-csúcsok kiszélesednek, ez egyértelmű bizonyítéka annak, hogy az őrlés során a kristallitméret csökkent. Az ábra jól mutatja, hogy a 7. őrlött óra után már a Mg_2Ni fázis a domináns, ami hidrogéntárolás szempontjából azért előnyös, mivel a hidrogén felvétel/leadás aktivációs energiája jelentősen alacsonyabb, mint a kiindulási porkeveréké (ld. 1. fejezet).



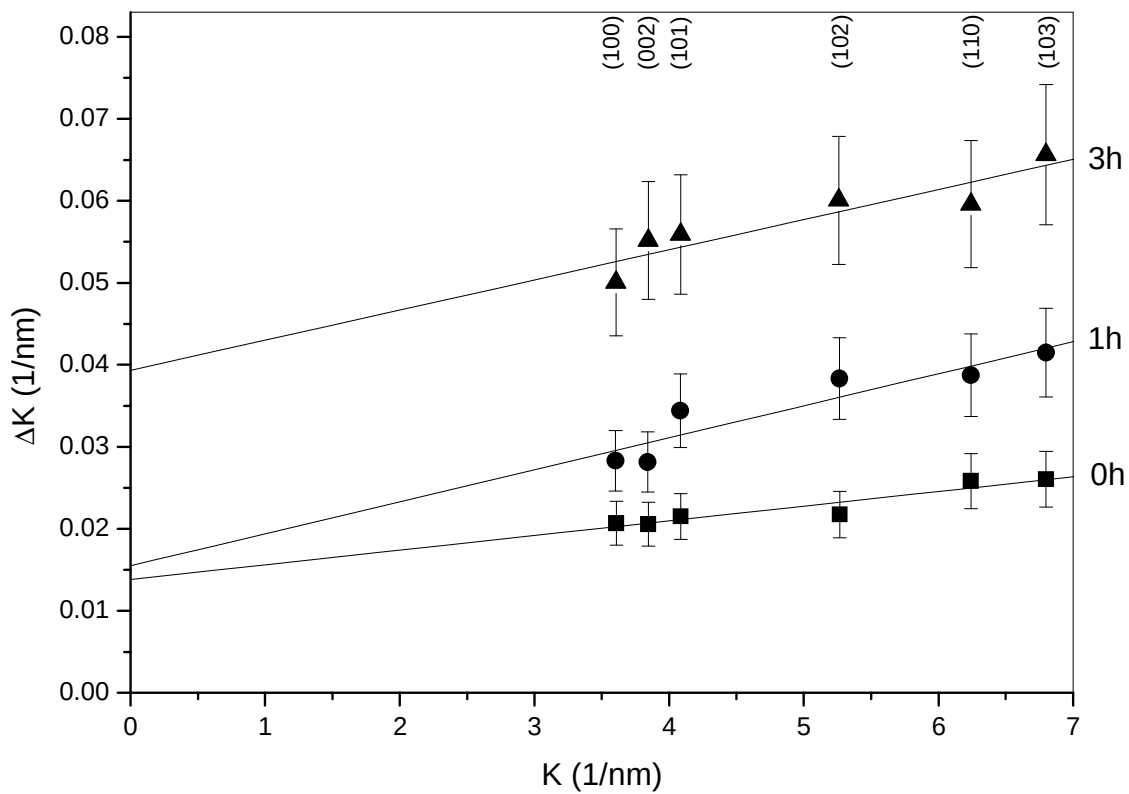
6. ábra. Röntgendiffrakciós felvételek különböző őrlési idejű mintákon

Érdemes megjegyezni, hogy a kiindulási minta ugyan nagyobb arányban tartalmaz Mg-ot a Mg_2Ni sztöchiometriai összetételéhez képest, mégis azt tapasztaltuk, hogy 10 óra őrlés után Ni maradt vissza feleslegben. Ennek magyarázata, hogy a golyósórlés során egy kevés Ni, a más mechanikai tulajdonságai miatt, feltapadt a henger falára és így nem vett részt a szilárdfázisú reakcióban. A feleslegben maradt Mg valószínűsíthetően egy kis intenzitású, elnyúlt hátteret alkot, emiatt nem látjuk a diffraktogrammon. Köszönhetően annak, hogy a minták előállítása kontrollált körülmények között, argon védőgázban történt, nagyon kevés MgO keletkezett a golyósórlés során.

A 7. és 8. ábrán a Ni, illetve Mg fázisokhoz tartozó Williamson-Hall ábrák láthatók. Mindkét fázis esetén azokat a csúcsokat vizsgáltuk, amelyek egyértelműen leválaszthatók a háttérrel és azok közül is csak a legintenzívebbekkel számoltunk. A nikkal esetében: 0, 1, 3, 5 óra, a magnézium esetén: 0, 1, 3 óra őrlési idejű minták csúcsait vizsgáltuk. Hosszabb őrlési időknél a Mg fázis eltűnik, a Ni fázis csúcsainak intenzitása pedig olyan kicsivé válik, hogy a csúcsok félértékszélességét nem lehet jól meghatározni.

