

اثر افزودن آلیاژهای سریم- نیکل بر دمای واجذب هیدروژن کامپوزیت پایه هیدرید منیزیم تولیدی به روش آلیاژسازی مکانیکی

فاطمه زهرا اکبرزاده، محمد رجبی*

دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، گروه مهندسی مواد، بابل، 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، مواد کامپوزیتی با ترکیب هیدرید منیزیم- ۱۰ درصد وزنی (۵۰ سریم-۵۰ نیکل) (کامپوزیت C5N5) و هیدرید منیزیم- ۱۰ درصد وزنی (۲۵ سریم-۷۵ نیکل) (کامپوزیت C2N7) با آسیاب کاری پودر هیدرید منیزیم و آلیاژ سریم- نیکل که به روش ذوب مجدد قوسی تحت خلاء تولید شده است، تهیه گردید. اثر افزودنی بر ساختار هیدرید منیزیم شامل اندازه دانه، کرنش شبکه، اندازه ذره و هم چنین خواص واجذب هیدروژن کامپوزیت های حاصل ارزیابی گردید و با هیدرید منیزیم خالص آسیاب کاری مقایسه شد. نشان داده شد که افزودن آلیاژهای سریم- نیکل به هیدرید منیزیم منجر به کاهش اندازه ذره از ۱/۳ به ۰/۶ میکرومتر در کامپوزیت C5N5 و به ۰/۷۵ میکرومتر در کامپوزیت C2N7 می گردد. به عنوان یک نتیجه، دمای واجذب هیدرید منیزیم فعال شده مکانیکی برای ۵ ساعت، از ۳۴۰ به ۲۸۰ درجه سانتی گراد برای کامپوزیت C5N5 و به ۲۶۸ درجه سانتی گراد برای کامپوزیت C2N7 کاهش یافته است. بهبود بیشتر در دمای واجذب کامپوزیت C2N7 می تواند مربوط به مقدار نیکل بالاتر باشد که با نتایج آنتالپی محاسبه شده مطابقت دارد.

کلمات کلیدی: هیدرید منیزیم، آلیاژ سریم- نیکل، دمای واجذب هیدروژن، آلیاژسازی مکانیکی.

Effect of Ce-Ni alloy Addition on Hydrogen Desorption Temperature of Magnesium Hydride-Based Composite Produced by Mechanical Alloying

Fatemeh Zahra Akbarzadeh, Mohammad Rajabi*

Babol Noshirvani University of Technology, Department of Materials Engineering, Babol, Iran.

Abstract In this study, the composite materials with composition of MgH_2 -10 wt% (50Ce50Ni) (composite C5N5) and MgH_2 -10 wt% (25Ce75Ni) (composite C2N7) have been prepared by co-milling of MgH_2 powder with Ce-Ni alloy produced by vacuum arc remelting. The effect of additive on MgH_2 structure, i.e. crystallite size, lattice strain and particle size, and also hydrogen desorption properties of obtained composites were evaluated and compared with pure milled MgH_2 . It has been shown that the addition of Ce-Ni alloys to magnesium hydride leading to a reduction in the particle size from 1.3 μm to 0.6 μm for composite C5N5 and to 0.75 μm to composite C2N7. As a consequence, the desorption temperature of mechanically activated MgH_2 for 5 h has decreased from 340°C to 280°C for composite C5N5 and to 268°C for composite C2N7. Further improvement in the hydrogen desorption of composite C2N7 can be related to higher Ni value, which corresponded with calculated enthalpy results.

Keywords: MgH_2 , Ce-Ni alloy, Hydrogen desorption temperature, Mechanical alloying.

۱- مقدمه

مورد بررسی قرار گرفته‌اند زیرا انتقال الکترون، در جذب و واجذب هیدرید منیزیم موثر است [۱۳، ۱۴]. شانگ و همکارانش [۱۲] نشان دادند که تشکیل اکسید سریم در مخلوط هیدرید منیزیم- سریم منجر به تشکیل عیوب سطحی می‌گردد که اثر آن بهبود سینتیک واجذب هیدرید منیزیم است. گولیکوفسکی و همکارانش [۱۵] گزارش کردند که انرژی فعال‌سازی واجذب هیدروژن در هیدرید منیزیم در حضور اکسید سریم به‌طور قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌یابد، بنابراین، تشکیل اکسید سریم در حین آسیاب می‌تواند تاثیر مثبتی بر خواص واجذب هیدروژن هیدرید منیزیم داشته باشد. اسماعیل و همکارانش [۱۶] نشان دادند که افزودن ۱۰ درصد وزنی سریم به هیدرید منیزیم، انرژی فعال‌سازی را کاهش می‌دهد که نتیجه آن افزایش تجزیه هیدرید در دماهای پایین‌تر است. آنها فعالیت کاتالیزوری ترکیبات $\text{CeH}_{2.73}$ و MgCl_2 را دلیل بهبود خواص واجذب هیدروژن ذکر کردند. در گزارشی دیگر، لین و همکارانش [۱۳] تشکیل نانو ذرات $\text{CeH}_{2.73}/\text{CeO}_2$ را در کامپوزیت پایه هیدرید منیزیم گزارش کردند و نتیجه گرفتند که ترکیبات سریم با ظرفیت بالا باعث کاهش بیشتر دمای دفع هیدروژن هیدرید می‌گردند.

هدف از مطالعه حاضر، بررسی اثر افزودن ترکیب پایه سریم- نیکل بر خواص دفع هیدروژن کامپوزیت پایه هیدرید منیزیم است که توسط آلیاژسازی مکانیکی تهیه شده است. برای این منظور، دو ترکیب $50\text{Ce}-50\text{Ni}$ و $25\text{Ce}-75\text{Ni}$ به روش ریخته-گری تهیه و سپس، پودر گردید. پودر آلیاژهای مذکور همراه با هیدرید منیزیم در آسیاب گلوله‌ای پراثری به مدت ۵ ساعت آسیاب‌کاری شد و مشخصه‌های ریزساختاری و خواص واجذب هیدروژن کامپوزیت حاصل تعیین و با هیدرید منیزیم خالص مقایسه گردید.

