

بهبود خواص پودر هیدرید منیزیم ذخیره‌ساز هیدروژن

هدی مولوی

تهران، پژوهشگاه نیرو، گروه شیمی و فرایند

پیام نگار: hmolavi@nri.ac.ir

چکیده

در این مطالعه به معرفی سوخت هیدروژن و مزایای آن و همچنین روش‌های مرسوم ذخیره‌سازی هیدروژن پرداخته می‌شود. بر اساس تحقیقات صورت گرفته، استفاده از هیدریدهای فلزی به ویژه هیدرید منیزیم، بهترین گزینه برای ذخیره‌سازی هیدروژن محسوب می‌گردد. هیدرید منیزیم از ظرفیت ذخیره‌سازی بالا، وزن کم، قیمت مناسب و ایمنی بالا برخوردار است. لیکن دمای دفع هیدروژن در آن بالا و واکنش دفع هیدروژن در آن کند است. علاوه بر این، این ماده به آسانی از طریق قرارگیری در معرض اکسیژن، مسموم می‌گردد. این مشکلات منجر به ایجاد محدودیت در کاربرد عملی این ماده شده است. در این مطالعه به روش‌های مختلف غلبه بر مشکلات مذکور و بهبود خواص پودر هیدرید منیزیم پرداخته می‌شود.

کلمات کلیدی: ذخیره‌سازی هیدروژن، هیدرید فلزی، هیدرید منیزیم

۱- مقدمه

با توجه به پدیده گرمایش زمین و همچنین محدود بودن سوخت‌های فسیلی، استفاده از سوخت‌های پاک و منابع انرژی‌های تجدیدپذیر بیش از پیش در مد نظر قرار گرفته است. از جمله منابع انرژی جایگزین سوخت‌های فسیلی می‌توان به انرژی خورشیدی، باد، زمین گرمایی و هیدروژن اشاره کرد. با در نظر گرفتن جنبه‌هایی مانند قابلیت حمل و نقل، کارایی، انعطاف پذیری در کاربرد، ایمنی و سازگاری زیست محیطی، هیدروژن بهترین گزینه جایگزین محسوب می‌گردد [۱].

در همین راستا پیل‌های سوختی، فناوری جدیدی برای تولید انرژی هستند که بدون ایجاد آلودگی‌های زیست محیطی از ترکیب مستقیم سوخت و اکسیدکننده، انرژی الکتریکی با بازدهی بالا تولید می‌کنند. معمول‌ترین سوخت مورد استفاده در پیل‌های سوختی هیدروژن است.

هیدروژن یک حامل انرژی ایده‌آل، بدون اثرات مخرب زیست محیطی است. علاوه بر این، هیدروژن فراوانترین عنصر در طبیعت بوده و سوختی سبک محسوب می‌شود. از جمله مزایای دیگر این سوخت می‌توان به ایمنی آن، عدم ایجاد آلودگی در صورت نشت و امکان تولید آن در هر کشوری اشاره کرد [۲]. این سوخت که یک حامل انرژی عالی محسوب می‌شود دارای بیشترین میزان انرژی بر واحد جرم است (۱۴۲ مگاژول بر کیلوگرم) که این میزان در حدود سه برابر میزان انرژی بر واحد جرم سوخت‌های هیدروکربنی رایج (۴۷ مگاژول بر کیلوگرم) می‌باشد [۳]. یکی از چالش‌های اساسی در زمینه استفاده از این سوخت مبحث ذخیره‌سازی آن است [۴].

در این مطالعه پس از معرفی پیل سوختی، به مبحث ذخیره‌سازی هیدروژن پرداخته می‌شود. در ادامه با توجه به پذیرفته شدن هیدریدهای فلزی به ویژه هیدرید منیزیم به عنوان کاندیدایی

همچنان به صورت چالشی بر سر راه کاربرد گسترده این وسیله قرار دارد.

۳- روش‌های ذخیره‌سازی هیدروژن

روش‌های معمول برای ذخیره‌سازی هیدروژن عبارتند از:

۱. گاز فشرده

۲. مایع کرایوژنیک^۱

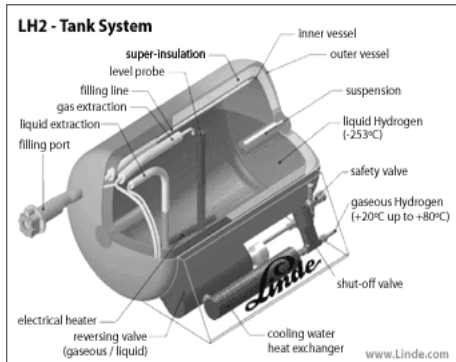
۳. سوخت جامد به صورت ترکیبی فیزیکی یا شیمیایی با مواد

جامد نظیر هیدریدهای فلزی، هیدریدهای کمپلکس و مواد کربنی.

در شکل (۲) نمونه‌ای از مخازن ذخیره‌سازی با استفاده از روش‌های فوق‌الذکر نمایش داده شده است.



(الف)



(ب)



(پ)

شکل ۲- نمونه‌ای از مخازن نگهداری هیدروژن. (الف) مخزن

نگهداری هیدروژن گازی، (ب) مخزن نگهداری هیدروژن

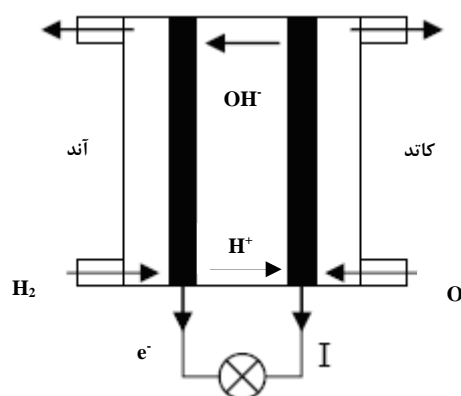
مایع، (پ) هیدرید فلزی

مناسب برای ذخیره‌سازی هیدروژن، هیدریدهای فلزی معرفی و به ساختمان مولکولی و واکنش‌های سنتز آنها اشاره می‌گردد. در همین راستا و بر اساس نتایج حاصل از تحقیقات صورت گرفته، روش‌هایی که منجر به بهبود خواص هیدرید منیزیم شده‌اند، مورد بحث قرار می‌گیرد. در انتها شرکت‌های تولید کننده هیدریدهای فلزی ذخیره‌ساز هیدروژن معرفی می‌شوند.

