

Effect of TiO, on Hydrogen Desorption Properties of Al₃Mg,

Nima Nazeri¹, *Shahram Raygan², Mehdi Pourabdoli²

1- MSc, School of Metallurgy and Materials Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran.

2- Associate Professor, School of Metallurgy and Materials Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran.

3- Assistance Professor, Department of Material Engineering, Hamedan University of Technology, Hamedan, Iran.

Citation: Nazeri N, Raygan Sh, Pourabdoli M. Effect of TiO₂ on Hydrogen Desorption Properties of Al₃Mg₂. Metallurgical Engineering 2020: 22 (4): 244-253 http://dx.doi.org/10.22076/me.2020.104759.1236

doj : http://dx.doi.org/10.22076/me.2020.104759.1236

ABSTRACT

Studies have shown that magnesium-based compounds can be used as solid state hydrogen storage materials. In this investigation, the AI_3Mg_2 intermetallic compound was prepared by casting method. Then, produced powders of this compound were ball milled under hydrogen atmosphere at different times. Results of thermo-gravimetry and X-ray diffraction analyses showed that the highest amount of hydrogen storage was achieved after 2 h of ball milling under hydrogen atmosphere. The highest weight loss of about 2.4% was achieved from mentioned sample. This weight loss occurred during three steps at temperatures of 150, 220 and 360 °C. In the next step, AI_3Mg_2 powders were ball milled at different times under hydrogen atmosphere along with TiO₂ (as catalyst). The results of thermo-gravimetry and X-ray diffraction tests showed that the highest amount of hydrogen atmosphere along with TiO₂ (as catalyst). The results of thermo-gravimetry and X-ray diffraction tests showed that the highest amount of hydrogen atmosphere along with TiO₂ (as catalyst). The results of thermo-gravimetry and X-ray diffraction tests showed that the highest amount of hydrogen atmosphere along with TiO₂ (as catalyst). The results of thermo-gravimetry and X-ray diffraction tests showed that the highest amount of hydrogen storage in these sample was achieved after 2 hydrogenation and a weight loss of about 2.6% by weight was obtained due to hydrogen desorption, which is close to the theoretical value.

Keywords: Complex metallic alloys, Al₃Mg₂, Magnesium hydride, Hydrogen storage.

Received: 5 March 2019 Accepted: 16 February 2020

* *Corresponding Author*: Shahram Raygan, PhD

Address: School of Metallurgy and Materials Eng., College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran. Tel: +98 (21) 61114099 E-mail: Shraygan@ut.ac.ir



$Al_{3}Mg_{2}$ بررسی اثر TiO $_{2}$ بررسی اثر TiO بر خواص دفع هیدروژن از

نیما ناظری'، *شهرام رایگان'، مهدی پورعبدلی آ

۱– کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، پردیس دانشکده های فنی، دانشگاه تهران، تهران، ایران. ۲– دانشیار، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، پردیس دانشکده های فنی، دانشگاه تهران، تهران، ایران. ۳– استادیار، گروه مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه صنعتی همدان، همدان، ایران.

چکیدہ

مطالعات نشان دادماند که تر کیبات پایه منیزیم می توانند در ذخیره سازی هیدروژن در حالت جامد استفاده شوند. در این پژوهش تر کیب بین فلزی عAnJME به روش ریخته گری تهیه گردید. سپس پودرهای تهیه شده از این ترکیب تحت اتمسفر هیدروژن و در زمانهای مختلف آسیاکاری شدند. نتایج حاصل از آزمایش گرماسنجی جرمی و پراش اشعه ایکس نشان دادند که بیشترین میزان ذخیره سازی هیدروژن پس از ۲ ساعت آسیاکاری در محیط این گاز حاصل میشود و کاهش وزن حدود ۲/۲ درصد در اثر دفع هیدروژن از نمونه مذکور حاصل شد. این میزان ذخیره سازی هیدروژن پس از ۲ ساعت آسیاکاری در محیط این گاز حاصل میشود و کاهش وزن حدود ۲/۲ درصد در اثر دفع هیدروژن از نمونه مذکور حاصل شد. این میزان کاهش در طی سه مرحله در محدوده دمایی ۱۵۰، ۲۰۰ و ۳۶۰ درجه سانتی گراد اتفاق افتاد. در مرحله بعدی zMg کامی از از ریخته گری تحت اتمسفر هیدروژن و با حضور روات به عنوان کاتالیزور در زمانهای مختلف آسیاکاری شد. نتایج حاصل از آزمایش گرماسنجی جرمی و پراش نشان دادند که بیشترین میزان ذخیره سازی هیدروژن پس از ۲ ساعت آسیاکاری شد. نتایج حاصل از آزمایش گرماسنجی جرمی و پراش این معام دادند که بیشترین میزان ذخیره سازی در این ترکیب پس از ۲ ساعت در محیط هیدروژن بوده و کاهش وزن حدود ۲/۶ درصد و روان اشعه ایکس نشان دادند که بیشترین میزان ذخیره سازی هیدروژن در این ترکیب پس از ۲ ساعت در محیط هیدروژن بوده و کاهش وزن حدود ۲/۶ درصد وزنی در اثر دفع هیدروژن حاصل شد که نزدیک به مقدار تئوری است.

واژههای کلیدی: آلیاژهای فلزی پیچیده، Al₃Mg₂، هیدرید منیزیم، ذخیره سازی هیدروژن.

