

مطالعه خواص هیدریدی نانوکامپوزیت (38TiO<sub>2</sub>-36NiO-26C) MgH<sub>2</sub>-10 wt. %

## تهیه شده به روش آسیاکاری مکانیکی

فاطمه مهری<sup>۱</sup>، شهرام رایگان<sup>۱</sup>، مهدی پورعبدلی<sup>۲\*</sup><sup>۱</sup>دانشگاه تهران، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، پردیس دانشکده های فنی، تهران، ایران.<sup>۲</sup>دانشگاه صنعتی همدان، گروه مهندسی متالورژی و مواد، همدان، ایران.

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۵/۱۱/۲، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۵/۱۲/۲، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۵/۱۲/۷

**چکیده** در این تحقیق اثر کاتالیزورهای پایه 38TiO<sub>2</sub>-36NiO-26C (درصد وزنی) تهیه شده به روش آسیاکاری به مدت ۲۰ ساعت و عملیات حرارتی در دماهای ۳۰۰، ۶۰۰، ۹۰۰ و ۱۲۰۰ درجه سانتی گراد بر قابلیت دفع هیدروژن از هیدرید منیزیم مطالعه شد. نتایج نشان داد که اثر آسیاکاری هیدرید منیزیم بدون استفاده از کاتالیزور، بر میزان دفع هیدروژن از هیدرید منیزیم در دمای ۳۵۰ درجه سانتی گراد بسیار ناچیز (حدود ۰/۶ درصد وزنی) است در حالی که افزودن کاتالیزور موجب کاهش دما و افزایش مقدار دفع هیدروژن می شود. بررسی های انجام شده نشان داد که ساختار فازی کاتالیزورها در بهبود قابلیت دفع هیدروژن از هیدرید منیزیم تاثیر دارند. نمونه های تهیه شده با ۲۰ ساعت آسیاکاری مکانیکی هیدرید منیزیم و کاتالیزورهای تهیه شده در دماهای ۶۰۰، ۹۰۰ و ۱۲۰۰ درجه سانتی گراد که به ترتیب حاوی فازهای جدید Ni، TiO<sub>2</sub> با ساختار آناتاز و NiTiO<sub>3</sub> بودند، تا دمای ۴۰۰ درجه سانتی گراد، به ترتیب ۵/۳، ۴/۱۵ و ۶/۴۵ درصد وزنی دفع هیدروژن داشتند. در شرایط مشابه، هیدرید منیزیم اولیه و هیدرید منیزیم ۲۰ ساعت آسیاکاری شده به ترتیب ۰ و ۰/۶ درصد وزنی هیدروژن دفع کردند. همچنین در نمونه های تهیه شده با ۵۰ ساعت آسیاکاری هیدرید منیزیم و کاتالیزورهای عملیات حرارتی شده در دماهای ۳۰۰، ۶۰۰، ۹۰۰ و ۱۲۰۰ درجه سانتی گراد، دمای شروع دفع هیدروژن به ترتیب ۲۰۵، ۲۱۰، ۲۲۵ و ۲۰۰ درجه سانتی گراد و میزان دفع هیدروژن ۵/۴، ۶/۳، ۷/۱ و ۵/۳۲ درصد وزنی بود.

**کلمات کلیدی:** هیدرید منیزیم، ذخیره هیدروژن، کاتالیزور، آسیاکاری مکانیکی، NiTiO<sub>3</sub>.

## Studying of the Hydriding Properties of MgH<sub>2</sub>-10 wt. % (38TiO<sub>2</sub>-36NiO-26C) Nano-Composite Prepared by Mechanical Milling

Fatemeh Mehri<sup>1</sup>, Shahram Raygan<sup>1</sup>, Mehdi Pourabdoli<sup>2,\*</sup><sup>1</sup>University of Teharn, School of Metallurgy and Materials Engineering, College of Engineering, Tehran, Iran.<sup>2</sup>Hamedan University of Technology, Department of Metallurgy and Materials Engineering, Hamedan, Iran.

**Abstract** The effect of catalysts with compound of 38TiO<sub>2</sub>-36NiO-26C (wt.%) prepared by 20 hours mechanical milling and heat treatment at 300, 600, 900, and 1200 °C on H<sub>2</sub> desorption properties of MgH<sub>2</sub> was studied. It is found that H<sub>2</sub> desorption capacity of milled MgH<sub>2</sub> without catalyst addition at 350 °C is negligible (0.6 wt. %), while catalyst addition to MgH<sub>2</sub> and ball milling decreased the H<sub>2</sub> desorption temperature and increased the H<sub>2</sub> desorption capacity, significantly. Also, it is found that catalyst phase structures effect on hydrogen desorption properties of MgH<sub>2</sub>. Samples prepared by 20 hours ball milling of MgH<sub>2</sub> and catalyst synthesized at 600, 900, and 1200 °C which respectively contains Ni, TiO<sub>2</sub> (Anatase), and NiTiO<sub>3</sub> as a new phase, desorbed 5.3, 4.15, and 6.45 wt. % hydrogen up to 400 °C, respectively. In comparison, as-received MgH<sub>2</sub> and 20 hours ball milled MgH<sub>2</sub> desorbed 0 and 0.6 wt. % H<sub>2</sub>, in the same condition. Moreover, samples prepared by 50 hours ball milling of MgH<sub>2</sub> and catalysts synthesized at 300, 600, 900, and 1200 °C, desorbed hydrogen at 205, 210, 225, 200 °C with hydrogen desorption of 5.4, 6.3, 7.1, 5.32 wt. %, respectively.

**Keywords:** Magnesium hydride, Hydrogen storage, Catalyst, Mechanical milling, NiTiO<sub>3</sub>.

## ۱- مقدمه

هدف از انجام این تحقیق، بررسی تاثیر آسیاکاری و افزودن ترکیب کاتالیزوری  $3\% \text{NiO} - 26\% \text{TiO}_2 - 3\% \text{C}$  (درصد وزنی) تهیه شده در شرایط مختلف (آسیاکاری و عملیات حرارتی) بر خواص  $\text{MgH}_2$  است. در این تحقیق مخلوط هیدرید منیزیم و کاتالیزورهای تهیه شده، به مدت ۲۰ و ۵۰ ساعت تحت آسیاکاری پرانرژی و سپس، ترکیب حاصل با استفاده از آزمون‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفت.

