



**Kauno technologijos universitetas**  
Matematikos ir gamtos mokslų fakultetas

**Magnio-nikelio lydinio miltelių paviršiaus aktyvacijos  
vandenilio plazmoje ir jos įtakos hidrinimui tyrimas**

Baigiamasis magistro projektas

---

**Matas Damonskis**  
Projekto autorius

**Darius Milčius**  
Vadovas

**Doc. Kristina Bočkutė**  
Vadovė

---

**Kaunas, 2020**



**Kauno technologijos universitetas**  
Matematikos ir gamtos mokslų fakultetas

# **Magnio-nikelio lydinio miltelių paviršiaus aktyvacijos vandenilio plazmoje ir jos įtakos hidrinimui tyrimas**

Baigiamasis magistro projektas  
Medžiagų mokslas (6211FX009)

---

**Matas Damonskis**  
Projekto autorius

**Darius Milčius**  
Vadovas

**Doc. Kristina Bočkutė**  
Vadovė

**Lekt. Rimantas Knizikevičius**  
Recenzentas

---

**Kaunas, 2020**



**Kauno technologijos universitetas**  
Matematikos ir gamtos mokslų fakultetas  
Matas Damonskis

## **Magnio-nikelio lydinio miltelių paviršiaus aktyvacijos vandenilio plazmoje ir jos įtakos hidrinimui tyrimas**

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad mano, Mato Damonskio, baigiamasis projektas tema „Magnio-nikelio lydinio miltelių paviršiaus aktyvacijos vandenilio plazmoje ir jos įtakos hidrinimui tyrimas“ yra parašytas visiškai savarankiškai ir visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymų nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs.

Aš suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo faktui, man bus taikomos nuobaudos, remiantis Kauno technologijos universitete galiojančia tvarka.

*Matas Damonskis*

(vardą ir pavardę įrašyti ranka)

*M. Dam*

(parašas)

## Turinys

<b>Įvadas</b> .....	<b>11</b>
<b>1. Literatūros apžvalga</b> .....	<b>12</b>
1.1. Vandenilio energetikos galimybės .....	12
1.2. Vandenilio saugojimo būdai .....	13
1.3. Metalų hidridai ir vandenilio saugojimas juose .....	15
1.4. Metalų hidrinimo mechanizmas ir kinetika .....	18
1.5. Hidrinimo kinetikos gerinimo būdai .....	24
1.5.1. Katalizatorių ir priemaišų įterpimas. Lydinių sudarymas.....	25
1.5.2. Rutulinis malimas .....	26
1.5.3. Kiti metodai .....	28
1.6. Plazma. Plazmos ir kietųjų kūnų paviršių sąveikos pagrindiniai dėsniniai .....	30
1.7. Literatūros apžvalgos apibendrinimas.....	35
<b>2. Eksperimentinė dalis</b> .....	<b>37</b>
2.1. Aktyvacijos proceso aparatūra ir darbinė schema.....	37
2.2. Aktyvacijos eksperimentų eiga ir parametrai.....	39
2.3. Analizės metodai.....	41
2.3.1. Sieverto hidrinimo kinetikos tyrimo metodas.....	41
2.3.2. Skenuojanti elektronų mikroskopija .....	43
2.3.3. Rentgeno spindulių energijos dispersijos spektrometrija .....	46
2.3.4. Rentgeno spindulių fotoelektroninė spektroskopija .....	46
2.3.5. Rentgeno spindulių difrakcija.....	48
2.3.6. Paviršiaus drėkinimo kampo matavimas .....	51
2.4. Kompiuterinių programų rinkinys <i>SRIM-2013</i> .....	52
<b>3. Rezultatai ir jų aptarimas</b> .....	<b>54</b>
3.1. Plazmos poveikio gylio teorinis vertinimas .....	54
3.2. Bandinių morfologijos, elementinės sudėties ir struktūros analizė.....	56
3.3. Bandinių hidrinimo kinetikos tyrimų analizė.....	59
3.4. Bandinių paviršiaus energijos kokybinis įvertinimas. Paviršiaus elementinės sudėties ir cheminių ryšių analizė .....	62
<b>Išvados</b> .....	<b>68</b>
<b>Literatūros sąrašas</b> .....	<b>70</b>
<b>Padėka</b> .....	<b>79</b>

## Paveikslų sąrašas

<b>1 pav.</b> Pasaulyje išskiriama CO <sub>2</sub> dujų emisija ir suvartojamas energijos kiekis (tne – tonos naftos ekvivalentas) [1]. Nuo 2019 m. prognozuojami pagal: nurodytą strategiją (įvertinami esami ir paskelbti keitimai); darnaus vystymosi koncepciją (kurioje vienas iš punktų yra įtraukimas mažai anglies išskiriančio kuro, pvz., vandenilio); dabartinę kryptį .....	12
<b>2 pav.</b> Visame pasaulyje suvartojamo vandenilio kiekis (TRG – tiesioginis geležies redukavimas) [2]. Pirmasis stulpelis švaraus vandenilio dujų poreikis, antrasis – vandenilis naudojamas kaip dujų mišinio dalis.....	13
<b>3 pav.</b> 1 kg vandenilio laikymas įvairiose saugojimo sistemose (adaptuota iš [18, 19]): a) ir b) slėginiuose induose; c) kriogeninėje sistemoje; d) metalų hidridų pagrindo sistemoje. ....	14
<b>4 pav.</b> a) PCI diagramos ir b) Van't Hovo grafiko schematinis vaizdas; schematinis vaizdas metalo tūryje esant: c) $\alpha$ fazei (susiformavęs kietasis tirpalas) ir e) $\beta$ fazei (susiformavęs metalo hidridas); d) dviejų fazių ( $\alpha + \beta$ ) sritis, kurioje kartu egzistuoja ir metalo-vandenilio kietasis tirpalas, ir metalo hidrido fazė [21]; $C_H = H/M$ – vandenilio koncentracija, kur H ir M yra atitinkamai vandenilio ir metalo atomų skaičius kristalinėje gardelėje .....	15
<b>5 pav.</b> Periodinė elementų lentelė, kurioje pažymėti metalai pagal sudaromą ryšio tipą su vandeniliu [3] .....	17
<b>6 pav.</b> Metalo hidrinimo tarpiniai žingsniai [37] .....	19
<b>7 pav.</b> Viendimensinės Lenardo-Džonsono potencialinės kreivės, nusakančios atominio vandenilio H ir molekulinio vandenilio H <sub>2</sub> sąveika su metalo paviršiumi (adaptuota iš [42, 43]) .....	22
<b>8 pav.</b> a) Scheminis rutulinio malūno vaizdas (horizontalus pjūvis); b) malūnų tipai [63] .....	26
<b>9 pav.</b> Modelis iliustruojantis Mg <sub>2</sub> Ni aktyvacija panaudojant absorbcijos-desorbcijos ciklavimą [80]: (a) iš pradžių Mg legiruojuamas Ni; (b) atliekamas kaitinimas ir yra stebimas pirminis dalelės sutrūkinėjimas sąlygojamas terminio plėtimosi; (c) dalelė patalpinama į vandenilio atmosferą, formuojamas Mg <sub>2</sub> NiH <sub>4</sub> hidridas ir dėl gardelių pokyčio vyksta dalelės sutrūkinėjimas; (d) vandenilio desorbcija sutrūkinėjimą suintensyvina, dalelė skyla ir susiformuoja mažesnes Mg <sub>2</sub> Ni lydinio daleles; (e) sekančio hidrinimo metu suformuojamos mažos Mg <sub>2</sub> NiH <sub>4</sub> dalelės.....	29
<b>10 pav.</b> DC išlydžio principas [86] .....	31
<b>11 pav.</b> Su plazma sąveikaujančio bandinio sritys [40] .....	32
<b>12 pav.</b> Pagrindiniai pirminiai procesai, vykstantys kietuosiuose kūnuose bombarduojant jonais [90] .....	33
<b>13 pav.</b> Skirtingos energijos jonų spinduliuotės sukeltų dominuojančių procesų scheminė iliustracija [91] .....	34
<b>14 pav.</b> Magnetroninio garinimo sistema Kurt J. Lesker PVD 75 .....	37
<b>15 pav.</b> Mg <sub>2</sub> Ni miltelių paviršiaus aktyvacijos vandenilio plazmoje principinė schema .....	38

<b>16 pav.</b> Principinė plokščiojo magnetrono schema [93]: (a) skerspjūvio vaizdas; (b) vaizdas iš viršaus .....	39
<b>17 pav.</b> Sieverto tipo dujų adsorbcijos ir desorbcijos įrenginio principinė schema [96] .....	42
<b>18 pav.</b> <i>Hy-Energy PCTPro–2000</i> įrenginys su <i>MicroDoser</i> bandinio laikikliu [99] .....	43
<b>19 pav.</b> Elektronų sąveika su medžiaga [104] .....	44
<b>20 pav.</b> <i>Hitachi S-3400N</i> SEM įrenginys .....	45
<b>21 pav.</b> XPS principas [109] .....	47
<b>22 pav.</b> <i>ULVAC-PHI 5000 Versaprobe</i> įrenginys .....	48
<b>23 pav.</b> Brego lygties iliustracija kristalografinėms plokštumoms [114] .....	49
<b>24 pav.</b> <i>D8 Bruker XRD</i> įrenginys .....	50
<b>25 pav.</b> Vandens lašo drėkinimo kampas ant paviršiaus su maža paviršiaus energija (kairėje) ir ant paviršiaus su didele paviršiaus energija (dešinėje) [116] .....	51
<b>26 pav.</b> a) drėkinimo kampo matavimo aparatūros principinė schema [119]; b) drėkinimo kampo matavimo aparatūra .....	52
<b>27 pav.</b> Programinės įrangos <i>SRIM-2013</i> a) įvesties ir b) skaičiavimo langai .....	53
<b>28 pav.</b> Taikinių sudėtis ir <i>SRIM-2013</i> modeliavimo metu gautas implantuotų vandenilio jonų (250 eV) trajektorijų dvimatis profilis .....	54
<b>29 pav.</b> <i>SRIM-2013</i> sumodeliuoti grafikai. Implantacijos tikimybės nuo taikinio gylio priklausomybės esant barjerinio sluoksnio storiui: a) 12 nm, b) 7nm ir c) 0 nm; d) praskverbimo priklausomybės nuo vandenilio jono energijos grafikas esant skirtingiems taikiniams: $Mg_2Ni$ , $MgO$ ir $Mg(OH)_2$ .....	55
<b>30 pav.</b> $Mg_2Ni$ miltelių SEM nuotraukos prieš ir po aktyvacijos vandenilio plazmoje: a), b) ir c) pirminiai (neaktyvuoti) milteliai; d), e) ir f) milteliai po 1 h aktyvacijos; g), h) ir i) milteliai po 2 h aktyvacijos; j), k) ir l) milteliai po 3 h aktyvacijos. Didinimai: a), d), g) ir j) 200x; b), e), h) ir k) 1000x; c), f), i) ir l) 3000x .....	57
<b>31 pav.</b> $Mg_2Ni$ miltelių difraktogramos prieš ir po aktyvacijos plazmoje .....	58
<b>32 pav.</b> Bandinių difraktogramos po hidrinimo kinetikos matavimų .....	59
<b>33 pav.</b> Pirminių (neaktyvuotų) ir aktyvuotų $Mg_2Ni$ miltelių vandenilio dujų absorbcijos kinetinės kreivės .....	60
<b>34 pav.</b> Slėgio kitimas bandinio laikiklyje vandenilio dujų absorbcijos kinetikos tyrimo metu .....	60
<b>35 pav.</b> Vidutinis vandenilio absorbcijos greitis tarpiniais hidrinimo kinetikos matavimo laiko intervalais (vidutinis absorbcijos greitis logaritminėje skalėje) .....	61
<b>36 pav.</b> Vandens drėkinimo kampo ant $Mg_2Ni$ miltelių paviršiaus matavimo rezultatai (DK – drėkinimo kampas). Aktyvacijos plazmoje trukmė: a) pirminiai (neaktyvuoti); b) 1 h; c) 2 h; d) 3 h .....	63

<b>37 pav.</b> Mg <sub>2</sub> Ni miltelių XPS spektrai prieš ir po aktyvacijos plazmoje .....	63
<b>38 pav.</b> Mg <sub>2</sub> Ni miltelių XPS C1s, O1s ir Mg2s spektrinės smailės ir jų dekonvoliucijos prieš ir po aktyvacijos plazmoje. Mg2s smailę sudaro magnio oksido Mg-O (87,5 eV) ir magnio hidroksido Mg-(OH) <sub>2</sub> (89,0 eV) ryšiai. O1s smailę sudaro Mg-O (530,0 eV), Mg-(OH) <sub>2</sub> (531,8 eV) ir polinių anglies junginių grupių C-O/COO <sup>-</sup> (533,2 eV) ryšiai. C1s smailėse pastebimi šie ryšiai: nepoliniai C-C (285,0 eV), polinės grupės C-O (286,5 eV) ir polinės karboksilo grupės COO <sup>-</sup> (290,3 eV) ryšiai.....	65
<b>39 pav.</b> Drėkinimo kampo bei polinių ir nepolinių grupių ryšių santykio priklausomybių nuo aktyvacijos vandenilio plazmoje trukmės grafikai .....	66

## Lentelių sąrašas

<b>1 lentelė.</b> Metalų ir jų lydinių hidridų pavyzdžiai [3, 13] .....	17
<b>2 lentelė.</b> Mg <sub>2</sub> Ni paviršiaus aktyvacijos plazmoje proceso parametrai .....	40
<b>3 lentelė.</b> SRIM-2013 skaičiavimų rezultatai .....	56
<b>4 lentelė.</b> EDS kiekybinė analizė .....	57
<b>5 lentelė.</b> Eksperimentinių kinetinių duomenų aprašymo eksponentine lygtimi rezultatai .....	62
<b>6 lentelė.</b> Mg <sub>2</sub> Ni miltelių paviršinė elementinė paviršiaus sudėtis prieš ir po plazmos aktyvacijos .....	64
<b>7 lentelė.</b> C1s smailės dekonvoliucijos rezultatai .....	66



Damonskis, Matas. Magnio-nikelio lydinio miltelių paviršiaus aktyvacijos vandenilio plazmoje ir jos įtakos hidrinimui tyrimas. Magistro baigiamasis projektas / vadovas dr. Darius Milčius, vadovė doc. dr. Kristina Bočkutė; Kauno technologijos universitetas, Matematikos ir gamtos mokslų fakultetas. Studijų kryptis ir sritis (studijų krypčių grupė): Medžiagų mokslas (6211FX009); Technologijų mokslai, Medžiagų technologijos (F03).

Reikšminiai žodžiai: metalų hidridai, hidrinimo kinetika, paviršiaus aktyvacija plazmoje  
Kaunas, 2020. 79 p.

### **Santrauka**

Vandenilio saugojimas metalų hidriduose yra laikomas vienu iš perspektyviausių ir plačiausiai tyrinjamų būdų. Metalų hidridai mokslininkų susidomėjimo sulaukė dėl aukštą saugumą atitinkančių reikalavimų ir didelio išsaugomo vandenilio kiekio. Tačiau metalų hidridų sintezė kelia tam tikrų iššūkių susijusių su metalų hidridų termodinaminėmis ir sorbcijos kinetinėmis savybėmis, todėl yra reikalinga šių savybių gerinimo būdų paieška.

Šiame darbe atliktas magnio-nikelio lydinio miltelių paviršiaus savybių modifikavimas naudojant aktyvacijos vandenilio dujų plazmoje procesą bei įvertinta jo įtaka hidrinimo kinetikai. Atliktos aktyvacijos plazmoje pagrindiniai techniniai parametrai yra šie: 172 W plazmos galia, 7 cm darbinis atstumas nuo bandinio iki magnetrono, 0,6 mbar darbinis vandenilio dujų slėgis, proceso trukmė 1–3 h.

Pradinių ir plazmoje aktyvuotų miltelių hidrinimo kinetika buvo iširta naudojant Sieverto tipo įrenginį. Paviršiaus elementinė sudėtis ir cheminių ryšių analizė buvo atlikta naudojant rentgeno spindulių fotoelektroninę spektroskopiją. Paviršiaus energijos pokyčiai buvo įvertinti matuojant vandens paviršiaus drėkinimo kampą. Morfologijos tyrimai atlikti naudojant skenuojantį elektronų mikroskopą. Rentgeno spindulių difraktometras buvo naudojamas magnio-nikelio miltelių struktūros pokyčiams identifikuoti po aktyvavimo ir hidrinimo. Plazmos poveikio gylis įvertintas teoriškai.

Magistro baigiamajame darbe nustatyta, kad aktyvuoti milteliai pasižymi didesne paviršiaus energija ir geresnėmis hidrinimo kinetikos savybėmis.

Damonskis, Matas. Investigation of Hydrogen Plasma Activation of the Magnesium-Nickel Alloy Powder Surface and Influence on the Hydrogenation. Master's Final Degree Project / supervisor dr. Darius Milčius, supervisor doc. dr. Kristina Bočkutė; Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Kaunas University of Technology.

Study field and area (study field group): Materials Science (6211FX009); Technological Sciences, Materials Technologies (F03)

Keywords: metal hydrides, hydrogenation kinetics, surface plasma activation

Kaunas, 2020. 79 pages.

### **Summary**

Metal hydrides are one of the most promising and widely studied methods for hydrogen storage. Metal hydrides attract the large interest of scientists because of high safety standards and high hydrogen gravimetric densities. However, the synthesis of metal hydrides poses certain challenges to the thermodynamic and sorption kinetic properties of related metal hydrides. Therefore, it is necessary to search for optimal ways to improve these properties.

This project focuses on the investigation of the magnesium-nickel alloy powder surface activation under hydrogen plasma treatment and its influence on the hydrogen absorption kinetics. Performed plasma activation technical parameters are: 172 W plasma power, 7 cm working distance from the sample to the magnetron, 0.6 mbar working pressure of hydrogen gas, process duration 1–3 h.

In this work, the hydrogenation kinetics of the initial and plasma modified powder were investigated using a Sievert-type apparatus. The elemental composition of the surface and chemical bonds analysis was performed by an X-ray photoelectron spectrometer. Changes in surface energy were assessed by measuring the water contact angle. Morphological studies were performed using a scanning electron microscope. Structure changes of the magnesium-nickel alloy powder after the plasma treatment and hydrogenation measurements were analysed by an X-ray diffractometer. The depth of plasma modification was estimated theoretically.

In the final thesis, it is observed that the activated powder has higher surface energy and better hydrogenation kinetics properties.

## Įvadas

Šiame moderniam amžiuje, augant žmonių skaičiui žemėje, mažėjant iškastinio kuro atsargoms, keičiantis aplinkos būklei bei didėjant energijos poreikiui, užtikrintas visuomenės vystymasis nebūtų pasiekiamas be mokslo raidos ir pažangių technologijų. Pastaraisiais metais vis didesnis dėmesys yra skiriamas vandenilio energetikos technologijoms, kurios yra laikomos vienomis iš svarbiausių technologijų, norint užtikrinti darnų vystymąsi [1, 2].

Pagrindinė problema, stabdanti didelio masto vandenilio energetikos technologijų vystymą ir plėtrą, yra vandenilio saugojimas. Tradiciniai vandenilio saugojimo būdai remiasi fizikiniais metodais, t. y., vandenilio dujų suslėgimu arba jų suskystinimu. Šie saugojimo metodai daugeliu atveju nėra optimalūs, kadangi yra sudėtingi ir brangūs, reikalaujantys suslėgti dujas iki slėgių didesnių negu 300 bar arba atšaldyti iki vandenilio skystėjimo temperatūros  $-252,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Šiuo metu vienu iš perspektyviausių ir mokslininkų plačiai tyrinjamų būdų yra laikomas vandenilio saugojimas metalų hidriduose. Metalų hidriduose galima išsaugoti didelį tūrinį vandenilio kiekį, kuris kai kuriems metalų hidridams gali viršyti ir skysto vandenilio tankį (70 g/L) [3–7].

Nors vandenilio saugojimas metalų hidriduose yra daug potencialo žadantis būdas, tačiau vis dar reikalaujantis didelių mokslinių ir eksperimentinių pajėgumų, norint sklandžiai taikyti metalų hidridus praktikoje. Metalų hidridų srities tyrimai labiausiai turi būti adresuojami į metalų hidridų termodinaminių ir hidrinimo kinetinių savybių gerinimo paieškas, kartu subalansuojant fundamentinį supratimą [3–8].

Šio **darbo tikslas** – sukurti ir ištirti aktyvacijos vandenilio dujų plazmoje metodu suformuotus pakeistų savybių paviršinius magnio-nikelio lydinio sluoksnius ir nustatyti jų įtaką bendrai hidrinimo kinetikai.

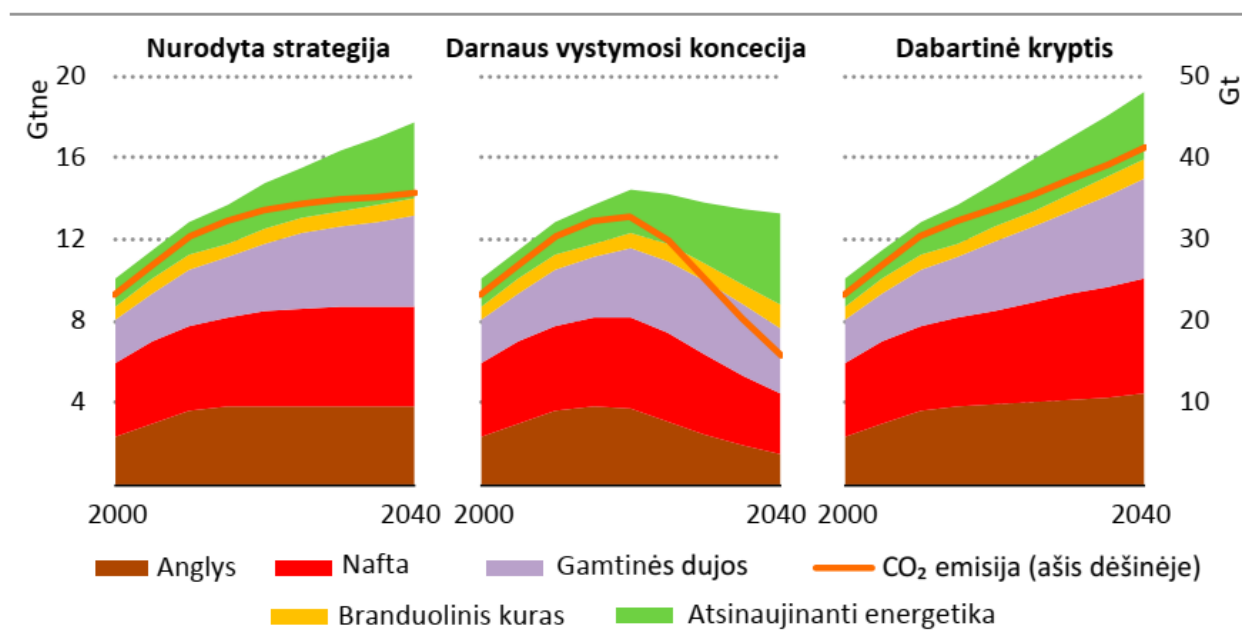
Tikslui pasiekti išsikelti šie **uždaviniai**:

1. atlikti magnio-nikelio lydinio miltelių paviršiaus aktyvaciją vandenilio dujų plazmoje;
2. ištirti aktyvacijos plazmoje įtaką magnio-nikelio lydinio miltelių morfologijai, struktūrai ir elementinei kompozicijai;
3. įvertinti aktyvacijos plazmoje įtaką magnio-nikelio lydinio miltelių paviršiaus energijai;
4. ištirti aktyvacijos plazmoje įtaką magnio-nikelio lydinio miltelių paviršiaus elementinei kompozicijai bei cheminiams ryšiams;
5. išanalizuoti neaktyvuotų ir plazmoje aktyvuotų magnio-nikelio lydinio miltelių hidrinimo kinetikos savybes ir įvertinti aktyvacijos plazmoje laiko įtaką;
6. pasitelkiant kompiuterinį modeliavimą įvertinti plazmos poveikio gylį magnio-nikelio lydinio milteliams.

## 1. Literatūros apžvalga

### 1.1. Vandenilio energetikos galimybės

Pasaulio energijos suvartojimas sparčiai auga: praėjusiais metais (2019 m.) energijos poreikis išaugo 2,9 %, lyginant su 2018 m. augo 2,3 %. Dabartinis augimas yra beveik 2 kartus didesnis negu dešimtmečio vidurkis – 1,5 % (žr. 1 pav.). Tarptautinė energetikos agentūra (angl. *International Energy Agency* (IEA)) skelbia, kad energijos vartojimo efektyvumas ir alternatyviųjų energijos šaltinių naudojimas yra ypač svarbūs kriterijai, norint sumažinti pasaulinę CO<sub>2</sub> (pagrindinės šiltnamio efektą skatinančios išmetamosios dujos) emisiją bei skatinti ekonomikos vystymąsi. Šiuo metu energijos efektyvumas pasaulyje mažėja, o tai daro didelę įtaką žmonėms, aplinkai ir verslui. Užsibrėžtas pirminės energijos vartojimo intensyvumo (vienas iš parametru, apibūdinančių energijos vartojimo efektyvumą) mažėjimas yra 3 % per metus, kuriam esant, būtų pasiekiami energetikos ir klimato kaitos tikslai. Be to, tai sugeneruotų papildomai 2,6·10<sup>12</sup> JAV \$ ekonominės produkcijos. Tačiau šis tikslas jau 3 metus iš eilės nėra pasiekiamas [1].



**1 pav.** Pasaulyje išskiriama CO<sub>2</sub> dujų emisija ir suvartojamas energijos kiekis (tne – tonos naftos ekvivalentas) [1]. Nuo 2019 m. prognozuojami pagal: nurodytą strategiją (įvertinami esami ir paskelbti keitimai); darnaus vystymosi koncepciją (kurioje vienas iš punktų yra įtraukimas mažai anglies išskiriančio kuro, pvz., vandenilio); dabartinę kryptį

IEA teigia, kad vandenilio energetikos ir technologijų vystymasis galėtų prisidėti sprendžiant dabartines pasaulines energetikos problemas. Šiuo metu vyriausybės yra skatinamos stimuliuoti švaraus vandenilio komercinę paklausą ir remti mokslinių tyrimų ir eksperimentinės plėtros (MTEP) veiklas, kurios galėtų didinti vandenilio energetikos ir su vandeniliu susijusių technologijų konkurencingumą [2].

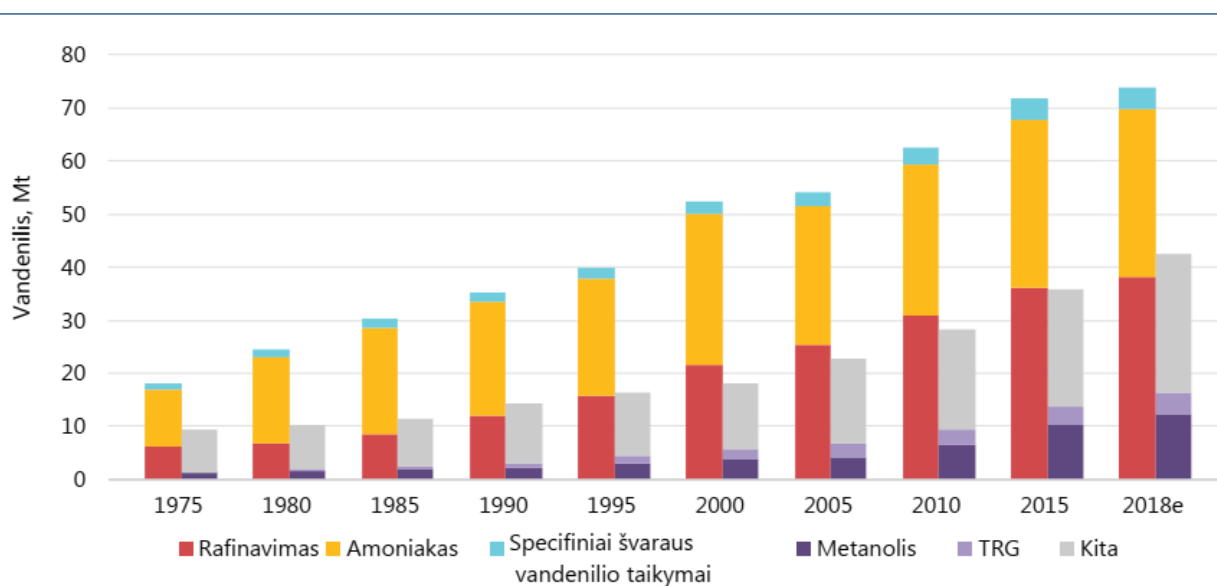
Pagrindiniai vandenilio energetikos ir technologijų privalumai [2, 3, 9, 10]:

- universalumas – vandenilis yra labiausiai paplitęs elementas visatoje ir jo gavybai gali būti įvairūs energijos šaltiniai ir technologijos: gamtinių dujų reformingas (angl. *reforming*);

vandens elektrolizė, naudojant atsinaujinančius arba branduolinės energijos šaltinius; vandenilio gavyba su mikroorganizmais ir kt. Vandenilis gali būti transformuotas į elektros energiją, šilumą, metaną arba kurą;

- švarumas – vandenilio kuras yra vienas daugiausiai žadančių emisijų neišskiriančio kuro variantų. Jo šalutinis degimo (kaip kuro) produktas yra vanduo;
- lengvas transportavimas – esamas technologijas būtų galima gana paprastai pritaikyti vandenilio logistikai ir esant poreikiui jį transportuoti dideliais atstumais;
- atsinaujinančių energijos šaltinių efektyvumo didinimas – dažnai atsinaujinančių energijos šaltinių, tokių kaip saulės ir vėjo energetikos, generuojama energija neatitinka poreikio ir yra nestabili. Vandenilis yra viena iš pirmaujančių energijos iš atsinaujinančių energijos šaltinių kaupimo būdų, suteikiantis galimybę ilgam laikotarpiui kaupti elektros energiją;
- didelis energijos tankis – vandenilis turi didžiausią energijos tankį, 120–142 MJ/kg. 1 kg H<sub>2</sub> turi tokią pačią energiją kaip 3 kg benzino, tačiau degdamas benzinas taip pat išskiria beveik 9 kg CO<sub>2</sub> dujų.

Vandenilio technologijų vystymo aktualumą rodo ir augantis pasaulinis vandenilio poreikis (žr. 2 pav.) bei išsikelti tikslai didinti dalį pasaulyje suvartojamos energijos padengti vandeniliu. Šiuo metu suvartojama apie 70 Mt švaraus vandenilio per metus, kuris daugiausiai naudojamas naftos produktų rafinavimui ir amoniakinių trąšų gamybai. 45 Mt vandenilio yra sunaudojama kaip dujų mišinio sudedamoji dalis. Pagal dabartinius planus ir darnaus vystymosi koncepciją pasaulinis vandenilio suvartojimas energijos poreikiams turėtų kilti iki 2 Mtne 2030 m. ir iki 65 Mtne 2040 m. [1, 2].



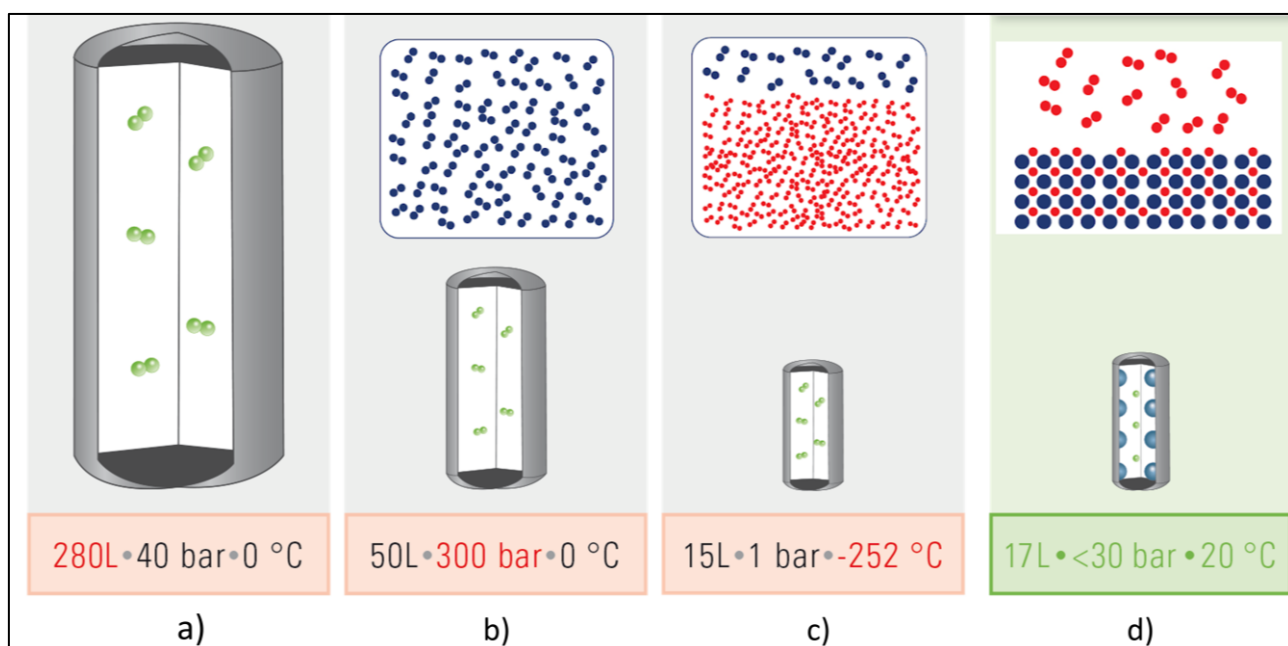
**2 pav.** Visame pasaulyje suvartojamo vandenilio kiekis (TRG – tiesioginis geležies redukavimas) [2]. Pirmasis stulpelis švaraus vandenilio dujų poreikis, antrasis – vandenilis naudojamas kaip dujų mišinio dalis

## 1.2. Vandenilio saugojimo būdai

Vienas iš didžiausių iššūkių plėtojant vandenilio energetiką ir vystant vandenilio technologijas yra saugus ir efektyvus vandenilio saugojimas. Kaip ir visose saugojimo sistemose vienas svarbiausių parametrų yra kuo didesnę vandenilio kiekį sutalpinti kuo mažesnėje ir lengvesnėje saugojimo

sistemoje. Vandenilis saugomas fizikiniais ir cheminiais metodais, tačiau kol kas nėra sukurto tokio metodo, kuris atitiktų kompleksinius technologinius ir ekonominius reikalavimus bei saugumo standartus [3, 5, 11–14].

Norint padidinti vandenilio tankį, reikia sumažinti atstumus tarp vandenilio molekulių arba atomų, o tai yra realizuojama suslegiant, suskystinant, sudarant medžiagų junginius kietoje fazėje arba adsorbuojant vandenilį su didelio paviršiaus ploto medžiagomis. Didžiausias tankis yra kietoje fazėje. Suslėgtų vandenilio dujų laikymas yra sudėtingas, kadangi vandenilio tankis yra labai mažas (0,0899 g/L standartinėmis sąlygomis) ir dėl to turi būti naudojamas didelis slėgis, o tai daro šias sistemas sudėtingomis. Suskystinto vandenilio laikymas pasižymi dideliais energijos nuostoliais [3, 5, 13]. 3 pav. yra iliustruojama kaip galėtų atrodyti įvairios saugojimo sistemos, kuriose yra sukaupta 1 kg vandenilio. Vandenilio laikymas slėginiuose induose yra pateiktas 3 pav. a) ir b). a) sistemoje yra 40 bar slėgis ir ji užima 280 L tūrį. Tuo tarpu b) sistemoje slėgis yra didesnis – 300 bar, ir atitinkamai yra mažesnis tūris – 50 L. Didinant slėgį išauga sistemos kaštai, nes konstrukcija tampa sudėtingesnė. Vandenilio laikymas kriogeninėse sistemose (suskystinto) pateiktas 3 pav. c). Tokios sistemos tūris dar labiau sumažėja, iki 15 L (skysto vandenilio tankis 70 g/L), tačiau dėl vandenilio šaldymo atsiranda energijos nuostoliai (iki 30 %). 3 pav. d) iliustruoja vandenilio laikymą medžiagose, kurios sudaro junginius su juo. Vienos iš tokių medžiagų yra metalų hidridai. Pavyzdžiui, plačiai ištirta lantano-nikelio hidrido ( $\text{LaNi}_5\text{H}_6$ ) tūrinis vandenilio tankis  $115 \text{ kg/m}^3$  (gravimetrinis vandenilio tankis 1,4 m. %) [3, 11, 15]. Todėl 1 kg vandenilio būtų sukaupta 9 L  $\text{LaNi}_5\text{H}_6$ , o bendras sistemos tūris galėtų siekti iki 20 L [16]. Tačiau tokios sistemos masė ženkliai išaugtų ( $\approx 75 \text{ kg}$ ), todėl saugojimo technologijai optimizuoti reiktų naudoti tokius metalų hidridus, kurie leistų laikyti kuo didesnę vandenilio kiekį. Tokiomis savybėmis pasižymi magnio hidridas ( $\text{MgH}_2$ ), kurio teorinis gravimetrinis tankis yra 7,6 m. %. Priklausomai nuo metalų hidridų termodinaminių parametru, susintetinti metalų hidridai gali būti stabiliai laikomi kambario temperatūros sąlygomis, o vandenilio sugėrimas arba išskirimas reguliuojamas pakaitinus hidridus iki atitinkamos temperatūros [3–5, 17].



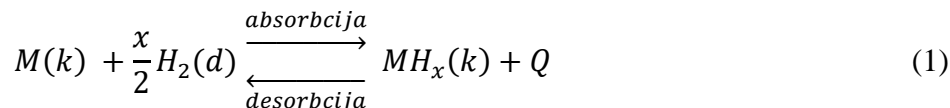
**3 pav.** 1 kg vandenilio laikymas įvairiose saugojimo sistemose (adaptuota iš [18, 19]): a) ir b) slėginiuose induose; c) kriogeninėje sistemoje; d) metalų hidridų pagrindo sistemoje.

Kitame skyrelyje pristatomos vandenilio saugojimo metalų hidriduose galimybės.