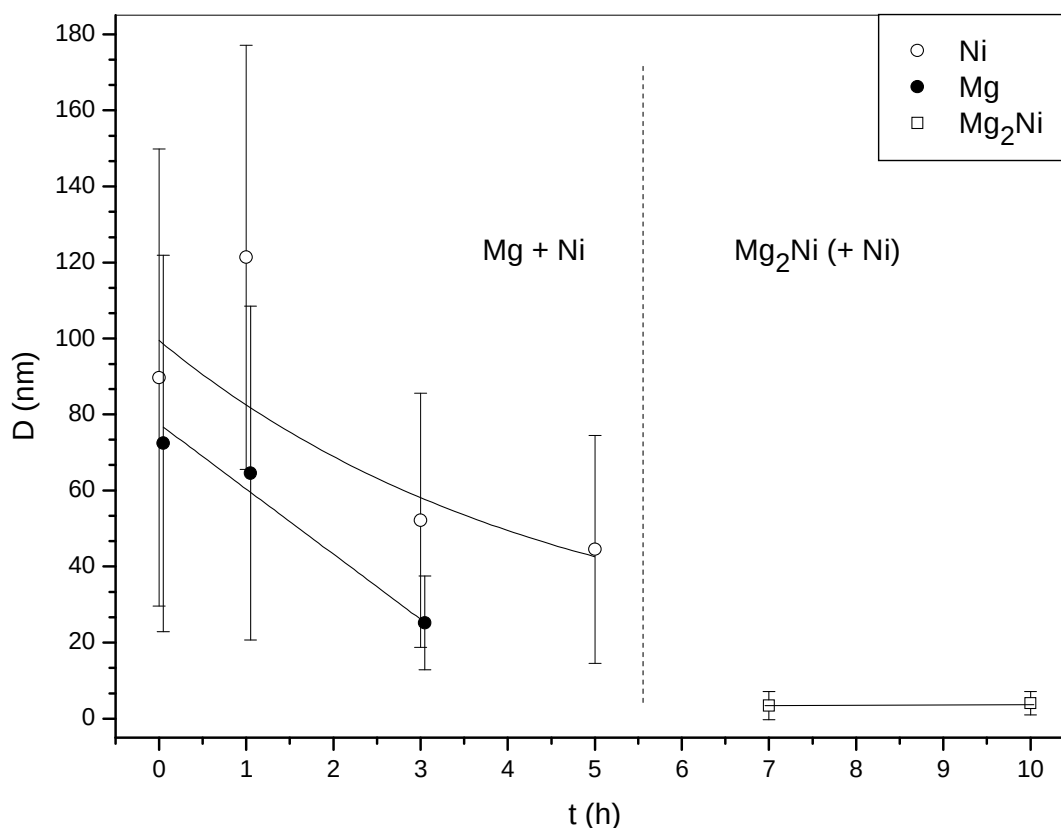


7. ábra. Williamson-Hall ábra Ni fázishoz



8. ábra. Williamson-Hall ábra Mg fázishoz

A Williamson-Hall ábrákra látszik, hogy az őrlési idő előrehaladtával általánosságban az illesztett egyenesek meredeksége, illetve tengelymetszete nő. Mindkét fázis esetén észrevehető azonban, hogy az 1 óra őrlési időhöz tartozó egyenes kicsit másképp viselkedik, mint a többi. Nagyobb meredeksége van, mint a 3 óra őrléshez tartozó egyenesnek, illetve a tengelymetszete is csak kis mértékben növekszik, sőt Ni esetén még csökken is, az őrletlen minta egyeneséhez képest. Az ábrázolt ΔK értékek hibahatáron belül illeszkednek az egyenesekre. Egy kivétel látszik a Ni esetében: a (200) Miller-indexű csúcshoz tartozó pont abnormálisan kiugrik, a többihez képest, ami az fcc szerkezetű anyagokban megfigyelhető anizotróp szélesedés eredménye.



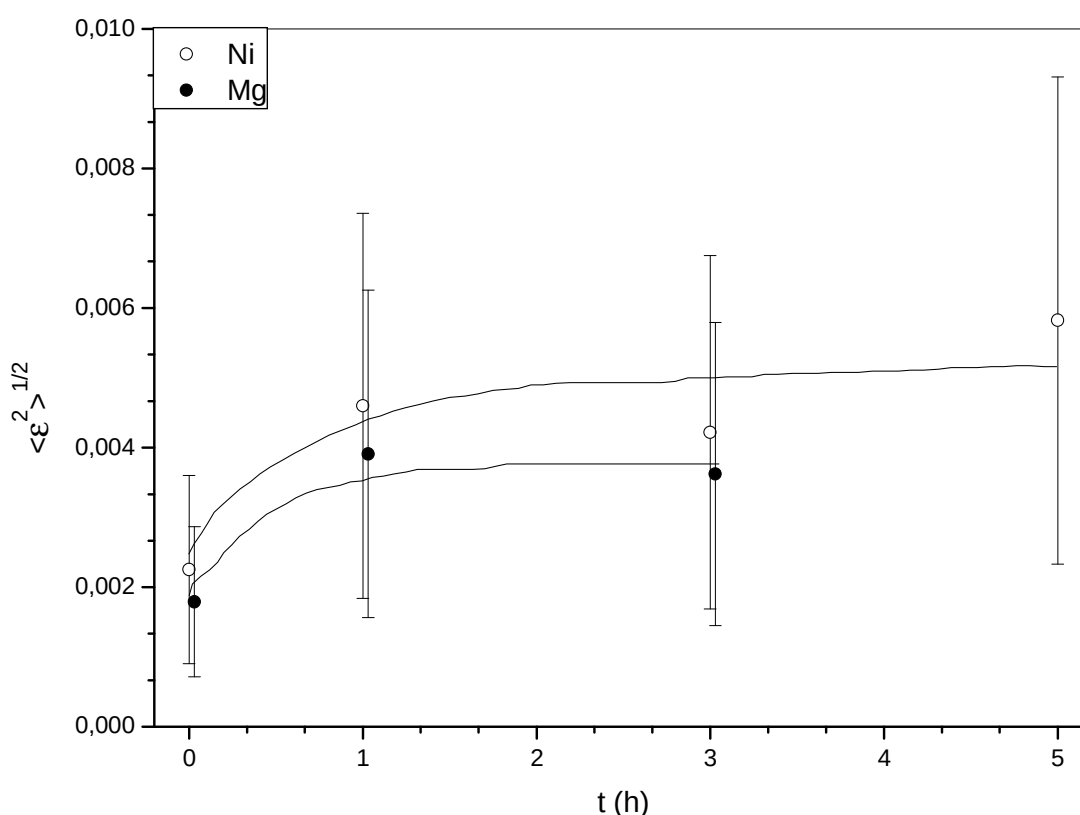
9.ábra. Szemcsméret az őrlési idő függvényében

A (2.6) egyenlet alapján az illesztett egyenesek tengelymetszete megadja a kristallitméret (D) reciprokát, a meredeksége pedig az átlagos négyzetes diszorzió négyzetgyökét ($\langle \epsilon^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$). A 9. ábrán az egyes fázisokhoz tartozó szemcseméret látható az őrlési idő függvényében. Az őrlés kezdetén megfigyelhető az az általános tendencia, hogy az őrlési idő növekedtével a szemcseméret csökken. Ni esetén az 1 óra őrlési időhöz tartozó pont kicsit kiugrik, de még hibahatáron belül van. Nikkel esetében 5 óra őrlés alatt a kristallitméret körülbelül a kezdeti kristallitméret felére esett le (körülbelül 45 nm). Magnézium esetén még nagyobb a relatív csökkenés: a kiindulási 72 nm-ről, 3 óra őrlés után 25 nm-re változott a szemcseméret.

Megfigyelhető, hogy a fázisátalakulás során létrejövő Mg_2Ni fázis krisztallitmérete már meglehetősen alacsony, néhány nanométer nagyságrendű és további őrlés már nem csökkent rajta. A kiindulási állapothoz képest több mint egy nagyságrendet tudtuk csökkenteni a krisztallitméret nagyságát.

