# اثر آفزودن 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.

تاريخ ثبت اوليه: ١٣٩٥/١١/٢، تاريخ دريافت نسخهٔ اصلاحشده: ١٣٩٥/١٢/٢، تاريخ پذيرش قطعى: ١٣٩٥/١٢/٧

چکیده در این تحقیق، مواد کامپوزیتی با ترکیب هیدرید منیزیم - ۱۰ درصد وزنی (۵۰ سریم - ۵۰ نیکل) (کامپوزیت CSNS) 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 ۱/۲ به ۲۶ میکرومتر در کامپوزیت CSN5 و به ۷۸۵ میکرومتر در کامپوزیت CN7 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 CSN5 و به ۲۶۸ درجه سانتی گراد برای کامپوزیت CN7 بیشتر در دمای واجذب کامپوزیت CN7 می تواند مربوط به مقدار نیکل بالاتر باشد که با نتایج آنتالپی محاسبه شده مطابقت دارد.

كلمات كليدى: هيدريد منيزيم، آلياژ سريم- نيكل، دماى واجذب هيدروژن، آلياژسازى مكانيكى .

## 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<sub>2</sub>, Ce-Ni alloy, Hydrogen desorption temperature, Mechanical alloying.

#### ۱- مقدمه

هیدریدهای پایه منیزیم به علت توانایی ذخیرهسازی بالای هیدروژن (%Wt 7.6)، 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].

تاكنون، تلاشهاي گستردهاي جهت كاهش دماي واجذب هيدروژن و واكنش سريعتر جذب/واجذب توسط محققين انجام شده است كه عمده آنها برپايه تغيير ريزساختار به وسیله آلیاژسازی مکانیکی و یا استفاده از کاتالیزور مناسب (بهصورت عنصری و یا ترکیبی) بوده است [۱۰-۶]. بررسی-های انجام شده نشان می دهد که نیکل و عناصر کمیاب خاکی (بهصورت عنصري 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 كاتاليزورهاي پايه نيكل بهعلت ميل تركيبي كاتيون نيكل به سمت هیدروژن و در نتیجه، بی ثبات 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 هيدروژن موثرتر است. آنها نشان دادند که دمای واجذب هیدرید منیزیم با افزودن نیکل تا ۲۵۰ درجه سانتی گراد کاهش می یابد. در تحقیقی دیگر، شانگ و همکارانش [۱۲] گزارش کردند که افزودن نیکل به هیدرید منیزیم منجر به تشکیل ترکیبات بین فلزی مانند Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> می شود که اثر آن ناپایداری شبکه هیدرید منیزیم است. لازم به ذکر است که دمای واجذب ترکیب Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> کمتر از ۲۵۰ درجه سانتی گراد 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 می شوند که منجر به بهبود سینتیک واجذب هیدروژن میگردد. در میان عناصر كمياب خاكى، سريم (و تركيبات آن) به علت تک الکترون در تراز 4f، بهصورت گستردهای در تجزیه هیدریدها www.SID.ir

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 هيدريد منزيم- سريم منجر به تشكيل عيوب سطحي می گردد 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 اكسيد سريم بهطور قابل ملاحظهاي كاهش مييابد، بنابراين، تشکیل اکسید سریم در حین آسیاب می تواند تاثیر مثبتی بر خواص واجذب هيدروژن هيدريد منيزيم داشته باشد. اسماعيل 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 CeH<sub>2.73</sub> و MgCl<sub>2</sub> را دلیل بهبود خواص واجذب هیدروژن ذکر کردند. در گزارشی دیگر، لین و همکارانش [۱۳] تشکیل نانو ذرات CeH<sub>2.73</sub>/CeO<sub>2</sub> را در کامپوزیت پایه هیدرید منیزیم گزارش کردند و نتیجه گرفتند که ترکیبات سریم با ظرفیت بالا باعث کاهش بیشتر دمای دفع هيدروژن هيدريد مي گردند.

