

هیدروژناسیون ترکیب Mg-Ni آسیاب شده

سهیلا سهرابی^۱، عبدالله ایران خواه^{۲*}

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه کاشان، کاشان، ایران

Sohrabi@grad.kashanu.ac.ir

^۲ استادیار گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه کاشان، کاشان، ایران

Frankhah@kashanu.ac.ir

دریافت مقاله: ۹۱/۱۰/۲۳ اصلاح مقاله: ۹۲/۶/۸

پذیرش مقاله: ۹۲/۶/۳۰

چکیده: هیدرید منیزیم (MgH_2) از جمله مواد ذخیره ساز هیدروژن به صورت جامد است که در سال‌های اخیر به دلایلی از جمله ظرفیت ذخیره زیاد، بسیار به آن توجه شده است. هدف از این مقاله، بررسی عملکرد جذب در ترکیب منیزیم با بهبوددهنده نیکل در دمای ۴۷۳K و فشارهای ۲/۰ و ۳/۵Mpa است. برای ایجاد فعالیت بیشتر و کمک به جذب بیشتر ترکیب مذکور، از یک دستگاه آسیاب گلوله‌ای ماهواره‌ای استفاده شد. همچنین برای بررسی میزان جذب در ترکیب، روش حجمی انتخاب گردید و بدین سبب دستگاه سیورت طراحی و ساخته شد. آنالیز XRD نیز برای تعیین فازهای ایجاد شده قبل و بعد از جذب هیدروژن انجام شد. از تصاویر SEM نیز برای بررسی ریخت‌شناسی و توزیع اندازه ذرات استفاده شد. با افزایش فشار در هر دو ترکیب منیزیم و منیزیم-نیکل به دلیل نفوذ بیشتر هیدروژن در عمق فلز، افزایش میزان جذب دیده شد. بهبوددهنده نیکل با کمک به خردایش بیشتر در مدت آسیاب کاری و تجزیه مولکول‌های هیدروژن، منجر به جذب بیشتر هیدروژن توسط فلز منیزیم شد. ترکیب منیزیم و ۱۰٪ وزنی نیکل، میزان جذب ۲/۰۴٪ و ۳/۵۱٪ وزنی هیدروژن را به ترتیب در فشارهای ۲/۰ و ۳/۵Mpa نشان داد.

واژه‌های کلیدی: ذخیره هیدروژن، هیدرید منیزیم، بهبوددهنده، آسیاب گلوله‌ای، روش حجمی، سیورت.

۱. مقدمه

با توجه به مطالعات انجام شده، بهبود میزان جذب هیدروژن توسط منیزیم با به کارگیری آسیاب گلوله‌ای در اتمسفر آرگون و بهبوددهنده نیکل در دمای ۴۷۳K و فشارهای ۲،۰ و ۳،۵Mpa بررسی شد. در این باره، دستگاه سیورت^۲ برای بررسی میزان جذب در ترکیب، ساخته شد.

۲. روش انجام آزمایش

مواد اولیه مورد استفاده در این آزمایش عبارت‌اند از: پودر منیزیم (مرک آلمان، Cat. No. ۸۱۸۵۰۶، اندازه ذرات ۰،۱mm <، خلوص ۹۹،۷٪) و پودر نیکل (کانادایی، اندازه ذرات ۱۰μm <، خلوص ۹۹٪). شایان ذکر است که در کارهای مشابه، از هیدرید منیزیم استفاده شده است؛ زیرا هیدروژناسیون و دهیدروژناسیون منیزیم، منجر به فعال‌سازی منیزیم می‌شود؛ اما در این مقاله، میزان جذب فلز منیزیم در دور اول، مطالعه می‌شود.

دستگاه آسیاب گلوله‌ای استفاده شده از نوع ماهواره‌ای و ساخت ایران با سرعت چرخش ۴۰۰-۰rpm است که دو محفظه با حجم‌های ۳۰۰cc دارد. شرایط و مشخصات دستگاه‌ها و نمونه به کاررفته در این آزمایش در جدول (۱) ارائه شده است.