A 10. ábrán az átlagos négyzetes disztorzió gyökét ábrázoltuk az őrlési idő függvényében. Jól látható, hogy az őrlési idővel növekszik a disztorzió értéke, mindkét fázis esetén.

Magnéziumnál már 1 óra őrlés után telítésbe megy $\langle \varepsilon^2 \rangle^{\frac{1}{2}} = 0,004$ érték mellett, nikkelnél pedig körülbelül 2 óra őrlés után megy telítésbe ($\langle \varepsilon^2 \rangle^{\frac{1}{2}} = 0,005$). Megfigyelhető, hogy minden őrlési időnél a Ni esetén nagyobb az $\langle \varepsilon^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$ mennyiség értéke, mint Mg esetén.

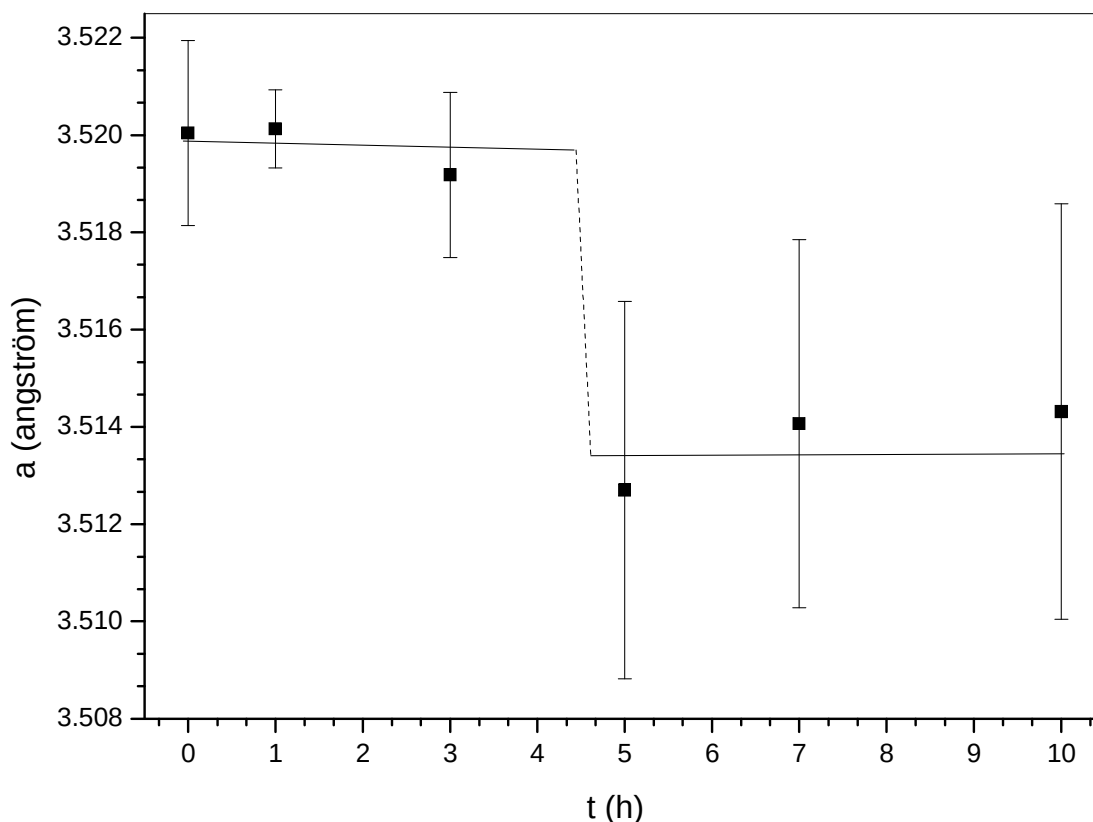


10. ábra. Az átlagos négyzetes disztorzió négyzetgyöke az őrlési idő függvényében

Az átlagos négyzetes disztorzió a rácshibák sűrűségével és ilyen módon a belső feszültségekkel van kapcsolatban. Megállapíthatjuk tehát, hogy a golyósőrlés során rácshibák kerülnek az anyagba, amik telítésbe kerülnek.

A (2.7) egyenlet alapján a nikkel rácshálójának meghatározható a röntgensúcsok helyzetéből, amit a 11. ábrán láthatunk az őrlési idő függvényében. Megfigyelhetjük, hogy az őrlés első szakaszában (0-3 h) a rácshálójának hibahatáron belül konstans. Ezt követően, 5 óra őrlési időnél, a rácshálójának ugrásszerűen 0,2%-ot csökken. Észrevehetjük, hogy ez egy időben történik a szilárdfázisú reakcióval. A rácshálójának ugrásának lehetséges oka, hogy nikkel

rácsba a golyósörlés során bevitt energia hatására beülnek a nem reagált, kisebb méretű magnéziumatomok. Ezek a rácsközi vagy helyettesítéses atomok összehúzzák a nikkel rácsot. A fázisátalakulás utáni pontok nagy hibájának oka, hogy a hosszú őrlési időknél a nikkel csúcspozíciókat nehéz pontosan meghatározni. A Mg rácsállandójával azért nem foglalkoztunk, mivel az a fázisátalakulás közben eltűnik, így abból nem tudnánk információt kinyerni a fázisátalakulásra vonatkozóan.

