

# VU Research Portal

## Magnesium and titanium: The odd couple

Baldi, A.

2010

### **document version**

Publisher's PDF, also known as Version of record

[Link to publication in VU Research Portal](#)

### **citation for published version (APA)**

Baldi, A. (2010). *Magnesium and titanium: The odd couple: Local order and the influence of stress on the hydrogen sorption properties of Mg-Ti thin films*. [PhD-Thesis - Research and graduation internal, Vrije Universiteit Amsterdam].

### **General rights**

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal

### **Take down policy**

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

### **E-mail address:**

[vuresearchportal.ub@vu.nl](mailto:vuresearchportal.ub@vu.nl)

# Samenvatting

Sinds hun ontdekking in 1996 hebben schakelbare spiegels een grote belangstelling gewekt, zowel vanwege hun intrigerende fysica als hun mogelijke toepassing. Een schakelbare spiegel is een dunne metaalfilm die op een transparant substraat wordt gedeponerd en waarvan het optische gedrag bij ab- en desorptie van waterstof omkeerbaar verandert. De eerste spiegels werden gemaakt van zeldzame aard metalen en vertoonden een gele, transparante toestand na beladen met waterstof. Vervolgens bleken legeringen met het goedkope Mg te leiden tot schakelbare spiegels met een veel betere transparantie in de gehydrogeneerde toestand. Intrigerend is dat sommige van deze spiegels een donkere, licht-absorberende intermediaire toestand vertonen. Deze toestand verdwijnt bij volledige hydrogenering en is toe te schrijven aan een ongebruikelijk mechanisme van nucleatie en groei van de hydridefase. De mogelijkheid om een dunne film van een licht-reflecterende naar een licht-absorberende toestand te schakelen, suggereerde hun toepassing als smart covers voor zonnecollectoren en als detectielaag voor optische waterstofsensoren.

Daarom zijn wij allereerst op zoek gegaan naar geschikte materialen met een zo groot mogelijk contrast in de optische reflectie tussen de metallische en de zwarte toestand. Dit vonden we in een film die gemaakt is door tegelijkertijd Mg en Ti te sputteren. Echter, in dit geval verdwijnt de zwarte toestand bij volledige belading niet, maar het blijkt juist de finale, stabiele, omkeerbare toestand te zijn van het volledig beladen metaalhydride. Deze optische overgang vindt binnen enkele seconden plaats, wat de toepassing van deze Mg-Ti legeringen nog aantrekkelijker maakt.

De fysische oorsprong van de optische zwarte toestand in Mg-Ti dunne filmlegeringen is moeilijk te interpreteren. Een duidelijk beeld kon pas worden verkregen uit de lokale distributie van Mg en Ti binnen de kristalstructuur van de legering. Uit *X-Ray Absorption Fine Structure* (EXAFS) analyse bleek dat, hoewel de gemiddelde kristalstructuur op die van een volkomen gemengde legering lijkt, de magnesium en titanium atomen op kleine schaal een zekere chemische orde bezitten.

Deze bijzondere microstructuur komt voort uit de positieve mengenthalpie van titanium in magnesium: tijdens de depositie van de films koelen de Mg en Ti atomen op het substraat snel af en dit leidt ertoe dat, hoewel men macroscopische segregatie zou verwachten, zich een metastabiele verdeling van

kristallijne Ti-rijke nano-domeinen in een Mg matrix vormt.

De technologische betekenis van deze ontdekking kan slechts begrepen worden door te beseffen dat de meeste niet-mengbare binaire legeringen van magnesium (Mg-V, Mg-Sc, Mg-Y, Mg-La, Mg-Ce, Mg-Gd) zich bij beladen scheiden in hun constituërende elementen. De Mg-Ti legeringen daarentegen zijn structureel omkeerbaar gebleken, zelfs na honderden waterstofbeladingscycli. Hieruit blijkt dat het mogelijk is om nieuwe, lichtgewicht, waterstof absorberende materialen samen te stellen, voorbij de grenzen die door thermodynamisch evenwicht worden opgelegd.

