

Effect of TiO_2 on Hydrogen Desorption Properties of Al_3Mg_2

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 TiO_2 on Hydrogen Desorption Properties of Al_3Mg_2 . Metallurgical Engineering 2020; 22 (4): 244-253 <http://dx.doi.org/10.22076/me.2020.104759.1236>

doi : <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 Al_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, Al_3Mg_2 powders were ball milled at different times under hydrogen atmosphere along with TiO_2 (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, Al_3Mg_2 , 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

بررسی اثر TiO_2 بر خواص دفع هیدروژن از Al_3Mg_2

نیما ناظری^۱، شهرام رایگان^۲، مهدی پورعبدلی^۳

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.

چکیده

مطالعات نشان داده‌اند که ترکیبات پایه منیزیم می‌توانند در ذخیره سازی هیدروژن در حالت جامد استفاده شوند. در این پژوهش ترکیب بین فلزی Al_3Mg_2 به روش ریخته‌گری 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 ۲/۴ درصد در اثر دفع هیدروژن از نمونه مذکور حاصل شد. این میزان کاهش در طی سه مرحله در محدوده دمایی ۱۵۰، ۲۲۰ و ۳۶۰ درجه سانتی‌گراد اتفاق افتاد. در مرحله بعدی Al_3Mg_2 حاصل از ریخته‌گری تحت اتمسفر هیدروژن و با حضور TiO_2 به عنوان کاتالیزور در زمان‌های مختلف آسیاکاری شد. نتایج حاصل از آزمایش گرماسنجی جرمی و پراش 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 تنوری است.

واژه‌های کلیدی: آلیاژهای فلزی پیچیده، Al_3Mg_2 ، هیدرید منیزیم، ذخیره سازی هیدروژن.

دریافت: ۱۳۹۷/۱۲/۱۴ | پذیرش: ۱۳۹۸/۱۱/۲۷

۱. مقدمه

نیکل و آلومینیوم می‌توان تغییر قابل توجهی در خواص ترمودینامیکی MgH_2 ایجاد کرد [۱۲]. به عنوان مثال Mg_2Ni 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 (معمولاً بیشتر از ۱ اتمسفر) و دمایی معمولاً بالاتر از دمای اتاق قرار می‌گیرد. این روش تلفیقی از سه عمل آماده سازی نمونه، فعالسازی و هیدروژن دهی در یک مرحله می‌باشد [۱۳].

بسیاری از محققان با افزودن ترکیباتی مانند $LiNi_5$ [۱۱]، Mg_2Ni [۱۴]، Fe_2O_3 ، MnO_2 ، NiO ، $FeTi_{1.2}$ [۱۵]، TiO_2 [۱۶]، $TiMn_{1.5}$ [۱۷]، $Ti_{37.5}V_{25}Cr_{37.5}$ [۲۰-۱۸] و یا با استفاده

هیدروژن دارای بیشترین دانسیته‌ی انرژی در واحد جرم نسبت به هر ماده شیمیایی دیگر است. انرژی شیمیایی بر واحد جرم هیدروژن 142 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 هیدروژن، ذخیره‌سازی آن در منیزیم است. دلیل این امر ظرفیت بالای ذخیره سازی در کنار قیمت پایین آن است. اما 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 در این مورد فلزات [۲، ۴]، غیر فلزات [۵] ترکیبات بین فلزی [۶-۹] و اکسیدهای فلزی هستند [۱۱، ۱۰]. محاسبات نظری اخیر نشان داده است که با افزودن عناصری از قبیل

1. Reactive Ball Milling process

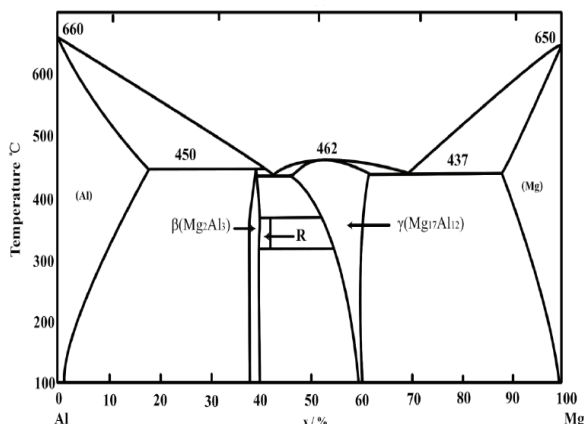
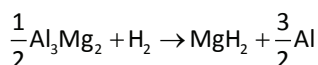
* نویسنده مسئول:
دکتر شهرام رایگان

نشانی: تهران، دانشگاه تهران، پردیس دانشکده های فنی، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد.
تلفن: ۰۹۸ ۶۱۱۱۴۰۹۹ (۳۱) +

پست الکترونیکی: Shraygan@ut.ac.ir

نیز بر روی بهبود خواص ذخیره سازی آلیاژهای منیزیم-آلومینیوم کار کردند و استفاده از Nb_2O_5 و آسیاکاری مکانیکی را پیشنهاد دادند.

(۱)



شکل ۱. دیاگرام فازی سیستم Mg-Al [۲۸].