### 1.3. Metalų hidridai ir vandenilio saugojimas juose

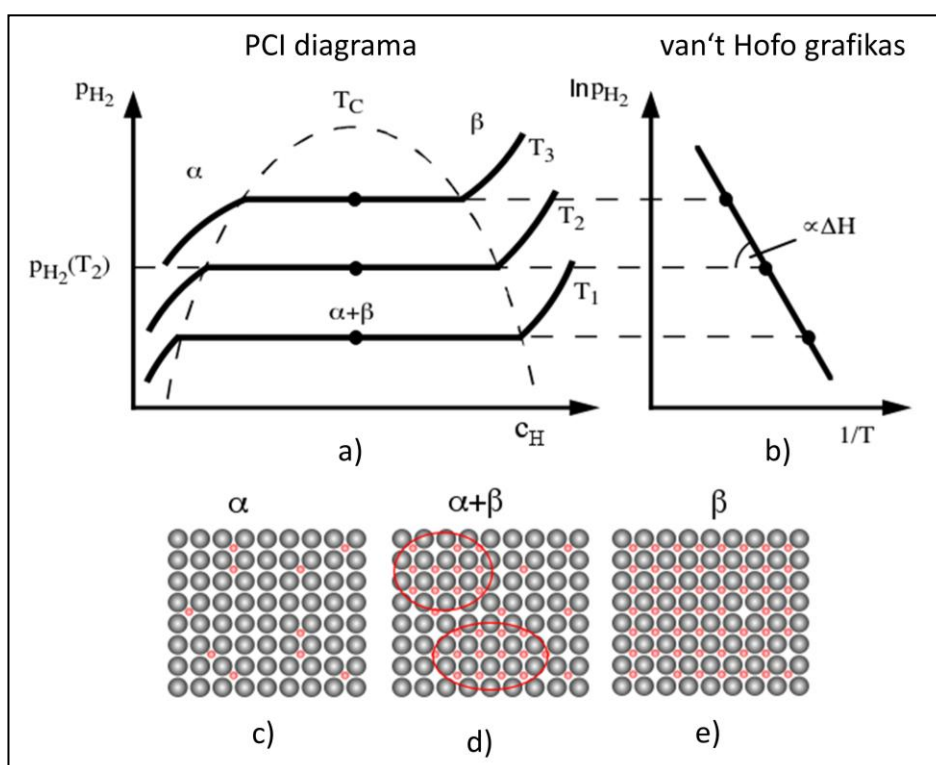
Vandenilio saugojimas sudarant kietus cheminius junginius yra vienas iš perspektyviausių ir optimaliausių metodų. Vieni iš tokių junginių yra metalų ir jų lydinių hidridai. Reversinių metalų hidridų pagrindu sistemose yra išsaugomas didelis tūrinis vandenilio kiekis, o su kai kuriais metalų hidridais yra pasiekama vertė viršijanti skysto vandenilio (70 g/L), pvz.,  $MgH_2$  (110 g/L). Be to, metalų hidridų pagrindu paremtos sistemos turi galimybę atitikti aukštus saugumo reikalavimus [3, 15, 20].

Daugelis metalų ir jų lydinių reaguodami su vandenilio dujomis gali suformuoti metalų hidridus [17]:



čia  $M$  – metalas arba metalų lydinys;  $(k)$  ir  $(d)$  – atitinkamai nurodo kietąją ir dujinę būseną;  $Q$  – reakcijos šiluma;  $x$  – vandenilio ir metalo stochiometrinis santykis.

Tiesiogine reakcijos kryptimi yra formuojamas metalo hidridas (vandenilio absorbicija) ir tai yra egzoterminio pobūdžio reakcija, kurios metu išsiskiria šiluma –  $Q$ . Atvirkštinis procesas – endoterminis hidrido skilimas (vandenilio desorbicija) – reikalauja tiekti tokį patį šilumos kiekį  $Q$ . Termodinamiškai (1) reakcija yra apibūdinama slėgio–sudėties izotermomis (angl. *pressure–composition isotherms* (PCI)) (žr. 4 pav.).



**4 pav.** a) PCI diagramos ir b) Van't Hofo grafiko schematinis vaizdas; schematinis vaizdas metalo tūryje esant: c)  $\alpha$  fazei (susiformavęs kietasis tirpalas) ir e)  $\beta$  fazei (susiformavęs metalo hidridas); d) dviejų fazių ( $\alpha + \beta$ ) sritis, kurioje kartu egzistuoja ir metalo-vandenilio kietasis tirpalas, ir metalo hidrido fazė [21];  $C_H = H/M$  – vandenilio koncentracija, kur  $H$  ir  $M$  yra atitinkamai vandenilio ir metalo atomų skaičius kristalinėje gardelėje

Esant mažoms vandenilio koncentracijoms (mažam vandenilio dujų slėgiui), vandenilis gana lengvai gali būti adsorbuojamas metalo paviršiaus ir prasiskverbti į jo tūrį. Metalų tūryje vandenilis įsiterpia į atsitiktinę metalo gardelę suformuodamas kietojo tirpalo fazę ( $\alpha$  fazę) (žr. 4 pav. c)). Ši fazė pasižymi tuo, kad tarp metalo ir vandenilio nesusiformuoja stabilus junginys bei šios fazės kristalinė struktūra yra tokia pati kaip metalo. Koncentracija metalo nežymiai kinta priklausomai nuo temperatūros. Didėjant vandenilio slėgiui, koncentracija taip pat didėja tol, kol pasireiškia lokali H–H traukos sąveika (pasiekama vandenilio tirpumo metalo riba). Sąveikos metu susiformuoja didesnės koncentracijos branduolys –  $\beta$  fazė. Tokioje sistemoje vyrauja 3 fazės:  $\alpha$  ir  $\beta$  fazės bei vandenilio dujos, o sistemą sudaro 2 komponentai: metalas ir vandenilis. Pagal Gibso fazės taisyklę, laisvės laipsnis  $f$  yra aprašomas [22]:

$$f = C - P + 2 \quad (2)$$

čia  $C$  – komponentų sistemoje skaičius;  $P$  – fazių skaičius.

Taigi esant  $\alpha$  ir  $\beta$  fazėms (žr. 4 pav. d)), jų srityje padidėja koncentracija ir vyksta  $\alpha$  fazės pereinamasis vyksmas į  $\beta$ . Šioje srityje vandenilio slėgis yra pastovus ( $f = 1$ ). Pastovus vandenilio slėgis yra vadinamas pusiausvyruojamu slėgiu.  $\alpha$  ir  $\beta$  fazių sritis baigiasi pasiekus kritinę temperatūrą  $T_C$ . O kai pasiekama grynoji  $\beta$  fazė (visiškas  $\alpha$  fazės išnykimas), sistema turi  $f = 2$  (žr. 4 pav. e)). Vandenilio absorbcijos metu susidarant  $\beta$  fazei keičiasi metalo kristalinės gardelės struktūra.

Pusiausvirąjį slėgį ( $P_{eq}$ ) galima išreikšti per entalpijos ( $\Delta H$ ) ir entropijos ( $\Delta S$ ) pokyčius pagal Van't Hoofo lygtį, pagal kurią galima sudaryti ir Van't Hoofo grafiką (žr. 4 pav. b)) [10, 22]:

$$\ln P_{eq} = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad (3)$$

čia  $\Delta H$  – reakcijos entalpijos pokytis;  $\Delta S$  – reakcijos entropijos pokytis;  $P_0$  – pradinis pusiausvirasis slėgis;  $R$  – universalioji dujų konstanta, 8,314 J/(mol·K);  $T$  – dujų absoliutinė temperatūra.

Pastovaus pusiausvyruojamo slėgio izotermė priklauso nuo temperatūros ir yra susijusi su entalpijos ir entropijos pokyčiais. Entropijos pokyčiai parodo molekulinio vandenilio skilimą į atominį vandenilį. Entalpijos pokyčiai rodo susiformavusio hidrido stabilumą (metalų ir vandenilio ryšio stabilumą) [13].

Pagal tarp metalo ir vandenilio susidariusio ryšio pobūdį metalų hidridai yra skirstomi į: joninius, kovalentinius ir metalinius hidridus. Tai tiesiogiai priklauso nuo metalo pozicijos periodinėje lentelėje (žr. 5 pav.). Kai kurių metalų ir jų lydinių hidridų pavyzdžiai pateikti 1 lentelėje.



1		2										13		14
<i>Li</i>	<i>Be</i>											<i>Al</i>		
<i>Na</i>	<i>Mg</i> <i>Mg</i>	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12			
<i>K</i>	<i>Ca</i>	<i>Sc</i>	<i>Ti</i>	<i>V</i>	<i>Cr</i> <sup>+</sup>	<i>Mn</i> <sup>+</sup>	<i>Fe</i> <sup>+</sup>	<i>Co</i> <sup>+</sup>	<i>Ni</i> <sup>+</sup>	<i>Cu</i>	<i>Zn</i>	<i>Ga</i>		
<i>Rb</i>	<i>Sr</i>	<i>Y</i>	<i>Zr</i>	<i>Nb</i>	<i>Mo</i> <sup>+</sup>	<i>Tc</i> <sup>+</sup>		<i>Rh</i> <sup>+</sup>	<i>Pd</i>		<i>Cd</i>	<i>In</i>	<i>Sn</i>	
<i>Cs</i>	<i>Ba</i>	<i>La</i>	<i>Hf</i>	<i>Ta</i>								<i>Tl</i>	<i>Pb</i>	
		<i>Ac</i>												
<i>Ce</i>	<i>Pr</i>	<i>Nd</i>		<i>Sm</i>	<i>Eu</i>	<i>Gd</i>	<i>Tb</i>	<i>Dy</i>	<i>Ho</i>	<i>Er</i>	<i>Tm</i>	<i>Yb</i> <i>Yb</i>	<i>Lu</i>	
<i>Th</i>	<i>Pa</i>	<i>U</i>	<i>Np</i>	<i>Pu</i>	<i>Am</i>	<i>Cm</i>	<i>Bk</i>							

*Joniniai hidridai, kovalentiniai hidridai, metaliniai hidridai*

5 pav. Periodinė elementų lentelė, kurioje pažymėti metalai pagal sudaromą ryšio tipą su vandeniliu [3]

1 lentelė. Metalų ir jų lydinių hidridų pavyzdžiai [3, 13]

Tipas	Metalas/lydinys	Hidridas	Gravimetrinis tankis, m. %
AB <sub>5</sub>	LaNi <sub>5</sub>	LaNi <sub>5</sub> H <sub>6,5</sub>	1,4
AB <sub>3</sub>	CaNi <sub>3</sub>	CaNi <sub>3</sub> H <sub>4,4</sub>	1,8
AB <sub>2</sub>	ZrV <sub>2</sub>	ZrV <sub>2</sub> H <sub>5,5</sub>	3,0
AB	TiFe	TiFeH <sub>1,8</sub>	1,9
A <sub>2</sub> B	Mg <sub>2</sub> Ni	Mg <sub>2</sub> NiH <sub>4</sub>	3,6
Elementinis	Mg	MgH <sub>2</sub>	7,6
Kietasis tirpalas	Ti-V pagrindo	Ti-V-H <sub>4</sub>	2,6

Šiuo metu mokslininkų plačiai tyrinėjamas yra magnio hidridas MgH<sub>2</sub> ( $Mg + H_2 \rightleftharpoons MgH_2$ ) dėl savo potencialiai didelio gravimetrinio (7,6 m. %) bei tūrinio vandenilio tankio (110 g/L). Magnis yra ne toksiškas, pigus ir plačiai paplitęs žemėje metalas (sudaro 0,13 m. % jūros vandens ir 2,76 m. % žemės plutos). Jo pagrindu kuriami įvairūs kiti hidridai, įterpian kitų elementų yra gerinamos kinetinės ir termodinaminės savybės [4, 5, 23]. Tai yra ir šiame darbe naudojamų Mg<sub>2</sub>Ni miltelių pirmtakas. Pagrindiniai MgH<sub>2</sub> trūkumai yra [4, 5]:

- aukšta formavimosi entalpija ( $\approx 74$  kJ/mol) ir entropija (133 J/(mol·K)), dėl kurių susiformavęs MgH<sub>2</sub> yra stabilus ir jo dekompozicijai yra reikalinga aukšta temperatūra;
- kinetinės charakteristikos prastėja dėl susiformavusio MgH<sub>2</sub> sluoksnio, kuris tampa barjeru tolimesnei vandenilio difuzijai. Vandenilio difuzijos koeficientas Mg  $4 \cdot 10^{-13}$  m<sup>2</sup>/s yra didesnis už MgH<sub>2</sub>  $1,5 \cdot 10^{-16}$  m<sup>2</sup>/s [24];
- Mg kontakto su atmosfera metu natūraliai suformuoja oksido (MgO) ir hidroksido (Mg(OH)<sub>2</sub>) sluoksnius, kurie riboja molekulinio vandenilio disociaciją paviršiuje [24]. Sausame ore, kambario temperatūroje, oksido sluoksnis pasiekia  $\approx 4$  nm storį, o drėgnoje aplinkoje – gali

susiformuoti storesnis magnio hidroksido sluoksnis ir bendras sluoksnis išaugti ir iki  $\approx 10$  nm [25].

Kinetikos gerinimo būdai plačiau pristatomi 1.5. „Hidrinimo kinetikos gerinimo būdai“ poskyryje.

Neskaitant vandenilio saugojimo, yra ir dar keletas metalų hidridų taikymų:

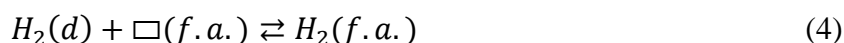
- metalų hidridai naudojami kaip anodų medžiaga komerciniuose daugkartinio naudojimo nikelio-metalo hidridų (Ni-MH) baterijose (elementų dydis 30 mAh–250 Ah), kurie daugelyje taikymų pakeitė įprastas nikelio-kadmio baterijas [26, 27];
- reversiniai metalų hidridai pritaikomi vandenilio kompresoriuose, kurie paremti hidridų šiluminėmis ir slėginėmis savybėmis, t. y. neaukštoje temperatūroje, absorbuojamos žemo slėgio vandenilio dujos, o aukštesnėje temperatūroje yra išleidžiamos aukšto slėgio vandenilio dujos. Taip yra pasiekiamas aukštas kompresijos laipsnis [8, 17, 28];
- metalų hidridų naudojimas perjungiamuose veidrodžiuose (angl. *switchable mirror*). Pvz., magnio ir pereinamųjų metalų lydinių plonosios plėvelės suformuotos ant skaidraus pagrindo gali veikti kaip perjungiamieji veidrodžiai, t. y. magnio pagrindo lydinio plėvelė yra optiškai neskaidri, o tuo tarpu susiformavęs metalų hidridas pasižymi optiniu skaidrumu regimajame diapazone [29, 30];
- metalų hidridų naudojimas šilumos saugojime. Metalų reakcija su vandeniliu yra grįžtama ir išskiria šilumą (žr. lygtį (1)) (pvz., susiformavus 1 kg  $MgH_2$  išsiskiria apie 2800 kJ šilumos), todėl metalų hidridai gali būti įkomponuojami kaip šilumos saugojimo baterijos atsinaujinančių energijos išteklių sistemose. Sugeneruota energija gali būti panaudojama metalų hidridų dekompozicijos reakcijai (kaupimo procesas), o šiluma išskiriama atliekant metalų hidrinimą (iškrovimo procesas) [16, 31, 32, 33];
- kiti taikymai kaip, pvz., naudojimas gaisro jutiklių gamyboje [34] ar vandenilio izotopų atskirime [35].

Galima pastebėti, kad didžiajai daliai metalų hidridų taikymų yra labai svarbu suprasti metalų hidridų reakcijos mechanizmą bei kinetiką. Metalų hidridų susidarymo kinetikos principai yra aptariami kitame poskyryje.

#### 1.4. Metalų hidrinimo mechanizmas ir kinetika

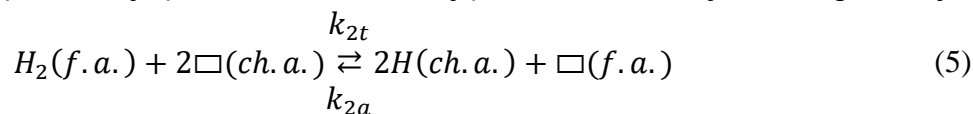
Metalų hidrinimas (metalų hidridų sintezė) yra kompleksinis reiškinys, kuris įtraukia paviršinės adsorbcijos, disociacijos bei difuzijos procesus. Metalų hidridų sintezės žingsniams aprašyti yra išskiriama elementari sferinė metalo dalelė su spinduliu  $r_0$  (žr. 6 pav.). Metalui sugeriant vandenilį hidrido fazė yra formuojama nuo metalo-dujų fazių sąlyčio ribos link metalo centro. Vandenilis pirmiausiai formuoja kietąjį tirpalą ( $\alpha$  fazę), kuriame koncentracijos gradientas yra nukreiptas nuo paviršiaus į centrą [34].  $\alpha$  fazės įsisotinimas įvyksta metalo-dujų fazių sąlyčio riboje, nes dažniausiai  $\beta$  fazės susiformavimą lydi kristalinės gardelės plėtimasis [36], kuriam reikia mažiau energijos metalo-dujų fazių sąlyčio paviršiuje negu metalo fazės tūryje. Vandenilio adsorbcijos reakcijos mechanizmas gali būti išskirtas į tokias elementarias proceso stadijas (reakcijos žingsnius) [37, 38, 39]:

1. vandenilio molekulių fizikinė adsorbcija dalelės paviršiuje:



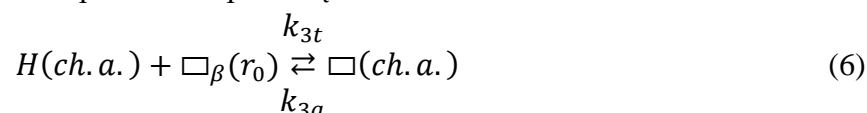
čia  $\square(f.a.)$  – neužimtas fizikinės adsorbcijos centras dalelės paviršiuje.

2. vandenilio molekulių disociacija į vandenilio atomus ir jų cheminė adsorbcija metalo paviršiuje:



čia  $\square(ch.a.)$  – neužimtas cheminės adsorbcijos centras dalelės paviršiuje;  $k_{2t}$  ir  $k_{2a}$  – atitinkamai tiesioginės ir atgalinės reakcijos greičio konstanta.

3. vandenilio atomų prasiskverbimas pro dalelės paviršių:



čia  $\square_{\beta}(r_0)$  – žemiau paviršiaus  $\beta$  fazės gardelėje esanti vakansija arba tarpmazgis.

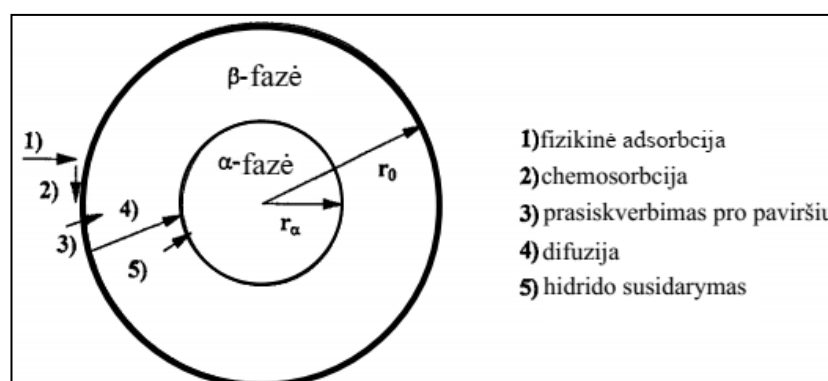
4. vandenilio atomų difuzija pro hidrido sluoksnį:



5. metalo hidrido susidarymas metalo-hidrido riboje:



Šie žingsniai yra pagrindiniai, kuriuos išskiria daugelis autorių, bet kai kurie apsvarsto ir daugiau žingsnių, kaip pvz., vandenilio difuzija dujų fazėje prieš vandeniliui pasiekiant dalelių paviršių. Iš šių 5 tarpinių reakcijos žingsnių, pirmieji 1–3 žingsniai yra tiesiogiai susiję su metalo paviršinėmis savybėmis, kurios yra ir šio darbo vienas iš pagrindinių akcentų. Kadangi šiame darbe  $Mg_2Ni$  miltelių paviršius yra aktyvuojamas vandenilio dujų plazmoje bei analizuojama aktyvacijos įtaka paviršiui ir hidrinimo kinetikai.



6 pav. Metalo hidrinimo tarpiniai žingsniai [37]

Nors nagrinėjamas modelis yra idealus, t. y. nėra nagrinėjami dalelės paviršiuje esančių defektų, užteršimų ir kitų veiksnių įtaka hidrinimo kinetikai. Tačiau svarbu turėti omenyje tai, kad medžiagų paviršius nėra idealiai lygus, švarus ir be defektų. Be to, paviršiaus atomai yra kitokio energetinio būvio negu tūriniai atomai vien dėl to, kad paviršiuje esantys atomai turi mažiau kaimyninių atomų. Paviršiaus šiurkštumą lemia egzistuojančios paviršiaus vakansijos, paviršiuje adsorbuoti atomai, briaunos tarp plokštumų ir t. t. Svarbu paminėti, kad paviršius yra dinaminė sistema, kurioje atomai

nuolatos juda iš vienos pozicijos į kitą. Atomų judėjimas vyksta dėl paviršiuje vykstančių relaksacijos ir paviršiaus rekonstrukcijos procesų. Paviršiaus struktūros dinamiškumas reiškiasi struktūrine rekonstrukcija, kuri susijusi su naujų atomų iš aplinkos adsorbicija. Paviršiuje vyksta reiškiniai, kurių kryptis yra nukreipta į sistemos energijos minimizavimą. Ryšių nutraukimas ir cheminė katalizė efektyviai vyksta sąveikos metu su žemo koordinacijos skaičiaus dariniais, pavyzdžiui, su defektais ar su atomais ant paviršiaus laiptelių ir mazgų. Kuo mažesnis yra atomo koordinacinis skaičius (mažesnis apsupimas kaimyniniais atomais), tuo lengviau jie dalyvauja paviršiaus struktūros rekonstrukcijos procese, kurio metu optimizuojamas absorbcinis ryšys [40].

Metalų hidridų susiformavimas yra daugiastadijinė reakcija ir jos greitį riboja lėčiausioji stadija. Ši stadija yra vadinama ribojančiąja [41]. Ribojančioji stadija apibrėš bendrą vandenilio absorbcijos greitį (metalo hidrido susidarymą), o likusios stadijos bus pusiausvyroje. Nustačius ribojančiąją stadiją, gretimi reakcijos žingsniai yra matematiškai aprašomi per pusiausvyros išraiškas, kuriose pagrindiniai parametrai yra vandenilio slėgis dujų fazėje [37].

Uždaroje sistemoje, sureagavusio hidrido kiekis yra aprašomas per  $\alpha$  fazės spindulį  $r_\alpha$  arba per idealiųjų dujų dėsnį [37]:

$$n(t) = \frac{n_{Me}Z(1 - r_\alpha(t)^3)}{r_0^3} = \frac{2(p_0 - p(t))V}{RT} \quad (9)$$

čia  $t$  – praėjęs absorbcijos proceso (reakcijos) laikas;  $n$  – sureagavusių vandenilio atomų molekulių skaičius;  $r_0$  – dalelės spindulys;  $n_{Me}$  – reaguojančio metalo molekulių skaičius;  $Z$  – vandenilio stochiometrinis santykis metalo hidride  $MeH_Z$ ;  $V$  – uždaros sistemos tūris;  $R$  – universalioji dujų konstanta;  $T$  – vandenilio temperatūra dujų fazėje;  $p_0$  – pradinis vandenilio dujų slėgis uždaroje sistemoje;  $p(t)$  – vandenilio dujų slėgis kaip funkcija nuo reakcijos laiko.

Uždaroje sistemoje absorbcijos greitis išreiškiamas [37]:

$$\dot{n}(t) = \frac{2\dot{p}(t)V}{RT} \quad (10)$$

Į metalo paviršių krentančių vandenilio dujų molekulių srauto tankis  $I$  yra [40]:

$$I = \frac{1}{2}p \sqrt{\frac{2}{\pi m k_B T}} \quad (11)$$

čia  $k_B$  – Bolcmano konstanta,  $1,381 \cdot 10^{-23}$  J/K;  $m$  – molekulės masė.

Dujų molekulės, pasiekusios paviršių, su juo sąveikauja. Ši sąveiką nusakoma charakteringuoju desorbicijos laiku  $\tau_D$ , kuris apibūdina dalelės gyvavimo laiką ant paviršiaus ir yra nusakomas Arenijaus dėsniumi [40]:

$$\frac{1}{\tau_D} = \nu_D e^{-\frac{\Delta E_D}{kT}} \quad (12)$$

čia  $\Delta E_D$  – dalelės ryšio su kietuoju kūnu;  $\nu_D$  – atomų svyravimo dažnis gardelėje ( $10^{12}$ – $10^{13}$  s<sup>-1</sup>).

Jei  $\tau_D < 10^{-13}$  s, krintanti į paviršių dalelė nėra adsorbuojama, nes neįvyksta energijos perdavimas paviršiui. Adsorbcija įvyksta, jei  $\tau_D$  yra didesnis negu bent keletas gardelės svyravimo periodų, tuomet tarp molekulės ir paviršinių atomų (adsorbcijos centrų) spėja nusistovėti termodinaminė pusiausvyra. Tarp vandenilio molekulės paviršiaus atomų pradeda veikti Van der Valso traukos jėgos, dėl kurių vandenilio molekulė yra adsorbuojama paviršiuje (fizikinė adsorbcija). Fizikinės adsorbcijos gyvavimo laikas yra  $10^{-12} < \tau_D < 4 \cdot 10^{-18}$  s, o fizikinės adsorbcijos energija yra pakankamai maža  $\approx 4-6$  kJ/mol. Sąveika yra sudaryta iš dviejų narių, t. y. traukos jėgos, kurios dydis yra proporcingas  $1/d^6$  ( $d$  – atstumas nuo vandenilio molekulės iki paviršiaus) ir stūmos jėgos, kurios dydis yra proporcingas  $1/d^{12}$ . Šių jėgų sąlygojamas potencinės energijos minimumas yra esant atstumui  $d$  maždaug vienam molekuliniam spinduliui (žr. 7 pav.) [21, 40]. Fizikinė adsorbcija bendru atveju nėra ribojančioji stadija ir dujų fazė yra pusiausvyroje su fizikine adsorbcija paviršiuje. Adsorbuotų dalelių koncentracija  $\theta_{f.a.}$  išreiškiama sekančiai [37]:

$$\frac{\theta_{f.a.}}{(1 - \theta_{f.a.})p} = K_1(T); K_1(T) = K_0^1 e^{\frac{\Delta H_{f.a.}^0}{RT}} \quad (13)$$

čia  $K_1(T)$  – pusiausvyros konstanta;  $\Delta H_{f.a.}^0$  – fizikinės adsorbcijos entalpija.

Adsorbuotų vandenilio molekulių koncentracija  $\theta_{f.a.}$  yra proporcinga vandenilio dujų slėgiui.

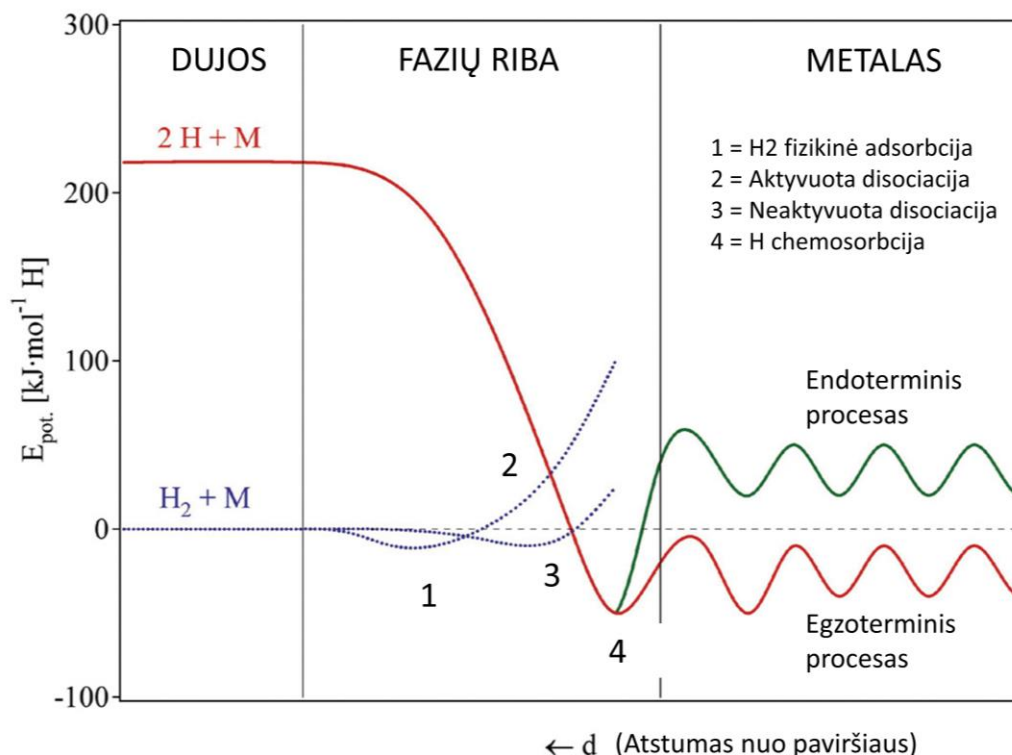
Kitame vandenilio ir metalo sąveikos etape vandenilis turi įveikti aktyvacijos barjerą (jei tai yra aktyvuota disociacija), kad įvyktų vandenilio molekulės disociacija ir susiformuotų ryšys tarp vandenilio ir metalo atomų (žr. 7 pav.) Šio proceso metu įvyksta vandenilio molekulės disociacija ir vandenilio atomų chemisorbcija paviršiuje. Chemosorbcijos gyvavimo laikas yra  $10^2 < \tau_D < 10^{17}$  s, o specifinė chemisorbcijos šiluma yra gerokai didesnė už specifinę fizikinės adsorbcijos šilumą ( $\approx 20-150$  kJ/mol). Jos metu nauja medžiaga nesusidaro, o tik užpildomi laisvi ryšiai medžiagoje [21, 40].

Chemosorbcijos greitis yra lygus tiesioginės ir atgalinės adsorbcijos greičių skirtumui [37, 41]. Reakcijos greitis išreiškiamas reaguojančių dalelių koncentracijos sandauga su reakcijos greičio konstanta, tuomet chemisorbcijos greitį ploto vienetė galima išreikšti [37]:

$$v = k_{2t}\theta_{f.a.} - k_{2a}\theta_{ch.a.}^2 \quad (14)$$

$$k_{2t} = k_{2t}^0 e^{-\frac{E_{a2t}}{RT}}; k_{2a} = k_{2a}^0 e^{-\frac{E_{a2a}}{RT}} \quad (15)$$

čia  $E_{a2t}$  ir  $E_{a2a}$  – atitinkamos aktyvacijos energijos;  $\theta_{ch.a.}$  – chemiškai adsorbuotų vandenilio atomų koncentracija.



**7 pav.** Viendimensinės Lenardo-Džonsono potencialinės kreivės, nusakančios atominio vandenilio H ir molekulinio vandenilio H<sub>2</sub> sąveika su metalo paviršiumi (adaptuota iš [42, 43])

Dažniausiai būtent ši metalų hidrinimo stadija, chemisorbcija, literatūroje yra įvardijama kaip ribojančioji stadija [13, 44–46]. Jeigu cheminė adsorbcija yra ribojanti stadija, tuomet fizikinės adsorbcijos būdu adsorbuotų molekulių koncentracija gali būti išreikšta kaip funkcija nuo vandenilio dujų slėgio [37]:

$$\theta_{f.a.} = K_1(T)p \quad (16)$$

Tuomet chemiškai adsorbuotų vandenilio atomų koncentracija yra išreiškiama per dekompozicijos arba pusiausvirąjį slėgį  $p_{pl}$  (angl. *plateau pressure*). Lygtis (14) perrašoma sekančiai [37]:

$$v = k_2(p - p_{pl}); \quad k_2 = K_1 k_{2t} \quad (17)$$

Bendras reakcijos greitis yra proporcingas metalo miltelių paviršiaus plotui  $N \cdot A_s$  (čia  $N$  – dalelių skaičius;  $A_s$  – vienos dalelės paviršiaus plotas). Tuomet slėgio kitimo išraiška ir jos sprendinys [37]:

$$\dot{p}(t) = -\frac{NA_s k_2 RT}{2V} (p(t) - p_{pl}) \quad (18)$$

$$p(t) = (p_0 - p_{pl}) e^{-\frac{NA_s k_2 RT}{2V} t} + p_{pl} \quad (19)$$

Jeigu cheminė adsorbcija nėra ribojanti stadija, tuomet chemiškai adsorbuoti vandenilio atomai yra pusiausvyroje su dujų faze  $H_2 + 2 \square(ch. a.) \rightleftharpoons 2H(ch. a.)$  ir adsorbuotų vandenilio atomų koncentracija yra išreiškiama [37, 38]:

$$\frac{\theta_{ch.a.}^2}{p(1 - \theta_{ch.a.})^2} = K_2(T) \quad (20)$$

Chemiškai adsorbuoto vandenilio prasiskverbimas pro paviršių į pirmąjį sluoksnį po paviršiumi yra traktuojamas kaip vienetinis difuzinis šuolis. Šio šuolio aktyvacijos energija skiriasi nuo difuzijos į tūrį. Vandenilio difuzija gal vyksti tiek tarpmazgiais, tiek vakansijomis.

Reakcijos greitis ploto vienetu išreiškiamas [37]:

$$v = k_{3t}\theta_{ch.a.}c_{\square\beta}(r_0) - k_{3a}(1 - \theta_{ch.a.}) \quad (21)$$

čia  $c_{\square\beta}(r_0)$  – vakansijų koncentracija sluoksnyje po paviršiumi;  $k_{3t}$  ir  $k_{3a}$  – atitinkamai tiesioginės ir atgalinės reakcijos greičio konstanta.

Kuomet ši stadija yra ribojančioji, gaunama, kad [37]:

$$k_3 = k_{3t}\sqrt{K_2 p_{pl}} c_{\square\beta}(r_0) \quad (22)$$

$$\dot{p}(t) = -\frac{NA_s k_3 RT}{2V} \left( \frac{\sqrt{p(t)}}{\sqrt{p_{pl}}} - 1 \right) \quad (23)$$

Sekanti visuminės reakcijos stadija yra difuzija nuo sluoksnio po paviršiumi iki  $\alpha$ - $\beta$  ribos. Remiantis Fiko difuzijos dėsniais, vandenilio difuzijos srauto sferinėje dalelėje tankis išreiškiamas [37]:

$$j = bc \frac{\partial \mu}{\partial r} = \frac{b}{\gamma} RT \frac{\partial a}{\partial r} \quad (24)$$

čia  $b$  – judrumas;  $c$  – koncentracija;  $a = \gamma c$  – aktyvumas;  $\gamma$  – aktyvumo koeficientas;  $\mu = \mu_0 + RT \cdot \ln(a)$  – cheminis potencialas.

Suminis srautas  $I = 4\pi r^2 j$  intervale  $r_0 \geq r \geq r_\alpha$  [37]:

$$I \left( \frac{1}{r_\alpha} - \frac{1}{r_0} \right) = 4\pi D \left( c_{\square\beta}(r_0) - c_{\square\beta}(r_\alpha) \right) = 4\pi D \sqrt{K_3} \left( \frac{1}{\sqrt{p}} - \frac{1}{\sqrt{p_{pl}}} \right) \quad (25)$$

čia  $D$  – difuzijos koeficientas.

Kai ribojančioji stadija yra difuzija tūryje, gaunama išraiška [37]:

$$\dot{p}(t) = -\frac{3DV_m 2V \sqrt{K_3}}{n_{Me} RT r_0^2} \frac{\left( \frac{1}{\sqrt{p_{pl}}} - \frac{1}{\sqrt{p(t)}} \right)}{\left( \left( 1 - \frac{2V}{n_{Me} RT} (p_0 - p(t)) \right)^{-1/3} - 1 \right)} \quad (26)$$

čia  $V_m$  – metalo molinis tūris.

Galutinis reakcijos žingsnis yra naujo hidrido sudarymas metalo-hidrido sandūroje. Tiesioginės reakcijos greitis ploto vienetu yra pastovus ir mažėja didėjant hidrido sluoksniui (žr. 6 pav.) [37]:

$$v = 4\pi r_{\alpha}^2 \left( k_{5t} - k_{5a} c_{\square_{\beta}}(r_{\alpha}) \right) \quad (27)$$

Kai ši stadija yra ribojančioji, gaunama slėgio kitimo išraiška [37]:

$$\dot{p}(t) = -\frac{4\pi NRT k_5 r_0^2}{2V} \left( 1 - \frac{2V}{n_{Me} RTZ} (p_0 - p(t)) \right)^{2/3} \left( \frac{1}{\sqrt{p_{pl}}} - \frac{1}{\sqrt{p(t)}} \right) \quad (28)$$

Apibendrinant, reiktų atkreipti dėmesį, kad realiomis sąlygomis atliekant metalų hidrinimą atsiranda papildomi niuansai, kurie lemia bendrą hidrinimo kinetiką, kaip pvz., šilumos išsiskyrimas reakcijos metu, vandenilio dujų grynumas ir kt. Dėl hidrinimo metu vykstančių kompleksinių procesų ribojanti stadija gali kisti. Aptarus tarpinius žingsnius yra atkreipiamas dėmesys į metalo paviršių ir jo struktūrą, kurie turi lemiamą vaidmenį bendroje vandenilio absorbcijos kinetikoje. Didesnis defektų kiekis paviršiniame sluoksnyje ir didesnė paviršiaus energija gali lemti didesnės energijos adsorbcijos centrų susidarymą, dėl kurių hidrinimas tampa efektyvesnis. Tuo tarpu nešvarus, oksiduotas arba apnuodytas metalo paviršius gali tapti hidrinimo barjeru. Kitame poskyryje aptariami būdai metalų hidrinimo kinetikai gerinti.

### 1.5. Hidrinimo kinetikos gerinimo būdai

Medžiagos hidrinimo kinetikos elgesį kontroliuoja mechanizmai, kuriuos lemia specifinės medžiagos savybės. Pavyzdžiui, paviršiuje esantys nešvarumai arba oksidai bei hidroksidai daro neigiamą įtaką hidrinimo kinetikai. Tačiau manipuliuojant medžiagų savybėmis galima pagerinti hidrinimo kinetiką (tai vadinama bandinių aktyvacija). Yra išskiriami 4 bendri būdai kaip tai galima padaryti [13].