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 50Ce-50Ni و 25Ce-75Ni به روش ریخته-گری تهیه و سپس، پودر گردید. پودر آلیاژهای مذکور همراه با هیدرید منیزیم در آسیاب گلولهای پرانرژی 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 تحقيق

پودرهای هیدرید منیزیم -m, Sigma با 205> ,%98) (Alfa Aesar) و نیکل و سریم (Alfa Aesar) تهیه شدند. برای تهیه آلیاژهای ریختگی با ترکیب وزنی 50Ni-50Ni و 25Ce-75Ni 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 دوره ۶، شماره ۱، بهار ۱۳۹۶ – ۴۵

روش ذوب مجدد قوسی تحت خلاء (VAR) ذوب و آلیاژسازی شدند. برای ایجاد همگنی، عملیات ذوب برای هر یک از ترکیبات مذکور سهمرتبه تکرار شد. برای ساخت MgH<sub>2</sub>-10wt% (50Ce-50Ni) %MgH<sub>2</sub>-10wt%) مابتدا (CSN5) و (CSN5) %MgH<sub>2</sub>-10wt% (C2N7)، ابتدا آلیاژهای ریختگی به روش مکانیکی به قطعات کوچکتر تبدیل شده و سپس، به مدت یک ساعت در دستگاه آسیاب گلولهای آسیاب شدند. آلیاژسازی مکانیکی هیدرید منیزیم همراه با پودر ترکیبات آلیاژی در یک آسیاب گلولهای مدل ۵0 Retsch تحت اتمسفر گاز محافظ آرگون و در زمان ۵ ساعت انجام شد. نسبت وزنی گلوله به پودر ۲۰:۱ 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<sub>a</sub> با نرخ اسکن min/۲۰ تعیین شد. مقادیر اندازه دانه و کرنش شبکه هیدرید منیزیم بتا با بررسی میزان پهنشدگی پیکهای تفرق اشعه ایکس و به روش ویلیامسون– هال [۱۷] مطابق رابطه زیر بهدست آمد:

 $cos θ = 0.9\lambda/d + 2Aε sin θ$ (1) رابطه (1)

که در آن θ زاویه براگ، λ طول موج اشعه ایکس (A° A)، A مقداری ثابت، ع 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. همچنین، جهت بررسی رفتار سانتی گراد بر دقیقه استفاده شد. همچنین، مهت بررسی رفتار زیر نمودیامیکی کامپوزیتهای مورد بررسی، با توجه به سطح زو 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 **SID.ir** 

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

## ۳– نتايج و بحث

#### ۳-۱ هیدرید منیزیم خالص

در شکل ۱، آنالیز تفرق اشعه ایکس مربوط به هیدرید منیزیم خالص آسیابکاری 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. همانگونه که مشاهده میشود با افزایش زمان آسیاب، پیکهای مربوط به هیدرید منیزیم بتا پهنتر شده و از شدت آنها کاسته شده است. با مشاهده پهن شدن پيکها مي توان نتيجه گرفت که اندازه دانهها ریزتر شده و کرنشهای داخلی بهوجود آمده است [۳،۵]. علاوه بر این، پیکهای 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 شبهپایدار از هیدرید منیزیم بتا بوده و بهطور عموم در اثر فشار بالای ناشی از برخورد گلولههای فلزی با ذرات پودر به-وجود می آید [۵،۱۸،۱۹]. با مقایسه شدت پیکهای هیدرید منيزيم گاما نسبت به هيدريد منيزيم بتا، مىتوان نتيجه 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-كارى مكانيكي هيدريد منيزيم توسط محققان مختلف گزارش شده است [۳،۵،۱۹،۲۰،۲۱]. نکته قابل توجه دیگر، مشاهده پیکهای مربوط به اکسید منیزیم در نتایج تفرق اشعه ایکس است که واکنشپذیری و حساسیت بالای هیدرید منیزیم را نسبت به اکسیژن نشان میدهد هر چند در حین آسیابکاری، از اتمسفر محافظ آرگون استفاده شده است. تشکیل لایه اکسید منیزیم در حین آسیابکاری مکانیکی هیدرید منیزیم توسط محققان مختلف گزارش شده و بهعنوان یک عامل منفی در خواص دفع هيدروژن شناخته مي شود زيرا اين لايههاي سطحی از خروج اکسیژن و جوانهزنی منیزیم از هیدرید منیزیم جلوگيري مي کنند[۲۰،۲۱].