هدف از این تحقیق بهبود خواص دفع هیدروژن از ترکیب Al_3Mg_2 به عنوان ترکیب بین فلزی به کمک کاتالیزور TiO_2 بود. بدین منظور ترکیب بین فلزی فوق از طریق ریخته‌گری تولید شد و سپس همراه با TiO_2 تحت اتمسفر در 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 Al_3Mg_2 ریخته‌گری شده نیز تحت شرایط مشابه اندازه گیری شد.

۲. مواد و روش تحقیق

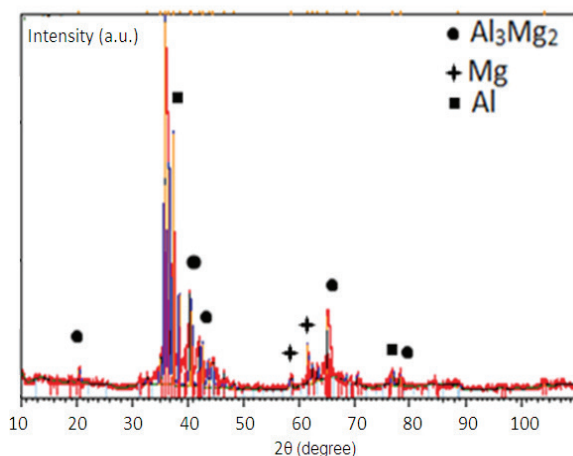
در این پژوهش از ترکیب ریخته‌گری شده Al_3Mg_2 استفاده شد. برای بدست آوردن نمونه ریخته‌گری Al_3Mg_2 ، ابتدا آلومینیوم (خلوص ۹۹/۹۲٪) ذوب شد و سپس در دمای ۷۵۰ درجه سانتی‌گراد منیزیم (خلوص ۹۹/۹۰٪) با نسبت استوکیومتری تحت اتمسفر کنترل شده به مذاب اضافه گردید. ذوب در کوره القایی با بوت‌های گرافیتی-سرامیکی صورت 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 SF_6 و ۵ درصد CO_2 روی مذاب دمیده شد. جهت تبدیل نمونه‌ی ریخته‌گری شده به پودرهایی با اندازه مناسب، ابتدا بخشی از نمونه توسط دستگاه تراش و سپس باقی نمونه که کوچکتر بود به کمک سوهان و سمباده براده برداری و ریز شد.

از روش RBM سعی در بهبود رفتار منیزیم در جذب هیدروژن داشته‌اند. گزارش شده است که اکسیدهای فلزات واسطه مانند Ti, V, Cr, Mn, Fe, 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]. الیچ 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 $TiO_2, V_2O_5, Cr_2O_3, Mn_2O_3, Fe_3O_4$ و CuO استفاده نمودند. در این بین بیشترین سرعت دفع هیدروژن در استفاده از V_2O_5 و TiO_2 گزارش گردید. وانگ و همکارانش [۱۶] نیز تاثیر TiO_2 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 TiO_2 را بر $MgNi_2$ بررسی کردند و نتایج مشابهی را گزارش نمودند. این طور به نظر می‌رسد که TiO_2 موجب جدا شدن مولکولهای هیدروژن از هم و ایجاد یک گذرگاه برای نفوذ سریع اتم‌های هیدروژن و در نهایت موجب افزایش ظرفیت ذخیره سازی می‌شود [۲۳].

امروزه ثابت شده است که می‌توان برای ذخیره سازی هیدروژن از آلیاژهای فلزی پیچیده (CMAS) 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 Mg-Al وجود دارد. معروفترین آنها سه فاز $\gamma-Al_{12}Mg_{17}$ ، در ۴۳ تا ۵۸/۳ درصد وزنی منیزیم در حدود دمای ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد، $\beta-Al_3Mg_2$ در ۳۶/۱ تا ۳۷/۸ درصد وزنی منیزیم در دمای محیط و فاز Rich در ۴۰ درصد وزنی منیزیم در محدوده دمایی ۳۰۰ تا ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد هستند. میزان تئوری ذخیره سازی هیدروژن در سه فاز $\gamma-Al_{12}Mg_{17}$ Rich و $\beta-Al_3Mg_2$ ، به ترتیب ۴/۴۴، ۳/۱۷ و ۳/۰۲ درصد وزنی است [۲۴].

فرناندز و همکارانش [۲۶] روی نحوه‌ی واکنش هیدروژن با $\beta-Al_3Mg_2$ تحقیقاتی انجام دادند. برای این کار فشار هیدروژن را تا ۴ اتمسفر و دما را تا ۳۸۵ درجه سانتی‌گراد بالا بردند و نمودار فشار-ترکیب-دما (PCT) این فرایند را بدست آوردند. واکنش ۱ نحوه‌ی ذخیره سازی هیدروژن را در $\beta-Al_3Mg_2$ نشان 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 [۲۷]

2. Complex Metallic Alloys
3. Pressure-Composition-Temperature
4. Cirvello et al.



شکل ۲. الگوی پراش اشعه ایکس پودر Al_3Mg_2 قبل از آسیا کاری.

