

بررسی دمای واجذب هیدروژن در نانوکامپوزیت (Ti, Mn, V, Fe) MgH₂ – 10wt% تولید شده به روش آلیاژسازی مکانیکی

حسین محمدی^۱، سیدجمال حسینی پور^۲، محمد رجیبی^{۳*}

۱- کارشناس ارشد، مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی بابل، بابل، ایران

۲- دانشیار، گروه مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی بابل، بابل، ایران

۳- دانشیار، گروه مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی بابل، بابل، ایران

*m.rajabi@nit.ac.ir

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۰۷/۱۲، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۳/۱۱/۱۵)

چکیده

منیزیم هیدرید (MgH₂) به دلیل ظرفیت نگهداری هیدروژن (۷/۶ درصد وزنی)، هزینه پایین و وزن سبک به عنوان یک ماده جذاب در ذخیره سازی هیدروژن شناخته می شود. با این وجود، دمای واجذب بالا و واکنش پذیری بالای آن با اکسیژن کاربرد آن را با محدودیت هایی مواجه می سازد. در سال های اخیر، تلاش های بسیاری برای کاهش دمای واجذب هیدریدهای پایه منیزیم صورت گرفته است. این تلاش ها شامل تغییر ریزساختار هیدرید به وسیله آلیاژسازی مکانیکی و استفاده از کاتالیست مناسب است. در این تحقیق، عناصر V، Mn، Ti و Fe به دو صورت مخلوط پودری و پودر پیش آلیاژ به منیزیم هیدرید افزوده شدند و پس از ۳۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی، خواص نانوکامپوزیت های حاصل توسط تفرق اشعه ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی و آنالیز حرارتی بررسی گردید. نتایج نشان داد که افزودن پیش آلیاژ به هیدرید منیزیم و ۳۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی مخلوط حاصل در بهبود خواص دفع هیدروژن موثرتر است.

واژگان کلیدی:

هیدرید منیزیم، آلیاژسازی مکانیکی، دمای واجذب هیدروژن، افزودنی پایه تیتانیم.

۱- مقدمه

آنها واکنش شیمیایی داده و تشکیل هیدرید می دهد. بر حسب دما و فشار، هیدرید فلزی و یا فلز پایدار بوده و عملیات جذب و واجذب صورت می گیرد. منیزیم به دلیل وزن سبک، فراوانی، چگالی کم و قیمت مناسب به عنوان یک گزینه جدی در ذخیره سازی هیدروژن در حالت جامد مطرح است. هیدرید منیزیم (MgH₂) در حدود ۷ درصد وزنی هیدروژن در خود ذخیره می کند و قابلیت آزاد سازی ۹ Mj/kg انرژی را دارد که بسیار قابل توجه است [۲]. با این وجود، مقدار زیاد آنتالپی

با افزایش آلودگی محیط زیست و پدیده گرم شدن زمین ناشی از تولید روز افزون گازهای گلخانه ای، نیاز به جایگزینی سوخت های فسیلی روز به روز جدی تر می شود. برای عمومیت و مصرف صنعتی از یک سوخت، عواملی چون فراوانی، ذخیره ای آسان، بهره وری اقتصادی و عوامل بیولوژیکی اهمیت دارد [۱]. هیدروژن به عنوان یک سوخت پاک با راندمان انرژی بالا نسبت به سوخت های فسیلی در چند دهه ی اخیر مطرح شده است. هیدروژن در دمای بالا با بسیاری از فلزات واسطه و آلیاژهای

کرنش شبکه و اندازه ذرات در حین آسیاکاری بر خواص واجذب هیدروژن بررسی شد.

۲- مواد و روش انجام پژوهش

مشخصات مواد اولیه مورد استفاده در این پژوهش، در جدول (۱) نشان داده شده است.

جدول (۱): مشخصات مواد اولیه مصرفی

ماده	خلوص	اندازه ذرات	شرکت تولیدی
MgH ₂	۹۹٪	۵۱ میکرومتر	مرک
Ti	۹۹/۵٪	۴۵ میکرومتر	سیگما
Mn	۹۹٪	کمتر از یک میکرومتر	سیگما
V	۹۹٪	۴۰ میکرومتر	ریدیل
Fe	۹۹٪	۱۰۵ میکرومتر	مرک

جهت آسیاکاری مکانیکی، از دستگاه آسیاب گلوله‌ای سیاره‌ای انرژی بالا مدل Retsch PM100, Germany استفاده شد. بر اساس ترکیبات بین فلزی استفاده شده در ذخیره سازی هیدروژن، ترکیب مولی AB₂ انتخاب گردید و بر این اساس درصد وزنی عناصر تیتانیم، منگنز، وانادیم و آهن مطابق جدول (۲) انتخاب شدند.