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 می شود ۵ ساعت آسیابکاری منجر به تغییر در شکل و مورفولوژی ذرات پودر شده است به گونهای که اندازه ذرات پودر کاهش یافته و از حالت نامنظم و گوشهدار اولیه به شکلی حدود کروی تغییر کرده است. ذکر این نکته صروری 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.

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.



جهت بررسی دقیق تر، نتایج به دست آمده از آزمون های 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 به دست آمده است.

همان گونه که مشاهده می شود ۵ ساعت آسیاب کاری مکانیکی منجر به کاهش اندازه دانه از ۶۰ به ۲۵ نانومتر شده است. با کاهش اندازه دانه می توان انتظار داشت دمای واجذب کاهش یابد. زیرا با کاهش اندازه دانه، مرزدانهها که به علت بی نظمی بیشتر نسبت به درون دانه، مکانهای مناسبی برای جوانهزنی و رشد فاز هیدرید می باشند، افزایش می یابند [۳]. علاوه بر این، میزان کرنش شبکه افزایش یافته است. هم چنین اندازه ذره هم پس از ۵ ساعت آسیاب کاری از ۳۰ به ۳۸ میکرومتر کاهش یافته است. گزارش شده است که وقتی اندازه ذره به یک مقدار بحرانی (۲ میکرومتر) می رسد کاهش اندازه ذره، به شدت بر دمای واجذب تاثیر می گذارد [۳]. به طور کلی، تغییر در اندازه، شکل و مورفولوژی ذرات پودر [۵،۲۰،۲] هم چنین ایجاد ساختارهای نانومتری [۱۹،۲۲] و افزایش عیوب

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 (ع) و دمای واجذب هیدروژن (T) برای هیدرید منیزیم خالص قبل و بعد از آسیاب-

< :15.	~ IS
محانيحي.	کاری

ime, h	Phase	]	<b>D</b> , μ <b>m</b>	nm	%	, C)
•		β	٣.	۶.	٠	471
۵	β, γ, Μ	lgO	٣	۲۵	۰,۳	۳۴.

۳–۲ 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 2015 و ۲۶۸ درجه سانتیگراد در کامپوزیت 2017 شده است. جهت شناسایی علل این کاهش دما، از نتایج تفرق اشعه ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده گردید.



در شکل ۵، الگوی تفرق اشعه ایکس کامپوزیتهای www.SID.ir

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 شبهپایدار هیدرید منیزیم گاما مشاهده می گردد. 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 شبهپایدار است که تشكيل أن موجب كاهش پايداري فاز هيدريد منيزيم بتا مي-شود. 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 شبهپایدار بهطورمعمول 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 نتايج تفرق اشعه ايكس هر دو نمونه كامپوزيتي مشاهده مي-گردد که انتظار می رود 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<sub>2</sub>Ni<sub>9</sub> با ساختار رومبوهدرال مشاهده میشود که شاید در اثر واکنش تركيب كاتاليزورى سريم- نيكل با منيزيم بهوجود أمده است. بايد توجه شود كه شدت پيكهاى مربوط به اين 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 Mg90Ce5Nis بهصورت آمورف خواص هیدروژنی مطلوبی دارد در حالیکه ترکیب Mg94Ce3Ni3 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<sub>2</sub>NiH4 هم مشاهده می شود که شدت آنها در تركیب C2N7 بهدلیل مقدار نیكل بیشتر، بالاتر است. در تركیب کامپوزیتی C5N5، پیکهای ضعیف مربوط به فازهای اکسید سريم (CeO<sub>2</sub>) و هيدريد سريم (CeH<sub>2.53</sub>) نيز مشاهده مي شود.