۲- روش تحقیق

پودرهای هیدرید منیزیم (Sigma - $<105 \mu\text{m}$, 98%) (Aldrich) و نیکل و سریم (Alfa Aesar) تهیه شدند. برای تهیه آلیاژهای ریختگی با ترکیب وزنی $50\text{Ce}-50\text{Ni}$ و $25\text{Ce}-75\text{Ni}$ ، پودرهای عنصری با درصد وزنی مشخص برای مدت زمان ۳۰ دقیقه مخلوط شده و سپس بصورت یک شمش با قطر ۱۰ میلی متر فشرده شدند. در مرحله بعد، پودرهای فشرده شده به

هیدریدهای پایه منیزیم به علت توانایی ذخیره‌سازی بالای هیدروژن (7.6 Wt%)، وزن مخصوص کم و هزینه پایین گزینه‌های مناسبی برای ذخیره‌سازی هیدروژن شناخته می‌شوند [۵-۱]. با این وجود، سینتیک واجذب آهسته و دمای نسبی بالای واجذب، کاربرد عملی آنها را محدود کرده است [۸-۵]. تاکنون، تلاش‌های گسترده‌ای جهت کاهش دمای واجذب هیدروژن و واکنش سریع‌تر جذب/واجذب توسط محققین انجام شده است که عمده آنها برپایه تغییر ریزساختار به وسیله آلیاژسازی مکانیکی و یا استفاده از کاتالیزور مناسب (به‌صورت عنصری و یا ترکیبی) بوده است [۱۰-۶]. بررسی-های انجام شده نشان می‌دهد که نیکل و عناصر کمیاب خاکی (به‌صورت عنصری و یا ترکیب)، در چند سال اخیر بیشتر مورد توجه قرار گرفته‌اند. نیکل و ترکیبات آن به علت هزینه پایین و فعالیت کاتالیزوری بالا در بررسی خواص هیدروژنی هیدریدهای پایه منیزیم مورد توجه بوده که دلیل آن فعالیت موثر کاتالیزورهای پایه نیکل به‌علت میل ترکیبی کاتیون نیکل به سمت هیدروژن و در نتیجه، بی‌ثبات کردن پیوندهای هیدروژن- فلز ذکر شده است [۱۰]. لی و همکارانش [۱۱] نشان دادند آسیاب‌کاری مکانیکی هیدرید منیزیم همراه با فلزات انتقالی نسبت به آسیاب‌کاری هیدرید منیزیم خالص بر خواص واجذب هیدروژن موثرتر است. آنها نشان دادند که دمای واجذب هیدرید منیزیم با افزودن نیکل تا ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد کاهش می‌یابد. در تحقیقی دیگر، شانگ و همکارانش [۱۲] گزارش کردند که افزودن نیکل به هیدرید منیزیم منجر به تشکیل ترکیبات بین فلزی مانند Mg_2NiH_4 می‌شود که اثر آن ناپایداری شبکه هیدرید منیزیم است. لازم به ذکر است که دمای واجذب ترکیب Mg_2NiH_4 کمتر از ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد است و سینتیک واجذب آن از هیدرید منیزیم بسیار سریع‌تر است [۱۱]. در فعالیتی دیگر، سیم‌چی و همکارانش [۳] نشان دادند که در طول آسیاب‌کاری، ذرات نیکل به‌طور همگن در سطح هیدرید منیزیم توزیع می‌شوند که منجر به بهبود سینتیک واجذب هیدروژن می‌گردد. در میان عناصر کمیاب خاکی، سریم (و ترکیبات آن) به علت تک الکترون در تراز 4f، به‌صورت گسترده‌ای در تجزیه هیدریدها

واجذب مشخص گردید و مقدار سطح زیر منحنی که توسط نرم افزار محاسبه می شود معادل مقدار آنتالپی است.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- هیدرید منیزیم خالص

در شکل ۱، آنالیز تفرق اشعه ایکس مربوط به هیدرید منیزیم خالص آسیاب کاری شده در زمان ۵ ساعت نشان داده شده است. برای مقایسه، الگوی تفرق اشعه ایکس هیدرید منیزیم اولیه (آسیاب نشده) نیز در این شکل آورده شده است. همان گونه که مشاهده می شود با افزایش زمان آسیاب، پیک های مربوط به هیدرید منیزیم بتا پهن تر شده و از شدت آنها کاسته شده است. با مشاهده پهن شدن پیک ها می توان نتیجه گرفت که اندازه دانه ها ریزتر شده و کرنش های داخلی به وجود آمده است [۳،۵]. علاوه بر این، پیک های مربوط به فاز هیدرید منیزیم گاما نیز پس از ۵ ساعت آسیاب قابل مشاهده است. فاز هیدرید منیزیم گاما، فازی با ساختار اورتورومبیک است که فازی شبه پایدار از هیدرید منیزیم بتا بوده و به طور عموم در اثر فشار بالای ناشی از برخورد گلوله های فلزی با ذرات پودر به وجود می آید [۵،۱۸،۱۹]. با مقایسه شدت پیک های هیدرید منیزیم گاما نسبت به هیدرید منیزیم بتا، می توان نتیجه گرفت که مقدار ناچیز هیدرید منیزیم گاما اگرچه تاثیرگذار است اما نمی تواند عامل مهمی در تغییر دمای واجذب باشد [۱]. لازم به ذکر است که تشکیل فاز هیدرید منیزیم گاما در حین آسیاب کاری مکانیکی هیدرید منیزیم توسط محققان مختلف گزارش شده است [۳،۵،۱۹،۲۰،۲۱]. نکته قابل توجه دیگر، مشاهده پیک های مربوط به اکسید منیزیم در نتایج تفرق اشعه ایکس است که واکنش پذیری و حساسیت بالای هیدرید منیزیم را نسبت به اکسیژن نشان می دهد هر چند در حین آسیاب کاری، از اتمسفر محافظ آرگون استفاده شده است. تشکیل لایه اکسید منیزیم در حین آسیاب کاری مکانیکی هیدرید منیزیم توسط محققان مختلف گزارش شده و به عنوان یک عامل منفی در خواص دفع هیدروژن شناخته می شود زیرا این لایه های سطحی از خروج اکسیژن و جوانه زنی منیزیم از هیدرید منیزیم جلوگیری می کنند [۲۰،۲۱].

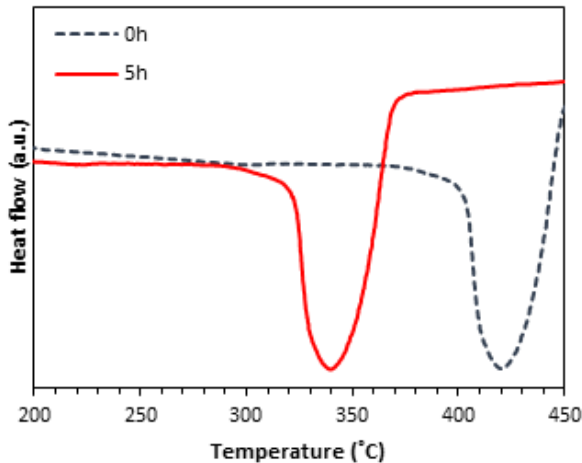
روش ذوب مجدد قوسی تحت خلاء (VAR) ذوب و آلیاژسازی شدند. برای ایجاد همگنی، عملیات ذوب برای هر یک از ترکیبات مذکور سه مرتبه تکرار شد. برای ساخت کامپوزیت هایی با ترکیب $MgH_2-10wt\% (50Ce-50Ni)$ و $(C5N5)$ و $MgH_2-10wt\% (25Ce-75Ni)$ (C2N7)، ابتدا آلیاژهای ریختگی به روش مکانیکی به قطعات کوچکتر تبدیل شده و سپس، به مدت یک ساعت در دستگاه آسیاب گلوله ای آسیاب شدند. آلیاژسازی مکانیکی هیدرید منیزیم همراه با پودر ترکیبات آلیاژی در یک آسیاب گلوله ای مدل Retsch PM100 تحت اتمسفر گاز محافظ آرگون و در زمان ۵ ساعت انجام شد. نسبت وزنی گلوله به پودر ۱:۲۰ و سرعت دوران ۳۰۰ دور بر دقیقه در نظر گرفته شد. جهت مقایسه، پودر هیدرید منیزیم خالص نیز با شرایط مشابه آسیاب گردید.