1. Įvedus kitų elementų bei katalizatorių gali būti suformuotas kietasis tirpalas, kompleksinis hidridas arba intermetalinis junginys, kurio paviršinės ir tūrinės savybės skiriasi nuo pirmtako. Pvz., dažnai deguonis pasyvuoja pirminį metalą, tačiau įvedus antrinį elementą gali atsirasti adsorbcijos ir disociacijos aktyviųjų centrų bei susidaryti kanalai, leidžiantys difunduoti vandenilio atomams. Tipinis pavyzdys yra įvedimas Ni į Mg suformuojant  $Mg_2Ni$ . Ni šiame lydinyje pagreitina vandenilio molekulės disociaciją. Mokslininkai šiuo metu ieško įvairių strategijų įvedant aktyviųjų elementų, kombinuojant kelis elementus bei kaitaliojant jų santykius [13, 45–48].
2. Sudarius glaudų kontaktą tarp skirtingų kristalinių fazių yra sustiprinamos difuzijos galimybės grūdelių ribomis [13, 24, 45–48].
3. Hidrinimo kinetiką gali pagerinti įtrūkimų susidarymas, kurį sąlygoja gardelės tūrio pokyčiai hidrinimo metu. Hidrinimo metu į kristalinę gardelę įsiterpia vandenilis ir keičia jos struktūrą, sudarydamas ryšius su metalo atomais. Atsiranda įtempiai, kurie ir sąlygoja gardelės kitimus ir įtrūkių susidarymą. Dėl šių įtrūkimų padidėja švarūs metaliniai paviršiaus plotai, kuriuose vyksta spartesnė vandenilio molekulių disociacija ir atomų difuzija į tūrį [13, 49].
4. Metalų hidridų kinetines savybes galima pagerinti padidinant medžiagos ir paviršiaus tūrio santykį. Tai ypač svarbu tokiems metalams ir jų lydiniams, kurių susiformavęs hidridas tampa



difuzijos barjeru tolimesniam hidrido formavimui (pvz.,  $MgH_2$ ). Tai galima padaryti sumažinant vidutinį dalelių dydį (formuojant nanodaleles ir nanodarinius) arba formuojant plonąsias dangas [13, 45–48, 50].

Toliau trumpai aptariami metodai, kurie yra taikomi metalų hidridų aktyvacijai ir hidrinimo kinetikai gerinti.

### 1.5.1. Katalizatorių ir priemaišų įterpimas. Lydinių sudarymas

Paprastai katalizatorių pridėjimas yra vienas iš efektyviausių ir lengviausiai naudojamų būdų pagerinti  $MgH_2$  vandenilio saugojimo savybes. Dažnai katalizatoriai parenkami taip, kad būtų pagreitinama lėčiausia hidrinimo stadija, t.y. ribojančioji stadija. Įterpiant į Mg ir Mg pagrindo lydinių paviršių, net ir ne didelį kiekį, bet gerai paskirstytų Pd dalelių yra ženkliai pagerinamos hidrinimo kinetinės savybės. Pd klasteriai paviršiuje sukelia „išsiliejimo“ (angl. *spill-over*) reiškinį: vandenilio molekulė Pd paviršiuje lengvai skyla į atomus, kurie savo ruožtu toliau migruoja į bazinę medžiagą – Mg, kuri nepasižymi lengva vandenilio chemisorbcija [51]. Tokiu efektu kaip Pd pasižymi ir Pt [52], Ru [52], Ni [53], Fe nanodalelės įterptos į grafeną [54]. [55] darbe naudojant ganėtinais trumpą reaktyvųjų rutulinį malimą (1 h) buvo paruošti bandiniai su kompozicija: 80 m. %  $MgH_2$ -15 m. % Ni-5 m. % aktyvuotos anglies ir 90 m. %  $MgH_2$ -5 m. % Ni-5 m. %. Nustatyta, kad abiejų priedų – Ni ir aktyvuotos anglies, gautos iš poliolefino vaško, poveikis teigiamai veikia hidrinimo kinetiką ir sąlygoja gana aukštą absorbcijos gebą. Vandenilio absorbcijos kinetika esant 573 K temperatūrai ir 1 MPa hidrinimo slėgiui sutrumpėjo apie 15 min. ir sugėrė iki 0,5 m. % daugiau vandenilio (5,5 m. %) lyginant su  $MgH_2$  be priedų (5,0 m. %).

Kaip katalizatoriai į  $MgH_2$  įterpiami ne tik elementai, bet ir oksidai, pvz.,  $Nb_2O_5$  [46, 56],  $Cr_2O_3$  [24, 46, 57],  $TiO_2$  [24, 46, 54, 57],  $SiO_2$  [46, 54],  $Fe_2O_3$  [46, 54],  $Fe_3O_4$  [24, 46, 57]. Įterpus oksidus į Mg ir Mg pagrindo lydinius yra suformuojami defektai, kurie sumažina hidrinimo energetinius barjerus ir palengvina vandenilio pernašą į medžiagos tūrį. Moksliniai tyrimai [56] parodė, kad net įterpiant mažą  $Nb_2O_5$  kiekį (0,05 mol %) į  $MgH_2$  yra žymiai pagerinama absorbcijos kinetika. Suformuoti bandiniai absorbavo 6 m. % vandenilio per 1 min., esant 300 °C ir 8,4 bar vandenilio slėgiui.

Katalizatorių taikymo trūkumai yra jų didelė kaina pvz., Pd, ir stabilumas. Kai kurie katalizatoriai (daugelis oksidinių katalizatorių) praranda savo efektyvumą ilgalaikėje perspektyvoje, nes po kelių absorbcijos-desorbcijos ciklų pasidaro neefektyvūs [54, 58]. Be to, kaip katalizatorius naudojant anglies junginius, kartais nepavyksta išvengti užteršimo anglies junginiuose esančiu deguonimi, todėl reikalingas papildomas žingsnis išvalant naudojamas medžiagas [4].

Vienas iš efektyviausių metodų norint sumažinti  $MgH_2$  hidrido difuzinį barjerą yra Mg pagrindo lydinių sudarymas. Susidarant Mg lydiniam gali pasikeisti ir atsirasti nauji sorbcijos keliai, dėl kurių pasikeičia ir kinetinės bei termodinaminės savybės. Įvairūs elementai yra naudojami formuoti Mg lydiniam, įskaitant retuosius žemių elementus, pereinamuosius metalus bei pagrindinių grupių elementus [4, 54, 57].

Kaip minėta į Mg įterpiama Ni priemaišų, kurios turi katalizinį poveikį. Dar labiau didinant įterpiamo Ni kiekį galima sudaryti  $Mg_2Ni$  lydinį, kuris yra vienas labiausiai nagrinėjamų Mg lydinių. Šiame projektiniame darbe taip pat yra naudojamas  $Mg_2Ni$  lydinys. Taip pat šalia  $Mg_2Ni$  lydinio galima paminėti ir kitus gerus pavyzdžius kaip  $Mg_2Si$  ir  $Mg_2Ca$  [57]. Hidrinant  $Mg_2Ni$  lydinį yra gaunamas naujas metalų hidridas –  $Mg_2NiH_4$  ( $Mg_2Ni + 2H_2 \rightleftharpoons Mg_2NiH_4$ ).  $Mg_2NiH_4$  pasižymi geresnėmis

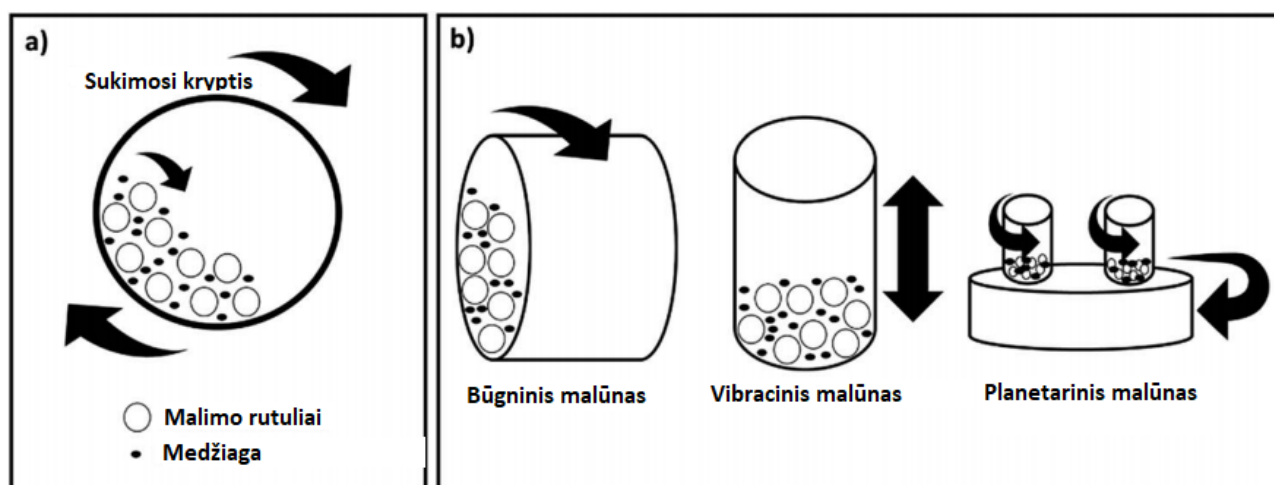
kinetinėmis savybėmis (lengvesnė vandenilio molekulių disociacija, hidridas mažiau riboja vandenilio atomų difuziją), absorbuoja ir desorbuoja vandenilį žemesnėje temperatūroje (formavimosi entalpija  $\approx 64$  kJ/mol) nei  $MgH_2$ , tačiau teoriškai vandenilio kaupimo talpa yra daugiau negu 2 kartus mažesnė, t.y. 3,6 m. %  $H_2$  [54, 57]  $Mg_2NiH_4$  turi dvi alotropines atmainas: 1) aukštatemperatūrinę su kubine struktūra ir 2) žematemperatūrinę su monokline struktūra, kuri dar išskiriama į tvarkingą (labiau tinkanti vandenilio saugojimui) ir defektuotą. Grįžtamasis virsmas iš žematemperatūrinės fazės į aukštatemperatūrinę fazę įvyksta esant  $T \approx 500$  K [3, 59]. Formuojant Mg-Ni lydinį stengiamasi išvengti  $MgNi_2$  fazės, nes ji nesudaro hidrido, bet sunaudoja dalį magnio ir tai neigiamai veikia vandenilio talpą [3, 45].

Kai kurie suformuoti Mg pagrindo lydiniai gali pasižymėti ir didesne formavimosi entalpija, pvz., nors  $Mg_2FeH_6$  (Mg ir Fe tiesiogiai nesudaro tarpmetalinio junginio, vandenilis veikia kaip rišamasis komponentas) gali sukaupti vandenilio daugiau negu  $Mg_2Ni$  lydinys, t.y. 5,5 m. % (tūrinis tankis vienas didžiausių –  $150$  kg/m<sup>3</sup>), bet formavimosi entalpija yra didesnė negu  $MgH_2$  ir gali siekti  $\approx 95$  kJ/mol [60]. Dėmesio verti rezultatai buvo pasiekti suformavus  $LaMg_{11}Ni + 200$  m. % Ni bandinį, kuris per 18 min. absorbavo 6,4 m. % vandenilio esant 593 K temperatūrai ir 3 MPa slėgiui [61].

Mg pagrindu sudaryti nauji lydiniai gali padėti veiksmingai sumažinti darbinę absorbcijos ir desorbcijos temperatūrą bei pagerinti kinetiką, tačiau sunkių metalų įvedimas dažniausiai lemia ženklų vandenilio talpos sumažėjimą.

### 1.5.2. Rutulinis malimas

Vienas iš populiariausių metodų naudojamų metalų hidridų sintezei ir jų aktyvacijai (hidrinimo gerinimui) yra rutulinis malimas (angl. *ball milling*). Metodas sulaukė didelio susidomėjimo todėl, kad yra technologiškai nesudėtingas bei yra lengvai modifikuojamas, įtraukiant papildomus fizikinius ir cheminius poveikius medžiagos apdirbimo metu (galimybės įvairiems naujiems eksperimentų keliams). Rutulinio malimo proceso metu apdorojamos medžiagos (dažniausiai tai kietos granulės) yra smulkinamos tam pritaikytame inde naudojant malimui skirtus rutulius. Rutulių skersmuo, priklausomai nuo poreikio, gali kisti milimetrų ir centimetrų riboje. Rutulinis malimas, kurio metu medžiaga yra malama, bet cheminiai kitimai nėra inicijuojami, dažniausiai yra vykdomas inertinėje, pvz., argono dujų, aplinkoje [62]. Rutulinio malimo principas ir malūnų tipai pateikti 8 pav.



8 pav. a) Scheminis rutulinio malūno vaizdas (horizontalus pjūvis); b) malūnų tipai [63]

Malimo siektinas rezultatas yra gauti miltelius, kurių dalelių dydis yra  $< 1 \mu\text{m}$ , nes mažesnės dalelės pasižymi didesniu paviršiaus ploto ir tūrio santykiu [62], o tai teigiamai veikia  $\text{MgH}_2$  absorbcijos kinetiką [64]. Be to, kad apdirbama kieta medžiaga yra smulkinama, taip pat dėl rutulių sukeliama mechaninio poveikio, struktūra yra modifikuojama: joje yra inicijuojami struktūriniai defektai ir įtempiai, sukuriama švarūs paviršiai, suardomi oksido bei hidroksido paviršiniai sluoksniai. Šie veiksniai gali padidinti paviršiaus aktyvumą ir pagerinti absorbcijos/desorbcijos kinetiką.  $\text{MgH}_2$  hidrido atveju teoriniai skaičiavimai numato, kad sumažinus dalelių dydį mažiau negu 10 nm yra suformuojami mažiau termodinamiškai stabilūs hidridai, dėl ko atitinkamai sumažėja ir desorbcijos temperatūra [65]. Toks efektas pasiekiamas ir ne tik sumažinus dalelės dydį, bet ir nanostruktūrizavus kristalinę dalelės struktūrą, kurioje kristalitai siekia  $< 10 \text{ nm}$  dydį [66]. Sumažinus kristalitų dydį ženkliai pagerėja absorbcijos kinetika [58, 67], o desorbcijos temperatūrą pavyksta sumažinti apie  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  [58, 68]. Dažnai po malimo yra gaunamos dalelės su amorfinėmis fazėmis ir norint sukelti dalelių relaksaciją į pirminę kristalinę struktūrą kartu yra naudojamas atkaitinimas, kuris dažnai teigiamai veikia suformuotų bandinių vandenilio talpos savybes [50, 58, 69, 70].

Vienas iš pagrindinių rutulinio malimo trūkumų atsiranda dėl to, kad procesas yra vykdomas daug energijos reikalaujančiuose įrenginiuose, kurie veikia ilgą laiką, dažnai šimtus valandų. Šalia didelio energijos suvartojimo atsiranda didelės prietaisų ir jų priežiūros išlaidos. Kitas svarbus trūkumas yra ganėtinai aukštas užteršimo lygis priemaisomis iš tiglio sienelių ir rutulių, kuris kartais siekia iki kelių procentų (didėja didėjant energijos intensyvumui). Užterštumo problemą sunku kontroliuoti ir tai gali būti netoleruotina daugeliui pramonės gaminių, o naudojant brangias medžiagas ne visada pavyksta išgauti siektiną pridėtinę vertę [62]. Vis tik  $\text{MgH}_2$  atveju aktyvavimas vien tik rutuliniu malimu sumažinant dalelių dydį ir sukuriant defektus nėra pakankamas, nes dažnu atveju tai neišsprendžia difuzijos per  $\text{MgH}_2$  barjerinį sluoksnį ilgalaikėje perspektyvoje [62, 71], o kai kuriais atvejais oksido ir hidroksido sluoksnis mažesnėms dalelėms gali susiformuoti santykinai storesnis [72]. Dalį šių problemų bandoma spręsti naudojant reaktyvų rutulinį malimą.

Populiariausia rutulinio malimo modifikacija yra reaktyvusis rutulinis malimas, kuriame yra naudojamos kelios medžiagos arba reaktyvių dujų aplinka (pvz., vandenilio). Tokio proceso metu šalia mechaninio medžiagų apdirbimo, vyksta ir cheminiai medžiagų kitimai. Unikalus reaktyviojo rutulinio malimo bruožas yra proceso metu daugybės reakcijos porų susidarymas, kurių daugėja mažėjant dalelių dydžiui, o jų reakcijos paviršius atsinaujina dėl pakartotinių dalelių deformacijų ir susilydimų. Taip pat dėl nuolatinių rutulio ir miltelių dalelių susidūrimų vyksta nuolatinis susidariusių produktų pašalinimas nuo reakcijos vietos. Tai gali būti efektyviai pritaikoma atliekant rutulinį malimą vandenilio atmosferoje, nes minėtų veiksnių visuma spartina difuzijos procesą, kuris dažnu atveju apsprendžia bendrą hidrinimo kinetikos greitį [45, 62]. Pvz., darbuose [53, 73] naudojant  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  lydinį su papildomu 6 m. % Ni pertekliumi (lydinys paruoštas inertinėje Ar atmosferoje norint sumažinti oksido/hidroksido formavimąsi) buvo palyginti 2 hidrinimo procesai: 1) dinaminis (hidrinant kartu vykdomas rutulinis malimas) ir 2) statiškas (rutulinis malimas hidrinimo metu nevykdomas). Šių tyrimų metu nustatyta, kad hidrinant dinaminėmis sąlygomis bendra hidrinimo kinetika pagerėja bei yra absorbuojamas didesnis kiekis vandenilio negu lyginant su statišku hidrinimu. Dinaminio hidrinimo metu ribojančioji stadija yra ne vandenilio difuzijos etapas, o hidrido formavimosi, nes švarūs paviršiai yra sudaromi greičiau negu susiformuoja hidridas.

Reaktyviojo rutulinio malimo metu gali vykti ir kietosios fazės cheminės reakcijos arba legiruojančios (kai įterpiamos priemaisos pasižyminčios kataliziniu efektu) reakcijos. Maišant kelis metalus ir atliekant mechaninį (šaltąjį) lydymą gali būti gaunamos sudėtingos metalų sistemos [49]:

atomų atžvilgiu kvazihomogeniniai lydiniai, viršijantys fazių diagramose numatytas tirpumo ribas, daug amorfinių fazių turintys lydiniai, nestechiometriniai intermetaliniai junginiai, skirtingos mikrostruktūros ir sudėties kompozitai.

Kaip minėta  $MgH_2$  difuzinio barjero problema yra išsprendžiama sudarant Mg pagrindo lydinius, kurių vienas populiariausių yra  $Mg_2Ni$ . Moksliniame tyrime [51] rutulinio malimo būdu buvo suformuotas  $Mg_2Ni$  lydinys ir įvertintas proceso efektyvumas naudojant skirtingus rutulio ir miltelių masės santykius. Nustatyta, kad didesnis santykis didina malimo efektyvumą ir malimo laiką galima sumažinti nuo 25 iki 4 valandų, tačiau ženkliai nukenčia vandenilio absorbcijos savybės. Lydinio hidrinimas buvo atliekamas esant 300 °C temperatūroje, 9 bar  $H_2$  slėgyje ir jo metu buvo sugerta 2,2 m. %  $H_2$  per 10 min. O įterpiant 1 mol. % Pd, sugeriamo  $H_2$  kiekis padidėjo iki 3,0 m. %. Kitame darbe [74] buvo suformuoti bandiniai į  $MgH_2$  įterpiant 5 m. % grafito arba anglies nanovamzdelių ir atliekant rutulinį malimą vandenilio atmosferoje 48 h. Gauti milteliai per 20 min. sugeria iki 6,2 m. % vandenilio esant 300 °C temperatūrai bei 12 bar  $H_2$  slėgiui. Be to nustatyta, kad anglies junginiai gali sustabdyti suformuotų mažų  $MgH_2$  dalelių agregacija [75].

Reaktyviojo rutulinio malimo metodu aktyvuojant ir legiruoiant  $MgH_2$  išradingais būdais yra apeinami tam tikri metodo trūkumai. Siekiant sumažinti rutulių sąlygojamą užteršimą, vieno eksperimento [76] metu  $MgH_2$  buvo legiruojamas Ni rutulinio malimo metu naudojant Ni rutulius. Eksperimento metu buvo sumažinta pašalinio užteršimo tikimybė ir buvo gauta mikroskopiniu atžvilgiu vienodesne bandinio kompozicija, nes Ni iš rutulių buvo įterpiamas palaipsniui. Formuojant priemaišas iš granuliuotų dažnai yra gaunamos mikroskopinės sritys, kuriose Ni visai nėra arba susidaro ištisas Ni sluoksnis, nes kontakto vietoje gali pakilti temperatūra iki metalų lydymosi.

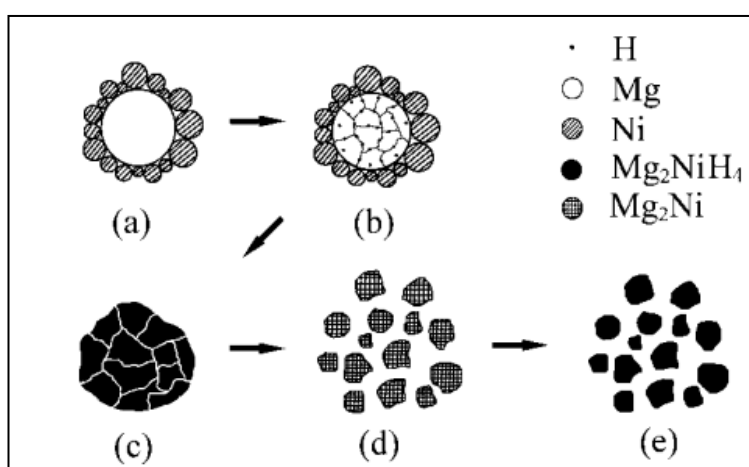
Apibendrinant rutulinis malimas yra sudėtingas procesas, kurio gaunamą rezultatą galima manipuluoti parenkant tokius technologinius parametrus kaip: malimo tiglio ir rutulių tipas, malimo greitis, rutulių ir miltelių masės santykis, malimo dujų aplinka, slėgis ir temperatūra bei proceso valdymo medžiagos slopinančios dalelių agregaciją. Naudojant reaktyvų rutulinį malimą, šalia įprastinio rutulinio malimo trūkumų atsiranda ir kiti. Sudarant lydinius arba įterpiant priemaišas yra sudėtinga preciziškai kontroliuoti procesą bei suformuoti miltelius su tolygia kompozicija. Nors procesas gali vykti kambario temperatūroje, tačiau susidūrimų metu lokali temperatūra siekia metalų lydymosi temperatūrą [62]. O tai dėl nepakankamo įrenginio arba naudojamų dujų švarumo gali sudaryti sąlygas nepageidautinoms pašalinėms reakcijoms įvykti, nešvarumams susidaryti [45, 77].

### 1.5.3. Kiti metodai

Dar vienas būdas aktyvuoti metalų hidridus yra vandenilio absorbcijos-desorbcijos ciklavimas aukštame slėgyje ir temperatūroje. Dėl absorbcijos-desorbcijos ir temperatūros ciklavimo yra deformuojami paviršiai ir kinta medžiagos morfologija, atsiranda įvairaus dydžio sutrūkinėjimai bei sumažėja dalelių dydis, nes vyksta gardelės išsiplėtimai-susitraukimai sukelti vidinius įtempus medžiagoje. Dažnai po ciklavimo yra atliekamas atkaitinimas, kad būtų pasiekama galutinė bandinio transformacija. Be to aukštoje temperatūroje yra papildomai aktyvuojamas paviršius nuvalant nuo jo susiformavusius oksidus. Šis aktyvacijos procesas gali atrodyti sekančiai [70]: iš pradžių aktyvuojamiems bandiniams yra atliekami keli atkaitinimo ciklai iki 400 °C temperatūros vakuume ir vandenilio atmosferoje; po ciklavimo bandiniai keletą valandų yra atkaitinami 400 °C

temperatūroje vakuume. Šis metodas turi pranašumų lyginant su rutuliniu malimu, nes yra išvengiama užteršimo priemaisomis iš tiglio sienelių ir rutulių.

Vertinant  $Mg_2Ni$  aktyvavimo cikluojant įtaką galima atsižvelgti į  $Mg_2Ni$  ir  $Mg_2NiH_4$  gardelių tūrius.  $Mg_2Ni$  glaudžiai supakuotos heksagoninės hcp (angl. *hexagonal close packed*) ir  $Mg_2NiH_4$  centruotojo paviršiaus kubinės fcc (angl. *face centered cubic*) gardelių tūriai atitinkamai yra  $311 \text{ \AA}^3$  ir  $278 \text{ \AA}^3$  [51, 78]. Virsmo metu įvyksta 11 % tūrio pokytis, kurį lydi paviršiaus sutrūkinėjimas ir mažesnių dalelių susiformavimas dėl kurių atsiranda nauji švarūs paviršiai darantys teigiamą įtaką reakcijai su vandeniliu (žr. 9 pav., iliustruojantį vykstantį procesą). Darbe [51] buvo atliekamas rutulinio malimo būdu suformuoto  $Mg_2Ni$  lydinio vandenilio absorbcijos-desorbcijos ciklavimas. Pastebėta, kad po 12 ciklų sugeriamo vandenilio talpa padidėjo nuo 2,2 m. % iki 3,3 m. %. Tuo tarpu darbe [79] atlikus 100 ciklų Mg lydinio su 20 m. % Ce, vandenilio talpa padidėjo nuo 5,7 m. % iki 6,1 m. %. Tai aiškinama tuo, kad dalelių dydis sumažėja ir daugiau  $CeH_{2,73}$  (efektyvus Mg hidrinimo katalizatorius) yra lokalizuota Mg paviršiuje.



**9 pav.** Modelis iliustruojantis  $Mg_2Ni$  aktyvacija panaudojant absorbcijos-desorbcijos ciklavimą [80]: (a) iš pradžių Mg legiruojamas Ni; (b) atliekamas kaitinimas ir yra stebimas pirminis dalelės sutrūkinėjimas sąlygojamas terminio plėtimosi; (c) dalelė patalpinama į vandenilio atmosferą, formuojamas  $Mg_2NiH_4$  hidridas ir dėl gardelių pokyčio vyksta dalelės sutrūkinėjimas; (d) vandenilio desorbcija sutrūkinėjimą sustiprina, dalelė skyla suformuodama mažesnes  $Mg_2Ni$  lydinio daleles; (e) sekančio hidrinimo metu suformuojamos mažos  $Mg_2NiH_4$  dalelės

Aktyvacijos cikluojant pagrindiniai minusai – tai didelės energijos, laiko ir vandenilio dujų sąnaudos. Jeigu naudojamos ne itin švarios medžiagos arba vandenilis, atsiranda užteršimo tikimybė, dėl kurio metalų hidridų vandenilio talpa gali sumažėti.

Iki šiol minėti metodai buvo labiau priskiriami „iš viršaus į apačią“ (angl. *top-down*) metodologijoms, kurių metu nano- ir mikrometrinių matmenų dalelės bei jų struktūros yra pasiekiamos didesnius medžiagų darinius trupinant, ardant, sumalant. Kitas požiūris yra formuoti ir sintetinti medžiagas „iš apačios į viršų“ (angl. *bottom-up*). Toks požiūris leidžia preciziškai kontroliuoti sintezės procesą [81]. Vienos iš tokių metodologijų yra įvairios vakuuminės garinimo technologijos: fizikinis garų nusodinimas, cheminis garų nusodinimas, magnetroninis medžiagų dulkinimas. Naudojant šias technologijas yra formuojamos plonosios dangos (vadinamos 2D medžiagos, nanodangos), kuriose pasiekiamas aukštas medžiagų grynumas, suformuojamos termodinamiškai metastabilios fazės, o proceso metu suteikiamos kontrolės galimybės: sudėties keitimas proceso eigoje, įvairių medžiagų sluoksnių sudarymas, kristališkumo manipuliavimas [82, 83].

Šios technologijos yra pritaikomos ir plonasluoksnių hidridų sintezėje. Plonasluoksniai metalų hidridai pasižymi dideliu paviršiaus plotu, geromis kinetinėmis savybėmis, siekiant išvengti hidrido apsinuodijimo deguonimi, galima užnešti apsauginėmis savybėmis pasižyminčia dangą, o plonasluoksnių hidridų aktyvacija įmanoma atlikti ant paviršiaus suformuojant katalizinių savybių ploną sluoksnį arba klasterius [57]. Tyrime naudojant radijo dažnio dulkiniamą ant stiklo padėkliuko buvo suformuotos Mg dangos su Pd sluoksniu (dangų storis iki 300 nm). Suformuotos dangos absorbavo iki 6,6 m. % vandenilio esant 373 K temperatūrai ir 0,2 MPa slėgiui. Kitų mokslininkų atliktame tyrime [84] buvo sukurtos nanostruktūrizuotos Mg plėvelės, kurių storis siekė 2 μm. Šios dangos buvo suhidrintos suformuojant MgH<sub>2</sub> per 15 min, 400 K temperatūroje, taikant didelio srauto plazminę vandenilio jonų implantaciją.

Pagrindinis vakuuminių technologijų trūkumas yra lėtas sintezės proceso greitis.

Šiame darbe magnio-nikelio lydinio miltelių – Mg<sub>2</sub>Ni paviršiaus aktyvacijai buvo panaudotos plazminės technologijos. Mg<sub>2</sub>Ni aktyvacija vyko vandenilio plazmoje naudojant vakuuminę sistemą, kuri gali būti naudojama ir vakuuminio garinimo eksperimentams. Kitame poskyryje yra pristatomi plazmos ir kietųjų kūnų paviršių sąveikos pagrindiniai dėsningumai bei darbe taikytas paviršiaus aktyvacijos vandenilio plazmoje metodas. Atlikto paviršiaus aktyvacijos proceso schema ir parametrai pateikti poskyryje „2.2. Aktyvacijos eksperimentų eiga ir parametrai“.

## 1.6. Plazma. Plazmos ir kietųjų kūnų paviršių sąveikos pagrindiniai dėsningumai

Plazma – tai įkrautų dalelių (elektronų, teigiamų ir neigiamų jonų) ir neutralių dalelių (normaliose ir sužadintose būsenose) mišinys. Ji sugeneruojama suteikiant pakankamą energiją dujoms, kad jose įvyktų dalinė arba pilna atomų (arba molekulių) jonizacija. Plazma yra skirstoma į aukštatemperatūrinę ir žematemperatūrinę plazmas [85].

Aukštatemperatūrinėje plazmoje (dar vadinama izotermine plazma) elektronų temperatūra yra apytiksliai lygi jonų ir neutralių dalelių temperatūrai. Ji būdinga aukštesniuose slėgiuose ir esant didelėms dalelių energijoms. Dalelių temperatūra susivienodina dėl dažnesnių dalelių susidūrimų. Ši plazma būdinga lankiniam išlydžiui ir termobranduolinėje sintezėje, plazmos temperatūra gali būti nuo 10<sup>3</sup> iki 10<sup>8</sup> K [85].

Žematemperatūrinės (neizoterminės) plazmos temperatūra nėra apibūdinama vienareikšmiškai, nes šioje plazmoje elektronų temperatūra yra žymiai didesnė negu jonų ir neutralių dalelių. Tai yra pagrindinė žematemperatūrinės plazmos savybė ir daugybės taikymų pagrindas. Ši plazma būdinga žemuose slėgiuose ir jai būdingas mažas jonizacijos laipsnis. Elektronų energija yra didesnė nei sunkiųjų dalelių dėl jų didelio laisvojo lėkio ir retų susidūrimų. Rusenančio išlydžio plazma yra priskiriama žematemperatūrinei plazmai [85].

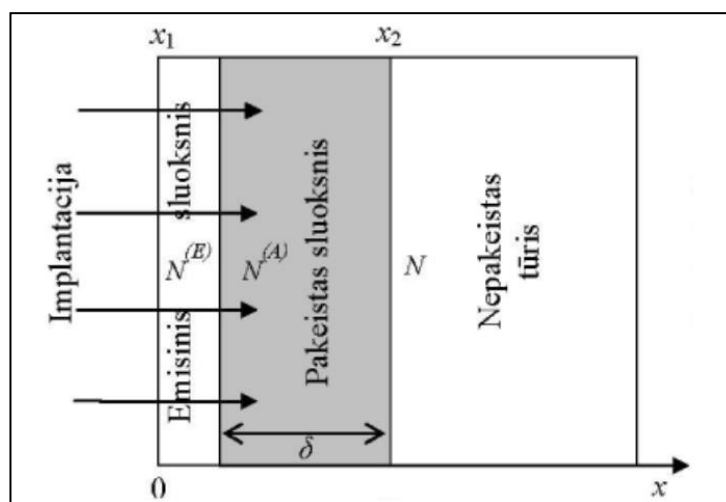
Žematemperatūrinės plazmos taikymų galimybės [85]:

- Dangų nusodinimas, kurio privalumas, lyginant pvz., su cheminių garų nusodinimu (angl. *chemical vapour deposition* (CVD)) yra tai, kad nereikalingos aukštos temperatūros molekulių skaidymui;
- Plazminis ėsdinimas, kurio privalumas, kad galima atlikti anizotropinį ėsdinimą;



Su plazma sąveikaujančiame bandinyje galima išskirti 3 sritis (žr. 11 pav.) [40]:

- Emisinis sluoksnis, kuriame plazmos dalelės tiesiogiai sąveikauja su medžiaga. Šio sluoksnio storis yra 1–2 atominiai monosluoksniai;
- Pakeistasis sluoksnis (angl. *altered layer*), kuriame dėl plazmos sukeltos spinduliuotės kinta medžiagos sudėtis, struktūra ir savybės. Šio sluoksnio storis yra apytiksliai lygus vidutiniam jonų įsiskverbimo gyliui, tad jis priklauso nuo spinduliuotės galios ir gali kisti  $10^{-9}$ – $10^{-3}$  m ribose. Tai galima kontroliuoti reguliuojant plazmos darbinis parametrus;
- Nepakeistasis tūris.

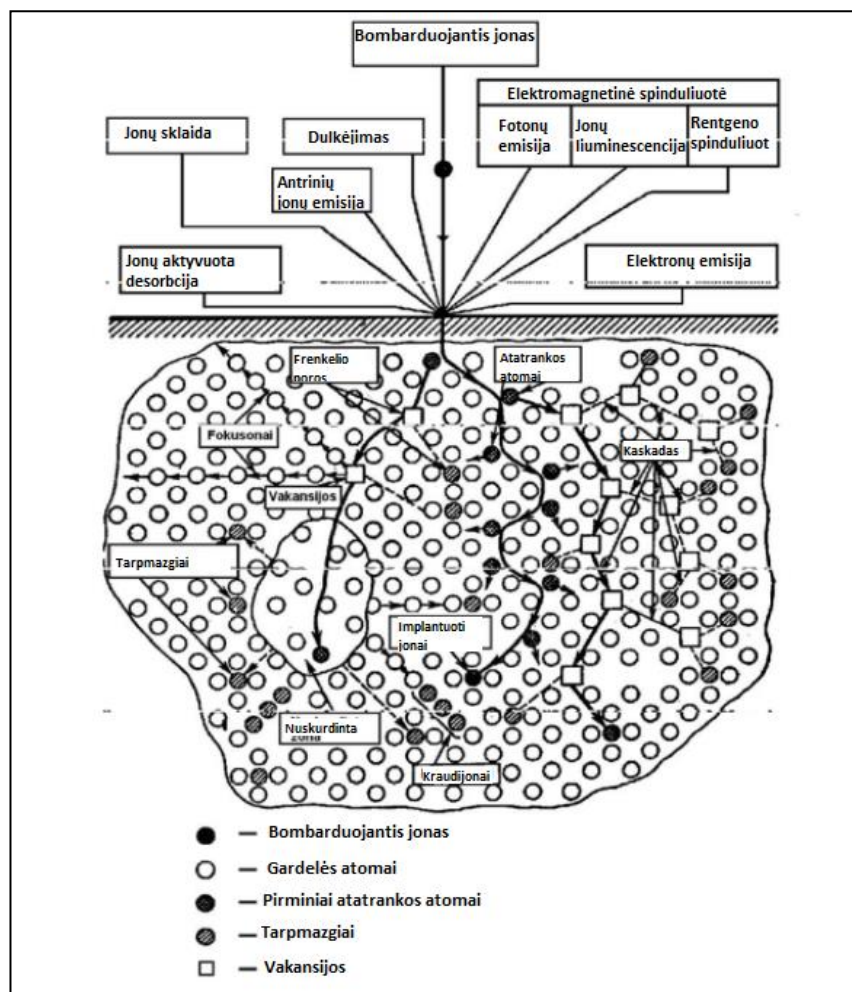


11 pav. Su plazma sąveikaujančio bandinio sritis [40]

Dalelės esančios plazmoje sąveikauja su medžiaga, kurios metu jos praranda dalį arba visą savo energiją. Dėl to gali susidaryti įvairūs fizikiniai ir cheminiai procesai. Šiuos procesus galima suskirstyti į emisinius procesus (vykstančius virš paviršiaus, vakuume) ir procesus, vykstančius po paviršiumi (gilesniuose sluoksniuose) [89, 90].

Procesai vykstantys virš paviršiaus yra susiję su įvairių dalelių: fotonų, elektronų, jonų, neutralių atomų emisija, kurią sukelia paviršių pasiekiančios neutralios ir įkrautos vandenilio molekulės bei atomai iš plazmos. Šios dalelės su kietojo kūno paviršiumi gali sąveikauti tamptariai (galioja mechaninės energijos tvermės dėsnis) arba netamptariai (galioja bendrasis energijos tvermės dėsnis). Netamptariosios sąveikos metu yra keičiama atomų vidinė energija (sužadinama jų elektroninė struktūra arba yra jonizuojami). Netamptari sąveika sukelia elektronų emisiją, jonų aktyvuotą medžiagos atomų desorbciją, lakių cheminių junginių susidarymą, metalo oksido redukciją, dalelių adsorbciją paviršiuje ir elektromagnetinę spinduliuotę. Šios sąveikos metu bombarduojančių jonų mechaninė energija virsta kitos rūšies energija, todėl vyksta medžiagos kaitinimas, atomų sužadinimas, jonizacija ir kiti procesai. Tamptrios sąveikos metu vyksta antrinių jonų emisija, medžiagos atomų dulkėjimas, bombarduojančių dalelių sklaida, t. y. vyksta atomų relokacija ir medžiagos restruktūrizacija paviršiniame sluoksnyje, kurio storis dažnai sutampa su dalelių prasiskverbimo gyliu medžiagoje [40, 90].