جدول (۱): مشخصات دستگاه‌های به کاررفته

نام دستگاه	مشخصات مورد استفاده
سیورت	دما ۴۷۳K فشار ۲،۰ و ۳،۵Mpa اتمسفر آرگون
آسیاب گلوله‌ای	۵۰ ساعت آسیاب‌کاری اتمسفر آرگون قطر گلوله‌ها ۵، ۸ و ۱۰mm حجم محفظه ۳۰۰cc سرعت چرخش ۲۵۰rpm نسبت وزنی گلوله به پودر ۲۰:۱

پودر منیزیم به همراه ۱۰٪ وزنی پودر نیکل داخل محفظه آسیاب به حجم ۳۰۰cc به همراه گلوله‌هایی از جنس استیل زنگ‌نزن و نسبت وزنی گلوله به پودر ۲۰:۱ ریخته شد. همه این مراحل در داخل گلاباکس^۳ انجام شد تا از اکسیداسیون منیزیم تا حد امکان ممانعت شود. داخل گلاباکس نیز چندین مرتبه با گاز آرگون پر و توسط پمپ خلأ تخلیه شد. سپس آسیاب‌کاری به مدت ۵۰ ساعت تحت اتمسفر آرگون انجام گرفت.

برای تعیین میزان جذب نمونه‌های آسیاب شده، از روش حجمی استفاده شد. برای این کار، دستگاه سیورت در آزمایشگاه هیدروژن و پیل سوختی دانشگاه کاشان، طراحی و ساخته شد. نمایی از آن در شکل (۱) نشان داده شده است.

برای انجام آزمایش جذب، ابتدا دستگاه سیورت توسط پمپ خلأ

یکی از فراوان‌ترین عناصر موجود بر روی کره زمین هیدروژن است. به تازگی تولید انرژی از هیدروژن به عنوان یکی از جایگزین‌های مطرح و عمده سوخت‌های فسیلی بسیار درخور توجه قرار گرفته است. استفاده وسیع از هیدروژن به عنوان حامل انرژی در بخش حمل و نقل وابسته به روش‌های موفقیت‌آمیز برای فرایندهای تولید و ذخیره هیدروژن است. هیدروژن می‌تواند به صورت گاز فشرده، مایع تبریدی و یا ترکیبات فیزیکی و شیمیایی جامد در موادی مانند هیدریدهای فلزی و ترکیبی و مواد کربنی ذخیره شود. هرکدام از این انتخاب‌ها واجد شرایط خاصی برای ذخیره هیدروژن است. بررسی هیدریدهای فلزی و آلیاژهای فلزی به ذخیره‌سازی حالت جامد هیدروژن منتهی شد [۱]. در این میان، منیزیم، هشتمین عنصر فراوان موجود در سطح زمین، از عناصر سبکی به شمار می‌آید که با توجه به وزن کم، قادر به جذب درصد فراوانی از هیدروژن است و به عنوان ذخیره‌ساز هیدروژن به آن توجه بسیار شده است؛ اما با معایب از جمله سرعت کم واکنش جذب و دفع هیدروژن و همچنین دمای دفع زیاد همراه است [۲].

از این رو، برای بهبود سرعت جذب هیدروژن در منیزیم، یک روش این است که مسیر نفوذ گاز در داخل جامد کوتاه‌تر گردد. برای این منظور می‌توان از آسیاب‌کاری با آسیاب گلوله‌ای^۱ استفاده کرد [۳ و ۴]. در این روش، هیدروژن داخل آسیاب گلوله‌ای تزریق می‌شود و لایه هیدرید شکل گرفته مانع جذب بیشتر هیدروژن توسط فلز نمی‌شود. روش دیگر، استفاده از بهبوددهنده‌های مختلف به عنوان کاتالیست است که در طی فرایند آسیاب‌کاری اضافه می‌شود و می‌تواند سرعت جذب هیدروژن را افزایش دهد [۵].