دریافت: ۱۳۹۷/۱۲/۱۴ پذیرش: ۱۳۹۸/۱۱/۲۷

۱. مقدمه

هیدروژن دارای بیشترین دانسیتهی انرژی در واحد جرم نسبت به هر ماده شیمیایی دیگر است. انرژی شیمیایی بر واحد جرم هیدروژن MJ/kg و حداقل ۳ برابر بیشتر از هیدروکربنهای مایع است. هیدروژن یک سوخت پاک است چراکه عمده محصول آن آب بوده و دسترسی بالایی به آن وجود دارد [۲،۱]. یکی از روشهای ذخیره سازی هیدورژن، ذخیرهسازی آن در منیزیم است. دلیل این امر نکته منفی این عنصر، جذب آهسته هیدروژن و دمای دفع بالای آن است. برخی از عناصر افزودنی به عنوان کاتالیزور میتوانند این مشکلات را بهبود بخشند [۳]. مواد افزودنی فلزی [۹–۶] و اکسیدهای فلزی هستند [۱۰،۱۰]. محاسبات نظری اخیر نشان داده است که با افزودن عناصری از قبیل

نیکل و آلومینیوم میتوان تغییر قابل توجهی در خواص ترمودینامیکی Mg₂Ni ایجاد کرد[۱۲]. به عنوان مثال Mg₂Ni از جمله ترکیبات با میزان ذخیره سازی بیش از ۳ درصد وزنی هیدروژن است [۳]. یکی از راههای ذخیره سازی هیدروژن در مواد جامد آسیاکاری تحت اتمسفر گازی (RBM') است. از این فرایند میتوان جهت ساخت هیدریدهای فلزی استفاده کرد. بدین صورت که فلز یا ترکیب مورد نظر تحت فشار هیدروژن (معمولا بیشتر از ۱ اتمسفر) و دمایی معمولا بالاتر آماده سازی نمونه، فعالسازی و هیدروژن دهی در یک مرحله میباشد [1].

بسیاری از محققان با افزودن ترکیباتی مانند LiNi₅ الااً، LiNi₅ بسیاری از محققان با افزودن ترکیباتی مانند TiO₂ ، [14] FeTi₁₂ ، [14] NiO ،MnO₂،Fe₂O₃ ، [14] Mg₂Ni NiO ،MnO₁, [17] و یا با استفاده [18] .

www.SID.ir

^{1.} Reactive Ball Milling process

^{*} نویسنده مسئول:

دکتر شهرام رایگان

نشانی: تهران، دانشگاه تهران، پردیس دانشکده های فنی، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد. **تلفن: ۶۱۱۱۴۰۹ (۲۱) +**۹۸ **پست الکترونیکی:** Shraygan@ut.ac.ir

()

از روش RBM سعی در بهبود رفتار منیزیم در جذب هیدروژن داشتهاند. گزارش شده است که اکسیدهای فلزات واسطه مانند Fe ،Mn ،Cr ، V ،Ti و Cu که ظرفیتهای متفاوتی دارند خواص کاتالیزوری در واکنشهای جذب و دفع هیدروژن از خود نشان میدهند. این امر نشان میدهد که وجود ظرفیتهای مختلف در فلزات میتواند خاصیت کاتالیزوری آنها را تقویت کند [۲۱]. الریچ و همکارانش [۲۱] در پژوهشی تاثیر اکسیدهای ارزان قیمت را بر خواص دفع و جذب هیدروژن در هیدرید منیزیم بررسی کردند، آنها برای این کار از TiO₂، Fe₃O₄ ،Mn₂O₃ ،Cr₂O₃ ،V₂O₅ و CuO استفاده نمودند. در این بین بیشترین سرعت دفع هیدروژن در استفاده از ۷٫۵٫ و TiO, گزارش گردید. وانگ و همکارانش [۱۶] نیز تاثیر TiO, را بر میزان ذخیره سازی هیدروژن در منیزیم خالص بررسی کردند و افزایش میزان ذخیره سازی و همچنین بالا رفتن سرعت جذب و دفع هیدروژن را گزارش دادند. شاهچراغی و همکارانش [۲۲] تاثیر ۲iO را بر MgNi بررسی کردند و نتایج مشابهی را گزارش نمودند. این طور به نظر می رسد که TiO₂ موجب جدا شدن مولکولهای هیدروژن از هم و ایجاد یک گذرگاه برای نفوذ سریع اتم های هیدروژن و در نهایت موجب افزایش ظرفیت ذخیره سازی می شود [۲۳].

امروزه ثابت شده است که میتوان برای ذخیره سازی هیدروژن از آلیاژهای فلزی پیچیده (۲CMAs) استفاده کرد [۲۴]. دلیل این خاصیت CMAها وجود فضاهای تتراهدرال خالی زیاد در شبکه میباشد. این فضاها برای وارد شدن یک اتم هیدروژن بسیار مناسب هستند [۲۵]. مطابق دیاگرام فازی Mg-Al در شکل ۱، چندین فاز بین فلزی پایدار در سیستم Al-Al در شکل ۱، چندین فاز بین فلزی پایدار در سیستم Mg-Al در شکل ۵، چندین فاز بین فلزی پایدار در سیستم Mg-Al در معروفترین آنها سه فاز ۲۵٫۰ ما ۶۰ ماه-PA در ۲۶٬۰ منیزیم در حدود دمای ۴۵۰ درجه سانتیگراد، 2Mg-Al-β در ۲۶٬۰ تا ۲۷/۸ درصد وزنی منیزیم سانتیگراد، 2Mg-Al-β در ۲۶٬۰ تا ۲۵۸ درصد وزنی منیزیم در سانتیگراد، 2Mg-Al-β در ۲۰۶۰ تا ۲۵۸ درصد وزنی منیزیم در سانتیگراد، 2Mg-Al-β در ۲۰۶۰ تا ۲۵۸ در ۲۰۶۰ درصد وزنی منیزیم در محدوده دمایی ۳۰۰ تا ۴۵۰ در جه سانتیگراد هستند. میزان (۲-Al-Al-Al-Al-Al-Al-۵ در ۲۰۶۰ درجه سانتیگراد و ۲۰٫۵ درصد وزنی منیزیم در ماه در دمای محیط و فاز ۲۰۴۰ درجه سانتیگراد و ۲۰٫۳ درصد وزنی میزان (۲-Al-3Mg-۵). به ترتیب ۲۰۴۴ ، ۲۰۱۷ و ۲۰٫۳ درصد وزنی