جدول (۲): نسبت وزنی آلیاژ پایه تیتانیم

عنصر	Fe	V	Mn	Ti
نسبت وزنی	۵/۱۲٪	۱۵/۳۶٪	۴۹/۰۲	۳۰/۴۹٪

تشکیل فاز هیدریدی (-75 kJ/mol) و نیز تمایل شدید منیزیم به اکسیداسیون سطحی و ضریب نفوذ کم هیدروژن در فاز هیدریدی کاربرد آن را محدود می کند و این موانع ترمودینامیکی و سینتیکی، دمای واجذب هیدروژن را تا بیش از ۴۲۰ درجه سانتیگراد افزایش می دهد [۲]. یکی از روش های متداول در فرآوری هیدریدهای نانو ساختار و بهبود سینتیک جذب و دفع هیدروژن، آسیاکاری مکانیکی است. آسیاکاری مکانیکی یکی از روش های فرآوری پودری است که امکان تولید مواد همگن از مخلوط پودرهای اولیه را فراهم می کند [۳-۴]. فلزات واسطه کاتالیزگرهای خوبی در جذب شیمیایی مولکول های هیدروژن به شمار می روند. این فلزات هیدروژن مولکولی را جذب و پس از تجزیه به داخل شبکه منیزیم انتقال می دهند. در حقیقت با اضافه نمودن کاتالیزگر، انرژی فعال سازی برای واکنش جذب هیدروژن کاهش می یابد و فصل مشترک کاتالیزگر و فلز به عنوان یک محل مناسب برای جوانه زنی و رشد فاز هیدریدی عمل می کند [۵]. گاسان و همکارانش [۶] اثر زمان آسیاب بر دمای واجذب هیدرید منیزیم را بررسی کردند. نتایج آنها نشان داد که پس از آسیاکاری به مدت ۲ ساعت، اندازه ذرات به کوچکترین میزان خود می رسد که در این حالت سطح ویژه بیشترین مقدار است. آنها همچنین گزارش دادند که در زمان های طولانی آسیاکاری اندازه ذرات افزایش می یابد که نتیجه ی آن افزایش دمای واجذب است. لیانگ و همکارانش [۷] با افزودن ۵ درصد وزنی از عناصر نیکل، تیتانیم، منگنز، وانادیم و آهن به صورت جداگانه به هیدرید منیزیم نشان دادند که کامپوزیت های حاوی تیتانیم و وانادیم بهترین خواص سینتیکی را در محدوده ۳۱۱ - ۲۳۵ درجه سانتیگراد نشان می دهند. نتایج آنها همچنین همچنین نشان داد که با کاهش دما، وانادیم خواص بهتری نسبت به تیتانیم دارد. هدف از انجام پژوهش حاضر، بررسی اثر افزودن همزمان عناصر تیتانیم، منگنز، وانادیم و آهن بر دمای واجذب منیزیم هیدرید در حین آسیای مکانیکی است. برای این منظور، اثر پارامترهای مختلف از جمله اندازه دانه،

تغییرات فازی در حین آسیاکاری به وسیله‌ی دستگاه پرتو ایکس (cu-ka) (XRD Philips pw 3710) و با استفاده از طول موج (1/54056 Å) مورد بررسی قرار گرفت. اندازه دانه‌های هیدرید منیزیم بتا در ترکیب شیمیایی‌های مختلف با توجه به پهن شدگی پیک‌های XRD و با استفاده از روش ویلیامسون‌هال تعیین شد. تغییرات مورفولوژی ذرات نانو کامپوزیت‌های حاصل در حین آسیاب کاری توسط میکروسکوپ الکترونی مورد بررسی قرار گرفت. خواص واجذب هیدروژن به وسیله‌ی آنالیز حرارتی DSC تحت اتمسفر گاز نیتروژن خالص و در محدوده‌ی دمایی ۶۰۰-۱۰۰ درجه سانتیگراد و با سرعت گرمایش ۵ درجه سانتیگراد بر دقیقه انجام شد.

ابتدا مخلوط پودری حاوی تیتانیم، منگنز، وانادیم و آهن به مدت ۳۰ ساعت آسیاب شد. در ادامه، ۱۰ درصد وزنی مخلوط پودری آسیاب شده به پودر منیزیم هیدرید افزوده شد و مجدداً به مدت ۳۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی انجام گرفت. جهت مقایسه، پودر منیزیم هیدرید همراه با ۱۰ درصد وزنی عناصر تیتانیم، منگنز، وانادیم و آهن (مطابق ترکیب جدول (۲)) نیز به مدت ۳۰ ساعت آلیاژسازی گردید. جهت سهولت، ترکیبات مختلف پودری، مطابق جدول (۳) کدگذاری شدند. در کلیه مراحل آسیاکاری نسبت گلوله به پودر ۲۰:۱ و سرعت چرخش آسیاب ۴۰۰rpm در نظر گرفته شد. برای جلوگیری از اکسیداسیون در حین آسیای مکانیکی، تمام مراحل توزین و نمونه‌برداری در محفظه کنترل شده انجام گردید.