کاتالیست‌های مختلفی برای بهبود سرعت واکنش منیزیم و هیدروژن مورد مطالعه قرار گرفته‌اند که از جمله آن‌ها نیکل است [۵-۱۶]. تأثیر کاتالیستی نیکل بر روی جذب هیدروژن در ترکیب MgH₂-SiC بررسی و مشخص شده است که ظرفیت جذب هیدروژن با افزودن نیکل، به میزان ۰،۶٪ وزنی افزایش و سرعت جذب نیز بهبود یافته است [۱۶].

اثر کاتالیستی پودر نانونیکل تهیه شده به روش رسوب بخار شیمیایی بر روی جذب هیدروژن در MgH₂ نشان داد که در نمونه همراه با کاتالیست نانونیکل تقریباً دو برابر هیدروژن بیشتری در زمان یکسان جذب می‌شود [۱۷].

اثر کاتالیستی نیکل به همراه اکسید نیوبیوم (Nb₂O₅) بر روی رفتار دفع هیدروژن از هیدرید منیزیم نیز مطالعه شده و نتایج نشان داده است که سرعت و ظرفیت دفع با حضور کاتالیستی نیکل افزایش یافته است [۱۸ و ۱۹].

2. Sievert
3. Glove Box

1. Ball Mill

لایه هیدرید شکل می‌گیرد، مقاومتی را در مسیر نفوذ هیدروژن برای رسیدن به فلز ایجاد می‌کند و هیدروژن به سختی عبور می‌کند؛ در نتیجه، تشکیل هیدرید منیزیم نیز با مشکل مواجه می‌شود. ذکر این نکته ضروری است که در موارد مشابه ذخیره‌سازی هیدروژن، افزایش می‌یابد؛ ولی در صورت استفاده از دستگاه سیورت، باید ابتدا آسیاب‌کاری و سپس تزریق هیدروژن داخل سیورت انجام شود. شکل‌گیری هیدرید فلزی شامل مراحل به‌ترتیب زیر است [۱۶]:

- تجزیه مولکول هیدروژن به اتم هیدروژن؛
- نفوذ سطحی اتم‌های هیدروژن؛
- نفوذ اتم‌های هیدروژن در میان فلز؛
- هسته‌زایی (جوانه‌زنی) فاز هیدرید؛
- رشد فاز هیدرید.

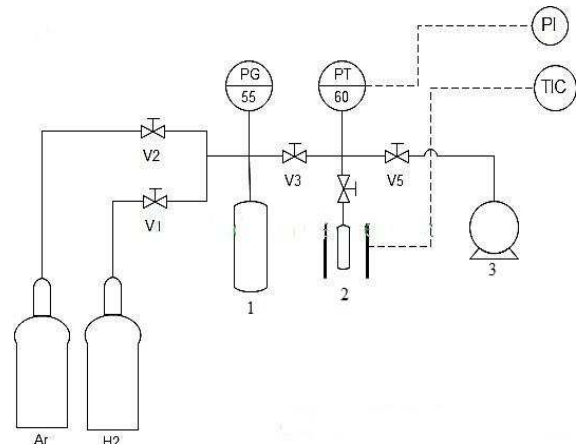
نیکل نقش کاتالیستی به‌صورت تسریع در تجزیه مولکول‌های هیدروژن به اتم‌های هیدروژن را ایفا می‌کند [۱۶ و ۱۹]. همچنین با قرارگرفتن بر روی سطح ذرات منیزیم از اکسیداسیون فلز منیزیم ممانعت می‌کند؛ بدین ترتیب، سطح فلز منیزیم را برای اتم‌های هیدروژن مهیا می‌کند و جذب را افزایش می‌دهد. فصل مشترک بین منیزیم و نیکل نیز به‌عنوان یک مکان جوانه‌زنی فعال برای فلز منیزیم عمل می‌کند و موجب کاهش سد انرژی فعال‌سازی می‌شود [۹].

سختی نیکل از سختی منیزیم بیشتر است و از این طریق می‌تواند به خردایش بیشتر ذرات منیزیم در مدت آسیاب‌کاری کمک کند (سختی برنیل نیکل ۷۰۰ Mpa و سختی برنیل منیزیم ۲۶۰ Mpa، سختی موس نیکل ۴ و سختی موس منیزیم ۲٫۵ گزارش شده است [۲۱ و ۲۲]). آسیاب‌کاری مکانیکی نیز می‌تواند هسته‌زایی را توسط ایجاد حفرات بیشتر روی سطح و داخل فلز تسهیل کند و مسیر نفوذ اتم هیدروژن را کاهش دهد [۲۳].