فرناندز و همکارانش [۲۶] روی نحوهی واکنش هیدروژن با $_{\beta}Al_{s}Mg_{2}$ تحقیقاتی انجام دادند. برای این کار فشار هیدروژن را تا ۴ اتمسفر و دما را تا ۳۸۵ درجه سانتی گراد بالا بردند و نمودار فشار - ترکیب - دما (PCT) این فرایند را بدست آوردند. واکنش ۱ نحوهی ذخیره سازی هیدروژن را در $_{2}Bn_{2}Al_{3}Mg_{2}$ فشان میدهد. از عواملی که بر میزان ذخیرهسازی هیدروژن در این آلیاژ موثرند، میتوان به فشار و دمای جذب هیدروژن و اندازه دانه اشاره کرد. سیرولو و همکاران [۲۴]

نیز بر روی بهبود خواص ذخیره سازی آلیاژهای منیزیم-آلومینیوم کار کردند و استفاده از Nb₂O₅ و آسیاکاری مکانیکی را پیشنهاد دادند.

$$\frac{1}{2}AI_{3}Mg_{2}+H_{2}\rightarrow MgH_{2}+\frac{3}{2}AI$$



شکل ۱. دیاگرام فازی سیستم Mg-Al [۲۸].

هدف از این تحقیق بهبود خواص دفع هیدروژن ازترکیب ₂Mg₂ Al به عنوان ترکیب بین فلزی به کمک کاتالیزور TiO بود. بدین منظور ترکیب بین فلزی فوق از طریق ریخته گری تولید شد و سپس همراه با TiO تحت اتمسفردر زمانهای مختلف مورد آسیا کاری پر انرژی قرار گرفت و میزان و دمای دفع هیدروژن مخلوطهای پودری حاصل مورد بررسی قرار گرفت. برای مقایسه میزان اثر کاتالیزور، خواص دفع هیدروژن آلیاژ Mg₂ Al ریخته گری شده نیز تحت شرایط مشابه اندازه گیری شد.

۲. مواد و روش تحقیق

در این پژوهش از ترکیب ریخته گری شده ${}_{2}Mg_{1}$ II استفاده شد. برای بدست آوردن نمونه ریخته گری ${}_{2}Mg_{1}Mg_{2}$ ابتدا آلومینیوم (خلوص ۹۹/۹۲%) ذوب شد و سپس در دمای ۱۰۵۲ درجه سانتی گراد منیزیم (خلوص ۹۹/۹۰%) با نسبت گردید. ذوب در کوره القایی با بوتهی گرافیتی- سرامیکی صورت گرفت. جهت یکنواختی ترکیب مذاب، اختلاط این دو فلز، هم توسط سیستم القایی و هم به صورت همزن دستی گرافیتی انجام گردید. برای جلوگیری از اکسیداسیون گاز محافظ با ترکیب ۹۵ درصد ${}_{2}SF$ و ۵ درصد ${}_{2}CO$ روی مذاب دمیده شد. جهت تبدیل نمونهی ریخته گری شده به مزاب دمیده شد. جهت تبدیل نمونهی ریخته گری شده به تراش و سپس باقی نمونه که کوچکتر بود به کمک سوهان و سمباده براده برداری و ریز شد.

www.SID.ir

^{2.} Complex Metallic Alloys

^{3.} Pressure-Composition-Temperature

^{4.} Cirvello et al.

در مرحله بعد این نمونه ها حدود ۱۰ ساعت در دستگاه جارمیل^۵ در محفظه سرامیکی و با سرعت ۵۰ دور در دقیقه آسیا شدند. نسبت وزنی پودر به گلوله ۱ به ۲۰ بوده و گلولهها در ابعاد ۲، ۵ و ۱۰ میلیمتر و ساخته شده از فولاد بلبرینگ مورد استفاده قرار گرفتند. در طول استفاده از جار میل هر ۲ ساعت به نمونه ها استراحت داده می شد. نمونه ها جهت دانه بندی، الک شدند. در انتها پودرهای در محدوده ابعادی ۱۴۹-۱۲۵ میکرون به کمک الک جداسازی شده و برای آزمایش هیدروژن دهی انتخاب شدند.

🏄 مهندسي متالور ژبې

برای بررسی جذب هیدروژن در نمونه، ۱۰ گرم از پودرهای بدست آمده از ریخته گری در محیط این گاز (خلوص ۹۹/۹۹%) در زمان های ۱، ۲، ۳ و ۴ ساعت، با نسبت پودر به گلوله ۱ به ۲۰، با حضور ۲/۵ درصد وزنی پلی وینیل الکل (مرک) به عنوان ترکیب کنترل کننده واکنش و منیل سرعت ۲۵۰ دور بر دقیقه در آسیای گلولهای پرانرژی آسیا شدند. هم چنین برای بررسی اثر TO₇ به عنوان کاتالیزور، شدند. هم وزنی از این ماده با نمونه ی حاصل از ریخته گری مخلوط شد و با ثابت ماندن بقیه شرایط در زمانهای ۱، ۲، ۳ و ۴ ساعت، تحت گاز هیدروژن آسیا کاری شدند.