جدول (۳): کد گذاری ترکیبات پودری مختلف

مشخصات نمونه	ترکیب	نام اختصاری
عناصر معین شده با ترکیب شیمیایی مطابق جدول (۲) تحت زمان ۳۰ ساعت آسیاب شدند	Ti, Mn, V and Fe	MA ₁
منیزیم هیدرید به همراه ۱۰٪ وزنی از عناصر معین شده و مطابق جدول (۲) به مدت ۳۰ ساعت آسیاب شد	MgH ₂ - 10wt% (Ti, Mn, V and Fe)	MA ₂
منیزیم هیدرید به همراه ۱۰٪ وزنی آلیاژ MA ₁ به مدت ۳۰ ساعت آسیاب شد	MgH ₂ - 10wt% (Ti, Mn, V and Fe)	MA ₃

۲- هیچ فازی بین عناصر تیتانیم، منگنز، وانادیم و آهن تشکیل نشده است.

۳- ۳۰ ساعت آلیاژسازی برای تولید آلیاژی با ساختار BCC متشکل از عناصر V، Mn، Ti و Fe زیاد است که منجر می‌شود صفحات (۲۰۰) و (۲۱۱) دیگر پراش ندهند.

۴- پهن شدن پیک صفحه‌ی (۱۱۰) نشان می‌دهد که آلیاژ از حالت بلوری خارج شده و به آمورف نزدیک شده است.

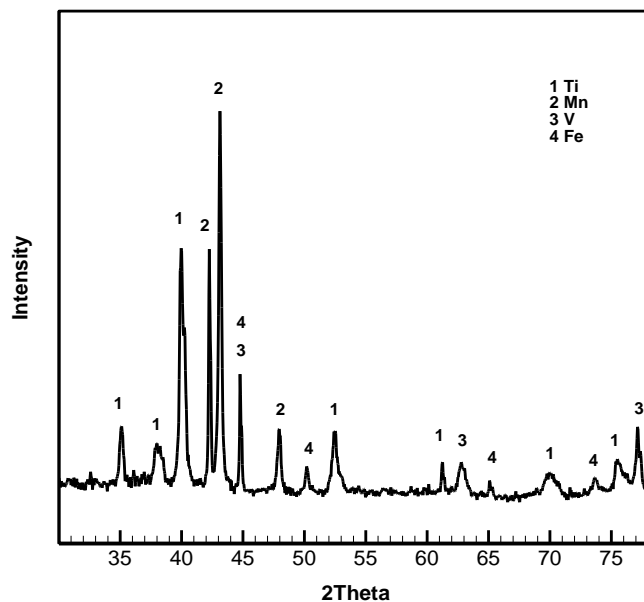
۳- نتایج و بحث

۳-۱- افزودنی پایه Ti-Mn

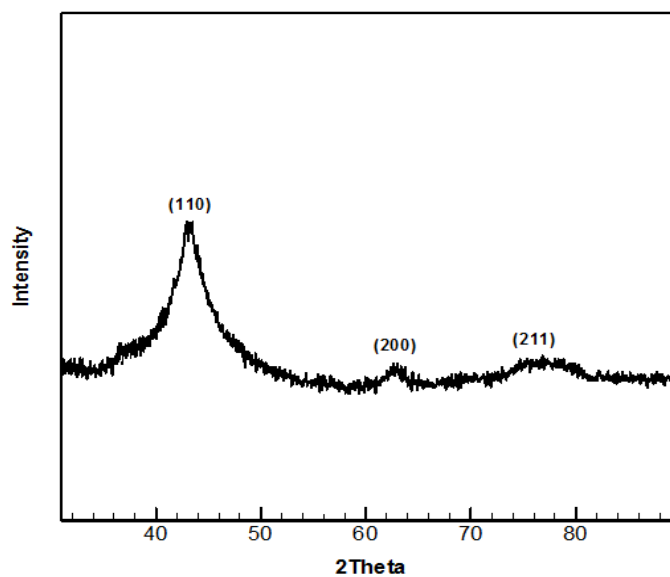
۳-۱-۱- تغییرات فازی در افزودنی پایه Ti-Mn

الگوی آنالیز تفرق اشعه ایکس عناصر تیتانیم، منگنز، وانادیم و آهن، همچنین پیش آلیاژ MA₁ در شکل‌های (۱) و (۲) نشان داده شده است. بر اساس نتایج تفرق اشعه ایکس پیش آلیاژ نتایج ذیل به دست می‌آید:

۱- پیش آلیاژ تولید شده آلیاژی با ساختار BCC است.