## ۲- روش تحقیق

مواد اولیه مورد استفاده در این تحقیق شامل هیدرید منیزیم، اکسید تیتانیم، اکسید نیکل و گرافیت بود که مشخصات آنها در جدول ۱ ارائه شده است.

جدول ۱. مشخصات مواد اولیه مورد استفاده.

ماده	خلوص (wt.%)	اندازه ذرات ( $\mu\text{m}$ )	شرکت سازنده
اکسید تیتانیم	۹۹٫۵	<۰٫۲	Merck
اکسید نیکل	۹۹٫۹	<۲۰	Scharlau
گرافیت	۹۹٫۲	<۱۰	Fluka
هیدرید منیزیم	۹۸	<۱۴۰	Alpha Aeser

برای تهیه نانوکامپوزیت بر پایه  $3\% \text{NiO} - 26\% \text{TiO}_2 - 3\% \text{C}$  (درصد وزنی) از آسیاکاری پرانرژی ماهواره‌ای (آسیا صنعت) و عملیات حرارتی استفاده شد. بدین منظور مخلوط پودرهای اکسید تیتانیم، اکسید نیکل و گرافیت تحت اتمسفر آرگون و با نسبت وزنی گلوله به پودر ۱:۲۵ و سرعت چرخش ۲۵۰ دور بر دقیقه ۲۰ ساعت تحت آسیاکاری مکانیکی قرار گرفتند [۱۳]. جنس محفظه آسیا از جنس فولاد کروم‌دار با سختی حدود HRC ۶۰ بود. گلوله‌ها از جنس فولاد بلبرینگ با سختی حدود HRC ۵۵ بودند که در سه اندازه با قطرهای ۱۰، ۱۴ و ۱۸ میلی‌متر مورد استفاده قرار گرفتند. برای عملیات حرارتی، نمونه‌های آسیاکاری شده، به کمک پرس به قرص‌هایی با قطر ۱۴ mm و ضخامت ۴ mm تبدیل و مورد استفاده قرار گرفتند. عملیات حرارتی نمونه‌های آسیاکاری شده در یک کوره تیوبی (آذر کوره با تیوب آلومینایی و دمای کاری  $1250^\circ\text{C}$ ) تحت اتمسفر گاز آرگون با خلوص ۹۹٫۹۹۹ در دماهای ۳۰۰، ۶۰۰، ۹۰۰ و ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت یک ساعت و سرعت

از دهه ۱۹۷۰ بحث استفاده از هیدروژن به عنوان جایگزینی برای سوخت‌های فسیلی و گزینه مناسب برای حل مشکلات مربوط به انرژی و کاهش دی‌اکسید کربن در جهان اهمیت بیشتری پیدا کرده است [۱]. نحوه ذخیره هیدروژن برای کاربردهای مختلف اهمیت ویژه‌ای دارد. به‌طور کلی سه روش برای ذخیره هیدروژن وجود دارد که عبارتند از: سیلندرهای گاز متراکم، تانک‌های هیدروژن مایع و ذخیره‌سازی در مواد جامد (به‌طور مثال هیدریدهای فلزی) [۲ و ۳]. ذخیره هیدروژن به صورت هیدریدهای فلزی (برای مثال هیدرید منیزیم) دارای مزایای زیادی نسبت به سایر روش‌ها است که می‌توان به ایمنی بالا، هزینه پایین و چگالی انرژی بالا اشاره کرد [۴]. با توجه به تحقیقات انجام شده در دهه گذشته، در بین فلزات با قابلیت تشکیل هیدرید فلزی، منیزیم به دلیل قابلیت ذخیره هیدروژن بالا (۷/۶ درصد وزنی)، فراوانی، قیمت ارزان، وزن سبک، قابلیت جذب ارتعاش و ایمنی بالا گزینه مناسبی برای ذخیره هیدروژن به صورت جامد محسوب می‌گردد. با وجود این، این فلز دارای چند عیب اساسی برای ذخیره هیدروژن است. معایب اصلی  $\text{MgH}_2$  به عنوان ذخیره‌کننده هیدروژن شامل دمای بالای دفع هیدروژن ( $400^\circ\text{C}$ ) و سینتیک پایین دفع (بیش از یک ساعت در دمای  $300^\circ\text{C}$  و  $1 \text{ bar H}_2$ ) است [۵ و ۶]. در سال‌های اخیر تحقیقات وسیعی برای کاهش درجه حرارت دفع هیدروژن از هیدریدهای پایه منیزیم و تسریع واکنش‌های جذب و دفع هیدروژن در آنها انجام شده است. معایب ذکر شده تا حدی با تغییر ریزساختار هیدرید منیزیم به وسیله آسیاکاری پرانرژی و افزودن کاتالیزورهای مناسب می‌تواند بهبود یابد [۷].

کاتالیزورها چندین نقش در بهبود سینتیک جذب و دفع هیدروژن به صورت مستقیم و غیرمستقیم می‌توانند داشته باشند. کاتالیزور با پخش در زمینه منیزیم، می‌تواند به عنوان مراکز جوانه‌زنی برای هیدرید یا فاز فلزی عمل نماید. علاوه بر این کاتالیزورهایی مانند اکسیدها، بوریدها و غیره علاوه بر این‌که تاثیر مثبتی در کاهش اندازه ذرات در طی آسیاکاری دارند، از رشد کریستالیت‌ها نیز در حین عملیات جذب و دفع هیدروژن جلوگیری می‌کنند [۸-۱۲].