تغییرات فازی ترکیبات کامپوزیتی توسط روش تفرق اشعه ایکس با تابش $Cu-K\alpha$ با نرخ اسکن $0.2^\circ/min$ تعیین شد. مقادیر اندازه دانه و کرنش شبکه هیدرید منیزیم بتا با بررسی میزان پهن شدگی پیک های تفرق اشعه ایکس و به روش ویلیامسون-هال [۱۷] مطابق رابطه زیر به دست آمد:

$$\cos \theta = 0.9\lambda/d + 2A\epsilon \sin \theta \quad (۱)$$

که در آن θ زاویه براگ، λ طول موج اشعه ایکس ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$)، A مقداری ثابت، ϵ کرنش شبکه، β پهنای پیک در نیمه ارتفاع آن (بر حسب رادیان) و d اندازه دانه است. تغییر مورفولوژی ذرات پودر در حین آلیاژسازی مکانیکی به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM, TE-Scan, MIRA3) مورد مطالعه قرار گرفت. متوسط اندازه ذرات پودر با استفاده از نرم افزار آنالیز تصویری کلمکس از روی تصاویر میکروسکوپ الکترونی محاسبه شد. در نهایت، جهت تعیین دمای واجذب هیدروژن، از آنالیز حرارتی افتراقی تفاضلی (DSC) و با نرخ گرمایش ۲۰ درجه سانتی گراد بر دقیقه استفاده شد. هم چنین، جهت بررسی رفتار ترمودینامیکی کامپوزیت های مورد بررسی، با توجه به سطح زیر نمودار در منحنی های آنالیز حرارتی، مقدار آنتالپی محاسبه و با مقدار آنتالپی هیدرید منیزیم خالص مقایسه شد. برای محاسبه سطح زیر نمودار، با استفاده از نرم افزار مربوط به تحلیل داده های آنالیز حرارتی، نقطه شروع و پایان پیک

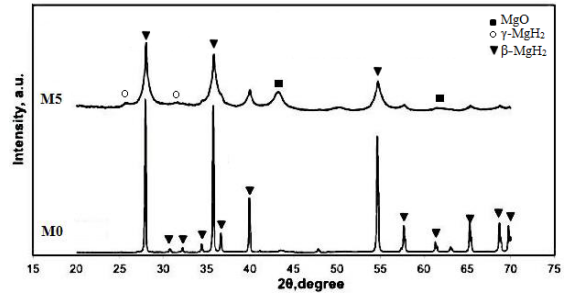
در شکل ۳ نتایج آنالیز حرارتی افتراقی تفاضلی مربوط به پودر هیدرید منیزیم در دو حالت قبل و بعد از آسیاب نشان داده شده است. همانطور که ملاحظه می‌شود آسیاب‌کاری مکانیکی منجر به کاهش دمای واجذب هیدروژن از ۴۲۱ به ۳۴۰ درجه سانتی‌گراد شده است.



شکل ۳. نتایج آنالیز حرارتی افتراقی تفاضلی برای هیدرید منیزیم خالص اولیه و آسیاب‌کاری شده به مدت ۵ ساعت.

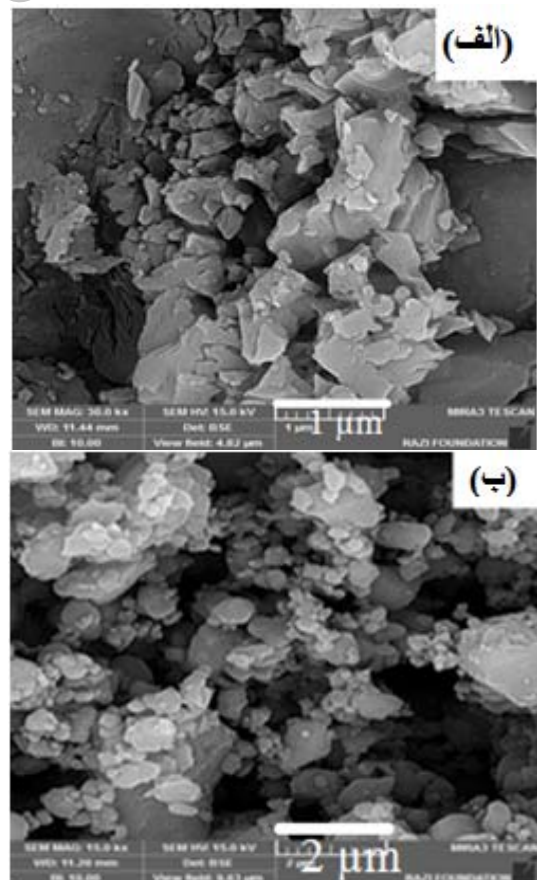
جهت بررسی دقیق‌تر، نتایج به‌دست آمده از آزمون‌های مختلف در جدول ۱ خلاصه شده است. لازم به ذکر است که متوسط اندازه ذرات به کمک نرم افزار کلمکس و از روی تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی محاسبه شده است. همچنین اندازه دانه و میزان کرنش شبکه با تحلیل پیک های تفرق اشعه ایکس به کمک رابطه ویلیامسون-هال به‌دست آمده است.

همان‌گونه که مشاهده می‌شود ۵ ساعت آسیاب‌کاری مکانیکی منجر به کاهش اندازه دانه از ۶۰ به ۲۵ نانومتر شده است. با کاهش اندازه دانه می‌توان انتظار داشت دمای واجذب کاهش یابد. زیرا با کاهش اندازه دانه، مرزدانه‌ها که به علت بی‌نظمی بیشتر نسبت به درون دانه، مکان‌های مناسبی برای جوانه‌زنی و رشد فاز هیدرید می‌باشند، افزایش می‌یابند [۳]. علاوه بر این، میزان کرنش شبکه افزایش یافته است. همچنین اندازه ذره هم پس از ۵ ساعت آسیاب‌کاری از ۳۰ به ۱٫۳ میکرومتر کاهش یافته است. گزارش شده است که وقتی اندازه ذره به یک مقدار بحرانی (۲ میکرومتر) می‌رسد کاهش اندازه ذره، به شدت بر دمای واجذب تاثیر می‌گذارد [۳]. به‌طور کلی، تغییر در اندازه، شکل و مورفولوژی ذرات پودر [۲۱، ۲۰، ۵]، همچنین ایجاد ساختارهای نانومتری [۲۲، ۱۹] و افزایش عیوب



شکل ۱. آنالیز پراش پرتو ایکس هیدرید منیزیم خالص آسیاب نشده و آسیاب شده در زمان ۵ ساعت.