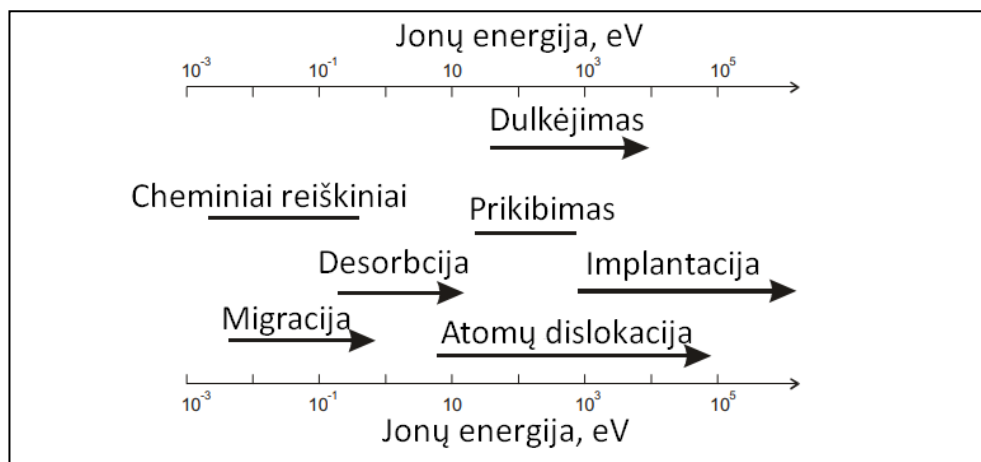


**12 pav.** Pagrindiniai pirminiai procesai, vykstantys kietuosiuose kūnuose bombarduojant jonais [90]

Pagrindiniai procesai, kurie sąlygoja medžiagos paviršinės elementinės sudėties kitimą yra šie: heterogeninės cheminės reakcijos, adsorbcija, desorbcija, balistinis atomų išmušimas ir difuzija. Adsorbcijos ir desorbcijos procesai keičia emisinio sluoksnio elementinę sudėtį. Heterogeninių reakcijų produktai kaupiasi ant paviršiaus arba sudaro lakius junginius, kurie palieka medžiagos paviršių (vyksta cheminis valymas) ir taip pat keičia paviršinę elementinę sudėtį. Dalis atomų, palikusių medžiagą, gali grįžti atgal, t. y. vyksta resorbcija. Labai svarbus paviršinis reiškinys yra paviršinė atomų aktyvacija. Aktyvuoti atomai – tai atomai, kurie dėl plazmos sukeltos sąveikos su dalelėmis arba spinduliuote keičia vidinę savo energiją, t. y. yra sužadunami arba jonizuojami. Šių atomų vidinė elektroninė struktūra yra pakitusi lyginant su normalios būsenos atomais [40, 88].

Pakankamos energijos dalelė gali prasiskverbti į medžiagą gana giliai – įvyksta implantacija. Atomas arba jonas savo kelyje perduoda impulsą gardelės mazguose esantiems atomams ir išmuša juos iš savo padėčių. Tuomet lieka tuščios mazgų vietos – vakansijos, o išmušti atomai patenka į tarpmazgius. Taip susidaro taškiniai (vienmačiai) defektai. Jei smūgio metu dalelė perduoda didelį impulsą medžiagos atomui, sukuriama vadinamasis atatrunkos atomas, kuris gali įgyti pakankamai energijos ir dalyvauti smūgiuose su kitais medžiagos atomais taip sukurdamas antrinius bei aukštesnės eilės atatrunkos atomus. Susidaro atatrunkos atomų kaskadas, kuris suardo buvusią medžiagos struktūrą. Šis procesas vadinamas kaskadiniu maišymu. Dėl jo susidaro nuskurdinta zona, kurioje medžiagos tankis skiriasi nuo aplinkinių zonų [90].

Pakeistųjų savybių sluoksnio atsiradimas bei implantacija neišvengiamai sukelia relaksacinius procesus – difuziją ir segregaciją, kurie stengiasi atkurti buvusią medžiagos struktūrą. Relaksaciniai procesai yra antriniai procesai, kurių trukmė žymiai ilgesnė nei pirminių procesų, jų greitis priklauso nuo defektų tipo bei kiekio [90]. Slenkstinė energija, kurią turi įgyti atomas, kad būtų išmuštas iš savo gardelės mazge esančios padėties, yra intervale 20–50 eV, tai energija reikalinga defektams (tarpmazgiams ir vakansijoms) susidaryti. Skirtingų energijų paviršių bombarduojančių jonų sukelti procesai pavaizduoti 13 pav.



**13 pav.** Skirtingos energijos jonų spinduliuotės sukeltų dominuojančių procesų scheminė iliustracija [91]

Dėl pakitusiame sluoksnyje susidariusių koncentracijos gradientų pradeda vykti difuzijos procesai (pirmasis ir antrasis Fiko dėsniai, žr. lygtis (29) ir (30)), o dėl pasikeitusio paviršiaus įtempimo prasideda segregacijos procesai (relaksaciniai procesai) [90].

$$\vec{J}_i = -D_i \nabla C_i \quad (29)$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \nabla^2 C_i \quad (30)$$

čia  $J_i$  –  $i$ -tosios medžiagos kiekio srauto tankis,  $D$  – difuzijos koeficientas,  $C_i$  –  $i$ -tosios medžiagos koncentracija,  $t$  – laikas.

Paviršinis pakitęs sluoksnis – tai visas paviršinis sluoksnis, kuris sąveikos metu keičia savo sudėtį ir struktūrą dėl inicijuotų tampriųjų ir netampriųjų procesų, joninės implantacijos, kaskadinio atomų maišymosi ir difuzijos. Šis sluoksnis skiriasi nuo medžiagos tūrio struktūra, elementine sudėtimi ir kitomis savybėmis [40]. Šiame darbe vadinamas miltelių paviršiaus aktyvacijos vandenilio dujų plazmoje procesas ir yra šio pakitusio sluoksnio formavimas miltelių paviršiuje.

Paviršinio sluoksnio storis (aktyvuojamas miltelių paviršiaus gylis) gali būti įvertinamas pagal implantuotų vandenilio atomų arba jonų pasiskirstymo gylį medžiagoje. Skverbiantis dalelei į medžiagą, jo energijos kitimas mažame kelyje  $R$ , atsižvelgiant į branduolinius ir elektroninius energijos nuostolius, galima išreikšti taip [90]:

$$\frac{dE}{dR} = N(S_N(E) + S_E(E)) \quad (31)$$

čia  $N$  – medžiagos atomų koncentracija,  $S_N$  ir  $S_E$  – atitinkamai branduolinio ir elektroninio stabdymo gebos (arba branduoliniai ir elektroniniai nuostoliai).

Iš (31) lygties randamas labai svarbus parametras – jonų ir atomų prasiskverbimo gylis [90]:

$$R(E) = \int_0^E \frac{dE}{N(S_N(E) + S_E(E))} \quad (32)$$

Implantuotų jonų medžiagoje pasiskirstymas yra statistinis, todėl jis gali būti aprašomas Gauso pasiskirstymu. Gauso pasiskirstymo atveju jį nusako du parametrai – prasiskverbimo gylis  $R_p$  ir standartinis nuokrypis  $\Delta R_p$  [90]:

$$N(x) = \frac{N_D}{\Delta R_p \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \left( \frac{x-R_p}{\Delta R_p} \right)^2} \quad (33)$$

čia  $N_D$  – implantuoto vandenilio dozė, kuri apibrėžiama taip:  $N_D = \int_0^{+\infty} N(x) dx$ .

Maksimalus implantuotų vandenilio jonų kiekis gali šimtus kartų viršyti medžiagos atomų koncentraciją ir tai yra ženkliai didesnės vandenilio koncentracijos negu tos, kurios yra pasiekiamos pusiausvyraisiais hidrinimo metodais. Implantuotų vandenilio jonų ir aktyvacijos poveikio gylis modifikuojamos medžiagos paviršiuje yra kontroliuojamas parenkant jonų energiją. Implantacijos gylis didelių energijų srityje siekia apie 100 nm [42].

Aktyvacija vandenilio dujų plazmoje yra universalus vienos stadijos procesas. Juo gali būti aktyvuojami įvairios formos paviršiai. Plazminis aktyvavimas atliekamas vakuuminėse sistemose ir tai leidžia plonasluoksnių dangų formavimo atveju, nepernešant bandinio, atlikti jo aktyvaciją ir hidrinimą. Esant poreikiui aktyvacija plazmoje gali būti kombinuojama su kitais metodais, atliekant plazminį aktyvavimą kaip pirminį arba papildomą kompleksinės aktyvacijos žingsnį. Apibendrinant, galima teigti, kad aktyvavimas plazmoje yra tiesioginis, lyginant su kitais metodais greitas ir lengvai realizuojamas procesas.

## 1.7. Literatūros apžvalgos apibendrinimas

Literatūros apžvalgoje pristatomos vandenilio energetikos prognozės ir vandenilio saugojimo galimybės metalų hidriduose. Skaitytojas supažindinamas su metalų hidridų formavimo mechanizmu, kinetikos pagrindais ir dažniausiai taikomais hidrinimo kinetikos gerinimo metodais. Detaliau pristatomi sąveikos tarp plazmos dalelių ir kietųjų kūnų paviršiaus reiškiniai, kadangi modifikacijos (aktyvacijos) dujų plazmoje procesas yra taikomas ir šiame darbe.

Aktyvacijos plazmoje procesas yra universalus tuo, kad gali būti modifikuojami įvairios formos paviršiai ir sunkiai prieinamos vietos. Be to, aktyvacija plazmoje suteikia galimybę kontroliuoti poveikio gylį pasirenkant technologinius plazmos parametrus, tokius kaip dujų slėgis, plazmos galia, atstumas nuo plazmos šaltinio iki bandinio. Todėl parinkus tinkamus parametrus, galima sukurti efektyvią ir atkartojamą technologiją. Aktyvacijos plazmoje procesas buvo sėkmingai panaudotas ir aliuminio miltelių, naudojamų vandenilio gamybai reakcijos su vandeniu metu, aktyvacijai [92].

Mokslinėje literatūroje nėra pakankamai atlikta tyrimų ir pateikta rezultatų susijusių su metalų hidridų paviršiaus aktyvacija plazmoje. Todėl norint praplėsti mokslinę informaciją metalų hidridų srityje, šiame darbe buvo išsikeltas tikslas – sukurti ir ištirti aktyvacijos vandenilio dujų plazmoje metodu suformuotus pakeistų savybių paviršinius magnio-nikelio lydinio sluoksnius ir nustatyti jų įtaką bendrai hidrinimo kinetikai.

Kitame skyriuje yra pristatoma eksperimentinių tyrimų eiga, aktyvacijos proceso parametrai ir naudoti analizės metodai aktyvacijos poveikiui ir jo įtakos hidrinimo kinetikai tirti.

## 2. Eksperimentinė dalis

Eksperimentiniai tyrimai atlikti Lietuvos energetikos instituto (LEI) Vandenilio energetikos technologijų centre (VETC). Vandenilio dujų plazmoje atlikto aktyvacijos proceso eiga, parametrai ir naudota techninė įranga aprašyta 2.1. ir 2.2. poskyriuose. Šiame darbe bandinių morfologijos tyrimai atlikti naudojant skenuojančią elektronų mikroskopiją. Elementinės sudėties tyrimams naudota energijos dispersijos spektrometrija. Kristalografinės struktūros tyrimai atlikti panaudojant rentgeno spindulių difrakciją. Paviršiaus elementinės sudėties ir cheminių ryšių matavimai atlikti su rentgeno spindulių fotoelektronine spektroskopija. Drėkinimo kampo matavimais įvertintas bandinių paviršiaus energijos pokytis. Šie analizės metodai ir naudota aparatūra aprašomi sekančiuose skyreliuose.

### 2.1. Aktyvacijos proceso aparatūra ir darbinė schema

Šiame projektiniame darbe  $Mg_2Ni$  miltelių paviršiaus aktyvacijos procesas atliktas naudojant aukšto vakuumo magnetroninio garinimo sistemą *Kurt J. Lesker PVD 75* (žr. 14 pav.). Ši įranga yra universali ir gali būti naudojama tiek įvairių medžiagų fizikiniam garinimui (plonųjų dangų formavimui), tiek modifikacijos plazmoje procesams.

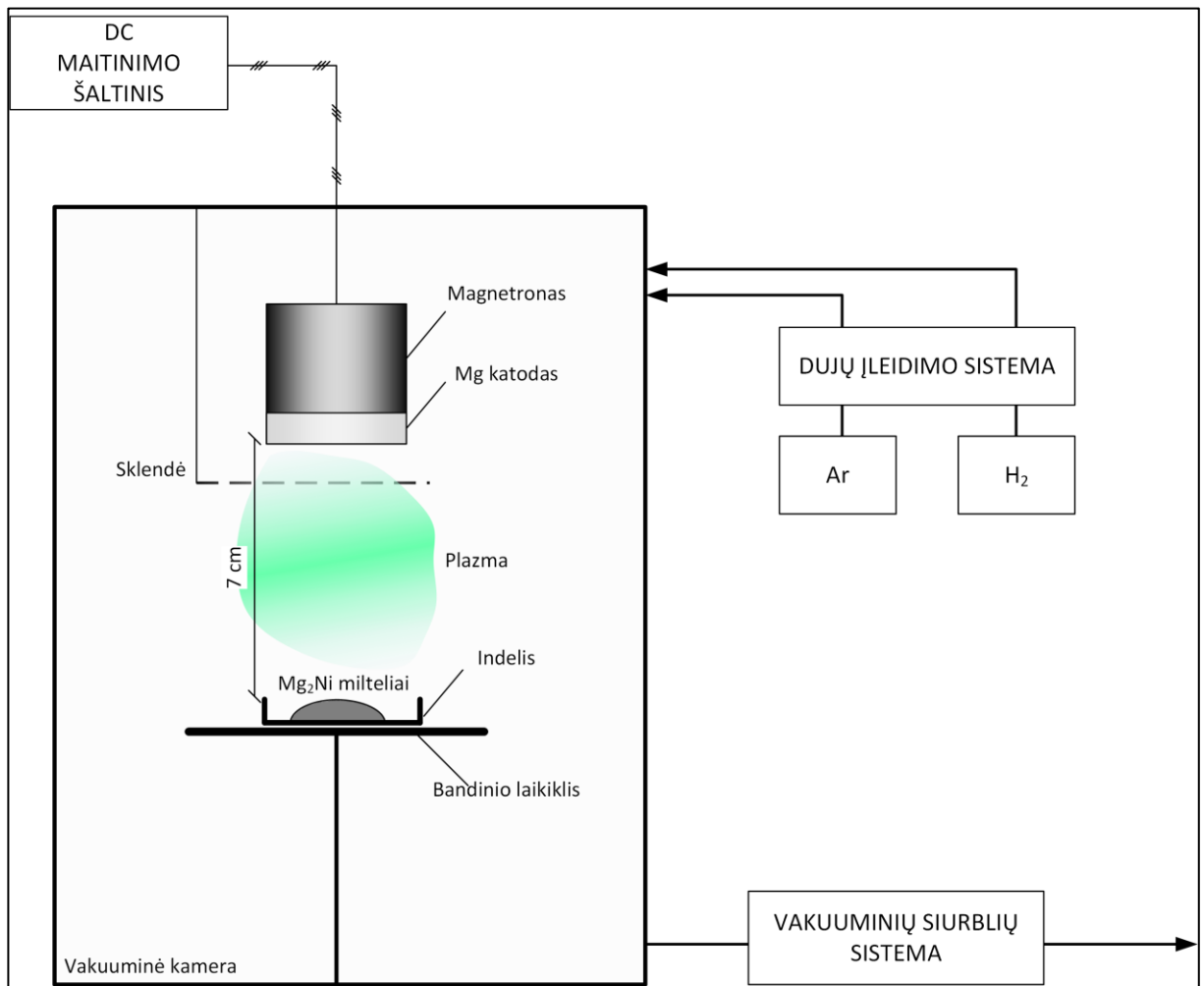


**14 pav.** Magnetroninio garinimo sistema *Kurt J. Lesker PVD 75*

Pagrindinės vakuuminės sistemos galimybės:

- užtikrinti aukštą, švarų vakuumą (iki  $10^{-8}$  mbar), kuris yra pasiekiamas dviejų pakopų vakuuminių siurblių sistema: rotacinis ir kriogeninis siurbliai (siurbimo greitis iki 1500 L/s);

- preciziškai valdyti dujų tiekimą. Tam yra skirta pilnai integruota, kompiuteriu valdoma dujų įleidimo sistema (du atskiri masių srauto kontroleriai (angl. *Mass Flow Controller* (MFC)), leidžianti užprogramuoti oro įleidimą ir siurbimą;
- instaliuoti iki trijų 7,62 cm skersmens, reguliuojamo aukščio, vandeniu aušinamų magnetronų su keičiamais taikiniais (katodais). Magnetronai gali būti montuojami viršuje arba apačioje;
- pasirinkti maitinimo šaltinius: nuolatinės srovės, nuolatinės srovės impulsinį ir radijo dažnio;
- naudoti didelio ploto, 30 cm skersmens, ir šiluminės talpos bandinių laikiklį;
- keisti bandinio temperatūrą. Tam naudojama kaitinimo sistema, kuri kaitina galinę bandinio pusę ir leidžia matuoti bei kontroliuoti bandinio temperatūrą iki 300 °C.



**15 pav.** Mg<sub>2</sub>Ni miltelių paviršiaus aktyvacijos vandenilio plazmoje principinė schema

Mg<sub>2</sub>Ni miltelių paviršiaus aktyvacijos vandenilio plazmoje principinė schema pateikta **15 pav.** Pagrindiniai sistemos komponentai:

- dujų įleidimo valdymo sistema. Naudojamos argono (Ar) ir vandenilio dujos, vandenilio dujų grynumas 99,999 %;
- vakuuminių siurbių sistema: nuosekliai sujungti rotacinis ir kriogeninis siurbliai;
- DC maitinimo šaltinis;
- bandinio laikiklis ant kurio padedamas indelis su jame subertais milteliais;

- magnetronas su Mg taikiniu (katodu). Naudotas taikiny – Mg 99,95 % grynumo iš *Kurt J. Lesker*;
- valdoma sklendė, kuria izoliuojami milteliai nuo magnetrono, kuomet yra atliekamas taikinio (katodo) valymas Ar plazmoje.

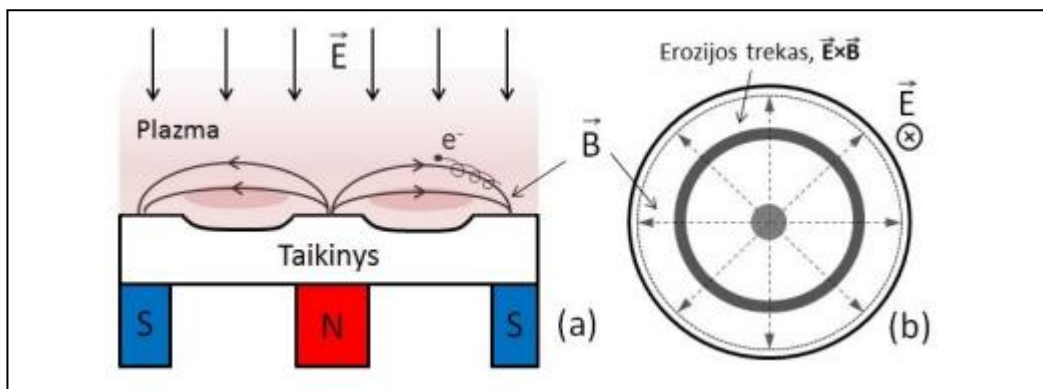
Naudojant magnetroną kaip plazmos šaltinį yra panaudojamas magnetroninis efektas. Plazma yra sudaroma statmenuose elektriniuose ir magnetiniuose laukuose. Jonai apšaudydami katodą, išmuša iš jo antrinius elektronus. Elektrinis laukas greitina elektronus ir nukreipia juos į anodą. Elektronai judėdami link anodo dalyvauja jonizuojančiuose susidūrimuose, kurių metu yra sugeneruojami nauji jonai ir taip yra palaikomas išlydis. Antrinių elektronų trajektorija keičiasi, sudarant papildomą magnetinį lauką. Tuomet antrinis elektronas, išlėkęs iš katodo, yra veikiamas elektrostatinės ir magnetinės Lorencio jėgų (žr. 16 pav.) [93]:

$$F_e = eE \quad (34)$$

$$F_L = evB\sin\theta \quad (35)$$

čia  $e$  – elektrono krūvis;  $E$  – elektrinio lauko stipris;  $B$  – magnetinio lauko stipris;  $\theta$  – kampas tarp  $E$  ir  $B$ ;  $v$  – elektrono greitis;

Jei tarp katodo ir anodo  $E = 0$  ir antrinis elektronas išlekia statmenai paviršiui, tai elektronas veikiamas Lorencio ir išcentrinės jėgos, judės apskritimu arti katodo. Sudarius elektrinį lauką statmeną katodo paviršiui, elektrono orbitos iš apskritiminių pasikeičia į cikloidines. Jonų kreivumo spindulys, dėl jų didelės masės, yra keliomis eilėmis didesnis nei elektronų ir todėl jonų trajektorija yra praktiškai nepakeičiama. Magnetroninėse išlydžio sistemose dėl pailgėjusio elektronų kelio padidėja jonizacijos efektyvumas [93].



**16 pav.** Principinė plokščiojo magnetrono schema [93]: (a) skerspjūvio vaizdas; (b) vaizdas iš viršaus

Sekančiame poskyryje yra aprašyta  $Mg_2Ni$  miltelių paviršiaus aktyvacijos vandenilio plazmoje eiga ir parametrai.

## 2.2. Aktyvacijos eksperimentų eiga ir parametrai

Šiame darbe naudoti  $Mg_2Ni$  milteliai gauti iš *American Elements*, CAS Nr. 12057-65-7, kurių grynumas – 99,9 %, molinė masė – 81,92 g/mol, produkto kodas – MG-NI-03 [94]. Milteliai buvo

laikyti pakuotėje esant aplinkos sąlygoms. Prieš eksperimentus milteliai paruošiami, juos susmulkinant grūstuvėje su grūstuvėliu. Susmulkinti milteliai sijojami pro 200 μm laboratorinį sieta.

Prieš kiekvieną miltelių aktyvacijos procesą indelis yra nušveičiamas ir nuvalomas naudojant izopropilo alkoholį (99,8 % grynumo). Taip pat prieš kiekvieną eksperimentą yra patikrinamas vakuuminės kameros ir Mg taikinio (katodo) švarumas, ir jei yra reikalinga, atliekamas papildomas valymas.

Prieš pradėdant eksperimentus buvo atlikti bandymai, kurių metu tirta, kiek stipriai dulka Mg nuo taikinio esant aktyvacijos proceso parametrų (žr. 2 lent.). Bandymų metu tiriama, ar pavyksta suformuoti Mg darinius ant silicio oksido plokštelės. Per 4 valandas esant aktyvacijos proceso parametrų suformuoti dangos ant silicio oksido plokštelės nepavyko. Tai buvo išmatuota paviršiaus profilio matavimo įrenginiu *Ambios XP-200 Profiler*. Pokyčių nepastebėta ir atlikus rentgeno spindulių energijos dispersijos spektrometrijos analizę. Metalų erozijos koeficientas sąveikaujant su 200 eV energijos vandenilio jonais yra  $10^{-3}$  eilės ribose, o palyginimui sąveikaujant su 200 eV argono jonais – lygus maždaug 0,5 [88].

Eksperimentų metu 1 g aktyvuojamų Mg<sub>2</sub>Ni miltelių yra suberiamas į temperatūrai atsparų *Alloy-600* plieno [95] indelį (be dangtelio), kurio matmenys 50x50x2 mm, ir tolygiai paskirstomas indelio paviršiuje. Indelis su Mg<sub>2</sub>Ni milteliais yra patalpinamas į vakuuminę sistemą ant bandinio laikiklio (žr. 16 pav.). 7 cm virš miltelių atstumu yra įtaisytas magnetronas su Mg taikiniu (katodu), kuris yra naudojamas kaip plazmos generavimo šaltinis.

Pradedant eksperimentą vakuuminė kamera yra atsiurbama iki  $6 \cdot 10^{-6}$  mbar. Tuomet yra leidžiamos Ar dujos į vakuuminę kamerą ir vykdomas Mg katodo valymas Ar dujų plazmoje esant  $6 \cdot 10^{-3}$  mbar slėgiui, 0,7 A srovei, 125 V įtampai ir 87,5 W plazmos galiai. Magnetrono taikinio valymo trukmė yra 10 min., valymo metu sklendė yra uždaryta. Po valymo vakuuminė kamera vėl yra atsiurbama iki  $6 \cdot 10^{-6}$  mbar. Po atsiurbimo sklendė yra atidaroma ir pradėdama miltelių paviršiaus aktyvacijos procesas, kurio metu yra palaikomas vandenilio dujų darbinis slėgis yra 0,6 mbar, 0,8 A srovė, 215 V įtampa ir 172 W plazmos galia. Proceso metu magnetronas yra aušinamas šaltu vandeniu, papildomas miltelių kaitinimas nenaudojamas. Milteliai modifikuoti nuo 1 iki 3 valandų. Apibendrinti plazmoje atlikto Mg<sub>2</sub>Ni miltelių paviršiaus aktyvacijos proceso parametrai pateikti 2 lentelėje.

**2 lentelė.** Mg<sub>2</sub>Ni paviršiaus aktyvacijos plazmoje proceso parametrai

Eil. nr.	Darbiniai parametrai	
1	Šaltinis	Nuolatinės srovės (DC)
2	Taikinys, grynumas	Mg, 99,95 %
3	Atsiurbimo slėgis, mbar	$6 \cdot 10^{-6}$
4	Darbinis slėgis, mbar	0,6
5	Darbinės dujos, grynumas	Vandenilio (H <sub>2</sub> ), 99,999 %
6	Atstumas tarp miltelių ir magnetrono, cm	7
7	Trukmė, h	1–3
8	Srovės stipris, A	0,8
9	Įtampa, V	215
10	Galia, W	172



Norint užtikrinti kuo mažesnę atmosferos oro kontaktą su Mg<sub>2</sub>Ni milteliais, jie yra išimami iš vakuuminės sistemos praėjus 20 valandų po aktyvacijos (visą tą laiką milteliai laikomi vakuume). Be to, taip yra užtikrinama, kad jie bus išimami atvėšę, kambario temperatūros ( $\approx 21$  °C). Aktyvuotų miltelių analizė atliekama iš karto po miltelių išėmimo iš vakuuminės sistemos, teikiant prioritetus XPS, drėkinimo kampo ir miltelių hidrinimo kinetikos matavimams. Kituose skyreliuose yra aprašomi šiame projektiniame darbe naudoti analizės metodai ir jų aparatūra.

## 2.3. Analizės metodai

### 2.3.1. Sieverto hidrinimo kinetikos tyrimo metodas

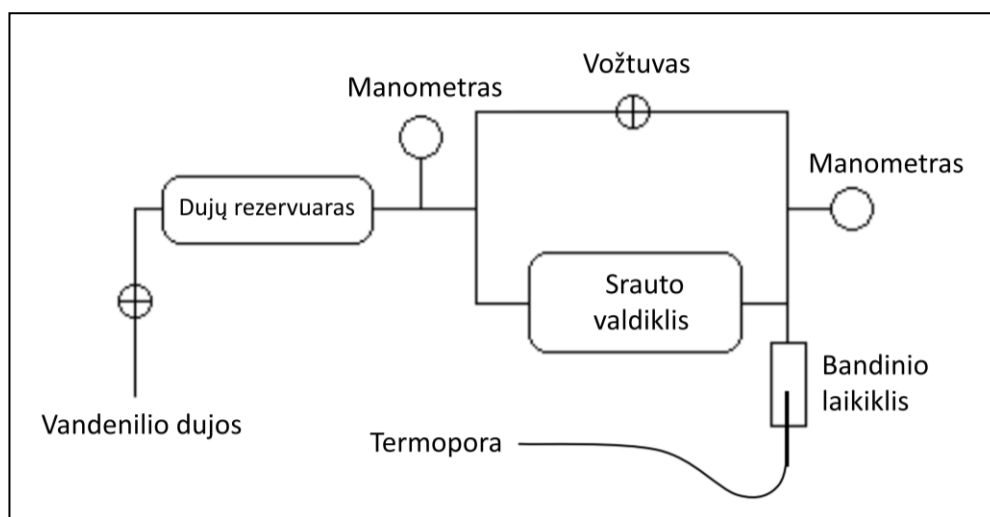
Metalų ir jų lydinių hidrinimas dažniausiai yra vykdomas uždaroje sistemoje, kurioje yra aukštas H<sub>2</sub> dujų slėgis ir temperatūra. Preciziškiems metalų ir jų lydinių hidridų formavimo ir dekompozicijos stabilumo, termodinaminių savybių bei kinetikos tyrimams yra naudojami Sieverto tipo, dar vadinami tūrinio tyrimo metodo, dujų adsorbcijos ir desorbcijos įrenginiai. Tūrinių metodų tikslumas, lyginant su gravimetriniais, yra didesnis, nes tūriniuose metoduose yra matuojami dideli slėgio pokyčiai, o gravimetriniuose maži masės pokyčiai [96, 97].

Matavimo principas remiasi Sieverto dėsniumi, kuris nusako temperatūros-slėgio-tūrio koreliaciją su vandenilio koncentracija (tirpumu) metale ( $c_{H_2}$ ) [7]:

$$c_{H_2} = k_{H_2} \sqrt{p_{H_2}} = \sqrt{\frac{p_{H_2}}{p_0}} e^{\left( -\frac{\Delta H_H^{M-dujos} - T \Delta S_H^{M-dujos}}{k_B T} \right)} \quad (36)$$

čia  $k_{H_2}$  – Sieverto konstanta, mol/(m<sup>3</sup>·Pa<sup>1/2</sup>);  $p_{H_2}$  – vandenilio dujų slėgis, Pa;  $p_0$  – atmosferinis slėgis, 1,013·10<sup>5</sup> Pa;  $\Delta H_H^{M-dujos}$  – entalpijos pokytis absorbuojant vandenilį, J/mol;  $\Delta S_H^{M-dujos}$  – analogiškai entropijos pokytis, J/(mol·K); T – temperatūra, K;  $k_B$  – Bolcmano konstanta, 1,381·10<sup>-23</sup> J/K.

Principinė Sieverto aparato schema pateikta 17 pav. Aparatas yra sudarytas iš dujų rezervuaro, sujungto su bandinio laikikliu (reaktoriumi). Koncentracija yra matuojama netiesiogiai, todėl rezervuaro ir bandinio laikiklio tūris bei temperatūra turi būti žinomi, t. y. šie tūriai turi būti sukalibruoti, o temperatūra palaikoma pastovi, bet nebūtinai lygi, išorinio temperatūros valdiklio pagalba. Termopora, matuojanti bandinio temperatūrą, yra įtaisyta taip, kad matavimo metu būtų kuo geresniame terminiam kontakte su bandiniu. Nekintant temperatūrai ir tūriui, rezervuaro ir laikiklio slėgiai gali būti išmatuojami naudojant slėgio keitiklius, taip išgaunant duomenis izoterminėmis sąlygomis slėgio-koncentracijos pavidalu [96].



17 pav. Sieverto tipo dujų adsorbcijos ir desorbcijos įrenginio principinė schema [96]

Tūrio kalibravimas yra atliekamas prieš kiekvieną matavimą naudojant He dujas su slėgiu  $\leq 5$  bar. Tokiomis sąlygomis kalibruojant bandinio laikiklį su jame esančiu bandiniu He dujų adsorbcija yra mažai tikėtina. Temperatūros svyravimai (cheminių reakcijų greitis priklauso nuo temperatūros), galintys atsirasti dėl išorės aplinkos poveikio arba termocheminių reakcijų metu išsiskiriančios šilumos, yra minimizuojami naudojant išorinį temperatūros PID (angl. *Proportional Integral Differential*) valdiklį ir atitinkamą įrangos terminę izoliaciją.

Nustačius bandinio temperatūrą, hidrinimo kinetikos eksperimentas prasideda dujų rezervuaro užpildymu vandenilio dujomis iki užsiduoto slėgio. Matavimas pradamas kuomet yra atidaromas vožtuvas, kuris sujungia dujų rezervuarą su bandinio laikikliu. Tuomet vandenilio dujos patenka į bandinio laikiklį ir vožtuvas yra uždaromas [97]. Bandinio laikiklyje vyksta dujų absorbcija (metalo-dujų heterogeninė reakcija) ir yra formuojamas metalo hidridas. Kompiuterinė įranga registruoja slėgio kitimą laikui bėgant, o įvertinant temperatūros, pradinio slėgio ir tūrio informaciją yra nustatoma metalo absorbuoto vandenilio kiekis ir koncentracija. Remiantis matavimo metu surinktais duomenimis, yra sudaromas hidrinimo kinetikos, koncentracijos nuo laiko, grafikas [96].

Šiame darbe naudotas LEI esantis dujų absorbcijos ir desorbcijos įrenginys *Hy-Energy PCTPro-2000* (žr. 18 pav.), kuris yra specialiai suprojektuotas metalų hidridų tyrimams. Naudotas specialus bandinio laikiklis *MicroDoser* [98], kuris yra skirtas tiksliems metalų hidridų kinetikos tyrimams.

Įrenginio galimybės [99, 100]:

- sorbcijos kinetikos tyrimai;
- temperatūros užprogramuoti desorbcijos ir absorbcijos tyrimai;
- automatinė kalibracija ir 1 iš 5 įvairaus dydžio dujų dozavimo rezervuarų pasirinkimas;
- automatinis darbinių ir degiųjų dujų nustatymas su integruotomis dozavimo ir saugumo sistemomis;
- pasirenkamas bandinių dydis 4–6 ml naudojant autoklavo bandinio laikiklį; 1–600 mg naudojant *MicroDoser* bandinio laikiklį;
- pasirenkamas slėgio pasirinkimas nuo 0,001 iki 200 bar naudojant autoklavo tipo bandinio laikiklį; 0,001 iki 30 bar naudojant *MicroDoser* bandinio laikiklį;
- kompiuteriu valdoma termostatinė sistema išlaiko įrenginį  $29 \pm 1$  °C temperatūros ribose;

- bandinio temperatūros stebėjimas pasirenkant iki 2 temperatūros jutiklių norimose bandinio vietose.



**18 pav.** Hy-Energy PCTPro–2000 įrenginys su MicroDoser bandinio laikikliu [99]

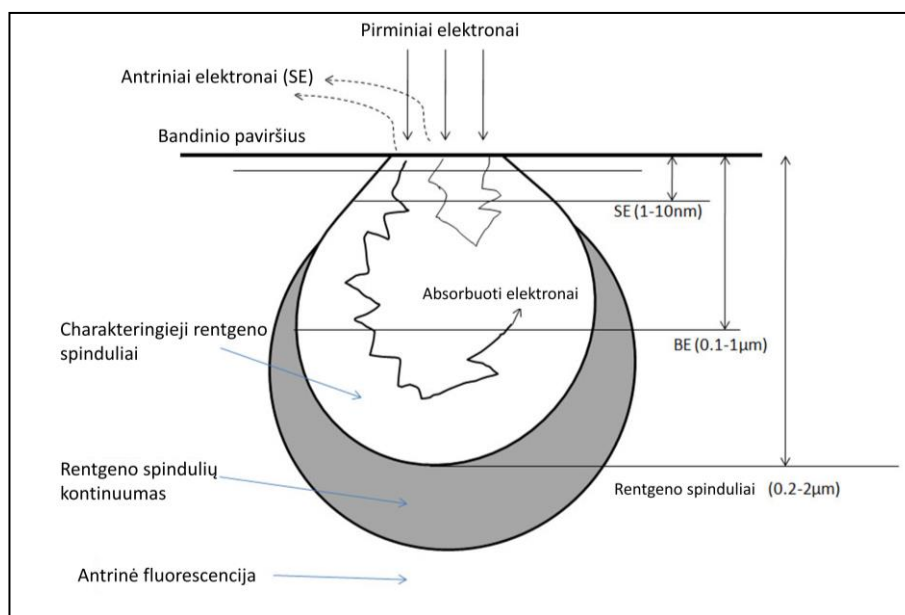
Šiame darbe naudojant Sieverto tipo įrenginį buvo atlikti Mg<sub>2</sub>Ni pirminių (neaktyvuotų) ir paviršiaus aktyvuotų miltelių hidrinimo kinetikos matavimai. Apibendrinta matavimo eiga ir parametrai:

1. tikslus bandinio pasvėrimas ( $m_{bandinio} = 0,561$  g) ir jo įdėjimas į bandinio laikiklį;
2. sistemos atsiurbimas iki vakuumo;
3. sandarumo testas su He dujomis;
4. sistemos atsiurbimas iki vakuumo;
5. bandinio laikiklio kaitinimas iki darbinės temperatūros (220 °C);
6. tūrio kalibravimas su He dujomis (5 ciklai);
7. sistemos atsiurbimas iki vakuumo;
8. atliekamas hidrinimas (įleidžiama H<sub>2</sub> dujų dozė į bandinio laikiklį): dozavimo rezervuare yra nustatomas 25 bar H<sub>2</sub> dujų slėgis, efektinis slėgis bandinio laikiklyje yra 15 bar dėl neužimto bandinio tūrio (laisvos erdvės);
9. po hidrinimo kinetikos matavimo vyksta likutinių H<sub>2</sub> dujų išsiurbimas ir bandinio aušinimas iki kambario temperatūros ( $\approx 21$  °C);
10. išėmus bandinį atliekama tolimesnė jo analizė.

### 2.3.2. Skenuojanti elektronų mikroskopija

Skenuojanti elektronų mikroskopija (angl. *scanning electron microscopy* (SEM)) yra naudojama bandinių paviršiaus struktūros ir morfologijos tyrimams atlikti. SEM veikimas yra pagrįstas siaurai sufokusuoto (iki 5–15 nm) pirminių elektronų pluošto vakuume sąveika su paviršiumi skenuojant tiriamąjį bandinį. Pirminiai elektronai sąveikaudami su bandiniu patiria elastingą arba neelastingą sklaidą. Sklaidos metu generuojami įvairūs signalai, kurie yra naudojami vaizdinei, kiekybinei arba pusiau kiekybinei informacijai apie tiriamąjį bandinį gauti. Kiekybinė ir pusiau kiekybinė analizė

įprastai atliekama naudojant charakteringuosius rentgeno spindulius. SEM pagrindiniai signalai, kuriuos fiksuoja detektorius, yra atsispindėję elektronai (angl. *backscattered electrons* (BE)) ir antriniai elektronai (angl. *secondary electrons* (SE)) [101, 102]. BE, tai tie elektronai, kurie patiria tampriąją sklaidą ir po susidūrimų išlekia iš 100–1000 nm gylio (žr. 19 pav.) beveik nepraradę savo energijos (5–30 keV). Didžioji dalis bandinių pasiekusių elektronų patiria netampriąją sklaidą, kurios metu praranda energiją ir išmuša SE iš tiriamos medžiagos 1–10 nm gylio (energija mažesnė nei 50 eV, šiuos elektronus surenka teigiamai įkrautas detektorius). SE yra pagrindiniai signalai, skirti topografiniam kontrastui pasiekti, o BE suteikia naudingos informacijos apie elementinės kompozicijos kontrastą [101–104].



**19 pav.** Elektronų sąveika su medžiaga [104]

SEM SE arba BE signalas, kuris formuojamas skenuojant bandinio paviršių pirminių elektronų pluošteliu, yra registruojamas detektoriumi. Detektoriaus registruojamas signalas yra sustiprinamas ir naudojamas ryškiui moduliuoti elektroniniame vamzdelyje, kurio spindulys skenuojamas sinchroniškai su bandinių skenuojančiu elektronų pluošteliu. Dėl to kiekvienas tiriamojo bandinio taškas atitinka tašką ekrane. Skenuojamas tiriamasis bandinio plotas yra labai mažas palyginti su atitinkamu plotu ekrane. Didinimas – tai ekrane matomo vaizdo ir atitinkamo tiriamojo bandinio ploto santykis, o skiriamąją gebą lemia skenuojančiojo elektronų pluoštelio skerspjūvio plotas bandinio plokštumoje [101, 102].