برای شناسایی فازهای ایجاد شده در پودرها، از پراش سنجش پرتو ایکس (*XRD) مدل Philips X²Pert Pro با پرتو ، با گام ۰/۰۲ درجه و زوایای ۰ تا ۱۱۰ درجه و زوایای ۰ تا ۱۱۰ درجه و برای تحلیل دادههای حاصل از XRD از نرم افزار Xpert استفاده شد. برای بررسی اندازه و مورفولوژی ذرات و تشخیص قسمتهای آگلومره شده، از میکروسکوپ روبشی الكتروني مدل Cam Scan ۲۳۰۰ تحت ولتاژ شتاب دهنده ۱۵ ke۷ استفاده شد. برای بررسی اندازه ذرات از روش laser particle size analyzer با دستگاه ۲۰۶۴ CILAS و نیز از روی تصاویر میکروسکوپ روبشی الکترونی و نرم افزار MIP Student Material Science استفاده گردید. برای سنجش مقدار هیدروژن دفع شده و همچنین نرخ جرم هیدروژن دفع شده بر حسب زمان از آزمایش TG-DSC با دستگاه SETARAM Evolution-۱۷۵۰ استفاده شد. اتمسفر دستگاه هلیوم خالص، نرخ گرم شدن ۲۰ درجه بر دقیقه و محدوده دمایی آزمایش ۲۵ تا ۴۰۰ درجه سانتیگراد در نظر گرفته شد. محفظهی نگه دارنده نمونه از جنس آلومینیوم بود.

۳. نتايج و بحث

مشخصه يابى

شکل ۲ الگوی پراش اشعه ایکس پودر Al₃Mg₂ را قبل از آسیا کاری نشان میدهد. پیکهای با شدت بالا مربوط به این ترکیب نشان دهنده تشکیل آن است. علاوه بر آن، پیکهای مربوط به آلومینیوم و منیزیم نیز در این الگو دیده میشوند.



شکل ۲. الگوی پراش اشعه ایکس پودر Al₃Mg₂ قبل از آسیا کاری.

شکل ۳ و ۴ به ترتیب الگوی پراش اشعه ایکس پودرهای Al₃Mg₂-2.5 wt. % TiO₂ و Al₃Mg₂-2.5 wt. % مدتهای ۱، ۲، ۳ و ۴ ساعت تحت اتمسفر گاز هیدروژن نشان میدهد. طبق شکل ۳، در تمامی چهار الگوی پراش، پیکهای مربوط به MgH دیده می شود. همانطوری که مشخص است، شدت پیکهای مربوط به عنصر آلومینیوم زیاد ولی شدت پیکهای مربوط به عنصر منیزیم بسیار کم است. به نظر می رسد علاوه بر آلومینیوم موجود در پودر Al₃Mg₂ ريخته گرى شده اوليه، بخشى از اين عنصر محصول واكنش شیمیایی بین Al₃Mg₂ و هیدروژن باشد. همچنین در دو نمونه ۳ و ۴ ساعت آسیا کاری شده، شدت پیک AlH₃ رو به افزایش است که احتمالا ناشی از ترکیب شدن آلومینیوم موجود در Al₃Mg₂ اوليه با گاز هيدروژن است. علت تشکيل نشدن اين ترکیب در نمونه ۱ ساعت آسیاکاری شده، احتمالا کم بودن انرژی آسیاکاری برای تشکیل هیدرید آلومینیوم نسبت به زمانهای زیادتر آسیاکاری است.

مطابق شکل ۴، در تمامی نمونهها حضور TiO₂ به عنوان MgH₂ موجب افزایش شدت پیکهای مربوط به نسبت به نمونه های بدون کاتالیزور شده است. این امر احتمالا نشان دهنده تاثیر TiO₂ بر بیشتر شدن واکنش جذب هیدروژن است. شدت پیکهای مربوط به MgH در نمونه آسیاکاری شده به مدت ۲ ساعت بیشتر از سایر نمونهها و نشان دهنده مناسب بودن این ترکیب برای ذخیره سازی نشان دهنده مناسب مودن این ترکیب برای ذخیره سازی مده به مدت ۳ و ۴ ساعت، شدت پیکهای مربوط به AIL شده به مدت ۳ و ۴ ساعت، شدت پیکهای مربوط به دانهها است. همچنین پیک مربوط به آلومینیوم دارای شدت زیادی است و منیزیم پیک بسیار ضعیفی دارد که نشان دهنده تولید آلومینیوم در اثر واکنش با هیدروژن است.

شکل ۵ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پودر Al₃Mg₂ راپس از آسیاکاری به مدت زمانهای ۱، ۲، ۳ و

^{5.} Jar Mill

^{6.} X-ray Diffraction

ArchivelofsH



شکل ۳. الگوی پراش اشعه ایکس پودر Al₃Mg₂ پس از آسیاکاری تحت اتمسفر هیدروژن به مدتهای ۱، ۲، ۳ و ۴ ساعت.



شکل ۴. الگوی پراش اشعه ایکس پودر TiO₂-Al₃Mg₂ % . 2.5 wt. % یس از آسیاکاری تحت اتمسفر هیدروژن به مدتهای ۱، ۲، ۳ و ۴ ساعت.

www.SID.ir

ساعت تحت اتمسفر هیدروژن نشان میدهد. همانطوری که دیده میشود با افزایش زمان آسیاکاری نمونهها ریزتر شدهاند اما میزان آگلومره شدن آنها نیز افزایش یافته است. مشخص است که در نمونههای ۳ و ۴ ساعت آسیاکاری شده، میزان آگلومره شدن بیش از دو نمونه دیگر است. با این وجود ذرات منفرد ریز نیز در تصاویر دیده میشوند. این امر بیانگر احتمال بوجود آمدن ذرات ریز منفرد در اثر آسیاکاری در زمانهای طولانی تر است.

