

اثر آسیاکاری مکانیکی و عملیات حرارتی بر ساختار مخلوط پودری
 $38 \text{ wt}\% \text{ TiO}_2\text{-}36\text{wt}\% \text{ NiO-}26\text{wt}\% \text{ C}$ و تأثیر افزودن ترکیب‌های نانوساختار حاصل بر قابلیت دفع
 هیدروژن از MgH_2 *

فاطمه مه‌ری^(۱) شهرام رایگان^(۲) مهدی پورعبدلی سردرود^(۳)

چکیده

در این تحقیق مخلوط پودری ($38\text{wt}\%\text{TiO}_2\text{-}36\text{wt}\%\text{NiO-}26\text{wt}\%\text{C}$) در زمان‌های ۵ و ۱۰ و ۲۰ ساعت آسیاکاری شد. سپس پودرهای آسیا شده در دماهای ۳۰۰، ۶۰۰، ۹۰۰ و ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد به مدت یک ساعت عملیات حرارتی شدند. نتایج نشان دادند که آسیاکاری مخلوط اولیه به مدت زمان‌های مختلف موجب واکنش بین اجزای تشکیل دهنده آن نمی‌شود. افزایش زمان آسیاکاری از ۵ به ۲۰ ساعت و متعاقب آن افزایش دمای عملیات حرارتی از ۳۰۰ تا ۹۰۰ درجه سانتیگراد موجب واکنش احیای اکسید نیکل به نیکل و تبدیل آناتاز به روتایل گردید. عملیات حرارتی ترکیب در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد موجب ظهور فاز NiTiO_3 شد. در مرحله بعد ۱۰ درصد وزنی از نمونه‌های ۲۰ ساعت آسیاکاری و عملیات حرارتی شده به عنوان کاتالیزور به MgH_2 اضافه شدند و به مدت زمان ۲۰ ساعت آسیاکاری گردید. تاثیر این فرآیند بر قابلیت دفع هیدروژن از MgH_2 مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد که افزودن ترکیب کاتالیزوری تهیه شده در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد به هیدرید منیزیم و آسیاکاری آن به مدت ۲۰ ساعت موجب دفع هیدروژن به میزان $6/45$ درصد وزنی و کاهش دمای دفع هیدروژن به میزان ۱۷۰ درجه سانتیگراد شد. دلیل این بهبود در قابلیت دفع هیدروژن به وجود فاز NiTiO_3 موجود در این ترکیب کاتالیزوری نسبت داده شد.

واژه‌های کلیدی کاتالیست، اکسید نیکل، اکسید تیتانیم، نانو ساختار، هیدروژن، هیدرید منیزیم، NiTiO_3

Effect of Milling and Heat Treatment on the Microstructure of $38\text{wt}\%\text{TiO}_2\text{-}36\text{wt}\%\text{NiO-}26\text{wt}\%\text{C}$ and the Influence of Produced Nanostructured Powder Mixtures on the Hydrogen Desorption from MgH_2

F. Mehri Sh. Raygan M. pourabdoli Sardroud

Abstract

In this study $38\text{wt}\%\text{TiO}_2\text{-}36\text{wt}\%\text{NiO-}26\text{wt}\%\text{C}$ powder mixture was ball milled for 5, 10, and 20 hours and then heat treated at 300, 600, 900 and 1200°C for one hour. Results showed that chemical reaction between initial components of powder did not occur during milling. Increasing milling time from 5 to 20h and heat treatment temperature from 300 to 900°C led to reduction of NiO to Ni by graphite and transformation of anatase to rutile. Heat treatment at 1200°C led to appearance of NiTiO_3 phase. In the next step 10 wt% of 20h milled samples which heat treated at various temperatures were added to MgH_2 as catalyst and then ball milled for 20 hours. The effect of this process on the hydrogen desorption from MgH_2 was investigated. Results showed that adding catalyst produced at 1200°C to MgH_2 and ball milling for 20 hours led to 6.45wt% hydrogen desorption and 170°C decrease in desorption temperature. The reason of this improvement in hydrogen desorption properties was related to the catalytic effect of NiTiO_3 phase.

Keywords Catalyst, Nickel Oxide, Titanium Oxide, Nanostructure, Hydrogen, Magnesium Hydride, NiTiO_3

* نسخهٔ نخست مقاله در تاریخ ۹۴/۱۱/۱۴ و نسخهٔ پایانی آن در تاریخ ۹۵/۳/۲۲ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) فارغ التحصیل کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران.

(۲) نویسنده مسئول: دانشیار دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران.

Email: shraygan@ut.ac.ir

(۳) استادیار گروه مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه صنعتی همدان.

مقدمه

اتمام سوخت‌های فسیلی در آینده‌ای نه چندان دور، آلودگی شدید هوا و نیز گرم شدن کره زمین به سبب افزایش گازهای گلخانه‌ای، دانشمندان را به فکر استفاده از سوخت‌های پاک و تجدید پذیر به جای سوخت‌های فسیلی انداخته است. از دهه ۱۹۷۰ بحث استفاده از هیدروژن به عنوان جایگزینی برای سوخت‌های فسیلی و گزینه مناسب برای حل مشکلات مربوط به انرژی و کاهش دی اکسید کربن در جهان اهمیت بیشتری پیدا کرد. هیدروژن یکی از بهترین گزینه‌ها برای جایگزینی با سوخت‌های فسیلی است زیرا به فراوانی در طبیعت یافت شده و استفاده از آن آسیبی به محیط زیست نمی‌رساند و محصولات سوختن آن حرارت و بخار آب است [1].

یکی از مهمترین چالش‌ها در استفاده از هیدروژن به عنوان سوخت، چگونگی ذخیره سازی و توانایی حمل و نقل آسان و مطمئن آن است. به طور کلی سه روش عمده برای ذخیره هیدروژن وجود دارد که عبارتند از: سیلندرهای گاز متراکم، مخازن هیدروژن مایع و ذخیره سازی در مواد جامد (برای مثال هیدریدهای فلزی) [2,3]. ذخیره هیدروژن به صورت هیدریدهای فلزی (برای مثال هیدرید منیزیم) دارای مزایای زیادی نسبت به سایر روش‌ها است که می‌توان به ایمنی بالا، هزینه پایین و دانسیته انرژی بالای آن اشاره کرد [4]. با توجه به تحقیقات انجام شده در دهه گذشته، بین فلزات با قابلیت تشکیل هیدرید فلزی، منیزیم به دلیل قابلیت ذخیره هیدروژن بالا (۷/۶ درصد وزنی)، فراوانی، قیمت ارزان، وزن سبک، قابلیت جذب ارتعاش و ایمنی بالا گزینه مناسبی برای ذخیره هیدروژن به صورت جامد محسوب می‌شود. با وجود این، منیزیم دارای چند عیب اساسی برای ذخیره هیدروژن است. معایب اصلی MgH_2 به عنوان ذخیره کننده هیدروژن شامل دمای بالای دفع هیدروژن (۳۰۰-۴۰۰ درجه سانتیگراد) و سینتیک پایین دفع (بیش از یک ساعت در دمای ۳۰۰ درجه سانتیگراد

و H_2 ۱ bar) است [5,6].