۲- پیل سوختی

پیل سوختی وسیله‌ایست که سوخت (به عنوان مثال، هیدروژن) و هوا را از طریق واکنش الکتروشیمیایی (واکنش (۱)) به الکتریسیته، آب و گرما تبدیل می‌کند. سوخت مذکور که به نوع پیل سوختی بستگی دارد، می‌تواند هیدروژن خالص (و یا زغال و گاز طبیعی که قادر به تولید هیدروژن پس از ریفرمینگ هستند)، متانول، گلوکوز و یا سوخت‌های دیگری باشد [۵].

این تجهیز از سه بخش اصلی آند، کاتد و الکترولیت تشکیل شده است. هیدروژن در آند و اکسیژن در کاتد جریان دارد. طرح اجمالی یک پیل سوختی (هیدروژن / اکسیژن) در شکل (۱) نمایش داده شده است (OH⁻ برای الکترولیت‌های قلیایی و H⁺ برای الکترولیت‌های اسیدی) [۵].



شکل ۱- طرح اجمالی یک پیل سوختی (هیدروژن / اکسیژن)

همانطور که ذکر گردید، هیدروژن معمول‌ترین سوخت مورد استفاده در پیل‌های سوختی است. لیکن ذخیره‌سازی هیدروژن

هیدروژن در هیدریدهای فلزی روشی ایمن و دارای بازدهی بالا در واحد حجم محسوب می‌شود. در جدول (۱) روش‌های مختلف ذخیره‌سازی بر اساس تعداد اتم‌ها در واحد حجم، درصد وزنی هیدروژن و وزن هیدروژن در واحد حجم با یکدیگر مقایسه شده‌اند [۳].

بر اساس این جدول، هیدریدهای فلزی توانایی ذخیره‌سازی هیدروژن به صورت بسیار متراکم را دارند. به عنوان مثال میزان ذخیره‌سازی هیدروژن در یک متر مکعب هیدرید منیزیم بیشتر از میزان ذخیره‌سازی هیدروژن در یک متر مکعب به صورت منجمد است. این در حالی است که به سبب جرم اتمی پایین هیدروژن در مقایسه با جرم اتمی فلزات، درصد وزنی هیدروژن در هیدرید منیزیم کم است [۲].

جدول ۱- مقایسه روش‌های مختلف ذخیره‌سازی هیدروژن [۳]

روش ذخیره سازی	تعداد اتم‌ها در $10^2 \times \text{cm}^3$	% وزن هیدروژن	کیلوگرم هیدروژن در ۱ متر مکعب
هیدروژن گازی (۲۰۰ بار)	۰/۹۹	۱۰۰	۱۶/۶
هیدروژن مایع (۲۵۳-) درجه سلسیوس)	۴/۲	۱۰۰	۷۰/۳
هیدروژن جامد (۲۶۹-) درجه سلسیوس)	۵/۳	۱۰۰	۸۸/۷
MgH ₂	۶/۵	۷/۶	۱۰۷/۸
Mg ₂ NiH ₄	۵/۹	۳/۶	۹۸/۷
FeTiH _{1.95}	۶/۰	۱/۸۹	۱۰۰/۴
LaNi ₅ H _{6.7}	۵/۵	۱/۳۷	۹۲/۱
ZrMn ₂ H _{3.6}	۶/۰	۱/۷۵	۱۰۰/۴
VH ₂	۱۱/۴	۲/۱۰	۱۹۰/۸

تنوع فراوانی از انواع فلزات و آلیاژها وجود دارند که قادر به ذخیره‌سازی برگشت پذیر هیدروژن هستند. برای انتخاب یک ماده مناسب برای ذخیره‌سازی هیدروژن در مقیاس تجاری لازم است که

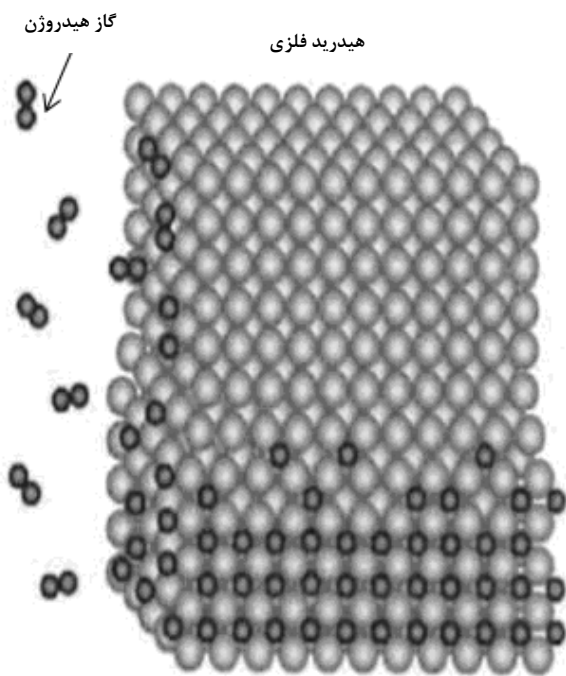
ذخیره‌سازی هیدروژن به صورت گاز فشرده، قدیمی‌ترین روش ذخیره‌سازی آن محسوب می‌شود. با توجه به چگالی پایین انرژی بر واحد حجم هیدروژن گازی، ذخیره‌سازی آن به این صورت در مخازنی با فشار بالا در محدوده (۷۰۰-۲۰۰) بار صورت می‌گیرد. این امر مستلزم استفاده از مخازنی ویژه است که بکارگیری آنها در مقیاس بزرگ پر هزینه است. بعلاوه افزایش فشار مخزن از میزان ایمنی آن می‌کاهد.

از سوی دیگر، هیدروژن مایع در دمای بسیار پایین (۲۵۳-) درجه سلسیوس) حاصل می‌شود که نیازمند صرف میزان قابل توجهی انرژی است. علاوه بر این، مخازن نگهداری همراه با عایق ویژه‌ای برای نگهداری هیدروژن مایع مورد استفاده قرار می‌گیرد. همچنین ایمنی مخازن مذکور نیز می‌تواند مشکل‌ساز باشد.

دو روش ذخیره‌سازی اشاره شده نیاز به مصرف میزان قابل توجهی انرژی برای فشرده‌سازی گاز و همچنین مایع‌سازی هیدروژن گازی دارد، که منجر به ایجاد محدودیت در کاربرد آنها می‌شود [۶]. ذخیره‌سازی هیدروژن در مواد جامد، علاوه بر نیاز به انرژی کمتر، از ایمنی بالایی نیز برخوردار است. در حال حاضر هیدریدهای فلزی و نانوساختارهای کربنی به سبب وزن کم و همچنین دارا بودن پتانسیل ذخیره‌سازی هیدروژن به صورت متراکم، بسیار مورد توجه واقع شده‌اند. گزارش‌هایی مبنی بر قابلیت ذخیره‌سازی هیدروژن در مواد کربنی مانند کربن فعال، نانولوله‌های کربنی و نانوفیبرهای کربنی در محدوده (۱۰-۰/۲)% وزنی ارائه گردیده است، لیکن نتایج مذکور در آزمایشگاه‌های مستقل قابل تایید نبوده‌اند.