در شکل ۲ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از مورفولوژی ذرات پودر هیدرید منیزیم قبل و بعد از آسیاب نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود ۵ ساعت آسیاب‌کاری منجر به تغییر در شکل و مورفولوژی ذرات پودر شده است به‌گونه‌ای که اندازه ذرات پودر کاهش یافته و از حالت نامنظم و گوشه‌دار اولیه به شکلی حدود کروی تغییر کرده است. ذکر این نکته ضروری است که آسیاب‌کاری مکانیکی تا حدودی منجر به آگلومراسیون ذرات پودر هم شده است.



شکل ۲. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از مورفولوژی: الف) پودر هیدرید منیزیم آسیاب‌کاری نشده، ب) آسیاب‌کاری شده برای زمان ۵ ساعت.

پایه هیدرید منیزیم حاوی دو ترکیب متفاوت از سریم و نیکل پس از ۵ ساعت آلیاژسازی مکانیکی نشان داده شده است. در هر دو سیستم مورد بررسی، فاز شبه پایدار هیدرید منیزیم گاما مشاهده می‌گردد. گزارش شده است که مقدار فاز هیدرید منیزیم گاما با افزودن کاتالیست‌های فلزی در فرآیند آلیاژسازی مکانیکی کاهش می‌یابد [۲۳]. همان‌گونه که قبل‌تر نیز ذکر گردید فاز هیدرید منیزیم گاما یک فاز شبه پایدار است که تشکیل آن موجب کاهش پایداری فاز هیدرید منیزیم بتا می‌شود. بنابراین، انتظار می‌رود سینتیک جذب و واجذب هیدروژن بهبود یافته و دمای واجذب هیدروژن کاهش یابد [۱،۲۴]. ذکر این نکته ضروری است که ساختارهای شبه پایدار به‌طور معمول در چرخه‌های جذب و واجذب در معرض دماهای بالا از بین می‌روند و نمی‌توانند تاثیر قابل توجهی در خواص هیدروژنی داشته باشند [۲۵]. فاز اکسید منیزیم هم در نتایج تفرق اشعه ایکس هر دو نمونه کامپوزیتی مشاهده می‌گردد که انتظار می‌رود تشکیل یک لایه سخت در سطح هیدرید منیزیم، مانع نفوذ و خروج هیدروژن گردد و لذا بر خواص هیدروژنی تاثیر منفی خواهد داشت [۵،۲۰]. در الگوی تفرق هر دو کامپوزیت، پیک‌های مربوط به فاز CeMg_2Ni_9 با ساختار رومبهدرال مشاهده می‌شود که شاید در اثر واکنش ترکیب کاتالیزوری سریم- نیکل با منیزیم به‌وجود آمده است. باید توجه شود که شدت پیک‌های مربوط به این فاز در کامپوزیت C2N7 بیشتر است که ممکن است به دلیل مقدار بیشتر نیکل در سیستم مذکور باشد. لین و همکارانش [۲۶] با بررسی خواص هیدروژنی ترکیبات مختلف منیزیم- سریم- نیکل گزارش کردند که ترکیب $\text{Mg}_{90}\text{Ce}_5\text{Ni}_5$ به‌صورت آمورف خواص هیدروژنی مطلوبی دارد در حالی که ترکیب $\text{Mg}_{94}\text{Ce}_3\text{Ni}_3$ با داشتن سه درصد اتمی سریم به‌طور کامل بلورین است و در نتایج آنالیز تفرق افتراقی، هیچ پیک واجذبی نشان نمی‌دهد. براین اساس آنها نتیجه گرفتند هر چه ساختار به آمورف نزدیک‌تر باشد سینتیک جذب و واجذب هیدروژن بهبود می‌یابد. در نتایج تفرق هر دو کامپوزیت، پیک‌های مربوط به فاز Mg_2NiH_4 هم مشاهده می‌شود که شدت آنها در ترکیب C2N7 به دلیل مقدار نیکل بیشتر، بالاتر است. در ترکیب کامپوزیتی C5N5، پیک‌های ضعیف مربوط به فازهای اکسید سریم (CeO_2) و هیدرید سریم $(\text{CeH}_{2.53})$ نیز مشاهده می‌شود.

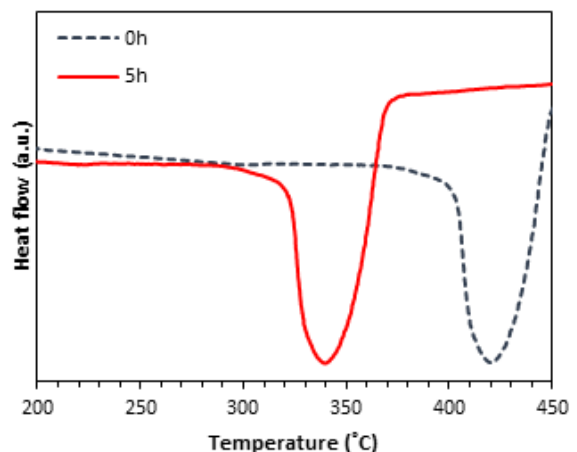
شبکه از جمله جاهای خالی و نابجایی‌ها [۱۳] در حین آسیاب مکانیکی پرانرژی را می‌توان از عمده دلایل بهبود (کاهش) دمای واجذب هیدروژن در هیدرید منیزیم ذکر کرد که توسط محققان مختلف هم گزارش شده است.

جدول ۱. میانگین اندازه ذره (D)، اندازه دانه (d)، کرنش شبکه (ε) و دمای واجذب هیدروژن (T) برای هیدرید منیزیم خالص قبل و بعد از آسیاب- کاری مکانیکی.

Time, h	Phase	D, μm	nm	%	ε (C)
۰	β	۳۰	۶۰	۰	۴۲۱
۵	β, γ, MgO	۱٫۳	۲۵	۰٫۳	۳۴۰

۲-۳ ترکیبات کامپوزیتی

در شکل ۴ نتایج آنالیز حرارتی افتراقی تفاضلی مربوط به دو کامپوزیت مختلف نشان داده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود افزودن ترکیبات حاوی سریم- نیکل به هیدرید منیزیم و آلیاژسازی مکانیکی آن به مدت ۵ ساعت منجر به کاهش دمای واجذب هیدروژن نسبت به هیدرید منیزیم خالص آسیاب‌کاری شده از ۳۴۰ به ۲۸۰ درجه سانتی‌گراد در کامپوزیت C5N5 و ۲۶۸ درجه سانتی‌گراد در کامپوزیت C2N7 شده است. جهت شناسایی علل این کاهش دما، از نتایج تفرق اشعه ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده گردید.