واکنش بین یک فلز و هیدروژن می‌تواند به صورت واکنش (۱) بیان شود [7]:



در این واکنش M نشان دهنده فلز و Q گرمای آزاد شده در حین واکنش است. تشکیل هیدرید فلز گرمازا است، بنابراین واکنش برگشت یعنی تولید هیدروژن به صورت گرماگیر خواهد بود. پس برای آزاد سازی هیدروژن از هیدریدهای فلزی به گرمای اولیه نیاز است. در این هیدریدها اتم‌های فلزی به عنوان یک شبکه میزبان برای اتم‌های هیدروژن مطرح هستند. ذخیره سازی هیدروژن در هیدریدهای فلزی بستگی به ساختار سطح، مورفولوژی و خلوص فلز دارد [7].

مکانیزم جذب هیدروژن روی فلزات و تشکیل هیدریدهای فلزی به این ترتیب است که ابتدا مولکول‌های هیدروژن به صورت فیزیکی روی سطح فلز جذب می‌شوند سپس پیوند بین مولکول‌های هیدروژن گسسته شده و به صورت شیمیایی جذب سطح شده و با اتم‌های سطح فلز پیوند برقرار می‌کند. در مرحله بعد اتم‌های جذب شده در سطح به لایه‌های زیرین و بالک فلز نفوذ کرده و تشکیل محلول جامد α را می‌دهند. با افزایش مقدار هیدروژن نفوذ کرده در داخل فلز، پیوند شیمیایی بین هیدروژن و اتم‌های فلزی برقرار شده و فاز هیدریدی β تشکیل می‌شود [8]. در حالت دفع هیدروژن، ابتدا پیوند هیدروژن و اتم فلزی گسسته شده و فلز جوانه می‌زند. دما و سرعت در این مرحله می‌توانند تحت تاثیر افزودن کاتالیزور باشد. سپس اتم‌های هیدروژن با نفوذ از بالک فلز و رسیدن به سطح فلز با هم ترکیب شده و تشکیل مولکول هیدروژن می‌دهند و به صورت فیزیکی از سطح فلز جدا می‌شوند [9].

در سال‌های اخیر تحقیقات وسیعی برای کاهش درجه حرارت دفع هیدروژن در هیدریدهای پایه منیزیم و تسریع واکنش‌های جذب و دفع هیدروژن در آنها انجام شده است. این موارد تا حدی با کاهش اندازه ذرات هیدرید منیزیم بوسیله آسیای پر انرژی و افزودن

ساعت و سرعت گرمایش ۱۰ درجه سانتیگراد بر دقیقه انجام شد. انتخاب دماها بر اساس تجربه پیشین نویسندگان برای تشکیل فازها و ترکیبات مختلف و انجام واکنش شیمیایی بین مواد اولیه به جهت مقایسه اثر کاتالیزوری آنها بوده است. دمای ۳۰۰ درجه سانتیگراد برای آزاد شدن تنش های پسماند و پی بردن به اثر کاتالیزوری ترکیبات اولیه بوده است. دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد به منظور احیای اکسید نیکل و بوجود آمدن ترکیب Ni همراه با TiO_2 و C و بررسی اثر کاتالیزوری این ترکیب بوده است. زیرا نیکل یک ترکیب مشهور و بسیار موثر در افزایش سرعت و کاهش دمای دفع هیدروژن از MgH_2 است. دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد برای بررسی اثر کاتالیزوری تغییر فاز TiO_2 در مخلوط پودری (همراه با نیکل و کربن) انتخاب گردیده و دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد برای تشکیل ترکیب $NiTiO_3$ و بررسی اثر کاتالیزوری آن بر دفع هیدروژن از MgH_2 بوده است.

جدول ۱ مشخصات مواد اولیه مورد استفاده

ماده	خلوص (رصد وزنی)	اندازه ذرات (میکرومتر)	شرکت سازنده
اکسید تیتانیم	۹۹/۵	<۰/۲	مرک
اکسید نیکل	۹۹/۹	<۲۰	شارلاو اسپانیا
گرافیت	۹۹/۲	<۱۰	فلوکا
هیدرید منیزیم	۹۸	<۱۴۰	آلفا ایسر

در ادامه، ۱۰ درصد وزنی از ۴ نمونه کاتالیزور تهیه شده تحت شرایط ۲۰ ساعت آسیاکاری و عملیات حرارتی شده در دماهای ۳۰۰، ۶۰۰، ۹۰۰ و ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد به هیدرید منیزیم اضافه شده و مجدداً تحت اتمسفر آرگون و با نسبت وزنی گلوله به پودر ۱:۲۵ و سرعت چرخش ۲۵۰ دور بر دقیقه به مدت ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۵۰ ساعت آسیا کاری شدند. جهت جلوگیری از اکسید شدن نمونه ها، تخلیه محفظه آسیا در اتمسفر گاز آرگون و با استفاده از دستگاه گلوباکس انجام شد.

به منظور آنالیز فازی نمونه های تهیه شده، از روش

کاتالیزورهای مختلفی مانند عناصر فلزی و ترکیبات اکسیدی و کاربیدی و غیره برای بهبود سینتیک جذب و دفع می تواند بهبود یابد. با این حال اثر این عوامل تا حدی نیست که بتواند مشکلات کاربردی هیدرید منیزیم را مرتفع سازد لذا تحقیقات در این زمینه برای یافتن کاتالیزورهای موثرتر همچنان ادامه دارد [10].

هدف از انجام این تحقیق بررسی تاثیر آسیا کاری مکانیکی و عملیات حرارتی بر ساختار فازی ترکیب $TiO_2-36wt\%NiO38wt\%-26wt\%C$ و اثر کاتالیزورنوساختار حاصل بر ظرفیت و دمای دفع هیدروژن از MgH_2 است.

روش انجام پژوهش

مواد اولیه مورد استفاده در این تحقیق و مشخصات آنها در جدول (۱) ارایه شده است.