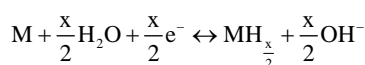
۴- هیدریدهای فلزی

هیدروژن با برخی از فلزات و آلیاژها تشکیل هیدریدهای فلزی می‌دهد که منجر به ذخیره‌سازی هیدروژن در حالت جامد تحت شرایط دما و فشار متوسط می‌شود. ذخیره‌سازی هیدروژن در حالت جامد نسبت به ذخیره‌سازی به صورت گازی یا مایع از امنیت بسیار بیشتری برخوردار است. علاوه بر این، هیدریدهای فلزی دارای چگالی هیدروژن بالاتری (۶/۵ اتم هیدروژن در سانتی متر مکعب برای هیدرید منیزیم) در مقایسه با هیدروژن گازی (۰/۹۹ اتم هیدروژن در سانتی متر مکعب) و یا هیدروژن مایع (۴/۲ اتم هیدروژن در سانتی متر مکعب) هستند. بنابراین، ذخیره‌سازی



شکل ۳- طرح اجمالی هیدرید فلزی

۲- تفکیک الکتروشیمیایی آب



در روش اول هیدرید فلز در دما و فشار بالا از طریق واکنش فلز و هیدروژن گازی تولید می‌شود. این روش نیاز به مصرف میزان قابل توجهی انرژی دارد و نسبتاً گران محسوب می‌شود [۶].

در روش سنتز الکتروشیمیایی، هیدرید فلزی از طریق واکنش الکتروشیمیایی در یک محلول آبی مناسب با استفاده از کاتد آلیاژی و آند گرافیتی تهیه می‌گردد. این روش به سبب عدم نیاز به فشار بالای هیدروژن و یا دمای بالا، روشی آسان و کم هزینه است [۶]. به طور معمول فلز و هیدروژن دو نوع مختلف هیدرید تشکیل می‌دهند:

فاز α : که در آن تنها برخی از اتم‌های هیدروژن جذب می‌شوند.
و فاز β : که در آن هیدرید به طور کامل شکل می‌گیرد.

۵- هیدریدهای فلزی بر پایه منیزیم

گروهی از هیدریدها بر پایه منیزیم با ظرفیت ذخیره ۷/۶٪ وزنی هیدروژن و وزن کم بسیار مورد توجه واقع شده‌اند [۴]. هیدرید

پارامترهای مختلفی مد نظر قرار گیرند. کلیدی‌ترین پارامتر، ظرفیت ذخیره‌سازی است، به طوریکه میزان جرم هیدروژن جذب شده به جرم کل جاذب ماکسیمم باشد. علاوه بر مورد مذکور، پارامترهایی نظیر سرعت واکنش‌های جذب و دفع هیدروژن (زمان مورد نیاز برای جذب و دفع)، اثرات ناخالصی‌ها، دما، پایداری چرخه‌ای، ایمنی، قیمت ماده اولیه خام و سهولت تولید نیز از اهمیت بسزایی برخوردارند.

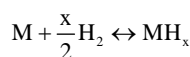
به طور کلی، یک ماده مطلوب برای ذخیره‌سازی هیدروژن خواص زیر را داراست [۳]:

- ظرفیت هیدروژن بالا در واحد جرم و واحد حجم که تعیین‌کننده میزان انرژی در دسترس خواهد بود
- دمای تفکیک پایین
- فشار تفکیک متوسط
- گرمای تشکیل کم به منظور کاهش میزان انرژی مورد نیاز برای آزادسازی هیدروژن
- اتلاف حرارتی کم در طی فرایند تشکیل گرمای هیدرید
- بازگشت پذیری
- اتلاف انرژی محدود در طی مراحل بارگذاری و تخلیه هیدروژن
- واکنش‌های سریع
- پایداری بالا در مقابل اکسیژن و رطوبت برای چرخه عمر طولانی
- ایمنی بالا
- هزینه کم بازیابی و بارگذاری مادون ساختارها

۴-۱ واکنش‌های تشکیل هیدرید فلزی

هیدریدهای فلزی شامل اتم‌های فلزی که تشکیل یک شبکه میزبان داده‌اند و همچنین اتم‌های هیدروژن هستند (شکل (۳)). ذخیره‌سازی هیدروژن در هیدریدهای فلزی به پارامترهای مختلفی بستگی داشته و از چندین مرحله مکانیسمی تشکیل می‌شود. فلزات در توانایی تفکیک هیدروژن متفاوت هستند. این توانایی به ساختمان سطح، ریخت‌شناسی و خلوص بستگی دارد. هیدریدهای فلزی از طریق دو واکنش تشکیل می‌شوند (در واکنش‌های زیر، M نمایش‌دهنده فلز است) [۴ و ۲]:

۱- جذب شیمیایی تفکیکی مستقیم



1. Infrastructures

هیدروژن نیاز به دماهای بالا در فشاری بیش از یک اتمسفر وجود دارد.

در گزارشی که توسط دپارتمان انرژی آمریکا^۱ با در نظر گرفتن جنبه‌های اقتصادی و زیست محیطی ارائه گردیده است، منیزیم ظرفیت ذخیره‌سازی هیدروژن قابل قبول برای استفاده تجاری ۶/۵٪ وزنی و دمای دفع در محدوده (۶۰-۱۲۰) درجه سلسیوس پیش‌بینی شده است [۷]. مطالعات و تحقیقات گسترده‌ای در راستای برطرف‌سازی مشکلات مذکور و دستیابی به اهداف اشاره شده در چشم انداز دپارتمان انرژی آمریکا صورت گرفته است که در ادامه به آنها پرداخته می‌شود.

۵-۱ روش‌های بهبود خواص هیدرید منیزیم

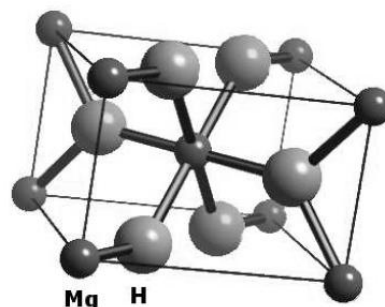
مطالعات بسیاری بر روی هیدرید منیزیم با هدف کاهش دمای دفع، افزایش نرخ واکنش‌ها و همچنین افزایش چرخه عمر آنها صورت گرفته است [۴]. استفاده از کاتالیست‌ها و همچنین تولید پودرهایی با اندازه نانومتری می‌تواند در بهبود خواص هیدرید منیزیم تاثیرگذار باشد [۲ و ۴]. علاوه بر این، آلیاژ منیزیم با فلزات واسطه و اکسیدهای آنها، و استفاده از هیدریدهای فلزی لایه نازک نیز در دستیابی به خواص بهبود یافته موثر هستند.