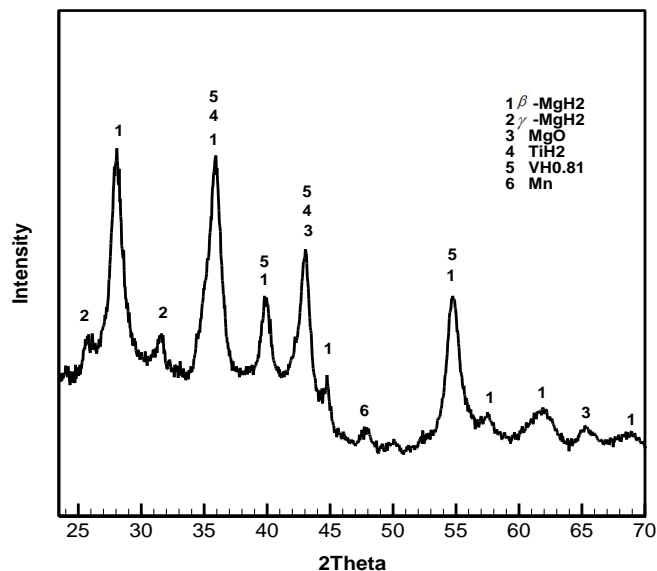
شکل (۱): الگوی آنالیز تفرق پرتو ایکس عناصر تیتانیم، منگنز، وانادیم و آهن



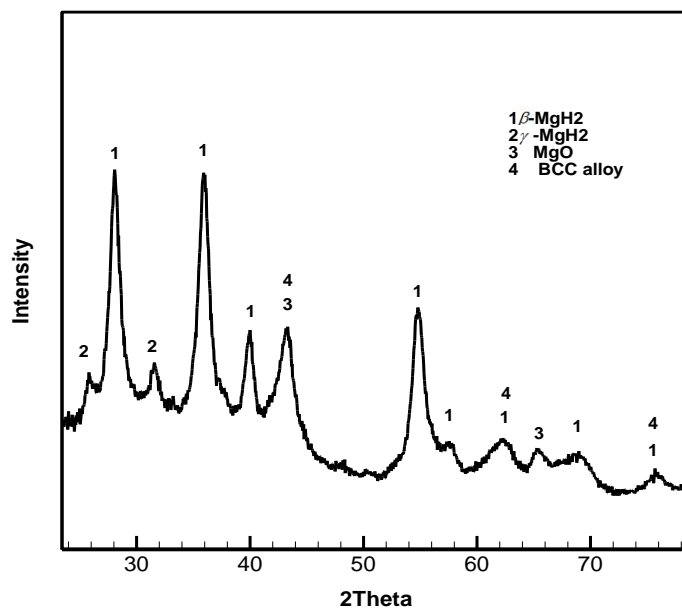
شکل (۲): الگوی آنالیز تفرق پرتو ایکس پیش آلیاژ MA₁

الگوی آنالیز تفرق پرتو ایکس مربوط به نمونه‌های MA₂ و MA₃ در شکل‌های (۳) و (۴) نمایش داده شده است. از نظر تغییرات فازی در نمونه MA₂ (MgH₂) همراه عناصر V، Mn، Ti و Fe به مدت ۳۰ ساعت آسیاب شده است.

۲-۳- نانوکامپوزیت (Ti, Mn, V and Fe) MgH₂ - 10wt%
۱-۲-۳- تغییرات فازی و تعیین اندازه‌ی دانه



شکل (۳): الگوی آنالیز تفرق پرتو ایکس کامپوزیت MA₂



شکل (۴): الگوی آنالیز پرتو ایکس کامپوزیت MA₃

گزارش شده است. بنابراین تشکیل این فاز به کاهش دمای واجذب کمک خواهد کرد. تشکیل فاز VH_{0.81} نیز در این آلیاژ مشاهده می‌شود، هنگامی که فصل مشترک VH_{0.81}/MgH₂ در حین آسیابکاری عنصر وانادیم با هیدرید منیزیم شکل می‌گیرد،

فاز تیتانیم هیدرید در حین آلیاژسازی ایجاد شده است. این ادعا با گزارش سیم‌چی و همکارانش [۸] مطابقت دارد. آنتالپی پیوند تیتانیم هیدرید در حدود ۶۷ کیلوژول بر مول است در حالیکه آنتالپی پیوند منیزیم هیدرید در حدود ۷۵ کیلو ژول بر مول

یابد. هانا و همکارانش [۶] گزارش کردند که با ۳ ساعت آسیاب کاری، میزان اندازه دانه منیزیم هیدرید از ۵۰nm به ۷nm کاهش می یابد. این اختلاف در اندازه‌ی کریستالی به دلیل متفاوت بودن تجهیزات آزمایشگاهی است [۶]. این نتایج نشان می دهد که زمان لازم برای رسیدن به ریزترین اندازه‌ی کریستالی به شرایط آسیاب وابسته است. هرچند کاهش اندازه‌ی دانه با کوتاه کردن مسیر خروج هیدروژن می تواند بر پیک و دمای واجذب تاثیرگذار باشد، اما به عنوان عامل اصلی کنترل کننده‌ی در بهبود خواص هیدروژنی هیدریدها شناخته نمی شود [۶ و ۱۲].