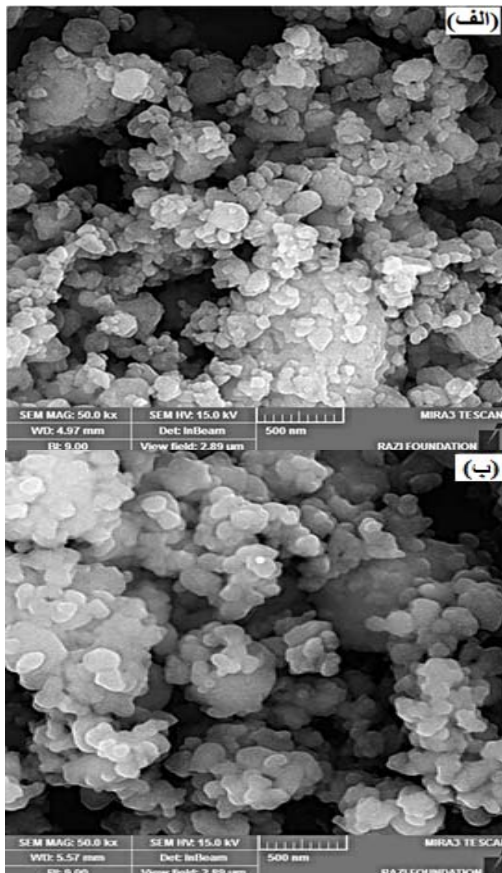
شکل ۴. نتایج آنالیز حرارتی افتراقی تفاضلی ترکیبات کامپوزیتی هیدرید منیزیم- ۱۰ درصد وزنی آلیاژ (۵۰سریم-۵۰نیکل) و هیدرید منیزیم- ۱۰درصد وزنی آلیاژ (۲۵ سریم- ۷۵نیکل) بعد از ۵ ساعت آلیاژسازی مکانیکی.

در شکل ۵، الگوی تفرق اشعه ایکس کامپوزیت‌های

جدول ۲. میانگین اندازه ذره (D)، اندازه دانه (d)، کرنش شبکه (e) و دمای واجذب هیدروژن (T) ترکیبات کامپوزیتی بعد از آلیاژ سازی مکانیکی.

ترکیب	D, μm	nm	%	(°C)
C5N5	۰,۶	۱۰	۰,۶	۲۸۰
C2N7	۰,۷۵	۱۴	۰,۵	۲۶۸

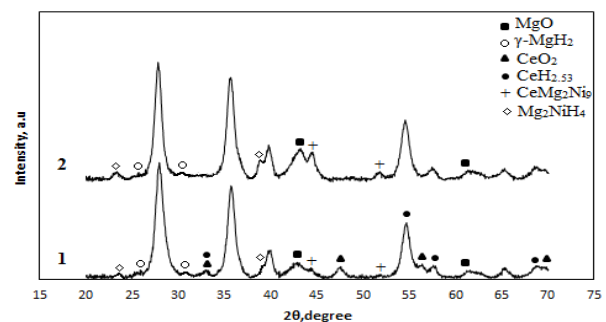
در شکل ۶ تصاویر میکروسکوپ الکترونی رویشی از کامپوزیت‌های سنتز شده بعد از ۵ ساعت آسیا کاری نشان داده شده است. انتظار می‌رود افزودن کاتالیست منجر به ریزتر شدن اندازه ذرات و افزایش همگنی توزیع ذرات گردد. براساس تصاویر میکروسکوپ الکترونی، افزودن کاتالیست فلزی منجر به تغییر قابل توجهی در شکل و مورفولوژی ذرات پودر کامپوزیتی نسبت به هیدرید منیزیم خالص نشده است. در عین حال، نتایج به دست آمده از آنالیز تصویری، کاهش اندازه ذرات در کامپوزیت‌ها را نسبت به نمونه هیدرید منیزیم خالص نشان می‌دهد (جدول ۲).



شکل ۶. تصاویر میکروسکوپ الکترونی رویشی از ترکیبات کامپوزیتی بعد از آلیاژ سازی مکانیکی به مدت ۵ ساعت: الف) کامپوزیت هیدرید منیزیم-۱۰ درصد وزنی آلیاژ (۵۰سریم-۵۰نیکل)، ب) کامپوزیت هیدرید منیزیم-۱۰ درصد وزنی آلیاژ (۲۵سریم-۷۵نیکل).

تشکیل اکسید سریم به دلیل واکنش پذیری بالای سریم با رطوبت هوا است و تشکیل سطوح جدید در حین آسیاب کاری مکانیکی نیز در افزایش اکسیداسیون موثر است [۱۲].

شدت پیک‌ها در هر دو نمونه کامپوزیتی نسبت به هیدرید منیزیم خالص مقداری کاهش یافته است که نشان-دهنده کاهش اندازه دانه و میزان کرنش شبکه در نمونه‌های کامپوزیتی که به روش ویلیامسون-هال [۱۷] انجام شده است، در جدول ۲ آورده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌گردد، میزان کاهش اندازه دانه در کامپوزیت C5N5 نسبت به C2N7، اندکی بیشتر است. سیم‌چی و همکارانش [۳] گزارش کردند که کاتالیست‌های اکسیدی در فرآیند آسیاب کاری، مشابه گلوله‌های کوچک عمل کرده و موجب کاهش بیشتر در اندازه دانه و ذره می‌شوند. براین اساس، می‌توان نتیجه گرفت که رفتار ترکیب 50Ce-50Ni، به دلیل درصد بالاتر عنصر ترد سریم نسبت به ترکیب 25Ce-75Ni، به کاتالیست‌های اکسیدی شباهت بیشتری داشته و منجر به کاهش بیشتر اندازه دانه شده است. اختلاف در میزان کرنش شبکه دو کامپوزیت را هم می‌توان مشابه اندازه دانه توجیه نمود. لازم به یادآوری است که کرنش شبکه تاثیر قابل توجهی بر سینتیک واجذب داشته و آن-را بهبود می‌بخشد [۲۷، ۲۸]. با این وجود، براساس مطالعات سیم‌چی و همکارانش [۳]، کرنش شبکه زمانی بر دمای واجذب و خواص هیدروژنی تاثیرگذار است که به مقدار حداقل ۰/۹ درصد برسد. با توجه به مقادیر کرنش به دست آمده در این پژوهش می‌توان نتیجه گرفت که کرنش شبکه نمی‌تواند نقش موثری در بهبود خواص هیدروژنی داشته باشد.