۵-۱-۱ اثر کاهش اندازه ذرات پودر

به‌طور کلی، با کاهش اندازه مواد به مقیاس نانومتری، خواص متفاوتی در مقایسه با مقیاس ماکروی مواد مذکور حاصل می‌گردد. یکی از دلایل اصلی بروز این خواص منحصر به فرد، افزایش شدید نسبت سطح به حجم این مواد است که منجر به افزایش قابل توجه در واکنش پذیری ماده خواهد شد. از سوی دیگر در این شرایط، خواص فیزیکی دیگری مانند طول نفوذ، مسیر آزاد الکترون، اندازه دامنه منسجم^۲ و فاصله جابه‌جایی^۳ به اندازه ذرات وابسته می‌شوند [۲].

بر اساس مطالعات صورت گرفته مشخص شده است که مواد نانوساختار نتایج بسیار بهتری را برای ذخیره‌سازی هیدروژن، از نظر میزان ذخیره‌سازی و سرعت واکنش‌های جذب و دفع در مقایسه با مواد غیر نانوساختار از خود نشان می‌دهند [۸]. این امر به سبب

منیزیم فاز β دارای ساختار کریستالی تتراگونال است که طرح اجمالی آن در شکل (۴) نمایش داده شده است [۲]. هیدرید منیزیم از نظر نوع پیوند (فلز-هیدروژن)، خواص و ساختار کریستالی از سایر هیدریدهای فلزی متمایز بوده و مشابه هیدریدهای یونی فلزات قلیایی خاکی می‌باشد [۱].



Mg H

شکل ۴- ساختار هیدرید منیزیم

هیدرید منیزیم به سبب فراوانی عنصر منیزیم در طبیعت، قیمت مناسب آن، وزن کم، ظرفیت ذخیره‌سازی بالا در واحد جرم و دارا بودن بالاترین چگالی انرژی (۹ مگاژول بر کیلوگرم) در میان تمامی هیدریدهای بازگشت پذیر قابل استفاده برای ذخیره‌سازی هیدروژن، کاندیدایی مناسب برای ذخیره‌سازی هیدروژن محسوب می‌گردد. علاوه بر این، هیدریدهای بر پایه منیزیم دارای خواص عاملی با کیفیت خوب مانند مقاومت گرمایی، جذب ارتعاشی، بازگشت پذیری و قابلیت بازیابی هستند [۱].

در عین حال بکارگیری هیدرید منیزیم به منظور ذخیره‌سازی هیدروژن دارای اشکالاتی است که استفاده از آن را به‌صورت گسترده در صنعت محدود می‌کند [۲]:

- نرخ جذب و دفع هیدروژن به سبب نفوذ کند اتم‌های هیدروژن درون هیدرید بسیار کم است.
- مولکول‌های هیدروژن به آسانی بر روی سطح منیزیم تفکیک نمی‌شوند. لذا تولید اتم‌های هیدروژن که بتوانند به داخل فلز نفوذ کنند به سهولت صورت نمی‌پذیرد.
- اتم‌های هیدروژن به سبب آنتالپی بالای تشکیل هیدرید، دارای پیوندی قوی با اتم‌های منیزیم هستند، که منجر به پایداری ترمودینامیکی بالای این ترکیب می‌شود. در نتیجه برای آزادسازی

1. Department of Energy (DOE)
2. Coherent Domain Size
3. Dislocation distance

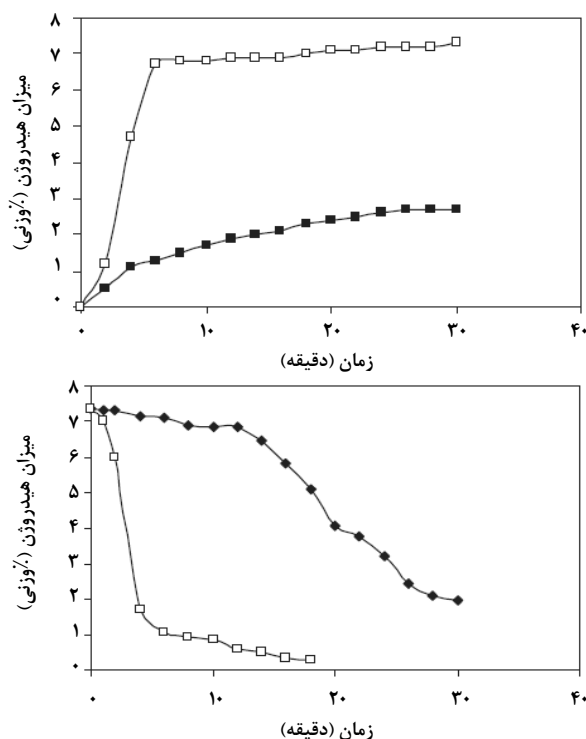
نکته قابل توجه دیگر در این زمینه، لزوم انجام عملیات آسیاب کردن در اتمسفر هیدروژن است. در طی عملیات آسیاب کردن سطوح فعال فلزی ایجاد می‌شوند که در صورت وجود اکسیژن سریعاً اکسیده می‌گردند. این در حالی است که تحت اتمسفر هیدروژن، سطوح فعال فلزی ایجاد شده به هیدرید منیزیم تبدیل می‌شوند [۲].

علاوه بر موارد ذکر شده، پس از آغاز شکل‌گیری هیدرید منیزیم، لایه‌ای مقاوم از هیدرید منیزیم بر روی سطح تشکیل می‌شود که از نفوذ هیدروژن و تشکیل بیشتر هیدرید منیزیم جلوگیری می‌کند. استفاده از روش آسیاب کردن می‌تواند سد مذکور را از بین ببرد [۱۴-۱۱]. همچنین لایه اکسیدی مقاوم ایجاد شده بر روی سطح نیز با استفاده از آسیاب کردن بر طرف می‌گردد [۸]. با توجه به شرایط آسیاب کردن، دمای دفع هیدرید منیزیم می‌تواند به میزان ۱۰۰ درجه سلسیوس کاهش یابد [۱۵]. این امر به سبب کاهش قابل توجه در میزان انرژی دفع در اثر کاهش اندازه ذرات است [۴]. به طور کلی آسیاب کردن منجر به افزایش سرعت واکنش‌ها و کاهش انرژی فعال‌سازی می‌گردد [۱۶].