شکل ۳ و ۴ به ترتیب الگوی پراش اشعه ایکس پودرهای Al_3Mg_2 و $Al_3Mg_2-2.5 \text{ wt. \% } TiO_2$ را پس از آسیاکاری به 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_2 دیده می‌شود. همانطوری که مشخص است، شدت پیک‌های مربوط به عنصر آلومینیوم زیاد ولی شدت پیک‌های مربوط به عنصر منیزیم بسیار کم است. به نظر می‌رسد علاوه بر آلومینیوم موجود در پودر Al_3Mg_2 ریخته‌گری شده اولیه، بخشی از این عنصر محصول واکنش شیمیایی بین Al_3Mg_2 و هیدروژن باشد. همچنین در دو نمونه ۳ و ۴ ساعت آسیا کاری شده، شدت پیک AlH_3 رو به افزایش است که احتمالاً ناشی از ترکیب شدن آلومینیوم موجود در Al_3Mg_2 اولیه با گاز هیدروژن است. علت تشکیل نشدن این ترکیب در نمونه ۱ ساعت آسیاکاری شده، احتمالاً کم بودن انرژی آسیاکاری برای تشکیل هیدرید آلومینیوم نسبت به زمان‌های زیادتر آسیاکاری است.

مطابق شکل ۴، در تمامی نمونه‌ها حضور TiO_2 به عنوان کاتالیزور موجب افزایش شدت پیک‌های مربوط به MgH_2 نسبت به نمونه‌های بدون کاتالیزور شده است. این امر احتمالاً نشان دهنده تاثیر TiO_2 بر بیشتر شدن واکنش جذب هیدروژن است. شدت پیک‌های مربوط به MgH_2 در نمونه آسیاکاری شده به مدت ۲ ساعت بیشتر از سایر نمونه‌ها و نشان دهنده مناسب بودن این ترکیب برای ذخیره سازی هیدروژن است. همانند نمونه‌های بدون TiO_2 و آسیاکاری شده به مدت ۳ و ۴ ساعت، شدت پیک‌های مربوط به AlH_3 زیادتر شده و نشان از افزایش مقدار این ترکیب در نمونه‌ها 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 Al_3Mg_2 را پس از آسیاکاری به مدت زمان‌های ۱، ۲، ۳ و ۴

در مرحله بعد این نمونه‌ها 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 نمونه‌ها استراحت داده می‌شد. نمونه‌ها جهت دانه بندی، الک شدند. در انتها پودرهای در محدوده ابعادی ۱۴۹-۱۲۵ میکرون به کمک الک جداسازی شده و برای آزمایش هیدروژن‌دهی انتخاب شدند.

برای بررسی جذب هیدروژن در نمونه، ۱۰ گرم از پودرهای بدست آمده از ریخته‌گری در محیط این گاز (خلوص ۹۹/۹۹٪) در زمان‌های 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 با سرعت ۲۵۰ دور بر دقیقه در آسیای گلوله‌ای پراورژی آسیا شدند. هم چنین برای بررسی اثر TiO_2 به عنوان کاتالیزور، ۲/۵ درصد وزنی از این ماده با نمونه‌ی حاصل از ریخته‌گری 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^6) مدل Philips X²Pert Pro با پرتو $Cu-K\alpha$ ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$)، با گام ۰/۰۲ 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 الکترونی مدل Cam Scan ۲۳۰۰ تحت ولتاژ شتاب دهنده ۱۵ keV استفاده شد. برای بررسی اندازه ذرات از روش laser particle size analyzer با دستگاه CILAS ۱۰۶۴ و نیز از روی تصاویر میکروسکوپ روبشی الکترونی و نرم افزار 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-1۷۵۰ 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. نتایج و بحث

مشخصه یابی

شکل ۲ الگوی پراش اشعه ایکس پودر Al_3Mg_2 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.

5. Jar Mill

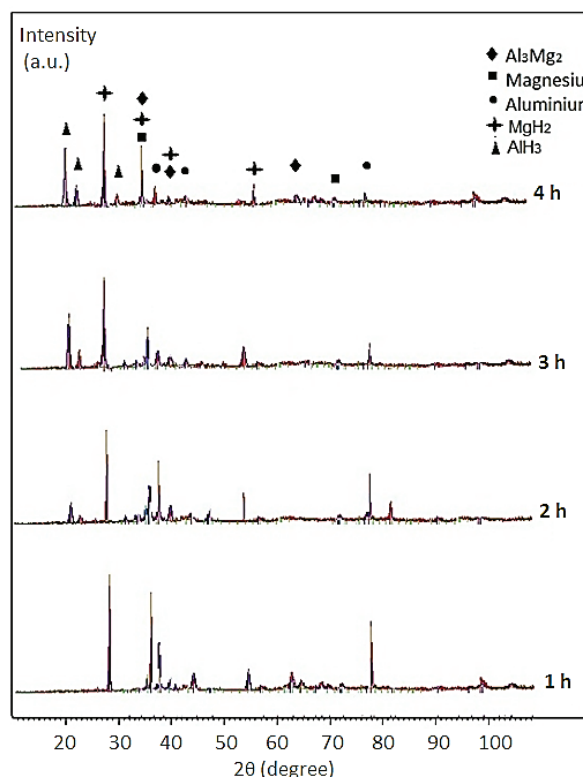
6. X-ray Diffraction

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 طولانی‌تر است.