تخلیه و سپس چندین مرتبه با گاز آرگون پر و خالی شد تا از وجودناشتن اکسیژن اطمینان حاصل شود. گاززدایی در دمای ۵۷۳K به مدت ۳ تا ۲ ساعت انجام گرفت، سپس گاز هیدروژن تریق و با استفاده از کاهش فشار و معادله ۱ [۲۰]، میزان جذب سنجیده شد.

$$P_1 V_1 / RT = PV_1 / RT + PV_2 / RT + n_s \quad (1)$$

در این معادله، اندیس ۱ مربوط به محفظه کالیبره دستگاه سیورت، اندیس ۲ مربوط به محفظه نمونه دستگاه سیورت، P فشار ثابت نهایی، V حجم محفظه، T دمای مطلق و n_s میزان جذب هیدروژن است.

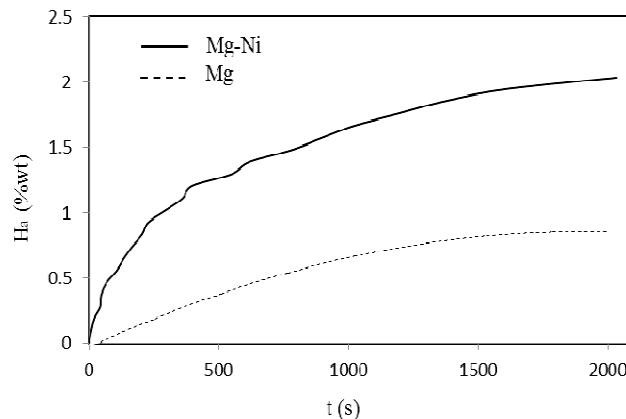


شکل (۱): نمایی از دستگاه (سیورت) ساخته‌شده برای آزمایش جذب
۱. محفظه کالیبره ۲. محفظه نمونه ۳. پمپ خلأ

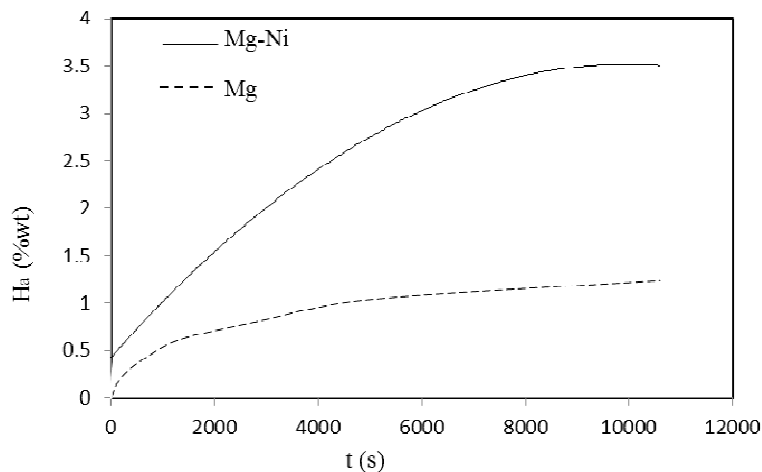
۳. نتایج آزمایش

۱.۳. بررسی میزان جذب

شکل (۲) جذب هیدروژن در ترکیب منیزیم-نیکل را در مقایسه با منیزیم خالص در فشار ۲٫۰ Mpa نشان می‌دهد. مقدار جذب هیدروژن در ترکیب منیزیم-نیکل در فشار ۳٫۵ Mpa نیز بررسی و با منیزیم خالص در همین فشار مقایسه شد. نتایج این بررسی در شکل (۳) نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل‌های (۲) و (۳) مشخص است، ابتدا میزان جذب با سرعت بیشتری انجام می‌شود؛ ولی به مرور زمان که



شکل (۲): نمودار جذب هیدروژن توسط ترکیب Mg و Mg+10wt Ni در فشار ۲٫۰ Mpa



شکل (۳): نمودار جذب هیدروژن توسط ترکیب Mg و Mg+10%wt Ni در فشار ۳,۵Mpa

با افزایش فشار، نفوذ اتم‌های هیدروژن داخل فلز بیشتر می‌شود و در عمق بیشتری از فلز نفوذ می‌کند؛ در نتیجه میزان جذب را افزایش می‌دهد.