$\beta_{obs}$  قرار داده شد. سپس،  $\beta$  محاسبه شده توسط رابطه (۲)، در رابطه (۱) جای گذاری و اندازه کریستالیت محاسبه شد.

$$\beta = \sqrt{(\beta_{obs}^2 - \beta_{std}^2)} \quad \text{رابطه (۲)}$$

مورفولوژی و توزیع اندازه ذرات پودرها با میکروسکوپ الکترونی روبشی از نوع CamScan MV2300 و میکروسکوپ الکترونی روبشی میدان یونی مدل Hitachi SU8040 انجام شد. برای تعیین اندازه ذرات و آگلومره‌های تشکیل شده پس از آسیاکاری، از نرم‌افزار آنالیز تصویری Clemex استفاده شد. برای بررسی دما و میزان هیدروژن دفع شده، آزمون گرماسنجی جرمی توسط دستگاه آنالیز TGA/SDTA 851 مدل Mettler Toledo تا دمای  $450^\circ\text{C}$  تحت اتمسفر نیتروژن و با سرعت گرمایش  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  انجام شد.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱ بررسی تأثیر آسیاکاری بر ساختار و خواص $\text{MgH}_2$

الگوی پراش پرتو ایکس هیدرید منیزیم اولیه و هیدرید منیزیم آسیاکاری شده در زمان‌های مختلف در شکل ۱ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش زمان آسیاکاری پیک‌ها پهن‌تر شده‌اند و شدت آنها کاهش یافته است. پهن شدن پیک‌ها به دلیل کاهش در اندازه کریستالیت‌ها و افزایش کرنش شبکه است. هم‌چنین آسیاکاری هیدرید منیزیم به مدت ۳۰ ساعت سبب تشکیل پیک‌های ضعیفی از فاز  $\gamma\text{-MgH}_2$  شده است. فاز ناپایدار  $\gamma$  میزان بیشتری هیدروژن نسبت به فاز پایدار  $\beta$  آزاد می‌کند و دمای دفع پایین‌تری از خود نشان می‌دهد. ضربه‌های پراثری گلوله‌ها در طی فرآیند آسیاکاری سبب افزایش انرژی آزاد سیستم می‌شود و شرایط را برای تشکیل فاز ناپایدار  $\gamma$  آماده می‌کند. بنابراین، انتظار می‌رود که با افزایش زمان آسیاکاری میزان فاز ناپایدار  $\gamma$  افزایش یابد [۱-۵].

تغییرات اندازه کریستالیت‌ها و کرنش شبکه محاسبه شده از رابطه ویلیامسون- هال برای هیدرید منیزیم اولیه و هیدرید منیزیم آسیاکاری شده در زمان‌های مختلف در جدول ۳ آمده است. همان‌طور که از این جدول مشاهده می‌شود با افزایش زمان آسیاکاری اندازه کریستالیت‌های هیدرید منیزیم

گرمایش  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  انجام شد. جدول ۲ شرایط تهیه و ساختار فازی کاتالیزورهای حاصل را نشان می‌دهد.

جدول ۲. شرایط تهیه و ساختار فازی کاتالیزورها.

ساختار فازی	عملیات حرارتی ( $^\circ\text{C}$ )	آسیاکاری (h)	ترکیب (wt. %)	کاتالیزور
$\text{TiO}_2$ Anatase), $\text{NiO}$ , C	۳۰۰	۲۰	$\text{TiO}_2$ : 38 $\text{NiO}$ : 36 C: 26	Catalyst1
$\text{TiO}_2$ Anatase), $\text{NiO}$ , $\text{Ni}$ , C	۶۰۰			Catalyst2
$\text{TiO}_2$ (Rutile), $\text{TiO}_2$ Anatase), $\text{Ni}$ , C	۹۰۰			Catalyst3
$\text{TiO}_2$ (Rutile), $\text{NiTiO}_3$	۱۲۰۰			Catalyst4

برای بررسی اثر کاتالیزورهای تهیه شده، ۱۰ درصد وزنی از هر کدام به هیدرید منیزیم اضافه شد و دوباره تحت اتمسفر آرگون و با نسبت وزنی گلوله به پودر ۲۵:۱ و سرعت چرخش ۲۵۰ دور بر دقیقه به مدت ۲۰ و ۵۰ ساعت تحت آسیاکاری قرار گرفتند. جهت جلوگیری از اکسید شدن نمونه‌ها، کلیه مراحل آسیاکاری و تخلیه نمونه از محفظه آسیا در اتمسفر گاز آرگون و با استفاده از دستگاه گلوباکس انجام شد.

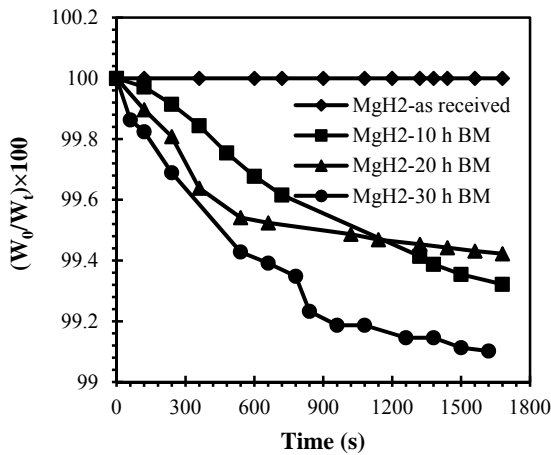
به منظور آنالیز فازی نمونه‌های تهیه شده، از روش XRD (مدل Philips X'Pert Pro) با تشعشع  $\text{Cu-K}\alpha$  در  $40\text{ kV}$  و  $100\text{ mA}$  و گام  $0.02^\circ$  درجه بر ثانیه و برای محاسبه اندازه کریستالیت‌ها و کرنش شبکه از رابطه ویلیامسون- هال استفاده شد [۱۴]:

$$\beta \cos\theta = (k\lambda/d) + 2\epsilon \sin\theta \quad \text{رابطه (۱)}$$

در رابطه فوق،  $d$  اندازه کریستالیت برحسب آنگستروم،  $\beta$  پهنای پیک در نصف شدت ارتفاع برحسب رادیان (با در نظر گرفتن خطای دستگاهی)،  $\lambda$  طول موج پرتو ایکس برحسب آنگستروم،  $\epsilon$  ماکزیمم کرنش شبکه و  $\theta$  زاویه پیک برحسب درجه است.  $k$  در این رابطه برابر با  $0.9$  در نظر گرفته شد.

جهت محاسبه خطای دستگاه، نیکل خالص آنیل شده به عنوان نمونه مرجع استفاده شد. در رابطه (۲) پهنای پیک محاسبه شده از نمونه نیکل آنیل شده برابر  $\beta_{std}$  و پهنای پیک محاسبه شده از الگوی پراش پرتو ایکس نمونه اصلی برابر

افزایش سینتیک استحالتهای هیدروژن می‌شود [۱ و ۳ و ۵]. با وجود این که آسیاکاری سبب افزایش دفع هیدروژن شده است ولی این افزایش، قابل ملاحظه نیست. بنابراین، آسیاکاری به تنهایی نمی‌تواند میزان دفع هیدروژن از هیدرید منیزیم را بهبود بخشد و بنابراین، برای افزایش میزان هیدروژن دفع شده باید اثر هم‌زمان آسیاکاری و افزودن کاتالیزور را مدنظر قرار داد. این نتیجه مطابق با نظر سایرین محققین نیز می‌باشد [۸-۱۲].