Al₃Mg₂-2.5 و Al₃Mg₂ al₃Mg₂ و 2.5- $^{2}_{2}$ Al₃Mg و 2.5- $^{2}_{2}$ Mg et m. $^{2}_{2}$ TiO $^{2}_{2}$ wt. 2 TiO $^{2}_{2}$ wt. 2 TiO $^{2}_{2}$ (a) 2 TiO $^{2}_{2}$ (a) 2 TiO $^{2}_{2}$ (a) 2 TiO $^{2}_{2}$ (b) 2 TiO $^{2}_{2}$ (b) 2 TiO $^{2}_{2}$ (b) 2 TiO $^{2}_{2}$ (b) 2 TiO $^{2}_{2}$ (c) 2 TiO $^{2}_{2}$ (c) 2 TiO $^{2}_{2}$ TiO $^{2}_{2}$ (c) 2 TiO $^{2}_{2}$ (c) TiO $^{2}_{2}$

خواص دفع هیدروژن پودرهای اُسیاکاری شده Al₃Mg₂ م و Al₃Mg₂-2.5 wt. % TiO₂

شکلهای۶ تا ۹ نتایج آزمون گرماسنجی جرمی نمونه های Al₃Mg₂-2.5 wt. % TiO₂ و Al₃Mg₂-2.5 wt. % اتمسفر هیدروژن در زمانهای ۱، ۲، ۳ و ۴ ساعت نشان میدهد. همانطوری که دیده می شود، در نمونههای عاری از TiO_v با افزایش دما جرم نمونهها کم می شود که نشان دهندهی آزاد شدن گاز هیدروژن از این نمونهها است. میزان کاهش جرم در نمونههای Al_aMg آسیاکاری شده تا ۲ ساعت در ابتدا بیشتر شده و سیس میزان کاهش جرم، کمتر می شود. در نمونه Al₃Mg₂ ۲ ساعت آسیاکاری شده حدود ۲/۲ درصد وزنی کاهش وزن مشاهده می شود در حالی که در نمونههای Al₃Mg, ۳ و ۴ ساعت آسیاکاری شده کاهش جرم به ۱/۷ درصد وزنی می رسد. دو عامل می تواند در کاهش میزان دفع هیدروژن در این نمونهها نقش داشته باشند که عبار تند از ایجاد آگلومرههای بیشتر در نمونههای آسیا شده در زمانهای بیشتر و بوجود آمدن ترکیب _مAIH با افزایش زمان آسیاکاری. دمای دفع هیدروژن از ترکیب AlH بین ۳۰۰ تا ۴۰۰ درجه سانتی گراد گزارش شده است[۲۹]. در نتیجه در محدوده دمایی آزمایش هیدروژن موجود در آن دفع نگردیده و همین امر موجب کاهش میزان دفع هیدروژن از یودرها شده است. در نمونه های Al_3Mg_2 -2.5 wt. % TiO $_2$ میزان کاهش وزن در تمامی نمونهها (به جز نمونه ۲ ساعت آسیا کاری شده) تقریبا یکسان است. بیشترین میزان کاهش وزن



شکل ۵. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی Al₃Mg₂ پس از آسیاکاری تحت اتمسفر هیدروژن به مدتهای الف) ۱ ساعت ب) ۲ ساعت ج) ۳ ساعت د) ۴ ساعت.

یا کاری تحت اتمسفر هیدروژن در زمان مختلف	ِ آس	Al ₃ Mg ₂ -2.5 wt. % Ti پس ا	i0 ₂	Al ₃ Mg ₂ و	پودرهای	دانه	۱ . اندازه	جدول
--	------	--	-----------------	-----------------------------------	---------	------	-------------------	------

Particle Size -	d10 (µm)		d50 (μm)		d90 (μm)		Mean Dia. (µm)	
Milling time	Al ₃ Mg ₂	Al ₃ Mg ₂ /TiO ₂	Al ₃ Mg ₂	Al ₃ Mg ₂ /TiO ₂	Al ₃ Mg ₂	Al ₃ Mg ₂ /TiO ₂	Al ₃ Mg ₂	Al ₃ Mg ₂ /TiO ₂
1 h BM	69.67	29.14	141.28	107.55	215.59	158.96	141.76	104.18
2 h BM	17.00	16.18	129.02	97.84	213.52	150.24	131.70	93.87
4 h BM	8.61	7.21	113.72	77.12	211.01	147.23	113.19	87.15

در نمونه ۲ ساعت مشاهده می شود. این مقدار حدود ۲/۶ % این امر نشان دهنده مناسب بودن این ترکیب جهت ذخیره بوده و به مقدار تئوری آن که حدود ۳ % است، نزدیک است. سازی هیدروژن است. www.SID.ir





 $Al_{3}Mg_{2}$ -2.5 wt. % TiO $_{2}$ ا $Al_{3}Mg_{2}$ پودرهای TG/DSC و TG/DSC H_{2}^{2} J



شکل ۷.نتایج آزمون TG/DSC پودرهای Al₃Mg₂ و Al₃Mg₂-2.5 wt.% TiO₂ Al₃Mg



شکل ۸.نتایج آزمون TG/DSC پودرهای Al₃Mg₂ و Al₃Mg₂-2.5wt.% TiO₂ و Al₃Mg₂-2.5wt. پس از آسیا کاری تحت اتمسفر هیدروژن به مدت سه ساعت. ~

www.SID.ir



شکل ۹.نتایج آزمون TG/DSC پودرهای Al₃Mg₂-2.5wt.%TiO₂ و Al₃Mg-2.5wt.% پس از آسیا کاری تحت اتمسفر هیدروژن به مدت چهار ساعت.

مطابق شکلهای ۶ تا ۹، در تمامی نمونهها، سه مرحله دفع هیدروژن مشاهده میشود. با دقت در نتایج DSC در این شکلها، میتوان دمای شروع و پایان دفع هیدروژن را در هر مرحله شناسایی کرد. در هر چهار نمونه تغییرات شیب در نمودار گرماسنجی جرمی و DSC دیده میشود که نشان دهنده تغییر در سرعت دفع و احتمالا تغییر در مکانیسم دفع هیدروژن است.