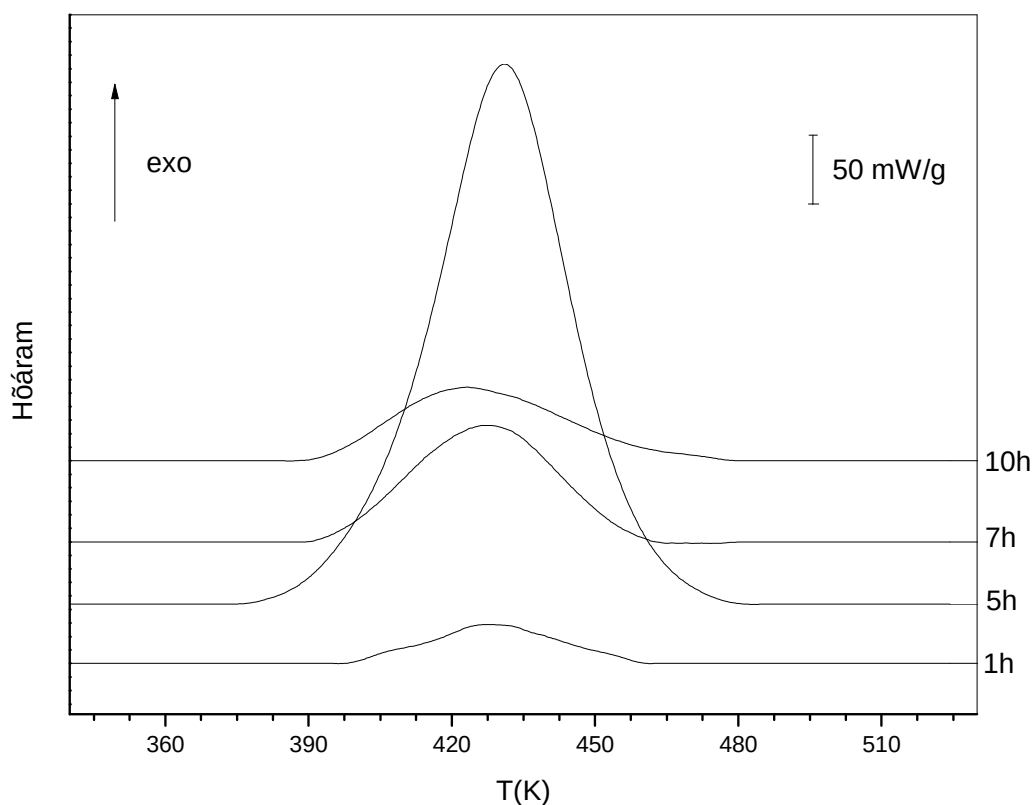


11. ábra. Nikkel rácsállandója az őrlési idő függvényében

Láttuk, hogy a golyósörlés jelentős változásokat idéz elő a $\text{Mg}_{75}\text{Ni}_{25}$ porkeverék mikroszerkezetében. Ezen technika segítségével egy új fázist tudtunk létrehozni, mely kisebb aktivációs energiával rendelkezik, mint a kiindulási anyag. Mind mikométeres, mind nanométeres skálán aprózódást tapasztaltunk az mintában. A röntgendiffrakciós és pásztázó elektronmikroszkóppal végzett mérések alapján kimondható, hogy a 10 órán keresztül őrlött minta felel meg legjobban hidrogéntárolási feladatra. Ugyanis szinte egyfázisú (Mg_2Ni) mintát sikerült előállítanunk, emellett a koherens krisztallitméretet 10 nm alá vittük, aminek következtében a fajlagos felület növekszik. Azt is láttuk, hogy az őrlés jelentős mértékű deformációt visz az anyagba. A kialakuló rácshibák mentén hidrogénatomok diffúziója könnyebben megvalósulhat, miáltal a kinetika javul. A pásztázó elektronmikroszkóppal végzett mérések kimutatták, hogy a porméret körülbelül 10 μm -re csökkent 10 óra őrlés után. Ezen kívül az anyag morfológiája is olyanná változott, hogy az a H-szorpciót segíti elő.

3.3. DSC mérések

A 12. ábrán $\text{Mg}_{75}\text{Ni}_{25}$ összetételű 1, 5, 7, 10 óra őrlési idejű minták kaloriméterrel készült termogramjai láthatók. Megfigyelhető, hogy minden minta esetén csak exoterm átalakulás játszódik le a mérés során. Ezek az exoterm csúcsok körülbelül $T = 427 \text{ K}$ hőmérsékleten jelennek meg. Az ábrán látszik, hogy az 5 óra őrlési idejű mintához tartozó csúcs nagyon kiugrik. A görbék alatti területből a minta által tárolt tömegegységre vonatkozó entalpiát lehet meghatározni.

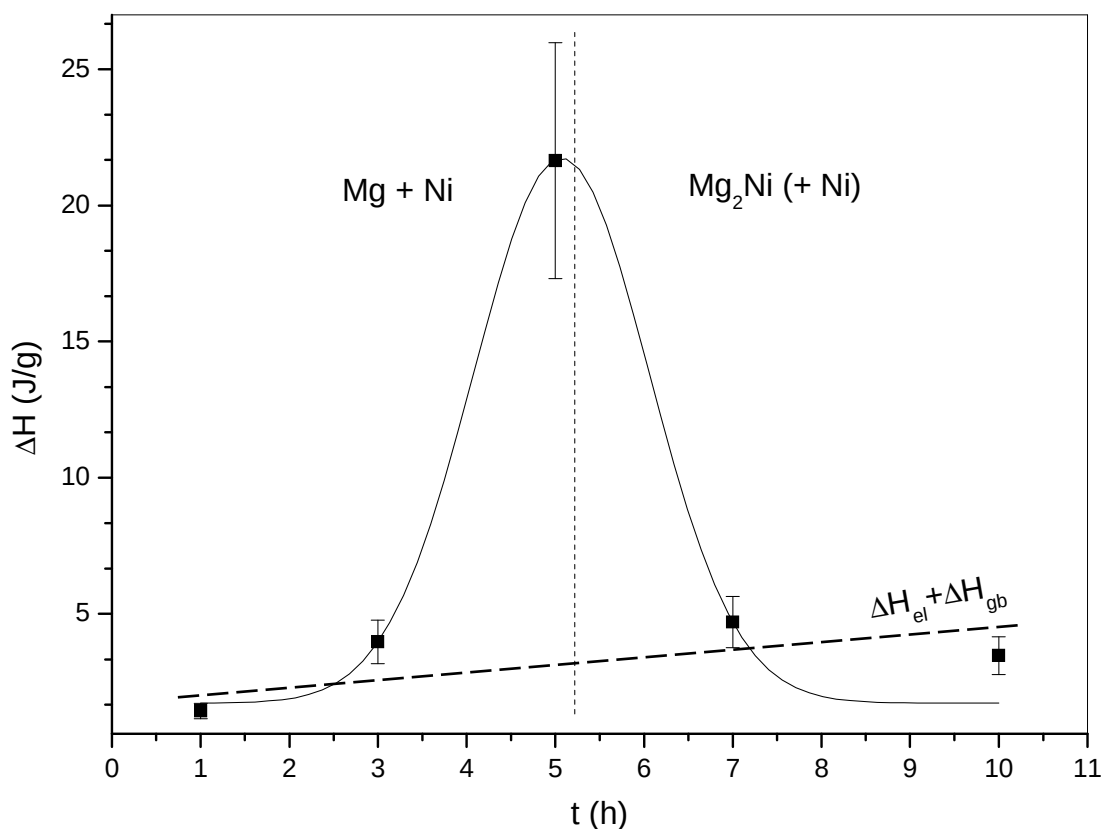


12. ábra. DSC felvételek különböző őrlési idejű minták esetében

A 13. ábrán az entalpiaváltozást ábrázoltuk az őrlési idő függvényében. Nagyon jól megfigyelhető, hogy 5 óra őrlési idő esetén a minta által tárolt entalpia körülbelül $\Delta H = 22 \text{ J/g}$. Ez többszöröse annak, amit a többi őrlési idő esetén láthatunk. Észrevehetjük, hogy ezt a kiugrást abban a mintában tapasztaltuk, amelyben a szilárdfázisú reakció a legintenzívebben van jelen. Feltételezhetjük, hogy a teljes tárolt entalpia a következő járulékok összegeként írható fel:

$$\Delta H = \Delta H_{\text{el}} + \Delta H_{\text{gb}} + \Delta H_{\text{ss}}, \quad (3.1)$$

ahol ΔH_{el} térfogati járulékot a szemcsék belsejében levő rácshibák rugalmas energiája adja. A ΔH_{gb} felületi tag a szemcsehatárokon levő atomok, ΔH_{ss} pedig a szilárdfázisú reakció járuléka.