شکل ۲. آنالیز گرماسنجی جرمی هیدرید منیزیم اولیه و آسیاکاری شده در دمای ۳۵۰ °C

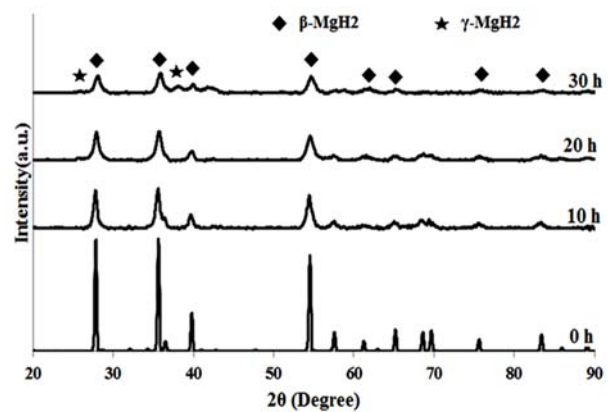
### ۲-۳ اثر افزودن کاتالیزورهای تهیه شده برخواص MgH<sub>2</sub>

شکل ۳ تصویر میکروسکوپ الکترونی هیدرید منیزیم

اولیه و Catalyst1 را نشان می‌دهد. مطابق این شکل هیدرید منیزیم اولیه دارای ذرات کشیده و ورقه‌ای شکل با ابعاد بیش از ۱۲۰ میکرون است ولی ذرات Catalyst1 کروی و دارای ذرات کمتر از ۴۰ میکرون هستند.

تصاویر میکروسکوپ الکترونی مخلوط پودر MgH<sub>2</sub> و ۱۰ درصد وزنی از Catalyst2 آسیاکاری شده به مدت زمان-های ۲۰ و ۵۰ ساعت در شکل ۴ نشان داده شده است. با مقایسه شکل ۳ب و شکل ۴ می‌توان دریافت که آسیاکاری موجب شده است که شکل ذرات هیدرید منیزیم از حالت ورقه‌ای کشیده با اندازه ذرات بیش از ۱۲۰ میکرومتر به حالت کروی شکل و اندازه ذرات کمتر از ۲۰۰ نانومتر تبدیل شود. علاوه بر این، از شکل ۴ به‌طور کامل مشخص است که افزایش زمان آسیاکاری از ۲۰ به ۵۰ ساعت نیز موجب کاهش اندازه ذرات شده است. اندازه متوسط ذرات و آگومره‌های مخلوط آسیاکاری شده هیدرید منیزیم و کاتالیزورها در جدول ۴ آورده

کاهش یافته و از ۹۶ نانومتر برای نمونه اولیه به ۳۵ نانومتر برای هیدرید منیزیم آسیاکاری شده به مدت ۳۰ ساعت رسیده است. هم‌چنین با افزایش زمان آسیاکاری کرنش شبکه به دلیل افزایش انواع مختلف عیوب، افزایش یافته و از ۰/۰۸ درصد برای هیدرید منیزیم آسیاکاری نشده به ۰/۹۵ درصد برای هیدرید منیزیم آسیاکاری شده به مدت ۳۰ ساعت رسیده است.



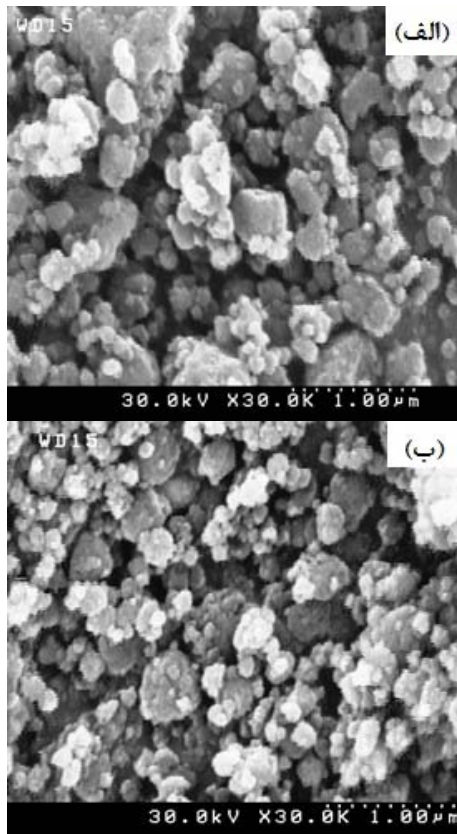
شکل ۱. الگوی پراش پرتو ایکس MgH<sub>2</sub> خالص و آسیاکاری شده.

جدول ۳. اندازه کریستالیت و کرنش شبکه MgH<sub>2</sub> اولیه و آسیاکاری شده.

زمان آسیاکاری (h)	۰	۱۰	۲۰	۳۰
اندازه کریستالیت (nm)	۹۶	۵۸	۴۰	۳۵
کرنش شبکه (%)	۰/۰۸	۰/۷۲	۰/۸۶	۰/۹۵

نتایج حاصل از انجام آزمون گرماسنجی جرمی در دمای

۳۵۰ درجه سانتی‌گراد برای هیدرید منیزیم اولیه و هیدرید منیزیم آسیاکاری شده به مدت زمان‌های ۱۰، ۲۰ و ۳۰ ساعت در شکل ۲ نشان داده شده است. مطابق این شکل، نمونه هیدرید منیزیم اولیه در دمای ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد در مدت حدود ۲۸ دقیقه هیچ مقدار هیدروژنی را آزاد نکرده ولی آسیاکاری آن به مدت ۱۰ و ۲۰ ساعت باعث آزاد شدن هیدروژن تا حدود ۰/۶ درصد وزنی در همین مدت زمان شده است. افزایش زمان آسیاکاری هیدرید منیزیم از ۲۰ به ۳۰ ساعت باعث افزایش میزان دفع هیدروژن از ۰/۶ به ۰/۹ درصد وزنی در دمای ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ۲۸ دقیقه شده است. اثرات اصلی آسیاکاری شامل افزایش سطح ویژه، تشکیل میکرو/نانوساختار و ایجاد عیوبی روی سطح و داخل مواد است. عیوب شبکه‌ای ایجاد شده موجب کمک به فرایند نفوذ هیدروژن با کاهش انرژی فعال‌سازی می‌شود. مزیت دیگر، افزایش سطح تماس با کاتالیزور در آسیاکاری است که باعث