نتایج قابل استخراج از منحنیهای TG/DSC موجود در شکلهای ۶ تا ۹ در مورد درصد کاهش وزن نمونههای Al₃Mg₂ Al موجود در و Mg₂-2.5 wt. % TiO که در شکل ۱۰ و شکل ۱۱ ارائه شده است، نشان میدهد که میزان دفع هیدروژن در دو مرحله اول نمونه Mg₂-2.5 wt. % TiO 2- Al₃Mg₂ Al مل مونه ۲ ساعت آسیا کاری شده بیشترین مقدار است و میزان کاهش دفع هیدروژن در مرحله سوم، با افزایش زمان آسیاکاری از ۱ تا ۴ ساعت بیشتر میشود. در هر چهار نمونه، مرحله اول بیشترین سهم را در میزان دفع هیدروژن داشته است و مرحله آخر کمترین سهم را داراست.

شکل ۱۰ میزان کاهش وزن هر کدام از نمونههای آسیاکاری شده در آزمایش گرماسنجی جرمی در هر مرحله از دفع هیدروژن را نشان میدهد. همانطور که دیده می شود در تمامی نمونهها بیشترین میزان دفع در مرحله اول و کمترین میزان دفع نیز متعلق به مرحله سوم می باشد. در مرحله اول و دوم بیشترین میزان دفع مربوط به نمونه ۲ ساعت آسیاکاری بوده در حالیکه در مرحله سوم روند دفع از نمونه ۱ ساعته تا ۴ ساعته افزایش یافته است.

چنین به نظر میرسد که ابتدا در دماهای پایین، هیدروژن از لایههای سطحی و قسمتهای نزدیک به سطح و همچنین ذرات ریز آزاد شده است. در مرحلهی بعدی هیدروژن موجود در ذرات آگلومره شده فرصت دفع پیدا کردهاند و از ترکیب خارج شده است. آزاد شدن هیدروژن در این مرحله همراه با





شکل ۱۰. میزان دفع هیدروژن در سه مرحله از نمونه Al₃Mg₂ تهیه شده با آسیا کاری در زمان های مختلف تحت اتمسفر هیدورژن.



شكل ۱۱.میزان دفع هیدروژن در سه مر حلهاز نمونه Al3Mg2-2.5wt.%TiO2 تهیه شده با آسیا كاری در زمان های مختلف تحت اتمسفر هیدورژن.

واکنش شیمیایی میباشد، در این مرحله واکنش ۲ انجام شده و هیدروژن آزاد شده است.

۲)

 $MgH_2 + 3/2 AI \rightarrow \frac{1}{2} AI_3Mg_2 + H_2$

مرحله نهایی، آزاد شدن هیدروژن از AIH است. همانطور که در شکل ۲ الگوی پراش _{Al3}Mg ریخته گری شده اولیه مشاهده شد، این ماده شامل مقداری آلومینیوم بوده که در مرحله هیدروژندهی، احتمالا این عنصر با هیدروژن ترکیب شده و AIH بوجود آمده است. دمای آزاد شدن هیدروژن از AIH در محدوده ۳۰۰ تا ۴۰۰ درجه سانتی گراد گزارش شده است [۲۹]. بنابراین آخرین مرحله دفع هیدروژن احتمالا مربوط به دفع از AIH بوده است.

www.SID.ir

شکل ۱۲، میزان کل دفع هیدروژن را در کل نمونه ها نشان می دهد. طبق این شکل، نمونه های حاوی TiO₂ به طور کلی میزان هیدروژن بیشتری نسبت به نمونه های عاری از TiO₂ از خود نشان می دهند. علاوه بر این مطابق این شکل، میزان هیدروژن دفع شده از نمونههای تهیه شده در زمان آسیا کاری ۲ ساعت، بیش از سایر نمونهها است و به ترتیب برای نمونه های حاوی TiO₂ و نمونه عاری از TiO برابر با ۱/۶۸ و ۲/۴۳ درصد وزنی است. این درحالی است که مقدار دفع هیدروژن از نمونههای آسیا کاری شده به میزان ۱، ۳ و ۴ ساعت تقریبا یکسان است.



شکل ۱۲. میزان کل دفع هیدروژن از نمونه های Al₃Mg₂ و Al₃Mg و Al3Mg2-2.5 wt.% TiO2 تهیه شده با آسیا کاری در زمان های مختلف تحت اتمسفر هیدورژن.

علت کمتر بودن میزان دفع در مرحله سوم نسبت به سایر مراحل، کم بودن ترکیب AIH در پودرها بخصوص در نمونههای ۱ و ۲ ساعت آسیاکاری شده است (مطابق الگوهای پراش شکل ۳). در تمامی مراحل در نمونه ۲ ساعت آسیاکاری نسبت به نمونه ۱ ساعت آسیاکاری افزایش میزان دفع هیدروژن مشاهده می شود. این امر احتمالا به علت ریز شدن دانهها و همچنین افزایش زمان فرایند جذب هیدروژن است. در ۳ ساعت آسیاکاری نسبت به ۲ ساعت آسیاکاری همانطور که اشاره شد به علت آگلومره شدن يودرها، کاهش میزان دفع دیده می شود. پدیده کاهش میزان دفع در مرحله اول و دوم مشهود است اما در مرحله آخر میزان دفع در ۳ ساعت بیشتر می شود که به علت وجود AlH بیشتر در این نمونه است. افزایش میزان دفع در مرحله سوم از نمونه ۳ ساعت به ۴ ساعت آسیا کاری شده نیز مشاهده می شود که دلیل مشابه دارد. می توان مشاهده کرد که حضور TiO₂ موجب کاهش دمای دفع هیدروژن در تمامی نمونهها شده است. با مقایسه این نمودارها مشاهده می شود که حضور TiO₂ موجب افزایش دفع هیدروژن در تمامی نمونهها شده است که این امر

نشان دهنده اثر این کاتالیزور در بهبود میزان دفع هیدروژن است.