۳-۲-۳- کرنش شبکه در β -MgH₂

میزان کرنش نیز به عنوان عامل تأثیرگذار بر روی خواص هیدروژنی در حین فرآیند آسیابکاری مطرح می شود و با افزایش مقدار کرنش، مقدار دمای واجذب کاهش می یابد [۱۳ - ۱۴]. بر طبق پژوهش های ژانگ و همکارانش [۱۵] کرنش هایی در حدود ۱ درصد بر خواص هیدروژنی اثر داشته و در مقادیر کمتر از آن اثر قابل توجهی ندارند. با توجه به مقادیر کرنش به دست آمده برای آلیاژهای MA₂ و MA₃ (هر دو برابر ۰/۱ می باشد) و از آنجایی که این مقادیر خیلی کمتر از ۱ درصد است، بنظر می رسد که عوامل تأثیرگذار دیگری را نیز باید در کاهش دمای واجذب در نظر گرفت.

۳-۳- بررسی مورفولوژی ذرات توسط میکروسکوپ

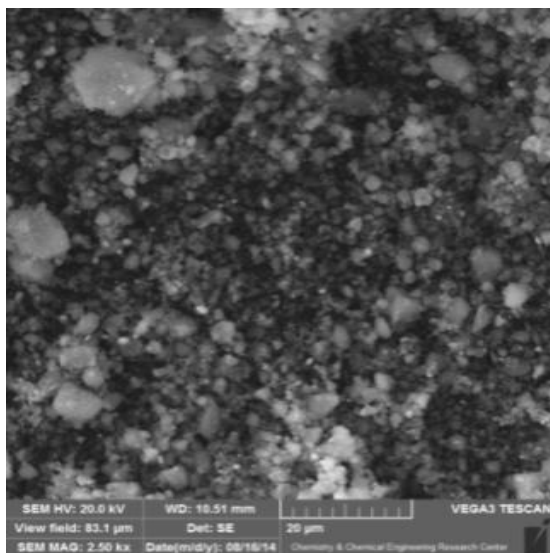
الکترونی روشی

منیزیم هیدرید ماده‌ای ترد و شکننده است و در فرآیند آسیابکاری می تواند بشکند و جوشهای میکرو ایجاد کند تا به مرحله پایدار^۱ برسد (در این مرحله میزان سرعت ذرات شکسته شده و جوش خورده برابر است). از مطالعه‌ی مورفولوژی می توان متوجه شد که در طول فرآیند آسیابکاری ذرات علاقه دارند به یکدیگر بچسبند و خوشه^۲ تشکیل دهند که نتیجه این اتفاق، بزرگ شدن ذرات است. شکل (۵) مورفولوژی پودر نانوکامپوزیت های MA₂ و MA₃ را نشان می دهد.