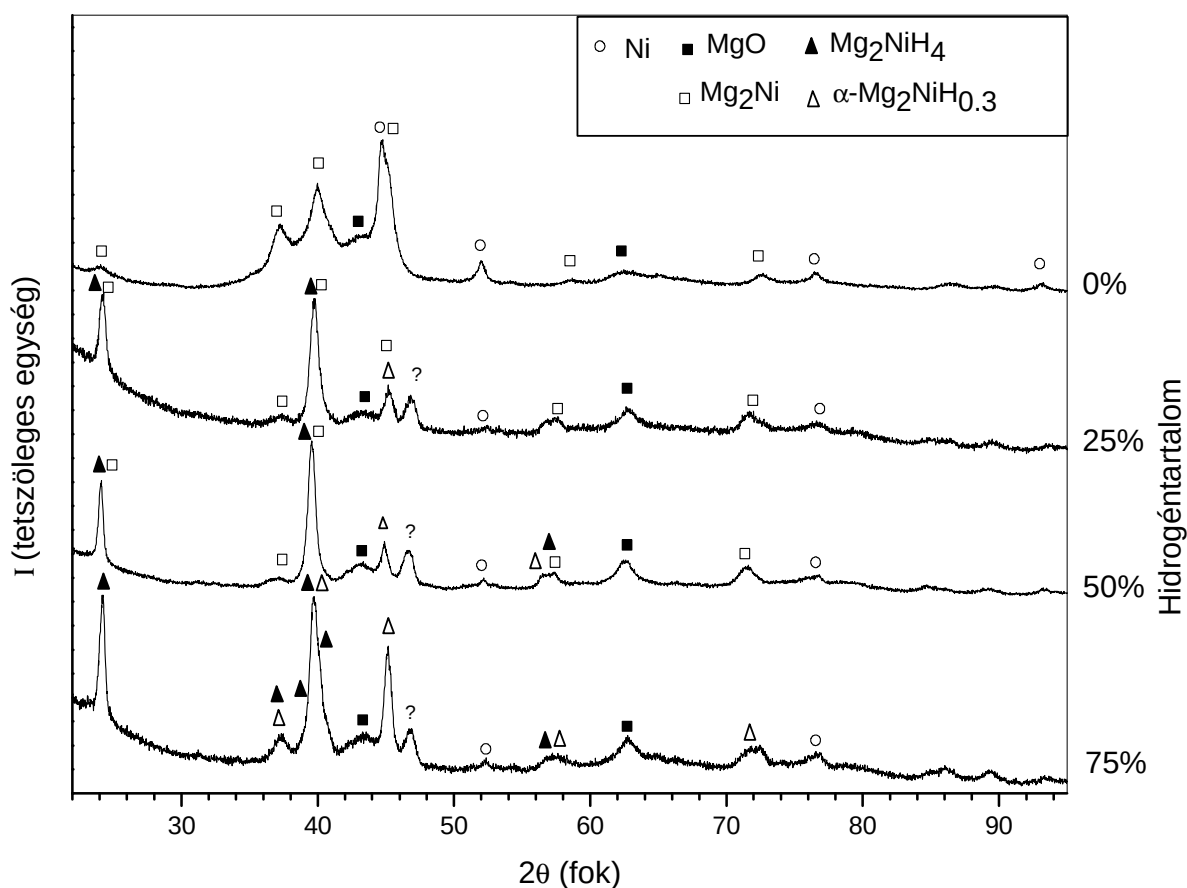
13. ábra. Entalpiaváltozás az őrlési idő függvényében

Az entalpia felszabadulást egyrészt a rácshibák relaxációja okozza, másrészt a krisztallitméret nő a felfűtések során, emiatt a fajlagos felület csökken, így a minta felületi energiája is csökken. Ezen okok miatt az entalpia felszabadulás az őrlési idővel növekszik, ugyanis a hosszabban őrlött minták több rácshibát tartalmaznak és a kisebb krisztallitméret miatt a fajlagos felületük is nagyobb, ld. a 9. és 10. ábrát. Ennek a két járuléknak az összegét az ábrán egy szaggatott vonallal szemléltetjük. Az 5. óránál tapasztalható kiugrás a szilárdfázisú reakció következménye. A jelenség lehetséges magyarázata, hogy a golyósórléssel bevitt energia miatt a mintában felszakadnak a Mg-Mg és Ni-Ni kötések, ezáltal a rendszer egy magasabb energiájú állapotba kerül. Ahogy ez folyamat a minta minél nagyobb hányadában végbemegy, úgy nő meg a ΔH_{ss} járulék, mivel ekkor van a legtöbb atom nemegyensúlyi állapotban. 5 óra őrlés után a Mg_2Ni fázis létrejöttével a nemegyensúlyi atomok száma jelentősen csökken, miközben kialakulnak a Mg-Ni kötések.

3.4. Hidrogénes hőkezelés

A hidrogénes vizsgálatokhoz a mikroszerkezeti eredmények alapján a hidrogéntárolás szempontjából legoptimálisabb (10 óráig őrölt) mintát használtuk. A mintán a PCT berendezés segítségével $p=20$ atm nyomáson, $T=300$ °C hőmérsékleten néhány, 30 perc időtartamú abszorpciós-deszorpciós ciklust hajtottunk végre, melynek segítségével meghatároztuk a maximálisan felvett hidrogén mennyiségét (3,6 tömeg%). Ezt követően a deszorpciós fázisban a maximális hidrogéntartalom 25, 50 és 75 %-ánál megállítottuk a hidrogénleadás folyamatát. Megjegyezzük, hogy a folyamatot mindhárom esetben új mintán végeztük, így három különböző hidrogéntartalommal rendelkező állapothoz jutottunk.