۲.۳. بررسی فازهای ایجاد شده

شکل (۴) نمودار XRD پودر منیزیم اولیه را نشان می‌دهد که در آن به مقدار بسیار کمی هیدروکسید منیزیم نیز دیده می‌شود. دلیل آن شاید وجود مقداری رطوبت در محفظه گلاوباکس باشد.

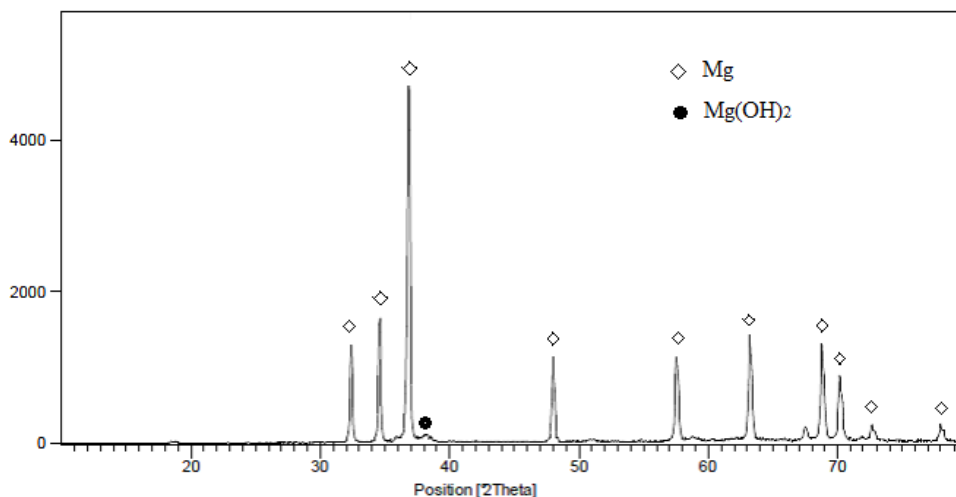
شکل (۵) نمودار XRD نمونه را بعد از جذب هیدروژن نشان می‌دهد. فازهای موجود منیزیم، هیدرید منیزیم، آلیاژ منیزیم- نیکل و مقداری اکسید منیزیم است.

همان‌طور که از مقایسه نمودارهای شکل (۲) مشخص است، ترکیب منیزیم و نیکل مقدار ۲/۰۴٪ وزنی هیدروژن جذب می‌کند؛ در حالی که مقدار جذب هیدروژن در نمونه منیزیم خالص در مدت زمان مشابه ۰/۸۴٪ وزنی است.

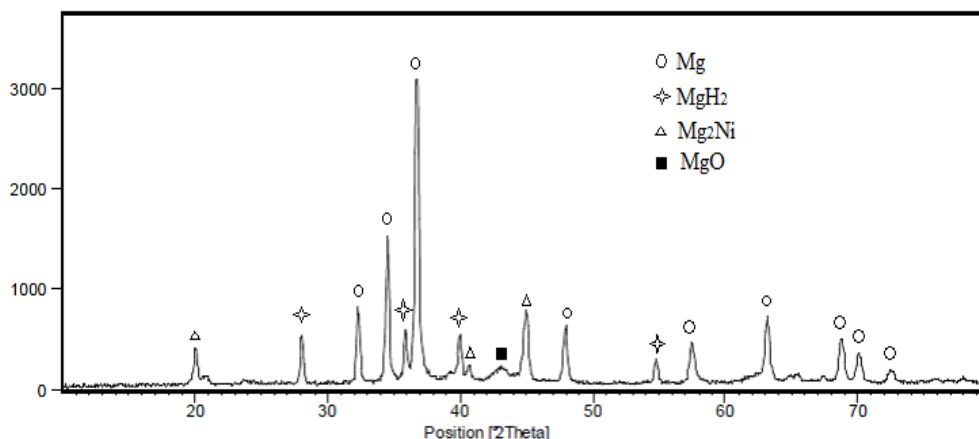
نیکل، ظرفیت جذب هیدروژن در منیزیم را بیش از دو برابر افزایش داده است.