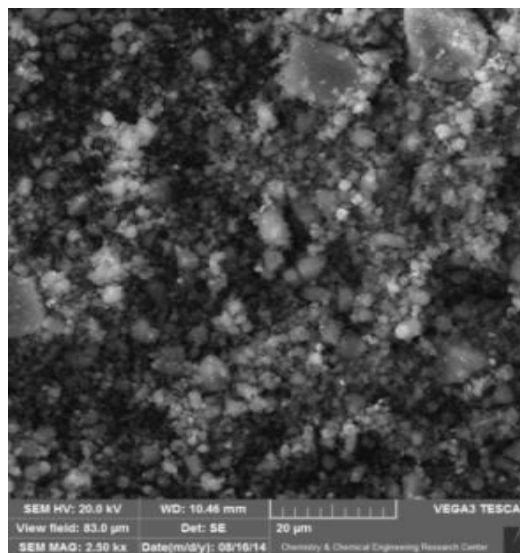
جای خالی هیدروژن که در نزدیک فاز وانادیم هیدرید شکل گرفته است، در مقایسه با هیدرید منیزیم بدون آسیاب، از پایداری کمتری برخوردار بوده و بدین ترتیب به کاهش دمای واجذب کمک می کند [۹]. بقیه‌ی فازهایی که در آلیاژ MA₂ تشکیل شده است شباهت زیادی با فازهای تشکیل شده در آلیاژ MA₃ دارد. با توجه به الگوی پرتو ایکس می توان مشاهده کرد که فازهای MgO و γ -MgH₂ در حین آسیابکاری بوجود آمده اند. مقدار کم فاز MgO در همه‌ی آلیاژها دیده می شود. علت تشکیل MgO را می توان به واکنش پذیری بالای Mg نسبت داد. فاز MgO به عنوان مانعی بین فاز گازی و فاز جامد عمل می کند و سرعت نفوذ را در دو فاز ذکر شده کاهش می دهد [۷]. در طی فرآیند آسیابکاری β -MgH₂ به γ -MgH₂ تبدیل می شود. تشکیل γ -MgH₂ از β -MgH₂ یک استحاله‌ی پلی-مورفسم است که در فشارهای بالا بوسیله‌ی گلوله‌های فولاد زنگ نزن از فاز β -MgH₂ بدست می آید. فاز نیمه پایدار γ -MgH₂ دارای آنتالپی واجذب کم و دمای واجذب پایین است [۱۰]. با توجه به الگوی XRD می توان مشاهده کرد که هیچ ترکیب چندگانه‌ای بین عناصر V، Mn، Ti و Fe تشکیل نمی شود و افزودنی پایه BCC پایدار است. بر طبق منابع مطالعاتی، اندازه‌ی دانه کرنش شبکه و اندازه‌ی ذره بر روند تغییرات دمای واجذب در طی فرآیند آسیابکاری موثر بوده و بر طبق نتایج حاصله در این پژوهش در ادامه به تأثیر عوامل فوق پرداخته خواهد شد.

۳-۲-۲- اندازه‌ی دانه β -MgH₂

یکی از عوامل مؤثر بر خواص واجذب هیدرید منیزیم اندازه دانه است. اندازه‌ی کریستالی ذرات با توجه به عریض شدن پهنای پیک ها و استفاده از رابطه ویلیامسون هال و نرم افزار SigmaPlot محاسبه شد. میزان اندازه‌ی دانه در β -MgH₂ در نمونه های MA₂ و MA₃ از ۵۰ نانومتر به ترتیب به ۲۰ و ۱۷ نانومتر کاهش یافت. نتایج مشابهی توسط وارین و همکارانش [۱۰] گزارش شده است. آنها نشان دادند با ۱۰ ساعت آسیاب کاری منیزیم هیدرید توسط آسیاب Spex، میزان اندازه دانه از ۶۷nm به ۱۴nm کاهش می



(ب)



(الف)

شکل (۵): تصویر میکروسکپ الکترونی روبشی از ترکیبات پودری پس از آلیاژسازی مکانیکی: (الف): نمونه MA₂ و (ب): نمونه

MA₃

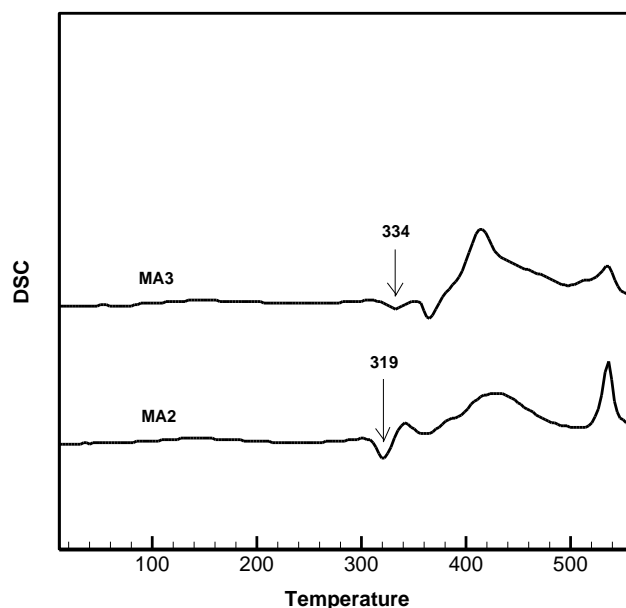
۳-۴- آنالیز حرارتی نانوکامپوزیت (Ti, Mn, V and Fe) MgH₂ - 10wt%