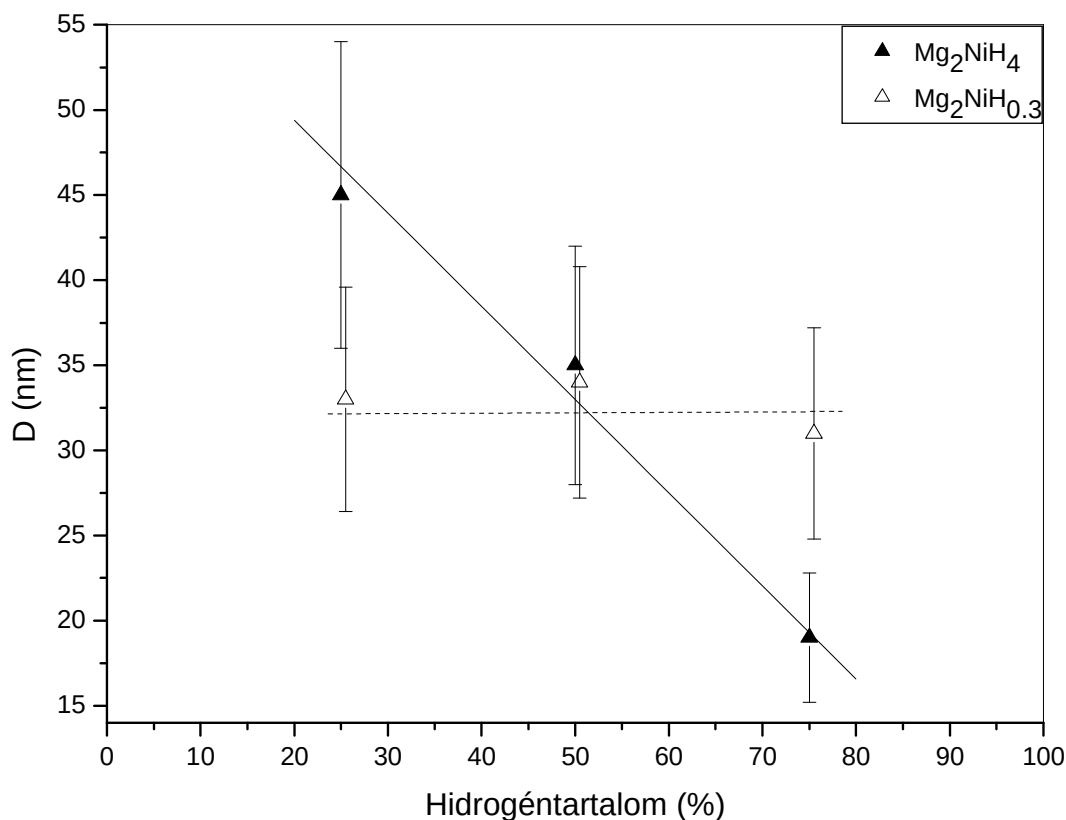
A részlegesen hidrogénezett minták mikroszerkezetére vonatkozóan röntgendiffrakciós felvételeket a 14. ábra mutatja. A legfelső görbe a teljes mértékben deszorbeált minta pordiffraktogramját ábrázolja, ebben nincs hidrid fázis. A hidrogéntartalom növekedésével hidrid fázisok alakulnak ki a mintában, ezzel párhuzamosan a Mg_2Ni fázis térfogati hányada csökken.



14. ábra. Röntgendiffrakciós felvételek a részlegesen hidrogénezett mintákról

Mint látható, kétfajta hidrid fázis alakult ki, az egyik a monoklin szerkezetű Mg_2NiH_4 (JCPDS katalógusszám: 35-1235; $a=6,594$ Å; $b=6,412$ Å, $c=6,49$ Å), a másik a hexagonális szerkezetű α - $Mg_2NiH_{0.3}$ (JCPDS katalógusszám: 40-1204; $a=5,224$ Å; $c=13,382$ Å). Az utóbbi fázis

hexagonális szerkezete nem meglepő, mivel összetételében alig különbözik az ugyancsak hexagonális szerkezetű Mg_2Ni -től. A hidrogéntartalom növekedésével egy idő után a Mg_2Ni rács már nem tudja a hidrogénatomokat rácsközi helyeken tárolni. Emiatt a rendszer részben átbillen és létrejön egy teljesen más szerkezetű új kristályos fázis (Mg_2NiH_4).



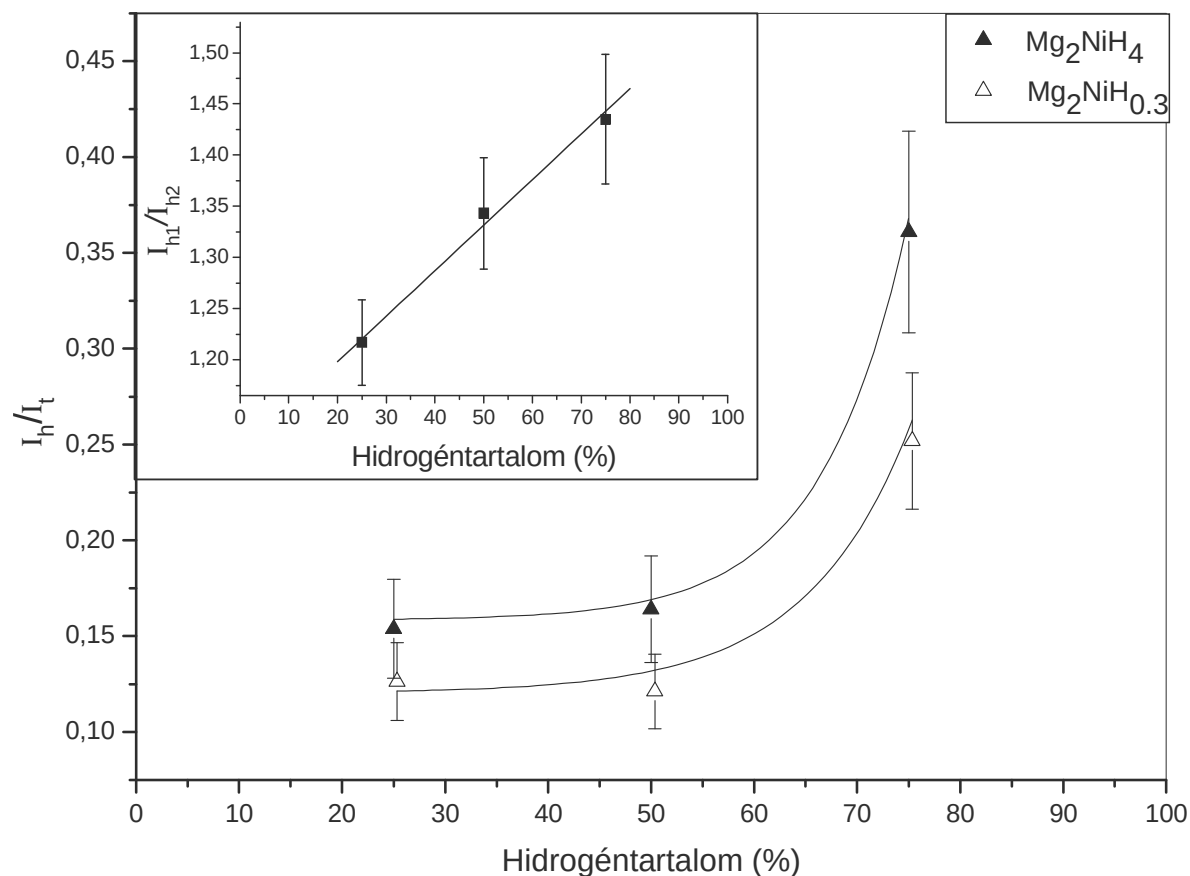
15. ábra. Hidrid fázisok szemcsemérete a hidrogéntartalom függvényében