شکل ۵. الگوی تفرق اشعه ایکس ترکیبات کامپوزیتی هیدرید منیزیم-۱۰ درصد وزنی آلیاژ (۵۰سریم-۵۰نیکل) (الگوی ۱) و هیدرید منیزیم-۱۰ درصد وزنی آلیاژ (۲۵سریم-۷۵نیکل) (الگوی ۲) بعد از ۵ ساعت آلیاژ سازی مکانیکی.

- (ii) تشکیل ترکیبات واسطه در حین آسیاب کاری با افزودن کاتالیست [۳].
- (iii) حل شدن عناصر آلیاژی در هیدرید منیزیم که منجر به انقباض سلول واحد شبکه می شود و نتیجه آن، کاهش پایداری هیدرید است [۳].
- (iv) کاهش سد انرژی فعال سازی ناشی از اثر کاتالیستی فلزات انتقالی که ترکیب مجدد اتم های هیدروژن به مولکول هیدروژن را تسهیل می کند [۱۶].
- (v) تغییر در مرحله محدودکننده نرخ واکنش از جوانه زنی و رشد به مهاجرت مرزخانه ای [۲۱].
- براساس منابع، افزودن عناصر انتقالی (نظیر نیکل)، با کاهش پایداری هیدرید منجر به بهبود خواص هیدروژنی می شوند. این عناصر، انرژی فعال سازی دفع هیدروژن را بدون تغییر در خواص ترمودینامیکی هیدرید منیزیم کاهش می دهند. حل شدن عناصر انتقالی (نظیر نیکل با شعاع اتمی ۱٫۶۲ آنگسترم) در هیدرید منیزیم حجم سلول واحد شبکه را کاهش می دهد که نتیجه آن افزایش فشار تعادلی هم تراز هیدرید است. براساس معادله وانت هوف، افزایش فشار تعادلی هم تراز منجر به کاهش دمای واجذب می گردد. بنابراین می توان انتظار داشت که با حل شدن نیکل در شبکه هیدرید، دمای واجذب هیدروژن کاهش یابد. سانگ و همکارانش [۲۹] گزارش کردند که عناصر آلیاژی از قبیل نیکل، باندهای بین هیدروژن و منیزیم را تضعیف می کنند. لیانگ [۲۵] مقدار انرژی فعال سازی را در سیستم هیدرید منیزیم- نیکل معادل ۸۸/۱ کیلوژول بر مول گزارش کرده است که بسیار کمتر از انرژی فعال سازی هیدرید منیزیم خالص آسیاب شده (معادل ۱۲۰ کیلوژول بر مول) است.
- نکته قابل توجه دیگر، تشکیل فاز Mg_2NiH_4 با افزودن کاتالیست در هر دو ترکیب مورد بررسی است. این فاز با آنتالپی ۶۲- کیلوژول بر مول ناپایدارتر از هیدرید منیزیم با آنتالپی ۶۷- کیلوژول بر مول [۵] است، بنابراین انتظار می رود که با تشکیل این فاز دمای واجذب کاهش یابد. شانگ و همکارانش [۱۲] تشکیل فاز Mg_2NiH_4 در آسیاب کاری ترکیب با توجه به نتایج به دست آمده از آزمایش های مختلف، کاهش در دمای واجذب هیدرید منیزیم خالص ناشی از آسیاب کاری مکانیکی را می توان به عوامل مختلف زیر مرتبط دانست:
- (i) تشکیل فاز شبه پایدار هیدرید منیزیم گاما [۳].
- (ii) کوتاه تر مسیر نفوذ هیدروژن با کاهش اندازه دانه ها و اندازه ذرات [۲۰].
- (iii) تجمع کرنش در شبکه هیدرید منیزیم که بر آنتالپی دفع، دمای هیدروژن زدایی و انرژی فعال سازی موثر است [۲۷].
- با کاهش اندازه دانه و در نتیجه افزایش مرزخانه ها، مکان های مناسب برای جوانه زنی و رشد فاز هیدرید افزایش می یابد. به عبارت دیگر، با کاهش اندازه دانه، مسیر نفوذ و یا خروج هیدروژن کاهش یافته و حرکت اتم های هیدروژن در مسیرهای مرزخانه ای نسبت به درون دانه ای با سرعت بالاتری انجام می گیرد. همچنین با کاهش اندازه ذرات، سطح موثر افزایش می یابد که نتیجه آن دفع سریع تر هیدروژن است [۳، ۵، ۲۱]. به طور کلی، بررسی های انجام شده در زمینه میزان تاثیر اندازه دانه و ذره بر خواص واجذب هیدروژن هیدرید منیزیم تا حدودی متناقض است. به عنوان نمونه، گاسان و همکارانش [۲۲] گزارش کردند که اندازه دانه نقش قابل توجهی در کاهش دمای واجذب هیدرید منیزیم ندارد در حالی که اندازه ذره عامل اصلی کاهش دمای واجذب است. به عبارت دیگر، آنها نتیجه گرفتند که اگرچه کاهش اندازه دانه می تواند با کاهش مسیر خروج هیدروژن بر سینتیک و دمای واجذب تاثیرگذار باشد، اما عامل اصلی کنترل کننده خواص هیدروژنی هیدرید منیزیم نمی باشد.
- کاهش بیشتر در دمای واجذب نمونه های کامپوزیتی در مقایسه با هیدرید منیزیم آسیاب کاری شده را می توان به سازوکارهای احتمالی زیر ارتباط داد:
- (i) کاهش بیشتر اندازه دانه و ذره و همچنین تجمع کرنش بیشتر در شبکه هیدرید منیزیم با افزودن کاتالیست [۲۱].

سینتیک جذب و واجذب هیدروژن ندارد. نکته دیگری که باید به آن توجه شود این است که ترکیبات اکسیدی در حین آسیاب کاری باعث ایجاد نقایص سطحی با تراکم بالا بر روی سطح ذرات پودر می‌شوند که نتیجه آن افزایش جذب هیدروژن است.

در نهایت، جهت بررسی اثر کاتالیستی ترکیبات مورد بررسی، سطح زیر نمودار در منحنی‌های آنالیز حرارتی اندازه‌گیری شد و میزان آنتالپی برای کامپوزیت‌های C5N5 و C2N7 به ترتیب ۶۶- و ۶۲- کیلوژول بر مول محاسبه گردید. از آنجا که مقدار آنتالپی هیدرید منیزیم خالص ۷۵- کیلوژول بر مول می‌باشد [۱۹،۳۱]، می‌توان نتیجه گرفت که افزودن ترکیبات کاتالیستی موثر بوده و منجر به بهبود خواص واجذب هیدروژن شده است. در این میان میزان آنتالپی کمتر کامپوزیت C2N7 (حاوی 25Ce75Ni) نشان می‌دهد که نیکل نسبت به سریم در کاهش دمای واجذب موثرتر بوده است و نتایج آنالیز حرارتی هم این مساله را تایید می‌نماید.