به وسیله آنالیز حرارتی DSC تأثیر زمان آسیاب و اثر کاتالیست بر دمای واجذب منیزیم هیدرید و نانوکامپوزیت (Ti, Mn, V and Fe) MgH₂ - 10wt% بررسی گردید. منیزیم هیدرید خلص و آسیاب نشده در ۴۲۱ درجه سانتیگراد هیدروژن خود را آزاد می‌کند [۱۰، ۱۱]. با توجه به شکل (۶) با انجام آسیاکاری مکانیکی و افزودن کاتالیست به منیزیم هیدرید دمای واجذب منیزیم هیدرید در نانوکامپوزیت‌های MA₂ و MA₃ به ترتیب به ۳۱۹ و ۳۳۴ درجه کاهش یافت. وجود دو پیک در منحنی نمونه‌های MA₂ و MA₃ توسط وارین و همکارانش [۱۰] بدین صورت توجیه شده است که پیک دما پایین مربوط به اندازه دانه کوچک‌تر و پیک دما بالا مربوط به اندازه دانه بزرگ‌تر است. از طرف دیگر بر اساس نظریه ی ژنری و همکارانش [۱۷-۱۸] پیک دما پایین مربوط به γ -MgH₂ و پیک دما بالا مربوط به β -MgH₂ می‌باشد. بر اساس گزارش برخی محققین وجود چندین پیک در نمودار واجذب آلیاژهای MA₂ و MA₃ نشان‌دهنده وجود چندین مکان برای هیدروژن در

می‌توان حدس زد که آلیاژ پایه Ti-Mn به‌عنوان ماده‌ای نرم در حین فرآیند آسیاب عمل کرده و مانع از جوش میکرو در منیزیم هیدرید شده است. این ادعا با گزارش زنیسو و همکارانش [۱۶] مطابقت دارد. آنها گزارش کردند پس از ۲۰۰ ساعت آسیاب، اندازه ذرات منیزیم هیدرید به ۹۰۰ نانومتر می‌رسد. در پژوهش حاضر، در زمان بسیار کمتری اندازه ذرات به ۹۰۰ نانومتر رسیده است. تاکنون پژوهش‌های گسترده‌ای در جهت بررسی اثر پارامترهای آسیاکاری مکانیکی بر دمای واجذب هیدروژن صورت گرفته است. نتایج این پژوهش‌ها نشان می‌دهد که متوسط اندازه‌ی ذرات مهم‌ترین عامل در کاهش دمای واجذب هیدروژن است. البته اگر قرار باشد اندازه‌ی ذره به‌عنوان مهم‌ترین عامل معرفی شود یک مقدار حداکثر برای متوسط اندازه‌ی ذرات معرفی کرده‌اند. بر اساس گزارش وارین و همکارانش [۱۰] این اندازه برابر ۲ μm در نظر گرفته شده است. با توجه به شکل (۵) مشاهده می‌شود که اندازه‌ی ذرات در حد بحرانی و حتی کوچک‌تر از این مقدار می‌باشد بنابراین اندازه‌ی ذرات می‌تواند به‌عنوان عامل اصلی در کاهش دمای واجذب در این پژوهش معرفی گردد.

متفاوتی احتیاج دارد که این میزان افزایش دما به وسیله‌ی حرارت تأمین می‌شود. کاملاً واضح است هیدروژنی که پیوند ضعیف تری دارد گرمای کمتری برای آزادسازی‌اش نیاز دارد.

نانوکامپوزیت می‌باشد که هر مکان پتانسیل خود را دارد. این نظریه مورد موافقت منابع [۸،۱۷] می‌باشد. میزان انرژی پیوند هیدروژن به وسیله‌ی پیوندی که با اتم مقابلش در زمینه Mg دارد معلوم می‌شود و برای اینکه هیدروژن از مکانش کنده شود دمای



شکل (۶): دمای واجذب نانوکامپوزیت های MA₂ و MA₃

۳- فازهای هیدرید تیتانیم و هیدرید وانادیم باعث کاهش اندازه-ی ذرات منیزیم هیدرید می‌شوند که این اتفاق باعث کاهش دمای واجذب می‌شود.

۴- اگر عناصر V، Mn، Ti و Fe به صورت عنصری به منیزیم هیدرید اضافه شوند، فازهای تیتانیم هیدرید و وانادیم هیدرید تشکیل می‌شود این در حالی است که اگر این عناصر پیش‌آلیاز شوند و به هیدرید منیزیم افزوده شوند هیچ هیدریدی به جز منیزیم هیدرید در نانوکامپوزیت وجود نخواهد داشت.

۵- منابع

- [1] S. Ullmann, "Encyclopedia of Industrial Chemistry", Sixth Edition, WILEY-VCH, 2002.
[2] D. A. J. Rand & R. M. Dell, "Hydrogen Energy", Challenges and Prospects, 2007.

با توجه به آنالیز حرارتی کاملاً مشهود است که کمترین میزان دمای واجذب مرتبط به نمونه MA₂ برابر ۳۱۹ درجه سانتیگراد می‌باشد. از آنالیز تصاویر میکروسکپ الکترونی (شکل (۵)) کاملاً مشهود است که این نمونه در مقایسه با نمونه‌ی دیگر دارای اندازه‌ی ذره کمتری می‌باشد. بنابراین دلیل اصلی کاهش دمای واجذب مرتبط به اندازه‌ی ذره است.