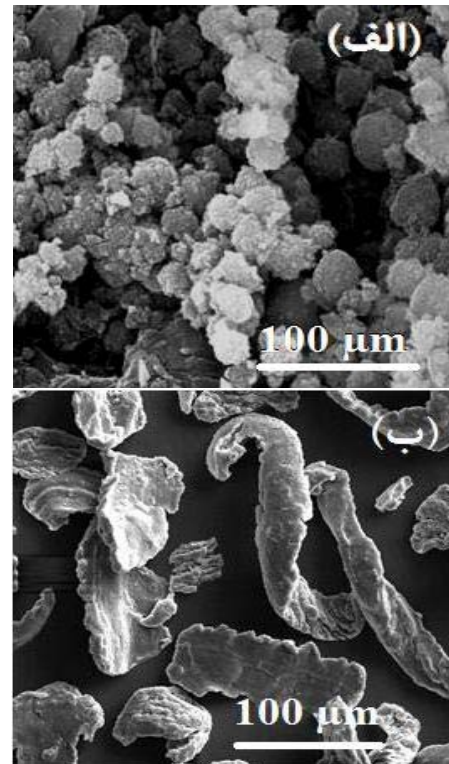


شکل ۴. تصاویر میکروسکوپ الکترونی نمونه  $MgH_2$ -10 wt.% Catalyst2 (الف) ۲۰ ساعت و (ب) ۵۰ ساعت.

برای مطالعه اثر کاتالیزورهای تهیه شده، مقدار ۱۰ درصد وزنی از هر یک از کاتالیزورها به هیدرید منیزیم اضافه و مخلوط حاصل به مدت ۲۰ و ۵۰ ساعت تحت آسیاکاری مکانیکی مطابق با شرایط ذکر شده در بخش ۲ قرار گرفت و سپس، خواص هیدریدی نمونه‌های حاصل مطالعه شد.

در شکل ۵ منحنی‌های TG مربوط به مخلوط آسیاکاری شده هیدرید منیزیم و کاتالیزورهای مورد مطالعه به مدت ۲۰ ساعت نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود افزایش دما سبب کاهش وزن در هر چهار نمونه شده است که این کاهش وزن نشان‌دهنده میزان هیدروژن آزاد شده از نمونه‌ها است. در دماهای پایین‌تر از ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد، تقریباً هر چهار منحنی روی هم منطبق هستند زیرا در دماهای پایین انرژی لازم برای جوانه‌زنی و رشد فاز منیزیم کافی نبوده و هیدروژن نمی‌تواند از هیچ یک از نمونه‌ها آزاد شود. هم‌چنین در دماهای پایین فقط گازهایی که به صورت فیزیکی جذب سطح شده‌اند، آزاد می‌شوند. با افزایش دما انرژی لازم برای جوانه‌زنی و رشد فاز هیدرید فراهم شده و هیدروژن می‌تواند از فاز هیدریدی آزاد شود. در بین کاتالیزورها،

شده است. مطابق این جدول با افزایش زمان آسیاکاری اندازه متوسط ذرات و آگلومره‌ها کاهش یافته است.



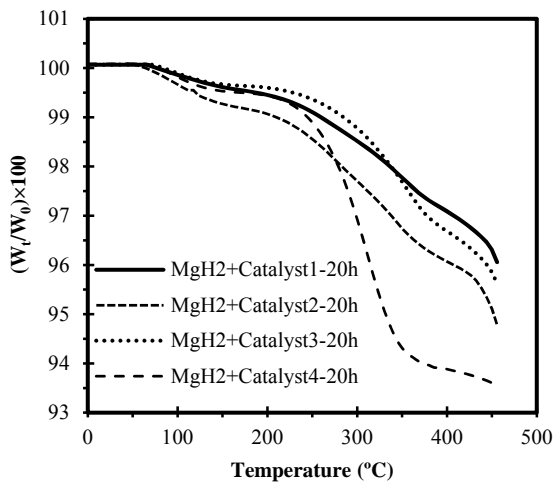
شکل ۳. تصویر میکروسکوپ الکترونی: (الف) Catalyst1 و (ب) هیدرید منیزیم اولیه.

در نمونه  $MgH_2$ -10wt.% Catalyst1 با افزایش زمان آسیاکاری از ۲۰ به ۵۰ ساعت، اندازه متوسط ذرات از ۳۲۸ به ۲۲۰ نانومتر و اندازه متوسط آگلومره‌ها از ۰٫۸۳ به ۰٫۵۶ میکرومتر کاهش یافته است. انتظار می‌رود که نمونه‌های ۵۰ ساعت آسیاکاری شده به دلیل داشتن اندازه ذرات کوچک‌تر و در نتیجه، سطح ویژه بیشتر نسبت به نمونه ۲۰ ساعت آسیاکاری شده، میزان بیشتری هیدروژن دفع کند.

جدول ۴. تغییرات اندازه ذرات و آگلومره‌های نمونه‌های مختلف.