تشکیل اکسید سریم به دلیل واکنش پذیری بالای سریم با رطوبت هوا است و تشکیل سطوح جدید در حین آسیابکاری 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 كاهش اندازه دانه در اثر افزودن كاتاليست است. نتايج محاسبه 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 می گردد، میزان کاهش اندازه دانه در کامپوزیت C5N5 نسبت به C2N7، اندکی بیشتر است. سیمچی و همکارانش [۳] گزارش کردند که کاتالیستهای اکسیدی در فرآیند آسیابکاری، مشابه گلولههای کوچک عمل کرده و موجب کاهش بیشتر در اندازه دانه و ذره میشوند. براین اساس، میتوان نتیجه گرفت که رفتار تركيب 50Ce-50Ni، به دليل درصد بالاتر عنصر ترد سریم نسبت به ترکیب 25Ce-75Ni، به کاتالیست های اکسیدی شباهت بیشتری داشته و منجر به کاهش بیشتر اندازه دانه شده است. اختلاف در میزان کرنش شبکه دو کامپوزیت را هم می-توان مشابه اندازه دانه توجيه نمود. لازم به يادآوري است كه كرنش شبكه تاثير قابل توجهي بر سينتيك 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 ٩/٠ درصد برسد. با توجه به مقادير كرنش بهدست آمده در این پژوهش می توان نتیجه گرفت که کرنش شبکه نمی تواند 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- ۱۰درصد وزنی آلیاژ (۲۵ سریم- ۷۵نیکل) (الگوی ۲) بعد از ۵ ساعت آلیاژسازی مکانیکی.

**جدول ۲**. میانگین اندازه ذره (D)، اندازه دانه (b)، کرنش شبکه (٤)

و دمای واجذب هیدروژن (T) ترکیبات کامپوزیتی بعد از آلیاژ سازی

مكانيكى .									
تركيب	<b>D</b> , μ <b>m</b>	nm	%	(°C)					
C5N5	•,۶	۱.	۴,۴	۲۸۰					
C2N7	۰,V۵	14	۵, •	798					

در شکل ۶ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی 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 بهدست آمده از آنالیز تصویری، کاهش اندازه ذرات در کامپوزیتها را نسبت به نمونه هیدرید منیزیم خالص نشان



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

www.SID.ir

با توجه به نتایج بهدست آمده از آزمایش های مختلف، کاهش در دمای واجذب هیدرید منیزیم خالص ناشی از آسیابکاری مکانیکی را می توان به عوامل مختلف زیر مرتبط دانست:

- (i) تشکیل فاز شبه پایدار هیدرید منیزیم گاما [۳].
- (ii) کوتاهتر مسیر نفوذ هیدروژن با کاهش اندازه
  دانهها و اندازه ذرات [۲۰].
- (iii) تجمع کرنش در شبکه هیدرید منیزیم که بر
  آنتالپی دفع، دمای هیدروژنزدایی و انرژی
  فعالسازی موثر است [۲۷].

با کاهش اندازه دانه و در نتیجه افزایش مرزدانهها، مکانهای مناسب برای جوانهزنی و رشد فاز هیدرید افزایش مییابد. بهعبارت دیگر، با کاهش اندازه دانه، مسیر نفوذ و یا خروج هیدروژن کاهش یافته و حرکت اتمهای هیدروژن در مسیرهای مرزدانهای نسبت به دروندانهای با سرعت بالاتری انجام می گیرد. همچنین با کاهش اندازه ذرات، سطح موثر افزایش مییابد که نتیجه آن دفع سریعتر هیدروژن است [۳،۵،۲۱]. بهطور کلی، بررسی های انجام شده در زمینه میزان تاثیر اندازه دانه و ذره بر خواص واجذب هیدروژن هیدرید منیزیم تا حدودی متناقض است. بهعنوان 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 تاثير گذار باشد، اما عامل اصلی کنترلکننده خواص هیدروژنی هیدرید منیزیم نمیباشد.

کاهش بیشتر در دمای واجذب نمونههای کامپوزیتی در مقایسه با هیدرید منیزیم آسیابکاری شده را میتوان به سازوکارهای احتمالی زیر ارتباط داد:

کاهش بیشتر اندازه دانه و ذره و همچنین تجمع
 کرنش بیشتر در شبکه هیدرید منیزیم با افزودن
 کاتالیست [۲۱].