A 15. ábra a két hidrid fázis átlagos szemcseméretét mutatja a különböző állapotokban. A szemcseméretet (D) a Scherrer-egyenlet (2.5) alapján számoltuk, mivel a túlzottan átlapoló csúcsok miatt a szeparáció nem lehetséges.

Látható, hogy a hidrid fázisok szemcsemérete a Mg_2Ni szemcseméretéhez (néhány nanométer) képest jóval nagyobbak. Ez a növekedés az eltérő kiértékelési technikán túl annak a következménye, hogy kis hidrogéntartalomnál a 300 °C-os hidrogénes hőkezelés hatására a szemcsék a fázisátalakulás során átalakulnak, illetve összenőnek. A hidrogéntartalom változása a $\text{Mg}_2\text{NiH}_{0.3}$ fázis szemcseméretére nincs nagy befolyással, ugyanis benne a hidrogén atomok csak rácsközi helyeken ülnek. Az eltérő rácsszerkezetű Mg_2NiH_4 fázis esetében viszont a $T=300$ °C-on történő deszorpció során ezen szemcsék összenőnek. Ennek következtében a Mg_2NiH_4 kristallitmérete a hidrogéntartalom csökkenésével nő.

A 16. ábrán a hidrid fázisok intenzitáscsúcsai alatti terület (I_h) és a teljes intenzitásgörbe alatti terület (I_t) hányadosát ábrázoltuk a különböző állapotokban, mindkét hidrid fázisra. Ezen hányados jó közelítéssel (de nem egzaktul) megadja az egyes fázisok térfogati hányadát a H-tartalom függvényében. Az ábrán az látható, hogy minden állapotban a Mg_2NiH_4 fázis

résaránya nagyobb, mint a $\text{Mg}_2\text{NiH}_{0.3}$ fázis aránya. Az ábra tendenciája azt mutatja, hogy a hidrogéntartalom növekedésével mindkét fázis abszolút mennyisége növekszik az anyagban. Kis hidrogéntartalomnál (25-50%) a hidrid fázisok hányada csak kis mértékben növekszik, majd 50% hidrogéntartalom fölött a görbék meredeken kezdenek emelkedni. A segédábrán azt is láthatjuk, hogy a Mg_2NiH_4 és $\text{Mg}_2\text{NiH}_{0.3}$ fázisok aránya (I_{h1}/I_{h2}) a hidrogéntartalommal változik, nevezetesen nagyobb H-tartalom esetén az Mg_2NiH_4 a domináns.

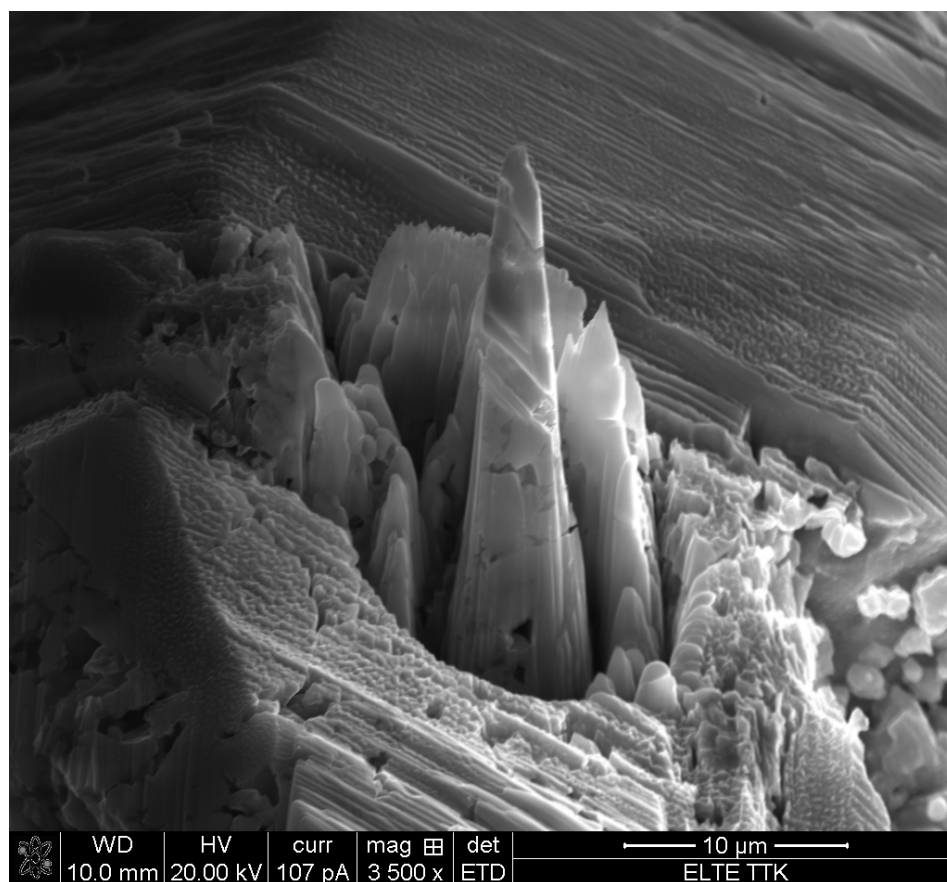


16. ábra. Hidrid fázisok intenzitásának aránya a teljes intenzitáshoz és egymáshoz képest a hidrogéntartalom függvényében