ترکیب	زمان آسیاکاری (h)	اندازه متوسط ذرات (nm)	اندازه متوسط آگلومره‌ها (nm)
$MgH_2$ -10 wt.% Catalyst1	۲۰	۳۲۸	۸۳۰
	۵۰	۲۲۰	۵۶۰
$MgH_2$ -10 wt.% Catalyst2	۲۰	۲۸۷	۷۵۰
	۵۰	۲۳۳	۴۶۰
$MgH_2$ -10 wt.% Catalyst3	۲۰	۲۵۵	۳۷۰
	۵۰	۲۰۵	۳۰۰
$MgH_2$ -10 wt.% Catalyst4	۲۰	۵۴۰	۱۳۰۰
	۵۰	۱۲۵	۳۷۰

شده از نمونه ۵۰ ساعت آسیاکاری شده در حدود ۵/۳۲ درصد وزنی است. به عبارت دیگر میزان هیدروژن آزاد شده از نمونه ۵۰ ساعت آسیاکاری شده حدود ۱/۱ درصد کمتر از نمونه ۲۰ ساعت آسیاکاری شده است. این موضوع به دلیل وجود آگلومره‌های زیاد در نمونه ۵۰ ساعت آسیاکاری شده است. همچنین این اختلاف بدین دلیل رخ داده است که آنالیز TG روی این نمونه حدود ۱۰ روز پس از آسیاکاری انجام شده و در این مدت لایه‌ی اکسیدی روی ذرات نمونه می‌تواند تشکیل شده باشد. به‌طور کلی، با گذشت زمان سطح نمونه‌ها اکسید می‌شود و این امر در نتایج حاصل از بررسی خواص هیدریدی بسیار تاثیرگذار است [۱].



شکل ۵. منحنی تغییر وزن نمونه‌های ۲۰ ساعت آسیاکاری شده مخلوط هیدرید منیزیم و کاتالیزورها.

در شکل ۸ منحنی‌های TG و DTG مربوط به نمونه  $MgH_2-10 \text{ wt. \% Catalyst4}$  نشان می‌دهد که کاهش وزن این نمونه در طی سه مرحله اتفاق افتاده است. این تغییر در تعداد مراحل دفع در دمای بالا احتمالاً به دلیل اثر وجود ترکیبات مختلف در  $Catalyst4$  بوده است زیرا هر کدام از فازهای موجود در کاتالیزور در محدوده دمایی متفاوتی به دفع هیدروژن از هیدرید منیزیم کمک می‌کنند. این احتمال نیز وجود دارد که مشابه نمونه‌های دیگر، مقداری از کاهش وزن در مرحله اول (زیر دمای حدود ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد) مربوط به دفع گازهایی باشد که به صورت فیزیکی جذب ذرات شده باشند. دمای آغاز دفع هیدروژن در مرحله دوم برای این نمونه در حدود ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد است.

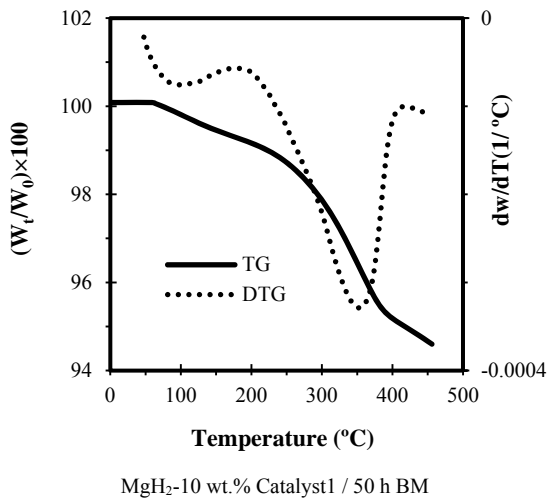
$Catalyst4$  عملکرد بهتری داشته و میزان هیدروژن آزاد شده از هیدرید منیزیم با استفاده از آن از دمای محیط تا دمای ۴۵۵ درجه سانتی‌گراد حدود ۶/۴۵ درصد وزنی است که در مقایسه با سایر نمونه‌ها بیشتر است. دمای آغاز مرحله دوم دفع هیدروژن از هیدرید منیزیم با استفاده از  $Catalyst4$  حدود ۲۲۰ درجه سانتی‌گراد است که نسبت به دمای آغاز دفع هیدرید کاتالیزور ۱۷۰ درجه سانتی‌گراد کمتر است. طبق گزارش پورعبدلی [۱۵] دمای آغاز دفع هیدرید منیزیم آسیاکاری شده به مدت ۲۰ ساعت بدون استفاده از کاتالیزور در حدود ۳۹۰ درجه سانتی‌گراد است.

در شکل ۶ منحنی‌های TG مربوط به مخلوط آسیاکاری

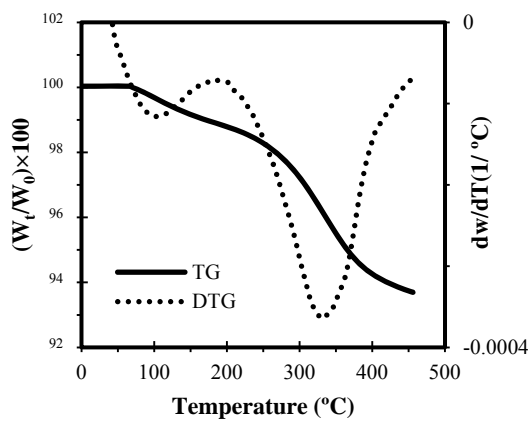
شده هیدرید منیزیم و کاتالیزورهای مورد مطالعه به مدت ۵۰ ساعت نشان داده شده است. با مقایسه شکل ۵ و شکل ۶ می‌توان دریافت که با افزایش زمان آسیاکاری از ۲۰ به ۵۰ ساعت میزان هیدروژن آزاد شده از تمامی نمونه‌ها افزایش یافته است. در بین نمونه‌های آسیاکاری شده به مدت ۵۰ ساعت، نمونه تهیه شده با  $Catalyst3$  عملکرد بهتری داشته و میزان هیدروژن آزاد شده از هیدرید منیزیم حاوی آن از دمای محیط تا دمای ۴۵۵ درجه سانتی‌گراد حدود ۷/۱ درصد وزنی و بیش از سایر نمونه‌ها است. افزایش زمان آسیاکاری سبب افزایش عیوب ساختاری، کاهش اندازه ذرات و کریستالیت‌ها، افزایش کرنش شبکه و افزایش سطح ویژه ذرات می‌شود که تمامی این عوامل در جوانه‌زنی فاز منیزیم در سطح یا داخل هیدرید بسیار تأثیرگذار هستند. عیوب ساختار، مکان‌های مناسبی جهت جوانه‌زنی و رشد فاز دوم هستند، همچنین کاهش اندازه دانه‌ها سبب افزایش مرزهای دانه و تسهیل در نفوذ اتم‌های هیدروژن می‌شوند. بنابراین، نمونه‌هایی که بیشتر آسیاکاری شده‌اند میزان بیشتری هیدروژن آزاد می‌کنند [۵-۱]. چون زمان آسیاکاری ۵۰ ساعت دارای تأثیر بیشتری بر قابلیت دفع هیدروژن نسبت به زمان آسیاکاری ۲۰ ساعت داشت، لذا در ادامه منحنی DTG نمونه‌های ۵۰ ساعت آسیاکاری نیز مورد مطالعه قرار گرفت.