- (ii) تشکیل ترکیبات واسطه در حین آسیابکاری 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 فعالسازی ناشی از اثر
  کاتالیستی فلزات انتقالی که ترکیب مجدد اتم های هیدروژن به مولکول هیدروژن را تسهیل
  میکند [۱۶].
- (v) تغییر در مرحله محدودکننده نرخ واکنش از
  جوانهزنی و رشد به مهاجرت مرزدانهای [۲۱].

براساس منابع، افزودن عناصر انتقالی (نظیر نیکل)، با کاهش پایداری هیدرید منجر به بهبود خواص هیدروژنی میشوند. این عناصر، انرژی فعالسازی دفع هیدروژن را بدون تغییر در خواص ترمودینامیکی هیدرید منیزیم کاهش میدهند. حل شدن عناصر انتقالی (نظیر نیکل با شعاع اتمی ۱٬۶۲ آنگسترم) در هیدرید منیزیم حجم سلول واحد شبکه را کاهش مىدهد كه نتيجه آن افزايش فشار تعادلي همتراز هيدريد است. براساس معادله وانتهوف، افزایش فشار تعادلی همتراز منجر به کاهش دمای واجذب میگردد. بنابراین میتوان 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 میکنند. لیانگ [۲۵] مقدار انرژی فعالسازی را در سیستم هیدرید منیزیم- نیکل معادل ۸۸٬۱ کیلوژول بر مول گزارش کرده است که بسیار کمتر از انرژی فعالسازی هیدرید منیزیم خالص آسیاب شده (معادل ۱۲۰ کیلوژول بر مول) است.

نکته قابل توجه دیگر، تشکیل فاز Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> 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 میرود که با تشکیل این فاز دمای واجذب کاهش یابد. شانگ و همکارانش [۱۲] تشکیل فاز Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> در آسیابکاری ترکیب

www.SID.ir

MgH<sub>2</sub>+M (M=Al, Ti, Fe, Ni, Cu, Nb) گزارش کردند و نشان دادند که تشکیل این فاز باعث انقباض حجم سلول واحد هیدرید منیزیم می گردد و در نتیجه، خواص واجذب هیدروژن بهبود مییابد. علاوه براین، ترکیب وCeMg<sub>2</sub>Ni که حاوی درصد بالایی سریم و نیکل است و دارای ظرفیت ذخیرهسازی پایینی است در هر دو ترکیب مورد بررسی دیده می شود. از آنجا که سریم و نیکل هر دو عناصر سنگین تری نسبت به منیزیم هستند، انتظار می رود 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 می شود. دی هیدرید سریم با ساختار مکعبی می تواند مقدار زیادی هیدروژن را در مکانهای اکتاهدرال شبکه خود جای دهد بدون این که تغییری در شبکه فلز به وجود آید [۳۰]. از طرفی، سریم می تواند 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<sub>2.53</sub> تشکیل میشود که هیچ واکنشی با هیدروژن در طول فرايند جذب/واجذب نشان نمي دهد اما تركيب مذكور بهعنوان كاتاليزور منجر به بهبود ذخيرهسازى هيدروژن مى-گردد. در فعالیتی دیگر، شانگ و همکارانش [۱۲] با بررسی خواص هیدروژنی کامپوزیتی MgH<sub>2</sub>+3Ce، تشکیل فازهای CeO<sub>2</sub> و CeH<sub>2.53</sub> را مشاهده کردند. نتایج آنها نشان داد که با افزایش زمان آسیابکاری، دمای واجذب هیدروژن و درصد فاز هیدریدی افزایش و فاز اکسیدی کاهش می یابد. آنها نتیجه گرفتند که کاهش بیشتر دمای واجذب در زمان کمتر آسیاب-کاری بهعلت تشکیل فاز CeO<sub>2</sub> است که تاثیر مفیدی بر سینتیک واجذب هیدروژن میگذارد. در فعالیتی دیگر، لین و همکارانش [۱۳] گزارش کردند که تشکیل CeO<sub>2</sub> به تنهایی نمی تواند اثر کاتالیزوری قابل ملاحظهای داشته باشد و نتیجه گرفتند برای دستیابی به منشاء فعل و انفعالات باید تاثیر سایر تركيبات فازى بهوجود آمده نيز بررسى گردد. براين اساس، می توان نتیجه گرفت که فاز اکسیدی در خواص واجذب موثر بوده در حالی که فاز هیدریدی با مقدار ناچیز فقط ممکن است در میزان ذخیرهسازی هیدروژن موثر باشد و به دلیل تشکیل بک پوشش ضخیم و پایدار بر روی آن، تاثیر قابل توجهی بر www.SID.ir