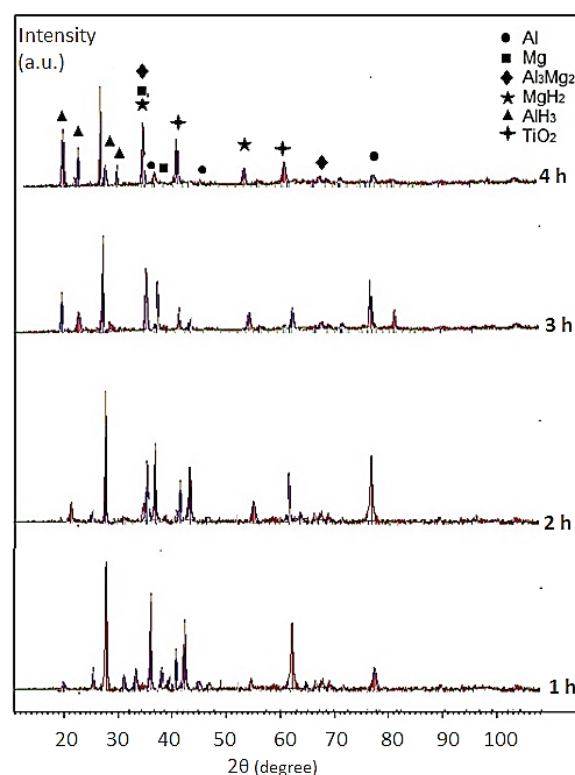
جدول ۱ اندازه ذرات پودرهای Al_3Mg_2 و $Al_3Mg_2-2.5$ wt. % TiO_2 را پس از آسیاکاری تحت اتمسفر هیدروژن در زمان‌های ۱، ۲ و ۴ ساعت نشان می‌دهد. مشخص است که با افزایش زمان آسیاکاری اندازه ذرات پودرها کمتر شده است و ذرات ریز سهم بیشتری از کل ذرات را به خود اختصاص داده‌اند. همانطور که مشاهده می‌شود، با افزایش زمان آسیاکاری اندازه پودرها کمتر شده است. کاهش اندازه ذرات در نمونه‌های حاوی TiO_2 بیش از نمونه‌های عاری از TiO_2 است. به احتمال زیاد وجود TiO_2 و سخت بودن آن موجب افزایش خردایش نمونه‌های حاوی این اکسید شده است.

خواص دفع هیدروژن پودرهای آسیاکاری شده Al_3Mg_2 و $Al_3Mg_2-2.5$ wt. % TiO_2

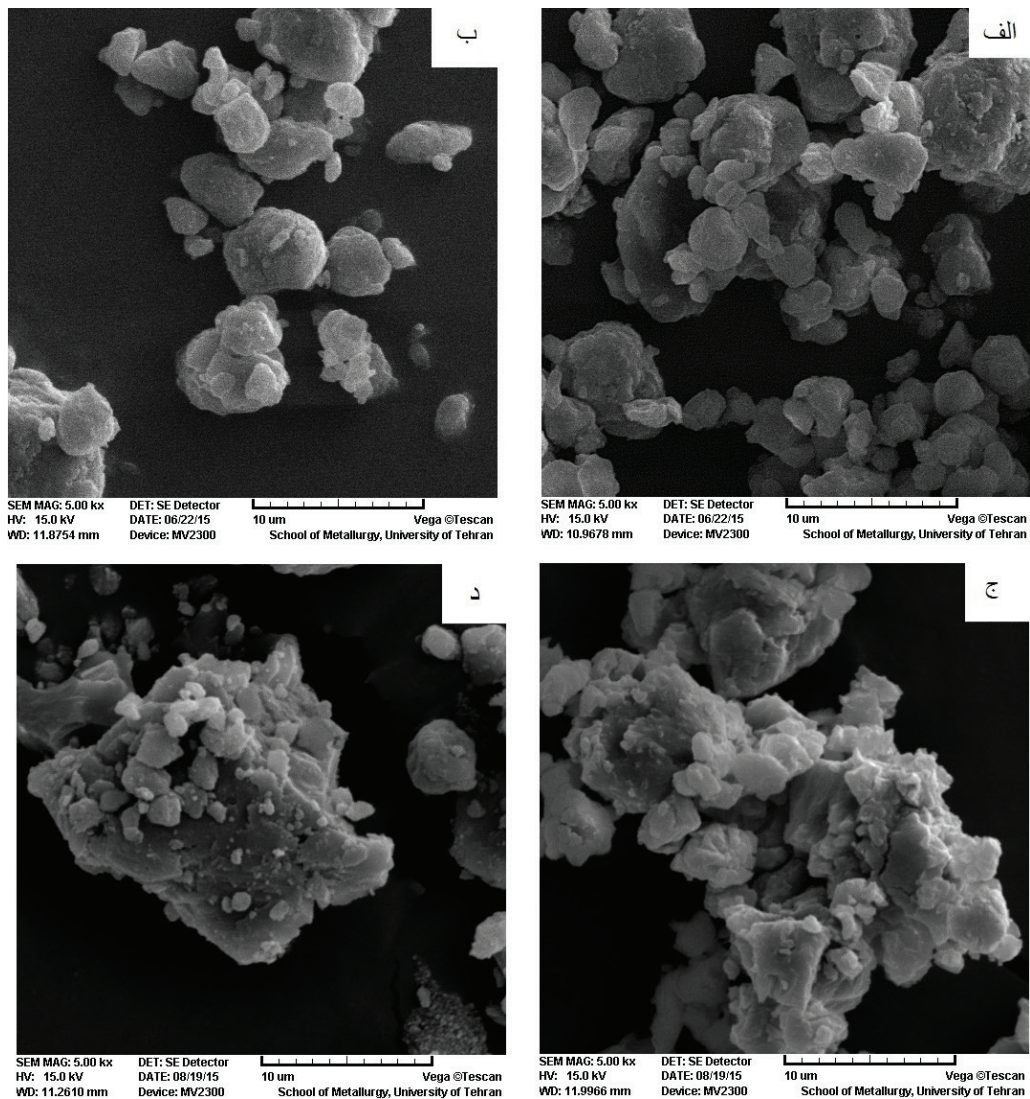
شکل‌های ۶ تا ۹ نتایج آزمون گرماسنجی جرمی نمونه‌های Al_3Mg_2 و $Al_3Mg_2-2.5$ wt. % TiO_2 را پس از آسیاکاری تحت اتمسفر هیدروژن در زمان‌های ۱، ۲، ۳ و ۴ ساعت نشان می‌دهد. همانطوری که دیده می‌شود، در نمونه‌های عاری از TiO_2 با افزایش دما جرم نمونه‌ها کم می‌شود که نشان دهنده‌ی آزاد شدن گاز هیدروژن از این نمونه‌ها است. میزان کاهش جرم در نمونه‌های Al_3Mg_2 آسیاکاری شده تا ۲ ساعت در ابتدا بیشتر شده و سپس میزان کاهش جرم، کمتر می‌شود. در نمونه Al_3Mg_2 ، ۲ ساعت آسیاکاری شده حدود ۲/۲ درصد وزنی کاهش وزن مشاهده می‌شود در حالی که در نمونه‌های Al_3Mg_2 ، ۳ و ۴ ساعت آسیاکاری شده کاهش جرم به ۱/۷ درصد وزنی می‌رسد. دو عامل می‌تواند در کاهش میزان دفع هیدروژن در این نمونه‌ها نقش داشته باشند که عبارتند از ایجاد آگلومره‌های بیشتر در نمونه‌های آسیاکاری شده در زمان‌های بیشتر و بوجود آمدن ترکیب AlH_3 با افزایش زمان آسیاکاری. دمای دفع هیدروژن از ترکیب AlH_3 بین ۳۰۰ تا ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد 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 پودرها شده است. در نمونه‌های $Al_3Mg_2-2.5$ wt. % TiO_2 میزان کاهش وزن در تمامی نمونه‌ها (به جز نمونه ۲ ساعت آسیاکاری شده) تقریباً یکسان است. بیشترین میزان کاهش وزن