تغییر در خواص فیزیکی و شیمیایی مواد رخ می‌دهد. یکی از روش‌های تهیه نانوذرات فلزی مورد استفاده برای ذخیره‌سازی هیدروژن، روش تخلیه قوس الکتریکی است [۹].

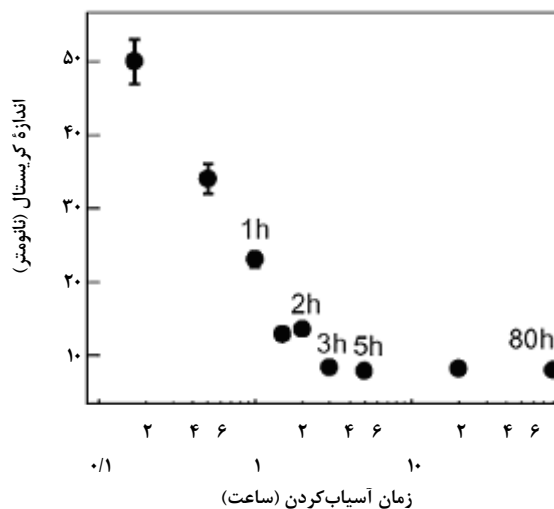
با تشکیل کریستال‌های کوچک منیزیم، مشکلات مربوط به دفع و جذب هیدروژن کاهش می‌یابد. در واقع با کاهش اندازه کریستال‌ها، از طول نفوذ اتم‌های هیدروژن برای دستیابی به سطح تماس (فلز-هیدرید) کاسته می‌شود. این امر نفوذ را شتاب داده و بر نرخ واکنش‌های جذب و دفع می‌افزاید.

یکی از راه‌های کاهش اندازه ذرات هیدرید منیزیم به محدوده نانومتری، بدون تاثیر در ظرفیت ذخیره‌سازی آن، استفاده از آسیاب گلوله‌ای است. این عمل منجر به افزایش سطح در دسترس می‌گردد. در شکل (۵) نمودار اندازه کریستال هیدرید منیزیم بر حسب زمان آسیاب رسم گردیده است. همانطور که مشاهده می‌شود، استفاده از آسیاب به کاهش اندازه ذرات می‌انجامد، ولی پس از گذشت مدت زمان معینی از شروع آسیاب کردن، اندازه ذرات بدون تغییر باقی می‌ماند [۲]. بر اساس این نمودار می‌توان مدت زمان بهینه استفاده از آسیاب را تعیین کرد.



شکل ۶- مقایسه میزان جذب و دفع هیدروژن در هیدرید منیزیم

آسیاب شده (□) و آسیاب نشده (●)



شکل ۵- اندازه کریستال‌های هیدرید منیزیم بر حسب زمان آسیاب

در شکل (۶) نیز میزان جذب و دفع هیدروژن در هیدرید منیزیم در دو صورت آسیاب شده و آسیاب نشده با یکدیگر مقایسه شده‌اند [۱۰]. نمودارهای مذکور بیانگر بهبود خواص جذب و دفع در شرایط پودر آسیاب شده هستند.

منیزیم با ترکیباتی نظیر $ZrFe_{1.4}Cr_{0.6}$, $LaNi_{2.28}$ نیز به بهبود خواص ذخیره‌سازی هیدروژن منجر گردیده است [۲۴ و ۲۵].

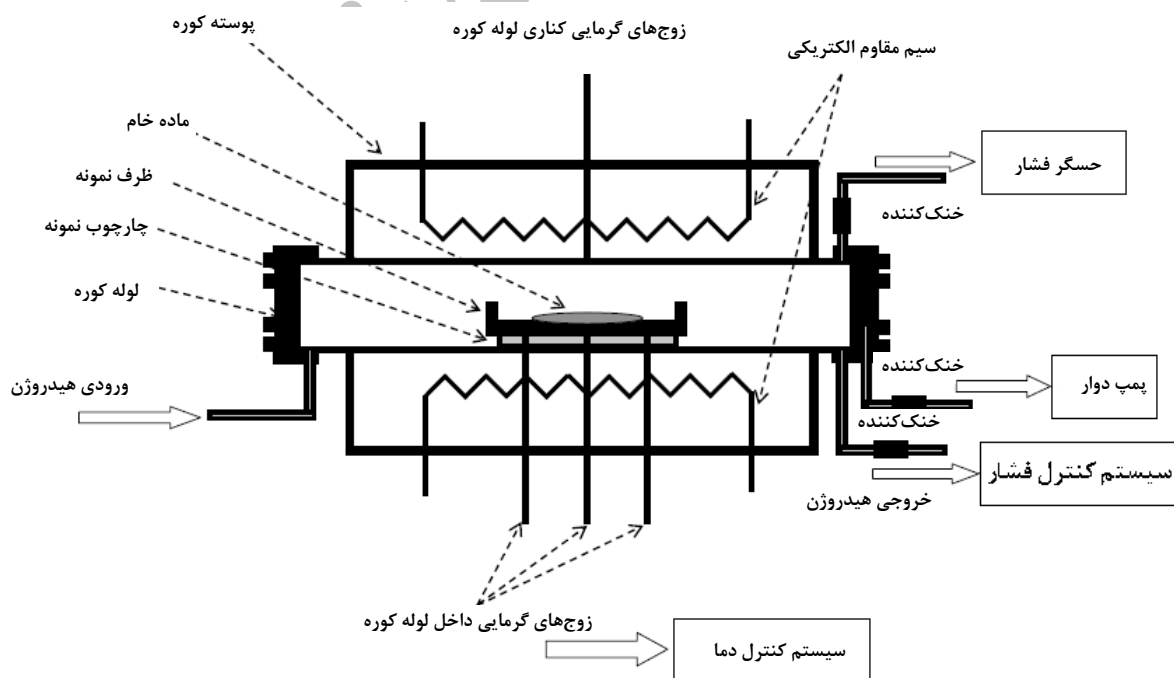
۵-۱-۳ اثر استفاده از کاتالیست‌ها

احتمال جذب مولکول‌های هیدروژن بر روی سطح منیزیم تنها 10^{-6} می‌باشد. علاوه بر این، سرعت کند واکنش جذب هیدروژن در دماهای پایین عمدتاً به سبب توانایی ضعیف در تفکیک مولکول‌های هیدروژن در سطح فلز منیزیم است. برای غلبه بر این مشکل می‌توان از کاتالیست‌هایی مانند فلزات واسطه، اکسیدهای فلزی و ترکیبات بین فلزی و کربنی استفاده کرد. استفاده از کاتالیست‌های مختلفی نظیر آهن، نیکل، پالادیم، تیتانیم و وانادیم گزارش شده است [۲]. در شکل‌های (۹) و (۱۰) نمودار جذب و دفع هیدروژن در هیدرید منیزیم با استفاده از ۵٪ مولی از کاتالیست‌های مختلف نشان داده شده است. در این نمودارها، افزایش قابل توجه میزان جذب و دفع هیدروژن با استفاده از کاتالیست‌های اکسید فلزی مشاهده می‌گردد [۲۶].