آسیا کاری مکانیکی با استفاده از آسیای پرانرژی ماهواره ای (آسیا صنعت) انجام شد. بدین منظور مخلوط پودرهای اکسید تیتانیم، اکسید نیکل و گرافیت که نسبت آنها بر اساس نتایج حاصل از تحقیقات مرادی و همکارانش [۱۱،۱۲] انتخاب شد، داخل محفظه آسیا ریخته شدند و تحت شرایط نسبت وزنی گلوله به پودر ۱:۲۵، اتمسفر آرگون و سرعت چرخش ۲۵۰ دور بر دقیقه به مدت ۵، ۱۰ و ۲۰ ساعت تحت آسیاکاری مکانیکی قرار گرفتند. قابل ذکر است که محفظه آسیا کاری از جنس فولاد کروم دار با سختی حدود HRC ۶۰ و گلوله ها از جنس فولاد بلبرینگ با سختی حدود HRC ۵۵ بودند. گلوله ها در سه اندازه با قطرهای ۱۰، ۱۴ و ۱۸ میلیمتر مورد استفاده قرار گرفتند. برای انجام عملیات حرارتی، در ابتدا نمونه های آسیا کاری شده به کمک پرس به قرص هایی با قطر ۱۴ میلیمتر و ضخامت ۴ میلیمتر تبدیل شدند و مورد استفاده قرار گرفتند. عملیات حرارتی در یک کوره تیوبی (ساخت شرکت آذر کوره با تیوب آلومینایی و دمای کاری ۱۲۵۰ درجه سانتیگراد) و تحت اتمسفر گاز آرگون با خلوص ۹۹/۹۹۹ درصد در دماهای ۳۰۰، ۶۰۰، ۹۰۰ و ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد و به مدت ۱

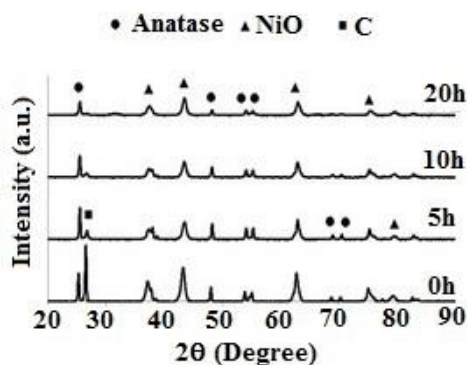
نتایج و بحث

اثر آسیاکاری مکانیکی بر مخلوط پودری

TiO₂-NiO-C

در شکل (۱) الگوی پراش اشعه ایکس مخلوط پودری TiO₂-NiO-C آسیاکاری شده به مدت زمان های ۵، ۱۰ و ۲۰ ساعت در مقایسه با نمونه آسیاکاری نشده آورده شده است. مطابق الگوهای پراش در شکل (۱)، مشاهده می شود که حتی پس از ۲۰ ساعت آسیاکاری مکانیکی، احیای اکسید نیکل و ظهور فاز روتایل رخ نداده است. تنها پیک مربوط به گرافیت نیز پس از ۱۰ ساعت آسیاکاری حذف شده است زیرا گرافیت از جمله موادی است که در اثر آسیاکاری به سرعت آمورف می شود. آمورف شدن ترکیبات کربنی از جمله گرافیت در اولین ساعات آسیاکاری پر انرژی در تحقیقات سایر محققین نیز گزارش شده است [12,14].

اندازه گیری ها نشان می دهد که با افزایش زمان آسیاکاری تا ۲۰ ساعت، پیک های مربوط به اکسید نیکل کمتر از پیک های آناتاز پهن شده اند و این به دلیل ساختار بسیار متقارن اکسید نیکل است که به عملیات آسیاکاری، مقاومت بیشتری نشان می دهد [15]. در بعضی زوایا مثلا در حدود ۳۸ درجه پیک های همپوشان مربوط به ترکیبات مختلف وجود دارند. این پیک ها نمی توانند برای محاسبه پهن شدگی مورد استفاده قرار گیرند. برای محاسبه میزان پهن شدن پیک های اکسید نیکل از پیک های مستقل آن استفاده شده است.



شکل ۱ الگوی پراش پرتو ایکس نمونه های آسیاکاری شده در زمان های مختلف

پراش اشعه ایکس (Philips X'Pert Pro) باتشعشع Cu-ka در 40 کیلوولت و 100 میلی آمپر و گام ۰/۰۲ درجه استفاده شد.

برای محاسبه اندازه متوسط کریستالیت ها در نمونه های حاصل از عملیات حرارتی، به علت عدم وجود کرنش شبکه، اندازه کریستالیت ها با استفاده از رابطه شرر و با اندازه گیری عرض قوی ترین پیک نیکل در نصف ارتفاع تعیین شد [13]:

$$d = k\lambda / \beta \cos\theta \quad (2)$$

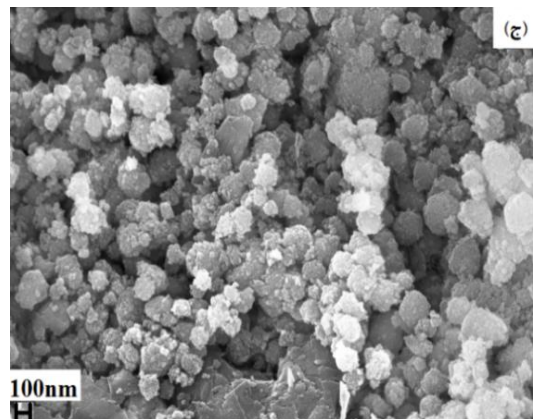
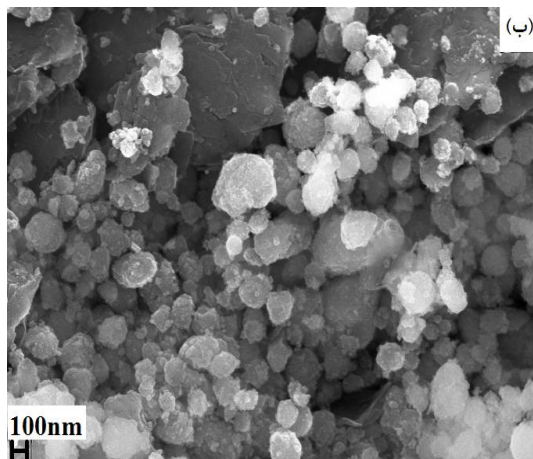
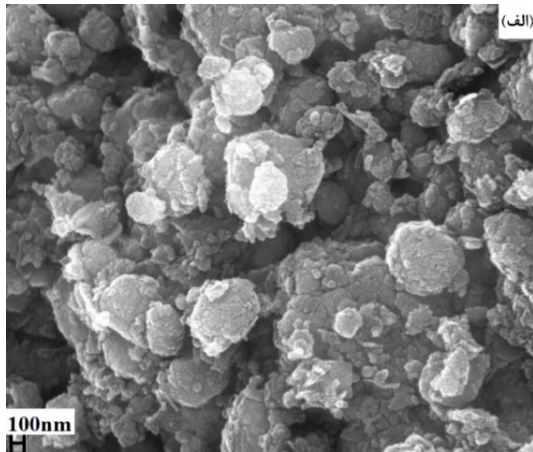
در رابطه فوق d اندازه کریستالیت بر حسب انگستروم، β پهنای پیک در نصف شدت ارتفاع بر حسب رادیان (با در نظر گرفتن خطای دستگاه) و θ زاویه پیک بر حسب درجه است. k در این رابطه برابر با ۰/۹ در نظر گرفته شد. جهت محاسبه خطای دستگاه، نیکل خالص آئیل شده به عنوان نمونه مرجع انتخاب و الگوی پراش پرتو ایکس آن تهیه شد. در رابطه (۳) پهنای پیک محاسبه شده از نمونه نیکل آئیل شده برابر β_{std} و پهنای پیک محاسبه شده از الگوی پراش پرتو ایکس نمونه اصلی برابر β_{obs} قرار داده شد و β محاسبه شده توسط رابطه (۳)، در رابطه (۲) جایگذاری و اندازه متوسط کریستالیت ها محاسبه شد.