شکل ۳. الگوی پراش اشعه ایکس پودر Al_3Mg_2 پس از آسیاکاری تحت اتمسفر هیدروژن به مدت‌های ۱، ۲، ۳ و ۴ ساعت.



شکل ۴. الگوی پراش اشعه ایکس پودر $Al_3Mg_2-2.5$ wt. % TiO_2 پس از آسیاکاری تحت اتمسفر هیدروژن به مدت‌های ۱، ۲، ۳ و ۴ ساعت.



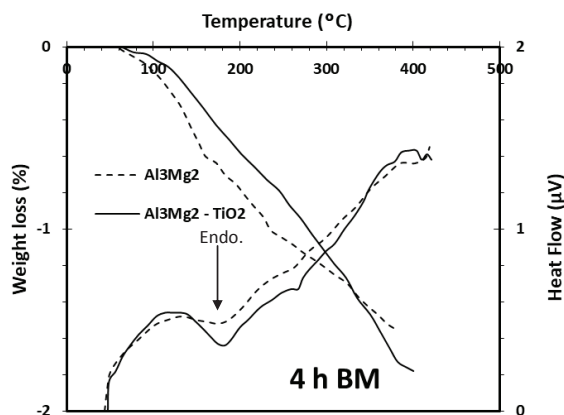
شکل ۵. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی Al_3Mg_2 پس از آسیاکاری تحت اتمسفر هیدروژن به مدت‌های الف) ۱ ساعت ب) ۲ ساعت ج) ۳ ساعت د) ۴ ساعت.

جدول ۱. اندازه دانه پودرهای Al_3Mg_2 و $Al_3Mg_2-2.5 \text{ wt. \% } TiO_2$ پس از آسیاکاری تحت اتمسفر هیدروژن در زمان مختلف

Particle Size	d10 (μm)		d50 (μm)		d90 (μm)		Mean Dia. (μm)	
	Al_3Mg_2	Al_3Mg_2/TiO_2	Al_3Mg_2	Al_3Mg_2/TiO_2	Al_3Mg_2	Al_3Mg_2/TiO_2	Al_3Mg_2	Al_3Mg_2/TiO_2
Milling time								
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

این امر نشان دهنده مناسب بودن این ترکیب جهت ذخیره سازی هیدروژن است.

در نمونه ۲ ساعت مشاهده می‌شود. این مقدار حدود ۲/۶ % بوده و به مقدار تئوری آن که حدود ۳ % است، نزدیک است.