De uitzonderlijke omkeerbaarheid die we in Mg-Ti dunne filmlegeringen waarnemen, is te begrijpen op basis van de spinodale microstructuur: Ti-rijke nano-domeinen die coherent gekoppeld zijn aan de Mg-matrix, gecombineerd met wat een ongeval van de natuur zou kunnen worden genoemd. Bij blootstelling aan stijgende waterstofdruk, absorberen de Ti-rijke domeinen waterstof, terwijl de Mg-rijke delen in de metaalfase blijven. Dit is toe te schrijven aan de lagere (meer negatieve) enthalpie van hydridevorming van  $\text{TiH}_2$  in vergelijking tot  $\text{MgH}_2$ . Bij een hogere waterstofdruk worden ook de Mg domeinen gehydrogeneerd en worden de films zwart. Het ongeval is dat het molaire volume van Mg en  $\text{TiH}_2$  vrijwel identiek is: in de intermediaire toestand, wanneer slechts de Ti-rijke gebieden met waterstof worden beladen, is het systeem daardoor in een structureel stabiele situatie. Dit verhindert de segregatie die in andere binaire op Mg-gebaseerde legeringen wordt waargenomen.

Om de rol van de chemische segregatie en de structurele coherentie in Mg-Ti legeringen verder te onderzoeken, hebben we wij kunstmatig n-dimensionale, chemisch geordende structuren gemaakt door Mg/Ti multilagen met diverse periodiciteiten te deponeren. Tot onze verrassing - gezien de grote roostermismatch tussen Mg en Ti - verkregen wij multilagen met een goede kristalkwaliteit en gedeeltelijk coherente interfaces tussen Mg en Ti. Weer vinden we dat bij hydrogenering eerst de Ti-lagen waterstof absorberen, zoals we konden voorspellen op basis van een eenvoudig, op diffusie gebaseerd verspreidingsmodel en rekening houdend met de thermodynamische verschillen tussen beide elementen. Röntgenmetingen wijzen erop dat de waterstofabsorptie een grote roosterexpansie veroorzaakt van zowel Mg als Ti, ver voorbij de elastische grenzen. Dit heeft grote gevolgen op de aard van de Mg/Ti interfaces, die hun structurele integriteit verliezen wat tot quasi ontkoppelde lagen van Mg en Ti leidt. Het effect van deze ontkoppelde Mg/Ti interfaces is bijzonder intrigerend wanneer men kijkt naar de Mg-beladingsisothermen in deze multilagen.

We vinden voor films bestaande uit 20 nm Mg ingesloten tussen Ti, evenwichtsdrukken gelijkend op die van bulk magnesium. Daarentegen laadt magnesium bij een veel hogere druk, wanneer de laag geklemd is tussen palladium of nikkel. Na bestudering van het beladingsgedrag van diverse stapelingen concluderen wij dat een significante verhoging van de waterstofevenwichtsdruk optreedt, indien Mg omgeven wordt door elementen waarmee het een stabiele

---

legering vormt (zoals Pd en Ni). Bestaan de omringende lagen uit elementen die niet met Mg mengbaar zijn (zoals Ti, Nb en V), dan zien we een op de bulk gelijkende evenwichtsdruk. Legeringvormende elementen zijn elastisch gekoppeld aan de Mg-lagen, waardoor deze lagen onder spanning komen te staan bij beladen met waterstof. Rekening houdend met de lange afstand interactie tussen waterstofatomen in de vaste stof, ontwikkelden wij een eenvoudig model voor de elastische interactie tussen twee lagen. Het model reproduceert kwalitatief de variaties in de waterstofbeladingsdruk zoals die experimenteel in de Pd-Mg lagen wordt waargenomen. Onze observaties tonen aan dat het mogelijk is om de thermodynamica van waterstofabsorptie in dunne films van Mg te modifieren door middel van elastische koppeling. Op basis van hetzelfde model verwachten we een nog grotere verhoging van de waterstof evenwichtsdruk in een systeem van 3D magnesium nanodeeltjes voorzien van een in-elastische, waterstofdoorlatende schil.

Hoewel met Mg een hoge gravimetrische en volumetrische capaciteit van waterstofopslag tegen zeer lage kosten gerealiseerd kan worden, belemmeren zijn slechte kinetische en thermodynamische eigenschappen het gebruik ervan. Magnesiumhydride is normaliter te stabiel voor praktische toepassingen, gegeven een waterstofevenwichtsdruk van minder dan een millibar bij kamertemperatuur. Het verhogen van de evenwichtsdruk van een dergelijk materiaal is daarom hoogst wenselijk in het perspectief van een efficiënt gebruik van waterstof als energiedrager. De mogelijkheid om de waterstofevenwichtsdruk van een dunne Mg film te veranderen gecombineerd met de optisch veranderingen die optreden bij beladen, biedt voorts de mogelijkheid een optische waterstofsensor te maken met een groot drukbereik.