$$\beta = \sqrt{(\beta_{obs}^2 - \beta_{std}^2)} \quad (3)$$

مورفولوژی و توزیع اندازه ذرات پودرها با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از نوع CamScan MV2300 با ولتاژ کاری ۲۰ کیلوولت و میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) مدل Hitachi SU8040 انجام شد. برای تعیین اندازه ذرات و آگلومره های تشکیل شده پس از آسیاکاری از نرم افزار آنالیز تصویر Clemex استفاده شد.

برای بررسی و محاسبه دمای دفع و میزان هیدروژن دفع شده، آزمون آنالیز حرارتی جرم سنجی توسط دستگاه آنالیز TGA/SDTA 851 مدل Mettler Toledo تا دمای ۴۵۰ درجه سانتیگراد تحت اتمسفر نیتروژن و با سرعت گرمایش ۱۰ درجه سانتیگراد بر دقیقه انجام شد.

ها تغییر چشمگیری داشته که این امر به دلیل تغییر شکل شدید ذرات در این بازه زمانی و بیانگر ذخیره مقدار قابل توجهی کرنش در ساختار مخلوط پودری است.



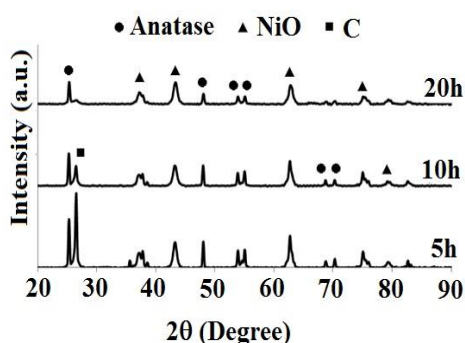
شکل ۲ تصاویر میکروسکوپ الکترونی مخلوط آسیا کاری شده $\text{TiO}_2\text{-NiO-C}$ به مدت: الف) ۵، ب) ۱۰ و ج) ۲۰ ساعت

افزایش زمان آسیا کاری سبب پهن شدن پیک‌ها شده است که می‌تواند ناشی از کاهش اندازه کریستالیت‌ها و افزایش کرنش شبکه باشد. ضربه‌های مداوم گلوله‌ها به مخلوط پودری در حین فرایند آسیا کاری مکانیکی سبب افزایش انرژی داخلی، عیوب کریستالی و کرنش شبکه می‌شود. همچنین وجود شکست‌های مکرر سبب کاهش در اندازه کریستالیت‌ها می‌شود [13].

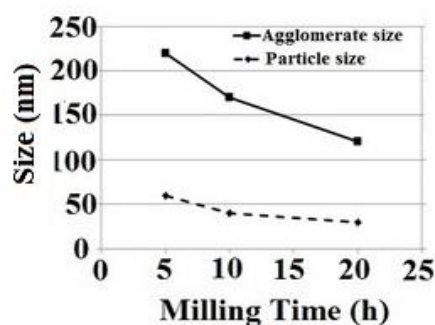
بررسی مورفولوژی نمونه‌های آسیا کاری شده

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی یونی نمونه‌های آسیا کاری شده در زمان‌های مختلف در شکل (۲) آمده است. همانطور که در این شکل مشاهده می‌شود پس از ۵ ساعت آسیا کاری ذرات درشت به هم چسبیده و آگلومره‌های بزرگی در شکل دیده می‌شود. در آسیا کاری مکانیکی ذرات به طور متناوب تحت فرایند‌های شکست و جوش قرار می‌گیرند.

در ساعت‌های اولیه آسیا کاری، شکست با ایجاد سطوح تمیز و پر انرژی که تمایل به کاهش سطح انرژی خود دارند رخ می‌دهد. سپس ذرات به یکدیگر جوش خورده و آگلومره‌های بزرگی در مخلوط پودری ایجاد می‌گردد. در این مرحله جوش سرد مکانیزم غالب آسیا کاری است. با افزایش زمان آسیا کاری با توجه به کاهش اندازه ذرات و آگلومره‌ها، پدیده شکست مکانیزم غالب شده است. مشاهده می‌گردد که با افزایش بیشتر زمان آسیا کاری تا ۲۰ ساعت به تدریج توزیع ذرات یکنواخت‌تر شده است. برای محاسبه اندازه ذرات و اندازه آگلومره‌ها از نرم افزار تصویری Clemex استفاده شده است. نتایج این آنالیز در شکل (۳) آورده شده است. با افزایش زمان آسیا کاری از ۵ به ۲۰ ساعت، اندازه متوسط ذرات از ۶۰ به ۳۰ نانومتر کاهش یافته و اندازه متوسط آگلومره‌ها نیز از ۲۲۰ به ۱۲۰ نانومتر رسیده است. همانطور که در شکل (۳) مشاهده می‌شود با افزایش زمان آسیا کاری در ابتدا کاهش اندازه ذرات و آگلومره



شکل ۴ الگوی پراش پرتو ایکس نمونه های آسیاکاری شده و عملیات حرارتی شده در ۳۰۰ درجه سانتیگراد