از شکل (۳) مشخص است که منیزیم خالص ۱/۲۴٪ وزنی هیدروژن و ترکیب منیزیم و نیکل مقدار ۳/۵۱٪ وزنی هیدروژن را در فشار ۳,۵Mpa جذب می‌کند.

با توجه به شکل‌های (۲) و (۳) می‌توان فهمید که با افزایش فشار، مقدار جذب هیدروژن نیز افزایش یافته است.



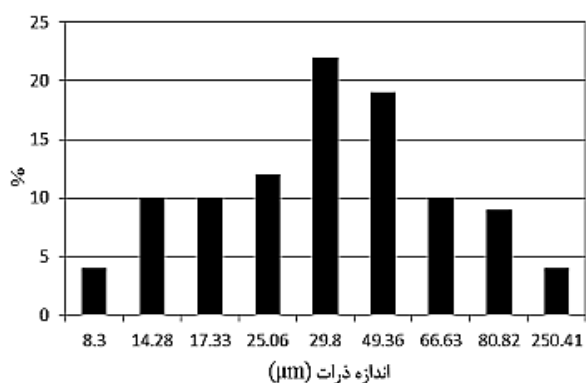
شکل (۴): نمودار XRD پودر منیزیم اولیه



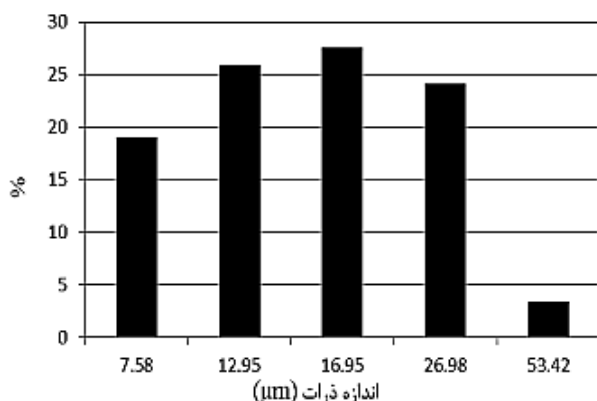
شکل (۵): نمودار XRD ترکیب منیزیم- نیکل بعد از جذب هیدروژن

توزیع اندازه ذرات به دست آمده توسط نرم افزار دیجیمایزر^۱ نیز این ادعا را اثبات کرد (شکل ۷).

پودر منیزیم آسیاب شده دارای گستره وسیع تری از اندازه ذرات است؛ در حالی که پودر منیزیم- نیکل همگن تر شده است.



(الف)



(ب)

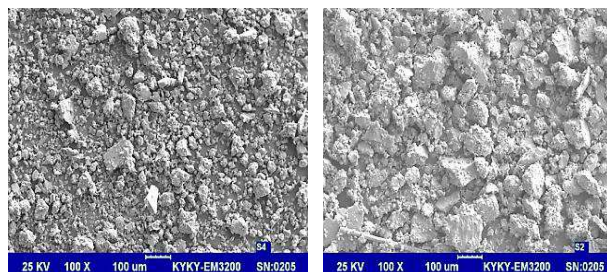
شکل (۷): توزیع اندازه ذرات (الف) منیزیم، (ب) منیزیم- نیکل

فعالیت منیزیم طی آسیاب کاری افزایش می یابد؛ در نتیجه، آماده واکنش با نیکل و هیدروژن می شود. واکنش منیزیم با نیکل و همچنین واکنش منیزیم با اکسیژن خیلی راحت تر از واکنش منیزیم با اتم هیدروژن انجام می شود (انرژی لازم برای تفکیک مولکول هیدروژن به اتم آن 436 kJ.mol^{-1} است)؛ در نتیجه، فازهای اکسید منیزیم و آلیاژ نیکل منیزیم نیز دیده می شود.