4. További vizsgálati lehetőségek

Kristályos anyagok részletesebb mikroszerkezeti vizsgálatának céljából a hagyományos röntgen sugárforrás helyett szinkrotron sugárzást használhatunk. Ennek a vizsgálati módszernek az előnye, hogy a szinkrotronban sokkal nagyobb intenzitást lehet elérni, mint a röntgensövekkel elérhető intenzitás. Emellett kis divergenciájú és nagy átmérőjű nyalábot lehet létrehozni. Ezzel a módszerrel egykristály diffrakciót lehet végezni polikristályos mintán. A közeljövő tervei között szerepel a 10 óra golyósörlésnek alávetett, majd 50%-ban részlegesen deszorbeált Mg_2Ni minta ilyen módon történő vizsgálata. Ezzel a módszerrel a fémes és hidrid szemcséket külön-külön tudnánk felbontani, azok mikroszerkezetét egyesével tanulmányozni. Feltételezéseink szerint ez alapvető információt adhat a Mg_2Ni ötvözet kinetikájára vonatkozóan.

Jelenleg a szinkrotronos minta preparációjának stádiumában vagyunk, nevezetesen a deszorbeált mintáról egy kis szilánkot letörtünk, majd azt a pásztázó elektronmikroszkópba épített fókuszált ionnyalábbal (FIB) kezeltük. Ez lehetővé teszi, hogy szubmikronos skálán alakítsuk az anyagot. Ilyen módon a 17. ábrán látható tüskét faragtunk ki a mintából, ami ahhoz szükséges, hogy a szinkrotron sugárzás a minta egy néhány tíz krisztallitméretnek megfelelő szélességű részét világítsa át.



17. ábra. SEM felvétel egy FIB-bel készített tüskéről, 50%-ban deszorbeált mintában

5. Összefoglalás

TDK munkám során $\text{Mg}_{75}\text{Ni}_{25}$ összetételű golyósörölt, majd részleges hidrogénezett porkeverék mikroszerkezetét, morfológiáját vizsgáltam. A következőket állapítottam meg:

- A kiindulási porkeverékben különböző időtartamú golyósörlés hatására jelentős mikroszerkezeti változások lépnek fel. A röntgendiffrakciós mérések eredménye alapján megállapítottuk, hogy 10 óra golyósörlés hatására egy szilárdfázisú reakció megy végbe, melynek eredményeként gyakorlatilag egy egyfázisú (Mg_2Ni) rendszer alakul ki. Az őrlés során jelentős mennyiségű deformációt vittünk az anyagba, minek hatására a porminta krisztallitmérete 3-4 nm-re csökken.
- Pásztázó elektronmikroszkópos kísérleteink azt mutatták meg, hogy a golyósörlés mikrométeres nagyságrendben is változásokat idéz elő a mintában. A porméret 10 óra őrlés hatására körülbelül 50%-ot csökkent, emellett a porszemeken éles töréshatárokat, repedéseket figyelhetünk meg, amik jelentősen javítják a H-szorpciót.
- Kaloriméterrel végzett mérések során azt tapasztaltuk, hogy a szilárdfázisú reakció kialakulásakor kimagaslóan nagy a minta által tárolt entalpia. A golyósörlés hatására kialakuló szemcsehatárok felületi és a rácshibák térfogati járuléka is megjelent a felszabaduló entalpiában.
- A hidrogéntárolás szempontjából legmegfelelőbb, 10 óra őrlési idejű minta részleges H-szorpció kezelés hatására Mg_2NiH_4 és $\text{Mg}_2\text{NiH}_{0.3}$ fázisok jelennek meg. Megállapítottuk, hogy a sztöchiometrikus fázis krisztallitmérete a hidrogéntartalommal csökken, míg a $\text{Mg}_2\text{NiH}_{0.3}$ fázis krisztallitmérete állandó marad. A hidrid fázisok intenzív képződése 50% hidrogéntartalom felett indul be, de az egymáshoz viszonyított arányuk a hidrogéntartalommal a Mg_2NiH_4 fázis javára változik.

Az eredményeket a témavezető egy nemzetközi tudományos konferenciára (MH-2012) egy absztrakt formájában, illetve egy referált nemzetközi folyóirathoz (International Journal of Hydrogen Energy) cikk formájában beküldte.

Irodalomjegyzék

- Cho Y.H., Aminorroaya S., Liu H.K., Dahle A.K., International Journal of Hydrogen Energy 36 (2011) 4984-4992.
- Fátay Dániel, Doktori értekezés, Hydrogen storage in Mg based alloys, 2010
- Fátay D., Révész Á., Spassov T., Journal of Alloys and Compounds 399 (2005) 237-241.
- Jain I.P., Lal Chhagan, Jain Ankur, International Journal of Hydrogen Energy 35 (2010) 5133-5144.
- Jerold M.S.: Az anyagvizsgálat diffrakciós módszerei, Műszaki Könyvkiadó, (1982)
- Karty A., Grunzweig-Genossar J., Rudman P.S., J. Appl. Phys. 50 (1979) 7200.
- Kittel Ch.: Bevezetés a szilárdestfizikába, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, (1981)
- Révész Á., Kánya Zs., Verebélyi T., Szabó P.J., Zhilyaev A.P., Spassov T., Journal of Alloys and Compounds 504 (2010) 83-88.
- Schlapbach L., Züttel A., Nature 414 (2001) 353-358.
- Turner J.A., Williams M.C., Rajeshvar Krishnan, Hydrogen Economy based on Renewable Energy Sources, The Electrochemical Society Interface, 2004
- Varin R.A., Czujko T., Wronski Z.S., Nanomaterials for Solid State Hydrogen Storage, Springer Science, New York, 2009
- Williamson G.K., Hall W.H., Acta Metall. 1 (1953) 22.
- Yi Jia, Yanan Guo, Jin Zou, Xiangdong Yao, International Journal of Hydrogen Energy 37 (2012) 7579-7585.

Köszönetnyilvánítás

Szeretném megköszönni témavezetőmnek, dr. Révész Ádámnak a kísérletek elvégzésénél és értelmezésénél nyújtott segítségét. Köszönöm, hogy megalapozta az ehhez szükséges elméleti háttérrel, elősegítve ezzel a folyamatok mélyebb megértését.

Köszönettel tartozom Ö. Kovács Alajosnak, aki a kaloriméteres méréseknél volt segítségemre. Varga Gábornak a pásztázó elektronmikroszkóppal készített felvételek elkészítéséért és a FIB-bel történő mintapreparálásért. Prof. Tony Spassovnak a részlegesen deszorbeált minták előállításáért.