روش دیگری که برای کاهش اندازه ذرات پودر به مقیاس نانومتری و بهبود خواص هیدرید منیزیم به کار گرفته می‌شود، روش هیدریدینگ نشست بخار شیمیایی^۱ برای تولید نانوفیبرهای هیدرید منیزیم با خلوص بالا و حداکثر میزان ذخیره‌سازی هیدروژن (۷،۶٪) است [۱۷ و ۱۸]. در شکل‌های (۷) و (۸) طرح اجمالی راکتور هیدریدینگ نشست بخار شیمیایی [۱۷] و همچنین نانوفیبرهای هیدرید منیزیم سنتز شده با این روش نمایش داده شده است [۱۸].

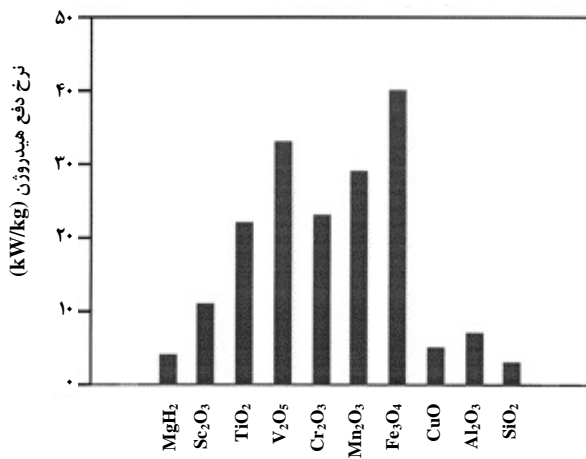
۵-۱-۲ اثر آلیاژ با فلزات واسطه و اکسیدهای آنها

یکی دیگر از روش‌های بهبود خواص ذخیره‌سازی هیدرید منیزیم، آلیاژ منیزیم با فلزات واسطه و اکسیدهای آنها است که منجر به کاهش دمای دفع و رفع سایر موانع ترمودینامیکی می‌شود. این عمل در اثر تغییر خواص سطح، اندازه دانه‌ها و ساختار میکرو سطح رخ می‌دهد [۱۹]. مطالعات بسیاری با استفاده از آلیاژ Mg_2Ni صورت گرفته است [۲۰-۲۲]. علاوه بر این استفاده از آلیاژ منیزیم و عناصری مانند Cd , In , Ga , Ag , Al , Zn [۲۳] و همچنین آلیاژ



شکل ۷- طرح اجمالی راکتور هیدریدینگ نشست بخار شیمیایی

در شکل (۱۱) نیز نرخ دفع هیدروژن هیدرید منیزیم در حضور کاتالیست‌های مختلف نمایش داده شده است [۲۶].



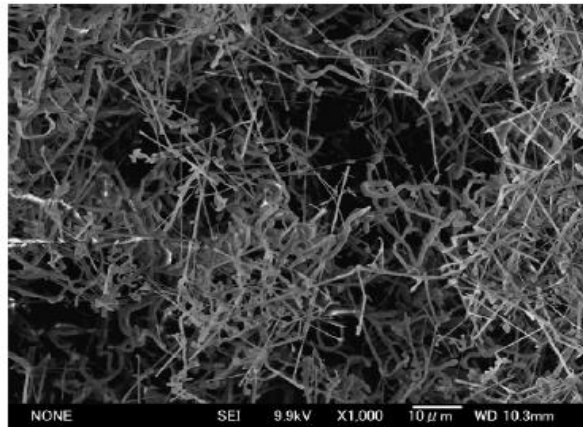
شکل ۱۱- نرخ دفع هیدروژن در هیدرید منیزیم در حضور کاتالیست‌های مختلف

همچنین گزارش‌های فراوانی حاکی از بهبود خواص هیدرید منیزیم با استفاده از کاتالیست‌هایی نظیر LaNi_5 , SiC , Nb_2O_5 , Ni , ZrNi , FeTi , ZrCr_2 ارائه گردیده است [۲].

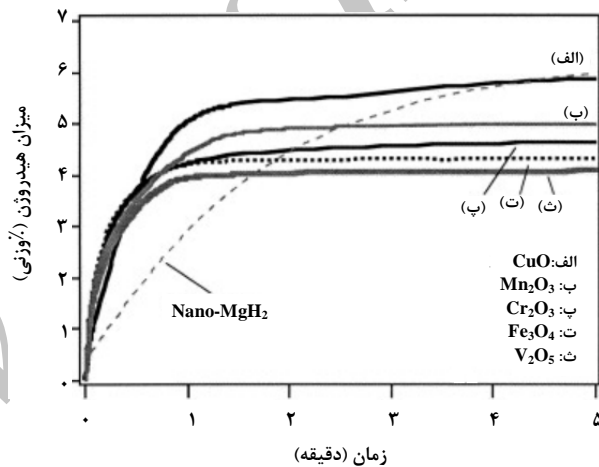
بر اساس تحقیقات صورت گرفته، افزودن فلزات میس^۱ مانند La ، Ce ، Pr و Nd منجر به افزایش پایداری چرخه‌ای هیدرید منیزیم می‌شود [۲۸ و ۲۸]. علاوه بر این، منیزیم دوپه شده با نیکل و همچنین افزودن وانادیم نیز پایداری چرخه‌ای را افزایش می‌دهد. استفاده همزمان از کاتالیست نیکل و روش آسیاب کردن نیز منجر به کاهش دمای دفع می‌شود [۲۹].