نکته مهمی که باید به آن اشاره کرد این است که مطابق شکل ۵ و شکل ۶، هیدروژن آزاد شده از نمونه ۲۰ آسیاکاری شده  $MgH_2-10 \text{ wt. \% Catalyst4}$  تا دمای ۴۵۵ درجه سانتی‌گراد، حدود ۶/۴۵ درصد وزنی است در حالی که میزان هیدروژن آزاد

سانتی‌گراد، صفر است. دمای دفع هیدروژن از هیدرید منیزیم اولیه حدود ۴۳۰ درجه سانتی‌گراد گزارش شده است [۱۵].



MgH<sub>2</sub>-10 wt.% Catalyst1 / 50 h BM



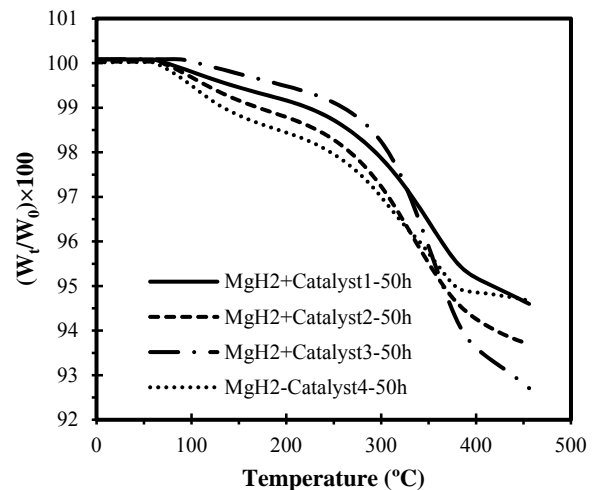
MgH<sub>2</sub>-10 wt.% Catalyst2 / 50 h BM

شکل ۷. منحنی TG و DTG نمونه‌های آسیاکاری شده مخلوط هیدرید منیزیم و کاتالیزورهای Catalyst1 و Catalyst2 به مدت ۵۰ ساعت.

جدول ۵. نتایج حاصل از آزمون گرماسنجی جرمی مخلوط هیدرید منیزیم و کاتالیزورهای مورد استفاده.

نمونه	دمای آغاز دفع هیدروژن از نمونه ۵۰ h BM (°C)	هیدروژن آزاد شده از نمونه ۵۰ h BM (wt.%)	هیدروژن آزاد شده از نمونه ۲۰ h BM (wt.%)
MgH <sub>2</sub> -10 wt.% Catalyst1	۲۰۵	۵٫۴	۴
MgH <sub>2</sub> -10 wt.% Catalyst2	۲۱۰	۶٫۳	۵٫۳
MgH <sub>2</sub> -10 wt.% Catalyst3	۲۲۵	۷٫۱	۴٫۱۵
MgH <sub>2</sub> -10 wt.% Catalyst4	۲۰۰	۵٫۳۲	۶٫۴۵

دمای آغاز دفع هیدروژن (مرحله دوم) از نمونه MgH<sub>2</sub>-10wt. % Catalyst4 حدود ۵-۱۰ درجه سانتی‌گراد نسبت به نمونه‌های حاوی Catalyst1 و Catalyst2 و ۲۵ درجه سانتی‌گراد نسبت به نمونه حاوی Catalyst3 پایین‌تر است. با توجه به مقایسه ترکیبات موجود در ساختار کاتالیزورها (جدول ۲) و مقدار و دمای آغاز دفع هیدروژن از هیدرید منیزیم حاوی آنها، می‌توان نتیجه گرفت که به ترتیب با ظهور فاز Ni، تغییر ساختار TiO<sub>2</sub> به روتایل و ظهور فاز NiTiO<sub>3</sub> خواص هیدرید منیزیم از نظر قابلیت دفع هیدروژن بهبود می‌یابد. این امر را می‌توان به جوانه‌زنی ساختارها یا ذرات بسیار ریز این ترکیبات جدید در زمینه هیدرید منیزیم نسبت داد که می‌تواند در سطح بیشتری از زمینه ظاهر و پخش شوند که در نتیجه موجب عملکرد بهتر کاتالیزور می‌شود.



شکل ۶. منحنی تغییر وزن نمونه‌های ۵۰ ساعت آسیاکاری شده مخلوط هیدرید منیزیم و کاتالیزورها.

ظهور فاز NiTiO<sub>3</sub> تاثیر بیشتری در بهبود خواص هیدرید منیزیم داشته است. این امر به شبکه پیچیده این ترکیب و جای‌گیری اتم‌های منیزیم در ساختار و نامتوازن ساختن آن از لحاظ بارهای الکتریکی نسبت داده می‌شود که یکی از عوامل تسریع‌کننده تجزیه و ترکیب اتم‌های هیدروژن و خروج آن از شبکه منیزیم است [۱ و ۵]. بنابراین، می‌توان گفت که افزودن کاتالیزورهای مذکور به هیدرید منیزیم باعث کاهش دمای شروع دفع هیدروژن به ۲۰۰-۲۲۵ درجه سانتی‌گراد و افزایش میزان دفع هیدروژن به ۷٫۱ - ۴ درصد وزنی شده است. این در حالی است که طبق شکل ۲ میزان دفع هیدروژن از هیدرید منیزیم اولیه در محدوده دمایی ۲۰۰-۲۲۵ درجه

آمد.