شکل ۱۳و ۱۴ دمای هر کدام از پیکهای نمودار گرماسنجی جرمی بر حسب زمان آسیاکاری را برای همه نمونهها نشان میدهد. با تحلیل آن میتوان دمای شروع و پایان و طول بازهی مراحل دفع هیدروژن را بدست آورد. همانطور که مشاهده میشود در تمامی نمونهها کاهش وزن در اثر دفع هیدروژن از حدود ۵۰ درجه سانتی گراد شروع شده است. جهت تعیین دقیق تر دماهایی که در آنها در نمودار تغییر شیب رخ داده است، نمودار مشتق تغییرات وزنی بر حسب دما (DTG) و نیز مشتق شار گرمایی برحسب دما (DDSC) رسم شد. این نمودارهای TG/DSC و این نمودارهای رسم شده نشان میدهند که دفع طی سه مرحله رخ میدهد.



شکل ۱۳. دمای دفع هیدروژن در سه مرحله از نمونه Al₃Mg₂ تهیه شده با آسیا کاری در زمان های مختلف تحت اتمسفر هیدروژن.



 AI_3Mg_2 -2.5 wt. % TiO₂

شکل ۱۴. دمای دفع هیدروژن در سه مر حله از نمونه Al₃Mg₂-2.5wt.%TiO₂ تهیه شده با آسیا کاری در زمان های مختلف تحت اتمسفر هیدورژن.

www.SID.ir

٤. نتيجه گيري

به منظور بررسی اثر زمان آسیاکاری و حضور کاتالیزور بر خواص دفع هیدروژن _{Al3}Mg، ابتدا _{Al3}Mg حاصل از ریخته گری در زمانهای مختلف تحت اتمسفر هیدروژن آسیا کاری و سپس همین آزمایش با ثابت ماندن شرایط و حضور TiO₇ به عنوان کاتالیزور تکرار شد که نتایج مهم آن به شرح زیر می باشند:

- ۱) پیکهای مربوط به MgH₂ در نمونههای آسیاکاری شده از ۱ تا ۴ ساعت دیده شد با این تفاوت که از ۱ ساعت تا ۲ ساعت شدت این پیکها افزایش و از آن به بعد کاهش یافت.
- ۲) در نمونههای آسیاکاری شده به مدت ۳ ساعت و ۴ ساعت پیکهای مربوط به ترکیب AIH₃ دیده شد اما شدت این پیکها در ۱ ساعت و ۲ ساعت بسیار کم بود.
- ۳) در نمونههای آسیاکاری شده تحت هیدروژن (با حضور TiO₇ و بدون حضور این ترکیب) سه مرحله دفع هیدروژن مشاهده شد. احتمالا در دماهای پایین هیدروژن موجود در لایههای سطحی و همچنین ذرات ریز و در دمای بالاتر هیدروژن موجود در حجم پودرها آزاد می شود. در مرحله سوم نیز هیدروژن موجود در ترکیب ₁ AIH آزاد شده است.
- ۴) بهترین زمان آسیاکاری بدون حضور کاتالیزور برای دفع هیدروژن ۲ ساعت بدست آمد. میزان کاهش وزن در این نمونه ۲/۲ % وزنی بود که حدود ۷۳ درصد میزان تئوری آن است.
- ۵) حضور TiO₂ به عنوان کاتالیزور موجب افزایش میزان دفع هیدروژن و همچنین کاهش دمای دفع این عنصر در تمامی نمونهها شد.
- ۶) بهترین نمونه جهت ذخیرهسازی هیدروژن، نمونه ۲ساعت آسیاکاری شده تحت اتمسفر هیدروژن و با حضور ۲/۵ درصد وزنی TiO₂ به عنوان کاتالیزور بود. میزان کاهش وزن در این نمونه ۲/۶ % وزنی بدست آمد که حدود ۸۷ درصد مقدار تئوری بود.