فاز تشکیل شده Mg_2Ni می تواند به عنوان جاذب هیدروژن نیز عمل و فاز Mg_2NiH_4 را تولید کند. در این آزمایش، طبق شکل (۵)، فاز Mg_2NiH_4 تشکیل نمی شود یا مقدار تشکیل شده آن کم است و آنالیز XRD آن را تشخیص نمی دهد.

۳.۳. ریخت شناسی و توزیع اندازه ذرات

شکل (۶-الف)، تصویر SEM (مدل EM-3200 ساخت شرکت KYKY چین) پودر منیزیم و شکل (۶-ب)، تصویر SEM پودر منیزیم- نیکل آسیاب شده به مدت ۵۰ ساعت را نشان می دهد. همان طور که از تصاویر SEM مشخص است، افزودن بهبوددهنده نیکل در مدت آسیاب کاری به خردایش بیشتر ذرات کمک کرده است.



(ب)

(الف)

شکل (۶): تصاویر SEM (الف) پودر منیزیم، (ب) پودر منیزیم- نیکل

افزایش فعالیت جاذب و ایجاد حفرات بیشتر در سطح و داخل فلز و بهبوددهنده نیز با ممانعت از اکسیداسیون بیشتر سطح فلز و نقش کاتالیستی که در تبدیل مولکول هیدروژن به اتم هیدروژن ایفا می‌کند، به جذب بیشتر هیدروژن توسط فلز منیزیم کمک می‌کنند.

سپاسگزاری

این تحقیق با حمایت دفتر هیدروژن و پیل سوختی سازمان انرژی‌های نو ایران انجام شده است. بدین وسیله از همکاران این دفتر تشکر و قدردانی می‌شود.

۴. نتیجه گیری

مقاله حاضر تلاشی برای بهبود جذب هیدروژن توسط منیزیم بود. براساس آن، میزان جذب ۲/۰۴٪ وزنی توسط ۵۰ ساعت آسیاب کاری در فشار ۲/۰ Mpa و ۳/۵۱٪ وزنی در فشار ۳/۵ Mpa برای ترکیب منیزیم و نیکل به دست آمد؛ در صورتی که نمونه منیزیم خالص مقدار ۰/۸۴٪ و ۱/۲۴٪ وزنی هیدروژن را در فشارهای ۲/۰ و ۳/۵ Mpa جذب کرد. براین اساس نیکل، مقدار جذب هیدروژن را بیش از دو برابر افزایش داده است. با افزایش فشار، میزان جذب در هر دو نمونه منیزیم خالص و ترکیب منیزیم-نیکل افزایش یافت. آسیاب کاری با