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق، کامپوزیت‌هایی با ترکیب MgH_2-50Ce (50Ni (wt%) (کامپوزیت C5N5) و $MgH_2-10wt\%$ (25Ce- (کامپوزیت C2N7) 75Ni) به روش آلیاژسازی مکانیکی به مدت ۵ ساعت تهیه شدند و مشخصه‌های ریزساختاری و خواص واجذب هیدروژن آنها مورد بررسی و مقایسه قرار گرفت. در نتایج تفرق اشعه ایکس هر دو سیستم مورد بررسی، فازهای هیدرید منیزیم گاما، اکسید منیزیم، $CeMg_2Ni_9$ و Mg_2NiH_4 مشاهده شد. همچنین در کامپوزیت C5N5، پیک‌های ضعیف مربوط به فازهای اکسید سریم (CeO_2) و هیدرید سریم ($CeH_{2.53}$) نیز قابل مشاهده است. افزودن آلیاژهای سریم- نیکل به هیدرید منیزیم منجر به کاهش اندازه ذره از ۱٫۳ به ۰٫۶ میکرومتر در کامپوزیت C5N5 و به ۰٫۷۵ میکرومتر در کامپوزیت C2N7 گردید. مطابق نتایج آنالیز حرارتی افتراقی تفاضلی، دمای واجذب هیدروژن در کامپوزیت‌های C5N5 و C2N7 نسبت به هیدرید منیزیم خالص آسیاب کاری شده به ترتیب از ۳۴۰ به ۲۸۰ و ۲۶۸ درجه سانتی‌گراد کاهش یافته است. علاوه بر این، میزان آنتالپی برای

MgH_2+M (M=Al, Ti, Fe, Ni, Cu, Nb) گزارش کردند و نشان دادند که تشکیل این فاز باعث انقباض حجم سلول واحد هیدرید منیزیم می‌گردد و در نتیجه، خواص واجذب هیدروژن بهبود می‌یابد. علاوه بر این، ترکیب $CeMg_2Ni_9$ که حاوی درصد بالایی سریم و نیکل است و دارای ظرفیت ذخیره‌سازی پایینی است در هر دو ترکیب مورد بررسی دیده می‌شود. از آنجا که سریم و نیکل هر دو عناصر سنگین‌تری نسبت به منیزیم هستند، انتظار می‌رود حضور آنها ظرفیت ذخیره‌سازی هیدروژن را در آلیاژهای پایه منیزیم کاهش دهد.

در نمونه کامپوزیتی حاوی 50Ce-50Ni پیک‌های مربوط به فاز اکسید سریم و هیدرید سریم مشاهده می‌شود. دی هیدرید سریم با ساختار مکعبی می‌تواند مقدار زیادی هیدروژن را در مکان‌های اکتاهدرال شبکه خود جای دهد بدون این‌که تغییری در شبکه فلز به وجود آید [۳۰]. از طرفی، سریم می‌تواند با تغییر استوکیومتری، هیدریدهای دو تایی پایدار تشکیل دهد. وانگ و همکارانش [۲] با بررسی خواص هیدروژنی کامپوزیت Mg-Ce نشان دادند که بعد از هیدروژن دهی، فاز $CeH_{2.53}$ تشکیل می‌شود که هیچ واکنشی با هیدروژن در طول فرایند جذب/واجذب نشان نمی‌دهد اما ترکیب مذکور به‌عنوان کاتالیزور منجر به بهبود ذخیره‌سازی هیدروژن می‌گردد. در فعالیتی دیگر، شانگ و همکارانش [۱۲] با بررسی خواص هیدروژنی کامپوزیتی MgH_2+3Ce ، تشکیل فازهای CeO_2 و $CeH_{2.53}$ را مشاهده کردند. نتایج آنها نشان داد که با افزایش زمان آسیاب کاری، دمای واجذب هیدروژن و درصد فاز هیدریدی افزایش و فاز اکسیدی کاهش می‌یابد. آنها نتیجه گرفتند که کاهش بیشتر دمای واجذب در زمان کمتر آسیاب کاری به‌علت تشکیل فاز CeO_2 است که تاثیر مفیدی بر سینتیک واجذب هیدروژن می‌گذارد. در فعالیتی دیگر، لین و همکارانش [۱۳] گزارش کردند که تشکیل CeO_2 به تنهایی نمی‌تواند اثر کاتالیزوری قابل ملاحظه‌ای داشته باشد و نتیجه گرفتند برای دستیابی به منشاء فعل و انفعالات باید تاثیر سایر ترکیبات فازی به‌وجود آمده نیز بررسی گردد. بر این اساس، می‌توان نتیجه گرفت که فاز اکسیدی در خواص واجذب موثر بوده در حالی‌که فاز هیدریدی با مقدار ناچیز فقط ممکن است در میزان ذخیره‌سازی هیدروژن موثر باشد و به دلیل تشکیل یک پوشش ضخیم و پایدار بر روی آن، تاثیر قابل توجهی بر