🄊 مهندسي متالور ژي

References

- S. Satyapal, J. Petrovic, C. Read, G. Thomas, G. Ordaz, The U. S. Department of Energy's National Hydrogen Storage Project: Progress towards meeting hydrogen-powered vehicle requirement, Catalysis Today, Vol 120, p 246, 2007.
- 2-U. Eberle, G. Arnold, R. von Helmolt, Hydrogen storage in metal-hydrogen systems and their derivatives, Journal of Power Sources, Volume 154, Issue 2, 2006, pp. 456-460.
- 3-B. Dubost, J-M. Lang, M. Tanaka, P. Sainfort, M. Audier, , Large AlCuLi single quasicrystals with triacontahedral solidification morphology, Nature Vol 324, 1986, pp. 48 – 50.
- 4-M.Y. Song, Phase separation of Mg2Ni by hydriding-dehydriding cycling, Journal of Alloys and Compounds, Vol 282, Issues 1–2, 1999, pp. 297–301.
- 5-H. Imamura, N.Sakasai, Y.Kajii, Hydrogen absorption of Mg-Based composites prepared by mechanical milling: Factors affecting its characteristics, Journal of Alloys and Compounds, Vol 232, Issues 1–2, 1996, pp. 218-223.
- 6-P. Mandal, K. Dutta, K. Ramakrishna, Synthesis, characterization and hydrogenation behaviour of Mg-Şwt.%FeTi(Mn) and La2Mg17-Şwt.%LaNi5-new hydrogen storage composite alloys, Journal of Alloys and Compounds, Vol 184, Issue 1, 1992, pp. 1-9.
- 7-G. Liang, S. Boily, J. Huot, A.VanNeste,R. Schulz, Hydrogen absorption properties of a mechanically milled Mg-50 wt.% LaNi5 composite, Journal of Alloys and Compounds, Vol 268, Issues 1–2, 1998, pp. 302–307.
- 8- K. J. Gross, P.Spatz, A.Züttel, L.Schlapbach, Mg composites for hydrogen storage The dependence of hydriding properties on composition, Journal of Alloys and Compounds, Vol 261, Issues 1–2, 1997, pp. 276-280.
- 9- Z. Ye, L.C. Erickson, B. Hjörvarsson, Hydride formation in MgZrFe1.4Cr0.6 composite material, Journal of Alloys and Compounds, Vol 209, Issues 1–2, 1994, pp. 117-124.
- 10-M. Khrussanova, M. Terzieva, P. Peshev, I. Konstanchuk, E. Ivanov, Hydriding of mechanically alloyed mixtures of magnesium with MnO2, Fe2O3 and NiO, Materials Research Bulletin, Vol 26, Issue 7, 1991, pp. 561-567.
- 11-C.Iwakura, Y. Fukumoto, M. Matsuoka, T. Kohno, K.Shinmou, Electrochemical characterization of hydrogen storage alloys modified with metal oxides, Journal of Alloys and Compounds, Vol 192, Issues 1–2, 1993, pp. 152-154.
- 12-A. P. Tsai, J. Q. Guo, E. Abe, H. Takakura, T. J. Sato, Alloys: A stable binary quasicrystal, Nature, Vol 408, 2000, pp. 537-538.
- 13-F.C Gennari, F.J Castro, G Urretavizcaya, Hydrogen desorption behavior from magnesium hydrides synthesized by reactive mechanical alloying, Journal of Alloys and Compounds, Vol321, Issue 1, 2001, pp. 46–53.
- 14-N. Cui, J.L. Luo, Effects of oxide additions on electrochemical hydriding and dehydriding behavior of Mg2Ni-type hydrogen storage alloy electrode in 6 M KOH solution, ElectrochimicaActa, Vol 44, Issue 5, 1998, pp. 711–720.

- 15-P Wang, , A.M Wang, B.Z Ding, Z.Q Hu, Mg–FeTi1.2 (amorphous) composite for hydrogen storage, Journal of Alloys and Compounds, Vol 334, Issues 1–2, 2002, pp. 243–248.
- 16-P Wang , A.M Wang, H.F Zhang, B.Z Ding, Z.Q Hu, Hydrogenation characteristics of Mg-TiO2 (rutile) composite, Journal of Alloys and Compounds, Vol 313, Issues 1–2, 2000, pp. 218–223.
- 17-Y.Q. Hu, H.F. Zhang, A.M. Wang, B.Z. Ding, Z.Q. Hu, Preparation and hydriding/dehydriding properties of mechanically milled Mg-30 wt% TiMn1.5 composite, Journal of Alloys and Compounds, Vol 354, Issues 1–2, 2003, pp. 296–302.
- 18-Y. Q. Hu, H. F. Zhang, C. Yan, L. Ye, B. Z. Ding, Z. Q. Hu, Hydrogenation mechanisms of Mg during reaction ball milling, Journal of Materials Science, Vol 39, Issue 4, 2004, pp 1455– 1457.
- 19-D.A. Small, G.R. MacKay, R.A. Dunlap, Hydriding reactions in ball-milled titanium, Journal of Alloys and Compounds, Vol 284, Issues 1–2, 1999, pp. 312–315.
- 20-M.A. Bab, L. Mendoza-Zélis, L.C.Damonte, Nanocrystalline-HfN produced by mechanical milling: Kinetic aspects, Acta-Materialia, Vol 49, Issue 20, 2001, pp. 4205–4213.
- 21-W. Oelerich, J. T. Klassen, R. Bormann, Metal oxides as catalysts for improved hydrogen sorption in nanocrystalline Mgbased materials, Journal of Alloys and Compounds, Vol 315, Issues 1–2, 2001, pp. 237–242.
- 22-A. Shahcheraghi, F. Dehghani, K. Raeissi, A. Saatchi, M. H. Enayati, Effects of TiO2 additives on electrochemical hydrogen storage properties of nanocrystaline/amorphous Mg2Ni intermetallic alloys, Vol 10, Number 1,IJMSE, 2013, pp. 1-9.
- 23-T.Schober, On the activation of FeTi for hydrogen storage, Journal of the Less Common Metals, Vol89, Issue 1, 1983, pp. 63-70.
- 24-J. M. Dubois, E. Belin-Ferre, Complex Metallic Alloys: Fundamentals and Applications, 2011 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA,Weinheim.
- 25-D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, J. W. Cahn, Metallic phase with long-range orientationalorder and no translational symmetry, Phys. Rev. Lett. Vol. 53, 1984, pp.1951-1954.
- 26-J.F. Fernández, F. Leardini, J. Bodega, C. Sánchez, J.-M. Joubert, F. Cuevas, E. Leroy, M. Baricco, M. Feuerbacher, Interaction of hydrogen with the β-Al3Mg2 complex metallic alloy: Experimental reliability of theoretical predictions, Journal of Alloys and Compounds, Vol 472, Issues 1–2, 2009, pp. 565–570.
- 27- J.C. Crivello, T. Nobuki, T. Kuji, Improvement of Mg–Al alloys for hydrogen storage applications, International Journal of Hydrogen Energy, Vol 34, Issue 4, 2009, pp. 1937–1943.
- 28- P. K. Mallick, Materials, Design and Manufacturing for Lightweight Vehicles, 1st ed., Woodhead, 2010.
- 29-N.Eisenreich, Armin Keßler, Andreas Koleczko, Volker Weiser, On the kinetics of AlH3 decomposition and the subsequent Al oxidation, International Journal of Hydrogen Energy, Vol 39, Issue 11, 2014, pp. 6286–6294.