شکل ۳ تغییرات اندازه ذرات و اندازه آگلومره های مخلوط پودری آسیاکاری شده

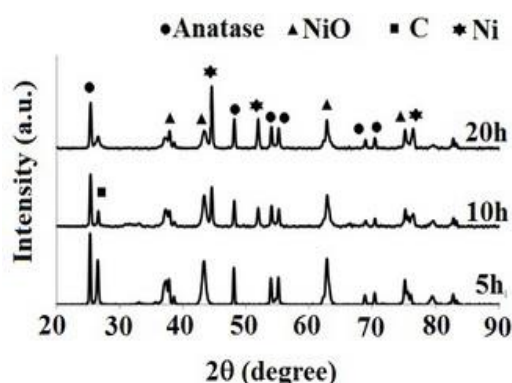
عملیات حرارتی در ۶۰۰ درجه سانتیگراد. الگوی پراش اشعه ایکس مخلوط پودری آسیاکاری شده و سپس عملیات حرارتی در ۶۰۰ درجه سانتیگراد در شکل (۵) نشان داده شده است. در نمونه ۵ ساعت آسیاکاری شده پیک مربوط به نیکل دیده نمی شود. افزایش زمان آسیاکاری از ۵ به ۱۰ ساعت سبب احیای اکسید نیکل و ظاهر شدن پیک های اصلی نیکل شده است. با توجه به شدت پیک های نیکل در زمان های مختلف آسیاکاری می توان نتیجه گرفت که افزایش زمان آسیاکاری سبب بهبود و تسریع احیای اکسید نیکل شده است ولی همانطور که در شکل (۵) مشاهده می شود احیای اکسید نیکل حتی پس از ۲۰ ساعت آسیاکاری به طور کامل انجام نشده است و پیک های مربوط به اکسید نیکل همچنان در الگوی پراش پرتو ایکس دیده می شود. تحقیقات سایر محققین نیز نشان داده است که آسیاکاری اکسید نیکل با گرافیت سبب کاهش دمای احیا از ۱۰۷۷ به حدود ۳۷۷ درجه سانتیگراد در نمونه آسیاکاری شده به مدت ۱۲ ساعت می شود. دلیل این کاهش دمای احیا در اثر آسیاکاری، ریز شدن ساختار اکسید نیکل و انباشت انرژی در ساختار آن ذکر شده است [16]. از آنجایی که عملیات حرارتی در دمای بالا موجب آزاد شدن تمامی کرنش موجود در شبکه می شود، می توان برای محاسبه اندازه متوسط کریستالیت های نیکل از رابطه شرر استفاده کرد. نتایج حاصل از محاسبه اندازه کریستالیت با استفاده از رابطه شرر در جدول (۲) آمده است.

تأثیر عملیات حرارتی بر مخلوط آسیاکاری شده

TiO₂-NiO-C

مخلوط پودری TiO₂-NiO-C پس از آسیاکاری در زمان های مختلف، جهت استفاده به عنوان کاتالیزور و افزودن به هیدرید منیزیم تحت عملیات حرارتی قرار گرفت. بدین منظور مخلوط پودری آسیاکاری شده به صورت قرص هایی کوچک پرس شده و در دماهای ۳۰۰، ۶۰۰، ۹۰۰ و ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱ ساعت عملیات حرارتی شدند.

عملیات حرارتی در ۳۰۰ درجه سانتیگراد. الگوی XRD پودرهای حاصل از این عملیات حرارتی در شکل (۴) نشان داده شده اند. با انجام عملیات حرارتی روی نمونه های آسیاکاری شده پیک ها نسبت به حالت آسیاکاری شده تیزتر و واضح تر شده اند. می توان نتیجه گرفت که افزایش دما باعث فعال و جابجا شدن نابجایی ها و عیوب موجود در شبکه مخلوط پودری شده و در نتیجه کرنش موجود در شبکه آزاد شده است. همچنین ساختار کربن در نمونه ۵ و ۱۰ ساعت آسیاکاری شده از حالت آمورف خارج شده و درصد فاز کریستالی افزایش یافته است و بنابراین پیک ها تیز تر شده اند. در اثر عملیات حرارتی در ۳۰۰ درجه سانتیگراد هیچ فاز جدیدی تشکیل نشده است. گزارش شده است که احیای اکسید نیکل و آناتاز توسط گرافیت نیز در این دما غیر ممکن است [13,14,16].



شکل ۵ الگوی پراش اشعه ایکس نمونه های آسیا کاری شده و عملیات حرارتی شده در ۶۰۰ درجه سانتیگراد

جدول ۲ اندازه متوسط کریستالیت های نیکل در نمونه های عملیات حرارتی شده در ۶۰۰ و ۹۰۰ درجه سانتیگراد

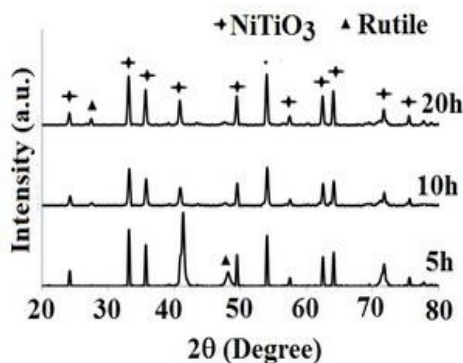
اندازه کریستالیت نیکل (نانومتر) نمونه عملیات حرارتی شده در ۹۰۰ درجه سانتیگراد	اندازه کریستالیت نیکل (نانومتر) نمونه عملیات حرارتی شده در ۶۰۰ درجه سانتیگراد	زمان آسیا کاری (ساعت)
۲۴	---	۵
۲۱	۲۰	۱۰
۲۰	۱۸	۲۰

محققین نیز تبدیل آناتاز به روتایل در دمای ۶۰۰ تا ۸۰۰ درجه سانتیگراد را گزارش کرده اند. همچنین گزارش شده است که وجود فازهای دیگر در مخلوط پودری از تغییر فاز کامل آناتاز به روتایل جلوگیری می کند [17]. در این تحقیق حتی در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد این تبدیل کامل نبوده است و مخلوط آناتاز و روتایل دیده می شود (در شکل (۶) پیک های هر دو فاز دیده می شوند). احتمالاً این امر در اثر تبدیل قسمتی از فاز آمورف به آناتاز و یا همانطور که توسط سایر محققین گزارش گردیده وجود فازهای دیگر در مخلوط پودری بوده است.