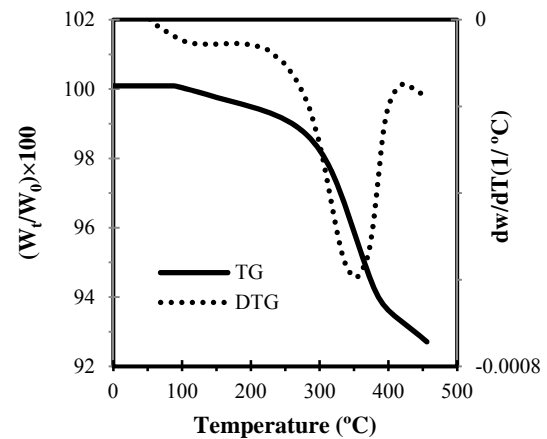
۳- دمای شروع و میزان دفع هیدروژن از مخلوط ۵۰ ساعت آسیاکاری شده هیدرید منیزیم و کاتالیزورهای تهیه شده در دمای ۳۰۰، ۶۰۰ و ۹۰۰ درجه سانتی-گراد به ترتیب ۲۰۵، ۲۱۰ و ۲۲۵ درجه سانتیگراد و ۵/۴، ۶/۳ و ۷/۱ درصد وزنی بود.

## مراجع

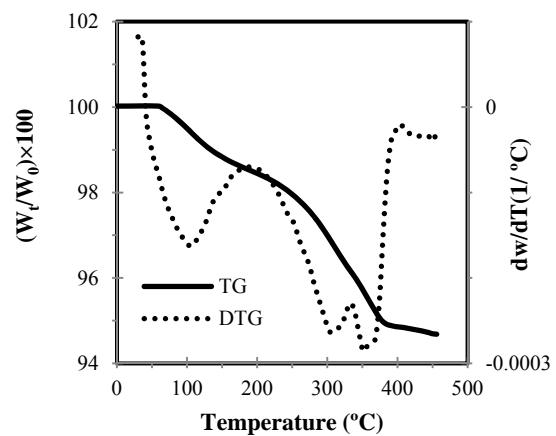
1. Varin, R.A., Czujko, T., Wronski, Z.S., *Nanomaterials for Solid State Hydrogen Storage*, 1<sup>st</sup> ed., Springer Science, New York, 2009.
2. Yildiz, B., Kazimi, M.S., "Efficiency of hydrogen production systems using alternative nuclear energy technologies", *International Journal of Hydrogen Energy*, 31 (2006) 77-92.
3. Turner, J.A., Williams, M.C., Rajeshwar, K., "Hydrogen economy based on renewable energy sources", *Electrochemical Society Interface*, 13 (2004) 24-30.
4. Schlapbach, L., Züttel, A., "Hydrogen-storage materials for mobile applications", *Nature*, 414 (2001) 353-358.
5. Walker, G., *Solid-state Hydrogen Storage Materials and Chemistry*, Wood head Publishing Limited, 1st ed., Cambridge, England, 2008.
6. Berube, V., Dresselhaus, M.S., Chen, G., "Nanostructuring impact on the enthalpy of formation of metal hydrides", *Materials Issues in Hydrogen Economy*, Richmond, Virginia, USA, 12-15 (2007) 92-102.
7. Bockris, J.O.M., "Will lack of energy lead to the demise of high-technology countries in this century?", *International Journal of Hydrogen Energy*, 32 (2007) 153-158.
8. Dornheim, M., Eigen, N., Barkhordarian, G., Klassen, T., Bormann, R., "Tailoring hydrogen storage materials towards application", *Advanced Engineering Materials*, 8(5) (2006) 377-385.
9. Varin, R. A., Czujko, T., Wronski, Z., "Particle size, grain size and gamma-MgH<sub>2</sub> effects on the desorption properties of nanocrystalline commercial magnesium hydride processed by controlled mechanical milling", *Nanotechnology*, 17 (2006) 3856-3865.
10. Pranzas, P.K., Dornheim, M., Boesenberg, U., Fernandez, J.R., Goerigk, G., Roth, S.V., Gehrke, R., Schreyer, A., "Small-angle scattering investigations of magnesium hydride used as a hydrogen storage material", *Journal of Applied Crystallography*, 40(S1) (2007) 383-387.
11. Dornheim, M., Doppiu, S., Barkhordarian, G., Boesenberg, U., Klassen, T., Gutfleisch, O., Bormann, R., "Hydrogen storage in magnesium-based hydrides and hydride composites", *Scripta Materialia*, 56 (2007) 841-846.
12. Reule, H., Hirscher, M., WeissHardt, A., Krönmüller, H., "Hydrogen desorption properties of mechanically alloyed MgH<sub>2</sub> composite materials", *Journal of Alloys and Compounds*, 305 (2000) 246-252.

۱۳. مهری، ف.، " سنتز کاتالیست نانو کامپوزیت بر پایه 38wt%TiO<sub>2</sub>

۳6wt%NiO-26wt%C به روش مکانوترمال و بررسی اثر کاتالیستی



MgH<sub>2</sub>-10 wt.% Catalyst3 / 50 h BM



MgH<sub>2</sub>-10 wt.% Catalyst4 / 50 h BM

شکل ۸ منحنی TG و DTG نمونه‌های آسیاکاری شده مخلوط هیدرید منیزیم و کاتالیزورهای Catalyst3 و Catalyst4 به مدت ۵۰ ساعت.

## ۴- نتیجه گیری

نتایج حاصل از این پژوهش را می‌توان به صورت زیر

خلاصه کرد:

- ۱- اثر آسیاکاری بر میزان دفع هیدروژن از هیدرید منیزیم بدون حضور کاتالیزور ناچیز بود. این در حالی بود که افزایش زمان آسیاکاری مخلوط هیدرید منیزیم و کاتالیزور موجب افزایش مقدار و کاهش دمای دفع هیدروژن گردید.
- ۲- میزان دفع هیدروژن از مخلوط ۲۰ ساعت آسیاکاری شده هیدرید منیزیم و کاتالیزورهای تهیه شده در دمای ۳۰۰، ۶۰۰، ۹۰۰ و ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد به ترتیب ۴، ۵/۳، ۴/۱۵ و ۶/۴۵ درصد وزنی به دست



آن در قابلیت دفع هیدروژن از  $MgH_2$ ، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه تهران، ۱۳۹۲.

14. Cullity, B. D., Elements of X-ray Diffraction, 2nd ed., 1978, New York.

۱۵. پورعبدلی، م.، "مطالعه خواص هیدریدی پودر کامپوزیتی نانوساختار

$MgH_2$  و ترکیب سه تایی غنی از نیکل Ni-Mg-Y تهیه شده به

وسیله آسیاکاری مکانیکی"، پایان نامه دکتری، دانشکده مهندسی مواد

و متالورژی، دانشگاه تهران، ۱۳۹۲.