- (2003) 469-474.
12. Shang, C.X., Guo, Z.X., Structural and desorption characterisations of milled (MgH₂ + Y, Ce) powder mixtures for hydrogen storage, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32 (2007) 2920 – 2925.
 13. Lin, H.J., Tang, J.J., Yu, Q., Wang, H., Ouyang, L.Z., Zhao, Y.J., Liu, J.W., Wang, W.H., Zhu, M., et al., **Symbiotic CeH₂.73/CeO₂ catalyst: A novel hydrogen pump**, *Nano Energy*, 9 (2014) 80–87.
 14. Spassov, T., Lyubenova, L., Koester, U., Baro', M.D., **Mg–Ni–RE nanocrystalline alloys for hydrogen storage**, *Materials Science and Engineering*, 794 (2004) 375-377.
 15. Gulicovski, J., Lovre, Z.R., Kurko, S., Vujasin, R., Jovanovic', Z., Matovic', L., Novakovic', J.G., Influence of vacant CeO₂ nanostructured ceramics on MgH₂ hydrogen desorption properties, *Ceramics International*, 38 (2012) 1181–1186.
 16. Ismail, M., Mustafa, N.S., Juahir, N., Halim Yap, F.A., Catalytic effect of CeCl₃ on the hydrogen storage properties of MgH₂, *Materials Chemistry and Physics*, 170 (2016) 77-82.
 17. Williamson, G.K., Hall, W.H., X-ray line broadening from filed aluminum and wolfram, *Acta Metall*, 1 (1953) 21-31.
 18. Varin, R.A., Czujko, T., Chiu, C., Wronski, Z., Particle size effects on the desorption properties of nanostructured magnesium hydride (MgH₂) synthesized by controlled reactive mechanical milling (CRMM), *Journal of Alloys and Compounds*, 424 (2006) 356- 364.
 19. Mahmoudi, N., Kafrou, A., Simchi, A., Hydrogen desorption properties of MgH₂-TiCr_{1.2}Fe_{0.6} nanocomposite prepared by high-energy mechanical alloying, *Journal of Power Sources*, 196 (2011) 4604–4608.
 20. Khodaparast, V., Rajabi, M., Hydrogen Desorption Properties of MgH₂-5 Wt% Ti-Mn-Cr Composite via Combined Melt Spinning and Mechanical Alloying, *Procedia Materials Science*, 11 (2015) 611–615.
 21. Varin, R.A., Czujko, T., Wronski, Z., Particle size, grain size and γ-MgH₂ effects on the desorption properties of nanostructured commercial magnesium hydride processes by controlled mechanical milling, *Nanotechnology*, 17 (2006) 3856-3865.
 22. Gasan, H., Celik, O.N., Aydinbeyli, N., Yaman, M., **Effect of V, Nb, Ti and graphite additions on the hydrogen desorption temperature of magnesium hydride**, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (2012) 1912-1918.
 23. Hanada, N., Ichikawa, T., Fujii, H., Catalytic effect of Nanoparticle 3d-transition metals on hydrogen storage properties in magnesium hydride MgH₂ prepared by mechanical milling, *Journal of Physical chemistry*, 109 (2005) 7188-7194.
 24. Ares Fernandez, J.R., Aguey-Zinsou, K.F., Klassen, T., Bormann, R., Influence of impurities on the milling process of MgH₂, *Journals of Alloys and Compounds*, 729 (2007) 434-435.
 25. Liang, G., **Synthesis and hydrogen storage properties of Mg-based alloys**, *Journal of Alloys and Compounds*, 370 (2004) 123-128.
 26. Lin, H.J., Ouyang, L.Z., Wang, H., Zhao, D.Q., Wang, W.H., Sun, D.L., Zhu, M., Hydrogen storage properties of Mg-Ce-Ni nanocomposite induced from amorphous precursor with the highest Mg, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (2012) 14329-14335.
- کامپوزیت‌های C₂N₇ و C₅N₅ به ترتیب ۶۶- و ۶۲- کیلوژول بر مول محاسبه گردید که نسبت به هیدرید منیزیم خالص (۷۵- کیلوژول بر مول) کمتر است (مثبت تر است). براین اساس می‌توان نتیجه گرفت که نیکل نسبت به سریم در کاهش دمای واجذب موثرتر بوده است و نتایج آنالیز حرارتی هم این مساله را تایید می نماید.
- ### مراجع
1. Chitsazkhoyi, L., Raygan, S., Pourabdoli, M., Mechanical milling of Mg, Ni and Y powder mixture and investigating the effects of produced nanostructured MgNi₄Y on hydrogen desorption properties of MgH₂, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38 (2013) 6687-6693.
 2. Wang, X.L., Tu, J.P., Wang, C.H., Zhang, X.B., Chen, C.P., Zhao, X.B., Hydrogen storage properties of nanocrystalline Mg–Ce/Ni composite, *Journal of Power Sources* 159 (2006) 163–166
 3. Simchi, H., Kafrou, A., Simchi, A., Synergetic effect of Ni and Nb₂O₅ on dehydrogenation properties of nanostructured MgH₂ synthesized by high-energy mechanical alloying, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34 (2009) 7724–7730.
 4. Ouyang, L.Z., Yang, X.S., Zhu, M., Liu, J.W., Dong, H.W., Sun, D.L., Zou, J., Yao, X.D., Enhanced Hydrogen Storage Kinetics and Stability by Synergistic Effects of in Situ Formed CeH₂.73 and Ni in CeH₂.73-MgH₂-Ni Nanocomposites, *The Journal Of Physical Chemistry.C*, 118(15) (2014) 7808–7820.
 5. Motavalli, A., Rajabi, M., Catalytic effect of melt-spun Ni₃FeMn alloy on hydrogen desorption properties of nanocrystalline MgH₂ synthesized by mechanical alloying, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39 (2014) 17047-17053.
 6. Zhang, Y., Liu, Z., Li, B., Ma, Z., Guo, S., Wang, X., Structure and electrochemical performances of Mg₂Ni_{1-x}Mn_x (x = 0–0.4) electrode alloys prepared by melt spinning, *Electrochimica Acta*, 56 (2010) 427–434.
 7. Agarwal, S., Aurora, A., Jain, A., Jain, I.P., Montone, A., Catalytic effect of ZrCrNi alloy on hydriding properties of MgH₂, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34 (2009) 9157–9162.
 8. Palade, P., Sartori, S., Maddalena, A., Principi, G., LoRusso, S., Lazarescu, M., Schinteie, G., Kuncser, V., Filoti, G., Hydrogen storage in Mg–Ni–Fe compounds prepared by melt spinning and ball milling, *Journal of Alloys and Compounds*, 415 (2006) 170–176.
 9. Bobet, J.L., Lesportes, P., G.Roquefere, J., Chevalier, B., Asano, K., Sakaki, K., et al., A preliminary study of some “pseudo-AB₂” compounds: RENi₄Mg with RE ¼ La, Ce and Gd. Structural and hydrogen sorption properties, *International Journal Hydrogen Energy*, 32 (2007) 2422-2428.
 10. Liu, G., Wang, K., Lia, J., Wang, Y., Yuan, H., Enhancement of hydrogen desorption in magnesium hydride catalyzed by grapheme nanosheets supported Ni-CeO_x hybrid nanocatalyst, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41 (2016) 10786–10794.
 11. Li, Z.P., Liu, B.H., Arai, K.H., Morigasaki, N., Suda, S., **Protide compounds in hydrogen storage systems**, *Journal of Alloys and Compounds*, 556

27. Shang, C.X., Bououdina, M., Song, Y., Guo, Z.X., Mechanical alloying and electronic simulations of (MgH₂+M) systems (M=Al, Ti, Fe, Ni, Cu and Nb) for hydrogen storage, *International Journal of Hydrogen Energy*, 29 (2004) 73-80.
28. Motavalli, A., Rajabi, M., Gholipour, A., Effect of Milling Time on Hydrogen Desorption Properties of Nanocrystalline MgH₂, *Journal of Advanced Materials and Processing*, 2 (2014) 67-72.
29. Song, M.Y., Baek, S.H., Bobet, J.L., Hong, S.H., Hydrogen storage properties of a Mg-Ni-Fe mixture prepared via planetary ball milling in a H₂ atmosphere, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (2010) 10366-10372.
30. Libowitz, G.G., Nonstoichiometry in chemical compounds, *Progress in Solid State Chemistry*, 2 (1965) 216-264.
31. Mahmoudi, N., Kflou, A., Simchi, A., Synthesis of a nanostructured MgH₂-Ti alloy composite for hydrogen storage via combined vacuum arc remelting and mechanical alloying, *Materials Letters*, 65 (2011) 1120-1122.

Archive of SID