Šiame darbe naudotas LEI esantis SEM įrenginys *Hitachi S-3400N* (žr. 20 pav.), kuris yra skirtas laidžių, puslaidininkinių ir nelaidžių bandinių paviršių struktūros ir morfologijos tyrimams įskaitant elementinės sudėties matavimus EDS metodu su įmontuotu *Bruker Quad 5040* detektoriumi [105].



20 pav. Hitachi S-3400N SEM įrenginys

Techniniai įrenginio parametrai [105, 106]:

- SE vaizdų skiriamoji geba  $\leq 3$  nm, kai greitinančioji įtampa 30 kV (aukšto vakuumo sąlygomis);  $\leq 10$  nm, kai greitinančioji įtampa 3 kV (aukšto vakuumo sąlygomis);
- BE vaizdų skiriamoji geba  $\leq 4$  nm, kai greitinančioji įtampa 30 kV (aukšto ir žemo vakuumo sąlygomis);
- Automatinė siurblių ir vožtuvų kontrolės sistema, užtikrinanti aukšto vakuumo režimo matavimų metu  $\leq 1,5 \cdot 10^{-3}$  Pa slėgį bandinio kameroje; žemo vakuumo režimo matavimų metu slėgis bandinio kameroje reguliuojamas 10–270 Pa intervale;
- Įmontuoti aukštos kokybės SE ir BE detektoriai, atskiri specialiai žemam vakuumui skirti detektoriai, IR-CCD kamerą bandinio apžvalgai;
- Yra įmontuotas Bruker Quad 5040 EDS detektorius [107]:
  - Energetinė skiriamoji geba nuo 133 eV esant  $10^5$  impulsų per sekundę (cps);
  - Maksimalus skaičiavimo greitis  $2 \cdot 10^6$  cps;
  - Aktyvus plotas  $40 \text{ mm}^2$ ;
  - Sugeneruojamų nuotraukų raiška 4096x4096;
- EDS matavimo signalui apdoroti naudojama programinė įranga *ESPIRIT*, kurioje yra standartais paremta duomenų bazė, leidžianti pagal užregistruotą bandinio spektrą atlikti bandinio kokybinę bei kiekybinę analizę.

SEM matavimams bandiniai paruošiami tiriamaisiais milteliais pilnai padengiant anglies pluošto lipduką, kuris yra klijuojamas ant bandinio laikiklio.  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  miltelių SEM nuotraukos gautos užregistruojant SE kuriamą signalą. Matavimų parametrai: 5 kV greitinančioji įtampa ir 4,5 mm darbinis atstumas tarp bandinio ir detektoriaus.

### 2.3.3. Rentgeno spindulių energijos dispersijos spektrometrija

Dėl elektronų spindulio sąveikos su medžiaga gali įvykti ir rentgeno spindulių emisija, kuri yra registruojama iš medžiagos gylio nuo 0,2  $\mu\text{m}$  iki kelių  $\mu\text{m}$  (žr. 19 pav.). Todėl kartu su SEM yra įkomponuojama ir rentgeno spindulių energijos dispersijos spektrometrija (angl. *energy-dispersive X-ray spectroscopy* (EDS)) [103].

Netamprios elektronų spindulio su medžiaga sąveikos metu gali susidaryti dviejų tipų rentgeno spinduliai [108]: rentgeno spindulių kontinuumas (vok. *Bremsstrahlung*) ir charakteringieji rentgeno spinduliai. Charakteringieji rentgeno spinduliai yra tai medžiagai būdingas rentgeno spindulių spektras, o rentgeno spindulių kontinuumas spektre pasireiškia kaip spektrinis fonas. Registruojant charakteringuosius rentgeno spindulius, galima atlikti medžiagos kiekybinę ir kokybinę cheminę analizę (registruojami elementai sunkesni už borą) [108]. Tačiau skiriamoji geba nėra didelė (iki 1  $\mu\text{m}$ ), nes rentgeno spinduliai yra labai skvarbūs. EDS rentgeno fotonų energija nustatoma naudojant puslaidininkinį diodą [101].

EDS matavimo signalas priklauso nuo to, kiek charakteringųjų rentgeno fotonų patenka į detektorių. Dalis išspinduliuotų fotonų gali būti sugerti kitų medžiagos atomų ir tai priklauso nuo bandinio tankio, sudėties bei fotono energijos. Matavimo tikslumas yra mažesnis, kai yra matuojama trumpai ir yra matuojami tankūs, šiurkštūs ir nehomogeniški bandiniai [108].

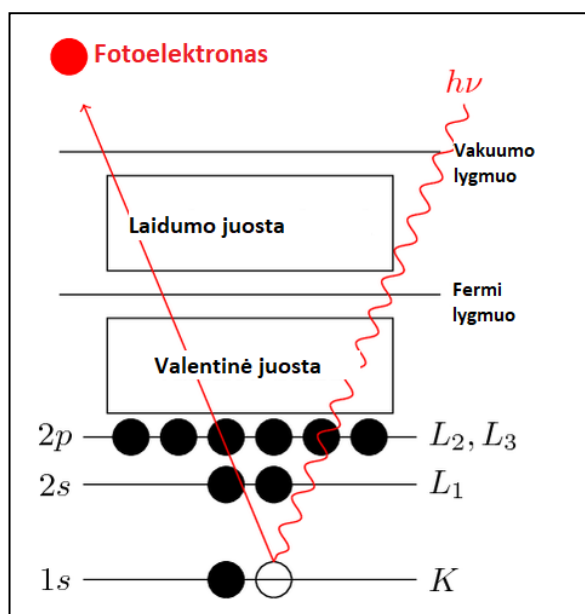
Darbe naudotas įrenginys pateiktas 2.3.2. skyrelyje. Matavimų parametrai: 15 kV greitinančioji įtampa, matavimo trukmė yra 10 min, darbinis atstumas tarp bandinio ir detektoriaus – 10 mm.

### 2.3.4. Rentgeno spindulių fotoelektroninė spektroskopija

Rentgeno spindulių fotoelektroninė spektroskopija (angl. *X-ray photoelectron spectroscopy* (XPS)) – vienas iš plačiausiai taikomų šiuolaikinių paviršiaus analizės metodų, kuris yra naudojamas paviršiaus elementinės sudėties ir cheminių ryšių tyrimams. Šis metodas priskiriamas elektroninės spektroskopijos analitinių metodų grupei, nes juo analizuojami fotoelektronų energijos spektrai. XPS fotono išmuštas atomo elektronas (pvz., iš *K* sluoksnio (žr. 21 pav.)) tampa laisvu elektronu. Matavimo metu bandinys yra veikiamas pastovios energijos rentgeno fotonų srautu ir matuojamas išmuštų fotoelektronų energijos spektras (t. y. elektronų kinetinė energija bei jų skaičius) [101].

Galimi trys fotono ir atomo sąveikos atvejai [101, 102]:

- fotonas praeina pro atomą nesąveikaudamas;
- fotonas praeina pro atomą, perduodamas dalį savo energijos atomo orbitoje esančiam elektronui (tai Komptono sklaida, kuri yra aktuali didelių energijų procesuose);
- fotonas susiduria su atomo orbitoje esančiu elektronu ir praranda visą savo energiją, sukeldamas elektrono fotoemisiją iš atomo.



21 pav. XPS principas [109]

Dėl paskutiniosios sąveikos išspinduliuojami fotoelektronai. Kai fotonų energijos užtenka nutraukti elektrono ryšiui su atomu, išspinduliuotų elektronų skaičius yra proporcingas apšvitinimo intensyvumui, t. y. kuo daugiau fotonų bombarduoja bandinio paviršių, tuo daugiau fotoelektronų išspinduliuojama, o emituotų elektronų kinetinė energija tiesiogiai proporcinga fotonų dažniui. Fotoelektronų emisijos proceso trukmė apie  $10^{-16}$  s. Šį procesą aprašo Einšteino lygtis [102]:

$$E_B = h\nu - K_e \quad (37)$$

čia  $E_B$  – elektrono ryšio energija (funkcija, priklausanti nuo atomo tipo ir aplinkos);  $h\nu$  – kvanto energija;  $K_e$  – išspinduliuotų elektronų kinetinė energija, matuojama XPS fotoelektronų spektrometru.

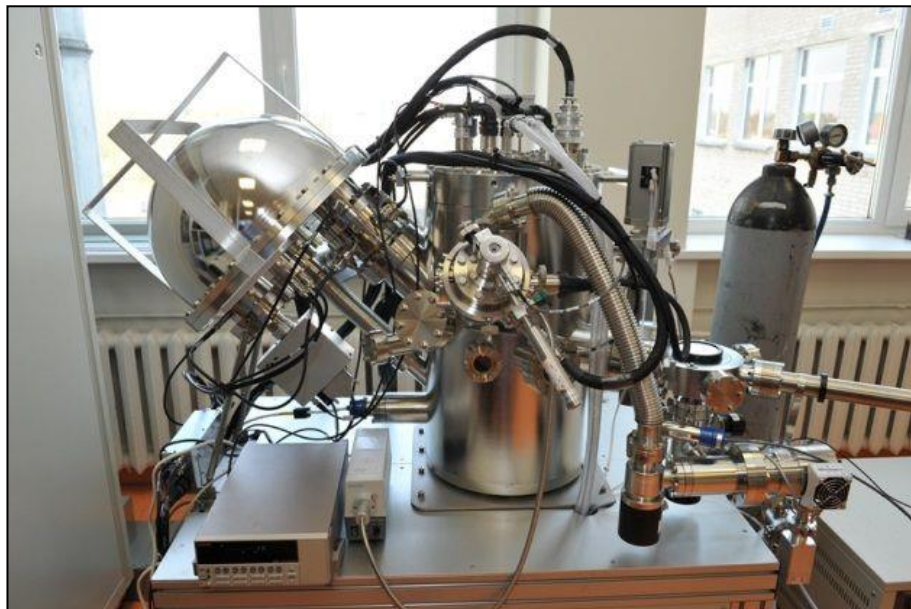
Žinant  $h\nu$  ir išmatavus  $K_e$ , galima nustatyti  $E_B$ . Kuo arčiau branduolio yra elektronas, tuo yra stipresnis ryšys su branduoliu (branduolyje esančiais protonais).  $E_B$  priklauso nuo atominio skaičiaus ir elektronų sluoksnio.  $E_B$  didėja kvadratine priklausomybe, didėjant atominiam skaičiui.  $E_B$  pasikeitimas yra vadinamas cheminiu arba ryšio energijos poslinkiu ( $\Delta E_B$ ). Daugeliu atveju  $\Delta E_B$  lemia registruojamų fotoelektronų kinetinės energijos pokytį  $K_e$ . Kuo didesnis aplinkinių atomų elektrinis neigiamumas tuo didesnis vidinių elektronų ryšio energijos pokytis [101, 102].

Fotoelektronai iš gilesnių sluoksnių nepalieka medžiagos paviršiaus, o paviršiaus išspinduliuoti elektronai, kurie fotoemisijos metu nepraranda energijos, formuoja fotoemisijos smailę. Elektronai, patyrę energijos nuostolių, formuoja matuojamo signalo triukšmų lygį. XPS analizuojamas gylis – vidutinis elektronų laisvojo lėkio ilgis medžiagoje, t. y. vidutinis atstumas, kurį nulekia tam tikros energijos elektronas iki netampriojo susidūrimo. Praktiškai tai yra apie 10 nm [101, 110].

Atliekant kiekybinę XPS analizę, svarbiausia yra XPS smailės intensyvumas (arba smailės plotas). Jis priklauso nuo fotoefekto skerspjūvio ploto ( $\sigma_{fe}$ ), elektronų išlėkimo gylio, spektrometro jautrumo, paviršiaus netolygumo ir nuo palydovinių struktūrų, kurios mažina pagrindinės smailės intensyvumą. Skirtingų elementų fotoelektronų išėiga yra skirtinga, tad nustatant smailės aukštį, būtina atsižvelgti

į fotojonizacijos skerspjuvį. Emituojamų fotoelektronų skaičius yra proporcingas atomų paviršinei koncentracijai bandinyje [101].

Šiame darbe naudotas LEI esantis XPS įrenginys *ULVAC-PHI 5000 Versaprobe* (žr. 22 pav.), kuris yra skirtas XPS metodu matuoti įvairių kietų medžiagų (įskaitant plonas dangas ir nanomiltelius) elementinę sudėtį, cheminę sudėtį ir ryšius.



**22 pav.** *ULVAC-PHI 5000 Versaprobe* įrenginys

Techniniai įrenginio parametrai [111]:

- pasiekiamas maksimalus vakuumas –  $6,7 \cdot 10^{-8}$  Pa;
- energetinė skyra matuojant sidabro (Ag)  $3d_{5/2}$  smailės pusplotį (angl. *full width at half maximum* (FWHM)) yra  $< 0,50$  eV. Matuojant PET O=C-O smailės C 1s spektre smailės FWHM yra  $< 0,85$  eV;
- skenuojančiojo rentgeno spindulio taško dydį galima parinkti nuo 10  $\mu\text{m}$  iki 300  $\mu\text{m}$ .

XPS matavimams bandiniai paruošiami tiriamaisiais milteliais pilnai padengiant anglies pluošto lipduką, kuris yra klijuojamas ant bandinio laikiklio. Matavimo metu naudota monochromatinė  $\text{Al-K}_\alpha$  spinduliuotė (1486,6 eV). Skenuojančio spindulio skersmuo 100  $\mu\text{m}$ , spindulio galia 24,5 W, matavimo kampas  $45^\circ$ , slėgis kameroje  $< 10^{-7}$  Pa. Pilnas XPS spektras gautas naudojant 1,0 eV žingsnį, atskirų elementų smailės skenuotos 0,1 eV žingsniu. Gautų XPS spektrų ryšio energija sukalibruota pagal anglies C1s smailę ties 285,0 eV. Gautų spektrų apdorojimas ir analizė atlikta naudojant programinę įrangą *PHI MultiPak* ir XPS duomenų bazę *NIST* [112].

### 2.3.5. Rentgeno spindulių difrakcija

Rentgeno spindulių difrakcija (angl. *X-ray diffraction* (XRD)) yra dažniausiai naudojamas metodas kristalų struktūroms charakterizuoti. Rentgeno struktūrinei analizei daugiausia naudojami 0,5–2,5 Å bangų ilgių būdingieji rentgeno spinduliai. Kadangi rentgeno bangų ilgis yra artimas kristalų gardelės konstantai, tai, apšvietus kristalines medžiagas, šie spinduliai difraguoja. Kristalai rentgeno



spinduliams yra natūralios erdvinės difrakcijos gardelės. Žinant rentgeno spindulių spektrą ir jų bangų ilgus, iš difrakcinio vaizdo galima gauti informaciją apie kristalo struktūrą, t. y. nuotolį tarp kristalą sudarančių dalelių, dalelių išsidėstymą ir t. t. [102, 113].

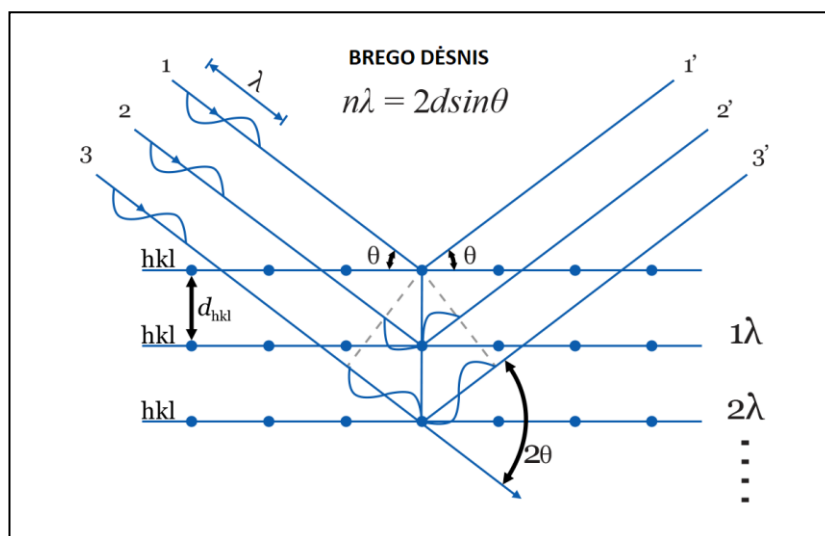
Veikiami rentgeno spindulių elektromagnetinio lauko, kristalinės gardelės atomų elektronai pradeda virpėti. Virpantis atomas tampa to paties elektromagnetinių bangų dažnio virpesių šaltiniu. Atomų išsidėstymas kiekvienoje kristalinėje gardelėje yra taisyklingas ir atstumai tarp jų tam tikra kryptimi yra vienodi, todėl skirtingų atomų išsklaidyti spinduliai interferuoja tarpusavyje [102].

Aprašant rentgeno spindulių difrakciją trimatėje erdvinėje gardelėje, yra naudojamas tarp atominių plokštumų atstumas  $d$  (žr. 23 pav.). Difrakcinių refleksų padėtį galima aprašyti naudojantis iš optikos žinomomis lygtimis, jeigu atspindys nuo krašto traktuojamas kaip atspindys nuo lygiagrečių kristalografinių plokštumų. Tai aprašo Brego difrakcijos lygtis [101, 102]:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (38)$$

čia  $\theta$  – kampas, kurį sudaro kritęs spindulys su atsispindėjimo plokštuma;  $d$  – nuotolis tarp kristalografinių plokštumų, nuo kurių atsispindi rentgeno spinduliai;  $n$  – difrakcijos eilė ( $n \in \mathbb{N}_0$ ).

Pagal šią formulę žinant būdingųjų rentgeno spindulių bangos ilgį ir kritimo kampą, kuriam esant matomas difrakcinis maksimumas, galima apskaičiuoti atstumą tarp atominių plokštumų (rentgenostruktūrinė analizė) [102].



23 pav. Brego lygties iliustracija kristalografinėms plokštumoms [114]

Dažniausiai naudojami difraktometrai, kurių rentgeno spindulių vamzdis ir detektorius juda tuo pačiu metu ( $\theta$ - $\theta$  geometrija) arba rentgeno spindulių šaltinis yra įvirtinamas ne judamai, o bandinys sukamas  $\frac{1}{2}$  detektoriaus sukimo greičiu, kad būtų išlaikyta  $\theta$ - $2\theta$  geometrija. Duomenys yra užrašomi intensyvumo priklausomybe nuo  $2\theta$  kampo [101].

Vertinant difraktogramas, svarbu nustatyti smailių kampines padėtis, intensyvumą ir formą. Pagal smailių kampines padėtis galima apibūdinti tiriamosios medžiagos gardelės tipą ir nustatyti elementariosios gardelės parametrus. Smailių intensyvumai naudojami kokybinėje ir kiekybinėje analizėje nustatant medžiagos fazę ir sudėtį. Pagal smailių išplatėjimą galima nustatyti kristalitų dydį

ir įtempius. Nustatant gardelės konstantas ir taikinio sudėtį, eksperimentinės kreivės lyginamos su duomenų bazėse esančiomis žinomų medžiagų difraktogramomis. Eksperimentinėse kreivėse surandamos atitinkamos smailės. Indeksavus smailės, nustatomas gardelės tipas (simetrijos grupė) ir gardelės konstanta [101].

Šiame darbe naudotas LEI esantis XRD įrenginys *D8 Bruker* (žr. 24 pav.), kuris yra skirtas nedestruktyviai visų tipų medžiagų, miltelių bei plonų dangų bandinių analizei, vienu metu galima nustatyti visas kristalines fazes, esančias bandinyje. Be to yra galimybė tyrinėti bandinius, kuriuose yra keletas skirtingų fazių sudarytų iš įvairių kristalinių formų ir dydžių.



24 pav. *D8 Bruker* XRD įrenginys

Techniniai įrenginio parametrai [115]:

- konfigūracija  $\theta$ - $2\theta$  arba  $\theta$ - $\theta$  (keičiama);
- matavimo žiedo skersmuo: 435–600 mm;
- mažiausias matavimo žingsnis ( $\theta$ - $2\theta$ )  $0,0001^\circ$ ;
- atkartojamumas ( $\theta$ - $2\theta$ )  $\pm 0,0001^\circ$ ;
- maksimalus skenavimo greitis:  $1500^\circ/\text{min.}$ ;
- kampinis matavimo diapazonas ( $2\theta$ ) nuo  $-110^\circ$  iki  $168^\circ$ ;
- motorizuoti divergenciją bei sklaidą šalinantys plyšių moduliai skirti Brego ir Brentano geometrijos fokusavimui su keičiamais  $2,5^\circ$  ir  $4^\circ$  plyšiais;
- antrieji  $0,12^\circ$  plokšti plyšiai (modulis) skirti lygiagrečių spindulių darbiniam režimui.

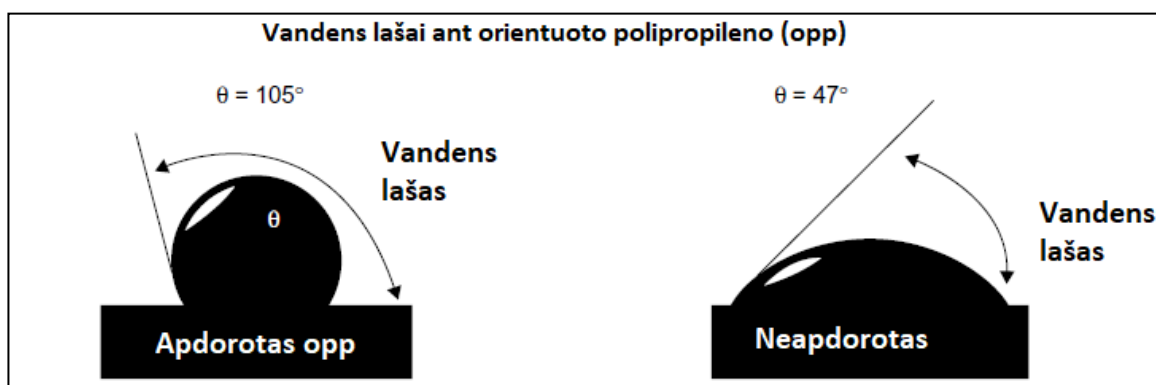
Matavimai atlikti su  $\theta$ - $\theta$  konfigūracijos geometrija, skenavimas atliktas  $15$ – $70^\circ$   $2\theta$  intervale, skenavimo žingsnis –  $0,01^\circ/\text{s}$ , matavimo trukmė – 90 min. Bandinių apšvitai naudota  $\text{Cu } K_\alpha$  ( $1,54056 \text{ \AA}$ ) spinduliuotė. Difraktogramos įvertintos pasitelkiant programinę įrangą *DIFFRAC.SUITE.EVA 11* su duomenų baze *PDF-2*.

### 2.3.6. Paviršiaus drėkinimo kampo matavimas

Dėl atomų arba molekulių ryšių asimetrijos medžiagos paviršiuje, atsiranda paviršiaus energija ir paviršiaus įtempis. Šie parametrai termodinaminiu požiūriu skiriasi, tačiau dažnai yra vartojami kaip sinonimai. Paviršiaus įtempis dažniau yra vartojama skysčių paviršiams apibūdinti, o paviršiaus energija – kietųjų kūnų paviršiams. Paviršiaus energija yra svarbus indikatorius apibūdinant paviršiaus kompoziciją, užteršimą ir priemaišas. Paviršiaus energija turi energijos ploto vienetui dimensiją ( $J/m^2$ ) [116].

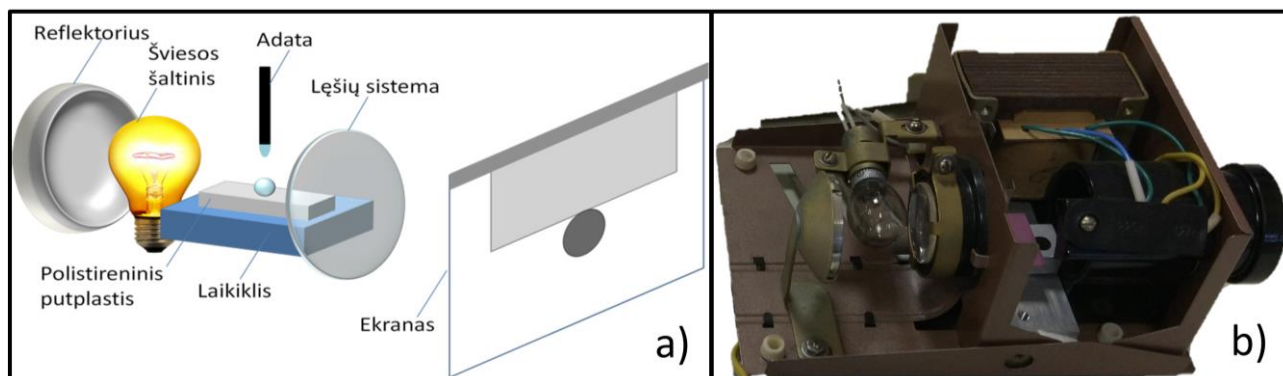
Paviršiaus energijos vertinimus galima atlikti analizuojant užlašinto skysčio lašo ant kietojo kūno paviršiaus drėkinimo kampą. Atliekant drėkinimo kampo analizę, paviršiaus energijos vertinimus, galima spręsti apie hidrofobinių (nepolinių) ir hidrofiliinių (polinių) grupių kiekį medžiagos paviršiuje. Taip drėkinimo kampo matavimai gali leisti įvertinti, bet neidentifikuoti, paviršiaus nešvarumus, paviršiaus modifikacijos efektyvumą ir jos stabilumą. Pavyzdžiui, dažnai nešvarumai, atsirandantys iš dujų fazės (aplinkos oro), pasižymi mažesniu polinėmių grupių kiekiu ir dėl to didesnis drėkinimo kampas gali būti laikomas kaip identifikacija apie nešvarų paviršių [103].

Drėkinimo kampo pavyzdžiai su didele paviršiaus energija ir su maža paviršiaus energija pateikti 25 pav. Kuo didesnė energija, tuo mažesnis lašas yra suformuojamas ant kietojo kūno paviršiaus. Paprastai didelėmis energijomis pasižymi metaliniai ir oksiduoti paviršiai [116].



**25 pav.** Vandens lašo drėkinimo kampas ant paviršiaus su maža paviršiaus energija (kairėje) ir ant paviršiaus su didele paviršiaus energija (dešinėje) [116]

Vandens lašo ant neaktyvuotų (pirminių) ir plazmoje aktyvuotų  $Mg_2Ni$  miltelių paviršiaus drėkinimo kampo matavimai buvo atliekami su VETC laboratorijoje esančia drėkinimo kampo matavimo įranga (žr. 26 pav.). Matavimo metu  $Mg_2Ni$  milteliai pilnai padengiant anglies pluošto lipduką yra priklijuojami ant bandinio laikiklio. Mikrošvirkštu (skersmuo  $\approx 600 \mu m$ ) distiliuotas vandens lašas užlašinamas ant  $Mg_2Ni$  miltelių paviršiaus. Lašo vaizdas ant ekrano formuojamas šviesos šaltinio ir fokusavimo lęšių pagalba. Lašo vaizdas nufotografuojamas ir analizuojamas naudojant *ImageJ* programą [117] su papildiniu *DropSnake* [118]. Atliekami 3 matavimai ir išvedamas vandens drėkinimo kampo vidurkis. Matavimai vyko kambario temperatūros sąlygomis ( $\approx 21^\circ C$ ).



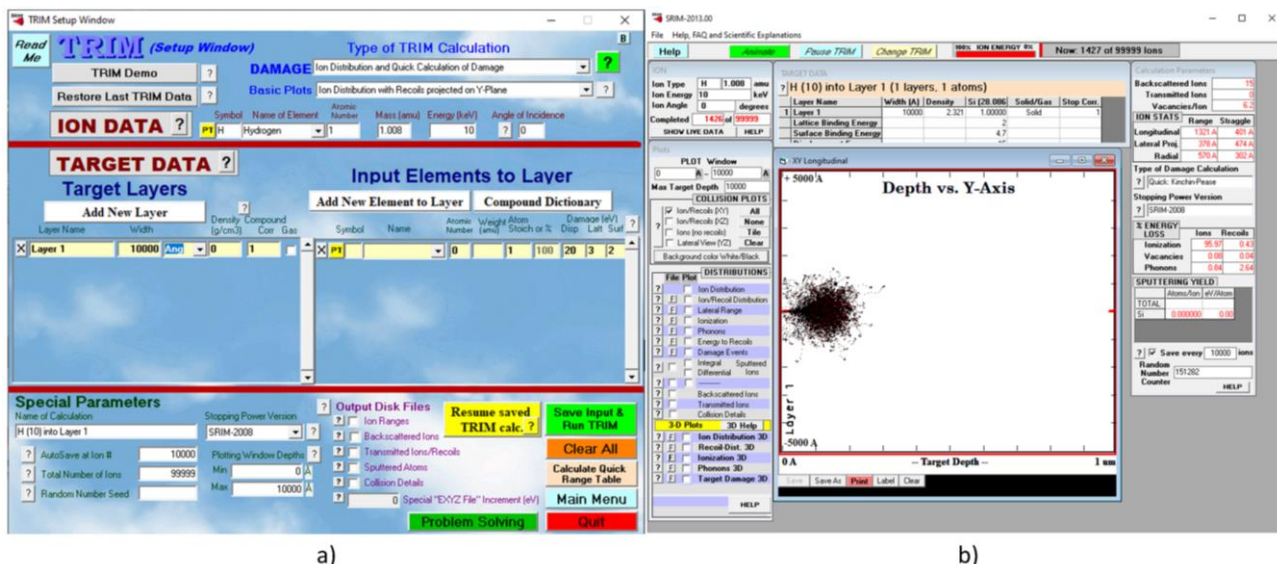
**26 pav.** a) drėkinimo kampo matavimo aparatūros principinė schema [119]; b) drėkinimo kampo matavimo aparatūra

Naudojant distiliuotą vandenį atliekami tik kokybiniai vertinimai, kadangi norint apskaičiuoti paviršiaus energiją reikia naudoti kelis skirtingo poliškumo skysčius bei automatizuotos skysčio lašinimo įrangą, kuri galėtų užtikrinti vienodą lašinimo pobūdį ir lašinimo tūrį [116].

#### 2.4. Kompiuterinių programų rinkinys *SRIM-2013*

Teorinis paviršiaus aktyvacijos vandenilio plazmoje poveikio gylis įvertintas naudojant kompiuterinių programų rinkinį *SRIM-2013* (angl. *the Stopping and Range of Ions in Matter*) (žr. 27 pav.). *SRIM-2013* programų rinkinys (laisvai prieinamas nekomerciniais tikslais [120]) jau daugelį metų yra laikomas standartiniu įrankiu pramonėje atliekant jonų prasiskverbimo gylio ir implantuotų jonų padėčių skaičiavimus [121]. *SRIM-2013* programoje jonų stabdymas ir prasiskverbimas medžiagoje yra modeliuojamas remiantis kvantinės mechanikos skaičiavimais, kurie aprašo jonų susidūrimus su atomais. Skaičiavimuose yra daroma prielaida, kad judantis atomai yra jonai, o visi taikinio atomai – atomai. Naudojant statistinius algoritmus yra apskaičiuojama jono galutinė padėtis ir yra suvidurkinamas susidūrimų rezultatas. *SRIM-2013* susidūrimo metu tarp jono ir atomo įvyksta ekranuota kuloninė sąveika, įskaitant sąveikas tarp persiklojančių elektroninių apvalkalų. Taip pat yra įvertinama ir jono ilgo nuotolio sąveika, kurios metu yra sukuriama elektroninio sužadavimo židiniai ir plazmonai medžiagoje. Jono krūvis medžiagoje (taikinyje) yra aprašomas naudojant efektyvų krūvio sąveiką, kurioje atsižvelgiama į jono greitį ir ilgo nuotolio ekranavimą, atsirandantį dėl medžiagoje esančių laisvų elektronų [88, 122].

Į *SRIM-2013* programų rinkinį įeina programa *TRIM* (angl. *the Transport of Ions in Matter*). *TRIM* programoje yra modeliuojamas taikinio paviršiaus bombardavimas jonais. Modeliuojama naudojant Monte-Karlo metodą, su kuriuo yra tiksliai apskaičiuojama jono atomui perduodama energija. Visi į medžiagą krintantys jonai ir dislokuoti atomai medžiagoje yra stebimi tol, kol sustoja arba jų energija tampa sąlyginai maža. Taikinio medžiaga yra laikoma amorfinė, bet *TRIM* skaičiavimų rezultatai gerai sutampa su eksperimentiniais rezultatais. *TRIM* skaičiavimuose nėra vertinamas reljefas, kuris tam tikrais atvejais, kuomet jis yra dinamiškesnis, gali turėti įtakos [88, 122].



27 pav. Programinės įrangos SRIM-2013 a) įvesties ir b) skaičiavimo langai

Pagrindinės SRIM-2013 programų rinkinio galimybės [122]:

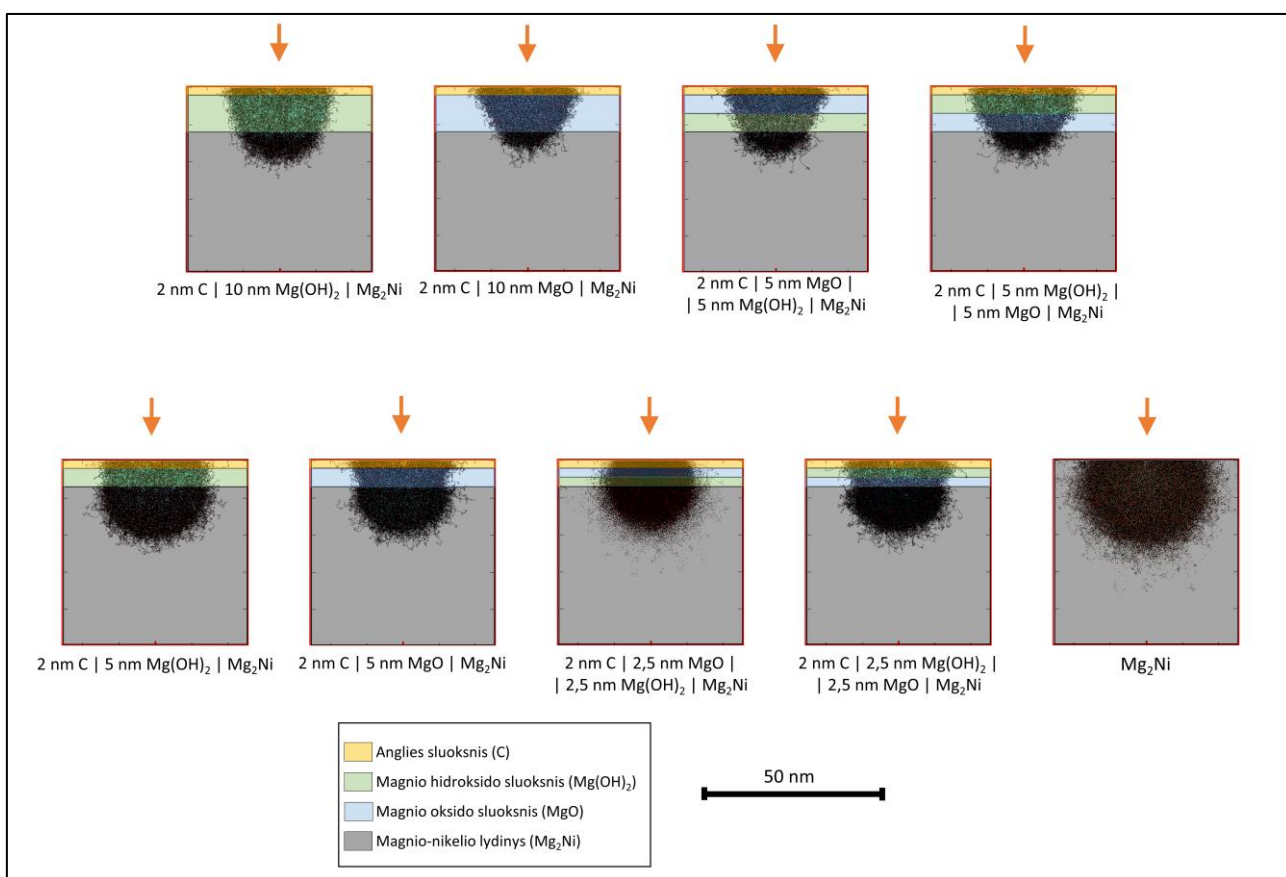
1. sudėtingos taikinių struktūros: iki 8 skirtingų sluoksnių, kurių kiekvienas gali turėti skirtingą elementinę kompoziciją ir storį. Sluoksnį sudarantys elementai gali būti pasirenkami nuo vandenilio iki urano;
2. taikinio būseną gali būti kietą, skystą arba dujinę;
3. apskaičiuojamas galutinis jonų pasiskirstymas medžiagoje trimatėje erdvėje;
4. apskaičiuojami kinetiniai reiškiniai, susiję su jonų energijos nuostoliais: erozija, taikinio defektų susidarymas, jonizacija ir fononų sužadinimas;
5. pasirenkami jonai nuo vandenilio iki urano, turintys energiją nuo 10 eV iki 2 GeV;
6. pasirenkamas jonų kritimo kampas ir krintančių jonų skaičius.

Šiame darbe SRIM-2013 skaičiavimai atlikti su vandenilio jonų energija 250 eV (tokią energiją maksimaliai galėjo pasiekti vandenilio jonai). Šiais skaičiavimais buvo siekiama įvertinti maksimalų paviršiaus aktyvacijos vandenilio plazmoje poveikio (prasiskverbimo) gylį bandiniams. Buvo analizuojami keli taikiniai su skirtingomis sluoksnių ir jų storių kombinacijomis. Taikinio sluoksniai buvo sudaryti iš: pagrindinio sluoksnio – magnio-lydinio ( $Mg_2Ni$ ) ir barjerinių sluoksnių, kuriuos sudaro anglies, magnio oksido ( $MgO$ ) ir magnio hidroksido ( $Mg(OH)_2$ ) sluoksniai. Suminis barjerinio sluoksnio storis kito nuo 7 nm iki 12 nm. Vieno taikinio skaičiavime iš viso sumodeliuota 99999 kritusių jonų.