۵-۴ استفاده از هیدرید فلزی لایه نازک

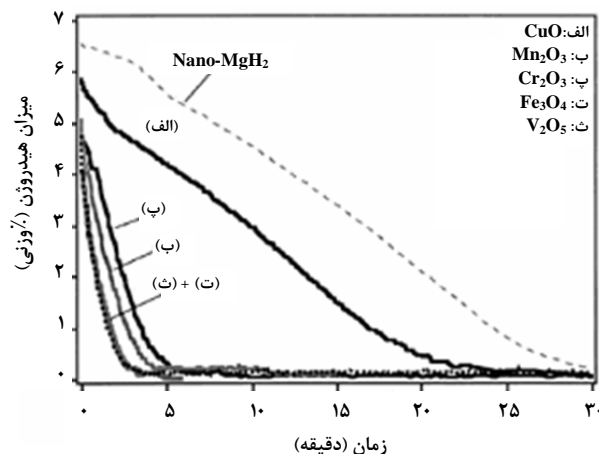
از جمله مزایای هیدرید فلزی لایه نازک که منجر به بهبود خواص ذخیره‌سازی هیدرید منیزیم می‌شود، می‌توان به سطح زیاد، افزایش سرعت جذب و دفع هیدروژن، امکان فعال‌سازی سطح از طریق بکارگیری لایه‌ای از کاتالیست و امکان ایجاد لایه محافظ بر روی سطح به منظور جلوگیری از مسمومیت سطح با اکسیژن اشاره کرد [۳۰]. مطالعات فراوانی بر روی ذخیره هیدروژن در هیدریدهای فلزی لایه نازک صورت گرفته است [۳۱-۳۴]. هیدریدهای فلزی



شکل ۸- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نانوفیبرهای هیدرید منیزیم سنتز شده با استفاده از روش هیدریدینگ نشست بخار شیمیایی



شکل ۹- نمودار جذب هیدروژن در هیدرید منیزیم با استفاده از کاتالیست‌های اکسیدهای فلزی مختلف



شکل ۱۰- نمودار دفع هیدروژن در هیدرید منیزیم با استفاده از کاتالیست‌های اکسید فلزی مختلف

1. Misch Metals

۷- نتیجه‌گیری

در این مطالعه به بررسی روش‌های تاثیرگذار در بهبود خواص هیدرید منیزیم ذخیره‌ساز هیدروژن پرداخته شده است. این ماده به عنوان کاندیدایی مناسب جهت ذخیره‌سازی هیدروژن به صورت جامد و برای کاربردهای عملی شناخته شده است. بر اساس تحقیقات گسترده صورت گرفته در سطح جهانی، روش‌هایی نظیر استفاده از هیدریدهای فلزی لایه نازک، استفاده از کاتالیست‌ها و آلیاژهای فلزی مختلف، و همچنین کاهش اندازه ذرات پودر هیدرید منیزیم به مقیاس نانومتری در جهت بهبود خواص ذخیره‌سازی ترکیب مذکور موثر واقع شده‌اند. استفاده از روش‌های مورد اشاره منجر به کاهش دمای دفع، افزایش سرعت واکنش‌های جذب و دفع، افزایش پایداری چرخه‌ای، بهبود میزان جذب و بهبود از جهاتی دیگر گردیده است.

به نظر می‌رسد که ترکیبی از روش‌های مذکور بهترین نتایج را بدست می‌دهد. شایان ذکر است که هرچند که روش‌های مذکور موجب بهبود خواص هیدرید منیزیم شده‌اند، لیکن مطالعات گسترده به منظور دستیابی به اهداف تعیین شده توسط دپارتمان انرژی آمریکا همچنان ادامه دارد.

در پایان لازم به ذکر است که استفاده از منابع انرژی پاک و تجدیدپذیر از جمله هیدروژن به صورت فزاینده‌ای در سطح جهانی رو به افزایش است. در همین راستا، تولید هیدریدهای فلزی ذخیره‌ساز هیدروژن به مرحله تجاری رسیده است. این در حالی است که تولید پودر هیدرید منیزیم در کشور ما در مراحل اولیه به سر می‌برد. با توجه به تاکید توسعه استفاده از منابع انرژی پاک به ویژه هیدروژن، در سند چشم انداز ۲۰ ساله کشور، لزوم تحقیق و تفحص در این زمینه با بکارگیری پتانسیل‌های علمی و عملی موجود در کشور وجود دارد.

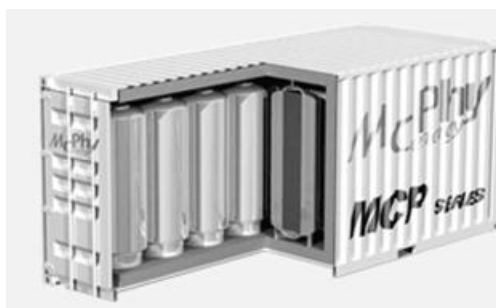
مراجع

- [1] Jain, I. P., "Hydrogen the fuel for 21st century", Int. J. Hydrogen Energy, 34, 368-78 (2009).
- [2] Daniel, F., "Hydrogen storage in Mg-based alloys", PhD thesis, Eotvos Lorand University (2010).
- [3] Jain, I. P., Lal, C., Jain, A., "Hydrogen storage in Mg: A most promising material", Int. J. Hydrogen Energy, 35, 5133-5144 (2010).

لایه نازک با استفاده از روش‌های مختلفی نظیر نشست پراکنش پلاسمایی^۱، نشست لیزر ضربانی^۲ سنتز می‌شوند.

۶- شرکت‌های تولید کننده هیدرید فلزی ذخیره‌ساز هیدروژن

شایان ذکر است که تولید هیدریدهای فلزی ذخیره‌ساز هیدروژن به مرحله تجاری رسیده است و سازنده‌های مختلف، این محصولات را در ابعاد، میزان ذخیره‌سازی و قیمت‌های مختلفی ارائه می‌کنند. از جمله شرکت‌های تولید کننده می‌توان به شرکت مک فی انرژی^۳ فرانسه و شرکت پالکان انرژی^۴ کانادا اشاره کرد. نمونه‌ای از محصولات این دو شرکت در شکل (۱۲) نمایش داده شده است.