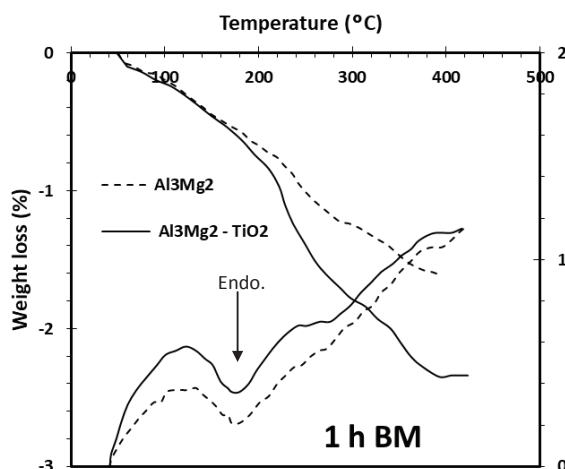
شکل ۹. نتایج آزمون TG/DSC پودرهای Al_3Mg_2 و $Al_3Mg_2-2.5 \text{ wt.} \% TiO_2$ پس از آسیا کاری تحت اتمسفر هیدروژن به مدت چهار ساعت.

مطابق شکل های ۶ تا ۹، در تمامی نمونه ها، سه مرحله دفع هیدروژن مشاهده می شود. با دقت در نتایج DSC در این شکل ها، می توان 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 می شود که نشان دهنده تغییر در سرعت دفع و احتمالاً تغییر در مکانیسم دفع هیدروژن است.

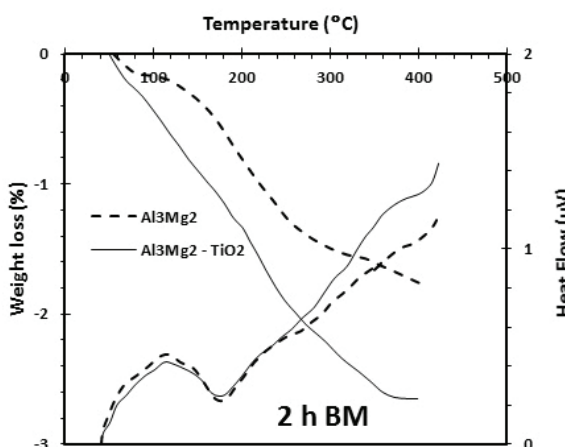
نتایج قابل استخراج از منحنی های TG/DSC موجود در شکل های ۶ تا ۹ در مورد درصد کاهش وزن نمونه های Al_3Mg_2 و $Al_3Mg_2-2.5 \text{ wt.} \% TiO_2$ که در شکل ۱۰ و شکل ۱۱ ارائه شده است، نشان می دهد که میزان دفع هیدروژن در دو مرحله اول نمونه Al_3Mg_2 ، همانند نمونه های $Al_3Mg_2-2.5 \text{ wt.} \% TiO_2$ ، در نمونه ۲ ساعت آسیا کاری شده بیشترین مقدار است و میزان کاهش دفع هیدروژن در مرحله سوم، با افزایش زمان آسیا کاری از ۱ تا ۴ ساعت بیشتر می شود. 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 نمونه های آسیا کاری شده در آزمایش گرماسنجی جرمی در هر مرحله از دفع هیدروژن را نشان می دهد. همانطور که دیده می شود در تمامی نمونه ها 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 آسیا کاری بوده در حالیکه در مرحله سوم روند دفع از نمونه ۱ ساعته تا ۴ ساعته افزایش یافته است.

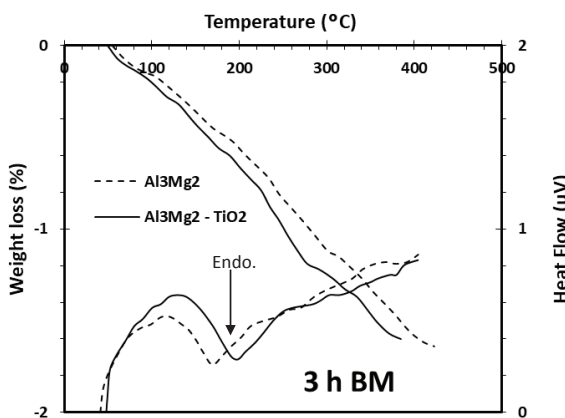
چنین به نظر می رسد که ابتدا در دماهای پایین، هیدروژن از لایه های سطحی و قسمت های نزدیک به سطح و همچنین ذرات ریز آزاد شده است. در مرحله ی بعدی هیدروژن موجود در ذرات آگلومره شده فرصت دفع پیدا کرده اند و از ترکیب خارج شده است. آزاد شدن هیدروژن در این مرحله همراه با



شکل ۶. نتایج آزمون TG/DSC پودرهای Al_3Mg_2 و $Al_3Mg_2-2.5 \text{ wt.} \% TiO_2$ پس از آسیا کاری تحت اتمسفر هیدروژن به مدت یک ساعت.

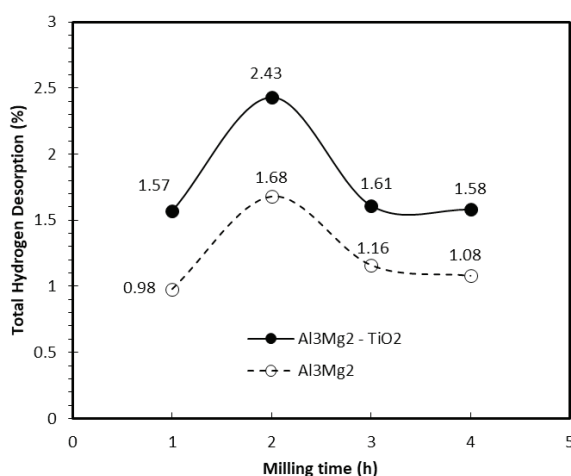


شکل ۷. نتایج آزمون TG/DSC پودرهای Al_3Mg_2 و $Al_3Mg_2-2.5 \text{ wt.} \% TiO_2$ پس از آسیا کاری تحت اتمسفر هیدروژن به مدت دو ساعت.