مراجع

- [1] Maurizio, P., Rinaldo, P., *Recent advances in hydride chemistry*, pp. 531-556, 2001.
- [2] Julien, L., Jacques, H., "A new approach to the processing of metal hydrides", *J of Alloys and Compds*, Vol. 509, pp. L18-L22, 2011.
- [3] Marek, P., Jerzy, B., Tomasz, P., "The effect of milling conditions on microstructure and hydrogen absorption/desorption properties of magnesium hydride without and with Cr₂O₃ nanoparticles", *Int J of Hydrogen Energy*, Vol. 33, pp. 1859-67, 2008.
- [4] Uesugi, H., Sugiyama, T., Nii, H., Ito, T., Nakatsugawa, I., "Industrial production of MgH₂ and its application", *J of Alloys and Compds*, Vol. 509, pp. 650-653, 2011.
- [5] Fuster, V., Urretavizcaya, G., Castro, F.J., "Characterization of MgH₂ formation by low-energy ball-milling of Mg and Mg+C(graphite) mixtures under H₂ atmosphere", *J of Alloys and Compds*, Vol. 481, pp. 673-680, 2009.
- [6] Castro, F.J., Fuster, V., Urretavizcaya, G., "Hydrogen sorption properties of a MgH₂-10%wt graphite mixture", *J of Alloys and Compds*, Vol. 509, pp. s595-s598, 2011.
- [7] Hanada, N., Ichikawa, T., Fujii, H., "Hydrogen absorption kinetics of the catalyzed MgH₂ by niobium oxide", *J of Alloys and Compds*, Vol. 446-447, pp. 67-71, 2007.
- [8] Barkhordarian, G., Klassen, T., Bormann, R., "Fast hydrogen sorption kinetics of nanocrystalline Mg using Nb₂O₅", *Scripta Materialia*, Vol. 49, pp. 213-217, 2003.
- [9] Song, M.Y., Kwon, S.N., Park, H.R., Mumm, D.R., "Effect of fine Cr₂O₃ addition on Mg hydrogen-storage performance", *J of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 17, pp. 167-169, 2011.
- [10] Song, M.Y., Kwon, S.N., Bobet, J.L., Park, H.R., "Enhancement of hydrogen-storage properties of Mg by reactive mechanical grinding with oxide, metallic element(s), and hydride-forming element", *Ceramics International*, Vol. 37, pp. 897-902, 2011.
- [11] Polanski, M., Bystrzcki, J., "Comparative studies of the influence of different nano-sized metal oxides on the hydrogen sorption properties of magnesium hydride", *J of Alloys and Compds*, Vol. 486, pp. 697-701, 2009.
- [12] Veron, M.G., Troiani, H., Gennari, F.C., "Synergetic effect of Co and carbon nanotubes on MgH₂ sorption properties", *Carbon*, Vol. 49, pp. 2413-2423, 2004.
- [13] Song, M.Y., Kwon, S.N., Park, H.R., Hong, S.H., "Improvement in the hydrogen storage properties of Mg by mechanical grinding with Ni, Fe and V under H₂ atmosphere", *Int J of Hydrogen Energy*, Vol. 36, pp. 13587-13594, 2011.
- [14] Jin, S.A., Shim, J.H., Cho, Y.W., Yi, K.W., "Dehydrogenation and hydrogenation characteristics of MgH₂ with transition metal fluorides", *J of Power Sources*, Vol. 172, pp. 859-862, 2007.
- [15] Mao, J., Guo, Z., Yu, X., Liu, H., Wu, Z., Ni, J., "Enhanced hydrogen sorption properties of Ni and Co-catalyzed MgH₂", *Int J of Hydrogen Energy*, Vol. 35, pp. 4569-4575, 2010.
- [16] Ranjbar, A., Guo, Z.P., Yu, X.B., Attard, D., Calka, A., Liu, H.K., "Effect of SiC nanoparticles with and without Ni on the hydrogen storage properties of MgH₂", *Int J of Hydrogen Energy*, Vol. 34, pp. 7263-68, 2009.
- [17] Wronski, Z.S., Carpenter, G.J.C., Czujko, T., Varin, R.A., "A new nanonickel catalyst for hydrogen storage in solid-state magnesium hydrides", *Int J of Hydrogen Energy*, Vol. 36, pp. 1159-66, 2011.
- [18] Hanada, N., Ichikawa, T., Fujii, H., "Catalytic effect of Ni nanoparticle and Nb oxide on H-desorption properties in MgH₂ prepared by ball milling", *J of Alloys and Compounds*, Vol. 404-406, pp. 716-79, 2005.
- [19] Simchi, H., Kafrou, A., Simchi, A., "Synergetic effect of Ni and Nb₂O₅ on dehydrogenation properties of nanostructured MgH₂ synthesized by high-energy mechanical alloying", *Int J of Hydrogen Energy*, Vol. 34, pp. 7724-7730, 2009.
- [20] Checchetto, R., Trettel, G., Miotello, A., "Sievert-type apparatus for the study of hydrogen storage in solids", *Measurement Science and Technology*, Vol. 15, pp. 127-130, 2004.
- [21] www.wikipg.com
- [22] www.wikipedia.org
- [23] Xiu-Li, W., Jiang-Ping, T., Pei-Long, Z., Xin-Bing, Z., "Hydrogen storage properties of ball-milled Mg-based composite with PdCl₂ additive", *J of Zhejiang University Science*, Vol. 8, pp. 1510-1513, 2007.