اندازه متوسط کریستالیت های نیکل، در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد نیز توسط رابطه شرر محاسبه شده و در جدول (۲) آورده شده است. با افزایش دما از ۶۰۰ به ۹۰۰ درجه سانتیگراد برای نمونه ۱۰ ساعت آسیاکاری شده، تغییر محسوسی در اندازه کریستالیت های محاسبه شده نیکل دیده نمی شود. در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد

عملیات حرارتی در ۹۰۰ درجه سانتیگراد. الگوی پراش مخلوط پودری آسیا شده پس از عملیات حرارتی در ۹۰۰ درجه سانتیگراد در شکل (۶) مشاهده می شود. با افزایش دمای عملیات حرارتی از ۶۰۰ به ۹۰۰ درجه سانتیگراد حتی در زمان ۵ ساعت آسیا کاری، اکسید نیکل به طور کامل احیا شده است و هیچ پیکی مربوط به اکسید نیکل در الگوی پراش پرتو ایکس دیده نمی شود. همانطور که مشاهده می شود افزایش دمای عملیات حرارتی به ۹۰۰ درجه سانتیگراد سبب تغییر فاز آناتاز به روتایل شده است. در نمونه ۵ ساعت آسیا کاری شده و عملیات حرارتی شده در ۹۰۰ درجه سانتیگراد فقط پیک های مربوط به روتایل دیده می شود اما با افزایش زمان آسیا کاری به ۲۰ ساعت پیک های ضعیفی از آناتاز دیده می شود که احتمال داده می شود چون در زمان های بیشتر آسیاکاری فاز آمورف به دلیل انرژی بالا ناپایدارتر است، دمای بالا سبب شده تا این انرژی آزاد شده و فاز آمورف به حالت کریستالی آناتاز تبدیل شده باشد. سایر

احیای نیکل با گرافیت امکان تشکیل ترکیب فوق از نیکل و اکسید تیتانیوم وجود ندارد.



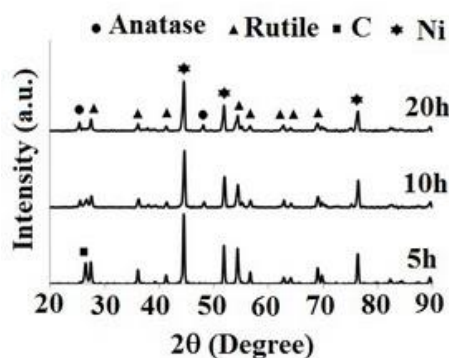
شکل ۷ الگوی پراش اشعه ایکس نمونه های آسیا کاری شده و عملیات حرارتی شده در ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد

اثر افزودن ترکیب $TiO_2-NiO-C$ بر قابلیت دفع

هیدروژن از MgH_2

برای مطالعه اثر کاتالیزورهای تهیه شده بر قابلیت دفع هیدروژن از MgH_2 مقدار ۱۰ درصد وزنی از هریک از کاتالیزورهای تهیه شده در مرحله قبل، با هیدرید منیزیم مخلوط و به مدت ۲۰ ساعت تحت آسیا کاری مکانیکی قرار گرفت. برای مقایسه اثر افزودن این کاتالیزور ها بر هیدرید منیزیم، هیدرید منیزیم اولیه و آسیا کاری شده به مدت ۲۰ ساعت نیز تحت آنالیز گرماسنجی جرمی قرار گرفت. نتایج حاصل در شکل (۸) نشان داده شده است. همانطوری که از این شکل مشخص است هیدرید منیزیم اولیه در دمای ۳۵۰ درجه سانتیگراد بعد از گذشت حدود ۳۰ دقیقه هیچ گونه هیدروژنی دفع نکرده است در حالی که آسیا کاری هیدرید منیزیم به مدت حدود ۲۰ ساعت موجب شده است که هیدرید منیزیم در مدت مشابه حدود ۰/۶ درصد وزنی هیدروژن دفع کند. آسیا کاری با کاهش اندازه ذرات، افزایش سطح ویژه و افزایش عیوب در ساختار سبب کاهش در مسیرهای نفوذی هیدروژن شده و آزاد شدن آسان هیدروژن از هیدرید را موجب می گردد. اگرچه آسیا کاری این اثر مثبت را بر دفع هیدروژن از هیدرید منیزیم دارد اما این افزایش قابل

اندازه کریستالیت های محاسبه شده برای نیکل برای نمونه ۵ ساعت آسیا کاری شده ۲۴ نانومتر و برای نمونه ۲۰ ساعت آسیا کاری شده ۲۰ نانومتر بوده است.



شکل ۶ الگوی پراش اشعه ایکس نمونه های آسیا کاری شده و عملیات حرارتی شده در ۹۰۰ درجه سانتیگراد

عملیات حرارتی در ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد. شکل

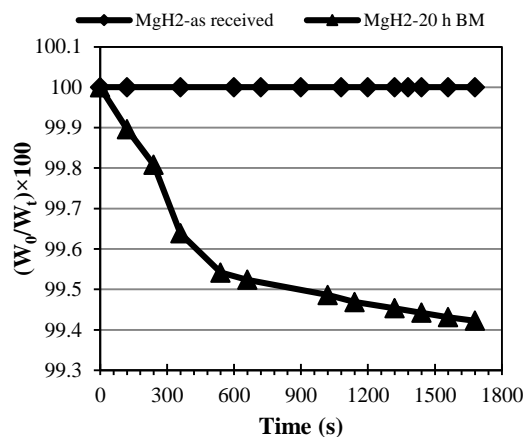
(۷) الگوی پراش پرتو ایکس مخلوط پودری را در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد نشان می دهد.

همانطوری که در الگوی پراش مشاهده می شود، با افزایش دما از ۹۰۰ به ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد پیک های مربوط به $NiTiO_3$ ظاهر شده است. هم چنین پیک های ضعیفی از روتایل هنوز در الگوی پراش دیده می شود. مطالعات ترمودینامیکی و تجربی سایر محققین نیز نشان داده است که در شرایط آزمایش های آنها عملیات حرارتی مخلوط پودری TiO_2 و NiO در دمای بالاتر از ۹۰۰ درجه سانتیگراد می تواند منجر به تولید $NiTiO_3$ شود [17].