### 3. Rezultatai ir jų aptarimas

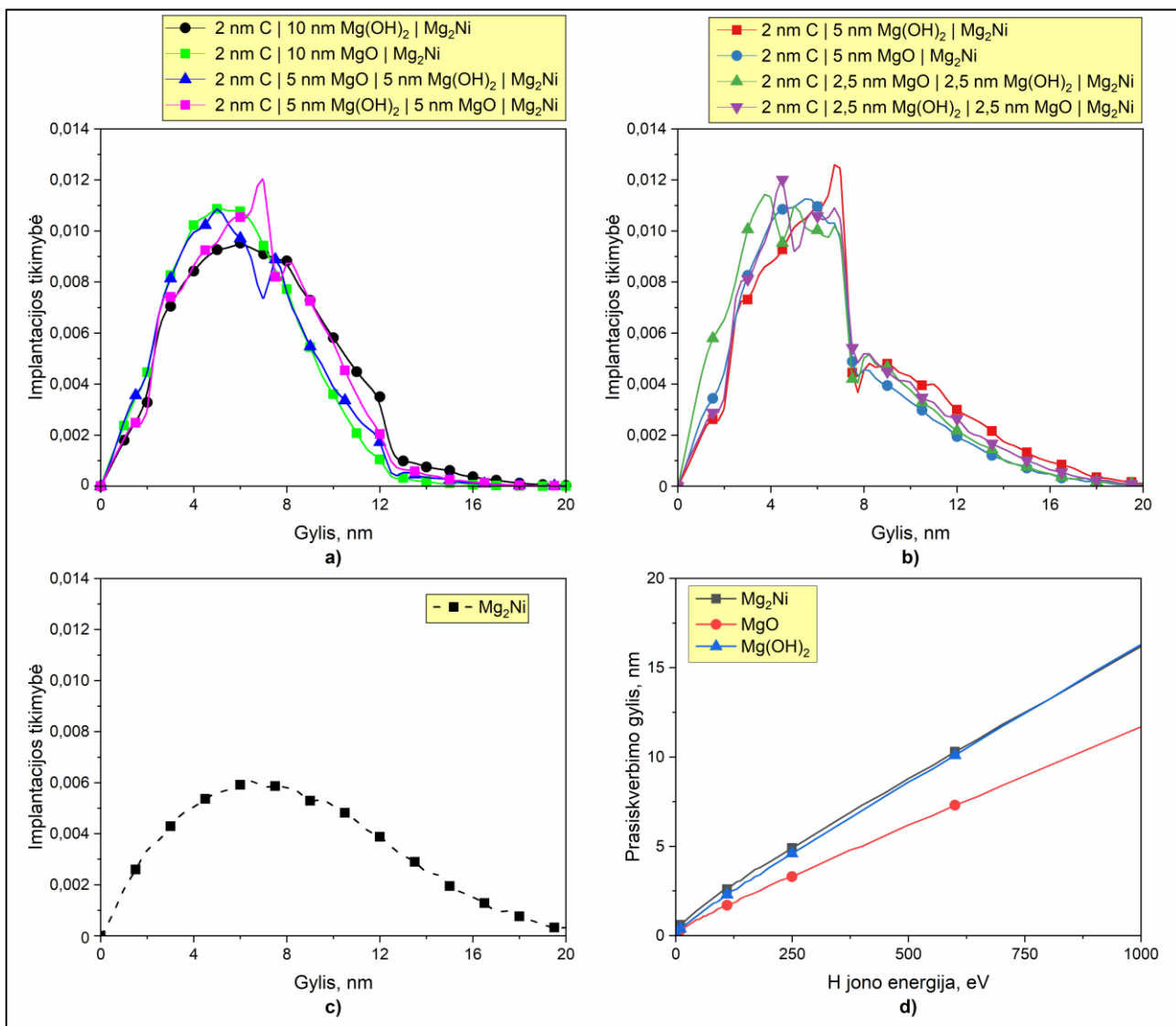
#### 3.1. Plazmos poveikio gylio teorinis vertinimas

Šiame darbe paviršiaus aktyvacijos vandenilio plazmoje maksimalus apytikslis poveikio gylis įvertintas atlikus skaičiavimus su programiniu rinkiniu *SRIM-2013*. Iš viso išanalizuoti 8 taikiniai su skirtingomis taikinių sudarančių sluoksnių kompozicijomis ir storiais. Analizuojamus taikinius sudarė magnio-nikelio lydinio ( $Mg_2Ni$ ) pagrindas ir ant jo esantis barjerinis sluoksnis, kurį sudaro keli atskiri pasluoksniai. Visuose taikiniuose, turinčiuose barjerinį sluoksnį, viršutinis pasluoksnis yra 2 nm anglies sluoksnis. Toks viršutinis pasluoksnis pasirinktas todėl, kad, kaip literatūros apžvalgoje minėta, kietųjų medžiagų paviršiui kontaktuojant su oru susidaro anglies ir angliavandenilių sluoksnis (C) (tai patvirtina ir šiame projekte pateikti XPS rezultatai), kurio storis svyruoja 1–4 nm ribose. Po šiuo pasluoksniu seka įvairios magnio oksido ( $MgO$ ) ir magnio hidroksido ( $Mg(OH)_2$ ) eilės tvarkos bei storio kombinacijos. Kaip literatūros apžvalgoje minėta, magnio ir jo lydinių paviršiuje kontakto su oro metu formuojasi magnio oksido ir magnio hidroksido sluoksniai, kurių suminis storis gali siekti iki 10 nm. Modeliavimo metu buvo išskirtos 2 bandinių grupės su suminiais barjerinio sluoksnio storiais 7 nm ir 12 nm. Taikinių sluoksnių sudėtis ir storis pateikti 3 lentelėje bei 28 pav. Taikinių bombarduojančių vandenilio jonų energija pasirinkta šiek tiek didesnė, negu eksperimento metu, t. y. 250 eV. Iš viso sumodeliuota 99999 kritusių jonų.



28 pav. pateikti į taikinį implantuotų vandenilio jonų (250 eV) trajektorijų dvimačiai profiliai. Reikia atkreipti dėmesį, kad gauti dvimačiai profiliai tik vizualiai parodo jonų judėjimo trajektorijas, bet nepateikia informacijos apie jonų implantacijos dažnumines tikimybes. Apskaičiuotos vandenilio

jonų implantacijos tikimybės nuo taikinio gylio priklausomybės pateiktos 29 pav. a), b) ir c). Iš gautų modeliavimo rezultatų nustatyta, kad 250 eV energijos vandenilio jonų prasiskverbimas į magnio-nikelio lydinį, nesant barjerinio sluoksnio, siekia 8,1 nm (tikimybė  $\approx 0,006$ ), o jonų sklaida – 4,3 nm. Taikiniams su 12 nm barjeriniu sluoksniu maksimumų padėtis skiriasi nežymiai ir svyruoja nuo 5,6 nm iki 6,3 nm (tikimybės  $\approx 0,012$ ), jonų sklaida – nuo 2,7 nm iki 3,2 nm. Analogiški rezultatai gaunami ir su 7 nm barjerinio sluoksnio storiumi: vidutinis prasiskverbimo gylis kito nuo 5,8 iki 6,8 nm (tikimybės  $\approx 0,012$ ), o sklaida nuo 3,3 iki 3,8 nm. SRIM-2013 skaičiavimų rezultatai pateikti 3 lentelėje.



**29 pav.** SRIM-2013 sumodeliuoti grafikai. Implantacijos tikimybės nuo taikinio gylio priklausomybės esant barjerinio sluoksnio storiumi: a) 12 nm, b) 7nm ir c) 0 nm; d) prasiskverbimo priklausomybės nuo vandenilio jono energijos grafikas esant skirtingiems taikiniams: Mg<sub>2</sub>Ni, MgO ir Mg(OH)<sub>2</sub>

**3 lentelė. SRIM-2013 skaičiavimų rezultatai**

Nr.	Taikinio sluoksnių sudėtis ir storis	Vidutinis prasiskverbimo gylis, nm	Sklaida, nm	Barjerinio sluoksnio storis, nm
1	2 nm C   10 nm Mg(OH) <sub>2</sub>   Mg <sub>2</sub> Ni	6,6	3,2	12
2	2 nm C   10 nm MgO   Mg <sub>2</sub> Ni	5,6	2,7	12
3	2 nm C   5 nm MgO   5 nm Mg(OH) <sub>2</sub>   Mg <sub>2</sub> Ni	5,8	2,9	12
4	2 nm C   5 nm Mg(OH) <sub>2</sub>   5 nm MgO   Mg <sub>2</sub> Ni	6,3	2,9	12
5	2 nm C   5 nm Mg(OH) <sub>2</sub>   Mg <sub>2</sub> Ni	6,8	3,8	7
6	2 nm C   5 nm MgO   Mg <sub>2</sub> Ni	6,0	3,3	7
7	2 nm C   2,5 nm MgO   2,5 nm Mg(OH) <sub>2</sub>   Mg <sub>2</sub> Ni	5,8	3,5	7
8	2 nm C   2,5 nm Mg(OH) <sub>2</sub>   2,5 nm MgO   Mg <sub>2</sub> Ni	6,3	3,5	7
9	Mg <sub>2</sub> Ni	8,1	4,3	0

Mažiausias prasiskverbimo gylis, taip pat ir sklaida, yra gaunama taikiniuose su didesniu magnio oksido sluoksniu. Jonų energija yra susijusi su jonų prasiskverbimo gyliu medžiagoje. Ši priklausomybė vandenilio jonams su energija iki 1000 eV taikiniuose sudarytose iš MgO, Mg<sub>2</sub>Ni, Mg(OH)<sub>2</sub> yra tiesinė (žr. 29 pav.).

Apibendrinant atliktus *SRIM-2013* skaičiavimus, galima teigti, kad didžiausias paviršiaus aktyvacijos plazmoje poveikis tenka barjeriniam sluoksniui – maksimalus vidutinis prasiskverbimo gylis neviršija 7 nm. Todėl tikimybė įterpti vandenilį į magnio-nikelio lydinį yra ganėtinai maža. Tačiau aktyvacijos plazmoje metu bandinio paviršiaus energija gali padidėti. Tam įtakos turi magnio oksido ir magnio hidroksido sluoksniuose galintys susidaryti defektai, kurie gali padidinti adsorbuotų vandenilio atomų ir jonų difuziją medžiagos paviršiuje ir tūryje [92]. Be to, plazmos poveikio metu vyksta ir anglies sluoksnio erozija. Vertinant joninę eroziją su *SRIM-2013* nustatytas anglies erozijos koeficientas 250 eV vandenilio jonais yra  $\approx 0,04$  (šiai vertei turi įtakos paviršiaus reljefas, kuris šiuose skaičiavimuose neįvertinamas [122]). Tačiau reikia nepamiršti, kad anglies sluoksnis patiria ir fizikinę (inicijuota atomų) bei cheminę eroziją, kurios dar labiau padidina bandinių valymo procesą.

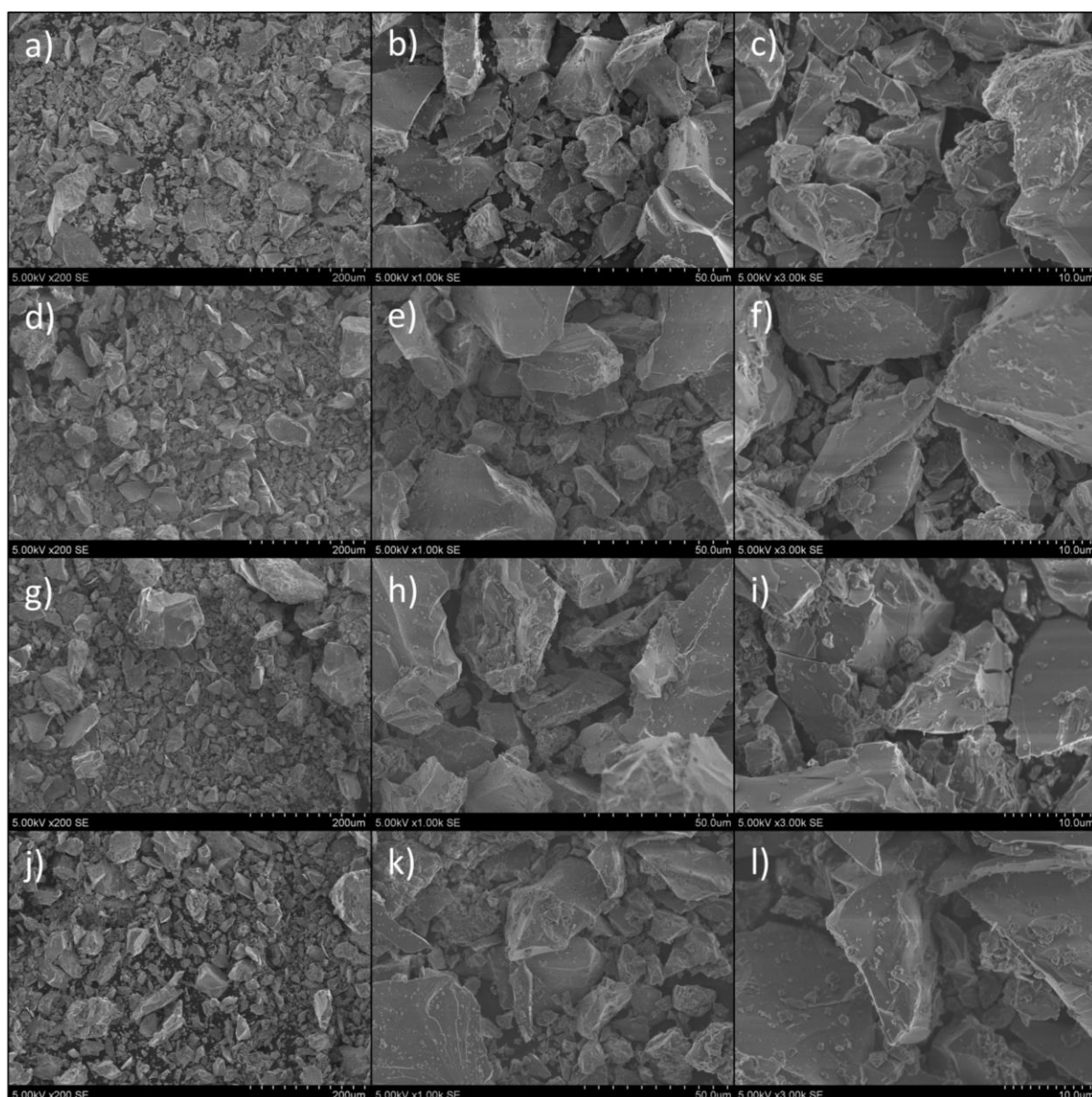
### 3.2. Bandinių morfologijos, elementinės sudėties ir struktūros analizė

EDS elementinės sudėties analizės metu buvo išmatuoti Mg<sub>2</sub>Ni miltelių prieš ir po aktyvacijos plazmoje spektrai. Iš gautų spektrų apskaičiuota bandinių elementinė kompozicija atominėmis koncentracijomis (at. %) pateikta 4 lentelėje. Bandiniai elementine sudėtimi praktiškai skyrėsi EDS matavimo paklaidų ribose. Miltelių sudėtis: magnio atomų koncentracija sudaro  $\approx 66$ – $68$  at. %, nikelio  $\approx 31$ – $32$  at. % ir deguonies  $\approx 2$ – $3$  at. %. Maža deguonies koncentracija kompozicijoje rodo tai, kad paviršiuje yra randami magnio oksido ir hidroksido sluoksniai, kurie susiformavo miltelių kontakto su atmosfera metu. Kadangi po aktyvacijos plazmoje didelių pokyčių elementinėje kompozicijoje nėra pastebima ir žinant, kad EDS analizės gylis siekia iki kelių mikrometrų, tai rodo, kad miltelius sudarančių dalelių tūris elementinės kompozicijos atžvilgiu aktyvacijos metu nėra modifikuojamas.



**4 lentelė.** EDS kiekybinė analizė

Nr.	Bandiniai	Elementai		
		Mg, at. % ( $\pm 2\%$ )	Ni, at. % ( $\pm 2\%$ )	O, at. % ( $\pm 1\%$ )
1	Pirminiai	66	32	2
2	Po 1 h aktyvacijos	67	31	2
3	Po 2 h aktyvacijos	66	31	3
4	Po 3 h aktyvacijos	68	31	2



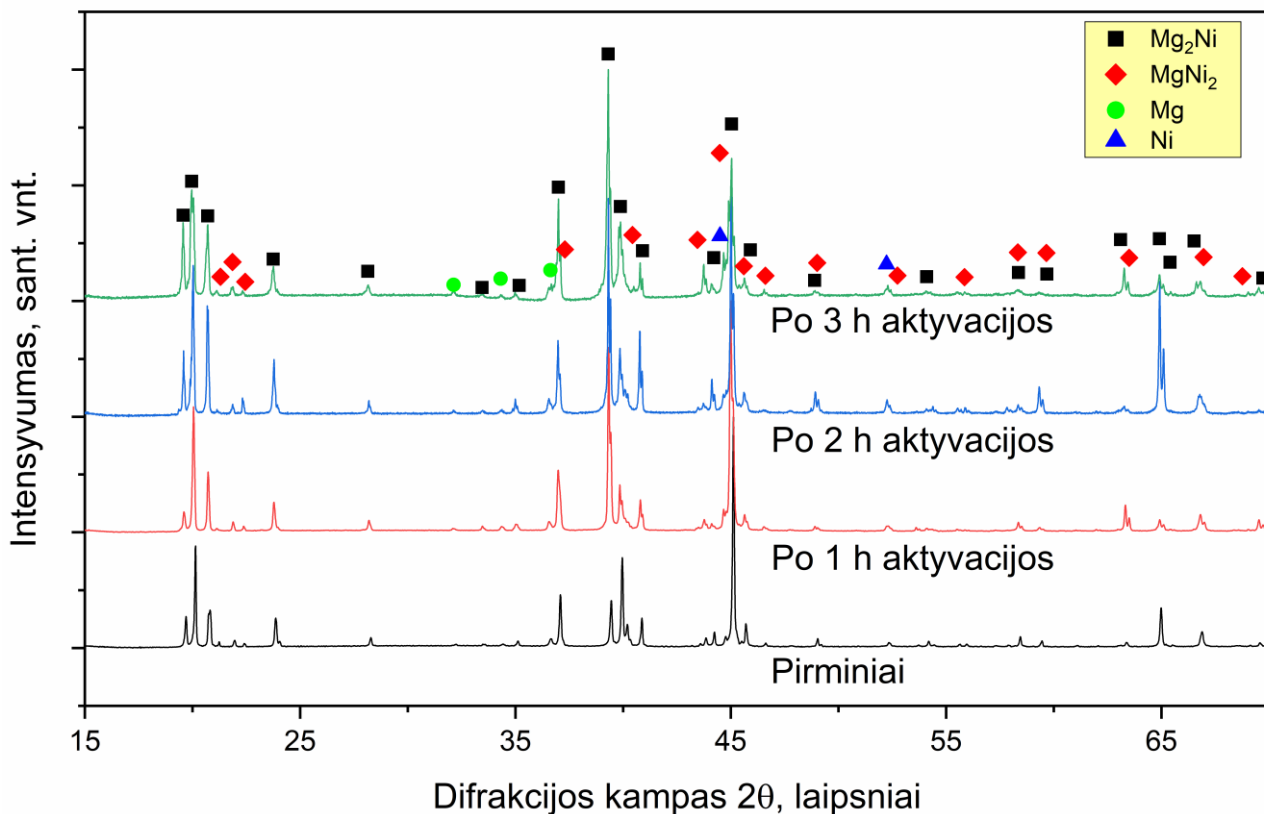
**30 pav.**  $Mg_2Ni$  miltelių SEM nuotraukos prieš ir po aktyvacijos vandenilio plazmoje: a), b) ir c) pirminiai (neaktyvuoti) milteliai; d), e) ir f) milteliai po 1 h aktyvacijos; g), h) ir i) milteliai po 2 h aktyvacijos; j), k) ir l) milteliai po 3 h aktyvacijos. Didinimai: a), d), g) ir j) 200x; b), e), h) ir k) 1000x; c), f), i) ir l) 3000x

$Mg_2Ni$  miltelių morfologinė ir struktūrinė analizė atlikta naudojant atitinkamai SEM ir XRD metodus. Pirminių (neaktyvuotų) ir vandenilio plazmoje aktyvuotų  $Mg_2Ni$  miltelių SEM nuotraukos

pateiktos 30 pav. SEM nuotraukų didinimai: 200x, 1000x ir 3000x. Pirminių bandinių, neaktyvuotų  $Mg_2Ni$  miltelių, SEM matavimų rezultatai rodo, kad milteliai yra sudaryti iš neporėtų, netolygaus paviršiaus ir netaisyklingos formos dalelių. Jos taip pat yra įvairaus dydžio, o nuotraukose yra matomos dalelės iki  $\approx 125 \mu m$ , vis dėl to potencialiai gali būti dalelių ir iki  $200 \mu m$  (dėl naudoto sieto akučių dydžio).

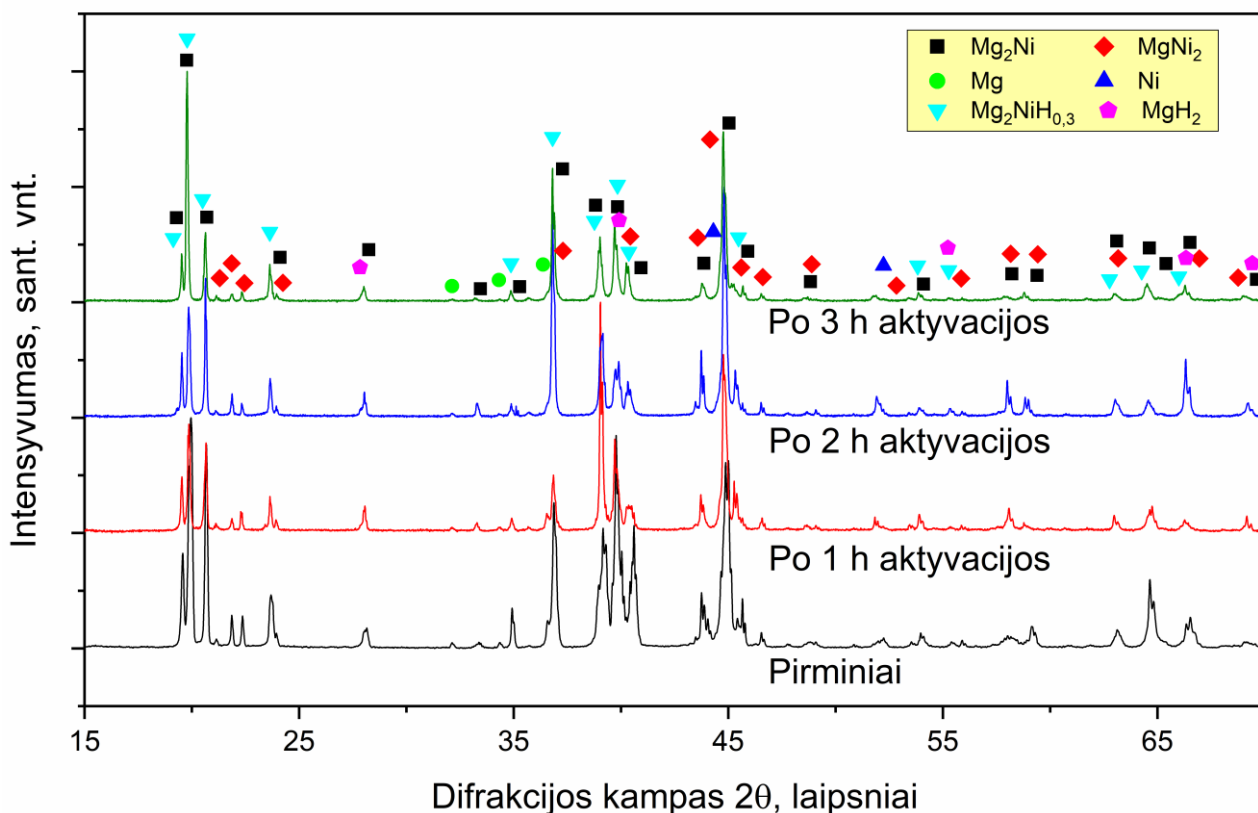
Po miltelių aktyvacijos vandenilio plazmoje atlikta SEM nuotraukų analizė parodė, kad miltelių morfologija nepasikeitė, t. y. išsilydžiusių ar su mikro įtrūkimais dalelių nepastebima. Tokie rezultatai reiškia, kad miltelių aktyvacijos plazmoje procesas praėjo sklandžiai, t. y. išlydžių nebuvo, o mikro įtrūkimų nebuvimas rodo, kad aktyvacijos metu dideli tūriniai pakitimai nesukelti ir implantavimo būdu hidrinimas nebuvo atliktas. Tikėtina, kad aktyvacijos metu veikiamas tik paviršinis barjerinis sluoksnis. Plazmos poveikio paviršiui įtaka toliau yra analizuojama naudojant XPS analizės metodiką.

$Mg_2Ni$  miltelių prieš aktyvaciją ir po aktyvacijos difraktogramos pateiktos 31 pav. XRD gautoje pirminių miltelių difraktogramoje matyti, kad vyraujanti fazė yra  $Mg_2Ni$ . Be šios fazės taip pat yra pastebimos difrakcijos smailės, kurios yra būdingos  $MgNi_2$  (ši fazė neformuoja hidrido ir bandinio masės atžvilgiu yra nenaudinga) bei Mg fazėms. Labai mažai yra ir Ni fazės. Atlikus XRD  $Mg_2Ni$  miltelių po aktyvacijos plazmoje XRD matavimą struktūrinių pokyčių ir naujų fazių atsiradimo nepastebėta. Tai gali būti susiję su XRD įrenginio skiriamąja geba ir tuo, kad struktūriniai pokyčiai yra suformuoti tik miltelių paviršiuje, o paviršiaus ir tūrio santykis yra mažas. Be to, tai rodo, kad plazmos metu nevyksta bandinių hidrinimas ir galima teigti, kad yra modifikuojamas tik barjerinis sluoksnis. Tai papildoma ir *SRIM-2013* modeliavimo rezultatus.



31 pav.  $Mg_2Ni$  miltelių difraktogramos prieš ir po aktyvacijos plazmoje

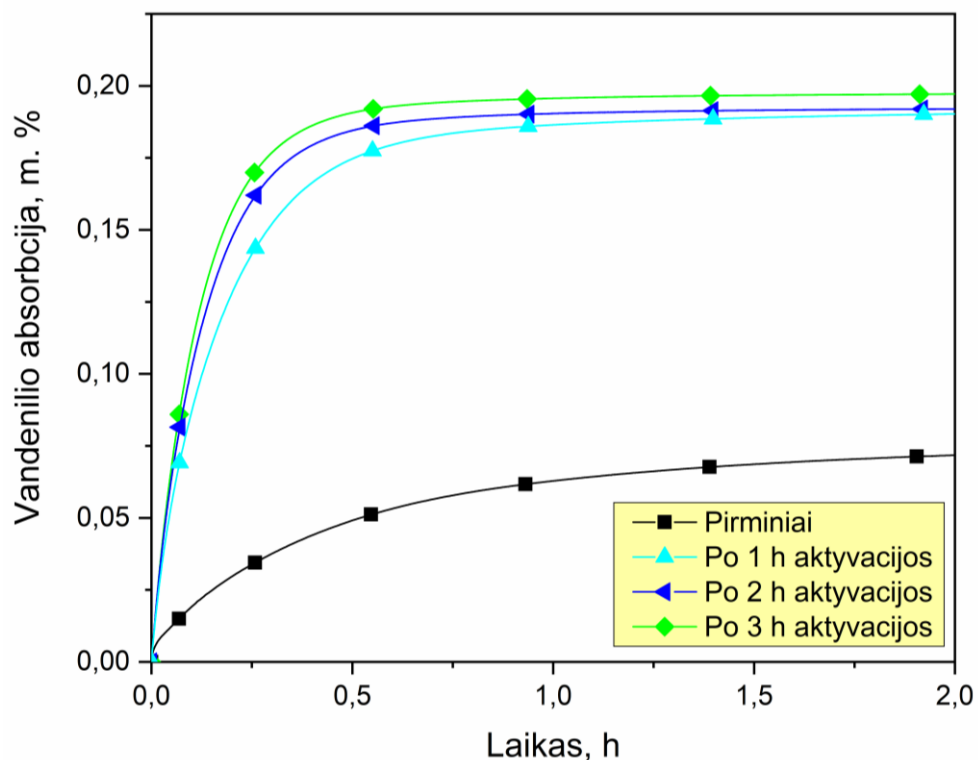
Po hidrinimo kinetikos matavimų pirminių ir plazmoje aktyvuotų  $Mg_2Ni$  miltelių difraktogramos pateiktos 32 pav. Hidrintų bandinių difraktogramose yra stebimas smailių išplatėjimas, kuris yra susijęs su 2 hidridų fazių atsiradimu:  $Mg_2NiH_{0,3}$  ir  $MgH_2$ . Pirmosios fazės yra daugiau ir ji tapo vyraujanti, tuo tarpu  $MgH_2$  fazės yra pastebima palyginus nedaug.  $Mg_2Ni$  yra suhidrinamas ne iki pilno hidrido  $Mg_2NiH_4$ , o iki  $Mg_2NiH_{0,3}$  (suformuojama  $\alpha$  fazė) todėl, kad hidrinimo kinetikos matavimo metu yra naudojama ganėtinai maža vandenilio dujų dozė, kurios neužtenka pilnam hidridui suformuoti. Tuo tarpu  $MgH_2$  susiformavimas yra stebimas todėl, kad  $Mg$  fazės buvo žymiai mažiau. Akivaizdžių fazių ir struktūros skirtumo tarp pirminių ir aktyvuotų bandinių po hidrinimo nepastebima.



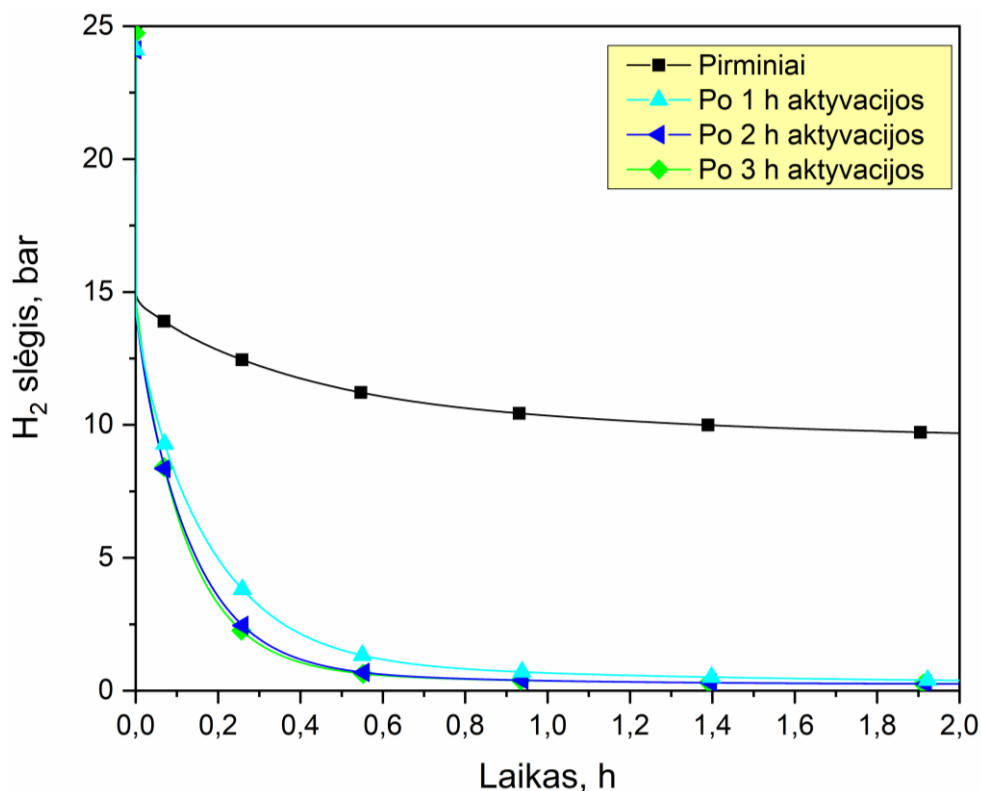
32 pav. Bandinių difraktogramos po hidrinimo kinetikos matavimų

### 3.3. Bandinių hidrinimo kinetikos tyrimų analizė

$Mg_2Ni$  miltelių paviršiaus aktyvacijos vandenilio plazmoje įtaka hidrinimui įvertinta atliekant pirminių (neaktyvuotų) ir plazmoje aktyvuotų bandinių hidrinimo kinetikos analizę Sieverto tipo dujų absorbcijos įrenginyje. Gauti hidrinimo kinetikos matavimų rezultatai pateikti 33 pav. Slėgio kitimo bandinio laikiklyje (matavimų metu įleidžiama vienetinė 15 bar vandenilio dujų dozė) grafikai pateikti 34 pav. Pirminiai (neaktyvuoti) milteliai po 2 h hidrinimo sugėrė 0,072 m. %, slėgis bandinio laikiklyje nukrito iki 9,7 bar. Tai rodo, kad įleista vandenilio dozė iki galo nebuvo sugerta. Po 1 h aktyvacijos vandenilio plazmoje,  $Mg_2Ni$  milteliai per 2 h hidrinimo sugėrė beveik 3 kartus daugiau vandenilio (0,190 m. %), o  $H_2$  slėgis nukrito iki 0,3 bar, t. y. buvo praktiškai sugerta visa įleista vandenilio dujų dozė. Panašūs rezultatai gauti po 2 h ir 3 h aktyvacijos plazmoje (0,192 m. % ir 0,197 m. %).



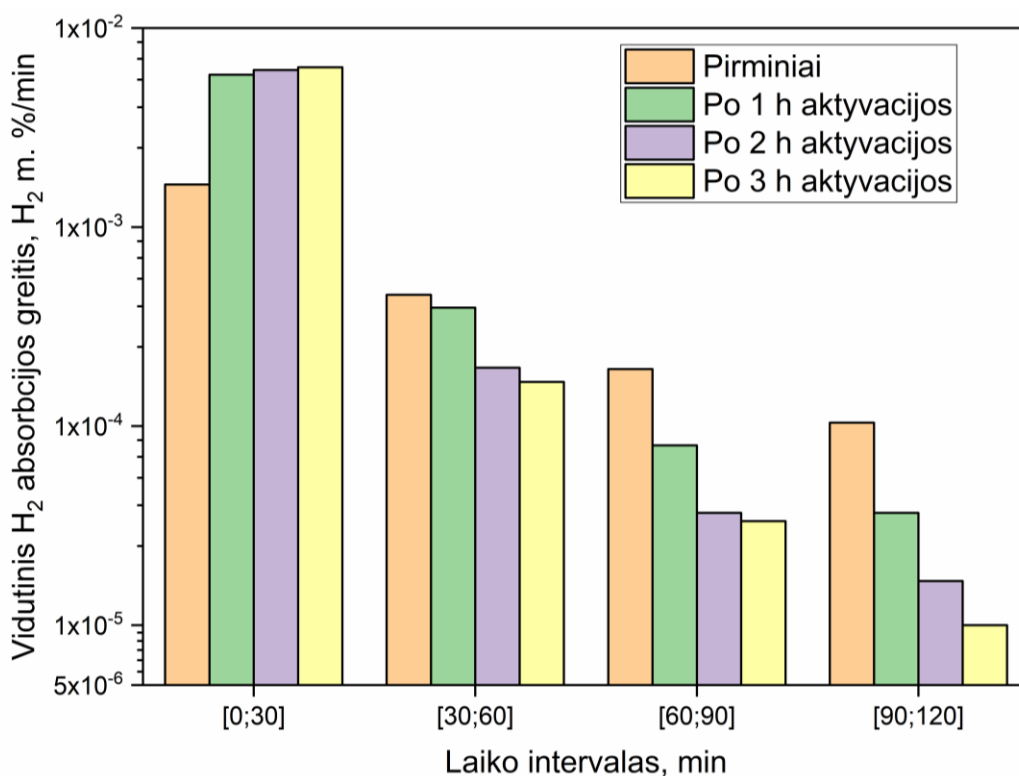
33 pav. Pirminių (neaktyvuotų) ir aktyvuotų Mg<sub>2</sub>Ni miltelių vandenilio dujų absorbcijos kinetinės kreivės



34 pav. Slėgio kitimas bandinio laikiklyje vandenilio dujų absorbcijos kinetikos tyrimo metu

35 pav. pateiktas vidutinis vandenilio dujų absorbcijos greitis tarpiniais hidrinimo kinetikos matavimo intervalais. Neaktyvuotų miltelių vidutinis H<sub>2</sub> absorbcijos greitis [0;30] min. intervale yra  $1,6 \cdot 10^{-3}$  m./min. Nustatyta, kad aktyvuojant ir didinant aktyvacijos plazmoje trukmę, miltelių vidutinis H<sub>2</sub> absorbcijos greitis padidėjo daugiau negu 3 kartus, nuo  $5,8 \cdot 10^{-3}$  m. %/min. iki  $6,4 \cdot 10^{-3}$

m. %/min. Sekančiuose intervaluose, [30;60], [60;90] ir [90;120] min., stebimas vidutinio H<sub>2</sub> absorbcijos greičio tendencingas kritimas, kuris pasireiškia dėl to, kad didžioji dalis įleistos vandenilio dozės yra sugerama per pirmąsias 30 min. Šiuose intervaluose visų bandinių greičio vertės atvirksčiai proporcingai koreliuoja su pirmuoju intervalu.



**35 pav.** Vidutinis vandenilio absorbcijos greitis tarpiniais hidrinimo kinetikos matavimo laiko intervalais (vidutinis absorbcijos greitis logaritminėje skalėje)

Vandenilio absorbcijos (hidrido formavimo) greitis nusakomas pirmojo reakcijos laipsnio išraiška ( $\frac{dC}{dt} = kC$ ,  $k$  – reakcijos greičio konstanta) [13, 96], todėl gautas kinetines kreives galima aprašyti eksponentine forma. Įvertinus XRD analizės rezultatus, t. y. kad hidrinimo metu yra formuojamos dvi hidridų fazės – MgH<sub>2</sub> ir Mg<sub>2</sub>NiH<sub>0,3</sub> (lygiagrečios reakcijos), yra taikoma dviejų eksponenčių lygtis [13, 123]:

$$C(t) = A - Be^{-k_1 t} - De^{-k_2 t} \quad (39)$$

čia  $A$  – galutinė koncentracija;  $C(t)$  – koncentracija laiko momentu  $t$ ;  $B$  ir  $D$  – atitinkamai pirmos ir antros eksponentės amplitudės;  $k_1$  ir  $k_2$  – atitinkamai pirmos ir antros eksponentės koeficientai.