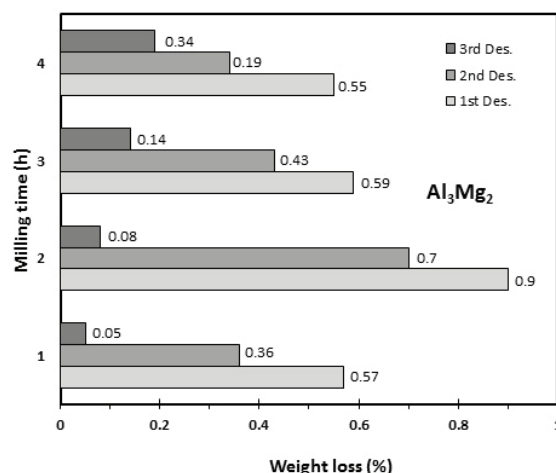
شکل ۸. نتایج آزمون TG/DSC پودرهای Al_3Mg_2 و $Al_3Mg_2-2.5 \text{ wt.} \% TiO_2$ پس از آسیا کاری تحت اتمسفر هیدروژن به مدت سه ساعت.

شکل ۱۲، میزان کل دفع هیدروژن را در کل نمونه‌ها نشان می‌دهد. طبق این شکل، نمونه‌های حاوی TiO_2 به طور کلی میزان هیدروژن بیشتری نسبت به نمونه‌های عاری از TiO_2 از خود نشان می‌دهند. 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 نمونه‌های حاوی TiO_2 و نمونه‌های عاری از TiO_2 برابر با $1/68$ و $2/43$ درصد وزنی است. این درحالی است که مقدار دفع هیدروژن از نمونه‌های آسیا کاری شده به میزان ۱، ۳ و ۴ ساعت تقریباً یکسان است.

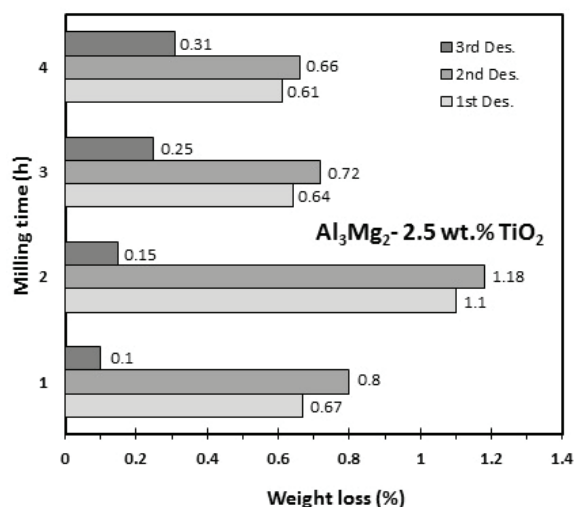


شکل ۱۲. میزان کل دفع هیدروژن از نمونه‌های $Al_3Mg_2-2.5$ و Al_3Mg_2 wt.% TiO_2 تهیه شده با آسیا کاری در زمان‌های مختلف تحت اتمسفر هیدروژن.

علت کم‌تر بودن میزان دفع در مرحله سوم نسبت به سایر مراحل، کم بودن ترکیب AlH_3 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 می‌شود. این امر احتمالاً 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 پودرها، کاهش میزان دفع دیده می‌شود. پدیده کاهش میزان دفع در مرحله اول و دوم مشهود است اما در مرحله آخر میزان دفع در ۳ ساعت بیشتر می‌شود که به علت وجود AlH_3 بیشتر در این نمونه است. افزایش میزان دفع در مرحله سوم از نمونه ۳ ساعت به ۴ ساعت آسیا کاری شده نیز مشاهده می‌شود که دلیل مشابه دارد. می‌توان مشاهده کرد که حضور TiO_2 موجب کاهش دمای دفع هیدروژن در تمامی نمونه‌ها شده است. با مقایسه این نمودارها مشاهده می‌شود که حضور TiO_2 موجب افزایش دفع هیدروژن در تمامی نمونه‌ها شده است که این امر



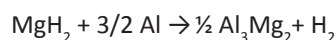
شکل ۱۰. میزان دفع هیدروژن در سه مرحله از نمونه Al_3Mg_2 تهیه شده با آسیا کاری در زمان‌های مختلف تحت اتمسفر هیدروژن.



شکل ۱۱. میزان دفع هیدروژن در سه مرحله از نمونه $Al_3Mg_2-2.5$ wt.% TiO_2 تهیه شده با آسیا کاری در زمان‌های مختلف تحت اتمسفر هیدروژن.

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

(۲)



مرحله نهایی، آزاد شدن هیدروژن از AlH_3 است. همانطور که در شکل ۲ الگوی پراش Al_3Mg_2 ریخته‌گری شده اولیه مشاهده شد، این ماده شامل مقداری آلومینیوم بوده که در مرحله هیدروژن‌دهی، احتمالاً این عنصر با هیدروژن ترکیب شده و AlH_3 بوجود آمده است. دمای آزاد شدن هیدروژن از AlH_3 در محدوده ۳۰۰ تا ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد گزارش شده است [۲۹]. بنابراین آخرین مرحله دفع هیدروژن احتمالاً مربوط به دفع از AlH_3 بوده است.