در مخلوط پودری عملیات حرارتی شده در تحقیق حاضر علاوه بر TiO_2 و NiO ، گرافیت نیز وجود دارد. مرادی و همکارانش [۱۱،۱۲] نشان دادند که گرافیت سبب احیای آهن در دمای پایین شده و در نهایت کامپوزیت $Fe-TiC$ تشکیل گردیده است. اما نتایج تحقیق حاضر نشان می دهد که احتمالاً پیش از احیای NiO توسط گرافیت به جهت اعمال کارمکانیکی روی نمونه و کاهش انرژی اکتیواسیون واکنش NiO با TiO_2 انجام شده و ترکیب $NiTiO_3$ است. زیرا در صورت

افزایش دما انرژی لازم برای جوانه زنی و رشد فاز هیدرید فراهم شده و هیدروژن می‌تواند از فاز هیدریدی آزاد شود. در بین همه کاتالیزورها، کاتالیزور عملیات حرارتی شده در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد دارای عملکرد بهتری بوده و با استفاده از آن به عنوان کاتالیزور، میزان هیدروژن آزاد شده از دمای محیط تا دمای ۴۵۵ درجه سانتیگراد حدود ۶/۴۵ درصد وزنی است که از بقیه نمونه‌ها بیشتر است. دمای آغاز مرحله دوم دفع هیدروژن از این مخلوط پودری طبق شکل (۱۰) حدود ۲۲۰ درجه سانتیگراد است که نسبت به دمای آغاز دفع هیدروژن از هیدرید منیزیم آسیا کاری شده و بدون حضور کاتالیزور حدود ۱۷۰ درجه سانتیگراد کمتر است. طبق گزارش پورعبدلی [۱۸] دمای آغاز دفع هیدروژن از هیدرید منیزیم آسیا کاری شده به مدت ۲۰ ساعت بدون حضور کاتالیزور حدود ۳۹۰ درجه سانتیگراد است. طبق تحقیقات مختلفی که انجام شده است، افزودن نیکل [19,20]، روتایل [21]، آناتاز [22] و گرافیت [23] موجب بهبود عملکرد دفع هیدروژن از هیدرید منیزیم می‌شود. در این تحقیق نیز از مخلوط ترکیبات فوق به عنوان مواد اولیه تهیه کاتالیزور استفاده شده است، لذا بهبود عملکرد دفع هیدروژن با استفاده از کاتالیزورهای تهیه شده دور از انتظار نبود ولی نکته مهمی که در این تحقیق مشهود است عملکرد بهتر کاتالیزور عملیات حرارتی شده در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد است که مقایسه الگوی پراش اشعه ایکس آن با سایر کاتالیزورهای تهیه شده در این تحقیق نشان می‌دهد که این کاتالیزور حاوی فاز $NiTiO_3$ می‌باشد که به احتمال زیاد اثر کاتالیزوی بیشتری نسبت به سایر فازهای موجود در کاتالیزورها دارد. دلیل این امر می‌توان به شبکه پیچیده این ترکیب و جایگیری اتم‌های منیزیم در ساختار آن و نامتوازن ساختن آن از لحاظ بارهای الکتریکی نسبت داد که یکی از عوامل تسریع تجزیه و ترکیب اتم‌های هیدروژن است [1,5].

ملاحظه نیست. بنابراین آسیا کاری به تنهایی نمی‌تواند میزان دفع هیدروژن از هیدرید منیزیم را بهبود بخشد. برای افزایش میزان هیدروژن دفع شده از هیدرید منیزیم، باید هم زمان از اثر آسیا کاری هیدرید منیزیم و افزودن کاتالیزور به آن بهره برد. در ادامه اثر همزمان آسیا کاری (به مدت ۲۰ ساعت) و افزودن کاتالیزورهای مختلف (۱۰ درصد وزنی) به هیدرید منیزیم بر قابلیت دفع هیدروژن بررسی می‌شود.



شکل ۸ منحنی آنالیز حرارتی جرم سنجی هیدرید منیزیم اولیه و هیدرید منیزیم آسیا کاری شده (۲۰ ساعت) در دمای ۳۵۰ درجه سانتیگراد

در شکل (۹) نمودار مقایسه‌ای منحنی‌های آنالیز حرارتی جرم سنجی مربوط به مخلوط آسیا کاری شده هیدرید منیزیم و کاتالیزورهای تهیه شده در این تحقیق ارائه شده است. همانطوری که در شکل مشاهده می‌شود افزایش دما سبب کاهش وزن در هر چهار نمونه شده است که این کاهش وزن نشان دهنده میزان هیدروژن آزاد شده از نمونه‌ها می‌باشد. در دماهای پایین هر چهار منحنی آنالیز حرارتی جرم سنجی مخلوط هیدرید منیزیم و کاتالیزورها روی هم منطبق هستند. زیرا در دماهای پایین انرژی لازم برای جوانه زنی و رشد فاز منیزیم کافی نبوده و هیدروژن نمی‌تواند از هیچ یک از نمونه‌ها آزاد شود. همچنین در دماهای پایین فقط گازهایی که به صورت فیزیکی جذب سطح شده اند، آزاد می‌شوند. با

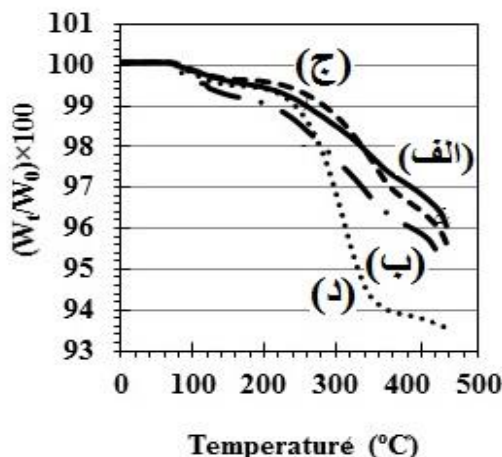
گرافیت نداشت ولی عملیات حرارتی آنها در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد سبب احیای بخشی از اکسید نیکل موجود در نمونه شد. عملیات حرارتی در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد موجب احیای کامل اکسید نیکل و تغییر فاز بخشی از آناتاز به روتایل گردید.

۳. عملیات حرارتی پودرها در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد سبب تشکیل فاز NiTiO_3 در آن شد که وجه تمایز آن با فازهای تشکیل دهنده نمونه‌های عملیات حرارتی شده در سایر دماها بود.

۴. آسیاکاری هیدرید منیزیم بدون افزودن کاتالیزور به آن تاثیر قابل توجهی روی قابلیت دفع هیدروژن نداشت (حدود ۰/۶ درصد وزنی)، در حالی که افزودن کاتالیزورهای تهیه شده به هیدرید منیزیم و آسیاکاری آن به مدت ۲۰ ساعت موجب دفع هیدروژن به میزان حداقل ۵/۴ درصد وزنی و حداکثر ۶/۴۵ درصد وزنی شد.