۴- نتیجه گیری

۱- دمای واجذب منیزیم هیدرید با استفاده از آسیاکاری و کاتالیست پایه Ti-Mn به طور تقریبی ۱۰۰ درجه سانتیگراد کاهش پیدا کرد.

۲- با توجه از نتایج مشخص شد اگر عناصر V، Mn، Ti و Fe به صورت عنصری به منیزیم هیدرید اضافه شوند دمای واجذب منیزیم هیدرید بیشتر تحت تاثیر قرار می‌گیرد.

- controlled mechanical milling”, *Nanotechnology*, Vol. 17, pp. 3856–65, 2006.
- [11] B. Bogdanovic, et al, “Thermodynamic investigation of the magnesium–hydrogen system”, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 282, pp. 84-92, 1999.
- [12] H. Simchi, A. Kafrou & A. Simchi, “Synergetic effect of Ni and Nb₂O₅ on dehydrogenation properties of nanostructured MgH₂ synthesized by high-energy mechanical alloying”, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 34, pp. 7724-7730, 2009.
- [13] A. L. Zalusk & J. O. Strom–Olsen, “Nanocrystalline magnesium for hydrogen storage”, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 288, pp. 217–225, 1999.
- [14] H. Simchi, A. Kafrou & A. Simchi, “Metal hydrides show potential under stress”, *Metal Powder Report*, Vol. 64, pp. 24-26, 2009.
- [15] J. Zhang, Y. C. Zhou, Z. S. Ma, L. Q. Sun & P. Peng. “Strain effect on structural and dehydrogenation properties of MgH₂ hydride from first principles calculations”, *Int. J. hydrogen energy*, Vol. 38, pp. 3661, 2013.
- [16] K. F. Aguey-Zinsou, J. R. Ares Fernandez, T. Klassen & R. Bormann, “Effect of Nb₂O₅ on MgH₂ properties during mechanical milling”, *Int J Hydrogen Energy*, Vol. 32, pp. 2400–7, 2007.
- [17] O. G. Ershova, et al, “Influence of Ti, Mn, Fe, and Ni addition upon thermal stability and decomposition temperature of the MgH₂ phase of alloys synthesized by reactive mechanical alloying”, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 464, pp. 212–218, 2008.
- [18] G. Barkhordarian, T. Klassen & R. Bormann, “Catalytic mechanism of transition-metal compounds on Mg hydrogen sorption reaction”, *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 110B, pp. 11020-11024, 2006.
- [۳] م. ا. شافعی، س. ج. حسینی پور و م. رجیبی، “اثر افزودن زیرکونیم بر ریزساختار و سختی آلیاژ Al-6Zn-2.5Mg-1.5Cu تولیدی به روش آلیاژسازی مکانیکی”، فرایندهای نوین در مهندسی مواد، شماره ۴، سال ۹، صفحه ۲، زمستان، ۱۳۹۴.
- [۴] د. داودی، ا. ح. امامی و ع. سعیدی، “تولید و بررسی خواص مکانیکی پودر نانو کامپوزیت آلومینیوم ۷۰۱۴ / آلومینا به روش آلیاژسازی مکانیکی”، فرایندهای نوین در مهندسی مواد، شماره ۴، سال ۹، صفحه ۲، زمستان، ۱۳۹۴.
- [5] W. Klose & V. Stuke, “Investigation of the thermodynamic equilibrium in the hydrogen-magnesium-magnesium hydride system”, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 20, pp. 309-316, 1999.
- [6] H. Gasan, N. Aydinbeyli, O. N. Celik & Y. M. Yaman, “The dependence of the hydrogen desorption temperature of MgH₂ on its structural and morphological characteristics”, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 487, pp. 724–729, 2009.
- [7] G. Liang, “Catalytic effect of transition metals on hydrogen sorption in nanocrystalline ball milled MgH₂ –Tm (Tm=Ti, V, Mn, Fe and Ni) systems”, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 292, pp. 247–252, 1999.
- [8] N. Mahmoudi, A. Kafrou & A. Simchi, “Hydrogen desorption properties of MgH₂-TiCr_{1.2}Fe_{0.6} nanocomposite prepared by high-energy mechanical alloying”, *Journal of Power Sources*, Vol. 196, pp. 4604–4608, 2011.
- [9] D. W. Zhou, J. Zhang, P. Peng & J. S Liu, “Alloying effects on the energy and electronic structures of vanadium hydrides”, *Mater. Sic. Poland*, Vol. 25, Pp. 947, 2007.
- [10] R. A. Varin, T. Czujko & Z. Wronski, “Particle size, grain size and MgH₂ effects on the desorption properties of nanocrystalline commercial magnesium hydride (MgH₂) processed by

۶- پی نوشت

- [1] steady-state
[2] cluster