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

در نهایت، جهت بررسی اثر کاتالیستی ترکیبات مورد بررسی، سطح زیر نمودار در منحنیهای آنالیز حرارتی اندازه گیری شد و میزان آنتالپی برای کامپوزیتهای SN5 و C2N7 بهترتیب 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- نتیجه گیری

در این تحقیق، کامپوزیتهایی با ترکیب -MgH<sub>2</sub>-50Ce MgH2-10wt% (25Ce- کامپوزیت 50N5 (wt%) و 50Ni (wt%) (۲5Ni) 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، CeMg2Ni9 و Mg2NiH4 مشاهده شد. همچنین در کامپوزیت C5N5، پیکهای ضعیف مربوط به فازهای اکسید سریم (CeO<sub>2</sub>) و هیدرید سریم (CeH2.53) نیز قابل مشاهده است. افزودن آلیاژهای سریم- نیکل به هیدرید منیزیم منجر به کاهش اندازه ذره از ۱٫۳ به ۶٫۰ 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 آسیابکاری شده بهترتیب از ۳۴۰ به ۲۸۰ و ۲۶۸ درجه سانتی گراد کاهش یافته است. علاوه بر این، میزان آنتالپی برای

(2003) 469-474.

- Shang, C.X., Guo, Z.X., Structural and desorption characterisations of milled (MgH<sub>2</sub> + Y, Ce) powder mixtures for hydrogen storage, International Journal of Hydrogen Energy, 32 (2007) 2920 – 2925.
- 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.
- Spassov, T., Lyubenova, L., Ko<sup>°</sup>ster, U., Baro', M.D., Mg–Ni–RE nanocrystalline alloys for hydrogen storage, Materials Science and Engineering,794 (2004) 375-377.
- Gulicovski, J., Lovre, Z.R., Kurko, S., Vujasin, R., Jovanovic', Z., Matovic', L., Novakovic', J.G., Influence of vacant CeO<sub>2</sub> nanostructured ceramics on MgH<sub>2</sub> hydrogen desorption properties, Ceramics International, 38 (2012) 1181–1186.
- Ismail, M., Mustafa, N.S., Juahir, N., Halim Yap, F.A., Catalytic effect of CeCl<sub>3</sub> on the hydrogen storage properties of MgH<sub>2</sub>, Materials Chemistry and Physics, 170 (2016) 77-82.
- Williamson, G.K., Hall, W.H., X-ray line broadening from filed aluminum and wolfram, Acta Metall, 1 (1953) 21-31.
- Varin, R.A., Czujko, T., Chiu, C., Wronski, Z., Particle size effects on the desorption properties of nanostructured magnesium hydride (MgH<sub>2</sub>) synthesized by controlled reactive mechanical milling (CRMM), Journal of Alloys and Compounds, 424 (2006) 356- 364.
- Mahmoudi, N., Kaflou, A., Simchi, A., Hydrogen desorption properties of MgH2-TiCr1.2Fe0.6 nanocomposite prepared by high-energy mechanical alloying, Journal of Power Sources, 196 (2011) 4604– 4608.
- 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.
- Varin, R.A., Czujko, T., Wronski, Z., Particle size, grain size and y-MgH<sub>2</sub> effects on the desorption properties og nanocrystalline commercial magnesium hydride processes by controlled mechanical milling, Nanotechnology, 17 (2006) 3856-3865.
   Gasan, H., Celik, O.N., Aydinbeyli, N., Yaman, M.,
- 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.
- Hanada, N., Ichikawa, T., Fujji, H., Catalytic effect of Nanoparticle 3d-transition metals on hydrogen storage properties in magnesium hydride MgH<sub>2</sub> prepared by mechanical milling, Journal of Physical chemistry, 109 (2005) 7188-7194.
- Ares Fernandez, J.R., Aguey-Zinsou, K.F., Klassen, T., Bormann, R., Influence of impurities on the milling process of MgH<sub>2</sub>, 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.
- 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 C5N5 و C2N7 بهترتیب ۶۶ و ۶۲ – کیلوژول بر مول محاسبه گردید که نسبت به هیدرید منیزیم خالص (۷۵ – کیلوژول بر مول) کمتر است (مثبتتر 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