شکل ۱۲- نمونه‌ای از ذخیره سازهای هیدروژن بر پایه هیدریدهای فلزی که به مرحله تجاری رسیده‌اند [۳۵ و ۳۶]

1. Plasma Sputter Deposition
2. Pulsed Laser Deposition
3. McPhy Energy
4. Palcan Energy Corporation

- [4] Sakintuna, B., Lamari-Darkrim, F., Hirscher, M., "Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review", *Int. J. Hydrogen Energy*, 32, 1121-1140 (2007).
- [5] Bertoldi, O., Berger, S., "Report on energy", draft version, www.observatorynano.eu (2008).
- [6] Vojtech, D., Michalcova, A., Mortanikova, M., Sustarsic, B., "Electrochemical hydriding of mahnesium-based alloys", 18th International Conference on Metallurgy and Materials, Czech Republic, (2009).
- [7] <http://www.doe.gov/>
- [8] Zaluska, A., Zaluski, L., Strom-Olsen, J. O., "Nanocrystalline magnesium for hydrogen storage", *J. Alloys Compds.*, 288, 217-25 (1999).
- [9] Lei, J. P., Huang, H., Dong, X. L., Sun, J. P., Lu, B., Lei, M. K., Wang, Q., Dong, C., Cao, G. Z., "Formation and hydrogen storage properties of in situ prepared Mg-Cu alloy nanoparticles by arc discharge", *Int. J. Hydrogen Energy*, 34, 8127- 8134 (2009).
- [10] David, E., "Nanocrystalline magnesium and its properties of hydrogen sorption", *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 20, 87-90 (2007).
- [11] Segal, V. M., Reznikov, V. I., Drobyshvskiy, A. E., Kopylov, V. I., "Plastic working of metals by simple shear", *Russ. Metall* 1, 99-105 (1981).
- [12] Berlouis, L. E. A., Cabrera, E., Hall-Barientos, E., Hall, P. J., Dodd, S. B., Morris, S., "Thermal analysis investigation of hydriding properties of nanocrystalline Mg-Ni- and Mg-Fe-based alloys prepared by high-energy ball milling", *J. Mater. Res.*, 16, 45-57 (2001).
- [13] Berube, V., Radtke, G., Dresselhaus, M., Chen, G., "Size effects on the hydrogen storage properties of nanostructured metal hydrides: a review", *Int. J. Energy Res.*, 31, 637-63 (2007).
- [14] Shang, C., Guo, Z. X., "Structural and desorption characterizations of milled (MgH₂+Y, Ce) powder mixtures for hydrogen storage", *Int. J. Hydrogen Energy* 32, 4, 2920-5 (2007).
- [15] Zaluska, A., Zaluski, L., Strom-Olsen, J. O., "Synergy of hydrogen sorption in ball-milled hydrides of Mg and Mg₂Ni", *J. Alloys Compds.*, 289, 197-206 (1999).
- [16] Huot, J., Liang, G., Boily, S., Neste, A. V., Schulz, R., "Structural study and hydrogen sorption kinetics of ball-milled magnesium hydride", *J. Alloys Compds.*, 293-295, 495-500 (1999).
- [17] Zhu, C., Hayashi, H., Saita, I., Akiyama, T., "Direct synthesis of MgH₂ nanofibers at different hydrogen pressures", *Int. J. Hydrogen energy*, 34, 7283 -7290 (2009).
- [18] Saita, I., Toshima, T., Tanda, S., Akiyama, T., "Hydrogen storage property of MgH₂ synthesized by hydriding chemical vapor deposition", *J. Alloys Compds.*, 446-447, 80-83 (2007).
- [19] Crivello, J. C., Nobuki, T., Kuji, T., "Improvement of Mg-Al alloys for hydrogen storage applications", *Int. J. Hydrogen energy*, 34, 1937 -1943 (2009).
- [20] Reilly, J. J., Wiswall, R. H., "Reaction hydrogen with alloys magnesium and nickel and formation of Mg₂NiH₄", *Inorg. Chem.*, 7, 2254 (1968).
- [21] Janot, R., Aymard, L., Rougier, A., Nazri, G. A., Tarascon, J. M., "Enhanced hydrogen sorption capacities and kinetics of Mg₂Ni alloys by ball-milling with carbon and Pd coating", *J. Mater. Res.*, 18, 1749-52 (2003).
- [22] Kodera, Y., Yamasaki, N., Yamamoto, T., "Hydrogen storage Mg₂Ni alloy produced by induction field activated combustion synthesis", *J. Alloys Compds.*, 446, 138-41 (2007).
- [23] Liang, G., "Synthesis and hydrogen storage properties of Mg-based alloys", *J. Alloys Compds.*, 370, 123-8 (2004).
- [24] Wang, P., Wang A., Zhang H., Ding B., Hu Z., "Hydriding properties of a mechanically milled Mg-50 wt% ZrFe_{1.4}Cr_{0.6} composite", *J. Alloys Compds.*, 297, 240-5 (2000).
- [25] Fabing, L., Lijun, J., Jun, D., Shumao, W., Xiaopeng, L., Feng, Z., "Synthesis and hydrogenation properties of Mg-La-Ni-H system by reactive mechanical alloying", *Int. J. Hydrogen Energy*, 31, 5, 581-585 (2006).
- [26] Oelerich, W., Klassen, T., Bormann, R. "Metal oxides as catalysts for improved hydrogen sorption in nanocrystalline Mg-based materials", *J. of Alloys Compds.*, 315, 237-242 (2001).
- [27] Tran, N. E., Lambrakos, S. G., Imam, M. A., "Analyses of hydrogen sorption kinetics and thermodynamics of magnesium-misch metal alloys", *J. Alloys Compds.*, 407, 240-8 (2006).
- [28] Tran, N. E., Imam, M. A., Feng, C. R., "Evaluation of hydrogen storage characteristics of magnesium-misch metal alloys", *J. Alloys Compds.*, 359:225-9 (2003).
- [29] Huot, J., Akiba, E., Takada, T., "Mechanical alloying of Mg-Ni compounds under hydrogen and inert atmosphere", *J. Alloys Compds.*, 231, 815-9 (1995).
- [30] Jain, I. P., Vijay, Y. K., Malhotra, L. K., Uppadhyay, K. S., "Hydrogen storage in thin film metal hydride-a review", *Int. J. Hydrogen Energy*, 13, 15-23 (1988).
- [31] Huguchi, K., Kajioka, H., Toiyama, K., Fujii, H., Orimo, S., Kikuchi, Y., "In situ study of hydriding-dehydriding properties in some Pd/Mg thin films with different degree of Mg crystallization", *J. Alloys Compd.* 293-295, 484-9 (1999).
- [32] Huguchi, K., Yamamoto, K., Kajioka, H., Toiyama, K., Honda, M., Orimo, S., "Remarkable hydrogen storage properties in three-layered Pd/Mg/Pd thin films", *J. Alloys Compd.* 330-332, 526-30 (2002).
- [33] Leon, A., Knystautas, E. J., Huot, J., Schulz, R., "Hydrogenation characteristics of air-exposed magnesium films", *J. Alloys Compd.*, 345, 158-66 (2002).
- [34] Sanjiv, K., Reddy, G. L. N., Raju, V. S., "Hydrogen storage in Pd capped thermally grown Mg films: Studies by nuclear resonance reaction analysis", *J. Alloys Compd.*, 476, 500-6 (2009).
- [35] www.palcan.com
- [36] www.mcphy.com