Eksponentės koeficientai  $k_1$  ir  $k_2$  šiuo atveju turi reakcijos greičio konstantos prasmę ir apibūdina kaip sparčiai yra formuojamos hidridų MgH<sub>2</sub> ir Mg<sub>2</sub>NiH<sub>0,3</sub> fazės (kaip sparčiai vandenilį absorbuoja Mg ir Mg<sub>2</sub>Ni fazės). Gautos eksponenčių koeficientų vertės pateiktos 5 lentelėje. (39) lygtimi aprašyti kinetiniai duomenys yra aprašomi patikimai, nes yra gaunamos aukštos determinacijos koeficientų vertės ( $R^2 > 0,97$ ). Visiems bandiniams  $k_1$  yra ne mažiau kaip 4 kartus didesnė už  $k_2$ . Iš XRD rezultatų nustatyta, kad vyraujanti miltelių fazė yra Mg<sub>2</sub>Ni, o po hidrinimo Mg<sub>2</sub>NiH<sub>0,3</sub>, todėl galima teigti, jog didesnis eksponentės koeficientas  $k_1$  aprašo Mg<sub>2</sub>NiH<sub>0,3</sub> fazės formavimąsi, o  $k_2$  – MgH<sub>2</sub>. Be to, MgH<sub>2</sub> sintezė yra optimalesnė, kai hidrinimas yra atliekamas aukštesnėje temperatūroje ( $T > 300$  °C) [13,

46]. Šių rezultatų analizė rodo tai, kad po aktyvacijos plazmoje miltelių hidrinimo kinetika pagerėja, o geriausiais kinetiniais parametrais pasižymi milteliai po 3 h aktyvacijos plazmoje.

**5 lentelė.** Eksperimentinių kinetinių duomenų aprašymo eksponentine lygtimi rezultatai

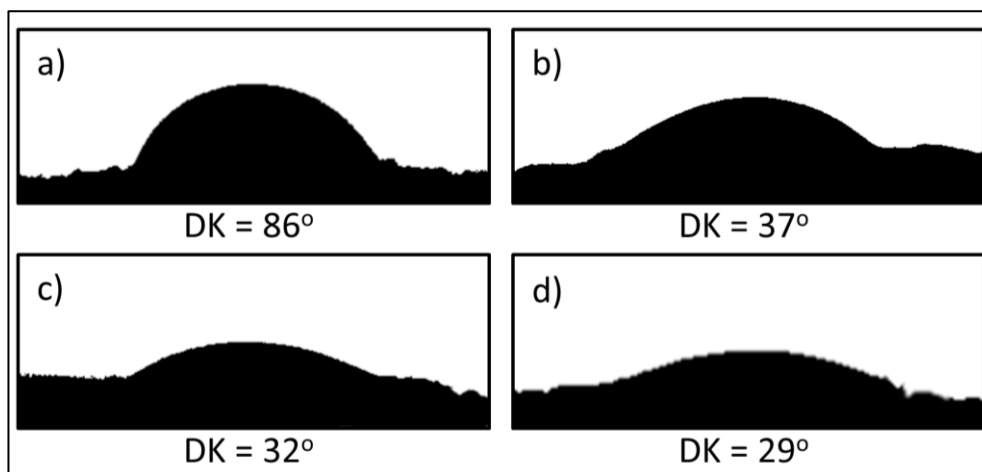
Nr.	Bandiniai	Eksponečių koeficientai		Determinacijos koeficientas, R <sup>2</sup>
		$k_1$	$k_2$	
1	Pirminiai	0,17	0,03	0,99
2	Po 1 h aktyvacijos	0,44	0,08	0,99
3	Po 2 h aktyvacijos	0,45	0,11	0,99
4	Po 3 h aktyvacijos	0,46	0,11	0,97

Taigi, atlikus hidrinimo kinetikos analizę nustatyta, kad aktyvacija vandenilio plazmoje gali pagerinti bandinių vandenilio absorbcijos (hidrinimo) kinetikos savybes. Kadangi paviršiaus įtaka bendrai absorbcijos kinetikai yra kritinė, tai galima manyti, kad aktyvacijos plazmoje metu yra inicijuojamas paviršiaus savybių modifikavimas, kuris yra susijęs su didesnės energijos ir giminingumo adsorbcijos centrų susidarymu bei nanolygmens struktūriniais kitimais pakeistajame paviršiaus sluoksnyje.

Atlikti hidrinimo kinetikos rezultatų palyginimą su kitų autorių gautais rezultatais yra sudėtinga todėl, kad matavimų parametrai nėra vienodi, t. y. dažnu atveju skiriasi naudojamas vandenilio dujų slėgis, hidrinimo temperatūra, bandinio laikiklis (tai sąlygoja skirtingą terminį laidumą tarp bandinio laikiklio ir pačio bandinio), bandinio paruošimas ir kt. parametrai [13, 124]. Pvz., darbe [125] bandinio sudaryto iš La 37,5 m. %, Mg 21,1 m. % ir Mg<sub>2</sub>Ni 41,4 m. %, kuris paruoštas rutulinio malimo būdu ir aktyvuotas atliekant 20 absorbcijos ir desorbcijos ciklą esant 300 °C temperatūrai ir 50 bar vandenilio dujų slėgiui, hidrinimo kinetikos matavimo metu per 15 min. yra sugerama ≈ 0,17 m. % vandenilio (hidrinimo parametrai:  $T = 290$  °C,  $p = 50$  bar,  $m_{bandinio} = 0,6$  g). Straipsnyje gaunamas geresnis rezultatas, tačiau yra atliekama sudėtinga metalų hidridų paruošimo technologija.

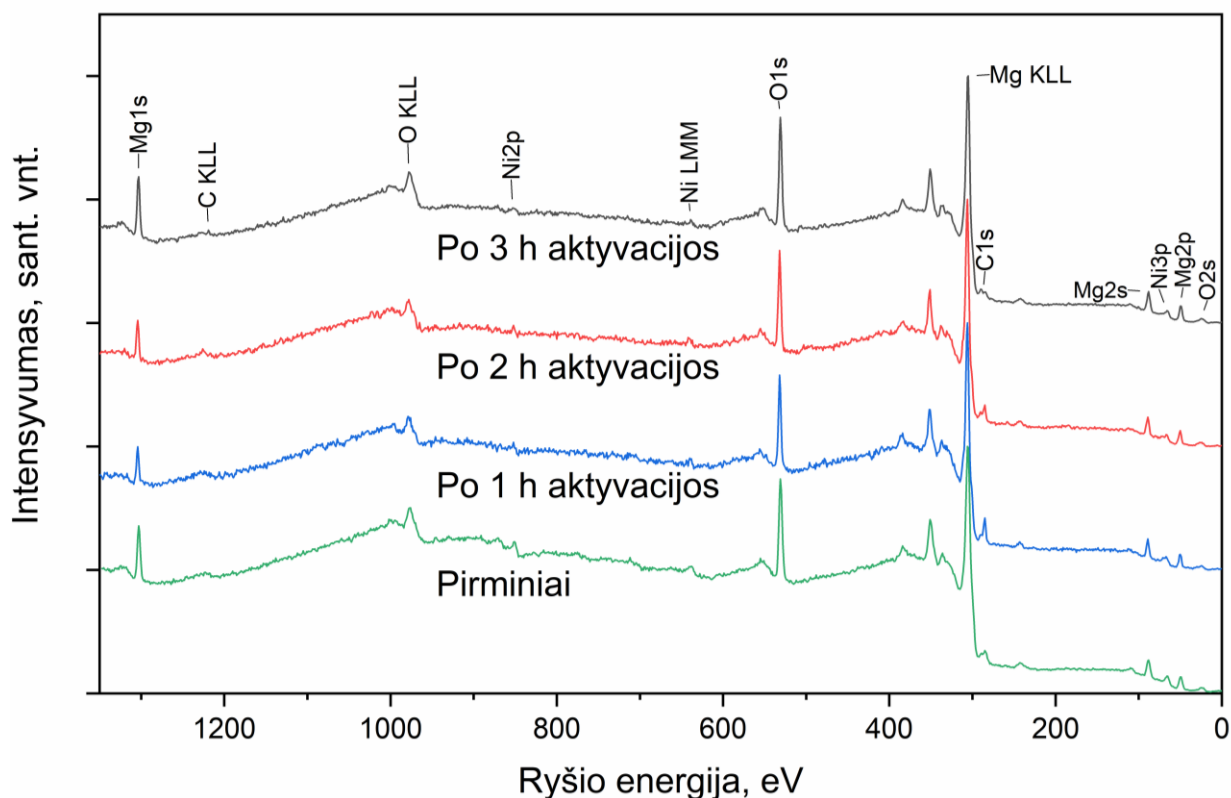
### 3.4. Bandinių paviršiaus energijos kokybinis įvertinimas. Paviršiaus elementinės sudėties ir cheminių ryšių analizė

XPS ir vandens drėkinimo kampo matavimo metodikomis įvertintas aktyvacijos vandenilio plazmoje poveikis Mg<sub>2</sub>Ni miltelių paviršiui. Taip pat šie rezultatai susieti su hidrinimo kinetikos rezultatais. Drėkinimo kampo matavimų rezultatai pateikti 36 pav. Pirminių (neaktyvuotų) miltelių drėkinimo kampo vertė yra 86°. Po 1 h aktyvacijos drėkinimo kampas sumažėjo daugiau negu 2 kartus iki 37°. Po 2 h aktyvacijos drėkinimo kampo vertė sumažėjo dar labiau iki 32°, o po 3 h iki 29°. Šių rezultatų analizė rodo, kad aktyvacija plazmoje turi akivaizdų poveikį paviršinėms Mg<sub>2</sub>Ni miltelių savybėms. Po aktyvacijos paviršiaus energija padidėja bei pasižymi labiau hidrofilinėmis savybėmis – paviršius labiau sąveikauja su polinėmis vandens molekulėmis ir tai reiškia, kad plazmoje yra modifikuojama paviršiaus cheminė struktūra. Drėkinimo kampo matavimai suteikia kokybinės informacijos apie plazmos poveikį miltelių paviršiaus savybėms. Detalesnė paviršiaus kiekybinė elementinė bei cheminių ryšių analizė atliekama remiantis XPS metodika.



**36 pav.** Vandens drėkinimo kampo ant  $Mg_2Ni$  miltelių paviršiaus matavimo rezultatai (DK – drėkinimo kampas). Aktyvacijos plazmoje trukmė: a) pirminiai (neaktyvuoti); b) 1 h; c) 2 h; d) 3 h

Paviršiaus elementinė ir cheminių ryšių  $Mg_2Ni$  miltelių analizė atlikta naudojant XPS metodiką. Pirminių (neaktyvuotų) ir paviršiaus aktyvuotų  $Mg_2Ni$  miltelių XPS spektrai pateikti 4 pav. Visų bandinių XPS spektruose yra stebimos Mg, O ir C elementams būdingos charakteringosios spektrinės smailės. Taip pat spektre yra užregistruotos ir nežymios Ni smailės, iš kurių galima spręsti, kad paviršinė Ni koncentracija yra ganėtinai maža,  $\leq 0,7$  at. % (atominė koncentracija) (žr. 6 lent.). Tai yra būdinga Mg pagrindo lydinių savybė, kadangi Mg yra linkęs paviršiniame sluoksnyje formuoti oksido ir hidroksido plėvelę, dėl kurios sumažėja kitų komponentų, tarp jų ir Ni, kiekis paviršiuje [126, 127].  $Mg_2Ni$  miltelių aktyvacija ir jos trukmė įtakos paviršinei Ni koncentracijai bandiniuose neturi.



**37 pav.**  $Mg_2Ni$  miltelių XPS spektrai prieš ir po aktyvacijos plazmoje

**6 lentelė.** Mg<sub>2</sub>Ni miltelių paviršinė elementinė paviršiaus sudėtis prieš ir po plazmos aktyvacijos

Nr.	Mg <sub>2</sub> Ni Bandiniai	Elementinė sudėtis, at. %			
		O	Mg	C	Ni
1	Pirminiai (neaktyvuoti)	39,1	20,4	39,9	0,6
2	1 h aktyvuoti	42,4	25,3	32,0	0,3
3	2 h aktyvuoti	52,4	24,4	22,5	0,7
4	3 h aktyvuoti	57,4	28,2	14,0	0,4

Pirminių (neaktyvuotų) miltelių paviršiuje daugiausia yra anglies (39,9 at. %) ir deguonies (39,1 at. %) elementų. Mažiau magnio (20,4 at. %), ir, kaip minėta, labai mažai nikelio (0,6 at. %). Šie rezultatai rodo tai, kad paviršiuje yra susiformavę magnio oksido ir hidroksido sluoksniai bei sąveikos su atmosfera metu yra nusėdęs anglies ir jos junginių plonas sluoksnis. Kaip literatūros apžvalgoje minėta, šių natūraliai susiformavusių oksido ir hidroksido sluoksnių storis gali siekti iki  $\approx 10$  nm, o anglies ir angliavandenilių – apie 1–2 nm (kartais ir 4 nm) [128].

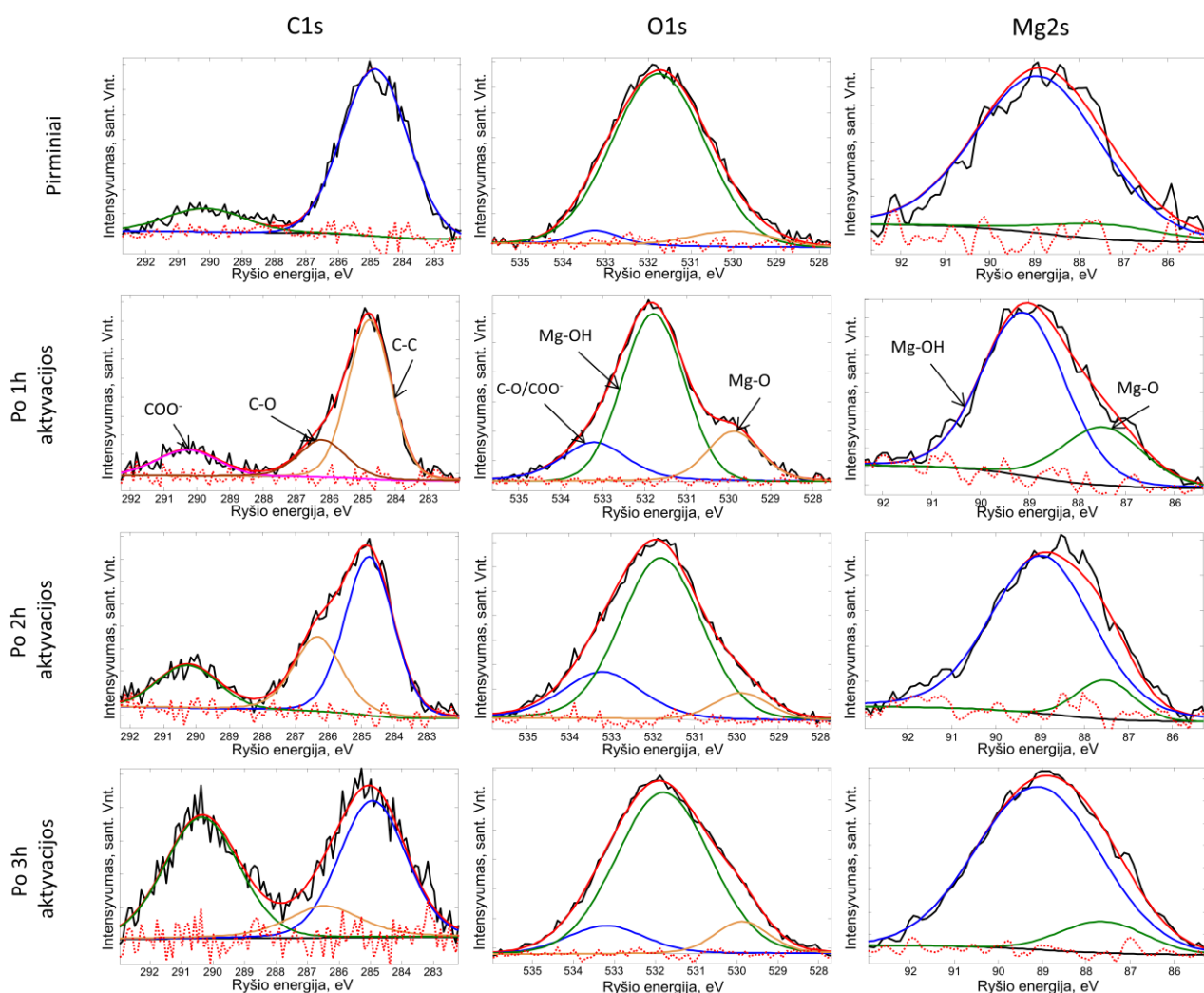
Po 1 h aktyvacijos vandenilio plazmoje, Mg<sub>2</sub>Ni miltelių paviršiaus sudėtis pakito: anglies sumažėjo iki 32,0 at. %, deguonies ir magnio atitinkamai išaugo iki 42,4 at. % ir 25,3 at. %, nikelio koncentracija praktiškai nepakito – 0,3 at. %. Po 2 h ir 3 h aktyvacijos paviršiaus elementinės sudėties kitimas vyko kryptingai: anglies sumažėjo iki 14,0 at. %, o deguonies padidėjo iki 57,4 at. % (žr. 6 lent.). Sumažėjęs anglies kiekis miltelių paviršiuje po aktyvacijos rodo, kad plazmos poveikio metu yra inicijuojami vienalaikiai cheminiai procesai, kurių rezultatas yra lakių produktų (mažos molekulinės masės angliavandeniliai, CO<sub>2</sub> ir H<sub>2</sub>O) susidarymas ir jų pašalinimas nuo paviršiaus [129].

Visuose bandiniuose O ir Mg santykis (O/Mg) svyravo nežymiai, ribose nuo 1,7 iki 2,1. C ir Mg santykis (C/Mg) po aktyvacijos plazmoje sumažėjo nuo 2,0 (pirminiai milteliai) iki 0,5 (milteliai po 3 h aktyvacijos). Toks santykio pokytis gali lemti ir didesnę adsorbcijos centrų skaičių paviršiuje, kuriuose gali vykti chemisorbcija, kuri yra vienas iš metalų hidridų formavimo (hidrinimo) stadijų ir dažnu atveju tai yra ribojančioji stadija, turinti lemiamos įtakos bendrai hidrinimo kinetikai. Be to, nešvarumų sumažėjimas ne tik gali padidinti adsorbcijos centrų skaičių, bet ir lemti didesnės energijos adsorbcijos centrų susidarymą, kuriuose chemisorbcija vyksta greičiau. Nuvalytame ir užteršto nešvarumais paviršiuje esančių atomų vidinė elektroninė struktūra yra skirtinga, t. y., užterštame paviršiuje gali būti apnuodytų adsorbcijos centrų. Švaresniame paviršiuje taip pat lengviau vyksta paviršinė adsorbuotų molekulių difuzija, kurios metu gali būti lengviau surandamas chemisorbcijos centras.

Norint išanalizuoti aktyvacijos vandenilio plazmoje įtaką miltelių paviršiui, atlikta XPS spektrinių smailių dekonvoliucija. Nepaveiktų ir vandenilio plazmoje paveiktų bandinių atskirų elementų: magnio (Mg2s), deguonies (O1s) ir anglies (C1s) XPS spektro smailės ir jų dekonvoliucijos pateiktos 38 pav. Atlikus Mg2s smailės dekonvoliucijos analizę nustatyta, kad šią smailę sudaro dvi komponentės: magnio oksido Mg-O ir magnio hidroksido Mg-(OH)<sub>2</sub>, kurių ryšio energijos atitinkamai yra 87,5 eV ir 89,0 eV [112, 130] (žr. 38 pav., Mg2s smailės dekonvoliucijos analizę). Pirminiuose milteliuose Mg-(OH)<sub>2</sub> sudaro didžiąją Mg2s smailės ploto dalį – 91 %, likusią dalį užima Mg-O (9 %). Mg2s dekonvoliucijos rezultatai gerai sutampa su paviršinės elementinės sudėties analizę, kurioje nustatyta, kad paviršiuje yra susiformavę magnio oksido ir hidroksido sluoksniai.



Nustatyta, kad po aktyvacijos plazmoje Mg-O ryšių skaičius padidėja, tačiau nuo aktyvacijos laiko nepriklauso ir kinta ribose nuo 12 % iki 25 %.



**38 pav.** Mg<sub>2</sub>Ni miltelių XPS C1s, O1s ir Mg2s spektrinės smailės ir jų dekonvoliucijos prieš ir po aktyvacijos plazmoje. Mg2s smailę sudaro magnio oksido Mg-O (87,5 eV) ir magnio hidroksido Mg-(OH)<sub>2</sub> (89,0 eV) ryšiai. O1s smailę sudaro Mg-O (530,0 eV), Mg-(OH)<sub>2</sub> (531,8 eV) ir polinių anglies junginių grupių C-O/COO<sup>-</sup> (533,2 eV) ryšiai. C1s smailėse pastebimi šie ryšiai: nepoliniai C-C (285,0 eV), polinės grupės C-O (286,5 eV) ir polinės karboksilo grupės COO<sup>-</sup> (290,3 eV) ryšiai.

Bandinių XPS spektro O1s smailė susidėjo iš trijų komponentų, t. y. Mg-O, Mg-(OH)<sub>2</sub> ir polinių anglies junginių grupių C-O/COO<sup>-</sup>, kurių ryšio energijos atitinkamai yra 530,0 eV, 531,8 eV ir 533,2 eV [112, 130] (žr. 38 pav., O1s smailės dekonvoliucijos analizę). Pirminio bandinio cheminių ryšių analizės metu nustatyta, kad didžiausią smailės O1s plotą sudaro Mg-(OH)<sub>2</sub> ryšiai – 87 %. Ryšių Mg-O ir Mg-(OH)<sub>2</sub> plotų santykiai O1s ir Mg2s smailėse praktiškai sutampa. Nustatyta, kad aktyvuojant miltelius vandenilio plazmoje bei didėjant aktyvacijos laikui, polinių grupių C-O/COO<sup>-</sup> plotas padidėjo nuo 3 % iki 22 %.

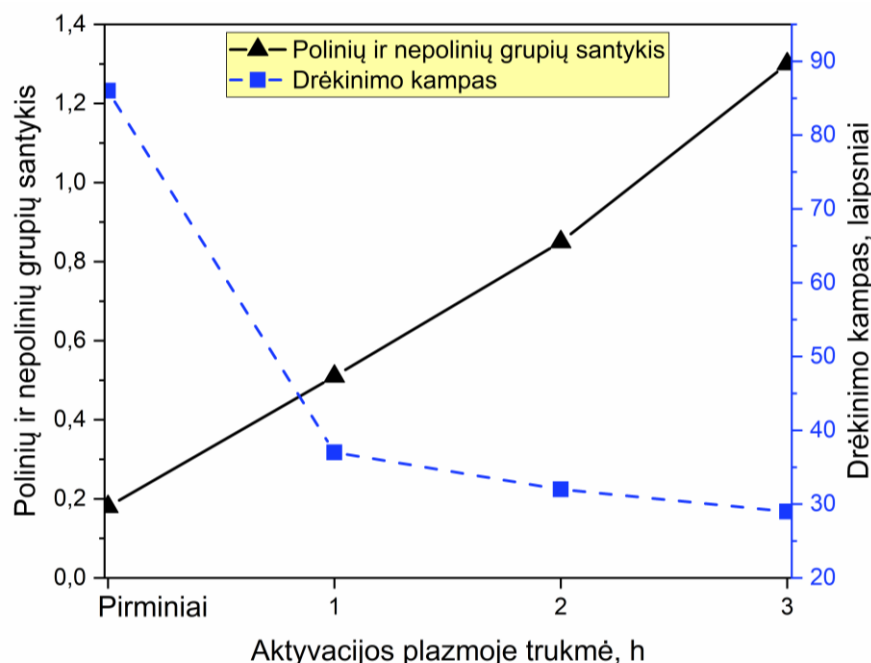
Pirminių Mg<sub>2</sub>Ni miltelių C1s XPS smailė susideda iš dviejų komponentų, kurių ryšio energijos yra 285,0 eV ir 290,3 eV (žr. 38 pav., C1s smailės dekonvoliucijos analizę, ir 7 lentelę). Nepoliniai C-C ryšiai atitinka 285,0 eV ryšio energiją, o polinių karboksilo grupių COO<sup>-</sup> ryšiai – 290,3 eV [112, 130]. Pirminiuose milteliuose C-C ryšiai užima didžiąją C1s smailės dalį, t. y. 85 %. Pastebėta, kad po

aktyvacijos plazmoje atsiranda dar viena smailės komponentė – poliniai C-O ryšiai, kurių ryšio energija yra 286,5 eV [112, 130]. Paviršiuje esančios nepolinės grupės suteikia jam hidrofobinių savybių, nes nepolinės grupės neturi jonų ar krūvių dipolio ir todėl nesąveikauja su vandens molekulėmis bei nesudaro elektrostatinės sąveikos ryšių. Tuo tarpu polinės grupės priešingai – paviršiui suteikia hidrofiliinių savybių, nes tarp jų ir vandens molekulių susidaro sąveika, kuri paremta joninėmis jėgomis ir vandenilniais ryšiais.

Atlikus C1s smailės dekonvoliucijos analizę, nustatyta, kad miltelių aktyvacijos plazmoje procesas mažina C-C grupių skaičių, jų C1s smailę sudaranti dalis, didinant aktyvacijos plazmoje trukmę, mažėja nuo 85 % iki 44 %. Šių grupių sumažėjimas rodo, kad aktyvacijos plazmoje metu yra atliekamas intensyvus paviršiaus valymas (cheminė erozija), kurio metu susidaro lakūs anglies junginiai. Taip pat pastebėta, kad aktyvacija inicijuoja C-O grupių susidarymą paviršiuje, kurių užimama C1s smailės dalis netendencingai kito nuo 13 iki 27 %. Tuo tarpu COO<sup>-</sup> grupių užimama C1s smailės dalis didėjo nuo 15 % iki 43 %.

**7 lentelė.** C1s smailės dekonvoliucijos rezultatai

Nr.	Mg <sub>2</sub> Ni Bandiniai	C1s smailės dekonvoliucija, %		
		C-C	C-O	COO <sup>-</sup>
1.	Pirminiai (neaktyvuoti)	85	–	15
2.	1h aktyvuoti	66	18	16
3.	2h aktyvuoti	54	27	19
4.	3h aktyvuoti	44	13	43



**39 pav.** Drėkinimo kampo bei polinių ir nepolinių grupių ryšių santykio priklausomybių nuo aktyvacijos vandenilio plazmoje trukmės grafikai

XPS C1s smailės dekonvoliucijos analizės metu apskaičiuojant polinių (C-O/COO<sup>-</sup>) ir nepolinių (C-C) ryšių plotų santykį galima įvertinti plazmos poveikio paviršiui įtaką [92]. Polinių ir nepolinių grupių ryšių santykio priklausomybė nuo Mg<sub>2</sub>Ni miltelių aktyvacijos plazmoje trukmės pateikta 39

pav. Pirminiai milteliai pasižymėjo mažiausiu polinių ir nepolinių grupių santykiu, kuris buvo lygus 0,18. Tam įtakos turėjo miltelių paviršiaus kontaktas su atmosfera, dėl kurio ant paviršiaus susiformavo anglies ir jos junginių plonas sluoksnis (užteršimai). Atliekant miltelių paviršiaus aktyvaciją vandenilio plazmoje, grupių santykis didėjo iki 1,30. Šie rezultatai gerai sutampa ir su bandinių drėkinimo kampo matavimais, kurių metu nustatyta, kad drėkinimo kampas sumažėjo nuo  $86^\circ$  (pirminiai milteliai) iki  $29^\circ$  (milteliai po 3 h aktyvacijos).

Nors yra akivaizdžiai stebimas hidrofiliųjų grupių susidarymas paviršiuje ir jo sąlygojamas drėkinimo kampo mažėjimas, t. y. paviršiaus energijos didėjimas, tačiau reiktų pabrėžti, kad paviršiaus energijos padidėjimą sąlygoja ne tik tai. Paviršiaus energijos padidėjimui įtakos turi ir aktyvacijos plazmoje metu suformuoti struktūriniai defektai (dislokacijos, vakansijos) pakeistajame paviršiaus sluoksnyje. Pvz., vakansijos suformavimo energija, t. y. kaimyninių atomų ryšių nutraukimo energija, gali būti perduodama paviršiniams atomams [131].

Remiantis atliktais tankio funkcionalo teorijos (angl. *density functional theory*) skaičiavimais [132] galima manyti, kad plazmos inicijuotas C-O grupių susidarymas teigiamai veikia hidrinimo kinetiką. Paviršiuje esantys C-O ryšiai padidina adsorbcijos centrų aktyvumą (tuo pačiu ir adsorbcijos energiją). Taip pat yra tikimybė, kad C-O ryšiai sumažina H<sub>2</sub> disociacijos energetinį barjerą, dėl ko gali būti lengviau išlaikomas H atomas ant paviršiaus.

Paviršiaus aktyvacijos plazmoje metu suformuoti struktūriniai defektai ir reljefo kitimas nanolygmenyje taip pat turi įtakos ir hidrinimo kinetinėms savybėms. Adsorbcijos centrai gali susidaryti ne tik pačiame paviršiuje, bet ir sluoksniuose po juo [7], o plazmos poveikis ir jo sukeltas defektų susidarymas gali tai paskatinti. Be to, paviršiaus struktūros pakitimai gali paskatinti ne tik chemisorbciją, bet ir difuzijos procesą pro pakeistųjų savybių sluoksnį. Pvz., defektuotas magnio oksido sluoksnis bei nevientisas (dalinis) jo pasidengimas paviršiuje gali teigiamai paveikti vandenilio hidrinimo kinetiką, sumažinant vandenilio molekulių disociacijos ir difuzijos energetinius barjerus lyginant su tankiu ir nedefektuotu oksido sluoksniu [70, 133].

Dalis šio darbo rezultatų buvo publikuota tarptautinėje konferencijoje: M. Damonskis, M. Urbonavičius, Š. Varnagiris, D. Milčius. Effect of surface plasma activation on the Mg<sub>2</sub>Ni powder hydrogenation mechanism. 4th Int. Symposium on Materials for Energy Storage and Conversion (mESC-IS 2019), Akyaka, Mugla, Turkey, 11-13 September, 2019.

## Išvados

1. Šiame darbe atliktas magnio-nikelio lydinio miltelių paviršiaus savybių modifikavimas naudojant aktyvacijos vandenilio dujų plazmoje procesą. Kompiuterinio modeliavimo metu nustatyta, kad maksimalus plazmos poveikio gylis neviršija 6,8 nm. Remiantis šiuo rezultatu galima teigti, kad tikimybė įterpti vandenilį į magnio-nikelio lydinį yra labai maža. Tačiau jonų energijos užtenka inicijuoti anglies ir anglies junginių eroziją bei sukelti tam tikrus struktūrinius pokyčius magnio oksido ir magnio hidroksido sluoksniuose.
2. Morfologijos tyrimų analizės metu nustatyta, kad plazmos poveikis akivaizdžių pokyčių miltelių morfologijoje neinicijuoja. Struktūrinės analizės metu bandiniuose aptiktos šios fazės:  $Mg_2Ni$  (vyraujanti), Mg,  $MgNi_2$  ir Ni. Rentgeno struktūrinė analizė pokyčių po aktyvacijos plazmoje poveikio neparodė. Po hidrinimo kinetikos matavimų susiformuoja naujos metalų hidridų fazės:  $Mg_2NiH_{0,3}$  (vyraujanti) ir  $MgH_2$ .
3. Bandinių kiekybinė elementinė sudėtis analizė naudojant energijos dispersijos spektrometrija parodė, kad elementinė miltelių sudėtis prieš aktyvaciją vandenilio plazmoje ir po jos praktiškai nesiskyrė. Miltelius sudarė  $\approx 66$ – $68$  at. % magnio, nikelio  $\approx 31$ – $32$  at. % ir  $\approx 2$ – $3$  at. % deguonies elementų. Atlikus paviršiaus elementinės sudėtis analizę naudojant rentgeno spindulių fotoelektroninę spektroskopiją nustatyta, kad paviršius yra sudarytas iš magnio, deguonies, anglies ir nikelio komponentų. Taip pat nustatyta, kad aktyvacija plazmoje keičia paviršiaus elementinę kompoziciją, t. y. po aktyvacijos ženkliai mažėja anglies (nuo 39,9 at. % iki 14 at. %) ir padidėja deguonies (nuo 39,1 at.% iki 57,4 at. %) bei magnio (nuo 20,4 at. % iki 24,4–28,2 at. %).
4. Darbo metu pastebėta, kad po aktyvacijos plazmoje paviršiaus energija padidėja. Magnio-nikelio miltelių drėkinimo kampas sumažėjo beveik 3 kartus nuo  $86^\circ$  (neaktyvuoti milteliai) iki  $29^\circ$ . Remiantis rentgeno spindulių fotoelektroninės spektroskopijos cheminių ryšių analize nustatyta, kad tam įtakos turėjo aktyvacijos plazmoje inicijuotas cheminių ryšių pokytis paviršiuje – polinių ryšių padidėjimas. Polinių ir nepolinių ryšių santykis didinant miltelių aktyvacijos plazmoje laiką didėjo nuo 0,18 iki 1,3. Manoma, kad polinių ryšių padidėjimas yra ne vienintelis kriterijus lemiantis paviršiaus energijos padidėjimą ir reikia atkreipti dėmesį į aktyvacijos plazmoje sukeltus struktūrinius defektus pakeistajame paviršiaus sluoksnyje.
5. Atlikus bandinių hidrinimo kinetikos analizę nustatyta, kad plazmos poveikis veikia teigiamai miltelių vandenilio absorbcijos savybes. Matavimo metu sugerto vandenilio skaičius išaugo beveik 3 kartus nuo 0,072 m. % (neaktyvuoti milteliai) iki 0,197 m. % (3 h aktyvuoti plazmoje milteliai). Taip pat vidutinis vandenilio absorbcijos greitis [0;30] min. intervale po plazmos aktyvacijos padidėjo daugiau negu 3 kartus nuo  $5,8 \cdot 10^{-3}$  m. %/min. (neaktyvuoti milteliai) iki  $6,4 \cdot 10^{-3}$  m. %/min. (3 h aktyvuoti plazmoje milteliai).
6. Aktyvacijos plazmoje metu inicijuoti paviršiuje esančių cheminių ryšių pokyčiai ir paviršiaus struktūriniai defektai sukuria pakeistųjų savybių sluoksnį, kuris yra labiau skvarbus vandeniliui. Plazminis valymas, vakansijų ir dislokacijų defektų susidarymas didina aktyvesnių sorbcijos centrų skaičių, kuris lemia stebimą teigiamą poveikį miltelių vandenilio absorbcijos savybėms. Remiantis kitų autorių atliktais skaičiavimais, manoma, kad plazmoje inicijuotas karboksilo polinių grupių susidarymas paviršiuje teigiamai veikia miltelių absorbcijos kinetikos savybes sumažindamas chemisorbcijos energetinį barjerą.

## Rekomendacijos ir ateities darbų galimybės

Aktyvuojant miltelių paviršių vandenilio dujų plazmoje rekomenduojama naudoti kuo mažesnes metalo ar jo lydinių daleles. Naudojant mažesnes daleles galima būtų gauti dar geresnius hidrinimo kinetikos rezultatus dėl didesnio jų paviršiaus ploto.

Ateityje yra planuojama atlikti bandinių eksperimentinį plazmos poveikio gylio įvertinimą bei atlikti pilną suhidrinimo procesą, siekiant įvertinti paviršiaus aktyvacijos bendrą efektyvumą.

Šiame darbe pristatytą paviršiaus aktyvacijos vandenilio dujų plazmoje metodologiją galima atkartoti bei lengvai modifikuoti parenkant atitinkamus technologinius parametrus. Jei yra poreikis, galima gauti kitokį plazmos poveikio gylį ar sustiprinti tam tikrus plazmos inicijuotus procesus paviršiuje (pvz., eroziją).

Paviršiaus aktyvaciją vandenilio dujų plazmoje taip pat galima kombinuoti ir su kitais „tūriniais“ aktyvacijos metodais. Paviršiaus ir tūrio aktyvacijos kombinavimas galėtų leisti išdirbti optimalią ir efektyvią technologiją, kuri būtų taikoma didesnės apimties metalų hidridų sintezėje ir tai paskatintų jų įkomponavimą į ateities energetikos technologijas.