۵. دمای آغاز دفع هیدروژن در نمونه هیدرید منیزیم کاتالیز شده با نمونه کاتالیزور عملیات حرارتی شده در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد نسبت به هیدرید منیزیم آسیاکاری شده بدون افزودن کاتالیزور حدود ۱۷۰ درجه سانتیگراد کمتر است (دمای دفع ۲۲۰ درجه سانتیگراد نسبت به دمای دفع ۳۹۰ درجه سانتیگراد).

۶. وجود فاز NiTiO_3 در ساختار کاتالیزور تهیه شده در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد به احتمال زیاد دلیل اصلی عملکرد بهتر آن در افزایش دفع هیدروژن از هیدرید منیزیم نسبت به سایر کاتالیزورهای تهیه شده در این تحقیق است.



شکل ۹ منحنی آنالیز حرارتی جرم سنجی نمونه های مخلوط آسیاکاری شده هیدرید منیزیم و کاتالیزورهای تهیه شده در دمای الف) (۳۰۰، ب) ۶۰۰، ج) ۹۰۰ و د) ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد

نتیجه گیری

در این پژوهش اثر آسیاکاری و عملیات حرارتی بر ساختار فازی مخلوط پودری $\text{TiO}_2\text{-NiO-C}$ و نیز اثر کاتالیزوری آن بر قابلیت دفع هیدروژن از هیدرید منیزیم مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج حاصل از این پژوهش را می توان به صورت زیر خلاصه کرد:

۱. افزایش زمان آسیاکاری هیچ تاثیری روی نوع فازهای تشکیل دهنده مخلوط پودری قبل از انجام عملیات حرارتی ندارد ولی موجب کاهش اندازه ذرات و آگلومره ها و نیز یکنواخت تر شدن توزیع آنها می گردد.

۲. عملیات حرارتی پودرهای آسیاکاری شده در دمای ۳۰۰ درجه سانتیگراد هیچ تاثیری روی تغییر فازهای مخلوط پودری اولیه اکسید نیکل، اکسید تیتانیم و

مراجع

1. Varin R.A., Czujko T., Wronski Z.S., "Nanomaterials for Solid State Hydrogen Storage", 1st ed., Springer Science, New York, USA, (2009).
2. Yildiz B., Kazimi M.S., "Efficiency of hydrogen production systems using alternative nuclear energy technologies", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 31, pp. 77–92, (2006).
3. Turner J.A., Williams M.C., Rajeshwar K., "Hydrogen economy based on renewable energy sources",

- Electrochemical Society Interface*, Vol.13, pp. 24-30, (2004).
4. Schlapbach L., Züttel A., "Hydrogen-storage materials for mobile applications", *Nature*, Vol. 414, pp. 353-358, (2001).
 5. Walker G., "Solid-state Hydrogen Storage Materials and Chemistry", 1st ed., Wood head Publishing Limited, Cambridge, England, (2008).
 6. Berube V., Dresselhaus M.S., Chen G., "Nanostructuring impact on the enthalpy of formation of metal hydrides", *Materials Issues in Hydrogen Economy*, Richmond, Virginia, USA, pp.92-102, 12-15 November, (2007).
 7. David E., "An overview of advanced materials for hydrogen storage", *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 162-163, pp. 169-177, (2005).
 8. Zuttel A., "Hydrogen storage and distribution systems", *Mitigation and Adaption Strategies for Global Change*, Vol. 12, pp. 343-365, (2007).
 9. Barkhordarian G., Klassen T., Bormann R., "Catalytic mechanism of transition metal compounds on Mg Hydrogen sorption reaction", *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 110, pp. 11020-11024, (2006).
 10. Bockris J.O.M., "Will lack of energy lead to the demise of high-technology countries in this century?", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 32, pp. 153-158, (2007).
۱۱. مرادی غیاث آبادی س.، "احیای کربوترمی و مکانیکی-حرارتی TiO_2 و Fe_2O_3 به منظور سنتز نانوکامپوزیت Fe-TiC"، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه تهران، (۱۳۸۷).
12. MoradiGhasabadi S., Raygan Sh., "Insitu production of Fe/TiO₂/C powder", *Journal of Materials Engineering and Performance*, pp. 1-8, (2012).
 13. Cullity B.D., "Elements of X-ray Diffraction", 2nd edition, New York, (1978).
 14. Setoudeh N., Saidi A. Welham N.J., "Carbothermic reduction of anatase and rutile", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 390, pp. 138-143, (2005).
 15. Klissurski D., Mancheva M., Iordanova R., Tyuliev G., Kunev B., "Mechanochemical synthesis of nanocrystalline nickel molybdates", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 422, pp.53-57, (2006).
 16. Yang H., McCormik P.G., "Mechanically activated reduction of nickel oxide with graphite", *Metallurgical and Materials Transactions B*, Vol. 29, pp. 449-455, (1998).
 17. Sohn J.R. Han J.S., "Physicochemical and catalytic properties of NiO-TiO₂ modified with WO₃ for ethylene dimerization", *Applied Catalysis A*, Vol. 39, pp. 168-176, (2006).
۱۸. پورعبدلی م.، "مطالعه خواص هیدریدی پودر کامپوزیتی نانوساختار MgH_2 و ترکیب سه تایی غنی از نیکل Ni-Mg-Y تهیه شده به وسیله آسیابکاری مکانیکی"، پایان نامه دکتری، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه تهران، (۱۳۹۲).
19. Simchi H., Kafrou A., Simchi A., "Synergic effect of Ni and Nb₂O₅ on dehydrogenation properties of nanostructured MgH₂ synthesized by high-energy mechanical alloying", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 34, pp. 7724-7730, (2009).

20. Liang G., Hout J., Boily S., Van Neste A., Schulz R., "Catalytic effect of transition metals on hydrogen sorption in nanocrystalline ball milled MgH₂-Tm (Tm=Ti, V, Mn, Fe, and Ni) systems", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 292, pp. 247-252, (1999).
21. Wang P., Wang A.M., Zhang H.F., Ding B.Z., Hu, Z.Q., "Hydrogenation characteristic of Mg-TiO₂ (rutile) composite", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 313, pp. 218-223, (2000).
22. Li F., Jiang L., Du J., Wang S., Liu X., Zhan F., "Investigation on synthesis and hydrogenation properties of Mg-20wt.%Ni-1wt.%TiO₂ composite prepared by reactive mechanical alloying", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 452, pp. 421-424, (2008).
23. Shang C.X., Guo Z.X., "Effect of carbon on hydrogen desorption and absorption of mechanically milled MgH₂", *Journal of Power Sources*, Vol. 129, pp. 73-80, (2004).