۴. نتیجه گیری

به منظور بررسی اثر زمان آسیاکاری و حضور کاتالیزور بر خواص دفع هیدروژن Al_3Mg_2 ، ابتدا Al_3Mg_2 حاصل از ریخته‌گری در زمان‌های مختلف تحت اتمسفر هیدروژن آسیاکاری و سپس هم‌پوشی با ثابت ماندن شرایط و حضور TiO_2 به عنوان کاتالیزور تکرار شد که نتایج مهم آن به شرح زیر می‌باشند:

(۱) پیک‌های مربوط به MgH_2 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 AlH_3 دیده شد اما شدت این پیک‌ها در ۱ ساعت و ۲ ساعت بسیار کم بود.

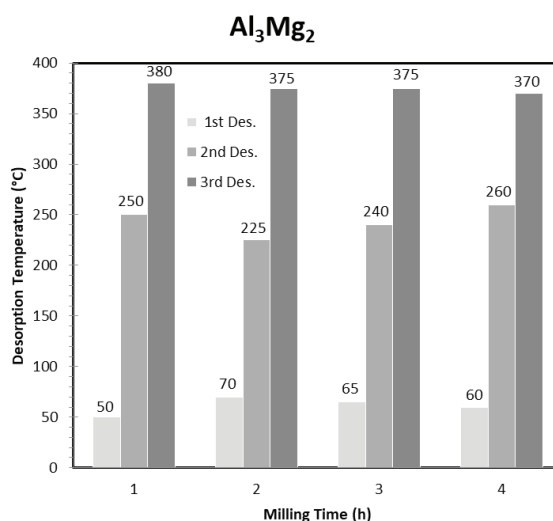
(۳) در نمونه‌های آسیاکاری شده تحت هیدروژن (با حضور TiO_2 و بدون حضور این ترکیب) سه مرحله دفع هیدروژن مشاهده شد. احتمالاً در دماهای پایین هیدروژن موجود در لایه‌های سطحی و همچنین ذرات ریز و در دمای بالاتر هیدروژن موجود در حجم پودرها آزاد می‌شود. در مرحله سوم نیز هیدروژن موجود در ترکیب AlH_3 آزاد شده است. (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 TiO_2 به عنوان کاتالیزور موجب افزایش میزان دفع هیدروژن و همچنین کاهش دمای دفع این عنصر در تمامی نمونه‌ها شد.

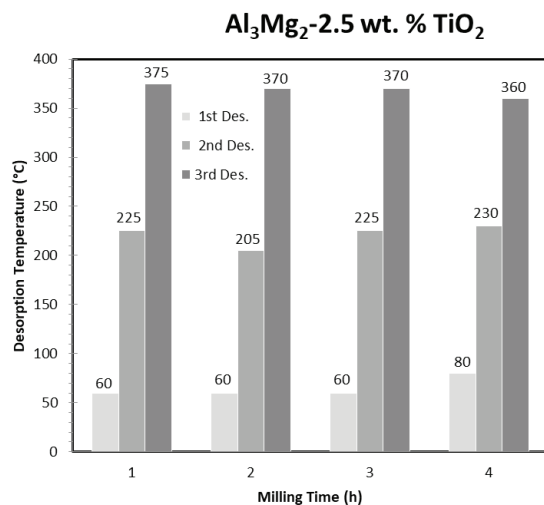
(۶) بهترین نمونه جهت ذخیره‌سازی هیدروژن، نمونه ۲ ساعت آسیاکاری شده تحت اتمسفر هیدروژن و با حضور ۲/۵ درصد وزنی TiO_2 به عنوان کاتالیزور بود. میزان کاهش وزن در این نمونه ۲/۶٪ وزنی بدست آمد که حدود ۸۷ درصد مقدار تئوری بود.

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

شکل ۱۳ و 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 سانتی‌گراد شروع شده است. جهت تعیین دقیق‌تر دماهایی که در آنها در نمودار تغییر شیب رخ داده است، نمودار مشتق تغییرات وزنی بر حسب دما (DTG) و نیز مشتق شار گرمایی بر حسب 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 Al_3Mg_2 تهیه شده با آسیاکاری در زمان‌های مختلف تحت اتمسفر هیدروژن.



شکل ۱۴. دمای دفع هیدروژن در سه مرحله از نمونه $Al_3Mg_2-2.5\text{ wt. \% }TiO_2$ تهیه شده با آسیاکاری در زمان‌های مختلف تحت اتمسفر هیدروژن.

References

- 1- 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-ξwt.%FeTi(Mn) and La₂Mg₁₇-ξwt.%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 MgZrFe_{1.4}Cr_{0.6} 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*, Vol 321, 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, *Electrochimica Acta*, Vol 44, Issue 5, 1998, pp. 711-720.
- 15-P Wang, A.M Wang, B.Z Ding, Z.Q Hu, Mg-FeTi_{1.2} (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% TiMn_{1.5} 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, T. Klassen, R. Bormann, Metal oxides as catalysts for improved hydrogen sorption in nanocrystalline Mg-based 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 nanocrystalline/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*, Vol 89, 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 orientational order 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 Kefßler, 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.