## Literatūros sąrašas

1. INTERNATIONAL ENERGY AGENCY *World Energy Outlook 2019*. [s.l.]: OECD, 2019. 807 p. ISBN 978-92-64-97300-8.
2. INTERNATIONAL ENERGY AGENCY *The Future of Hydrogen: Seizing Today's Opportunities : Report Prepared by the IEA for the G20, Japan*. [s.l.]: IEA Publications, 2019. 199 p. ISBN 9789264418738.
3. MILČIUS, D. *Nanotechnologijos alternatyvaus kuro energetikoje*. Šiauliai: VŠĮ Šiaulių universiteto leidykla, 2007. 196 p. ISBN 978-9986-38-856-2.
4. YARTYS, V.A.A. et al. Magnesium based materials for hydrogen based energy storage: Past, present and future. In *International Journal of Hydrogen Energy* [interaktyvus]. 2019. Vol. 44, no. 15, p. 7809–7859. [žiūrėta 2020-05-25] Prieiga per doi: <<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.212>>.
5. WALKER, G. *Solid-State Hydrogen Storage: Materials and Chemistry*. [s.l.]: Elsevier, 2008. 600 p. ISBN 9781845694944.
6. VIJAY BABU, A.R. et al. Magnesium hydrides for hydrogen storage: A mini review. In *International Journal of ChemTech Research* [interaktyvus]. 2014. [žiūrėta 2020-05-25] Prieiga per internetą:<[https://www.researchgate.net/profile/Attuluri\\_Rakada\\_Vijay\\_Babu/publication/281689907\\_Magnesium\\_Hydrides\\_for\\_Hydrogen\\_Storage\\_A\\_Mini\\_Review/links/55f4d40e08ae7a10cf88f1be.pdf](https://www.researchgate.net/profile/Attuluri_Rakada_Vijay_Babu/publication/281689907_Magnesium_Hydrides_for_Hydrogen_Storage_A_Mini_Review/links/55f4d40e08ae7a10cf88f1be.pdf)>.
7. KIRCHHEIM, R. and PUNDT, A. *Hydrogen in Metals*. Fifth Ed. [s.l.]: Elsevier B.V., 2014. 2597–2705 p. ISBN 9780444537713.
8. BELLOSTA VON COLBE, J. et al. Application of hydrides in hydrogen storage and compression: Achievements, outlook and perspectives. In *International Journal of Hydrogen Energy* [interaktyvus]. 2019. Vol. 44, no. 15, p. 7780–7808. [žiūrėta 2020-05-25] Prieiga per doi: <<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.104>>
9. JIA, J. et al. Solar water splitting by photovoltaic-electrolysis with a solar-to-hydrogen efficiency over 30%. In *Nature Communications* [interaktyvus]. 2016. Vol. 7, no. May, p. 1–6. [žiūrėta 2020-05-25] Prieiga per doi: <<http://dx.doi.org/10.1038/ncomms13237>>.
10. BARDHAN, R. et al. Magnesium nanocrystal-polymer composites: A new platform for designer hydrogen storage materials. In *Energy and Environmental Science* [interaktyvus]. 2011. Vol. 4, no. 12, p. 4882–4895. [žiūrėta 2020-05-25] Prieiga per doi: <<https://doi.org/10.1039/C1EE02258J>>
11. BARTHELEMY, H. et al. Hydrogen storage: Recent improvements and industrial perspectives. In *International Journal of Hydrogen Energy* [interaktyvus]. 2017. Vol. 42, no. 11, p. 7254–7262. [žiūrėta 2020-05-25] Prieiga per doi: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.03.178>>.
12. DUNN, S. Hydrogen futures: Toward a sustainable energy system. In *International Journal of Hydrogen Energy* [interaktyvus]. 2002. Vol. 27, no. 3, p. 235–264. [žiūrėta 2020-05-25] Prieiga per doi: <[https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(01\)00131-8](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(01)00131-8)>
13. GROSS, K. J. *Intermetallic Materials for Hydrogen Storage*. // Tezės, Institut de Physique Université de Fribourg, de Santa Monica, California, USA. 1998.
14. KLEPERIS, J. et al. Electrochemical behavior of metal hydrides. In *Journal of Solid State Electrochemistry* [interaktyvus]. 2001. Vol. 5, no. 4, p. 229–249. [žiūrėta 2020-05-25] Prieiga per doi: <<https://doi.org/10.1007/s100080000149>>
15. CHEN, P. and ZHU, M. Recent progress in hydrogen storage. In *Materials Today* [interaktyvus]. 2008. Vol. 11, no. 12, p. 36–43. [žiūrėta 2020-05-25] Prieiga per doi: <[http://dx.doi.org/10.1016/S1369-7021\(08\)70251-7](http://dx.doi.org/10.1016/S1369-7021(08)70251-7)>.
16. LOTOTSKYY, M. et al. Niche applications of metal hydrides and related thermal

- management issues. In *Journal of Alloys and Compounds* [interaktyvus]. 2015. Vol. 645, no. S1, p. S117–S122. [žiūrėta 2020-05-25] Prieiga per doi: <<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.12.271>>.
17. LOTOTSKYY, M. V. et al. Metal hydride hydrogen compressors: A review. In *International Journal of Hydrogen Energy* [interaktyvus]. 2014. Vol. 39, no. 11, p. 5818–5851. [žiūrėta 2020-05-25] Prieiga per doi: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.01.158>>.
  18. *HYDROVILLE 4: How is hydrogen stored?* [interaktyvus]. 2020. [žiūrėta 2020-05-25]. Prieiga per internetą: <<http://www.hydroville.be/en/waterstof/hoe-sla-je-waterstof-op/>>.
  19. RADSCHUN, R. *Hydrogen storage for residential homes: new solutions for a new idea.* [interaktyvus]. 2018. [žiūrėta 2020-05-25]. Prieiga per internetą: <<https://news.pminnovationblog.com/blog/hydrogen-storage-for-residential-homes-new-solutions-for-a-new-idea>>.
  20. AHLUWALIA, R.K. et al. On-board and Off-board performance of hydrogen storage options for light-duty vehicles. In *International Journal of Hydrogen Energy* [interaktyvus]. 2012. Vol. 37, no. 3, p. 2891–2910. [žiūrėta 2020-05-25] Prieiga per doi: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.05.040>>.
  21. DORNHEIM, M. Thermodynamics of Metal Hydrides: Tailoring Reaction Enthalpies of Hydrogen Storage Materials. In CARLOS, J. Ed. *Thermodynamics - Interaction Studies - Solids, Liquids and Gases* [interaktyvus]. Rijeka: IntechOpen, 2011. p. Ch. 33. [žiūrėta 2020-05-25] Prieiga per internetą: <<https://www.intechopen.com/books/thermodynamics-interaction-studies-solids-liquids-and-gases/thermodynamics-of-metal-hydrides-tailoring-reaction-enthalpies-of-hydrogen-storage-materials>>.
  22. HIRSCHER, M. *Handbook of Hydrogen Storage: New Materials for Future Energy Storage.* John Wiley & Sons, 2011. 373 p. ISBN 978-3-527-32273-2.
  23. CRIVELLO, J.C. et al. Review of magnesium hydride-based materials: development and optimisation. In *Applied Physics A: Materials Science and Processing* [interaktyvus]. 2016. Vol. 122, no. 2, p. 1–20. [žiūrėta 2020-05-25] Prieiga per internetą: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s00339-016-9602-0>>
  24. ZHU, M. et al. Thermodynamic tuning of mg-based hydrogen storage alloys: A review. In *Materials* [interaktyvus]. 2013. Vol. 6, no. 10, p. 4654–4674. [žiūrėta 2020-05-25] Prieiga per doi: <<https://dx.doi.org/10.3390%2Fma6104654>>
  25. FELIU, S. et al. Native Oxide Films on AZ31 and AZ61 Commercial Magnesium Alloys – Corrosion Behaviour, Effect on Isothermal Oxidation and Sol–gel Thin Film Formation. In *New Trends in Alloy Development, Characterization and Application* [interaktyvus]. [s.l.]: IntechOpen, 2015. p. 29. [žiūrėta 2020-05-25] Prieiga per doi: 10.5772/60721.
  26. BÄUERLEIN, P. et al. Progress in high-power nickel–metal hydride batteries. In *Journal of Power Sources* [interaktyvus]. 2008. Vol. 176, no. 2, p. 547–554. [žiūrėta 2020-05-25] Prieiga per doi: <<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.08.052>>.
  27. FETCENKO, M.A. et al. Recent advances in NiMH battery technology. In *Journal of Power Sources* [interaktyvus]. 2007. Vol. 165, no. 2, p. 544–551. [žiūrėta 2020-05-25] Prieiga per doi: <<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.10.036>>.
  28. HU, X. et al. A 38 MPa compressor based on metal hydrides. In *Journal of Shanghai Jiaotong University (Science)* [interaktyvus]. 2012. Vol. 17, no. 1, p. 53–57. [žiūrėta 2020-05-25] Prieiga per internetą: <<http://link.springer.com/10.1007/s12204-012-1229-5>>.
  29. HUIBERTS, J.N. et al. Yttrium and lanthanum hydride films with switchable optical properties. In *Nature* [interaktyvus]. 1996. Vol. 380, no. 6571, p. 231–234. [žiūrėta 2020-05-25] Prieiga per doi: <<https://doi.org/10.1038/380231a0>>.
  30. RICHARDSON, T.J. et al. Switchable mirrors based on nickel-magnesium films. In *Applied Physics Letters* [interaktyvus]. 2001. Vol. 78, no. 20, p. 3047–3049. [žiūrėta 2020-05-25] Prieiga per doi: <<https://doi.org/10.1063/1.1371959>>.

31. MUTHUKUMAR, P. and GROLL, M. Erratum: Metal hydride based heating and cooling systems: A review In *International Journal of Hydrogen Energy* [interaktyvus]. 2010. Vol. 35, no. 16, p. 8816–8829. [žiūrėta 2020-05-25] Prieiga per doi: <10.1016/j.ijhydene.2010.01.115>.
32. RÖNNEBRO, E.C.E. et al. Metal hydrides for high-temperature power generation. In *Energies* [interaktyvus]. 2015. Vol. 8, no. 8, p. 8406–8430. [žiūrėta 2020-05-25] Prieiga per internetą: <https://www.mdpi.com/1996-1073/8/8/8406/pdf>.
33. VISARIA, M. et al. Enhanced heat exchanger design for hydrogen storage using high-pressure metal hydride - Part 2. Experimental results. In *International Journal of Heat and Mass Transfer* [interaktyvus]. 2011. Vol. 54, no. 1–3, p. 424–432. [žiūrėta 2020-05-25] Prieiga per doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2010.09.028>.
34. WARREN, D.E. et al. Aircraft thermal detection utilizing metal hydrides. In *Journal of the Less Common Metals* [interaktyvus]. 1984. Vol. 104, no. 2, p. 375–383. [žiūrėta 2020-05-25] Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1016/0022-5088(84)90422-33>.
35. SANDROCK, G. - BOWMAN, R.C. Gas-based hydride applications: recent progress and future needs. In *Journal of Alloys and Compounds* [interaktyvus]. 2003. Vol. 356–357, p. 794–799. [žiūrėta 2020-05-25] Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1016/S0925-8388(03)00090-2>.
36. LOZANO, G.A. et al. Optimization of hydrogen storage tubular tanks based on light weight hydrides. In *International Journal of Hydrogen Energy* [interaktyvus]. 2012. Vol. 37, no. 3, p. 2825–2834. [žiūrėta 2020-05-25] Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.03.043>.
37. MARTIN, M. et al. Absorption and desorption kinetics of hydrogen storage alloys. In *Journal of Alloys and Compounds* [interaktyvus]. 1996. Vol. 238, no. 1–2, p. 193–201. [žiūrėta 2020-05-25] Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1016/0925-8388(96)02217-7>.
38. KOJIMA, Y. et al. Hydrogen Storage Materials. In *New and Future Developments in Catalysis: Batteries, Hydrogen Storage and Fuel Cells* [s.l.]: Elsevier B.V., 2013. 99–136 p. ISBN 9780444538802.
39. WANG, X. L. and SUDA, S. Kinetics of the hydriding-dehydriding reactions of the hydrogen-metal hydride systems. In *International Journal of Hydrogen Energy* [interaktyvus]. 1992. Vol. 17, no. 2, p. 139–147. [žiūrėta 2020-05-25] Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1016/0360-3199(92)90204-A>
40. PRANEVIČIUS, L. *Fizikinės technologijos*. Šiauliai: Šiaulių universiteto leidykla, 2008. 2220 p. ISBN 978-9986-38-866-1.
41. VALATKA, E. *Cheminių reakcijų inžinerija*. Kaunas: TEV, 2012. 142 p. ISBN 978-609-433-159-6.
42. BARNACKAS, I. *Magnio ir jo lydinių hidrinimo jonizuotų reaktyvių dujų aplinkoje kinetikos tyrimas: daktaro disertacija: fiziniai mokslai, fizika (02P)*. Vytauto Didžiojo universitetas, 2008. ISBN 9789955123804.
43. SCHLAPBACH, L. and ZÜTTEL, A. Hydrogen-storage Materials for Mobile Applications. In *Nature* [interaktyvus]. 2001. [žiūrėta 2020-05-25] Prieiga per doi: <10.1038/35104634>
44. NAHM, K.S. et al. The reaction kinetics of hydrogen storage in CaNi<sub>5</sub>. In *International Journal of Hydrogen Energy* [interaktyvus]. 1990. Vol. 15, no. 9, p. 635–640. [žiūrėta 2020-05-25] Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1016/0360-3199(90)90143-M>.
45. CHLAPBACH, L. *Hydrogen in intermetallic compounds I*. Germany: Sprindger-Verlag, 1988. 356 p. ISBN 3540183337.
46. WEBB, C. J. A review of catalyst-enhanced magnesium hydride as a hydrogen storage material. In *Journal of Physics and Chemistry of Solids* [interaktyvus]. 2015. Vol. 84, no. 1, p. 96–106. [žiūrėta 2020-05-25] Prieiga per doi:



- <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpccs.2014.06.014>>.
47. RUSMAN, N. A. A. and DAHARI, M. A review on the current progress of metal hydrides material for solid-state hydrogen storage applications. In *International Journal of Hydrogen Energy* [interaktyvus]. 2016. Vol. 41, no. 28, p. 12108–12126. [žiūrėta 2020-05-25] Prieiga per doi: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.05.244>>.
  48. SCHLAPBACH, L. *Hydrogen in Intermetallic Compounds II*. Germany: Sprindger-Verlag, 1992. 335 p. ISBN 3540546685.
  49. SOPICKA-LIZER, M. *High-energy ball milling: Mechanochemical processing of nanopowders*. Elsevier, 2010. 440 p. ISBN 9781845695316.
  50. NYAMSI, S.N. et al. Synthesis of Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> assisted by heat treatment of starting materials. In *Materials Today: Proceedings* [interaktyvus]. 2018. Vol. 5, no. 4, p. 10533–10541. [žiūrėta 2020-05-25] Prieiga per doi: <<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.12.385>>.
  51. Martínez-Franco, E., et al. Hydrogen Sorption Properties of the Intermetallic Mg<sub>2</sub>Ni Obtained by Using a Simoloyer Ball Milling. In *Ingeniería, investigación y tecnología* [interaktyvus]. 2010. Vol. XI, p. 325–332 p. [žiūrėta 2020-05-25] Prieiga per internetą: <<http://www.scielo.org.mx/pdf/iit/v11n3/v11n3a8.pdf>>.
  52. MITCHELL, P.C.H. et al. Hydrogen spillover on carbon-supported metal catalysts studied by inelastic neutron scattering. Surface vibrational states and hydrogen riding modes. In *Journal of Physical Chemistry B* [interaktyvus]. 2003. Vol. 107, no. 28, p. 6838–6845. [žiūrėta 2020-05-25] Prieiga per doi: <<https://doi.org/10.1021/jp0277356>>.
  53. MULAS, G. et al. Mechanochemical study of the hydriding properties of nanostructured Mg<sub>2</sub>Ni-Ni composites. In *Journal of Materials Research* [interaktyvus]. 2004. Vol. 19, no. 11, p. 3279–3289. [žiūrėta 2020-05-25] Prieiga per doi: <<https://doi.org/10.1557/JMR.2004.0417>>.
  54. WANG, Y. and WANG, Y. Recent advances in additive-enhanced magnesium hydride for hydrogen storage. In *Progress in Natural Science: Materials International* [interaktyvus]. 2017. Vol. 27, no. 1, p. 41–49. [žiūrėta 2020-05-25] Prieiga per doi: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.pnsc.2016.12.016>>.
  55. GRIGOROVA, E. et al. Investigation of hydrogen storage characteristics of MgH<sub>2</sub> based materials with addition of Ni and activated carbon. In *Inorganics* [interaktyvus]. 2020. Vol. 8, no. 2, p. 1–9. [žiūrėta 2020-05-25] Prieiga per doi: <<https://doi.org/10.3390/inorganics8020012>>.
  56. BARKHORDARIAN, G. et al. Effect of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> content on hydrogen reaction kinetics of Mg. In *Journal of Alloys and Compounds* [interaktyvus]. 2004. Vol. 364, no. 1–2, p. 242–246. [žiūrėta 2020-05-25] Prieiga per doi: <[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(03\)00530-9](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(03)00530-9)>.
  57. JAIN, I.P. et al. Hydrogen storage in Mg: A most promising material. In *International Journal of Hydrogen Energy* [interaktyvus]. 2010. Vol. 35, no. 10, p. 5133–5144. [žiūrėta 2020-05-25] Prieiga per doi: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.08.088>>.
  58. BERUBE, V. et al. Size effects on the hydrogen storage properties of nanostructured metal hydrides: A review. In *Archives of Thermodynamics* [interaktyvus]. 2007. Vol. 31, no. 6–7, p. 637–663. [žiūrėta 2020-05-25] Prieiga per doi: <<https://doi.org/10.1002/er.1284>>.
  59. ZHANG, Y. et al. Microstructure characterization and hydrogen storage properties study of Mg<sub>2</sub>Ni<sub>0.92</sub>M<sub>0.08</sub> (M = Ti, V, Fe or Si) alloys. In *Progress in Natural Science: Materials International* [interaktyvus]. 2018. Vol. 28, no. 4, p. 464–469. [žiūrėta 2020-05-25] Prieiga per doi: <<https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2018.06.006>>.
  60. RETUERTO, M. et al. Neutron Powder Diffraction, x-ray absorption and Mössbauer spectroscopy on Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>. In *International Journal of Hydrogen Energy* [interaktyvus]. 2015. Vol. 40, no. 30, p. 9306–9313. [žiūrėta 2020-05-25] Prieiga per doi: <<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.05.079>>.
  61. ZHANG, Y. et al. Hydrogen Storage Kinetics of Nanocrystalline and Amorphous LaMg<sub>12</sub>-

- Type Alloy-Ni Composites Synthesized by Mechanical Milling. In *Journal of Materials Science and Technology* [interaktyvus]. 2016. Vol. 32, no. 3, p. 218–225. [žiūrėta 2020-05-25] Prieiga per doi:<<https://doi.org/10.1016/j.jmst.2015.12.005>>.
62. SOPICKA-LIZER, M. *High-Energy Ball Milling: Mechanochemical Processing of Nanopowders*. [s.l.]: Elsevier, 2010. 440 p. ISBN 9781845699444.
  63. PIRAS, C.C. et al. Ball milling: A green technology for the preparation and functionalisation of nanocellulose derivatives. In *Nanoscale Advances* [interaktyvus]. 2019. Vol. 1, no. 3, p. 937–947. [žiūrėta 2020-05-25] Prieiga per doi:<<https://doi.org/10.1039/C8NA00238J>>.
  64. FÁTAY, D. et al. Particle size and catalytic effect on the dehydriding of MgH<sub>2</sub>. In *Journal of Alloys and Compounds* [interaktyvus]. 2005. Vol. 399, no. 1–2, p. 237–241. [žiūrėta 2020-05-25] Prieiga per doi:<<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.02.043>>.
  65. KIM, K.C. et al. Assessing nanoparticle size effects on metal hydride thermodynamics using the Wulff construction. In *Nanotechnology* [interaktyvus]. 2009. Vol. 20, no. 20. [žiūrėta 2020-05-25] Prieiga per doi:<[10.1088/0957-4484/20/20/204001](https://doi.org/10.1088/0957-4484/20/20/204001)>.
  66. PASKEVICIUS, M. et al. Thermodynamic changes in mechanochemically synthesized magnesium hydride nanoparticles. In *Journal of the American Chemical Society* [interaktyvus]. 2010. Vol. 132, no. 14, p. 5077–5083. [žiūrėta 2020-05-25] Prieiga per doi:<<https://doi.org/10.1021/ja908398u>>.
  67. LIANG, G. Synthesis and hydrogen storage properties of Mg-based alloys. In *Journal of Alloys and Compounds* [interaktyvus]. 2004. Vol. 370, no. 1–2, p. 123–128. [žiūrėta 2020-05-25] Prieiga per doi:<<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2003.09.031>>.
  68. FÁTAY, D. et al. Microstructural development in nanocrystalline MgH<sub>2</sub> during H-absorption/desorption cycling. In *International Journal of Hydrogen Energy* [interaktyvus]. 2007. Vol. 32, no. 14, p. 2914–2919. [žiūrėta 2020-05-25] Prieiga per doi:<<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.12.018>>.
  69. MARZOUKI, M. et al. Study of hydrogen absorption kinetics of Mg<sub>2</sub>Ni-based powders produced by high-injected shock power mechanical alloying and subsequent annealing. In *Materials for Renewable and Sustainable Energy* [interaktyvus]. 2013. Vol. 2, no. 1. [žiūrėta 2020-05-25] Prieiga per doi:<[10.1007/s40243-013-0009-y](https://doi.org/10.1007/s40243-013-0009-y)>.
  70. ZALUSKA, A. et al. Nanocrystalline magnesium for hydrogen storage. In *Journal of Alloys and Compounds* [interaktyvus]. 1999. Vol. 288, no. 1–2, p. 217–225. [žiūrėta 2020-05-25] Prieiga per doi:<[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00073-0](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00073-0)>.
  71. HUOT, J. et al. Mechanochemistry of metal hydrides: Recent advances. In *Materials* [interaktyvus]. 2019. Vol. 12, no. 7. [žiūrėta 2020-05-25] Prieiga per doi:<[10.3390/ma12172778](https://doi.org/10.3390/ma12172778)>.
  72. FOURNIER, V. et al. Oxidation of magnesium. In *Surface and Interface Analysis* [interaktyvus]. 2002. Vol. 34, no. 1, p. 494–497. [žiūrėta 2020-05-25] Prieiga per doi:<<https://doi.org/10.1002/sia.1346>>.
  73. MULAS, G. et al. Effects of mechanical processing on the kinetics of H<sub>2</sub> absorption in Mg<sub>2</sub>Ni alloys. In *Journal of Alloys and Compounds* [interaktyvus]. 2009. Vol. 473, no. 1–2, p. 180–184. [žiūrėta 2020-05-25] Prieiga per doi:<<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.06.026>>.
  74. HUANG, Z.G. et al. Effects of carbon black, graphite and carbon nanotube additives on hydrogen storage properties of magnesium. In *Journal of Alloys and Compounds* [interaktyvus]. 2007. Vol. 427, no. 1–2, p. 94–100. [žiūrėta 2020-05-25] Prieiga per doi:<<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.03.069>>.
  75. LOTOTSKYY, M. et al. Magnesium-carbon hydrogen storage hybrid materials produced by reactive ball milling in hydrogen. In *Carbon* [interaktyvus]. 2013. Vol. 57, p. 146–160. [žiūrėta 2020-05-25] Prieiga per doi:<[http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2013.01.058](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.01.058)>.
  76. EL-ESKANDARANY, M.S. et al. In-situ catalyzation approach for enhancing the hydrogenation/dehydrogenation kinetics of MgH<sub>2</sub> powders with Ni particles. In *Scientific*

- Reports* [interaktyvus]. 2016. Vol. 6, no. June, p. 1–13. [žiūrėta 2020-05-25] Prieiga per doi: <<http://dx.doi.org/10.1038/srep37335>>.
77. HUOT, J. et al. Mechanical alloying of MgNi compounds under hydrogen and inert atmosphere. In *Journal of Alloys and Compounds* [interaktyvus]. 1995. Vol. 231, no. 1–2, p. 815–819. [žiūrėta 2020-05-25] Prieiga per doi:<[https://doi.org/10.1016/0925-8388\(95\)01764-X](https://doi.org/10.1016/0925-8388(95)01764-X)>.
  78. TAKAHASHI, Y. et al. Alloying effects on the electronic structure of Mg<sub>2</sub>Ni intermetallic hydride. In *Journal of Alloys and Compounds* [interaktyvus]. 1996. Vol. 242, no. 1–2, p. 98–107. [žiūrėta 2020-05-25] Prieiga per doi:<[https://doi.org/10.1016/0925-8388\(96\)02268-2](https://doi.org/10.1016/0925-8388(96)02268-2)>.
  79. LI, J. et al. Microstructure and absorption/desorption kinetics evolutions of Mg–Ni–Ce alloys during hydrogenation and dehydrogenation cycles. In *International Journal of Hydrogen Energy* [interaktyvus]. 2018. Vol. 43, no. 17, p. 8404–8414. [žiūrėta 2020-05-25] Prieiga per doi: <<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.03.113>>.
  80. SHAO, H. et al. Preparation and hydrogen storage properties of Mg<sub>2</sub>Ni intermetallic nanoparticles. In *Nanotechnology* [interaktyvus]. 2004. Vol. 15, no. 3, p. 269–274. [žiūrėta 2020-05-25] Prieiga per doi:<[10.1088/0957-4484/15/3/006](https://doi.org/10.1088/0957-4484/15/3/006)>.
  81. BHUSHAN, B. *Springer Handbook of Nanotechnology*. 4th Ed. [s.l.]: Springer, 2017. 1500 p. ISBN 3662543575.
  82. LELIS, M. *Padėkliukų paviršiaus įtakos plonų Mg-Ni, Mg ir Mg-Ti dangų hidrinimo kinetikai tyrimas:daktaro disertacija* [interaktyvus]. Vytauto Didžiojo universitetas, 2012. [žiūrėta 2020-05-25] Prieiga per internetą:<<https://vb.vdu.lt/object/elaba:1971820/index.html>>
  83. ZHANG, J. et al. Recent advances on the thermal destabilization of Mg-based hydrogen storage materials. In *RSC Advances* [interaktyvus]. 2019. Vol. 9, no. 1, p. 408–428. [žiūrėta 2020-05-25] Prieiga per doi:<<https://doi.org/10.1039/C8RA05596C>>.
  84. PRANEVICIUS, L. et al. The role of grain boundaries in the mechanism of plasma immersion hydrogenation of nanocrystalline magnesium films. In *Applied Surface Science* [interaktyvus]. 2006. Vol. 252, no. 12, p. 4202–4208. [žiūrėta 2020-05-25] Prieiga per doi:<<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.06.034>>.
  85. KEUDELL, A. and GATHEN, V.S. Foundations of low-temperature plasma physics—an introduction. In *Plasma Sources Science and Technology* [interaktyvus]. 2017. Vol. 26, no. 11, p. 113001. [žiūrėta 2020-05-25] Prieiga per doi:<[10.1088/1361-6595/aa8d4c](https://doi.org/10.1088/1361-6595/aa8d4c)>.
  86. PIE SCIENTIFIC LLC. *DC glow discharge plasma*. [interaktyvus]. 2018. [žiūrėta 2020-05-25] Prieiga per internetą: <[https://www.piescientific.com/Resource\\_pages/Resource\\_DC\\_glow\\_discharge](https://www.piescientific.com/Resource_pages/Resource_DC_glow_discharge)>.
  87. ROSSNAGEL, S.M. et al. *Handbook of Plasma Processing Technology: Fundamental, Etching, Deposition and Surface Interactions*. New Jersey: Noyes Publications, 1990. ISBN 0-8155-1220-1
  88. PRANEVIČIUS, L. et al. *Ateities energetika: vandenilio technologijos: monografija*. Kaunas: Vytauto Didžiojo universiteto leidykla, 2011. 135 p. ISBN 978-9955-12-695-9.
  89. PRANEVIČIUS, L. *Spinduliuotės sąveika su medžiaga: monografija*. Kaunas: VDU leidykla, 2008. 92 p. ISBN 978-9955-12-391-0.
  90. GALDIKAS, A. *Spinduliuotės sąveika su medžiaga nanotechnologijose*. Šiauliai: Šiaulių universiteto leidykla, 2008. 226 p. ISBN 978-9986-38-870-8.
  91. PRANEVIČIUS, L. et al. *Tungsten coatings for fusion applications: monography*. Kaunas: Vytauto Didžiojo universiteto leidykla, 2009. 262 p. ISBN 9789955125525.
  92. URBONAVIČIUS, M. *Vandenilio sintezė panaudojant plazmoje aktyvuotų aliuminio miltelių ir vandens reakcijas:daktaro disertacija* [interaktyvus]. Kaunas: Lietuvos energetikos institutas, 2018. [žiūrėta 2020-05-25] Prieiga per internetą:<<https://epubl.ktu.edu/object/elaba:26998614/26998614.pdf>>.
  93. JUŠKEVIČIUS, K. *Plonųjų dielektrinių sluoksnių optinių ir fizinių savybių tyrimas bei jų*

- formavimo technologijų optimizavimas:daktaro disertacija* [interaktyvus]. Vilniaus universitetas, 2014. [žiūrėta 2020-05-25] Prieiga per internetą:<<https://epublications.vu.lt/object/elaba:2178679/>>.
94. *AMERICAN ELEMENTS. Product Datasheet: Magnesium Nickel Alloy* [interaktyvus]. Los Angeles, 2020. [žiūrėta 2020-05-25] Prieiga per internetą:<<https://www.americanelements.com/printpdf/product/33334/datasheet>>.
  95. *SPECIAL METALS CORPORATION. INCONEL alloy 600* [interaktyvus]. 2008. [žiūrėta 2020-05-25] Prieiga per internetą:<<https://www.specialmetals.com/assets/smc/documents/alloys/inconel/inconel-alloy-600.pdf>>.
  96. GROSS, K. J. and RUSSEL, K. *Recommended Best Practices for the Characterization of Storage Properties of Hydrogen Storage Materials*. United States. Department of Energy. Office of Energy Efficiency and Renewable Energy, 2010. p. 579.
  97. CHECCHETTO, R. et al. Sievert-type apparatus for the study of hydrogen storage in solids. In *Measurement Science and Technology* [interaktyvus]. 2004. Vol. 15, no. 1, p. 127–130. [žiūrėta 2020-05-25] Prieiga per doi:<10.1088/0957-0233/15/1/017>.
  98. *SETARAM INSTRUMENTATION. PCTPro-2000: Hydrogen Volumetric Sorption Measurements* [interaktyvus] 2009. [žiūrėta 2020-05-25] Prieiga per internetą:<<https://www.setaram.com/wp-content/uploads/2015/01/PCTPro2000-V2.pdf>>.
  99. HY-ENERGY. *PCTPro–2000: Installation and Operations Manual*. Newark: Hy-Energy LLC, 2007.
  100. *LEI Dujų adsorbcijos/desorbcijos įrenginys*. [interaktyvus]. 2020. [žiūrėta 2020-05-25]. Prieiga per internetą: <<http://apc.lei.lt/lt/iranga-ir-paslaugos/energijos-akumulavimas/vandenilio-energetika/1/duju-adsorbcijosdesorbcijos-irenginys-248>>.
  101. TAMULEVIČIUS, S. ir ANDRULEVIČIUS, M. *Medžiagų analizės metodai*. Kaunas: Vitae Litera, 2007. ISBN 978-995-686-42-2.
  102. TAMULEVIČIUS, S. et al. *Fizikiniai medžiagų tyrimo metodai*. Kaunas: Technologija, 2005. ISBN 9955-09-701-9.
  103. LANDSBERG, P.T. *Surface analysis methods in materials science*. 1992. 1264 p. ISBN 9783642074585.
  104. RAJA, P.M. V. and BARRON, A.R. *Physical methods in chemistry and nano science* [interaktyvus]. 2019. 1341 p. [žiūrėta 2020-05-25]. Prieiga per internetą:<<http://cnx.org/content/col10699/1.25>>.
  105. *LEI Skenuojantis elektroninis mikroskopas (SEM)*. [interaktyvus]. 2020. [žiūrėta 2020-05-26]. Prieiga per internetą: <<http://apc.lei.lt/lt/iranga-ir-paslaugos/energijos-akumulavimas/metalu-hidridai-silumos-saugojimui/1/skenuojantis-elektroninis-mikroskopas-sem-83>>.
  106. H.S. SYSTEMS. *Instruction Manual for Model S-3400N*. 2004. no. 52.
  107. SCHELLER, S. et al. Multi-Channel Detectors for EDS on SEM. [interaktyvus]. 2010. [žiūrėta 2020-05-25]. Prieiga per internetą:<[https://www.bruker.com/fileadmin/user\\_upload/webinars/EDS/presentations/Bruker\\_EDS\\_Webinar\\_multi-detector\\_2010-10-06\\_lowres.pdf](https://www.bruker.com/fileadmin/user_upload/webinars/EDS/presentations/Bruker_EDS_Webinar_multi-detector_2010-10-06_lowres.pdf)>.
  108. LYMAN, C.E. et al. *Scanning Electron Microscopy, X-Ray Microanalysis, and Analytical Electron Microscopy*. [s.l.]: Springer Science & Business Media, 1990. 407 p. ISBN 9780306435911.
  109. *MATHIAS LAURIN Principle of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) | TikZ example*. [interaktyvus]. 2009. [žiūrėta 2020-05-30]. Prieiga per internetą:<<http://www.texample.net/tikz/examples/principle-of-x-ray-photoelectron-spectroscopy-xps/>>.
  110. MOULDER, J.F. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of*

- Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data*. [s.l.]: Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corporation, 1992. 261 p. ISBN 9780962702624.
111. *LEI XPS - Rentgeno spindulių fotoelektroninis spektroskopas*. [interaktyvus]. 2020. [žiūrėta 2020-05-25]. Prieiga per internetą: <<http://apc.lei.lt/lt/iranga-ir-paslaugos/energijos-akumulavimas/metalu-hidridai-silumos-saugojimui/1/xps-rentgeno-spinduliu-fotoelektroninis-spektroskopas-79>>.
  112. *NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY (NIST), X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) Database*. [interaktyvus]. 2012. [žiūrėta 2020-05-25] Prieiga per internetą: <[https://srdata.nist.gov/xps/main\\_search\\_menu.aspx](https://srdata.nist.gov/xps/main_search_menu.aspx)>.
  113. RAO, C.N.R. and BISWAS, K. Characterization of Nanomaterials by Physical Methods. In *Annual Review of Analytical Chemistry* [interaktyvus]. 2009. Vol. 2, no. 1, p. 435–462. [žiūrėta 2020-05-25] Prieiga per internetą: <<http://www.annualreviews.org/doi/10.1146/annurev-anchem-060908-155236>>.
  114. *X-Ray Diffraction*. [interaktyvus]. [žiūrėta 2020-05-26]. Prieiga per internetą: <<http://www.veqter.co.uk/residual-stress-measurement/x-ray-diffraction>>.
  115. *LEI D8 Bruker Rentgeno spindulių diffraktometras*. [interaktyvus]. [žiūrėta 2020-05-26]. Prieiga per internetą: <<http://apc.lei.lt/lt/iranga-ir-paslaugos/energijos-akumulavimas/metalu-hidridai-silumos-saugojimui/1/d8bruker-rentgeno-spinduliu-diffraktometras-84>>.
  116. MATTOX, D.M. *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*. 2nd Ed. Burlington: Elsevier, 2010. 746 p. ISBN 978-0-81-552037-5.
  117. *ImageJ: Image Processing and Analysis in Java*. [interaktyvus]. 2020. [žiūrėta 2020-05-25]. Prieiga per internetą: <<https://imagej.nih.gov/ij/>>.
  118. STALDER, A. *Drop Shape Analysis*. In [interaktyvus]. 2013. [žiūrėta 2020-05-25]. Prieiga per internetą: <<http://bigwww.epfl.ch/demo/dropanalysis/#soft>>.
  119. VARNAGIRIS, Š. *Polistireninio putplasčio paviršiaus ir tūrinių savybių modifikavimas panaudojant silicio ir titano oksidų junginius:daktaro disertacija* [interaktyvus]. Lietuvos energetikos institutas, 2017. [žiūrėta 2020-05-26]. Prieiga per internetą:<<https://epubl.ktu.edu/object/elaba:26683592/26683592.pdf>>.
  120. *James Ziegler - SRIM & TRIM*. [interaktyvus]. 2020. [žiūrėta 2020-05-25]. Prieiga per internetą: <<http://srim.org/>>.
  121. BUCKNALL, D. *Nanolithography and Patterning Techniques in Microelectronics*. . [s.l.]: Woodhead Publishing, 2005. 424 p. ISBN 9781855739314.
  122. ZIEGLER, J.F. and BIERSACK, J.P. *The stopping and range of ions in solids*. SRIM Company, 2008. 683p. ISBN 0-9654207-1-X.
  123. SIGMAN, D.S. *Mechanisms of Catalysis*. [s.l.]: Academic Press, 1992. 546 p. ISBN 9780121227203.
  124. CERMAK, J. et al. Improved hydrogen sorption kinetics in Mg modified by chosen catalysts. In *International Journal of Hydrogen Energy* [interaktyvus]. 2019. Vol. 44, no. 16, p. 8315–8324. [žiūrėta 2020-05-25] Prieiga per doi: <<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.02.084>>.
  125. GROSS, K.J. et al. Mechanically milled Mg composites for hydrogen storage: The relationship between morphology and kinetics. In *Journal of Alloys and Compounds* [interaktyvus]. 1998. Vol. 269, no. 1–2, p. 259–270. [žiūrėta 2020-05-25] Prieiga per doi:<[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(97\)00627-0](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(97)00627-0)>.
  126. KEIKHAEI, M. and ICHIMURA, M. Fabrication of Mg(OH)<sub>2</sub> thin films by electrochemical deposition with Cu catalyst. In *Thin Solid Films* [interaktyvus]. 2019. Vol. 681, p. 41–46. [žiūrėta 2020-05-25] Prieiga per doi:<<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2019.04.046>>.
  127. SUÁREZ-CAMPOS, G. et al. Controlled synthesis of Mg(OH)<sub>2</sub> thin films by chemical solution deposition and their thermal transformation to MgO thin films. In *Ceramics*

- International* [interaktyvus]. 2019. Vol. 45, no. 8, p. 10356–10363. žiūrėta 2020-05-25] Prieiga per doi:<<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.02.093>>.
128. DRERA, G. et al. Deep neural network for x-ray photoelectron spectroscopy data analysis. In *Machine Learning: Science and Technology* [interaktyvus]. 2019. Vol. 1, no. 1, p. 015008. [žiūrėta 2020-05-25] Prieiga per internetą:<<https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2632-2153/ab5da6>>.
129. NAGESWARAN, G. et al. Plasma Assisted Polymer Modifications. In *Non-Thermal Plasma Technology for Polymeric Materials* [interaktyvus]. [s.l.]: Elsevier, 2019. p. 95–127. [žiūrėta 2020-05-25] Prieiga per doi:<<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813152-7.00004-4>>.
130. *Thermo Scientific XPS: Knowledge Base*. [interaktyvus]. [žiūrėta 2020-05-25] Prieiga per internetą: <<https://xpssimplified.com/periodictable.php>>.
131. ANDREEV, Y. Energy profile of hydrogen evolution on metals with consideration of their surface energy. In *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces* [interaktyvus]. 2012. Vol. 48, no. 3, p. 290–296. [žiūrėta 2020-05-25] Prieiga per doi:<[10.1134/S2070205112030021](https://doi.org/10.1134/S2070205112030021)>.
132. KUMAR, E.M. et al. First principles guide to tune h-BN nanostructures as superior light-element-based hydrogen storage materials: Role of the bond exchange spillover mechanism. In *Journal of Materials Chemistry A* [interaktyvus]. 2015. Vol. 3, no. 1, p. 304–313. [žiūrėta 2020-05-25] Prieiga per doi:<<https://doi.org/10.1039/C4TA04706K>>.
133. CHEN, X. et al. The effect of oxygen coverages on hydrogenation of Mg (0001) surface. In *Applied Surface Science* [interaktyvus]. 2019. Vol. 487, no. December 2018, p. 510–518. [žiūrėta 2020-05-25] Prieiga per doi:<<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.05.021>>.

## **Padėka**

Nuoširdžiai dėkoju savo darbo vadovui dr. Dariui Milčiui už galimybę atlikti eksperimentinius tyrimus Vandenilio energetikos technologijų centre, už galimybę prisijungti prie centro vykdomos veiklos bei už įžvalgas, kurios tapo vertingu įnašu šiame tyrime. Dėkoju dr. Mariui Urbonavičiui už vertingus patarimus ir pamokymus, dr. Šarūnui Varnagiriui už pagalbą, atliekant rentgeno fotoelektroninės spektroskopijos matavimus ir dr. Martynui Leliui už tai, jog padėjo susipažinti su Sieverto tipo hidrinimo įrenginiu bei suplanuoti hidrinimo kinetikos matavimų eigą. Taip pat didelis ačiū ir kitiems kolegoms iš Vandenilio energetikos technologijų centro. Taip pat dėkoju ir savo darbo vadovei dr. Kristinai Bočkutei už kuravimą magistro studijų laikotarpiu.