- Chitsazkhoyi, L., Raygan, S., Pourabdoli, M., Mechanical milling of Mg, Ni and Y powder mixture and investigating the effects of produced nanostructured MgNi<sub>4</sub>Y on hydrogen desorption properties of MgH<sub>2</sub>, International Journal of Hydrogen Energy, 38 (2013) 6687-6693.
- 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
- Simchi, H., Kaflou, A., Simchi, A., Synergetic effect of Ni and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> on dehydrogenation properties of nanostructured MgH<sub>2</sub> synthesized by high-energy mechanical alloying, International Journal of Hydrogen Energy, 34 (2009) 7724–7730.
- 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 Physiccal Chemistry.C,118(15) (2014) 7808–7820.
- Motavalli, A., Rajabi, M., Catalytic effect of melt-spun Ni<sub>3</sub>FeMn alloy on hydrogen desorption properties of nanocrystalline MgH<sub>2</sub> synthesized by mechanical alloying, International Journal of Hydrogen Energy, 39 (2014) 17047-17053.
- Zhang, Y., Liu, Z., Li, B., Ma, Z., Guo, S., Wang, X., Structure and electrochemical performances of Mg<sub>2</sub>Ni<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub> (x = 0–0.4) electrode alloys prepared by melt spinning, Electrochimica Acta, 56 (2010) 427–434.
- Agarwal, S., Aurora, A., Jain, A., Jain, I.P., Montone, A., Catalytic effect of ZrCrNi alloy on hydriding properties of MgH<sub>2</sub>, International Journal of Hydrogen Energy, 34 (2009) 9157–9162.
- 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.
- Bobet, J.L., Lesportes, P., G.Roquefere, J., Chevalier, B., Asano, K., Sakaki, K., et al., A preliminary study of some "pseudo-AB<sub>2</sub>" compounds: RENi4Mg with RE <sup>1</sup>/<sub>4</sub> La, Ce and Gd. Structural and hydrogen sorption properties, International Journal Hydrogen Energy, 32 (2007) 2422-2428.
- Liu, G., Wang, K., Lia, J., Wang, Y., Yuan, H., Enhancement of hydrogen desorption in magnesium hydride catalyzed by grapheme nanosheets supported Ni-CeO<sub>x</sub> hybrid nanocatalyst, International Journal of Hydrogen Energy, 41 (2016) 10786–10794.
- Li, Z.P., Liu, B.H., Arai, K.H., Morigasaki, N., Suda, S., Protide compounds in hydrogen storage systems, Journal of Alloys and Compounds, 356. ir

- Shang, C.X., Bououdina, M., Song, Y., Guo, Z.X., Mechanical alloying and electronic simulations of (MgH<sub>2</sub>+M) systems (M=Al, Ti, Fe, Ni, Cu and Nb) for hydrogen storage, International Journal of Hydrogen Energy, 29 (2004) 73-80.
   Motavalli, A., Rajabi, M., Gholipoor, A., Effect of
- Motavalli, A., Rajabi, M., Gholipoor, A., Effect of Milling Time on Hydrogen Desorption Properties of Nanocrystalline MgH<sub>2</sub>, 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.
- Libowitz, G.G., Nonstoichiometry in chemical compounds, Progress in Solid State Chemistry, 2 (1965) 216-264.
- Mahmoudi, N., Kaflou, A., Simchi, A., Synthesis of a nanostructured MgH<sub>2</sub>-Ti alloy composite for hydrogen storage via combined vacuum arc remelting and mechanical alloying, Materials Letters, 65 (2011) 1120– 1122.